

文章编号: 1674-2869(2019)02-0142-04

# 新型阻燃环氧固化剂的性能

张 灿, 卓 念, 彭永利\*

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘 要:** 以 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10 氧化物(DOPO)和 *N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA)为主要原料, 合成固化剂 10-(4-羟基-3-(羟甲基)氨基-3-氧代丙基)-9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-NMA)。再将制得的阻燃固化剂 DOPO-NMA 与 E-51 环氧树脂固化后得到环氧树脂 E-51 体系, 并对其阻燃性能、热稳定性和力学性能进行研究。研究结果表明, 固化体系的拉伸、弯曲及冲击强度随树脂体系中磷质量分数的增加呈下降趋势, 而其阻燃等级、极限氧指数和 700 °C 下残炭率随树脂体系中磷质量分数的增加逐渐增加。

**关键词:** 环氧树脂; DOPO-NMA; 阻燃性能; 热分析

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.02.008

## Properties of Novel Flame Retardant Epoxy Curing Agent

ZHANG Can, ZHUO Nian, PENG Yongli\*

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** Using 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10 oxide (DOPO) and *N*-methylol acrylamide (NMA) as the main raw materials, we synthesized the curing agent 10-(4-hydroxy-3-(hydroxymethyl) amino-3-oxopropyl)-9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10 oxide(DOPO-NMA). The flame retardant curing agent DOPO-NMA and E-51 epoxy resin were then cured to obtain epoxy resin E-51 system, and its flame retardancy, thermal stability and mechanical properties were studied. The results show that the tensile, bending and impact strength of the cured system decrease, while the flame retardancy rating, limiting oxygen index and char yield at 700 °C increase with the increase of phosphorus mass fraction in the resin system.

**Keywords:** epoxy resin; DOPO-NMA; flame retardant property; thermal analysis

环氧树脂(epoxy resin, EP)从 1933 年首次合成至今,已经广泛应用于社会的各行各业,是一类重要的热固性树脂<sup>[1-4]</sup>。EP 固化物具有优良的机械性能、加工性能、黏接性能和电绝缘性能,同时其在固化过程中挥发性低,不生成小分子,使其收缩性低,从而使它在涂料、复合材料、航空航天及汽车领域广泛应用<sup>[5]</sup>。但是由于 EP 的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)只有 19.8%, 很容易引发火灾,使其不能满足许多应用的要求,甚至带来潜在的危险,于是满足 EP 阻燃性能、热稳定性和

机械性能提高要求的阻燃剂势在必行<sup>[6-7]</sup>。现阶段,卤素阻燃剂因其对物理机械性能和电气性能影响小、阻燃效率高、性价比适中、可回收循环使用而风靡全球。但卤系阻燃剂在燃烧中会产生腐蚀性和有毒气体,威胁到人类的生命健康<sup>[8]</sup>。

国内外研究学者已对 EP 材料展开了大量无卤阻燃改性的研究,并取得了一定的研究成果。开发环境友好的无卤阻燃剂,实现 EP 材料的无卤阻燃改性是今后的发展方向。9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10 氧化物(9, 10-dihydro-9-oxa-10-

收稿日期: 2018-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(21376182)

作者简介: 张 灿, 硕士研究生。E-mail: 619739657@qq.com

\*通讯作者: 彭永利, 博士, 教授。E-mail: 13114351136@163.com

引文格式: 张灿, 卓念, 彭永利. 新型阻燃环氧固化剂的性能[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(2): 142-145.

phosphaphenanthrene-10 oxide, DOPO)是新型反应型阻燃中间体,其结构中含有P—H键,对羰基、烯烃、席夫碱和环氧基团等极具反应活性,可与其反应生成许多衍生物<sup>[9-16]</sup>。因DOPO衍生物结构中含有联苯刚性结构,与磷酸酯型阻燃剂相比,对EP的耐热性和力学性能影响更小,同时具有次磷酸酯型结构,使其稳定性优异,耐水解性好。本文利用DOPO结构中活泼P—H键,与*N*-羟甲基丙烯酰胺(*N*-methylol acrylamide, NMA)中烯烃双键进行亲核加成反应,制备DOPO型EP固化剂DOPO-NMA,并利用其制备磷质量分数不同的EP体系,然后进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

DOPO(化学纯,山东名山化工公司);NMA(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);EP(E-51,工业级,无锡树脂厂);双氰胺(dicyandiamide, DICY)(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚[tris(dimethylaminomethyl)phenol,

DMP-30)](分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)仪(Perkin Elmer公司);热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)仪(TAS-100型,台湾斯特仪器有限公司);极限氧指数仪(FTT0080型,英国 Fire Testing Technology Limited公司);水平垂直燃烧仪(PX-03-001型,英国 Fire Testing Technology Limited公司);万能材料试验机(Z020型,华辉检测仪器有限公司);冲击试验机(万测集团有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 DOPO-NMA 的制备 向装有温度计、冷凝回流、磁力搅拌的三口烧瓶中加0.1 mol DOPO、0.11 mol NMA 和溶剂四氢呋喃(THF)20 mL,加热并搅拌使其完全溶解,控制温度在50 ℃,在N<sub>2</sub>的氛围下反应6 h。冷却至室温后除去沉淀物,旋转蒸发除去溶剂,再通过乙酸乙酯和去离子水萃取除去未反应的反应物,然后旋转蒸发除去乙酸乙酯,最后真空干燥得到白色粉末状固体。合成路线如图1所示。

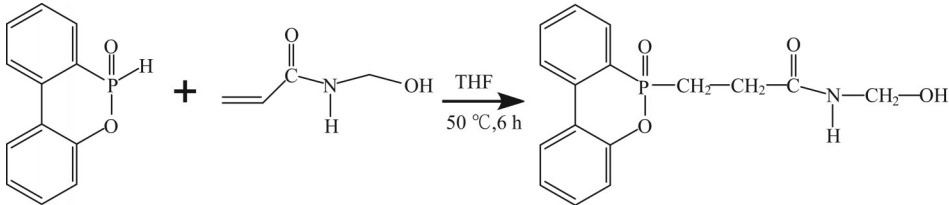


图1 DOPO-NMA的合成反应式  
Fig. 1 Synthesis equation of DOPO-NMA

1.2.2 DOPO-NMA 固化 EP 的制备 将EP、DOPO-NMA、DMP-30和DICY按表1中的配比混合均匀,慢慢注入准备好的模具中制得样条,将样条放入60 ℃烘箱中预固化2 h,再将温度升高到120 ℃固化2 h,最后在165 ℃下后固化2 h。固化完后冷却一段时间得到DOPO-NMA固化EP材料。

表1 不同磷质量分数树脂体系的配比

Tab. 1 Recipes of different phosphorus mass fraction in resin systems

<i>w</i> (P) / %	EP 用量 / g	DOPO-NMA 用量 / g	DICY 用量 / g	DMP-30 用量 / g
0	100	0	10.7	2.2
0.9	100	11.4	10.3	2.4
1.8	100	25.2	9.4	2.7
2.5	100	38.2	8.5	2.9

1.3 性能测试及表征

FT-IR 表征:采用溴化钾压片法,扫描范围在400~4 000 cm<sup>-1</sup>之间。  
热稳定性:采用TG分析测试仪,氮气流速为40 mL/min,升温速率为10 ℃/min,升温范围为50~

700 ℃。  
LOI 按 GB/T 2406—2009 测试,氧气、氮气流速为10 L/min,试样尺寸为130 mm×5 mm×3 mm。  
UL94 等级按照 ANSI/UL94—2009 标准进行测试,试样尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。  
拉伸性能测试参照 GB/T2567—2008,拉伸速度5 mm/min。  
弯曲试验测试参照 GB/T2567—2008,加载速度2 mm/min,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。  
冲击强度测试参照 GB/T2570—1995,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 表征

图2为DOPO-NMA的FT-IR图谱,3 410 cm<sup>-1</sup>为N—H键的伸缩振动峰,1 659 cm<sup>-1</sup>归属为C=O的伸缩振动,从而说明了酰胺键的存在;1 204 cm<sup>-1</sup>为P=O双键的伸缩振动峰,919 cm<sup>-1</sup>为P—O键的

伸缩振动峰,表明结构中存在 O=P—O 结构,而且 DOPO 中 P—H 键在  $2\,400\text{ cm}^{-1}$  左右的特征峰在生成物中消失,可以基本判定 DOPO 与 NMA 中的碳碳双键反应,生成物为 DOPO-NMA。

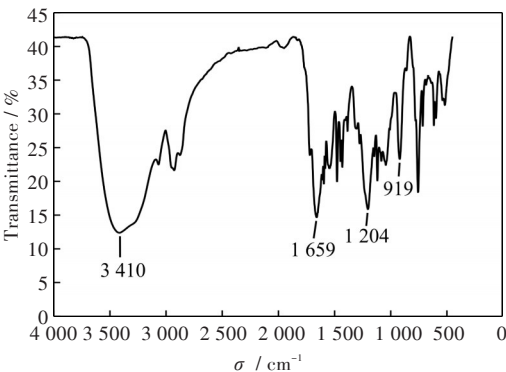


图 2 DOPO-NMA 的 FT-IR 图  
Fig. 2 FT-IR spectrum of DOPO-NMA

2.2 固化 EP 的热稳定性

在 N<sub>2</sub> 的氛围下分别测得含磷质量分数 0%~2.5% 的 4 种环氧树脂体系的 TGA 曲线,如图 3 所示。由图 3 可以看出 4 种不同的树脂体系失重 5% 时的温度 ( $t_{d,5\%}$ )、失重 50% 时的温度 ( $t_{d,max}$ ) 和 700 °C 残炭率,列于表 2 中。

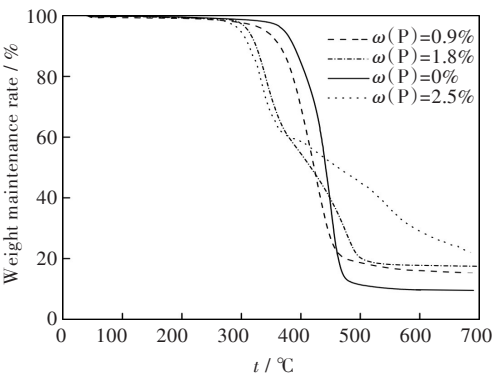


图 3 不同树脂体系在 N<sub>2</sub> 氛围下的 TGA 曲线  
Fig. 3 TGA curves of different resin systems in N<sub>2</sub>

表 2 不同树脂体系的 TGA 结果

Tab. 2 Results of TGA in different resin systems			
$w(\text{P})/\%$	$t_{d,5\%}/^\circ\text{C}$	$t_{d,max}/^\circ\text{C}$	700 °C 残炭率/%
0	372	442	9.6
0.9	340	422	14.1
1.8	310	416	17.3
2.5	299	461	21.2

由图 3 和表 2 的结果可知,树脂体系的热分解在 N<sub>2</sub> 的情况下仅有一个失重区间,并且随着含磷质量分数的增加,树脂体系失重 5% 时的温度和失重 50% 时的温度均有一定程度的降低。一方面由于 P—O—P 键的键能具有较弱的热稳定性,故含磷

基团在较低温度下容易分解,因此含磷结构的引入对体系的热稳定性有不利的一面,在较低温度时,由于 P—O—P 键受热断裂导致了聚合物体系开始初始分解。

随着含磷质量分数的增加,热分解后的残炭率也逐步升高,可见固化剂 DOPO-NMA 的引入能提高树脂体系的热稳定性。

2.3 固化 EP 材料的热阻燃性能

对不同磷质量分数的树脂体系进行水平垂直燃烧测试和极限氧指数测试,测试结果如表 3 所示。

表 3 不同树脂体系的阻燃性能

Tab. 3 Flame retardant properties of different resin systems		
$w(\text{P})/\%$	UL94 等级	LOI / %
0	No rate	21.6
0.9	V-1	28.6
1.8	V-0	30.8
2.5	V-0	32.5

由表 3 可知,随组分中磷质量分数的增加,EP 体系的 UL94 等级和 LOI 值显著提高,表明固化剂 DOPO-NMA 的引入大大提高了 EP 的阻燃性。当磷的质量分数为 0.9% 时,样条阻燃效果可达 UL94 V-1 的阻燃等级,LOI 为 28.6%;当磷的质量分数为 1.8% 时,阻燃效果可达 UL94 V-0 的阻燃等级,LOI 可达 30.8%;而当磷的质量分数为 2.5% 时,LOI 高达 35.2%。结果表明,随着 EP 体系中磷质量分数的增加,阻燃效果明显增强,可见固化剂 DOPO-NMA 中磷的引入对树脂体系的阻燃效果起到了很好的作用。其原因为当树脂体系在高温燃烧时,体系中 DOPO 结构的 P—O—C 键能稳定性差,因此含磷基团在相对温度降低时容易分解,从而引发环氧树脂体系的初始分解。含磷组分热分解成磷酸类脱水剂,促进聚合物脱水成炭并降低材料的质量损失。另一方面,大多数磷组分形成的致密炭层可以起到保护层的作用,从而抑制可燃气体的溢出并隔离氧气和热源。综上,固化剂 DOPO-NMA 用于固化 EP 体系,可制备出高效无卤阻燃的 EP 材料。

2.4 固化 EP 材料的力学性能

为了研究所制备的 EP 体系的综合性能,对不同磷质量分数的 EP 体系的固化物进行拉伸强度、弯曲强度及冲击强度测试,其结果如表 4 所示。

引入含 DOPO 型阻燃固化剂 EP 体系的力学性能均会降低,由表 4 可知,固化剂 DOPO-NMA 的引入整体上均对拉伸强度、弯曲强度和冲击强度产生影响。随着 EP 体系中磷质量分数的升高,材料

表4  不同树脂体系的机械性能

Tab. 4  Mechanical properties of different resin systems

$w(\text{P}) / \%$	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ/m <sup>2</sup> )
0	58.2	78.7	11.3
0.9	45.8	66.5	7.5
1.8	37.6	60.7	6.2
2.5	31.4	56.7	5.1

的拉伸强度、弯曲强度及冲击强度均呈下降趋势。与含磷质量分数0%的树脂体系相比,从含磷质量分数0.9%到含磷质量分数2.5%树脂体系的拉伸强度分别下降了21.3%,35.4%和46%,弯曲强度分别下降了15%,23.1%和30%,冲击强度分别下降了33.6%,45%和54.8%。其原因是含有大量磷的EP具有更多的刚性结构,例如磷杂菲和苯环,导致含磷EP在固化过程中的交联密度降低,体系刚性结构增加,从而使试样的韧性降低。

### 3 结 语

用DOPO与NMA合成了阻燃固化剂DOPO-NMA,并用于固化EP制备EP固化材料。随着树脂体系中磷质量分数的增加,所得材料的热稳定性和阻燃性能逐渐提高,这不仅为进一步研究阻燃材料奠定了基础,也拓宽了EP的应用领域。新型含磷阻燃固化剂DOPO-NMA的合成满足“绿色化”阻燃的要求,开发环境友好的无卤阻燃固化剂,实现EP的无卤阻燃改性是今后的发展方向。

#### 参考文献:

[1] 王昱,罗炎,张桢. 阻燃型DOPO-马来酸酐改性的环氧树脂研究[J]. 绝缘材料,2010,43(3):20-23.

[2] 李丽娟,胡玉明,吴良义. 2002-2003年国外环氧树脂发展动态[J]. 热固性树脂,2004,19(2):40-43.

[3] GU H B, TADAKAMAILLA S, ZHANG X, et al. Epoxy resin nanosuspensions and reinforced nanocomposites from polyaniline stabilized multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2012, 1(4):729-743.

[4] WANG Z, LIANG Z Y, WANG B, et al. Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube

(SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites [J]. Composites Part A (Applied Science and Manufacturing), 2004, 35(10):1225-1232.

[5] ROY B, KARAK N. Modification of hyperbranched epoxy by vegetable oil-based highly branched polyester resin [J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(9):2299-2312.

[6] CHEN T, CHEN X M, WANG M J, et al. A novel halogen-free co-curing agent with linear multi-aromatic rigid structure as flame-retardant modifier in epoxy resin [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1):603-611.

[7] WANG P, CAI Z. Highly efficient flame-retardant epoxy resin with a novel DOPO-based triazole compound: thermal stability, flame retardancy and mechanism [J]. Polymer Degradation & Stability, 2017, 137:138-150.

[8] DING J P, TAO Z Q, ZUO X B, et al. Preparation and properties of halogen-free flame retardant epoxy resins with phosphorus-containing siloxanes [J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(6):829-841.

[9] 李娟,郭杰,田野. 高性能环氧树脂研究进展[J]. 热固性树脂,2017,32(1):59-65,70.

[10] 梁兵,曹俊. DOPO型无卤阻燃环氧树脂体系研究进展[J]. 化工新型材料,2011,39(8):7-9.

[11] 朱靖,赵磊,吴勇. DOPO型含磷本质阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 化工进展,2011,30(3):573-577.

[12] 王宝仁,杨连成. DOPO衍生物在阻燃环氧树脂中的应用研究进展[J]. 化工新型材料,2010,38(3):59-62.

[13] 邹林,邹莉,刘晓波. 阻燃剂DOPO及其衍生物在环氧树脂中的应用[J]. 热固性树脂,2014(4):55-66.

[14] XIE C, ZENG B, GAO H, et al. Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a novel reactive phosphorous-containing curing agent [J]. Polymer Engineering and Science, 2014, 54(5):1192-1200.

[15] XIONG Y Q, JIANG Z J, XIE Y Y, et al. Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6):4352-4358.

[16] KLINKOWSKI C, LIN Z, DÖRING M. 基于DOPO的阻燃剂合成及其对不同高分子材料的阻燃效率[J]. 中国材料进展,2013,32(3):144-158.

本文编辑:苗  变