

3 种 4-甲氧基二氯化磷酸苯酯衍生聚合物型 阻燃剂的合成及其对环氧树脂改性探究

申慧滢 苟佳 付海 尹晓刚 龚维 班大明*

(贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)

摘要 以 4-甲氧基苯酚和三氯氧磷为原料合成 4-甲氧基二氯化磷酸苯酯(MOPO),再将其分别与 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOBP)、4,4-二羟基联苯和双酚 A(BPA)聚合得到 4-甲氧基苯基(4-甲基-3-(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷-6-基)苯基)甲基膦酸酯(MODOP)、4-甲氧基苯基(4'-甲基-[1,1'-联苯基]-4-基)甲基膦酸酯(MOBOP)和 4-甲氧基苯基(4-(2-(对甲苯基)丙-2-基)苯基)甲基膦酸酯(MOPOP)这 3 种阻燃剂。将这 3 种阻燃剂用于环氧树脂(EP)改性研究,对其极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)和热学性能进行比较研究。结果表明:MODOP 阻燃体系对 EP 阻燃效果最为明显,添加量达到 10%时,阻燃改性 EP 的 LOI 值达到 24.4%,垂直燃烧等级达到 UL-94 V-0 级。从环保、经济的角度来说,MODOP 阻燃剂是 3 种新型阻燃剂中阻燃效果最好的。

关键词 磷系阻燃剂,10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物,4,4-二羟基联苯,双酚 A

Synthesis of three of MOPO derived polymeric flame retardant and its application in EP

Shen Huiying Gou Jia Fu Hai Yin Xiaogang Gong Wei Ban Daming

(College of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001)

Abstract 4-Methoxydichlorophosphoric acid phenyl ester (MOPO) were firstly synthesized from 4-methoxyphenol and phosphorus oxychloride. Combining with 10-hydro-9-oxa-10-phospha-phenanthrene-10-oxide (ODOBP), 4,4-dihydroxybiphenyl and bisphenol A (BPA), 4-methoxyphenyl (4-Methyl-3-(6-oxo-6H-dibenzo[c,e][1,2] oxaphosphino-6-yl) phenyl) methyl-phosphonate (MODOP), 4-methoxy Phenylphenyl (4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methylphosphonate (MOBOP) and 4-methoxyphenyl (4-(2-(p-toluene) were prepared. By blending in epoxy resin (EP), a series of flame retarded EP (FR-EP) were made. The limited oxygen index (LOI), vertical combustion (UL-94) and thermal properties of these samples were investigated by appropriate instrument. The results shown that MODOP had the most obvious flame retardant effect in EP. When the added amount reached 10%, the LOI value of FR-EP reached 24.4%, and the vertical burning grade reached UL-94 V-0. From the perspective of environmental protection and economy, MODOP had the best flame retardant effect among the three new flame retardants.

Key words phosphorus flame retardant, ODOBP, 4,4-dihydroxybiphenyl, bisphenol A

环氧树脂(EP)因其具有高抗拉强度和模量,对基材具有附着力高、耐化学性和耐腐蚀性良好、尺寸稳定性和电性能优异的特点而广泛用作电子和电气工业中的先进基质树脂^[1-5]。然而,传统的环氧树脂可燃性强的特点,限制了它的应用范围。因此,如何提高环氧树脂阻燃性的研究已引起越来越多的关注。传统上,含卤素化合物已被广泛用于改善环氧

树脂的阻燃性。但由于阻燃机理的环境原因,含有卤化物的阻燃剂在遇热时,会生成有害物质,弃置在环境中难以降解等缺点,含卤阻燃剂的应用受到限制。开发和应用无卤阻燃剂对解决卤系阻燃剂的环境问题显得更加重要^[6]。传统的磷系阻燃剂多为黏稠液体,不利于生产、运输和加工。本研究从阻燃剂结构出发,设计合成了一系列聚合物型阻燃剂以改

基金项目:国家自然科学基金(51763005);贵州省科技厅项目(黔科合人才[2017]5726-31)

作者简介:申慧滢(1994-),女,硕士研究生,主要从事阻燃材料研究。

联系人:班大明。

善传统磷系阻燃剂的缺点并得到了良好的结果^[7]。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂(EP,E-44,工业级),蓝星化工新材料股份有限公司;间苯二胺(m-PDA,分析级),天津光复精细化工研究所;10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(ODOPB),广东惠州盛世达科技有限公司;4,4-二羟基联苯(工业纯),武汉远成共创科技有限公司;双酚A(BPA,分析纯),成都市科龙化工试剂厂;三氯氧磷、4-甲氧基苯酚,均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司。以上试剂在使用前均未做进一步纯化。

1.2 阻燃剂的制备

1.2.1 4-甲氧基二氯化磷酸苯酯(MOPO)的合成

将三氯氧磷(4.52g)在80℃的油浴锅内搅拌加热,之后在0.5h内逐滴加入4-甲氧基苯酚(2.48g),再加入氯化钙(0.09g)反应0.5h,继续升温到95℃反应2h^[8-9]。随后使用减压蒸馏的办法将过量的三氯氧磷抽出,得到淡黄色液体产物(4-甲氧基二氯化磷酸苯酯),产率83%。

1.2.2 阻燃剂的制备

以MODOP为例:将MOPO倒入特制的三颈瓶中,加入1:1(摩尔比)的ODOPB,再加入1:100(摩尔比)的 AlCl_3 后放到搅拌器里搅拌,通入氮气;油浴锅升温到60℃反应0.5h,90℃反应1h,140℃反应1h,最后在200℃反应0.5h;冷却至室温,取出白色固体,用粉碎机粉碎即得到阻燃剂^[10]。用同样的方法分别与4,4-二羟基联苯、BPA反应得到阻燃剂。

1.3 EP样条的制备

先将EP加热融化,按阻燃剂总质量的5%、10%、15%、20%依次添加,搅拌均匀之后,放入90℃真空烘箱抽去气泡,随后加入适当的间苯二胺固化剂(m-PDA),继续搅拌均匀。当固化剂全部溶于EP时,注入自制特定的聚四氟乙烯模具内。放入烘箱先80℃固化2h,再升温100℃固化2h,最后再升温120℃固化2h。最后得到经过改性的浅棕色EP。

1.4 结构和性能测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS5型,赛默飞世尔公司)进行红外测试,KBr压片;极限氧指数(LOI)测试采用智能氧指数测定仪(JF-5型,南京市江宁区分析仪器厂),按ASTMD-2863

进行,样品尺寸为120mm×6.5mm×3.2mm;UL-94测试采用垂直燃烧测定仪(CZF-6型,南京市江宁区分析仪器厂),按ASTM D3801标准进行,样品尺寸为120mm×13mm×3.2mm;采用热重分析仪(TG/DTG, STA 409 PC/PG型,德国NETZSCH公司)进行热性能分析,氮气气氛,气体流速为60 mL/min,氧化铝坩埚,加热速率20℃/min,从20℃升温至700℃。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图1为中间体MOPO、阻燃剂MODOP、MOBOP和MOPOP的FT-IR谱图。由图可见,四者都在3066 cm^{-1} 处存在苯环上的C—H伸缩振动峰,1590 cm^{-1} 和1503 cm^{-1} 处为苯环骨架振动的特征吸收峰,831 cm^{-1} 、755 cm^{-1} 和714 cm^{-1} 处出现苯环上C—H弯曲振动。MOPO在1254 cm^{-1} 和1030 cm^{-1} 处出现C—O—C特征吸收峰。MODOP在1178 cm^{-1} 、1117 cm^{-1} 和967 cm^{-1} 处出现P=O和P—O—C的特征吸收峰。MOBOP在1609 cm^{-1} 和1504 cm^{-1} 处出现苯环骨架振动的吸收峰。MOPOP在1385 cm^{-1} 和1363 cm^{-1} 处出现—CH₃的弯曲振动吸收峰。

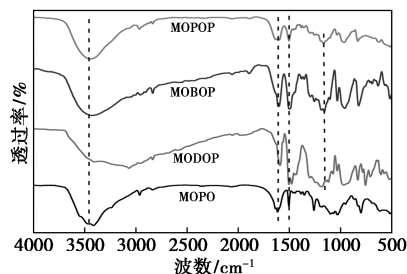


图1 MOPO(a)、MODOP(b)、MOBOP(c)和MOPOP(d)的FT-IR谱图

2.2 阻燃性能分析

表1为MOPOP、MOBOP和MOPOP体系配方和UL-94结果。通过LOI和UL-94的数据比较发现,MODOP较其他两种阻燃剂的效果要好很多,其次是MOPOP,最后是MOBOP。从表1得知,纯EP的氧指数值为19.8%,在加入5%MODOP阻燃剂时,LOI值为23.3%,但它的垂直燃烧无等级。当MODOP添加量到10%时,LOI值为24.4%,垂直燃烧达到V-0等级。但是当MODOP的添加量进一步增加时,LOI值却下降,垂直燃烧等级仍保持在V-0等级。当MODOP添加量在10%时,LOI增加最大效果最好。纯EP与MODOP最大LOI

相差 4.6%。EP 阻燃改性对 LOI 的影响见图 2。由图可见,加入 5% MOBOP 阻燃剂时,阻燃效果并不明显;而加入 10% MOBOP 阻燃剂后效果才有起色,LOI 值为 20.9%,它的 LOI 值增加最大,达到 1.1%。纯 EP 与 MOBOP 阻燃剂最大 LOI 值相差 1.9%,垂直燃烧全是无等级。添加 5% MOPOP 时就有阻燃的效果,LOI 值达到 20.1%,垂直燃烧无等级。添加到 20% MOPOP 时,LOI 值达到 21.5%,垂直燃烧等级为 V-1。但 LOI 值增加最大的是 MOPOP 添加量为 10% 时,它与纯 EP 相差 0.9%。整体上看,MOBOP、MOPOP 阻燃剂的添加,改性 EP 的 LOI 值呈上升趋势,但阻燃效果不佳。甚至添加量达到 20% 时,MOBOP、MOPOP 改性 EP 的 LOI 值分别才上升 8.96%、7.90%。当 MODOP 阻燃剂添加量较大时,改性 EP 的 LOI 值有所下降,但是 5% MODOP 改性 EP 的 LOI 值就达到 23.3%,相比纯 EP 上升了 15.02%,10% MODOP 改性 EP 的 LOI 值达到 24.4%,相比纯

表 1 MOPOP、MOBOP 和 MODOP 体系配方和 UL-94 结果

样品	EP/ %	m-PDA/ %	MODOP/ %	MOBOP/ %	MOPOP/ %	UL-94
EP-0%	91	9	0.00	0.00	0.00	N. R.
EP ₁ -5%	86	9	5.00	0.00	0.00	N. R.
EP ₂ -5%	86	9	0.00	5.00	0.00	N. R.
EP ₃ -5%	86	9	0.00	0.00	5.00	N. R.
EP ₁ -10%	81	9	10.00	0.00	0.00	V-0
EP ₂ -10%	81	9	0.00	10.00	0.00	N. R.
EP ₃ -10%	81	9	0.00	0.00	10.00	N. R.
EP ₁ -15%	76	9	15.00	0.00	0.00	V-0
EP ₂ -15%	76	9	0.00	15.00	0.00	N. R.
EP ₃ -15%	76	9	0.00	0.00	15.00	V-1
EP ₁ -20%	71	9	20.00	0.00	0.00	V-0
EP ₂ -20%	71	9	0.00	20.00	0.00	N. R.
EP ₃ -20%	71	9	0.00	0.00	20.00	V-1

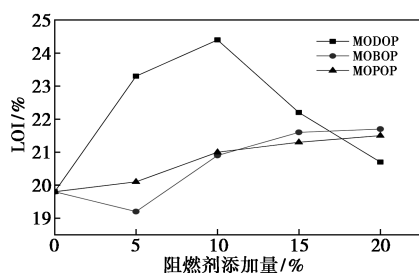


图 2 EP 阻燃改性对 LOI 的影响

EP 上升 18.18%,垂直燃烧就已经能达到了 V-0 级别。所以,通过阻燃性能的分析,在经济、环保的前提下,3 种阻燃剂中 MODOP 的效果较好。

2.3 TG/DTG 分析

为了探究不同比例 MODOP、MOBOP 和 MOPOP 这 3 种新聚合阻燃剂对纯 EP 改性的热稳定性,将改性后的测试样条样品置于氮气气氛中进行 TG/DTG 对比分析,结果见图 3,相关数据见表 2,其中起始分解温度($T_{5\%}$)定义为质量损失 5% 时的温度, $T_{\max}$ 定义为最大质量损失率下的温度和 700℃ 下的残炭量等。由图 3 和表 2 可见,纯 EP 的初始分解温度为 358℃,最大损失率 $T_{\max}$ 为 406℃;在 700℃ 时,纯 EP 的残炭量为 16.5%^[11]。从图 3 可知,纯 EP 的 TG 曲线只有 1 个失重阶段,集中在 350~450℃ 范围内,纯阻燃剂的 TG 曲线均是向左移动的(即低温方向),集中在 300~550℃;但所有经过阻燃剂改性的 TG 曲线是向右移动的(即高温方向),集中在 300~400℃ 范围内,那是因为 MODOP、MOBOP 和 MOPOP 这 3 种阻燃剂的分子键能较弱,热稳定性不高导致。例如,纯 MODOP 阻燃剂的最大损失速率的温度为 524℃,700℃ 时的残炭量为 33.0%。纯 MOBOP 阻燃剂的有两个损失温度,分别为 354℃ 和 517.5℃,700℃ 时的残炭量为 46.6%。纯 MOPOP 阻燃剂也有两个最大损失温度 361℃ 和 508℃,700℃ 时的残炭量为 50.1%。5% MODOP、5% MOBOP 和 5% MOPOP 这 3 种阻燃剂的初始分解温度大概都在 320℃ 左右,最大损失速率的温度也大概在 360℃ 左右;5% 比例的阻燃剂比纯 EP 提前约 40℃ 分解;700℃ 时,5% 阻燃剂的残炭量均比纯 EP 高,其中 MOPOP 最为明显,约高 8.8%。说明 3 种同比例(5%)的阻燃剂,只有 MOPOP 的加入,使纯 EP 的残炭量明显提高,进一步说明 MOPOP 分子内的 P—O—C 键和 P—O 键不稳定断裂,使得在低温状态下有较大的损失率。10% MODOP、10% MOBOP 和 10% MOPOP 这 3 种阻燃剂的初始分解温度较纯 EP 的初始分解温度提前约 50℃ 左右;700℃ 的残炭量均有提高,约 7.5% 左右,但不如 5% MOPOP 的残炭量效果好。而 15% MODOP、15% MOBOP 和 15% MOPOP 这 3 种阻燃剂的初始分解温度均低于 300℃;700℃ 时,15% MODOP 阻燃剂的残炭量达到 28.2%,比纯 EP 的残炭量高出 11.7%,说明 15% MODOP 大大提高 EP 的膨胀炭层的热稳定性,残炭量也是随之增多的。这是因为 P—O—C 键断裂、分解成磷酸

及偏磷酸然后在酸源的作用下发生脱水成炭。越多阻燃剂的加入,分解出的酸源就越多,成炭量就越高。从表2得出,经过改性的EP的起始分解温度和残炭量均有所提前,说明加入不同比例以及不同阻燃剂均会对纯EP有更显著的催化效果。从图3得出,改性后EP的TG曲线较纯EP往左移,说明随着阻燃剂的加入促进了体系的炭化。

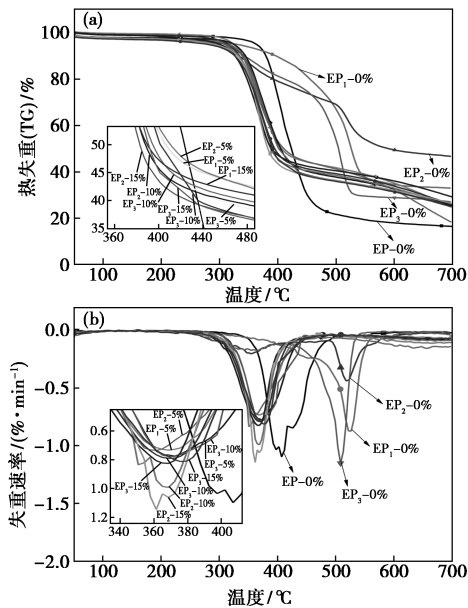


图3 EP、MODOP、MOBOP和MOPOP的TG(a)和DTG(b)曲线图(插图为局部放大图)

表2 EP、MODOP、MOBOP和MOPOP的热重数据

编号	样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{700}/\%$
1	EP-0%	358	377	421	406	16.5
2	EP ₁ -0%	328	396	525	524	33.0
3	EP ₂ -0%	289	331	590	517	46.6
4	EP ₃ -0%	308	342	504	508	50.1
5	EP ₁ -5%	317	337	403	369	23.8
6	EP ₂ -5%	316	338	410	359	18.0
7	EP ₃ -5%	323	343	404	363	25.3
8	EP ₁ -10%	306	330	390	371	24.9
9	EP ₂ -10%	296	332	387	369	24.7
10	EP ₃ -10%	310	340	401	362	24.9
11	EP ₁ -15%	285	322	386	367	28.2
12	EP ₂ -15%	289	330	382	361	26.3
13	EP ₃ -15%	277	325	390	369	24.8

表2中13个样品在700℃时的残炭量见图4。由图可见,3种阻燃剂的残炭量都较高,然而经过阻燃剂改性过后EP的残炭量降低了。总体来说,与

纯EP相比,MODOP-EP的残炭量较其他阻燃剂是增加的,说明MODOP促使EP成炭效果最好。成炭率越高,阻燃剂效果就越好。

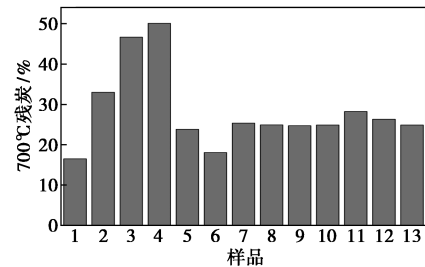


图4 700℃时1—13样品的残炭量柱状图

3 结论

合成了一种含磷阻燃中间体,将其与常用的阻燃单元结构缩聚成MODOP、MOBOP和MOPOP等3种聚合物。在相同的实验条件下测试它们的LOI和UL-94以及进行TG/DTG分析。实验结果发现,MODOP的阻燃效果最好,而MOPOP其次。当三者阻燃剂添加量为10%时,阻燃效果最为明显。通过对3种阻燃剂的TG/DTG分析,发现随着阻燃剂的加入可使材料燃烧时形成更多的耐热性能较好的炭层,尤其是5% MOPOP和15% MODOP这两种比例的阻燃剂,相对于其他改性EP具有更明显的效果。TG/DTG研究结果表明,在本实验探讨的范围内,残炭量越高对材料的阻燃性能更具积极意义。

参考文献

- [1] Wang D, Zhou K, Yang W, et al. Surface modification of graphene with layered molybdenum disulfide and their synergistic reinforcement on reducing fire Hazards of epoxy resins[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(50): 17882-17890.
- [2] Perez R M, Sandler J K W, Altstädt V, et al. Novel phosphorus-modified polysulfone as a combined flame retardant and toughness modifier for epoxy resins[J]. Polymer, 2007, 48(3): 778-790.
- [3] Schartel 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, 2010, 104(4): 2260-2269.
- [4] Kandola B K, Biswas B, Price D, et al. Studies on the effect of different levels of toughener and flame retardants on thermal stability of epoxy resin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95(2): 144-152.

(下转第200页)