

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.020

磷杂菲三嗪双基化合物阻燃环氧树脂的量效关系^{*}

钱立军,邱勇

(北京工商大学材料科学与工程系,北京 100048)

摘要:将三-(DOPO-羟甲基苯氧基)-三嗪(Trif-DOPO)添加到双酚A缩水甘油醚/4,4'-二氨基二苯砜环氧树脂(EP)体系中,制备了一种无卤阻燃EP,利用差示扫描量热仪、热失重分析仪、极限氧指数(LOI)测定仪、垂直燃烧测试仪、锥形量热仪及吸水性试验测试了无卤阻燃EP的热性能、阻燃性能和吸水性能,研究了Trif-DOPO对EP性能影响的量效关系。结果表明,Trif-DOPO与环氧基体共同构成一个膨胀阻燃体系。与空白试样相比,随着体系磷质量分数从1.0%增至2.0%,阻燃试样的点燃时间、总热释放量、平均有效燃烧热、玻璃化转变温度均与Trif-DOPO的用量呈负相关性;阻燃试样锥量测试残炭的膨胀倍率与Trif-DOPO的用量呈正相关性;而阻燃试样的热释放速率峰值和平均热释放速率虽明显减小,但在研究的范围内受阻燃剂含量的影响不大。此外,随着Trif-DOPO用量的增加,试样的LOI先增大后减小,当体系磷质量分数为1.2%时,试样的阻燃性能最佳,其LOI为36.0%,垂直燃烧性能达到UL94 V-0级。Trif-DOPO的添加还能够一定程度上降低EP的吸水率。

关键词:环氧树脂;阻燃;磷杂菲;三嗪;量效关系

中图分类号: O633.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)06-0088-05

The Dose-Response Relationship of the Compound Based on Phosphaphenanthrene and Triazine Groups in Epoxy Resin

Qian Lijun, Qiu Yong

(Department of Materials Science & Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Trif-DOPO has been used to prepare non-halogen flame retardant epoxy resin composites in diglycidyl ether of bisphenol-A with 4,4'-diamino-diphenyl sulfone as curing agent. The properties of the epoxy resin composites including thermal properties, flame retardancy and water absorbency were detected by DSC, TGA, LOI measurement, UL94 vertical burning test, cone calorimetry and water absorption experiment. According to the results, we investigate the dose-response relationship between Trif-DOPO and the properties of epoxy resin composites. The results indicate that Trif-DOPO and the epoxy resin matrix constitute the intumescent flame-retardant system. With the increase of phosphorus fraction from 1.0% to 2.0% in the composites, compared with control sample, the flame retardant samples' time to ignition (TTI), total heat release (THR), average effective heat of combustion (av-EHC) and glass transition temperature (T_g) are all in negative correlation with the amount of Trif-DOPO while the expansion ratio of cone calorimetry residue is in positive correlation. Although the flame retardant samples' peak heat release rate (pk-HRR) and average heat release rate (av-HRR) both decrease dramatically, within the range of investigation, the loadings of flame retardant have little influence on them. Besides, the limiting oxygen index (LOI) of epoxy resin composites first increases, and then decreases with more Trif-DOPO added. The sample can obtain a LOI value of 36.0% and reach UL94 V-0 rating when the phosphorus fraction reaches 1.2% in the composite. Trif-DOPO can reduce the water-absorption rate of the epoxy resin composites to some extent as well.

Keywords: epoxy resin; flame retardant; phosphaphenanthrene; triazine; dose-response relationship

随着电子电器行业的快速发展,具备优良电绝缘性、耐腐蚀性、粘接性、尺寸稳定性和高强度、高模量等特性的环氧树脂(EP)得到了广泛的应用^[1-2]。为了避免EP的易燃性在使用过程中带来的安全隐患,对EP进行阻燃改性是十分必要的。近年来,人们致力于研究环境友好且阻燃效率高的新型无卤阻燃剂,其中尤以磷系阻燃剂的发展最为显著^[3-4]。

目前,在EP的阻燃改性研究中,既可通过9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)^[5],10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOPB)^[6-7]等反应型阻燃剂或2DOPO-

^{*} 国家自然科学基金项目(51103002)

联系人:钱立军,副教授,硕士生导师,主要从事阻燃材料研究

收稿日期:2013-03-22

2PhOH^[1,7],2DOPO-2NH₂^[8]等含磷固化剂键接到EP上进行阻燃改性,也可采用聚磷酸铵(APP)^[9]、聚苯基磷酸(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷酰杂菲)苯撑酯(PDPPP)^[10]、六-(DOPO-羟甲基苯氧基)-环三磷腈(HAP-DOPO)^[11]、甲基乙基次膦酸铝^[12]等添加型阻燃剂与EP共混的方式制备含磷阻燃EP。虽然上述研究已经取得很大的进展,但对于高效阻燃助剂研究仍然是当前研究工作的重点。

为探索新型磷杂菲三嗪双基化合物在EP体系中的量效关系,笔者将三-(DOPO-羟甲基苯氧基)-三嗪(Trif-DOPO)用于阻燃双酚A缩水甘油醚/4,4'-二氨基二苯砜(DDS)固化体系,并通过对EP试样的热性能、阻燃性能和吸水性能测试,研究了Trif-DOPO对EP性能影响的量效关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

Trif-DOPO:自制;

双酚A缩水甘油醚E-51(DGEBA):南通星辰合成材料有限公司;

DDS:化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZG-6050型,上海森信实验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100型,美国TA公司;

热失重(TG)分析仪:Q5000 IR型,美国TA公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:FTT0080型,英国FTT公司;

垂直燃烧测定仪:英国FTT公司;

锥形量热仪:FTT0007型,英国FTT公司。

1.3 试样制备

先将EP(E-51)加热至185℃,再依次向EP中加入Trif-DOPO和DDS,搅拌至添加物完全溶解。将共混体系置于185℃真空烘箱中抽真空3.5 min,除去体系中的气泡,再趁热将EP浇注到事先预热过的模具中。先将EP置于150℃下预固化3 h,再在180℃下深度固化5 h。EP试样的配方如表1所示。

1.4 性能测试

DSC按GB/T 19466.1-2004测试,升温速率为10℃/min,温度区间为40~250℃;

TGA测试是在N₂下,升温速率为20℃/min,

表1 EP试样的配方

试样编号	E-51用量/g	DDS用量/g	Trif-DOPO用量/g	Trif-DOPO质量分数/%	体系磷质量分数/%
EP1	100	31.6	--	0.0	0.0
EP2	100	31.6	17.5	11.7	1.0
EP3	100	31.6	21.5	14.0	1.2
EP4	100	31.6	28.0	17.5	1.5
EP5	100	31.6	40.2	23.4	2.0

温度区间为50~700℃;

LOI按ASTM D2863-1997测试,试样尺寸为100 mm×6.5 mm×3.2 mm;

垂直燃烧性能按ASTM D3801-2010测试,试样尺寸为125 mm×12.7 mm×3.2 mm;

锥形量热试验按照ISO 5660-1-2002标准进行测试,输出的热量为50 kW/m²,试样的尺寸为:100 mm×100 mm×3.0 mm;

吸水性能按ISO 62-2008标准,将各试样浸入去离子水中,在室温(23℃)下浸泡1 d和23 d后测定。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

图1给出了试样EP1~EP5的DSC曲线,各试样的玻璃化转变温度(T_g)如表2所示。测试结果表明,随着体系磷质量分数从1.0%增至2.0%,试样EP2~EP5的 T_g 缓慢地从170℃降至161℃,比空白试样EP1(T_g 为194℃)下降了24~33℃。通过以前的研究发现,Trif-DOPO在88℃附近会出现一个轻微的玻璃化转变。这个变化是由大体积的磷杂菲基团在一定温度下为分子链段运动提供了自由体积导致的,这在众多含磷杂菲结构的化合物分子中均有出现。正是Trif-DOPO的这种玻璃化转变行为对环氧基体产生了影响,才导致了试样EP2~EP5的 T_g 下降,由此可知,Trif-DOPO的添加会略微地降低EP试样的 T_g 。体系磷质量分数的变化对EP试样 T_g 带来的变化并不明显,Trif-DOPO用量最大的试样EP5(磷用量2.0%, T_g 为161℃)只比用量最小的试样EP2(磷用量1.0%, T_g 为170℃)下降了9℃。这是因为Trif-DOPO中的磷杂菲基团所能提供的自由体积空间有限且助剂的用量变化不大,所以Trif-DOPO用量的变化对EP固化物 T_g 的影响并不显著。尽管添加了Trif-DOPO的EP试样的 T_g 略有下降,但仍保持了较高的 T_g 。

2.2 TG分析

图2给出了试样EP1~EP5的TG曲线,各试

样的初始分解温度 ($T_{d,1\%}$) 和 700℃ 的残炭量如表 2 所示。

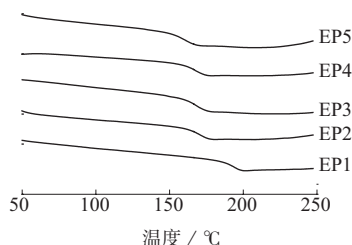


图1 EP 试样的 DSC 曲线

表2 EP 试样的 DSC 和 TG 测试结果

试样编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{d,1\%} / ^\circ\text{C}$	700℃时的残炭率 / %
EP1	194	342	13.5
EP2	170	243	17.7
EP3	169	263	18.6
EP4	167	222	18.5
EP5	161	222	17.7

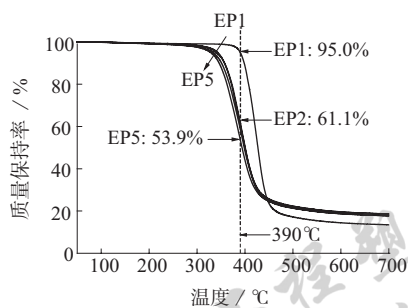


图2 EP 试样的 TG 曲线

测试结果表明,随着体系磷质量分数从 1.0% 增至 2.0%,试样 EP2~EP5 的初始分解温度从 243℃ 逐步降至 222℃,比空白试样 EP1($T_{d,1\%}$ 为 342℃) 下降了 99~120℃。前期研究表明,Trif-DOPO 的初始分解温度较低(约为 200℃),将在固化 EP 之前发生降解,这可能会导致环氧基体发生提前分解。由图 2 可知,在 390℃ 处,空白试样 EP1 的质量保持率为 95.0%,而试样 EP2~EP5 的质量保持率则由 61.1% 逐步降至 53.9%,说明 EP 试样在 390℃ 处的失重率与体系磷质量分数呈正相关性。Trif-DOPO 在 EP 试样中的质量分数为 11.7%~23.4%,即使 Trif-DOPO 完全降解失重也不能弥补阻燃 EP 试样与空白试样之间的失重率差值。这说明试样体系中的 Trif-DOPO 诱导 EP 固化物发生了提前降解,并进一步导致了阻燃试样更快地失重炭化。另外,试样 EP2~EP5 在 700℃ 的残炭率先增加后减少,总体介于 17.7%~18.6% 之间,比空白试样 EP1(残炭率为 13.5%) 高出了约 31%~38%,这说明添加 Trif-DOPO 能够提高 EP 试样的成炭性能,这可能是由 Trif-DOPO 促进环氧基体提前降解和成炭导致的。

此外,随着体系磷质量分数从 1.0% 增至 2.0%,试样 EP2~EP5 在 700℃ 的残炭率之间相差不到 1%,说明添加更多的 Trif-DOPO 并不能给 EP 带来更好的成炭性和阻燃性。这是因为残炭率的增加是 Trif-DOPO 与基体树脂协同作用的结果,因而单方面地增加 Trif-DOPO 的用量不能使 EP 获得更高的残炭率。

2.3 LOI 和垂直燃烧测试

试样 EP1~EP5 的 LOI 和垂直燃烧测试结果如表 3 所示。由表 3 可知,随着体系磷质量分数由 0.0% 增至 1.2%,试样 EP1~EP3 的 LOI 迅速从 22.5% 增至 36.0%,表现出了优异的阻燃效果。而进一步将体系的磷质量分数从 1.2% 增至 2.0%,反而会使试样的 LOI 从 36.0% 降至 30.1%。这是因为在 DGEBA/DDS/Trif-DOPO 体系中,不同的 Trif-DOPO 用量会有不同的 P/N/C-Ar(芳环)比例,而该比例对热固性树脂的阻燃性能具有重要影响。当体系的 P/N/C-Ar 达到最佳比值时,材料的成炭性、阻燃气体释放比例等因素将会得到优化,材料的阻燃性能就会最优^[11]。

由表 3 可知,空白试样 EP1 仅为 UL 94 无级别且伴随有熔滴现象,而当体系磷质量分数达到 1.2% 时,试样 EP3 可达到 UL 94 V-0 级。而对于 DGEBA-DOPO/DDS 体系,当体系磷质量分数达到 1.6% 时,试样才能达到 UL 94 V-0 级^[5]。这说明 Trif-DOPO 不仅能够赋予固化 EP 优异的阻燃性能,而且比单独使用 DOPO 具有更高的阻燃效率。由 TG 测试结果可知,Trif-DOPO 能够提高 EP 试样的成炭速度和成炭率,使试样引燃后能够迅速在表层形成炭层,这既可隔热、隔氧、保护内层树脂,还能防止测试试样在燃烧过程中发生熔滴。

表3 EP 试样的 LOI 和 UL 94 垂直燃烧测试结果

试样编号	LOI / %	UL 94	熔滴
EP1	22.5	无级别	是
EP2	33.9	无级别	否
EP3	36.0	V-0 级	否
EP4	32.6	V-0 级	否
EP5	30.1	V-0 级	否

2.4 锥形量热测试

图 3 给出了试样 EP1~EP5 的热释放速率(HRR)曲线,锥形量热测试的部分数据如表 4 所示。由 HRR 曲线可知,Trif-DOPO 的添加能够显著地降低固化 EP 的 HRR 峰值(pk-HRR),并形成两个 HRR 峰,表现出成炭材料的燃烧特性。从点燃时间

(TTI)可以看出,随着 Trif-DOPO 用量的增加,试样的 TTI 呈现出减小的趋势,这就证实了前面讨论的结果,即 Trif-DOPO 促进了环氧基体的提前分解,而且基体的分解速度随 Trif-DOPO 用量的增加而加快。另外,与空白试样 EP1 相比,试样 EP2~EP5 的 pk-HRR、平均热释放速率(av-HRR)和总热释放量(THR)均有明显下降,即试样 EP2~EP5 的 pk-HRR 降低了约 57.7%~60.7%, av-HRR 降低了约 28.9%~37.1%, THR 降低了约 24.5%~34.8%,这表明 Trif-DOPO 能够显著地抑制 EP 试样的燃烧强度。但随着 Trif-DOPO 用量的持续增加,这种抑制能力增加得并不明显。

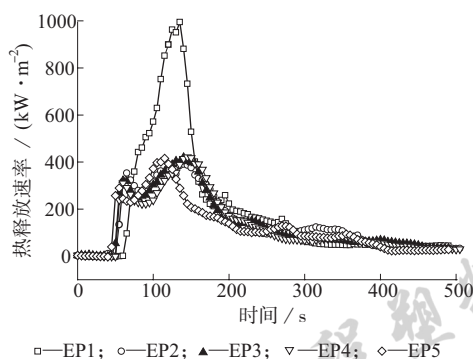


图3 EP试样的HRR曲线

此外,作为可燃性挥发组分燃烧释热的指标,试样 EP2~EP5 的平均有效燃烧热(av-EHC)只比空白试样 EP1 略微下降了 1.0%~4.7%,说明 Trif-DOPO 在促进 EP 裂解成炭的过程中,不会向空气中释放更多的可燃性挥发组分。这是因为 Trif-DOPO 能够促使环氧基体形成致密、完善的炭层,并将可燃性挥发组分封闭在炭层内。

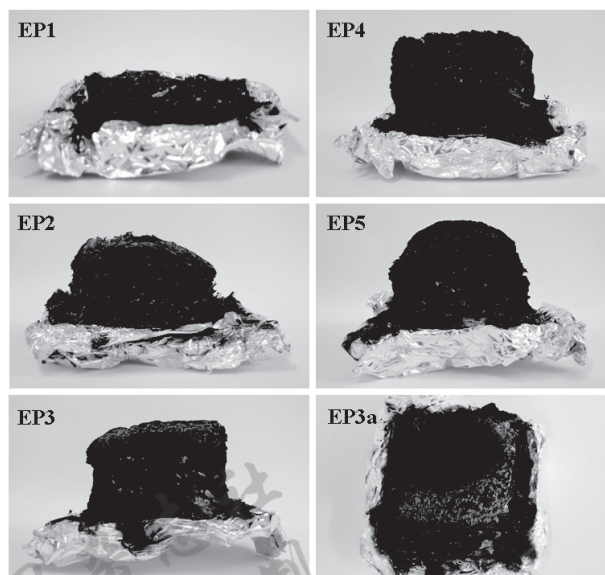
表4 EP试样的锥形量热测试结果

试样 编号	TTI/ s	pk-HRR / (kW·m ⁻²)	av-HRR / (kW·m ⁻²)	av-EHC / (MJ·kg ⁻¹)	THR / (MJ·m ⁻²)
EP1	52	995.0	214.6	19.2	93.3
EP2	48	390.8	143.6	19.0	70.4
EP3	44	420.7	152.6	18.7	67.9
EP4	45	421.2	143.6	18.7	66.1
EP5	38	415.9	135.0	18.3	60.8

2.5 锥形量热测试残炭的宏观形貌

图4给出了试样 EP1~EP5 锥形量热测试残炭的宏观形貌图。由图4可知,空白试样 EP1 的残炭坍塌、破损严重,而且残炭量少,说明基体材料燃烧完全。而试样 EP2~EP5 所得残炭的高度随 Trif-DOPO 用量的增加逐步增大,为试样初始厚度的 22 倍以上,具有明显的膨胀现象。这说明 Trif-DOPO 能够促使 EP 试样在燃烧过程中形成高倍率的膨胀

炭层,再以膨胀炭层阻隔火源、氧气与内层树脂的接触和燃烧热量向内层树脂的传递,即以膨胀型阻燃机制提高 EP 的阻燃性能。



(残炭高度: EP1<0.2 cm; EP2=6.7 cm; EP3=7.1 cm; EP4=7.6 cm; EP5=8.1 cm; EP3a 是 EP3 的俯视图)

图4 锥形量热测试 EP 试样残炭的宏观形貌

试样 EP2~EP5 所得残炭的外表完整、致密,在图4 EP3a 所示的 EP3 所得残炭的上表面只有稀疏的几个小孔。这说明在 Trif-DOPO 的协同下,EP 能够在燃烧过程中形成一种粘稠体,而且粘稠体的强度与燃烧过程中各类气体的释放速度相匹配,既可将各类惰性和可燃性气体密封在体系内,又可通过体系内外的压差使粘稠体膨胀而不致破裂,最终形成膨胀炭层,即 Trif-DOPO 和环氧基体共同构成一个膨胀阻燃体系。

2.6 吸水性测试

EP 试样的吸水性测试结果如表5所示。由表5可见,将各试样在去离子水中浸泡 1 d 和 23 d 后,试样 EP2~EP5 的吸水率均低于空白试样 EP1,即添加 Trif-DOPO 不仅不会增加 EP 试样的吸水率,相反能够在一定程度上降低环氧基体的吸水率。这是由于 Trif-DOPO 虽然具有羟基和醚键等亲水基团,但上述基团处于 Trif-DOPO 大分子内部,难以与水接触,因而不会诱导 EP 吸收更多的水分,与环氧基体裸露在分子表面的羟基相比,其疏水性也就更加明显,这对于阻燃 EP 获得优异的电性能是非常重要的。

3 结论

(1) 随着 Trif-DOPO 用量的增加,EP 试样的

表5 EP试样的吸水性测试结果

试样编号	浸泡1 d后的吸水率	浸泡23 d后的吸水率	%
EP1	0.22	1.36	
EP2	0.18	1.10	
EP3	0.20	1.13	
EP4	0.20	1.22	
EP5	0.18	0.90	

LOI先增大后减小。当体系磷质量分数为1.2%时,EP试样的阻燃性能达到最佳,其LOI为36.0%,垂直燃烧测试达到UL 94 V-0级。

(2)Trif-DOPO与环氧基体共同构成一个膨胀阻燃体系,通过诱导EP提前降解并促进其成炭,使试样在燃烧过程中形成稳定膨胀、表面致密的炭层,而且膨胀炭层的高度与Trif-DOPO的用量呈正相关性。

(3)Trif-DOPO对EP的燃烧行为具有明显的抑制作用,阻燃EP试样的TTI、THR、av-EHC、 T_g 与Trif-DOPO的用量呈负相关性,而pk-HRR和av-HRR虽显著下降,但受Trif-DOPO用量的变化的影响不大。

(4)Trif-DOPO的类玻璃化转变会使EP的 T_g 下降,但Trif-DOPO用量不同的试样间的 T_g 变化较小。此外,Trif-DOPO的添加也能够一定程度上降低EP的吸水率。

参考文献

- [1] 钱立军,叶龙健,韩鑫磊.磷杂菲DOPO及其化合物的制备与性能[M].北京:化学工业出版社,2010:45,54-59.
Qian Lijun, Ye Longjian, Han Xinlei. Properties and preparation of phosphaphenanthrene DOPO and its derivatives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:45, 54-59.
- [2] 黄传军,张以河,付绍云,等.SiO₂/环氧树脂基纳米复合材料的室温和低温力学性能[J].复合材料学报,2004,21(4):77-81.
Huang Chuanjun, Zhang Yihe, Fu Shaoyun, et al. Mechanical properties of epoxy composites filled with SiO₂ nano-particles at room and cryogenic temperatures[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4):77-81.
- [3] Levchik S V, Weil E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. J Fire Sci, 2006, 24(5):345-364.
- [4] 石志想,傅仁利,何兵兵,等.无机填料对环氧模塑料导热和阻燃

性能的影响[J].复合材料学报,2011,28(6):8-13.

- Shi Zhixiang, Fu Renli, He Bingbing, et al. Effect of inorganic fillers on the thermal conductivity and flame retardancy of epoxy molding compounds[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6):8-13.
- [5] Wang Chunshan, Lin Chinghsuan. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(21):3 903-3 909.
- [6] Wang Chunshan, Shieh Jengyueh. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz <c, e> <1, 2> oxaphosphorin-6-yl)1,4-benzenediol[J]. Polymer, 1998, 39(23):5 819-5 826.
- [7] Liu Yingling, Chiu Yiechan, Wu Chuanshao. Preparation of silicon-/phosphorous-containing epoxy resins from the fusion process to bring a synergistic effect on improving the resins' thermal stability and flame retardancy[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87(3):404-411.
- [8] Shree M K, Sudhan E P J, Kumar S A, et al. Development and characterization of novel DOPO based phosphorus tetraglycidyl epoxy nanocomposites for aerospace applications[J]. Prog Org Coat, 2011, 72(3):402-409.
- [9] 吴昆,张卡,沈敏敏,等.环氧树脂/聚磷酸铵复合材料的阻燃性能与热降解行为[J].高分子材料科学与工程,2011,27(9):60-63.
Wu Kun, Zhang Ka, Shen Minmin, et al. Flame retardancy and thermal properties of epoxy composite containing ammonium polyphosphate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(9):60-63.
- [10] 赵国明,常玉龙,杨冰.用于环氧树脂不饱和聚酯的聚合物型磷系阻燃剂[J].热固性树脂,2005,20(4):8-10,20.
Zhao Guoming, Chang Yulong, Yang Bing. Novel phosphorus-containing polymeric flame retardant for epoxy resins and unsaturated polyesters[J]. Thermosetting resin, 2005, 20(4):8-10, 20.
- [11] Qian Lijun, Ye Longjian, Xu Guozhi, et al. The non-halogen flame retardant epoxy resin based on a novel compound with phosphaphenanthrene and cyclotriphosphazene double functional groups[J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96(6):1 118-1 124.
- [12] 刘学清,刘继延,蔡少君,等.甲基乙基次磷酸铝/环氧树脂阻燃复合材料性能[J].复合材料学报,2012,29(4):83-87.
Liu Xueqing, Liu Jiyan, Cai Shaojun, et al. Properties of aluminum methylethyl phosphinate/epoxy resin flame retardant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(4):83-87.

SABIC聚碳酸酯板材首次在巴西应用

沙特基础工业公司(SABIC)创新塑料业务部近日宣布,其LEXAN THERMOCLEAR聚碳酸酯(PC)中空板材率先应用于新建成的巴西格雷米奥竞技场,这种彩色10 mm板材被用于制作棚顶。

据了解,这种板材的浅淡色调和高反射性表面,有助

于减小热量影响并减少对冷却系统的依赖,同时易于处理、切割以及安装,加之面板的轻质特性,可大幅节约运费、降低安装成本。这都将有助于进一步降低格雷米奥竞技场的环境影响。这是在巴西第一次采用该材料,LEXAN THERMOCLEAR板材的设计自由度、能源效率和卓越性能会使该项目获益。(工程塑料网)