

无卤阻燃环氧树脂的研究进展

尹 月¹ 夏 英^{1,2} 蹇锡高²

(1. 大连工业大学化工与材料学院, 大连 116034; 2. 大连理工大学高分子材料系, 大连 116034)

摘要 综述了目前国内外采用添加型阻燃技术和反应型阻燃技术制备无卤阻燃环氧树脂(EP)的研究发展状况;简要介绍了与其有关的阻燃机理、存在的一些问题及相应的解决方法;对一些新的阻燃方法也进行了相应的阐述。

关键词 无卤阻燃 环氧树脂 进展

近年来,环氧树脂(EP)在各种包装材料、涂料、土木、建筑、胶粘剂、电子及航空等领域中获得了广泛的应用。普通EP的氧指数仅为19.8%左右,属于易燃物质,因此如何提高EP的阻燃性能已经引起了国内外研究者的广泛关注。

改善EP阻燃性能最常用的方法分为添加型阻燃技术和反应型阻燃技术两种。目前国内外大都采用添加型阻燃技术。所谓添加型阻燃技术是将阻燃剂以物理形式分散于EP中,从而得到阻燃EP。但是这会影响EP的力学性能等。所用阻燃剂按所含元素可分为含卤、含磷、含硼、含锑及其它金属阻燃剂等。而反应型阻燃体系(也称活性阻燃)中的阻燃元素(如卤素、P、Si、N等)最终都结合到EP的大分子链中,它具有耐迁移、热稳定性与尺寸稳定性好等优点,因而研制与应用具有活性的阻燃剂是阻燃化发展的方向^[1]。无论是添加型阻燃技术还是反应型阻燃技术,卤素都占据着首要位置。

随着科学技术的进步,人们充分意识到卤素阻燃带来的危害,用其处理过的材料受热燃烧时会产生有毒性、腐蚀性气体及大量烟雾而污染环境,造成二次公害^[2],从而制约了其发展。因此寻找卤素阻燃剂的替代品——无卤阻燃剂将成为今后研究发展的重要方向。

1 添加型阻燃 EP 的研究现状

添加型阻燃技术具有工艺简便、原料来源广泛等特点,是目前最常用的EP阻燃方法。目前使用的添加型阻燃剂可分为无机阻燃剂(包括填充剂)、有机阻燃剂。

1.1 添加无机阻燃剂制备的阻燃 EP

通常,制备无卤阻燃EP最常用的无机阻燃剂有金属氧化物(如氢氧化铝、氢氧化镁)、硼化物(如硼酸锌)、无机磷系(主要包括红磷、磷酸盐和聚磷酸铵)等。

(1) 金属氧化物

氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 又称三水合氧化铝(ATH),性能稳定、价廉无毒,具有阻燃和抑烟作用,是用量最大的安全卫生型无机阻燃剂。ATH在热分解方面与EP基复合材料具有阻燃匹配性,能以零级反应失去结晶水,失水后形成的活性氧化铝能提高EP基复合材料的阻燃能力。同时ATH还可增大材料在裂解过程中脱去碳外元素的能力,以及增加在稠环反应条件下失重残留物的量,发挥凝聚相的阻燃作用,

具有较好的阻燃效果^[3]。但是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在使用过程中也存在一些问题,如只有用量很多时才能获得适中的阻燃性;填充量过大必然导致树脂混炼、成型时流动性差,使得材料的加工性能和力学性能降低。为了满足阻燃效果而又不影响材料的其它性能,此类阻燃剂的超细化表面处理技术已成为当今阻燃技术开发的一个热点。

肖卫东等^[4]的研究表明, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在阻燃EP时需添加60份才能使氧指数达到27.6%。他们认为, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 具有促进EP固化物热解时生成难燃的焦炭的能力,能发挥凝聚相的阻燃作用。针对加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 会影响EP流动性的问题,刘新红等^[5]研究发现,填充结晶完整、晶粒较大的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能改进EP的流动性,同时对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行表面改性也可改善 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃EP的流动性。这就为大量添加此种阻燃剂造成加工性能下降的问题提供了解决方案。另外, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果也十分显著。据陈蓉蓉等^[6]报道,在1g EP中加入质量分数20%~60%的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可具有显著的抑烟效果。

(2) 硼化物

硼酸锌阻燃剂是一种新型的性能优异的阻燃剂,具有热稳定性好、粒径细、体积质量小、易分散、无毒等显著特点。硼酸锌在高于300℃时可失去结晶水,能起到吸热、冷却作用。硼酸锌中约有38%的锌以氧化锌或氢氧化锌的形式进入气相对可燃性气体进行稀释,使其燃烧速率降低,进一步提高EP的阻燃性。将硼酸锌与传统阻燃剂复配使用能显著提高其阻燃、抑烟性能。硼酸锌的粒度分布对材料的力学性能、应用性能和外观有较大影响。由于阻燃作用的发挥由化学反应支配,而等量的阻燃剂的粒径愈小、比表面积愈大,阻燃效果就愈好^[7]。熊联明等^[8]研究发现,将硼酸锌与微胶囊化红磷复配使用具有非常好的抑烟效果,并能很好的抑制材料的融滴现象。

(3) 无机磷系

无机磷系阻燃剂主要包括红磷、磷酸盐和聚磷酸铵等,是极为常用的几种添加型阻燃剂。红磷是一种性能优良的阻燃剂,具有高效、抑烟、低毒的阻燃效果,但易吸潮、氧化,

粉尘易爆炸,因此其使用受到很大限制。为了解决上述缺点,使红磷微胶囊化是最有效的方法^[9-10]。将红磷加入 EP 中主要以凝聚相机理发挥作用^[11],肖卫东等认为,红磷的加入量应综合考虑其可燃性与阻燃性以求最佳;当加入 8~9 份红磷时,极限氧指数值最高;当加入 12 份时阻燃效果大为下降,这是红磷的可燃性造成的。

磷酸铵和多聚磷酸铵及其相应的膨胀型阻燃剂是目前添加型磷系阻燃剂中比较活跃的研究领域^[12]。长链聚磷酸铵中 P-N 阻燃元素含量高,热稳定性好,它近乎中性,能与其它物质配合使用。

1.2 添加有机阻燃剂制备的阻燃 EP

有机阻燃剂主要有有机磷系阻燃剂和膨胀型阻燃剂。

(1) 有机磷系阻燃剂

有机磷系阻燃剂是近年来发展较快的一种高性能阻燃剂。有机磷系阻燃剂以凝聚相阻燃机理阻燃。一般认为,它在固相和液相中均能发挥阻燃作用。当燃烧时有机磷化合物先生成磷酸的非燃性液态膜,然后磷酸脱水生成偏磷酸,进而聚合成聚偏磷酸。在此过程中,不仅磷酸生成的液膜具有覆盖作用,而且聚偏磷酸是强酸和强脱水剂,可使 EP 脱水而炭化。这种炭膜能隔绝空气,从而使有机磷化合物发挥更好的阻燃作用^[13]。将磷酸酯加入 EP 中,可使 EP 在燃烧条件下转化为难燃的焦炭,避免或减少可燃性气体的产生,抑制或减少燃烧反应。在众多的含磷阻燃剂中,磷酸三苯酯的阻燃效果最为突出^[14-16]。大多数磷酸酯为液体,耐热性差,挥发性大、相容性不理想,在燃烧时有滴落物产生。为了避免上述缺点,研究开发一些高分子缩聚型磷酸酯成为未来磷酸酯系阻燃剂的发展方向之一^[17]。

(2) 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂一般由酸源、炭源和气源三部分组成。因具有抑烟、低毒、易自熄等优点而得到很大的发展。含膨胀型阻燃剂的聚合物在发生热氧降解时,即在材料表面形成致密的多孔膨胀泡沫层,它既可阻止聚合物内层的进一步降解及可燃物向表面的迁移,又可阻止热源向聚合物的传递并隔绝氧源,从而能有效地防止火焰的蔓延和传播^[18]。将含磷组分引入 EP 骨架结构可提高 EP 的热稳定性和阻燃性。

连旦军等^[19]将双环笼状磷酸酯(PEPA)用于阻燃双酚 A 缩水甘油醚型 EP(DGEBA),得到了分子骨架中含有 PEPA 的结构单元。该体系的热稳定性及膨胀成炭性能良好,对 EP 燃烧和火焰蔓延具有有效的抑制作用,且 PEPA 对 DGEBA 有固化、阻燃、抑烟三重作用。此外,含新戊二醇结构的环状磷酸酯分子内也含有丰富的炭源和较高的磷含量(酸源的潜在体)^[20],用于阻燃 E-44 EP 时可使其阻燃性能显著提高。未来膨胀型阻燃剂的发展趋势为:进一步提高热稳定性,满足聚合物高温加工成型的需要,目前在 EP 中也得到了广泛的应用。

2 反应型阻燃 EP 的研究现状

EP 的活性阻燃方法主要是制备阻燃 EP 和阻燃添加剂

等。

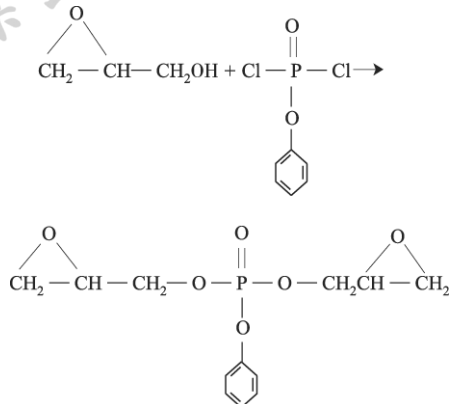
2.1 阻燃 EP

阻燃 EP 也称本质阻燃 EP,是将阻燃元素引入到 EP 分子链中使其具有阻燃性,如含磷 EP、含氮 EP、含硅 EP 等。

C. S. Wang 等^[21]以阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料合成了 9-氧化-10-氧-磷杂菲对苯二酚二缩水甘油醚,再分别用线形酚醛(PF)、二氨基二苯基砒(DDS)、双氰二胺(DICY)对其进行固化。通过热重(TG)分析发现,9-氧化-10-氧-磷杂菲对苯二酚二缩水甘油醚的固化物相比于双酚 A 型 EP 固化物有较低的热失重率和较高的成炭率。当磷的质量分数为 1.03% 时,阻燃性能可达到 UL94 V-0 级。

C. H. Lin 等^[22]用 DOPO 与不同的二元酸和酚反应合成了一些类 DOPO 化合物。这些化合物易与 DGEBA 反应得到高级 EP,其固化物的阻燃性能大为提高,当磷的质量分数为 0.18% 时,其阻燃性能可达到 UL 94 V-1 级;当磷的质量分数为 1.11% 时,其阻燃性能可达到 UL 94 V-0 级。采用苯酚三聚氰胺固化后,由于氮、磷的协同效应,固化物的阻燃性能大幅提高,耐热性也有所提高。

此外,还可采用含阻燃元素的单体直接制备阻燃 EP。含磷 EP 可按下式合成^[23]:

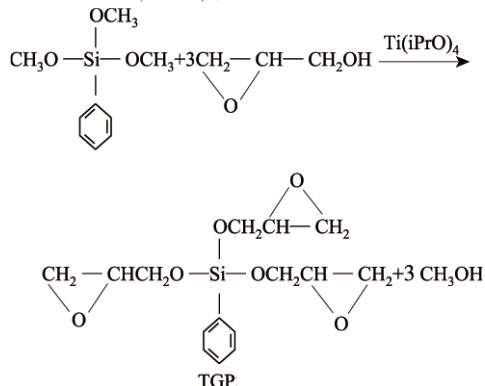


万红梅等^[24]以苯酚、二甲苯甲醛树脂和三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯为原料,经两步反应合成了一种新型含氮阻燃 EP。采用凝胶渗透色谱(GPC)法检测反应过程和转化率,用红外光谱(IR)和核磁共振(H-NMR)法表征了该树脂的结构。由于 EP 中含有氮成分,因此具有阻燃作用。这为广大研究者提供了一个需要深入研究的方向。

C. S. Wu 等^[25]系统考察了含硅 EP 的阻燃特性。他们将双酚 A 型 EP(BE188)或邻甲酚醛型 EP(CNE200)分别与二苯基硅二醇(DPSD)或三苯基硅醇(TPSO)进行反应制备了新型含硅 EP。通过控制 EP 与含硅组分的摩尔比,可以制备不同硅含量的含硅 EP。通过系统研究固化后 EP 的热稳定性与阻燃性发现,引入硅基团后,含硅 EP 的热性能和阻燃性能均有所提高。当与含磷或含氮固化剂固化后,该 EP 的氧指数会进一步提高。他们还采用 BE188 EP 与 DPSD 按 2:4 物质的量之比进行反应制备了含硅 EP。当以 DICY 固

化时, 其固化物的氧指数为 23%; 当以含磷固化剂双(氨基苯基)苯氧磷(BAPPO)固化后, 固化物的氧指数增加到 29.15%。这种阻燃特性的提高主要归于 Si-P 的协同作用。这种新型含硅 EP 有望在微电子封装中得到应用。

W. J. Wang 等^[26]合成了新型含硅反应型 EP 单体三缩水甘油基苯基硅烷(TGPS), 其反应式为:



他们系统考察了由不同比例的 TGPS、双酚 A 型 EP (EPON828) 及固化剂二氨基二苯甲烷(DDM)共混体系的结构与阻燃性的关系^[15]。经研究发现, 共混体系的玻璃化转变温度(T_g)随着 TGPS 比例的增加而下降。通过 TG 分析表明, TGPS/EPON828/DDM 体系的热分解是分阶段进行的。无论在空气中还是在氮气中, 第一阶段的热分解温度与失重最快时的温度均随着 TGPS 比例的减小而增大, 但在第二阶段, 失重最快时的温度随着 TGPS 比例的增大而增大。这主要是由于第二阶段发生了成炭反应, C、Si 残余物的形成起到了隔热作用, 从而增强了含硅 EP 体系的阻燃性。

2.2 阻燃添加剂

常见的阻燃性 EP 助剂有含磷、含氮类固化剂等。Wang Xiaodong 等^[27]用氯化磷酰衍生物(DCP 和 DDCP)及不同分子质量的聚醚胺或芳胺合成了一系列 DCP、DDCP 类固化剂。用其固化 EP 后得到了含磷 EP 体系。各种含磷的胺类固化剂与 EP 固化后的磷质量分数为 2.50%~4.70%, 由 TG 分析可知, 此类含磷 EP 的热解温度较低, 但高温时的产炭量提高, 从而增强了阻燃效果。同时, 聚醚胺与含磷单体的引入使得 EP 的柔韧性及耐热性提高。

J. Y. Shieh 等^[28]利用邻苯基苯酚与磷酰氯反应制得了含磷化合物(ODC), 并用 ODC 与 PF 树脂合成了新型的含磷阻燃固化剂。用该固化剂固化的 EP 体系, 由于其内部含有 ODC 的规整结构和含磷侧基, 使得其比无环含磷固化剂固化的 EP 具有更高的阻燃性能、更高的 T_g 及热稳定性。由此固化剂固化的甲酚甲醛型 EP 的磷质量分数达到 1.21%, 此时其阻燃性能可达到 UL 94V-0 级; 当磷质量分数为 1.72% 时, T_g 为 178℃, 在空气中, 401℃ 时仅有 10% 的失重率, 其氧指数可达 35%。

闵玉勤等^[29]合成了一种含氮固化剂——2,4,6-三(羟苯基)亚甲基胺-均三(MFP) 和两种结构不同的含磷 EP。用 MFP 对两种含磷 EP 进行固化制得了新型无卤阻燃

的 EP。用差示扫描量热(DSC)法测定了固化物的 T_g , 并采用 TG 表征了其热性能, 经垂直燃烧试验表征了其阻燃性能。结果表明, 所得含磷氮的无卤阻燃 EP 具有较高的 T_g , 优良的热稳定性, 初始分解温度高达 300℃ 以上, 在 850℃ 下的残炭率在 2% 以上; 阻燃性能均达到 UL 94V-0 级。

Liu Yingling 等^[30]将合成的 4-(N-马来酰亚胺苯基)缩水甘油醚型 EP 分别用 DDM 和 DICY 及亚磷酸二乙酯(DEP)固化得到了交联网络结构。在 N_2 气氛中, 失重 5% 的温度达 355℃, 完全分解温度高达 2 287℃, 800℃ 残炭率达到 60.38%; 在空气中, 失重 5% 的温度达 348℃, 完全分解温度达 669℃, 800℃ 残炭率达 11.01%; 氧指数最高可达 48%。

3 结语

随着人们对环境保护的日益重视, 阻燃 EP 固化物的开发已趋于向无卤化、新技术化、多功能化和系统化发展。目前主要采用添加法和反应法来实现 EP 的阻燃。添加法虽然操作简便、成本低廉, 但需要大量添加才能达到理想的阻燃效果, 且会使固化物的性能降低。而反应型阻燃剂阻燃 EP 大多仍处于实验室研发阶段, 但由于它们具有一系列优点, 可以同时满足阻燃及环保两方面的要求, 是一个值得注意的发展方向。

参考文献

- [1] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 76-86.
- [2] 尹国强, 等. 合成树脂及塑料, 2004, 21(6): 67-69.
- [3] 柳学义, 等. 化工进展, 2006, 25(2): 218-222.
- [4] 肖卫东, 等. 应用化学, 2001, 17(4): 397-400.
- [5] 刘新红, 等. 铝镁通讯, 2001(1): 17-19.
- [6] 陈蓉蓉, 等. 塑料工业, 2006, 34(6): 37-39.
- [7] 何琼, 等. IM&P 化工矿物与加工, 2006(1): 33-36.
- [8] 熊联明, 等. 塑料工业, 2003, 31(7): 49-51.
- [9] Laoutid F, et al. Polym Degrad and Stab, 2003, 82(2): 357-363.
- [10] 舒万良, 等. 中国塑料, 2002, 16(1): 12-14.
- [11] 赵丽芬. 塑料加工, 2004, 39(1): 7-9.
- [12] Riva A, et al. Polym Degrad and Stab, 2003, 82(2): 341-346.
- [13] 王永强. 阻燃材料及应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 18-21.
- [14] Wang C S, et al. Epoxy resin rendered flame retardant by reaction with 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phos-phaphenanthrene-10-oxide: US, 6291627[P]. 2001-09-18
- [15] Mauerer O. Polym Degrad and Stab, 2005, 88: 70-73.
- [16] Toldy A, et al. Polym Degrad and Stab, 2003, 82(2): 317-323.
- [17] 杨海洋, 等. 塑料工业, 2005, 34(6): 69-72.
- [18] 汪存东, 等. 应用化工, 2003, 32(4): 16-19.
- [19] 连旦军, 等. 阻燃材料与技术, 2002, 2: 5-10.
- [20] 杨兴钰, 等. 化学通报, 2003, 4: 277-280.
- [21] Wang C S, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 73(3): 353-361.
- [22] Lin C H, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78(1): 228-235.
- [23] 曾黎明. 塑料科技. 2001(1): 17-18.

- [24] 万红梅,等. 浙江大学学报:理科版, 2004, 31(6): 646-651.
- [25] Wu C S, et al. Polymer, 2002, 43: 4277-4284.
- [26] Wang W J, et al. Polymer, 2000, 41: 6113-6122.
- [27] Wang Xiaodong, et al. European Polymer Journal, 2004, 40(2):

385-395.

- [28] Shieh J Y, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78(9): 1636-1644.
- [29] 闵玉勤,等. 浙江大学学报:理学版, 2006, 33(4): 430-435.
- [30] Liu Yingling, et al. Polymer, 2003, 44: 64-65.

PROGRESS IN RESEARCH OF HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT EPOXY RESIN

Yin Yue¹, Xia Ying^{1,2}, Jian Xigao²

(1. College of Chemical Engineering and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

ABSTRACT The current progress in the research of preparing halogen-free flame retardant epoxy resin with adding flame retardant technology and reacting flame retardant technology at home and abroad was summarized. The flame retardant mechanism, existing problems and solutions were introduced briefly. Some novel flame retardant methods were described.

KEYWORDS halogen-free flame retardant, epoxy resin, progress

超长单壁碳纳米管阵列研究取得突破性进展

硅基底上的平行超长单壁碳纳米管阵列因有望在大规模集成电路中应用而备受关注,但是目前的制备方法还存在许多问题,由于不能大批量制备大规模的高质量样品而严重制约了其性质和应用研究。近日,北大化学学院李彦教授课题组在数年来有关单壁碳纳米管表面生长研究的基础上,通过对生长机制的深入分析,提出创新性思路,在高质量平行超长单壁碳纳米管阵列的制备方面取得了突破性进展。

课题组发现人们一直认为对单壁碳纳米管生长不利的金属铜在适当条件下实际上是高效的催化剂。由于铜与硅基底的相互作用远弱于传统的催化剂,因此使用铜催化更利

于平行超长单壁碳纳米管阵列的生长,不仅可以显著提高阵列中纳米管的密度,更可以获得高度平行的超长直管。由于避免了铁磁性催化剂的使用,该方法得到的样品更适宜于单壁碳纳米管本征磁学性质的研究。

人们一般认为大流量、快速升温的条件适合于生长超长平行单壁碳纳米管阵列,而通过对纳米管生长过程流体力学性质的分析,他们提出了超低气流量更有利超长管生长的观点,发展了一种高效、可控、经济的制备方法,首次在硅基底上获得了数厘米尺寸的均匀的大规模平行超长单壁碳纳米管阵列,并提出了批量生产的技术路线。他们还对生长机制进行了深入研究。

(中聚网)

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购:

<http://www.epa1973.com>