

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.021

纳米 OMMT 与 DOPO 衍生物协同阻燃环氧树脂

严伟¹,李乾波²,王番¹,陈昌吉¹,何江¹

(1. 贵阳学院化学与材料工程学院, 贵阳 550005; 2. 贵州省建设职业技术学院, 贵阳 551400)

摘要:采用有机蒙脱土 (OMMT) 与苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DiDOPO) 对环氧树脂 (EP) 进行阻燃并制备阻燃环氧固化物。通过极限氧指数 (LOI)、UL94 垂直燃烧测试、锥形量热仪、热重分析对 EP 复合材料的阻燃性能、残炭微观结构、热稳定性性能进行研究。并利用扫描电子显微镜、热重-红外联用分析仪研究 OMMT 与 DiDOPO 的协同阻燃机理。结果表明, OMMT 与 DiDOPO 具有较好的协同阻燃作用, 当 OMMT 与 DiDOPO 添加量均为 2.5% 时, EP 固化物的 LOI 值高达 29.1%, UL94 级别为 V-0 级; 在凝聚相中, 层状硅酸盐片层向燃烧表面富集, 并与 DiDOPO 生成致密阻隔层, 起到隔热和分离的作用, 而 DiDOPO 主要在气相中发挥一定的阻燃作用, 主要是磷的释放对火焰产生抑制作用。

关键词:环氧树脂; DiDOPO; 有机蒙脱土; 阻燃性能; 协同作用

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0107-05

Synergistic Effect of DOPO Derivative Combined with OMMT on Flame Retardancy of Epoxy Resin

Yan Wei¹, Li Qianbo², Wang Fan¹, Chen Changji¹, He Jiang¹

(1. School of Chemistry and Materials, Guiyang University, Guiyang 550005, China;

2. Guizhou Polytechnic of Construction, Guiyang 551400, China)

Abstract: The organic montmorillonite (OMMT) and phenylethyl bridged 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DiDOPO) were used to improve the flame retardancy of epoxy resin (EP). Limiting oxygen index (LOI), UL94 vertical burning test, cone calorimeter and TGA were used to study the flame retardancy, residual carbon microstructure and thermal stability of EP thermoset. The synergistic flame retardant mechanism of OMMT and DiDOPO was studied by scanning electron microscopy and thermogravimetry-infrared. The results show that OMMT and DiDOPO have good synergistic flame-retardant effect. When 2.5% OMMT and 2.5% DiDOPO are added into epoxy resin, the LOI value of EP thermoset is as high as 29.1%, and the UL94 grade is V-0. In the condensed phase, the layered silicate sheets are concentrated on the combustion surface and form a dense barrier with DiDOPO, which acts as a heat insulator and separator. DiDOPO plays a certain role in the flame retardant in the gas phase, and the release of phosphorus inhibits the flame.

Keywords: epoxy resin; DiDOPO; organic montmorillonite; flame retardancy; synergistic effect

广泛应用于电子及电气设备、航空航天等领域的环氧树脂 (EP) 因耐热性差、极易燃烧等问题, 存在着很大的火灾隐患。目前, EP 的阻燃主要是混入添加型阻燃剂和在其分子或固化剂中引入含阻燃元素的官能团来实现。但燃烧后释放的烟和有毒气体对环境造成了很大的威胁, 阻碍了该类阻燃剂在 EP 中的使用。同时, 卤系阻燃剂在燃烧时会也释放出

毒、腐蚀性的气体, 因此无卤阻燃 EP 已成为新的研究热点^[1-2]。

最近, 环境友好的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物因其具有较高阻燃效率而备受关注^[3]。此外, 研究已经证实熔插层法制备的聚合物/有机蒙脱土 (OMMT) 具有优异的阻燃性能^[4-5]。为了进一步提高 EP 的阻

基金项目: 贵州省一流大学专业建设项目 (2017158134), 贵州省大学生创新创业训练计划项目 (201710976022)

通讯作者: 严伟, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料合成及改性 E-mail: lrasyw@163.com

收稿日期: 2018-04-12

引用格式: 严伟, 李乾波, 王番, 等. 纳米 OMMT 与 DOPO 衍生物协同阻燃环氧树脂 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(7):107-111.

Yan Wei, Li Qianbo, Wang Fan, et al. Synergistic effect of DOPO derivative combined with OMMT on flame retardancy of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):107-111.

燃性,目前研究重点转移至将 OMMT 与传统阻燃剂复配,希望它们能够产生协同效应,把 OMMT 复合材料较低的燃烧速率与传统阻燃剂较低的热释放量相结合,得到添加量少、阻燃效率高的 EP 固化物。研究表明,添加磷系阻燃剂和 OMMT 在膨胀型热塑性体系中有很好的效果^[6]。He Xiangdong 等^[7]用物理混合方法制备 DOPO/MMT 纳米复合物,将其加入至 EP 中,插层和剥离的 MMT 片层充分与 DOPO 接触,良好分散的 MMT 片层起到隔热保护作用;同时,EP 固化物由于 DOPO/MMT 的引入,其透明性有所提高。

笔者将利用苯乙基桥链 DOPO 衍生物 (DiDOPO) 与 OMMT 进行复配,制备阻燃 EP 固化物,研究二者对 EP 阻燃性及热稳定性的影响,并对其协同阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 EP : E-51,莱州市百辰绝缘材料有限公司;

2-乙基-4-甲基咪唑固化剂:EMI-2,4,天津威一化工科技有限公司;

DiDOPO : 按文献 [8] 方法自制,化学结构式见图 1;

OMMT : DK4,浙江丰虹新材料有限公司;

丙酮:分析纯,重庆川东化工集团有限公司。

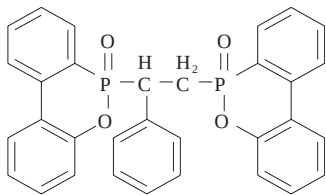


图 1 DiDOPO 的化学结构式

1.2 主要仪器及设备

极限氧指数 (LOI) 测试仪: JF-3 型,南京江宁分析仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪: 50W 型,南京江宁分析仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: 219 F3 型,德国 Netzsch 仪器公司;

锥形量热 (CCT) 仪: FTT 0007 型,英国 FTT 公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : Quanta 250 FEG 型,美国 FEI 公司;

热重-红外联用 (TG-FTIR) 分析仪: TL9000 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.3 试样制备

将 OMMT 和 DiDOPO 加入丙酮中,超声分散 1 h 后加入 EP,在 200℃ 下搅拌混合 2 h,降温到 50℃ 后,加入固化剂,混合均匀后,将其放入真空干燥箱中于 50℃ 进行抽真空脱气,约 15 min 后浇注于钢模具中,再移入烘箱中 80℃ 预固化 1 h,升温至 140℃ 再固化 1 h,EP 固化物配方见表 1。

表 1 EP 固化物的组成

试样编号	EP	固化剂	OMMT	DiDOPO
1 [#]	93.25	6.75	0	0
2 [#]	89.36	5.64	0	5
3 [#]	89.36	5.64	5	0
4 [#]	89.36	5.64	2.5	2.5

1.4 性能测试及表征

TG 分析: 在 N₂ 气氛下以 10℃ / min 的升温速率从室温升温至 800℃。

LOI 测试: 按照 ASTM D2863-77 测试,样品尺寸为 100 mm × 6.5 mm × 3.2 mm。

垂直燃烧 (UL-94) 测试: 按照 ASTM D3801 进行,样品尺寸为 130 mm × 13 mm × 3.2 mm。

CCT 分析: 按照 ASTM E1354 / ISO 5660 进行,外热流为 50 kW / m²,样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 6 mm。

SEM 观察: 在 20 kV 电压的高真空条件下,观察复合材料残炭的微观结构。

TG-FTIR 测试: 在 N₂ 气氛下,流速为 50 mL / min,升温速率为 20℃ / min,裂解温度为 600℃。

2 结果与讨论

2.1 EP 固化物的阻燃性能

表 2 为 EP 复合材料的 LOI 及 UL-94 测试结果。从表 2 可知,单独添加 OMMT 的 EP (3[#] 试样) 垂直燃烧并没有级别, LOI 为 23.0%,比纯 EP 的 LOI 21.8% 提高 1.2%,当 DiDOPO 添加量为 5% 时为 25.8%,比纯 EP 的 LOI 提高 4.0%,且垂直燃烧级别达到 V-0 级。4[#] 试样的 LOI 为 29.1%,垂直燃

表 2 EP 固化物的 LOI 值和 UL-94 等级

试样编号	UL94 测试			LOI / %
	t ₁ +t ₂ / s	熔滴	等级	
1 [#]	>60	否	无	21.8
2 [#]	1.92+6.79	否	V-0	25.8
3 [#]	>60	否	无	23.0
4 [#]	0.93+2.42	否	V-0	29.1

注: t₁ 和 t₂ 分别为第一次和第二次施加火焰后的平均时间。

烧级别也达到 V-0 级, 协效阻燃效果明显。OMMT 的层间作用力为范德华力, 当燃烧时, 层状硅酸盐片层向燃烧表面富集, 并与 DiDOPO 生成致密阻隔层, 起到隔热和分离的作用。

图 2 是阻燃 EP 固化物的热释放速率 (HRR) 及总热释放量 (THR) 曲线。点燃时间 (TTI)、热释放速率峰值 (PHRR)、总生烟量 (TSR)、有效燃烧热 (av-EHC) 如表 3 所示。由图 2 及表 3 可知, 4[#] 试样的 PHRR 最低, 为 433.7 kW/m², 比纯 EP 的 PHRR 降低了 44.5%, 比 2[#] 试样的 PHRR 降低了 22.6%。原因是 OMMT 片层在燃烧过程中自行剥离, 形成密度较大的层状硅酸盐分布区, 并与 DiDOPO 形成紧密炭层, 其对内层基体材料分解的可燃性小分子向燃烧界面迁移的能力起到一定的限制阻隔作用, 同时也延缓了氧气的迁移速度, 具有良好的凝聚相阻燃效果。同时, 4[#] 试样的 THR 为 108 MJ/m², 比 2[#] 和 3[#] 试样有所降低, 与 1[#] 试样相差不大, 原因是 4[#] 试样形成的炭层燃烧没有单一添加组分下 EP 固化物形成的炭层燃烧完全。

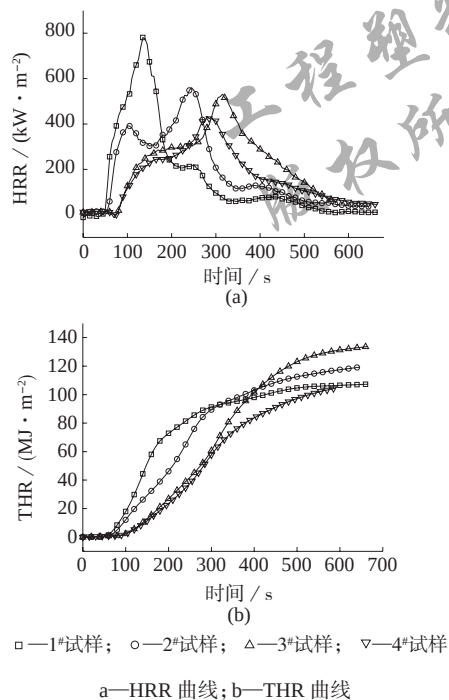


图 2 阻燃 EP 的 HRR 和 THR 曲线

一般情况下, TSR 和 av-EHC 结合在一起分析, 较高的 TSR 与较低的 av-EHC 值表明在气态阶段形成了更多的不燃成分。如表 3 所示, 纯 EP 的 av-EHC 值最高; 3[#] 试样的 TSR 值达到极大值; 4[#] 试样的 TSR 值比 1[#] 试样高, 为 5 002.7 m²/m², av-EHC 值最小。这可能归因于 DiDOPO 中 PO· 和苯氧基

自由基的释放, 因此 EP 复合材料可以产生比纯 EP 固化物更多的非可燃气态^[9-11]。OMMT 在燃烧过程中形成的层状硅酸盐为 EP 提供保护屏障, 伴有 DiDOPO 可起到协同阻燃作用。

表 3 阻燃 EP 固化物的 CCT 数据

试样 编号	TTI/ s	PHRR/ (kW·m ⁻²)	TPHRR/ s	THR/ (MJ·m ⁻²)	av-EHC/ (MJ·kg ⁻¹)	TSR/ (m ² ·m ⁻²)
1 [#]	32	781.6	135	107.1	19.1	4 250.2
2 [#]	34	560.5	245	118.8	18.5	5 195.7
3 [#]	37	531.6	315	133.4	16.9	6 158.1
4 [#]	47	433.7	280	108.0	16.5	5 002.7

2.2 EP 固化物的热稳定性

不同试样 N₂ 气氛下的 TG 和微分热重 (DTG) 曲线如图 3 所示。试样的起始降解温度 (T_{5%})、最大失重速率时的温度 (T_{max}) 和失重速率 (R_{max})、700℃ 和 800℃ 残炭率见表 4。由图 3 得知, 所有样品主要分解温度范围 350~500℃ 的失重最大。对于 1[#] 试样, T_{5%} 为 396℃, T_{max} 为 437℃, R_{max} 为 22.6%/℃, 800℃ 时残炭率为 9.7%。2[#] 试样 T_{5%} 下降, 部分归因于磷化合物的形成, 催化了 EP 基体的分解。由

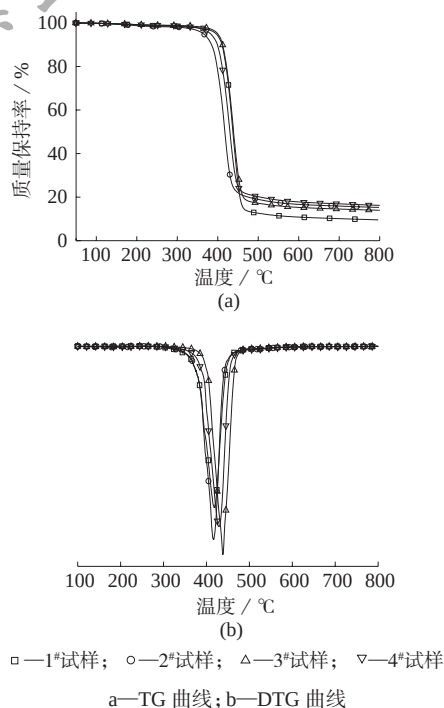


图 3 阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线

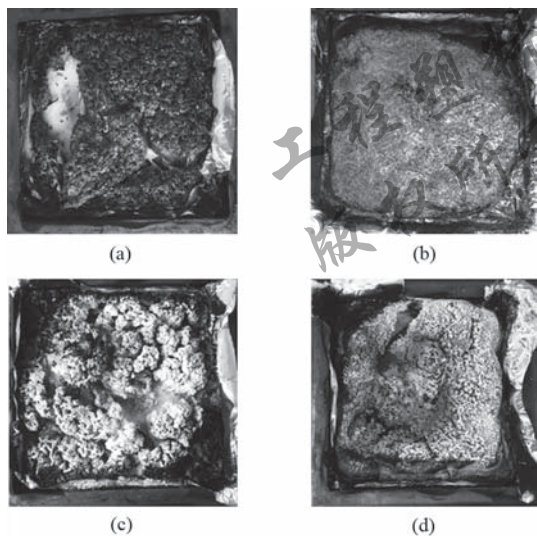
表 4 EP 固化物热失重数据

试样编号	T _{5%} /℃	T _{max} /℃	R _{max} / (%·℃ ⁻¹)	残炭率/%	
				700℃	800℃
1 [#]	396.6	437.3	-22.6	10.1	9.7
2 [#]	359.3	412.4	-19.7	15.9	15.0
3 [#]	400.4	439.3	-21.3	14.5	13.9
4 [#]	382.5	429.6	-18.4	16.9	15.4

于 OMMT 良好的热稳定性,3[#] 试样的 $T_{5\%}$ 相比其它固化物较高。3[#] 和 4[#] 试样在 800℃ 时的残炭率分别为 13.9% 和 15.4%。对于 4[#] 试样, DiDOPO 在凝聚态过程中阻燃作用有限,与之对应的是 LOI 和 UL94 测试结果表明阻燃作用并不是由 DiDOPO 分子机制引起的^[12-13]。

2.3 EP 固化物的残炭形貌

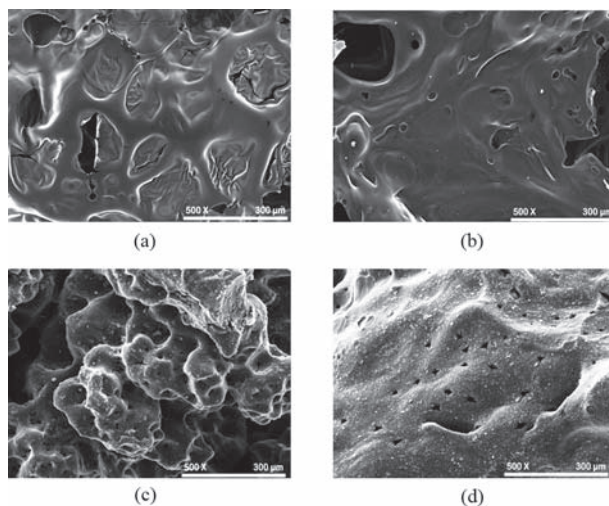
图 4 为 EP 固化物 CCT 测试后残炭的数码照片。由图 4 可知,纯 EP 几乎燃烧完全,残炭厚度较薄且易破碎,说明 EP 成炭较差。2[#] 试样炭层的结构变得致密,形成了明显的膨胀炭层。从而阻止了环氧基体的进一步分解。3[#] 试样炭层变得更薄,更分散,这一结果也从 CCT 数据得到证实。与 3[#] 试样相比,4[#] 试样的残炭显示出更为紧凑和致密的形态。致密的炭层保护了基体的燃烧,阻碍了热量的释放,从而提高了 EP 固化物的阻燃性。此结果进一步证实了 OMMT 的主要阻燃作用是增加了 EP 固化物的保护屏障效应。



a—1[#] 试样; b—2[#] 试样; c—3[#] 试样; d—4[#] 试样

图 4 EP 固化物 CCT 测试后残炭的数码照片

图 5 为 CCT 测试后 EP 固化物残炭的 SEM 照片。图 5a 表明纯 EP 固化物残炭有严重破碎。2[#] 试样的炭层变得更加致密,其表面覆盖了含磷基团的分解产物^[14]。4[#] 试样的残炭表面出现褶皱,孔洞较小,燃烧后 OMMT 的有机部分被分解,只剩下部分的 MMT。值得注意的是,在炭化表面有许多小颗粒,这表明 MMT 粒子嵌入至 EP 基体中。当 DiDOPO 与 OMMT 共同加入至 EP 中时,进一步改善了燃烧炭层的保护屏障效应^[15]。



a—1[#] 试样; b—2[#] 试样; c—3[#] 试样; d—4[#] 试样

图 5 EP 固化物 CCT 测试后残炭的 SEM 照片

2.4 EP 固化物残炭结构分析

为研究气相阻燃机理,用 TG-FTIR 分析了在 N_2 环境下热降解过程中 EP 固化物的气化产物。图 6 为 4[#] 试样在不同时间的气相产物 FTIR 谱图。图中峰值主要为 EP 热分解产物,其中包括水 ($4000 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2200 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$), CO_2 (2359 cm^{-1}), $-OH$ (3649 cm^{-1}), CO (2182 cm^{-1}), 双酚 A 的 $C-O$ 和 $C-H$ (1256 cm^{-1}), 芳香 $C-H$ ($3034, 828 \sim 748 \text{ cm}^{-1}$), $C-C$ ($1606, 1510 \text{ cm}^{-1}$), 脂肪 $C-H$ ($2972, 2936, 2972 \text{ cm}^{-1}$), 双酚 A $C-H$ 的 ($1332, 1176 \text{ cm}^{-1}$) 和 $-C=CH_2$ (887 cm^{-1})^[16-17]。可以看出,大部分的峰与双酚 A 有关,双酚 A 是 EP 基体组分的一部分。另外,部分峰也可能会与 EP 的峰值重叠,如 1261 cm^{-1} ($P=O$) 的吸收峰与 EP 双酚 A 的特征峰相似。这表明在 DiDOPO 的分解过程中形成了多磷酸盐结构。这些多磷酸盐结构可以与其他热解产物(如苯酚或双酚)反应,形成 $P-O-Ph$ 键 (750 cm^{-1}),而 OMMT 加入并未影响 750 cm^{-1} 的峰值强度。因此,对气体的分析证实了磷在气态阶段

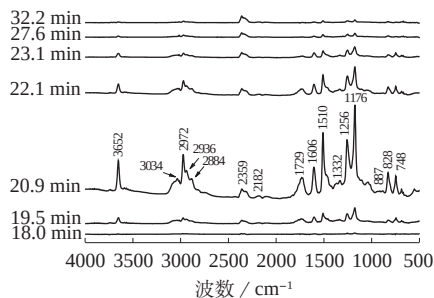


图 6 4[#] 试样不同时间气相产物的 FTIR 谱图

的释放对 2[#] 和 4[#] 试样的火焰抑制作用^[18]。

3 结论

(1) DiDOPO 与 OMMT 具有很好的协同阻燃作用, 2.5% DiDOPO 与 2.5% OMMT 共同添加至 EP 中, 阻燃 EP 的 LOI 值为 29.1%, UL94 级别达到 V-0 级, 热释放速率峰值较低, 为 433.7 kW/m²。

(2) 纯 EP 固化物几乎燃烧完全, 残炭厚度较薄且易破碎, EP/DiDOPO 体系能形成较为致密的炭层, 阻碍了聚合物与氧气的接触, DiDOPO, OMMT 同时加入 EP 基体中, EP 固化物炭层表面出现褶皱, 孔洞较小, OMMT 片层起屏障作用。

(3) OMMT 片层在燃烧表面的局部区域形成密度较大的层状硅酸盐分布区与 DiDOPO 体系形成的炭层紧密结合在一起, 形成致密的阻隔层, 达到了良好的凝聚相阻燃效果; 而 DiDOPO 在气相中发挥了一定的阻燃作用, 磷的释放对 EP 固化物具有火焰抑制作用。

参考文献

- [1] 王鹏, 蔡再生. DOPO 基低聚物与介孔二氧化硅协同阻燃环氧树脂 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):100-104.
Wang Peng, Cai Zaisheng. Synergistic effect of DOPO based oligomer and mesoporous silica on flame retardancy of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):100-104.
- [2] 毛伟, 李守海, 杨雪娟, 等. 阻燃型 TOTA-DOPO 固化 EP 制备与性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(1):104-109.
Mao Wei, Li Shouhai, Yang Xuejuan, et al. Study on preparation and properties of flame retardant TOTA-DOPO cured epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):104-109.
- [3] 韩明轩, 许苗军, 李斌. 新型含磷阻燃剂的合成及其阻燃环氧树脂的性能 [J]. 塑料, 2015, 44(5):65-69, 73.
Han Mingxuan, Xu Miaojun, Li Bin. Synthesis of a novel phosphorous-containing flame retardant and its application in flame retardant epoxy resins[J]. Plastics, 2015, 44(5):65-69, 73.
- [4] Joanna L, Katarzyna M, Henryk R. Comparison of the effect of montmorillonite, magnesium hydroxide and a mixture of both on the flammability properties and mechanism of char formation of HDPE composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:2581-2593.
- [5] Feng Jie, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):605-614.
- [6] Hartwig A, Pütz D, Scharrel B, et al. Combustion behaviour of epoxide based nanocomposites with ammonium and phosphonium bentonites[J]. Macromolecular Chemistry Physics, 2003, 204(18):2247-2257.
- [7] He Xiangdong, Zhang Wenchao, Yang Rongjie. The characterization of DOPO/MMT nanocompound and its effect on flame retardancy of epoxy resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 98:124-135.
- [8] Huang Weijiang, He Wentao, Yan Wei, et al. Highly efficient flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T system based on a novel DOPO-based derivative: Flame retardancy, thermal decomposition, and pyrolysis behavior[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 148:26-41.
- [9] Long Lijuan, Yin Jinbo, He Wentao, et al. Influence of a phenethyl-bridged DOPO derivative on the flame retardancy, thermal properties, and mechanical properties of poly(lactic acid)[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(40):10803-10812.
- [10] Long Lijuan, Chang Qifeng, He Wentao, et al. Effects of bridged DOPO derivatives on the thermal stability and flame retardant properties of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139:55-66.
- [11] Buczek A, Stelzig T, Bommer L, et al. Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107:158-165.
- [12] Scharrel B, Perret B, Ditttrich B, et al. Flame retardancy of polymers: The role of specific reactions in the condensed phase[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(1):9-35.
- [13] Brehme S, Köppl T, Scharrel B, et al. Phosphorus polyester-an alternative to low-molecular-weight flame retardants in poly(butylene terephthalate)[J]. Macromolecular Chemistry Physics, 2012, 213(22):2386-2397.
- [14] Xu Weihua, Wirasaputra A, Liu Shumei, et al. Highly effective flame retarded epoxy resin cured by DOPO-based co-curing agent [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 122:44-51.
- [15] Scharrel B, Weiß A, Sturm H, et al. Layered silicate epoxy nanocomposites: Formation of the inorganic-carbonaceous fire protection layer[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):1581-1592.
- [16] Wang Xin, Hu Yuan, Song Lei, et al. Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(1):164-170.
- [17] Tang Song, Wachtendorf V, Klack P, et al. Enhanced flame-retardant effect of a montmorillonite / phosphaphenanthrene compound in an epoxy thermoset[J]. RSC Advances, 2017, 7(2):720-728.
- [18] Wang Xin, Hu Yuan, Song Lei, et al. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer[J]. Polymer, 2010, 51(11):2435-2445.