

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.022

DOPO 基低聚物与介孔二氧化硅协同阻燃环氧树脂^{*}

王鹏,蔡再生

(东华大学化学化工与生物工程学院,上海 201620)

摘要:采用介孔二氧化硅(MS)与9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物基低聚物(PDAP)对环氧树脂(EP)进行阻燃,制备阻燃环氧固化物。通过热重分析、极限氧指数(LOI)和UL-94测试对固化物的热稳定性和阻燃性能进行研究,并利用红外光谱、裂解-气相色谱/质谱联用仪和扫描电子显微镜对MS与PDAP的协同阻燃机理进行研究。结果表明,PDAP与MS存在较好的协同阻燃作用,当4%的PDAP和0.5%的MS添加至EP中,得到的固化物在燃烧时出现剧烈的吹熄现象,其LOI值高达34.3%,并通过UL-94的V-0级测试。在凝聚相,PDAP降解产生的磷酸类物质与MS反应生成磷硅酸盐,促进生成富磷、硅的致密炭层。在气相的阻燃机理主要是含磷自由基的猝灭作用和难燃气体的稀释作用。

关键词:环氧树脂;DOPO;介孔二氧化硅;协同作用;阻燃性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0100-05

Synergistic Effect of DOPO Based Oligomer and Mesoporous Silica on Flame Retardancy of Epoxy Resin

Wang Peng, Cai Zaisheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The mesoporous silica (MS), combined with DOPO-based oligomer (PDAP), were used to improve the flame retardancy of epoxy resin. The thermal stabilities and flame-retardant properties of epoxy thermosets were investigated by thermogravimetric analysis, limiting oxygen index (LOI) and UL-94 tests. Moreover, the flame-retardant synergism of MS and PDAP was studied by FTIR, Py-GC/MS and SEM. The results revealed that there was synergistic flame-retardant effect between MS and PDAP. When 4% PDAP and 0.5% MS were introduced into epoxy resin, the corresponding thermoset showed intense blowing-out effect during combustion, and achieved an LOI value of 34.3% and V-0 rating in UL-94 test. In the condensed phase, the phosphorus-based acids from the degradation of PDAP possibly reacted with MS to form silicophosphate, which could promote the formation of phosphorus-and silicon-rich char layer. In the gas phase, the flame-retardant mechanism was ascribed to the quenching effect of phosphorus-based radicals and diluting effect of nonflammable gases.

Keywords: epoxy resin; DOPO; mesoporous silica; synergistic effect; flame retardancy

环氧树脂(EP)具有良好的化学稳定性能、电绝缘性能、耐腐蚀性能以及优异的力学性能,目前已广泛应用于涂料、胶粘剂、电子电器和复合材料等领域^[1]。然而,普通EP的极限氧指数(LOI)仅为20%左右,易燃的特性极大地限制了其应用,因而需对其进行阻燃处理。传统的卤系阻燃剂在燃烧时会产生有毒、腐蚀性的气体,会危害人类身体健康和生态环境,因此无卤阻燃EP已成为新的研究热点^[2]。

近年来,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的热稳定性和阻燃效率,且降解产物环境友好而备受业界关注。其中,DOPO与亚胺化合物通过加成反应生成的DOPO基含氮衍生物,其分子结构中含有活泼的

亚氨基,可作为共固化剂引至EP体系,在提升EP阻燃性能的同时,可改善材料的其它性能^[3-5]。此外,众多的研究报道指出,将DOPO或其衍生物与含硅化合物共同用于阻燃EP,基于磷-硅协同效应可进一步提升材料的阻燃性能^[6-8]。

在之前的研究中,笔者合成了一种DOPO基含氮低聚物(PDAP),将其用于阻燃EP取得了较好的效果^[4]。为了进一步提升材料的阻燃性能,笔者将介孔二氧化硅(MS)作为协效剂,与PDAP共同用

^{*} 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20130075130002)

联系人:蔡再生,教授,博士生导师,主要从事功能材料合成及其改性

收稿日期:2016-08-18

于阻燃 EP,研究了 PDAP 与 MS 对 EP 固化物的热稳定性和阻燃性能的影响,并对其协同阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

MS: SBA-15, 孔径 8 nm, 比表面积 600 ~ 800 m²/g, 杭州纳森美纳米材料有限公司;

PDAP: 自制, 其合成方法见文献^[4], 化学结构见图 1;

双酚 A 型 EP(DGEBA): E-44, 南通星辰合成材料有限公司。

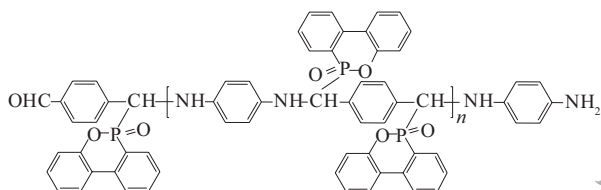


图 1 PDAP 的化学结构式

1.2 主要仪器与设备

极限氧指数 (LOI) 测试仪: ATS-1004050 型, 意大利 ATS FAAR 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209F1 型, 德国 Netzsch 仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM-1000 型, 日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 640-IR 型, 美国 Varian 公司;

裂解-气相色谱/质谱联用 (Py-GC/MS) 仪: 裂解装置为日本 Frontier 公司的 PY-2020 iD 热裂解仪, 色谱/质谱联用仪为日本岛津公司的 QP-2010 Ultra 气质联用仪。

1.3 试样制备

将一定量的 PDAP 和 DDM 加入到三口烧瓶中, 于 120℃ 下充分搅拌 30 min 后, 缓慢降温至 90℃。将一定量的 DGEBA 和 MS 置于另一烧瓶中, 于 140℃ 搅拌混合 2 h, 待体系温度降至 90℃, 加入 PDAP 和 DDM 的混合液, 继续搅拌 10 min, 将混合物转移至聚四氟乙烯模具。将其放入真空烘箱于 100℃ 真空脱气 5 min, 转移至烘箱于 120℃ 和 160℃ 分别固化 2 h, 得到 PDAP 与 MS 共同改性的固化物。固化物的组成如表 1 所示。

表 1 固化物的组成

试样编号	DGEBA	DDM	PDAP	MS
1 [#]	82.09	17.91	0	0
2 [#]	81.68	17.82	0	0.5
3 [#]	79.35	16.65	4	0
4 [#]	78.95	16.55	4	0.5

1.4 性能测试与表征

LOI 值测试: 按 ASTM D2863-06 标准进行, 试样尺寸为 130 mm × 6.5 mm × 3 mm;

UL-94 测试: 按 GB/T 2408-2008 标准进行, 试样尺寸为 130 mm × 12.7 mm × 3 mm;

TG 分析: 在空气气氛下进行, 测试温度范围 30 ~ 800℃, 升温速率为 10℃/min;

FTIR 分析: 将试样置于马弗炉中, 在空气中以 10℃/min 的升温速率从室温升至 650℃ 后进行测试;

Py-GC/MS 分析: 裂解温度为 600℃, 色谱柱先在 40℃ 保持 3 min, 然后以 15℃/min 的升温速率升温至 300℃, 保持 10 min, 采用 He 作载气, 流量为 1 mL/min;

SEM 观察: 样品在观察前, 表面需进行喷金处理, 测试加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 固化物的阻燃性能

不同试样的 LOI 值和 UL-94 等级测试结果如表 2 所示。纯 EP (1[#] 试样) 的 LOI 值为 25.3%, UL-94 测试无等级。单独用 0.5% MS 改性 EP (2[#] 试样), LOI 值仅有少许上升, 在 UL-94 测试过程中仍有熔滴出现。对于 4% PDAP 改性 EP (3[#] 试样) 而言, 其 LOI 值高达 33.7%, 且 UL-94 测试等级为 V-1 级, 表明 4% PDAP 的引入可显著提升 EP 的阻燃性能。向 3[#] 试样中引入 0.5% 的 MS, 固化物的 LOI 值提升至 34.3%, 且通过 UL-94 的 V-0 级测试, 表明 PDAP 和 MS 存在协同阻燃作用。

表 2 固化物的 LOI 值和 UL-94 等级

试样编号	LOI/%	UL-94 测试		
		$t_1+t_2^{(1)}/s$	熔滴	等级
1 [#]	25.3	BC	是	无
2 [#]	25.6	BC	是	无
3 [#]	33.7	5.6+8.2	否	V-1
4 [#]	34.3	4.2+3.5	否	V-0

注: 1) t_1 和 t_2 分别表示第一次和第二次施加火焰后的平均余焰时间; BC 表示火焰蔓延至夹具

图 2 为 1[#], 3[#] 和 4[#] 试样在 UL-94 测试过程中的视频截图。由图 2 可知, 1[#] 试样在燃烧过程中存在剧烈的熔融滴落现象。3[#] 试样在 UL-94 测试过

程中出现自熄现象,且可明显地观察到有气体从炭层表面持续地喷射而出,并吹熄火焰。这种吹熄阻燃现象同样在 DOPO-POSS 改性的 EP 中出现^[7]。与 3[#] 试样的燃烧行为类似,4[#] 试样在燃烧过程中也出现吹熄现象,但吹熄效应更加剧烈。

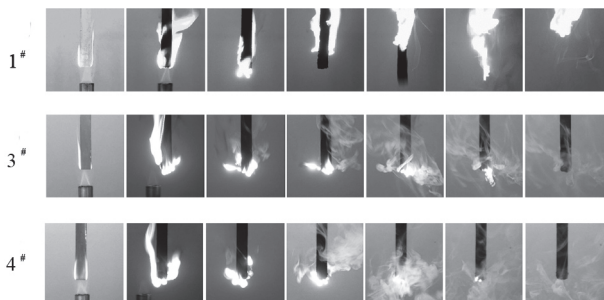
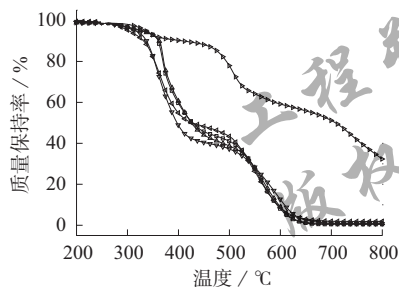


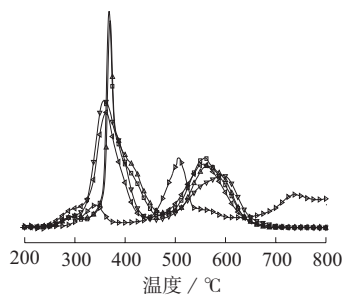
图2 不同试样在 UL-94 测试中的视频截图

2.2 固化物的热稳定性

图3为 PDAP 与固化物的 TG 曲线和微分热重 (DTG) 曲线,对应的特征数据,如 5% 的失重温度 ($T_{5\%}$),最大热失重速率 ($V_{\max}$),最大热失重速率对应的温度 ($T_{\max}$) 以及 700℃ 时的残炭率 (CY_{700}) 见表3。



(a)



(b)

□—1[#]; △—2[#]; ▽—3[#]; ◁—4[#]; ▸—PDAP

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图3 PDAP 和固化物的 TG 曲线和 DTG 曲线

表3 固化物的热重分析数据

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$V_{\max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	$CY_{700}/\%$
1 [#]	331	369,557	1.48,0.45	0.5
2 [#]	324	370,565	1.36,0.41	0.9
3 [#]	315	361,599	0.83,0.34	1.0
4 [#]	302	366,556	0.75,0.42	2.1

PDAP 的起始降解温度大约在 300℃,其结构中 P—C 键的键能较低,会导致 PDAP 提前降解。1[#] 试样在空气中的降解分为两步,分别对应 EP 基体的大分子链段的氧化降解和前期形成炭层的进一步氧化降解。所有改性固化物的降解曲线与纯固化物的降解曲线类似,也表现为两步降解过程。如表3所示,PDAP 的引入使得固化物的 $T_{5\%}$ 降低和 CY_{700} 升高。例如,对于 3[#] 试样, $T_{5\%}$ 由 331℃ 降低至 315℃,而 CY_{700} 则由 0.5% 增加至 1.0%。 $T_{5\%}$ 降低的原因可能是 PDAP 组分中 P—C 键的键能较低,以及刚性、大体积的 DOPO 官能团使得固化物的交联密度降低^[2,4]。 CY_{700} 增加的原因可能是 PDAP 降解产生的磷酸类物质与基材发生酯化和脱水反应,促进成炭。将 0.5% 的 MS 添加至 3[#] 试样中,固化物的 CY_{700} 继续增加,由 1.0% 增至 2.1%。此外,由图3a 还可知,在 400~500℃ 的温度范围内,4[#] 试样的残炭率明显高于 3[#] 试样的残炭率,表明 PDAP 和 MS 存在较好的协同促进成炭作用。

2.3 固化物的热氧化降解行为

图4为 4[#] 试样在不同温度下的 FTIR 谱图。25℃ 时,在 3440,2964,2871,1609,1510,1460,1362,1245,1181,1037,829 cm^{-1} 处出现 EP 基体的特征吸收峰^[9]。754 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 DOPO 官能团中邻位取代苯环上的 C—H 键的变形振动吸收峰。当温度为 350℃ 时,在 1728,1657 cm^{-1} 处分别出现羰基官能团和酰胺基团的吸收峰,它们分别产生于 EP 基体中仲醇和 α -氨基碳的氧化^[10-11]。当温度高于 500℃,苯环中 C=C 键的伸缩振动吸收峰 (1609,1510,1460 cm^{-1}) 消失,同时在 1594 cm^{-1} 处出现宽的吸收峰,表明残炭中有多环芳烃结构形成^[12]。

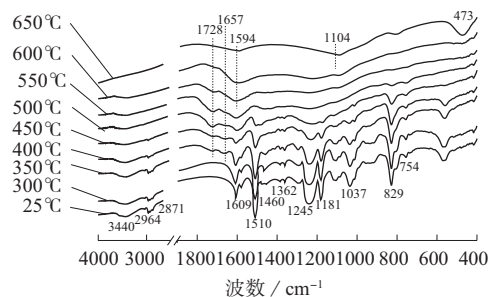


图4 4[#] 试样在不同温度下的 FTIR 谱图

为了更好地说明 PDAP 与 MS 的协同作用,研究了不同试样在 650℃ 时的 FTIR 谱图,如图5所示。相比较 1[#] 试样,2[#] 试样在 1085,465 cm^{-1} 处分

别出现 Si—O 键的反对称伸缩振动吸收峰和 Si—O 键的弯曲伸缩振动吸收峰。对于 3[#] 试样而言,其在 1 078, 968, 507 cm^{-1} 处出现吸收峰,分别对应 P—O—C_{Ar} 键的伸缩振动吸收峰, P—O—P 键的伸缩振动吸收峰和 O—P—O 键的弯曲振动吸收峰^[13-14]。这些峰的出现表明 PDAP 在降解过程形成的磷酸类物质(如磷酸,聚磷酸)与基体发生了化学反应,从而促进基体成炭。与 2[#] 和 3[#] 试样的红外谱图相比,4[#] 试样在 1 104 cm^{-1} 和 473 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,可能是 PDAP 降解生成的磷酸类物质与 MS 在凝聚相发生了化学反应,生成了磷硅酸盐。这种含 P—O—Si 结构的物质可有效地将 Si—(O—)₄ 网络与含 P—O—C_{Ar} 结构的多环芳烃连接起来,生成连续和致密的富磷、硅的炭层,在凝聚相发挥阻燃作用^[6,8,15]。

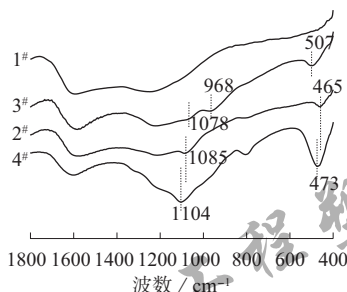


图5 不同试样在 650 °C 时的 FTIR 谱图

2.4 固化物的热裂解行为

图 6 为 1[#] 和 4[#] 试样的裂解色谱图及对应的部分降解产物。由图 6 可知,1[#] 试样的降解产物主要有苯酚(a), 4-异丙烯基苯酚(c) 和 4-(2-苯基丙-2-基)苯酚(g)。4[#] 试样的裂解产物与 1[#] 试样类似,但出现了额外的联苯(d),二苯并呋喃(e) 和邻苯基苯酚(f),它们源自 PDAP 组分中 DOPO 部分的降解产物。其中,二苯并呋喃是由 PDAP 消除 R—P=O 组分后的产物,它的出现表明气相产物中存在诸如 PO· 和 PO₂· 的含磷自由基^[16]。这些自由基可猝灭火焰中的 H· 和 HO· 自由基,中断燃烧的自由基链式反应,在气相中发挥阻燃作用。此外,4[#] 试样的裂解产物中还存在含氮的化合物(如 b, h 和 i),它们在燃烧过程中会进一步降解为含氮的难燃气体(如 N₂, NO₂ 和 NH₃)^[14]。这些难燃气体稀释火焰区的可燃气体和氧气的浓度,同时带走燃烧过程产生的热量,发挥阻燃作用。因此,4[#] 试样的气相阻燃机理主要为含磷自由基的猝灭作用和难燃气体的稀释作用。

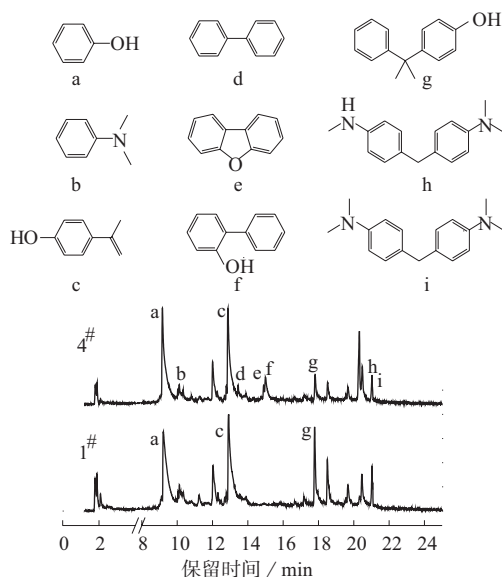
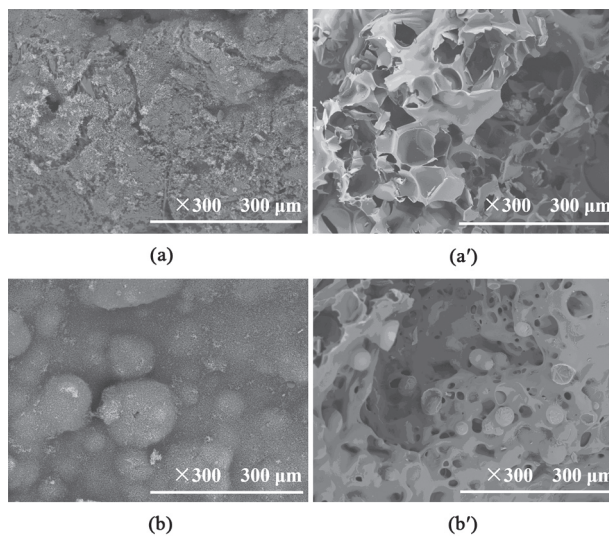


图6 1[#] 和 4[#] 试样的裂解色谱图及对应的部分降解产物

2.5 固化物的残炭形貌

图 7 为 1[#] 和 4[#] 试样在 UL-94 测试后的内部和外部炭层的 SEM 照片。由图 7 可以看出,1[#] 试样在燃烧后形成的外部炭层疏松,内部炭层显现出支离破碎的形貌。4[#] 试样在 UL-94 测试后的外部炭层膨胀、连续且致密,内部炭层具有蜂窝状的空腔结构,此种结构的炭层在燃烧时可聚集大量的包含有难燃气体和含磷自由基的裂解气体,当气体的量超过炭层所能容纳的最大量时,这些气体便被集中释放,从而吹熄火焰,使试样显现出独特的吹熄阻燃效应。



a—1[#] 试样,外部炭层; a'—1[#] 试样,内部炭层;
b—4[#] 试样,外部炭层; b'—4[#] 试样,内部炭层

图7 1[#] 和 4[#] 试样在 UL-94 测试后的炭层形貌

3 结论

(1)PDAP 与 MS 具有很好的协同阻燃作用。当 4% 的 PDAP 与 0.5% 的 MS 共同添加至 EP 基体中,对应固化物的 LOI 值高达 34.3%,并通过 UL-94 的 V-0 级测试。

(2)PDAP 与 MS 的协同作用可能是 PDAP 降解生成的磷酸类物质与 MS 反应生成磷硅酸盐,促进生成连续和致密的富磷、硅的炭层。

(3)PDAP 与 MS 共同改性的固化物,其阻燃机理主要是凝聚相的促进成炭作用,以及气相的含磷自由基的猝灭作用与难燃气体的稀释作用。

参考文献

- [1] 吴传芬,陈文静,吴东森,等. DOPO 型无卤阻燃环氧树脂体系的性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(2):25-29.
Wu Chuanfen, Chen Wenjing, Wu Dongsen, et al. Properties of DOPO type halogen-free Flame retardant epoxy resin system[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(2):25-29.
- [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] Xu Weihua, Wirasaputra Alvianto, 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.
- [4] Wang Peng, Yang Fusheng, Li Liang, et al. Flame retardancy and mechanical properties of epoxy thermosets modified with a novel DOPO-based oligomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129:156-167.
- [5] 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.
- [6] Zhang Wenchao, Li Xiangmei, Fan Haibo, et al. Study on mechanism of phosphorus-silicon synergistic flame retardancy on epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11):2241-2248.
- [7] Zhang Wenchao, Li Xiangmei, Yang Rongjie. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(12):2167-2173.
- [8] Bao Xiao, Cai Xufu. Synergistic effect of methyl phenyl silicone resin and DOPO on the flame retardancy of epoxy resins[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 118(1):369-375.
- [9] Scharrel B, Balabanovich A I, Braun U, et al. Pyrolysis of epoxy resins and fire behavior of epoxy resin composites flame-retarded with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide additives[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4):2260-2269.
- [10] Li Ke, Wang Kai, Zhan Maosheng, et al. The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA / TEPA under accelerated thermo-oxidative aging[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(11):2340-2346.
- [11] Zahra Y, Djouani F, Fayolle B, et al. Thermo-oxidative aging of epoxy coating systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2):380-387.
- [12] Tian Nana, Gong Jiang, Wen Xin, et al. Synthesis and characterization of a novel organophosphorus oligomer and its application in improving flame retardancy of epoxy resin[J]. RSC Advances, 2014, 4(34):17607-17614.
- [13] Gallo E, Scharrel B, Braun U, et al. Fire retardant synergisms between nanometric Fe_2O_3 and aluminum phosphinate in poly(butylene terephthalate)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):2382-2391.
- [14] Qian Lijun, Qiu Yong, Wang Jingyu, et al. High-performance flame retardancy by char-cage hindering and free radical quenching effects in epoxy thermosets[J]. Polymer, 2015, 68:262-269.
- [15] Gao Ming, Wu Weihong, Xu Zhiqiang. Thermal degradation behaviors and flame retardancy of epoxy resins with novel silicon-containing flame retardant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3):1842-1847.
- [16] Balabanovich A I, Pospiech D, Häußler L, et al. Pyrolysis behavior of phosphorus polyesters[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1):99-107.

东丽开发出提高 CFRP 表面平滑性的技术

东丽开发出了可提高碳纤维增强树脂基复合材料(CFRP)表面平滑性的技术。采用该技术的 CFRP 天窗(车顶)配备在了新概念车“TEEWAVE AC1”上。

新概念车所配备的天窗采用树脂传递模塑(RTM)成型。RTM 法在操作时将碳纤维织物放入模具内,浸润作为母材的环氧树脂并硬化,然后从模具中倒出(脱模)做成产品。

采用 RTM 的原有成型法在脱模后,要涂布 4 次涂布剂,

研磨 3 次,才能做成天窗。

而新技术在浸润作为母材的环氧树脂后,在冲压前,再次向模具内注入环氧树脂,增加表面树脂的厚度,然后进行硬化。在脱模后,进行表面的涂装和研磨。据解说员介绍“与脱模后反复进行涂布剂涂布和研磨的原方法相比,可以提高表面的平滑性”。

另外,新技术能减少工作流程,因此还能降低制造成本。该公司认为,该新技术还可以应用于前发动机罩。(中塑在线)