

# 新型含磷环氧树脂的合成、固化及阻燃性能研究

蔡少君, 刘学清, 刘继延, 姜 何, 胡 梦

(江汉大学 光电化学材料与器件省部共建教育部重点实验室, 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

**摘 要:** 基于2-甲基-2, 5-二氧-1, 2-氧磷杂环戊烷(OP)的环状酸酐结构和可以通过水解或醇解开环的特点, 对OP/对苯二酚/环氧树脂预聚体的反应可行性、固化过程以及阻燃性能进行了研究; 成功制备了含磷环氧树脂, 固化12 h后的环氧树脂具有良好的阻燃性能, 极限氧指数(LOI, %)为25.7%, 垂直燃烧测试达到UL-94 V-0级别。

**关键词:** 环氧树脂; 2-甲基-2, 5-二氧-1, 2-氧磷杂环戊烷; 对苯二酚; 阻燃性能

**中图分类号:** TQ323.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-0143(2013)01-0010-04

## 0 引言

作为通用型热固性树脂, 环氧树脂(epoxy resin, EP)以其优良的透光性、绝缘性、热稳定性和耐化学品腐蚀等特性而被广泛应用于半导体封装和电绝缘材料等电子工业领域。但是通用型EP的极限氧指数(limiting oxygen index, LOI, %)只有19.8%, 属易燃材料, 要对其进行阻燃改性以满足应用需要。传统卤系阻燃剂在使用及回收过程中会产生有毒气体, 已不能适应社会日益增长的环保要求, 无卤阻燃EP的研究和应用开发成为新的研究方向。在EP的无卤阻燃体系中, 磷系阻燃体系以其高阻燃效率、燃烧过程中不产生有毒或腐蚀性气体及烟生成量较少而成为研究的热点<sup>[1-2]</sup>。

随着研究的深入, 添加型有机磷阻燃剂耐热性较差、挥发性较大、易迁移渗出及会导致塑料的热变形温度下降<sup>[3]</sup>等缺点为研究者所发现。因此, 有研究使用含磷基团改性EP预聚体, 再以固化剂固化EP得到含磷的热固性EP<sup>[4-5]</sup>, 以达到阻燃的目的。该方法中最常用的含磷化合物是9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化菲(DOPO)。但是DOPO单体制备成本较高, 并且只能作为中

间体与其他化合物进行反应获得活性基团后才能参与EP的制备, 合成工艺较为复杂<sup>[6-7]</sup>。

在此情况下, 含磷的EP制备工艺的优化, 成为了一个亟待解决的问题。

2-甲基-2, 5-二氧-1, 2-氧磷杂环戊烷(OP, 图1)是一种有机磷杂环化合物。2002年开始, Balabanovich等<sup>[8-12]</sup>对OP的阻燃性能进行了较为系统的研究, 发现在与其他磷系阻燃剂(如聚苯磷酸二苯砜酯<sup>[8]</sup>或多聚磷酸铵<sup>[11-12]</sup>)进行复配时, OP体现出优良的阻燃性能, 并且与聚苯醚或三聚氰胺均表现出一定的协同效应<sup>[9-10]</sup>。

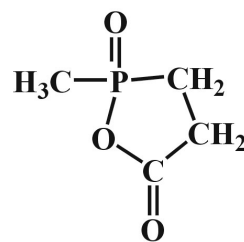


图1 2-甲基-2,5-二氧-1,2-氧磷杂环戊烷(OP)的结构式

在前期工作中, 笔者进行了OP对EP的阻燃/固化性能的初步研究, 发现OP能够固化EP, 并且在160℃固化6 h得到的EP具有优良的阻燃性

收稿日期: 2012-07-02

基金项目: 江汉大学博士科研启动经费项目(2011024)

作者简介: 蔡少君(1983—), 男, 讲师, 博士, 研究方向: 环境友好高分子和光电高分子材料及助剂。

能<sup>[13]</sup>。因此,本实验在上述工作的基础上,利用OP的环状酸酐结构,以及可以通过水解或者醇解开环<sup>[14]</sup>的特点,研究了OP与对苯二酚和EP预聚物的反应,制备得到新型含磷EP,并对其固化/阻燃性能进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

EP, CYD-127, 岳阳石油化工总厂岳华有机化工厂; OP, 自制; 对苯二酚, 分析纯, 浙江杭州双林化工试剂厂。

### 1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热仪(DSC), Q20, 美国TA公司; 氧指数测定仪, JF-3, 南京江宁区分析仪器厂; 水平垂直燃烧测试仪, CZF-3, 南京市江宁区分析仪器厂。

### 1.3 试样制备

将一定比例的OP与对苯二酚于100℃下加热使其熔融混合,再趁热迅速倒入约100℃的EP中并不断搅拌(OP/对苯二酚/环氧基团摩尔比为2:1:2);然后将混合物在160℃固化一定时间后取出。

### 1.4 性能测试与结构表征

OP/对苯二酚/EP预聚物反应条件测定:气氛为N<sub>2</sub>,样品重5~10 mg,以10℃/min的升温速率从室温升温到200℃。

已固化EP玻璃化转变温度的测定:气氛为N<sub>2</sub>,样品重5~10 mg,以10℃/min的升温速率从室温升温到250℃,消除热历史,降温到室温;再以10℃/min的升温速率从室温升温到250℃,由第2次扫描曲线计算已固化EP的玻璃化转变温度。

材料的LOI按GB/T 2406-1993进行测定。

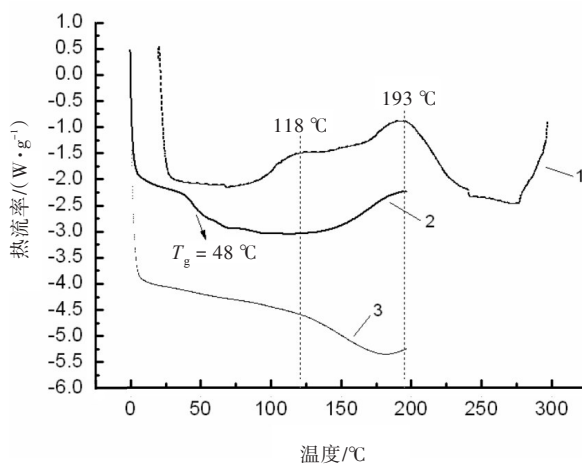
材料的垂直燃烧级别(UL-94)按GB/T 2408-1996进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 OP/对苯二酚/EP预聚体的反应可行性及反应条件的确定

为确定OP/对苯二酚/EP预聚体是否能够发生反应及反应适宜温度,首先通过DSC分别对

1、OP+EP, 2、EP+对苯二酚和3、EP+对苯二酚+OP体系进行分析(图2)。



1、OP+EP; 2、EP+对苯二酚+OP; 3、EP+对苯二酚  
图2 OP+EP、EP+对苯二酚+OP和EP+对苯二酚的混合物的DSC谱图

对于OP+EP体系,在95~223℃有宽放热峰,并分别在118℃和193℃各有一个峰值,说明在95~223℃范围内,OP与EP发生反应,并且在95~118℃时反应速率持续增长,之后基本保持不变,然后在约170℃继续增长,于193℃达到峰值。这是由于在190℃左右,OP与EP反应的同时还伴随着OP的分解<sup>[15]</sup>。

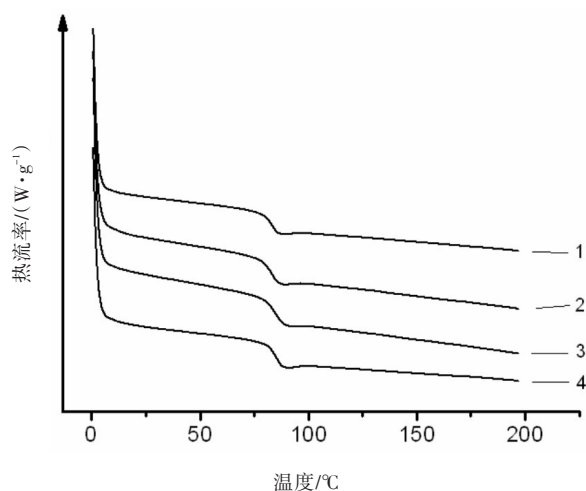
EP+对苯二酚+OP体系,反应在约133℃开始,反应速率在193℃时达到峰值。与OP+EP体系对比发现,对苯二酚的加入,改变了OP和EP的反应历程(118℃放热峰消失),对苯二酚参与到了OP与EP的反应中。另外,在约38~68℃之间有个明显的玻璃化转变( $T_g = 48℃$ ),说明在EP+对苯二酚+OP反应的同时,也伴随着EP的固化。

对苯二酚+EP的DSC谱图在扫描范围内(0~200℃)没有明显放热峰出现,表明对苯二酚与EP在0~200℃没有发生反应。

为进一步研究EP+对苯二酚+OP体系的反应过程,并避免高温时OP的分解,在后续实验中笔者选择160℃为加热温度,分别测定不同反应时间下EP+对苯二酚+OP产物的DSC曲线,研究其反应和固化过程,并对阻燃性能进行测定。

## 2.2 含磷EP预聚体的制备及其固化/阻燃性能研究

由EP+对苯二酚+OP体系不同反应时间所得产物的DSC谱图(图3)可知:EP+对苯二酚+OP反应3 h产物的玻璃化转变温度( $T_g = 83\text{ }^\circ\text{C}$ )相对反应前(见图2,  $T_g = 48\text{ }^\circ\text{C}$ )有明显提高;延长反应时间(3~12 h),产物玻璃化转变温度略有提高(83~86  $^\circ\text{C}$ ),但是不甚明显。可见EP+对苯二酚+OP体系的反应主要在前3 h内发生,并且生成的含磷EP具有一定的自固化能力。



1、2、3、4曲线固化时间分别为:3 h、6 h、9 h、12 h

图3 固化后EP的第2次DSC扫描谱图

通过对固化12 h后样条阻燃性能的测试发现:EP+对苯二酚+OP固化样条的LOI为25.7%,相比EP有所提高;垂直燃烧测试达到UL-94 V-0级别,说明EP+对苯二酚+OP固化体系具有较好的阻燃效果。

## 3 结论

(1) 对苯二酚可以参与OP+EP体系的反应,得到含磷EP预聚体。

(2) EP+对苯二酚+OP体系反应生成的含磷EP预聚体具有自固化能力,但是自固化性能有限,反应3 h后产物玻璃化转变温度无明显提高。

(3) EP+对苯二酚+OP体系制备得到的固化后EP的阻燃效果良好,LOI为25.7%,垂直燃烧测试为UL-94 V-0级别。

## 参考文献:

- [1] Maurer O. New Reactive, Halogen-free Flame Retardant System for Epoxy Resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(1): 70-73.
- [2] Wang C S, Lin C H. Synthesis and Properties of Phosphorus Containing Advanced Epoxy Resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75(3): 429-436.
- [3] 杨丰科,任姗,孟彩云. 含磷阻燃剂的应用研究进展[J]. *应用化工*, 2010, 39(3): 424-426.
- [4] Wang C S, Lin C H, Wu C Y. Synthesis and Properties of Phosphorus-containing Advanced Epoxy Resins II [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(1): 228-235.
- [5] 郝建薇,熊燕兵,张涛. 含磷环氧树脂的合成及阻燃研究[J]. *北京理工大学学报*, 2006, 26(3): 279-282.
- [6] 夏新年,张小华,陈义红,等. 新型含磷阻燃环氧树脂的合成与表征[J]. *化工进展*, 2007, 26(1): 56-59.
- [7] 高丽萍,王德义,王俊胜,等. 新型含磷阻燃环氧树脂的合成及其燃烧性能和热性能的研究[J]. *阻燃材料与技术*, 2008(4): 4.
- [8] Balabanovich A I, Engelmann J. Fire Retardant and Charring Effect of Poly(Sulfonyldiphenylene Phenylphosphonate) in Poly(Butylene Terephthalate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 79: 85-92.
- [9] Balabanovich A I, Levchik G F, Yang J H. Fire retardant effect of 2-Methyl-1, 2-oxaphospholan-5-one 2-oxide in the PPO/HIPS blend[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2002, 20: 519-530.
- [10] Balabanovich A I. 1, 2-Methyl-1, 2-oxaphospholan-5-one 2-oxide fire retardance in HIPS: the effect of melamine and novolac [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2004, 22: 163-177.
- [11] Balabanovich A I, Balabanovich A M, Engelmann J. Intumescence in poly(butylene terephthalate): the effect of 2-Methyl-1, 2-oxaphospholan-5-one 2-oxide and ammonium polyphosphate [J]. *Polymer International*, 2003, 52: 1309-1314.
- [12] Balabanovich A I, Prokopovich V P. Ammonium polyphosphate fire retardance in HIPS: the effect of 2-Methyl-1, 2-oxaphospholan-5-one 2-oxide [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2005, 23: 417-427.

- [13] 蔡少君,范敦贵,刘学清,等. 2-甲基-2,5-二氧-1,2-氧磷杂环戊烷阻燃及固化环氧树脂研究[J]. 中国塑料, 2011, 25(11): 86-89.
- [14] Erfstadt S H, Bruhl H P S. Phosphorus-Modified Epoxy resins comprising epoxy resins and phosphorus-containing compounds[P]. US: 5830973, 1998-11-03.
- [15] Balabanovich A I. Thermal decomposition study of 2-Methyl-1, 2-oxaphospholan-5-one 2-oxide [J]. Thermochemica Acta, 2004, 409: 33-39.

## Synthesis, Solidification and Fire Resistance of New Type Epoxy Containing Phosphorus

CAI Shao-jun, LIU Xue-qing, LIU Ji-yan, JIANG He, HU Meng

(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices of Ministry of Education, School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

**Abstract:** Based on the structure of 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholane (OP) which are cyclic estolide structure, and the ring can be opened through hydrolysis or alcoholysis, studies the reaction feasibility, solidification process and flame retardancy of OP/hydroquinone/epoxy preformed polymer; successfully prepares the epoxy containing phosphorus, the epoxy has good flame retardancy after solidifying 12 h, the limited oxygen index is 25.7%, the calmet burning test reaches UL 94 V-0 grade.

**Key words:** epoxy; 2-methyl-2,5-dioxo-1,2-oxaphospholane; hydroquinone; flame retardancy

(责任编辑: 叶冰)