

文章编号: 1674-2869(2019)03-0262-04

# 新型含磷固化剂的合成与表征

卓念, 彭永利\*, 张灿

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

**摘要:** 为了提高环氧树脂的阻燃性, 本文以苯基膦酰二氯(PPD)、3-氨基-1,2,4-三氮唑(TA)为原料, 四氢呋喃作溶剂合成了新型含磷阻燃固化剂PPDTA, 通过红外光谱对该化合物结构进行了分析并确认。同时采用三因素三水平正交实验研究反应时间、反应温度、反应物摩尔比对产率的影响。结果表明, 当反应时间10 h, 反应温度70 °C, TA与PPD摩尔比为2.2:1时, 在惰性气氛下PPDTA的产率可达到86.4%。将产物用于固化环氧树脂, 通过极限氧指数(LOI)测试和垂直燃烧(UL-94)测试表征材料的阻燃性能, 当环氧树脂体系中磷的质量分数达到2.5%时, LOI值达到32.7%, 并通过V-0等级, 证明材料阻燃性能良好。

**关键词:** 阻燃; 固化剂; 苯基膦酰二氯; 3-氨基-1,2,4-三氮唑; 合成

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.03.011

## Synthesis and Characterization of New Phosphorus-Containing Curing Agent

ZHUO Nian, PENG Yongli\*, ZHANG Can

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

**Abstract:** To improve the flame retardancy of epoxy resin, we adopted phenylphosphonic dichloride (PPD) and 3-amino-1,2,4-triazole (TA) as the raw materials and tetrahydrofuran as the solvent and synthesized a new phosphorus-containing flame retardant curing agent PPDTA. The structure of the compound was confirmed by infrared spectroscopy. The effects of reaction time, reaction temperature and ratio of reactants on the yield were studied using three-factor three-level orthogonal experiment. The results show that the yield of PPDTA is 86.4% under the conditions of reaction time of 10 h, reaction temperature of 70 °C and the mole ratio of TA to PPD of 2.2:1 in the inert atmosphere. The product was used to cure the epoxy. The flame retardant properties of the cured epoxy resin were characterized by limiting oxygen index (LOI) test and vertical combustion (UL-94) test. When the mass fraction of phosphorus in epoxy resin system is 2.5%, the LOI value reaches 32.7% and passes the V-0 grade. It is proved that the material has the good flame retardancy.

**Keywords:** flame retardant; curing agent; phenylphosphonic dichloride; 3-amino-1,2,4-triazole; synthesis

环氧树脂作为一种重要的热固性塑料<sup>[1]</sup>, 附着力强、绝缘性能、耐化学性、机械性能优异, 热稳定性高, 广泛应用于胶黏剂、涂料、电子材料和高性能复合材料等工业领域<sup>[2-4]</sup>。但环氧树脂的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI)仅为19.8%, 属于易燃材料<sup>[5]</sup>, 极大地限制了其应用<sup>[6]</sup>, 使其不能满足

许多应用的要求, 甚至带来潜在的危险。随着应用的日益复杂, 开发满足环氧树脂阻燃性能、热稳定性和机械性能提高要求的阻燃剂势在必行<sup>[7]</sup>, 因此, 提高环氧树脂的阻燃性能是亟待解决的问题<sup>[8]</sup>。

环氧树脂的阻燃剂分为两大类: 添加型阻燃剂和反应型阻燃剂, 添加型阻燃剂是将阻燃剂通

收稿日期: 2018-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(21376182)

作者简介: 卓念, 硕士研究生。E-mail: 947659943@qq.com

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

引文格式: 卓念, 彭永利, 张灿. 新型含磷固化剂的合成与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(3): 262-265.

过物理方法加入高分子材料中,反应型阻燃剂则是通过分子设计在分子链中引入阻燃元素合成自身具有阻燃性的高分子材料<sup>[9]</sup>。反应型阻燃剂可以克服添加型阻燃剂易渗出的缺点<sup>[10]</sup>。在环氧树脂的各种阻燃剂中,反应型阻燃剂具有实用价值,通常通过环氧基和固化剂之间的反应,将含有阻燃元素的固化剂引入环氧树脂基质中以提高环氧树脂的安全性<sup>[11]</sup>。当前应用最多的是卤系阻燃剂,其阻燃效果显著,但其燃烧时产生大量的有毒、腐蚀性气体,污染环境<sup>[12]</sup>。因此,开发无卤素环氧树脂阻燃剂已引起学术界和工业界越来越多的关注<sup>[13]</sup>,尤其是阻燃效率较高的磷氮膨胀型阻燃剂。

磷系阻燃固化剂具有成炭率高、毒性低、生烟量少等优点<sup>[14]</sup>,氮系阻燃固化剂具有低毒性、高阻燃性、低腐蚀性、高温稳定性和环境友好等优点<sup>[2]</sup>,据报道,含有磷和氮元素的阻燃剂通常对聚合物材料的阻燃性能具有协同作用<sup>[15-18]</sup>。此外,芳基结构的掺入可以提高阻燃效率。本文选择苯基磷酰二氯(phenylphosphonic dichloride, PPD), 3-氨基-1,2,4-三氮唑(3-amino-1,2,4-triazole, TA)为原料,利用氨基形式的氮作为环氧树脂的交联基团,同时氮与磷和芳基结构部分连接以得到阻燃效果更好的阻燃型固化剂PPDTA。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

PPD(上海麦克林生化科技有限公司),TA(上海阿拉丁生化科技股份有限公司),四氢呋喃(天津市大茂化学试剂厂),环氧树脂(EP-51,中国石化集团巴陵石化分公司)。

### 1.2 实验仪器

智能油浴锅(DZF-6250,苏州三清仪器有限公司);真空干燥箱(ZKYY,巩义市于华仪器有限责任公司);傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)(Nicolet700,美国Perkin Elmer公司)。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 PPDTA的制备** 向装有温度计、冷凝回流、磁力搅拌和通氮管的250 mL三口烧瓶中加入16.8 g (0.2 mol) TA和80 mL四氢呋喃,并加入三乙胺(0.1 mol),将19.5 g PPD(0.1 mol)溶于80 mL四氢呋喃中,在0℃下逐滴加入烧瓶中,并在0℃下连续搅拌3 h,然后升温至70℃反应回流10 h。反应结束后,冷却至室温,过滤,再用蒸馏水洗涤

数次,在真空干燥箱中干燥得到PPDTA粉末。PPDTA的合成路线见图1。

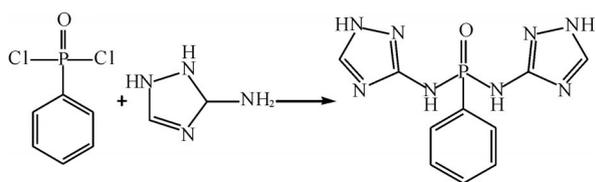


图1 PPDTA的合成路线图

Fig. 1 Synthesis route of PPDTA

**1.3.2 固化环氧树脂** 按表1中的配比将PPDTA与EP-51环氧树脂在90℃高速搅拌下混合均匀,然后注入不同尺寸的在80℃下预热好的聚四氟乙烯模具中,放入烘箱,先固化2 h,然后升温至100℃固化2 h,再升温至120℃固化4 h。将固化好的样条从模具中取出,进行阻燃性能的测试。

表1 环氧树脂固化体系配方

Tab. 1 Formulae of epoxy resin curing system

样品	$m(\text{EP-51}) / \text{g}$	$m(\text{TA}) / \text{g}$	$m(\text{PPDTA}) / \text{g}$	$w(\text{P}) / \%$
1	100	14	0	0
2	100	0	10	1
3	100	0	16	1.5
4	100	0	23	2
5	100	0	30	2.5

### 1.4 表征方法

FT-IR表征:仪器扫描范围在400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 之间。

LOI测试:是指聚合物在氧、氮混合气体中恰好能支撑其燃烧时氧所占的体积分数,用来评价材料的燃烧行为。根据GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为》测试,样品尺寸为130 mm×6.5 mm×3.2 mm。

UL-94测试:是根据样品的燃烧时间、滴落是否足够点燃放置在下部的脱脂棉将材料划分为不同的等级。根据GB/T 2408—2008《塑料燃烧性能的测定水平法和垂直法》测试,样品尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成反应影响因素的优化

采用三因素三水平正交实验法探究反应中各因素对实验结果的影响。在不同反应时间、反应温度、反应物摩尔比下展开实验,以PPDTA的产率为指标,对不同的产率数据进行分析以得到最佳的实验方案。将反应时间(A)、反应温度(B)、反应物摩尔比(C)设为变量,展开正交实验,各变量的取值如表2所示。

表2 正交实验因素水平表

Tab. 2 Factor level table of orthogonal experiment

水平	A	B	C
	反应时间 / h	反应温度 / °C	$n(\text{TA}):n(\text{PPD})$
1	6	60	2.1:1
2	8	70	2.2:1
3	10	80	2.3:1

根据表2所列因素,展开正交实验,记录不同反应条件下所得产物PPDTA的产率,如表3所示。

表3  $L_9(3^3)$ 正交实验结果Tab. 3 Results of  $L_9(3^3)$  orthogonal experiment

序号	A	B	C	产率 / %
	反应时间 / h	反应温度 / °C	$n(\text{TA}):n(\text{DDP})$	
1	6	60	2.1:1	69.2
2	6	70	2.2:1	78.3
3	6	80	2.3:1	74.5
4	8	60	2.2:1	80.3
5	8	70	2.3:1	72.1
6	8	80	2.1:1	78.6
7	10	60	2.3:1	70.9
8	10	70	2.1:1	84.5
9	10	80	2.2:1	80.4

计算各因素中的 $K$ 值,反应时间因素中: $K_{1A}=69.2+78.3+74.5=222.0$ , $K_{2A}=80.3+72.1+78.6=231.0$ , $K_{3A}=70.9+84.5+80.4=235.8$ ;反应温度因素中: $K_{1B}=69.2+80.3+70.9=220.4$ , $K_{2B}=78.3+72.1+84.5=234.9$ , $K_{3B}=74.5+78.6+80.4=233.5$ ;反应摩尔比因素中: $K_{1C}=69.2+78.6+84.5=232.3$ , $K_{2C}=78.3+80.3+80.4=239.0$ , $K_{3C}=74.5+72.1+70.9=217.5$ 。

各因素极差的计算:反应时间极差值 $R_A=78.3-73.5=4.8$ ,反应温度极差值 $R_B=78.6-74=4.6$ ,反应摩尔比极差值: $R_C=79.7-72.5=7.2$ 。

极差值 $R$ 越大,表明其因素对实验影响程度越大。因此,根据各因素中对应的极差值 $R$ ,可判断此实验中的各因素对反应影响的主次顺序。根据表3的结果,做反应时间、反应温度、反应物摩尔比对PPDTA产率的影响趋势图,如图2所示。由图2和极差值可知,影响因素由小到大依次为反应时间、反应温度、反应物摩尔比,因此反应物摩尔比为影响实验结果的主要因素,反应时间则为不重要因素。

由表3可知,第8组[反应时间为10 h,反应温度为70 °C,反应配比 $n(\text{TA}):n(\text{DDP})$ 为2.1:1]实验反应产率最高,为84.5%。根据图2可以确定

最优水平为 $A_3B_2C_2$ [为反应时间10 h,反应温度为70 °C,反应物摩尔比 $n(\text{TA}):n(\text{DDP})$ 为2.2:1]。按照最优合成条件所得产物产率为86.4%,比第8组反应产率高,因此PPDTA合成反应的最佳工艺为:反应时间为10 h,反应温度为70 °C,反应物摩尔比 $n(\text{TA}):n(\text{PPD})$ 为2.2:1。

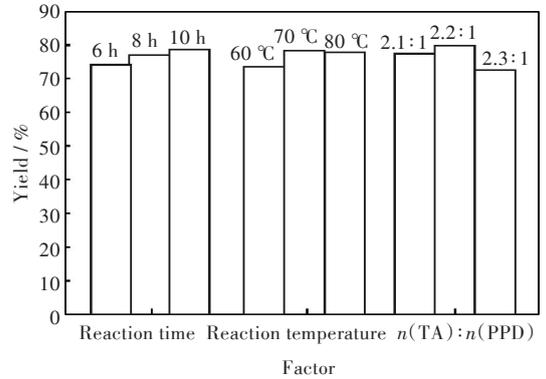


图2 各因素对PPDTA产率的影响

Fig. 2 Influence of various factors on yield of PPDTA

## 2.2 PPDTA的FT-IR表征

将真空干燥后的PDDTA进行FT-IR测试,结果如图3所示。PPDTA的FT-IR图中的特征峰归属:3 419  $\text{cm}^{-1}$ 为N—H键的伸缩振动峰,2 927  $\text{cm}^{-1}$ 为三唑环中C—H键的吸收峰,1 651  $\text{cm}^{-1}$ 为三唑环中C=N的吸收峰,1 440  $\text{cm}^{-1}$ 为P—Ph的特征峰,1 299  $\text{cm}^{-1}$ 为C—N的特征峰,1 202  $\text{cm}^{-1}$ 为P=O双键的伸缩振动峰,965  $\text{cm}^{-1}$ 为P—N键的伸缩振动峰,由此可表明生成产物为PPDTA。

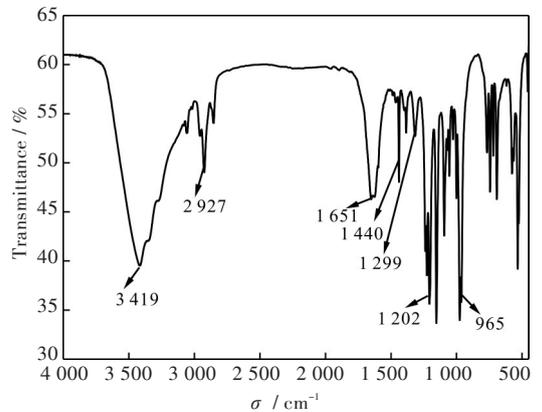


图3 PPDTA的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR spectrum of PPDTA

## 2.3 固化环氧树脂的LOI及UL-94等级

对不同配比的环氧树脂进行LOI测试及UL-94测试,其结果如表4所示。

表4 环氧树脂固化体系的LOI值和UL-94数据

Tab. 4 LOI and UL-94 data of epoxy resin curing system

样品	w(P) / %	LOI值 / %	UL-94等级
1	0.0	22.5	NR
2	1.0	26.1	V-1
3	1.5	27.4	V-1
4	2.0	30.2	V-0
5	2.5	32.7	V-0

由表4可知:仅用TA固化环氧树脂时,环氧树脂体系中的磷的质量分数为0%,其LOI值只有22.5%;随着体系中磷的质量分数的增加,其LOI值也逐渐增长,当环氧树脂体系中的磷的质量分数达到2.5%时,其LOI值达到32.7%,阻燃效果达到V-0。

### 3 结 语

采用 $L_9(3^3)$ 正交实验得出PPDTA的最优合成工艺为: $n(\text{TA}):n(\text{PPD})=2.2:1$ ,反应时间10 h,反应温度70 ℃,产率最高为86.4%。对得到的产物进行FT-IR表征,验证了最终产物为PPDTA,说明此物质的合成工艺路线是可行的。将PPDTA用于环氧树脂固化,并进行LOI及UL-94测试,其结果显示当环氧树脂体系中的磷的质量分数达到2.5%时,LOI值达到32.7%,UL-94等级达到V-0。

#### 参考文献

[1] 胡立嵩,郭俊芳,索宝霞,等. 差示扫描量热法研究环氧端基酚酞聚芳醚酮的固化特性[J]. 武汉工程大学学报,2013,35(11):49-52.

[2] 党婧,王汝敏,程雷,等. 反应型阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 绝缘材料,2009,42(5):17-23.

[3] 石新秀,袁崇凯,王传萍,等. 有机硅改性环氧树脂的新进展[J]. 高分子通报,2015(4):18-37.

[4] 皮政林,彭永利. 二-(双胍基对苯基)甲烷的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报,2017,39(4):326-330.

[5] WANG Q F, SHI W F. Kinetics study of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components [J]. Polymer Degradation & Stability,2006,91(8):1747-1754.

[6] 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 Performance Polymers, 2016,28(1):110-118.

[7] 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.

- [8] WANG P, CAI Z S. 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.
- [9] 江璐霞,孙云,汪映寒. 新型无卤阻燃环氧树脂及固化剂的研究进展[J]. 绝缘材料,2005,38(4):39-42.
- [10] 朱思巧,梁兵,王长松,等. 含磷阻燃环氧树脂固化剂研究进展[J]. 化工新型材料,2016,44(8):17-19.
- [11] QIAN X D, SONG L, HU Y, et al. Novel DOPO-based epoxy curing agents [J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2016,126(3):1339-1348.
- [12] HUO S Q, WANG J, YANG S, et al. Flame-retardant performance and mechanism of epoxy thermosets modified with a novel reactive flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29 (1) : 497-506.
- [13] LIU S, FANG Z P, YAN H Q, et al. Superior flame retardancy of epoxy resin by the combined addition of graphene nanosheets and DOPO [J]. RSC Advances, 2016,6(7):5288-5295.
- [14] 刘建华,史铁钧,李明,等. 含双DOPO的双酚A-单苯并噁合成、表征及其与环氧树脂共聚物的阻燃性能[J]. 化工学报,2015,66(2):820-826.
- [15] 姜昊. N-P协同阻燃型环氧树脂固化剂的合成及性能研究[D]. 长春:吉林大学,2013.
- [16] XU Z Z, HUANG J Q, CHEN M J, et al. Flame retardant mechanism of an efficient flame-retardant polymeric synergist with ammonium polyphosphate for polypropylene [J]. Polymer Degradation & Stability, 2013,98(10):2011-2020.
- [17] JIANG P, GU X Y, ZHANG S, et al. Synthesis, characterization, and utilization of a novel phosphorus/nitrogen-containing flame retardant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54 (11) : 2974-2982.
- [18] DAI K, SONG L, YUEN R K K, et al. Enhanced properties of the incorporation of a novel reactive phosphorus-and sulfur-containing flame-retardant monomer into unsaturated polyester resin [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51 (49):15918-15926.