

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.027

含磷无卤阻燃环氧树脂研究进展

强雪原,王汝敏,张博,胡睿

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:综述了国内外无卤阻燃环氧树脂(EP)的发展近况,从添加型阻燃EP和反应型阻燃EP两方面介绍了目前EP的阻燃方法,着重介绍国内外含磷无卤阻燃EP的研究进展,并且介绍了含磷阻燃剂的阻燃机理、存在的问题、解决的方案及未来的发展趋势。

关键词:环氧树脂;含磷阻燃剂;无卤阻燃

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0115-04

Research Progress of Phosphorus-Containing Halogen-Free Flame Retardant Epoxy Resins

Qiang Xuexuan, Wang Rumin, Zhang Bo, Hu Rui

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The newest researches situation of halogen-free flame retardant epoxy resins were reviewed. Two kinds of flame retardant techniques including additive flame retardant and reactive flame retardant were introduced, the progress of phosphorus-containing flame retardant epoxy resin was researched emphatically. The flame retardant mechanism, problems, solutions and future trends of phosphorus-containing flame retardants was also introduced.

Keywords: epoxy resin; phosphorus flame retardant; halogen-free flame retardant

环氧树脂(EP)是一种重要的热固性树脂,由于其优异的力学性能和化学性能,广泛应用于粘合剂、涂料、层压封装及电子电器领域^[1-2]。这些领域都要求EP具有良好的阻燃性能,但由于通用型二缩水甘油醚型(DGEBA)EP的极限氧指数(LOI)只有19.8%,在通常条件下就可以燃烧。所以为了拓宽EP的应用领域,必须对其进行阻燃改性^[3-4]。目前使用最多的是卤系阻燃剂,其阻燃效果显著,但其燃烧时产生大量的有毒、腐蚀性气体,污染环境^[5-6]。因此,EP的无卤阻燃受到了更广泛的关注,尤其是阻燃效率较高的含磷阻燃剂。

通常的无卤阻燃EP的方法有两种:添加型和反应型^[7]。添加型阻燃指的是以物理方法将阻燃剂添加在EP中,阻燃剂不参与EP的固化反应,只起到阻燃的效果;反应型阻燃指的是以化学方法在EP中引入阻燃元素或者制备含有阻燃作用的EP固化剂,其阻燃剂本身参与EP的固化反应,达到阻燃的效果。笔者主要介绍添加型含磷阻燃EP、反应型阻燃EP及其磷—硅、磷—氮协同效应对EP的阻燃作用。并简单介绍了其阻燃机理、目前存在的问题及解决方法。

1 添加型含磷阻燃剂

相应于小分子阻燃剂,添加型改性聚合物阻燃剂与EP基体的相容性较好,阻燃效率高,所以机械地将阻燃剂与EP等进行简单混合也是阻燃的一个途径。

Chang Yulong等^[8]利用对苯醌与9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)合成2-(6-氧杂-6-氢-二苯)<c, e><1,2>-磷杂菲-6-基=1,4-苯二酚(ODOPB),再与苯基二氯氧磷(PPD)合成聚合物阻燃剂(WLA-3),作为EP添加型阻燃剂,并对其进行LOI和垂直燃烧(UL 94)测试。研究结果表明,添加极少量的阻燃剂,就会极大地提高EP的阻燃效果,当WLA-3的质量分数为2%时(磷含量为0.28%),LOI高于28%,且当EP中磷含量为0.7%时,阻燃级别已经达到UL 94V-0级,LOI为32.6%,并且在降低力学性能的前提下,达到了较好的阻燃性能。

王正州等^[9]研究了聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)阻燃EP的阻燃性能(其中APP为阻燃剂,PER为成炭剂),并测试了LOI和垂直燃烧性能。研究结果表明,当APP为阻燃体系质量分数的20%时,阻燃EP的垂直燃烧性能达到UL 94 V-0级,LOI为35%,达到了难燃要求;虽然在APP阻燃EP中引入成炭剂PER,会一定程度上降低LOI,但添加适量的PER会降低体系的最大热释放速率,从而又有助于提高阻燃性能,同时当温度达到700℃时,阻燃EP的残炭率为17%,比未阻燃EP提高很多。

联系人:强雪原,硕士,主要从事高性能聚合物基复合材料研究
收稿日期:2013-08-08

2 反应型含磷阻燃 EP

添加型阻燃剂具有以下缺点:①少量添加达到的阻燃效果不显著;②大量添加会破坏 EP 自身的优良性能,包括力学性能和热性能;③阻燃剂和 EP 的界面相容性也会影响树脂的性能。而反应型阻燃剂可以解决此问题,因此,反应型阻燃剂成为目前研究的热点。目前,反应型含磷阻燃 EP 主要着眼于两个方向:①改性 EP,将含磷官能团引入 EP 中,制备含磷 EP;②改性固化剂,将含磷基团引入 EP 固化剂中,通过固化 EP 制备含磷 EP 体系^[10]。

2.1 反应型含磷阻燃 EP

含磷阻燃剂是一类重要的、拥有广阔应用前景的无卤阻燃剂^[11]。反应型含磷阻燃 EP 是将磷以 P—O 或 P—C 等共价键的形式接枝在 EP 中,从而制备的 EP 含有阻燃元素 P,以达到阻燃效果。它具有如下优点:①能很稳定地存在于 EP 中,对 EP 的力学性能影响很小;②少量的阻燃剂就能达到优异的阻燃效果^[12]。其阻燃机理为:①磷在凝聚相发挥成炭的作用,使材料表面形成炭保护层,隔绝热和气体的交换^[13];②在气相中,磷化合物产生 P·,以此来捕捉 H· 和 OH· 等自由基,使燃烧的连锁反应中断^[14-17]。

目前,DOPO 及其衍生物作为一种新型的含磷阻燃剂受到了广泛的关注^[18]。Wang Xin 等^[19]以 DOPO、对苯醌、POCl₃ 及季戊四醇为主要原料两步法制备出含磷 EP,较多的苯环结构使其在不大量降低 EP 力学性能的条件达到了较高的阻燃性能。LOI 达到了 30.2%。

Gao Liping 等^[20]以新戊二醇和 POCl₃ 为主要原料在一定的反应条件下合成一种含磷阻燃剂 4-[(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯)]苯酚(DODPP),DODPP 进一步与双酚 A 型 EP 反应制得含磷阻燃 EP 半固化物,并与低分子量聚酰胺发生固化,合成含磷 EP,对 EP 体系的阻燃性能进行了研究。结果表明,当体系的磷含量为 2.5% 时,LOI 提高到 30.2%,阻燃性达到了 UL 94 V-0 级。

Wang Xin 等^[21]以 DOPO、对苯二酚、POCl₃、PER 等为主要原料,以 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)为固化剂合成含磷 EP。LOI 和 UL 94 垂直燃烧测试结果表明,当 FTR 的质量分数为 15% 时,LOI 值从纯 EP 的 21.5% 增加到 36.0%,阻燃级别达到了 UL 94 V-0 级。热重分析(TG)的测试结果表明,在较高的温度下,掺入的 PFR 明显提高了残炭率和炭层的热稳定性;与此同时,PFR 的加入可以显著地减少可燃气体,释放的 PO· 可以捕捉 H· 和 OH·,同时诱导形成炭层,因此可以减缓聚合物的降解和燃烧过程。

Gu Junwei 等^[22]以 DOPO、E-51 为原料合成无卤 EP,再以改性的新型酚醛树脂为固化剂、以 2,4,6-三(酚亚甲酰胺)三嗪(MFP)为原料合成 EP/MFP。TG 测试结果表

明:随着含磷量的增加,阻燃剂 DOPO 和 EP/MFP 的热稳定性提高;当含磷量为 3% 时,MEP/EP 初始分解温度超过 325℃,并且 650℃ 时的残炭率为 30.3%,达到了 UL 94 V-0 级;然而,差示扫描量热(DSC)测试结果表明:随着含磷量的增加,玻璃化转变温度、冲击强度、弯曲强度、介电系数等有所下降。

2.2 磷改性固化剂

虽然反应型含磷 EP 克服了添加型阻燃剂与 EP 的界面相容性差、降低 EP 力学性能等缺点,但其制备工艺复杂,成本高,所以又出现了磷改性固化剂,即将含磷基团引入到 EP 固化剂中,以使 EP 的阻燃性能和热稳定性得到提高。

Liu Huan 等^[23]采用苯甲醛、乙二胺和 α -氨基磷酸通过 Mannich 反应生成 [2-[(二乙氧基磷酰基)-苯基-甲基]-氨基]-乙氨基)-苯基-甲基]磷酸二乙酯(PEDA)和 ({2-[2-[(二乙氧基磷酰基)-苯基-甲基]-氨基]-乙基氨基]-乙基氨基)-苯基-甲基]磷酸二乙基(PTTA),然后分别用 PEDA、PTTA 固化 EP。结果表明,EP/PEDA 的 LOI 为 30%,EP/PTTA 的 LOI 为 28.5%,达到了难燃级别。

Tang Qinbo 等^[24]采用原位聚合技术以聚磷酸铵(APP)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)为原料合成了核壳微胶囊 MCAPP,即含磷胺类固化剂,并用傅立叶变换红外光谱(FTIR),X 射线光电子能谱(XPS),扫描电子显微镜(SEM)和水的接触角测试(WCA)等来表征 MCAPP 的结构、形态及性能,并测试了其阻燃性能(包括 LOI,UL 94 测试及锥形量热仪测试),同时对比了 EP/MACPP 与 EP/APP 的热稳定性能及阻燃性能。结果表明,随着 APP 的质量分数从 5% 增加到 15% 时,EP/APP 的 LOI 值从 27% 增加到 36%,但只有在 APP 的质量分数为 15% 时,才达到 UL 94 V-0 级;比起 EP/APP,EP/MCAPP 的阻燃性能优异,当 MCAPP 的质量分数为 6% 时,其 LOI 值为 38.5%,并达到了 UL 94 V-0 级。

Xin Nianxia 等^[25]以 1-苯基-2,2-二甲基-1,3-丙二醇、苯甲醛、异丁醛、三氯化磷等为主要原料合成磷改性固化剂。固化 EP 后,FTIR,¹H NMR 测试结果表明:成功合成了磷改性固化剂;TG 测试分析了阻燃固化物的热性能。研究结果表明,700℃ 时残炭率较高;LOI 及 UV 94 测试结果表明:当 EP 固化物中磷含量为 2.83% 时,阻燃达到了 UL 94 V-0 级别,LOI 为 29.5%,达到了难燃级别。

Liang Bing 等^[26]以 ODOPB 和偏苯三酸酐酰氯(TMAG)为主要原料在一定的反应条件下合成一种新型含磷固化剂 BPAODOPE,并与甲基六氢苯酐(MEHHP)以一定比例反应合成含磷共固化剂。通过 TG,SEM,LOI,UL 94、拉伸强度测试、简支梁冲击测试来分别研究其热稳定性能、成炭

层的形貌、阻燃性能及力学性能等。测试结果表明,随着磷含量的增加,EP的阻燃性能、残炭率增加,但拉伸强度和冲击强度降低;当磷含量为1.75%时,LOI达到29.3%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级,拉伸强度和冲击强度分别为30.78 MPa, 3.53 kJ/m²。

3 磷-硅协同EP阻燃体系

国内外学者研究发现,将磷、硅元素同时引入到EP中,可以明显提高其热稳定性和阻燃性能^[27-28]。一般磷-硅协同阻燃的方法有两种:(1)采用物理方法简单地将含有磷、硅元素的阻燃剂机械共混在EP中;(2)采用化学改性的方法将磷、硅元素的化合物与EP反应,制备出含磷、硅的EP。通常采用的是化学方法合成磷-硅协同阻燃剂,其阻燃机理为:环氧固化物在燃烧过程中,含磷基团首先分解并在聚合物表面生成一层难燃熔融富磷物,这层致密的富磷物会隔绝氧气和热量,从而杜绝材料的进一步燃烧;另一方面,在燃烧过程中,磷-硅杂化物中含有的硅化物较容易迁移至材料的表面形成SiO₂层,进一步保护富磷炭层不被分解,从而提高了材料的热稳定性,达到较好的阻燃效果^[29]。

魏振杰等^[29]以环氧丙基三甲氧基硅烷、磷酸、正硅酸乙酯、甲基三乙氧基硅烷为主要原料,在一定反应条件下合成磷硅杂化物(HSP),再与EP及4,4'-二氨基二苯甲烷进行固化反应制备一种含磷硅的EP固化物,并对其进行LOI测试。研究表明:当HSP的用量占EP的30%时,LOI达到了27.2%,达到了阻燃要求;TG测试结果显示:在700℃时,含磷硅杂化物的EP固化物的残炭率为32%,比起纯EP固化物的残炭率只有19%,其残炭率提高了68.4%。

张卡等^[30]采用聚苯基硅氧烷(PPMS), DOPO与双酚A型EP合成了新型的含磷硅EP(P-Si-EP),并将其与纯EP进行复配制得复合物P-Si-EP/EP。结果表明, P-Si-EP/EP的LOI有所提高,水平火蔓延速率由27.27 mm/min降低到20.13 mm/min,燃烧后,磷会促成炭的形成,硅会生成含-Si-O-键的杂化炭层,隔绝了氧气和热量的传递,从而提高了EP的阻燃性能。

Wang Xin等^[31]以DOPO、对苯醌、双酚A型EP为原料合成含磷EP(PCEP),再以多面体低聚倍半硅氧烷(OVPOSS)对其改性制备含磷硅EP(P-Si-EP);TG, DSC测试结果表明,随着OVPOSS的加入,热释放速率和总热释放速率都在降低,这是由于OVPOSS的存在可以促进炭层的形成,进而阻止材料内部的进一步燃烧,从而达到优异的阻燃效果。

Zhang Wenchao等^[32]以倍半硅氧烷(OPS)、DOPO为主要原料合成磷-硅协同阻燃EP体系,通过TG测试磷-硅阻燃体系的热稳定性和残炭率。测试结果表明,比起单

独使用含磷阻燃体系或含硅阻燃体系,磷-硅协同阻燃体系的残炭率较高;通过锥形量热仪测试阻燃体系的燃烧行为,热释放速率峰值(PHRR)表明:纯EP为855 kW/m², EP/DOPO/OPS为557 kW/m²,总热释放速率表明:纯EP为112 MJ/m², EP/DOPO/OPS为95 MJ/m²,说明改性后的磷-硅阻燃体系确实具有良好的阻燃性能;并且当OPS、DOPO以一定比例复配时,EP/DOPO/OPS的LOI为31.1%,并且达到了UL 94 V-0级,为难燃体系。

4 磷-氮协同阻燃EP阻燃体系

目前研究的磷-氮协同阻燃剂多为两种类型:其一为含磷阻燃化合物与含氮阻燃化合物以一定的比例复配形成添加型阻燃剂,加入EP体系中进行固化,达到优异的阻燃目的;其二为将含磷化合物与含氮化合物通过一定的化学反应制备同时含有磷-氮的阻燃化合物。其阻燃机理为:氮化合物产生的不燃性气体与含磷化合物先分解产生的焦磷酸保护膜通过发泡作用形成泡沫隔热层,使材料变成膨胀体降低了热传导。最后,大部分的磷-氮化合物形成P-N-P, P-O-P, P-C等化学键,形成一种焦炭结构的糊状物留在剩余炭中起到覆盖作用,中断燃烧的连锁反应,从而有力地抑止了材料的燃烧^[33]。

王会娅等^[34]以1,2,3-三羟基苯、POCl₃、新戊二醇为主要原料,以三乙胺为缚酸剂,在一定的实验条件下,合成1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酰基)苯(FR),再与APP按一定比例复配形成膨胀阻燃剂(IFR)。LOI及水平垂直燃烧测试结果表明,在IFR体系中,随着APP含量的增加,EP阻燃材料的LOI逐渐增大;当FR/APP的比例为3:2时,LOI达到最大,为37.6%,阻燃级别:水平为UL 94 H-1级,垂直为UL 94 V-0级;DTG测试结果表明:当FR/APP为3:2时,IFR膨胀体系在600℃时残炭率达到最大,为43.08%,比纯EP在该温度下的残炭率提高约一倍以上,阻燃效果最好。

Li Junqian等^[35]以六氯环三磷腈、4-羟基-苯甲醛、DOPO等为主要原料通过两步法合成P-N协同阻燃剂(中间产物为六-(4-醛基-苯氧基)-环三磷腈(HAP)),并以4,4-二氨基二苯砜(DDS)为固化剂固化EP;通过LOI和UL 94垂直测量结果表明,当HAP-DOPO/DGEBA/DDS热固性树脂中磷含量为1.2%(质量分数)时,其LOI值达到31%,阻燃等级达到UL 94 V-0级,含有六-(磷-羟基-甲基-苯氧基)-环三磷腈(HAP-DOPO)的热固性树脂减少了热量的传递和燃烧过程中的热释放速率。

Liu Huan等^[36]通过两步法合成含磷-氮EP阻燃剂,具体步骤为:六氯环三磷腈与双酚A缩聚形成2,2'-双(4-氧代-戊-氯代三磷腈苯基)丙烷,然后再与缩水甘油缩聚

合成环三磷腈基环氧化合物(PN-EPC),即为磷—氮 EP 阻燃剂。DSC 测试结果表明,PN-EPC 的加入显著地提高了 EP 的 T_g ,结果导致环氧热固性树脂具有良好的热稳定性和较高的成炭率。由于磷—氮的协同作用导致环氧热固性树脂具有良好的难燃性,当 PN-EPC 的质量分数为 20% 时,环氧热固性树脂具有高的 LOI,达到 UL 94 V-0 级别。这是由于磷环的热解产物扮演凝聚相和气相,来促进热固性树脂表面的膨胀型富含炭层的形成,此炭层形成于凝聚相和气相的边界处,可作为一层保护炭层,阻止热量和空气中的氧气传送到热固性树脂内部,从而抑制可燃性气体的产生,作为无卤反应型阻燃剂,PN-EPC 确保了较高的安全性和较好的阻燃性能。

5 结语

随着人们对环境保护的日益重视,无卤阻燃 EP 越来越受到广泛的关注,并且会成为未来阻燃 EP 的发展趋势。虽然添加型含磷阻燃剂操作方便,工艺简单,但其存在的缺陷是:与 EP 基体的相容性差,必须在较多添加量的情况下达到良好的阻燃效果,而大量实验证明:反应型含磷阻燃剂具有较好的阻燃性能,并且环保,但由于大多反应型含磷阻燃剂还处于实验阶段,因此反应型含磷阻燃剂将成为未来的一个发展方向。

参考文献

- [1] Baller J, et al. Polymer, 2009, 50(14):3211–3219.
- [2] Morell M, et al. Polymer 2009, 50(23):5374–5384.
- [3] 邓晶晶,等. 工程塑料应用, 2009, 37(11):54–56.
Deng Jingjing, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):54–56.
- [4] Wang D Y, et al. Polym Degrad Stab, 2005, 87(1):171–176.
- [5] 卢林刚,等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(5):158–160.
Lu Lingang, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 26(5):158–160.
- [6] 陈立民,等. 消防科学与技术, 2011, 30(7):628–630.
Chen Limin, et al. Fire Science and Technology, 2011, 30(7):628–630.
- [7] 尹月,等. 工程塑料应用, 2007, 35(9):76–78.
Yin Yue, et al. Engineering Plastics Application, 2007, 35(9):76–78.
- [8] Chang Yulong, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(8):703–707.
- [9] 王正州,等. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11):86–88.
Wang Zhengzhou, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(11):86–88.
- [10] 韩小勇,等. 中国胶黏剂, 2010, 19(3):55–59.
Han Xiaoyong, et al. China Adhesives, 2010, 19(3):55–59.
- [11] 李清英,等. 化工进展, 2012, 31(8):1751–1755.
Li Qingying, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(8):1751–1755.
- [12] 裴占宇,等. 化工新型材料, 2009, 37(9):30–32.
Pei Zhanyu, et al. New Chemical Materials, 2009, 37(9):30–32.
- [13] 陈晓勇. 合成技术及应用, 2009, 24(4):39–44.
Chen Xiaoyong. Synthetic Technology and Application, 2009, 24(4):39–44.
- [14] Qian Lijun, et al. Polymer, 2011, 52:5486–5493.
- [15] Wang Xin, et al. Progress in Organic Coatings, 2011, 71:72–82.
- [16] Liu Ran, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4):617–624.
- [17] Nie Shibin, et al. Polym Adv Technol 2008, 19(8):1077–1083.
- [18] Wu Chuanshao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(1):41–48.
- [19] Wang Xin, et al. Polymer, 2010, 51(11):2435–2445.
- [20] Gao Liping, et al. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7):1308–1315.
- [21] Wang Xin, et al. Progress in Organic Coatings, 2011, 71(1):72–82.
- [22] Gu Junwei, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(12):1198–1203.
- [23] Liu Huan, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(9):753–758.
- [24] Tang Qinbo, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(16):5640–5647.
- [25] Xin Nianxia, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102:3842–3847.
- [26] Liang Bing, et al. Applied Polymer, 2013, 128(5):2759–2764.
- [27] Yu Dan, et al. Polymer Composites, 2009, 31(2):334–339.
- [28] Lin Ching Hsuan, et al. European Polymer Journal, 2007, 43:725–742.
- [29] 魏振杰,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(1):52–55.
Wei Zhenjie, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(1):52–55.
- [30] 张卡,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(2):49–52.
Zhang Ka, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(2):49–52.
- [31] Wang Xin, et al. Department of Polymer Science and Engineering, 2010, 48(6):693–795.
- [32] Zhang Wenchao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11):2241–2248.
- [33] 牛天力,等. 塑料科技, 2013, 42(4):107–110.
Niu Tianli, et al. Plastics Technology, 2013, 42(4):107–110.
- [34] 王会娅,等. 塑料, 2009, 38(4):73–75.
Wang Huiya, et al. Plastics, 2009, 38(4):73–75.
- [35] Li Junqian, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(6):1118–1124.
- [36] Liu Huan, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013:1–17.