

新材料与新技术

磷氮阻燃剂 PDAB-DOPO 的制备及阻燃环氧树脂
复合材料性能研究

王志国 梁 兵* 刘徐越

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 以对苯二胺、9,10-2H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、四氯化碳为原料制备磷氮阻燃剂 6,6'-(1,4-亚苯基双(氮烷二基)双(6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷苯-6-氧化物)(PDAB-DOPO)。利用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪对 PDAB-DOPO 结构进行了表征并将其用于阻燃环氧树脂;通过热失重分析对 PDAB-DOPO 及环氧树脂复合材料的热性能进行了表征,通过极限氧指数(LOI)和 UL94 测试对环氧树脂复合材料阻燃性能进行了表征,通过扫描电子显微镜对环氧树脂复合材料残炭形貌进行了分析。结果表明:当体系中磷质量分数为 1.65%时,800℃时环氧树脂复合材料残炭量提高到 18.9%,环氧树脂复合材料体系的 LOI 为 27.3%,通过 UL 94 V-0 级测试。扫描电子显微镜分析表明,PDAB-DOPO 的加入使得环氧树脂体系残炭表面形貌发生明显变化,PDAB-DOPO 对环氧树脂具有良好的阻燃效果。

关键词 环氧树脂,阻燃,磷氮阻燃剂,复合材料,热性能

Preparation of phosphorus-nitrogen PDAB-DOPO and
its flame retardant epoxy resin

Wang Zhiguo Liang Bing Liu Xuyue

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142)

Abstract The phosphorus-nitrogen flame retardant 6,6'-(*p*-phenylenediamine-1,4-diyl) bis (6H-dibenzo [c,e] [1,2] oxophosphate-6-oxide) (PDAB-DOPO) was synthesized using *p*-phenylenediamine, 9, 10-2H-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and carbon tetrachloride as raw materials. The structure was characterized using FT-IR and ¹H-NMR, and the flame retard epoxy resin (EP) was prepared using PDAB-DOPO as flame retardant. The thermal properties of PDAB-DOPO and cured products were investigated by TGA, flame retardant properties was characterized by limit oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL 94), and the residual carbon morphology was investigated by SEM. TGA results indicated that when the phosphorus content reached 1.65% in the EP system, the carbon residue rate can reached 18.9% at 800℃. LOI reached 27.3%, UL 94 passed V-0 level. And SEM results revealed that the addition of PDAB-DOPO can obviously improve the carbon residue morphology after combustion, and PDAB-DOPO can enhance the flame retardant properties of epoxy resin.

Key words epoxy resin, flame retard, phosphorus nitrogen flame retardant, composite, thermal property

环氧树脂(EP)具有优异的物理机械性能、电气性能、粘结性、热稳定性和良好的可加工性,广泛应用于涂料、粘合剂、结构复合材料及电子电器设备

等^[1-3]。通常情况下,EP 的极限氧指数(LOI)约为 20%,极易燃烧,影响了其在某些领域的应用,阻燃剂的加入则能够提高 EP 的阻燃性能,从而扩大了

基金项目:国家国际科技合作与交流专项资助项目(2013DFA51200);辽宁省科学技术计划项目(2015304002)

作者简介:王志国(1992-),男,硕士,主要从事阻燃聚合物研究工作。

联系人:梁兵(1968-),男,教授,主要从事阻燃聚合物研究工作。

其应用范围。随着绿色环保要求越来越高,无卤、低毒、低烟或无烟的新型阻燃剂成为近年来的研究热点,含磷、氮、硅元素的系列阻燃剂相继出现^[4-7],其中含有 9,10-2H-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)结构的磷氮阻燃剂得到广泛研究,并取得了良好的应用效果。Wirasaputra 等^[8]合成了 DOPO-三嗪基酸酐 EP 固化剂,结果表明:当体系中磷含量为 1.5%(wt,质量分数,下同)时,阻燃 EP 的 LOI 为 32.7%,能够通过 UL94 V-0 测试,表现出良好的阻燃性能。Min 等^[9]合成了含有 DOPO 结构的低聚物聚 6-(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷-6-基)苯基)苯基磷酸酯(POBPP),将其用于阻燃 EP。结果表明:加入体系总质量 10%的 POBPP 可使环氧阻燃体系的 LOI 由 20.0%上升到 24.8%,并通过 UL94 V-0 测试,表现出良好的阻燃性能。Wang 等^[10]合成了一种含有 DOPO 结构的三嗪聚合物 6,6'-(1,4-亚苯基双((3-(1H-1,2,4-三唑)基)氨基)亚甲基))双(二苯并[c,e][1,2]氧杂磷-6-氧化物)(DTA),并用于阻燃 EP。结果显示:当体系中磷含量为 0.34%时,阻燃 EP 的 LOI 可达 34.8%,能够通过 UL94 V-0 测试,显示出优良的阻燃性能。上述研究表明,含有 DOPO 结构的磷氮阻燃剂能够有效提高 EP 的阻燃性能,制备新的磷氮阻燃剂仍旧是当今阻燃领域的研究热点。

本研究通过 Atherton-Todd 反应,利用 P—H 键的活性与四氯化碳(CCl₄)反应生成 P—Cl 键,使 P—Cl 键与对苯二胺进行反应,制备了含 DOPO 结构的磷酰胺阻燃剂,将其用于阻燃 EP。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二胺、三乙胺、氯仿、CCl₄,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;DOPO(质量分数 98%),武汉远成共创科技有限公司;间苯二胺(PDA)、4,4'-二氨基苯基甲烷(DDM),均为分析纯,成都西亚化工股份有限公司;EP(E-51),广州市秉盈化工有限公司。

500MHz 核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, Bruker Tm AVANCE III HD 型),德国 Bruker 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-470 型),美国 Thermo 公司;综合热分析仪(TGA, STA449C 型),德国 NETZSCH 仪器制造有限公司;垂直燃烧测定仪(CZF-3 型),江宁分析仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, S-3400N 型),日本 Hitachi 公司。

1.2 阻燃剂 6,6'-(1,4-亚苯基双(氮烷二基)双(6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷苯-6-氧化物)的合成

通过 Atherton-Todd 反应制备阻燃剂 6,6'-(1,4-亚苯基双(氮烷二基)双(6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷苯-6-氧化物)(PDAB-DOPO),反应条件如下:在装有回流冷凝装置的三口瓶中加入 45.4g DOPO(0.21mol)、10.8g 对苯二胺(0.10mol)、200mL 氯仿、23.4g 三乙胺(0.23mol),搅拌使其溶解,冰浴条件下将 CCl₄ 缓慢滴加到混合液中,滴加过程中使体系温度低于 15℃,滴加完毕后(约 1.5h)将温度升至室温,室温下反应 12h,然后过滤,用蒸馏水将滤饼洗涤 3 次,用氯仿洗涤 3 次,于 80℃真空干燥 12h,得到 40.2g PDAB-DOPO,产率为 74.9%^[11-13]。

1.3 阻燃 EP 复合材料的制备

以 PDA、DDM 作为混合固化剂(二者质量比为 6:4),将 PDAB-DOPO 与 E-51 于 80℃搅拌均匀,待温度降至 30~40℃后,将固化剂 PDA-DDM 混合液加入混合物中搅拌均匀,注入到提前预热的聚四氟乙烯模具中,于 80℃固化 2h,150℃固化 3h,自然冷却至室温,脱模后对样品进行打磨,保证样品尺寸一致,得到阻燃 EP 复合材料。制备阻燃复合材料的原料用量见表 1。磷质量分数计算方法如下:

$$\omega(\text{P})\% = [\text{PDAB-DOPO 质量} / \text{体系总质量}] \times 11.55\% \times 100\% \quad (1)$$

式中,11.55%为 PDAB-DOPO 结构中磷的质量分数;PDAB-DOPO 质量及体系总质量的单位均为 g。

表 1 制备阻燃 EP 复合材料的原料用量

样品	E-51/g	PDA/g	DDM/g	PDAB-DOPO/g	$\omega(\text{P})/\%$
纯 EP	100	12	8	0	0
EP1	100	12	8	10	0.89
EP2	100	12	8	15	1.28
EP3	100	12	8	20	1.65

1.4 测试条件

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品结构进行表征,KBr 压片法。核磁共振氢谱分析以氘代二甲亚砜(DMSO-*d*₆)为溶剂。热失重测试条件:N₂ 气氛、流速 20mL/min、样品质量 10mg、温度 50~800℃、升温速率 10℃/min;按照 ASTM D2863 测试样品 LOI,样品尺寸 130mm×6.5mm×3.0mm。UL94 垂直燃烧测试按照 ASTM D3801—2010 进行,样品尺寸 120mm×13mm×3mm。采用扫描电

子显微镜对样品燃烧后残炭的表面形貌进行分析。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 PDAB-DOPO 结构表征

阻燃剂 PDAB-DOPO 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。从图可知: 3157cm^{-1} 为 N—H 伸缩振动吸收峰; $3095, 2945\text{cm}^{-1}$ 为苯环上 H 的伸缩振动峰; $1512, 1477, 1392\text{cm}^{-1}$ 为芳香环上的 C=C 伸缩振动吸收峰; $1279, 978\text{cm}^{-1}$ 为 P—N 振动吸收峰; $1204, 913\text{cm}^{-1}$ 为 P—O—C 的伸缩振动吸收峰; 1118cm^{-1} 为 P=O 伸缩振动吸收峰; 752cm^{-1} 为 P—C 伸缩振动峰。

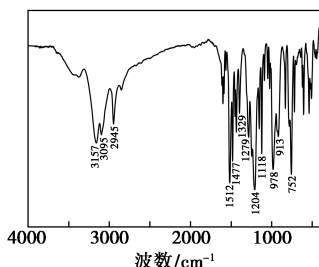


图 1 阻燃剂 PDAB-DOPO 的 FT-IR 谱图

图 2 为阻燃剂 PDAB-DOPO 的 ^1H -NMR 谱图。 ^1H -NMR 的积分面积为: $8.38(\text{d}, J = 9.3\text{Hz}, 2\text{H})$, $8.17 \sim 8.26(\text{m}, 4\text{H})$, $7.66 \sim 7.80(\text{m}, 4\text{H})$, $7.53(\text{td}, J = 7.5, 2.9\text{Hz}, 2\text{H})$, $7.44(\text{s}, 1\text{H})$, $7.40 \sim 7.48(\text{m}, 1\text{H})$, $7.24 \sim 7.36(\text{m}, 4\text{H})$, $6.71(\text{d}, J = 0.9\text{Hz}, 4\text{H})$, H 的总数与 PDAB-DOPO 完全相同, 其中源于 PDA 苯环上的 H 的化学位移为 6.71 , 源于 DOPO 苯环的 H 主要集中在 $7.24 \sim 7.80$, 为 $\text{H}_a \sim \text{H}_f$ 的化学位移, $8.17 \sim 8.26$ 为 H_1 及 H_3 的化学位移, 8.38 为 H_4 的化学位移。FT-IR 和 ^1H -NMR 分析说明成功制备出 PDAB-DOPO。

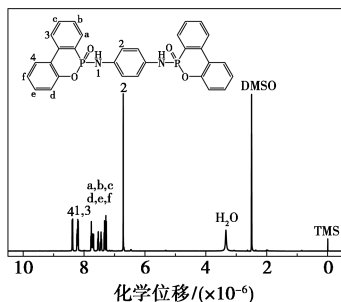


图 2 阻燃剂 PDAB-DOPO 的 ^1H -NMR 谱图
(TMS 为内标物四甲基硅烷)

2.2 阻燃剂 PDAB-DOPO 及阻燃 EP 复合材料热性能分析

图 3 为阻燃剂 PDAB-DOPO 与阻燃 EP 复合材

料的热失重-热失重速率(TG-DTG)曲线。从图 3(a)可以看出,在 365°C 之前 PDAB-DOPO 的热失重大于纯 EP, PDAB-DOPO 的分解先于 EP, 出现了较为明显的两步分解, 初始分解温度为 336.9°C 。从 DTG 曲线[见图 3(b)]可以看到 280°C 之前出现了一个较小的失重速率峰, 之后变为零, 温度继续升高后出现了第 2 个失重速率峰, 这一现象同样在 TG 曲线中可以看到。PDAB-DOPO 首先开始分解, 失重量增加, 之后趋于平缓, 温度高于 365°C 之后开始出现明显变化, 其最大热失重速率出现在 490.7°C 。从图 3(a)可以看出, 纯 EP 的初始分解温度为 363.7°C , 当加入阻燃剂 PDAB-DOPO 后, 阻燃 EP 体系初始分解温度降低, EP1 初始分解温度为 330.2°C , EP2 为 316.0°C , EP3 为 315°C , 说明含磷阻燃剂的加入是复合材料分解温度降低的主要原因。初步分析认为, 在 PDAB-DOPO 的第一步分解过程中形成了具有催化作用的含磷化合物, 导致阻燃 EP 体系的初始分解温度降低, 这一作用虽然使得阻燃 EP 体系的初始分解温度降低, 但却使体系在某一温度 (EP1 为 427.5°C , EP2、EP3 约为 420.7°C) 之后的残炭量高于纯 EP, 这一结果与使用其他磷氮系阻燃剂结果一致^[14-16]。

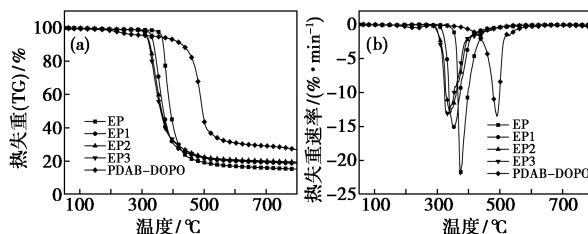


图 3 PDAB-DOPO 及阻燃 EP 复合材料 TG-DTG 曲线图
[(a)TG 曲线; (b)DTG 曲线]

样品的热分析数据如表 2 所示。由表 2 可知: 在相同测试条件下, 纯 EP 在 800°C 的残炭量为 15.3% (wt, 质量分数, 下同); 随着阻燃剂 PDAB-DOPO 的加入, 阻燃 EP 的残炭量明显增加, 当体系

表 2 样品的热分析数据

样品	$\omega(\text{P})/\%$	分解温度/ $^\circ\text{C}$			$w(\text{残炭量})/\%$	
		$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	T_{max}	600°C	800°C
PDAB-DOPO	11.55	336.9	428.5	490.7	31.0	26.8
纯 EP	0	363.7	368.8	373.9	17.0	15.3
EP1	0.89	330.2	337.9	353.7	20.1	18.8
EP2	1.28	316.0	325.9	338.5	20.9	19.5
EP3	1.65	315.0	323.2	333.6	20.3	18.9

注: $T_{5\%}$ 为初始分解温度; $T_{10\%}$ 为热失重为 10% 时的温度; T_{max} 为最大热失重速率所对应的温度。

磷含量为 1.28% 时,残炭量为 19.5%,继续增大阻燃剂用量,体系的残炭量反而降低。这说明阻燃剂虽然可以提高 EP 的成炭能力,但是有一个极限值,当超过极限值后体系中 EP 的成炭量不再增加,反而略有下降^[17-19]。

2.3 LOI 及 UL94 测试

阻燃 EP 复合材料的 LOI 及 UL94 测试结果如表 3 所示。由表 3 可知,阻燃剂 PDAB-DOPO 能够明显提高 EP 体系的阻燃性能,当样品中磷含量达到 1.65% 时,阻燃体系 LOI 为 27.3%,UL94 能够通过 V-0 测试,表现出良好的阻燃性能。

表 3 阻燃 EP 体系 LOI 及 UL94 测试结果

样品	$\omega(\text{P})/\%$	LOI	UL94 测试
纯 EP	0	20.5	燃烧
EP1	0.89	23.0	V-1
EP2	1.28	25.5	V-1
EP3	1.65	27.3	V-0

2.4 SEM 分析

图 4 为纯 EP 及阻燃 EP 燃烧后残炭表面形貌的 SEM 图。从图可以看出:与纯 EP 相比,阻燃剂 PDAB-DOPO 的加入使得 EP 固化物的残炭表面形貌发生了较大的变化;纯 EP 具有较为平坦的残炭表面,而加入阻燃剂之后,EP 固化物的残炭表面形成了许多沟壑;随着阻燃剂用量的增加,对 EP 固化物残炭表面形貌的影响随之增大。SEM 分析结果表明:阻燃剂 PDAB-DOPO 使阻燃 EP 固化物的残炭表面形貌发生了较大的变化,这一变化对提高阻燃性能具有一定作用。

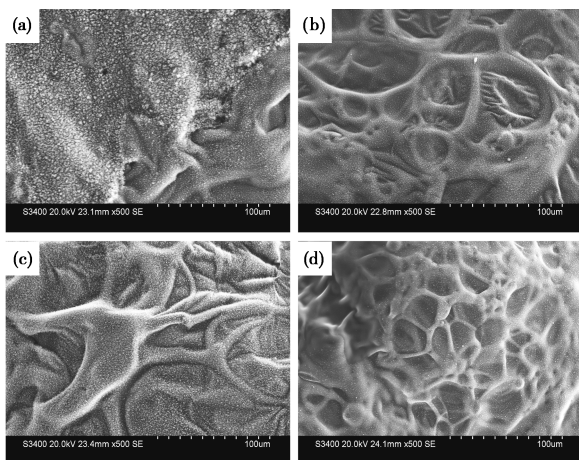


图 4 纯 EP 及阻燃 EP 固化物残炭表面形貌 SEM 图

[(a)纯 EP;(b)EP1;(c)EP2;(d)EP3]

2.5 阻燃机理

磷氮阻燃剂 PDAB-DOPO 阻燃机理如下:随着

温度的上升,PDAB-DOPO 分解产生对 EP 具有催化脱水成炭的结构,如聚磷酸、偏磷酸等,使得 EP 脱水成炭的温度降低。随着 PDAB-DOPO 用量的增加,产生的具有催化作用的物质增加,使得 EP 初始分解温度进一步降低,产生的残炭能够阻止环氧基体内部与外部的热量和物质交换,从而起到凝聚相阻燃机理;阻燃剂 PDAB-DOPO 及环氧基体的分解会释放不可燃性气体及含磷自由基,能够降低火焰区氧气及可燃性自由基的浓度,从而发挥气相阻燃作用。

3 结论

(1)采用傅里叶变换红外光谱仪与核磁共振氢谱仪对 PDAB-DOPO 结构进行了表征,结果表明成功制备出 PDAB-DOPO。

(2)采用热失重分析仪对 PDAB-DOPO 及阻燃 EP 的热性能进行了分析。结果表明:PDAB-DOPO 具有较高的分解温度,可以降低 EP 复合材料的初始分解温度,其 800℃ 的残炭量明显高于纯 EP 的残炭量。

(3)当 PDAB-DOPO 用量为 20g,体系磷含量为 1.65% 时,阻燃 EP 的 LOI 达到 27.3%,通过 UL94 V-0 测试,表现出良好的阻燃性能。

(4)通过扫描电子显微镜对阻燃 EP 燃烧后残炭的表面形貌进行观察,发现与纯 EP 相比,阻燃剂 PDAB-DOPO 的加入能够明显地改变残炭的表面形貌。

参考文献

- [1] Jiao C M, Dong J, Zhang C J, et al. Synthesis and properties of a phosphate ester as curing agent in an epoxy resin system [J]. Iran Polym J, 2014, 23(8): 591-598.
- [2] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H, et al. Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid [J]. Sci China Chem, 2014, 57(3): 379-388.
- [3] Liang B, Wang G, Hong X D, et al. Synthesis and properties of a new halogen-free flame-retardant epoxy resin curing agent [J]. High Perform Polym, 2016, 28(1): 110-118.
- [4] 韩明轩, 许苗军, 李斌. 新型含磷阻燃剂 DOPO-PPO 的合成及其阻燃性能 [J]. 合成化学, 2016, 24(2): 98-101.
- [5] 彭淑萍, 陶纯初, 卢鑫, 等. 新型含氮阻燃剂的合成与阻燃性能初探 [J]. 塑料工业, 2008, 36(5): 67-69.
- [6] 单佳丽, 宋荣君, 李斌. 一种新型含硅阻燃剂的制备及在聚碳酸酯中的应用研究 [J]. 塑料科技, 2016, 44(4): 90-94.

(下转第 75 页)