

DOPO 基膦酸铝盐的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究

罗琴琴¹, 孙玉林^{2*}

(1. 岭南师范学院 化学化工学院, 湛江 524048; 2. 岭南师范学院 生命科学与技术学院, 湛江 524048)

摘要:以 10-羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-OH)和六水合氯化铝为原料合成了一种 DOPO 基膦酸铝盐(DOPO-Al)阻燃剂,通过红外光谱、扫描电镜、能谱、核磁共振磷谱和热失重表征了其结构,并制备了 DOPO-Al 阻燃的环氧树脂,通过极限氧指数、锥形量热、热失重和差示扫描量热测试分析了该树脂的阻燃和热性能。结果表明,DOPO-Al 为高温阻燃剂,其初始热分解温度($T_{5\%}$)高达 595.5℃。DOPO-Al 能提高环氧树脂的阻燃性能和耐热性。当 DOPO-Al 添加量为 7.5% (wt) 时,环氧树脂的 LOI 值由 24.1% 提高至 31.3%;在燃烧过程中,使其热释放速率峰值、平均热释放速率、总热释放、总烟释放和总烟产量均降低,使残留物增加幅度高达 135%。炭层分析表明 DOPO-Al 存在凝聚相阻燃机理。环氧树脂的 $T_{5\%}$ 和玻璃化转变温度分别高达 368.9℃ 和 161.8℃,所制备阻燃环氧树脂具有较好的热性能。

关键词:DOPO 基膦酸铝盐; 环氧树脂; 阻燃性能; 热性能; 阻燃机理

引言

环氧树脂是工业应用最广泛的热固性树脂之一,具有较好的力学性能、耐磨性能、粘接性能、电气绝缘性能、耐化学品性能等,同时固化收缩性低、价格低廉,被广泛应用于电子电器、机械、建筑、复合材料基体等领域。但环氧树脂属于易燃材料,在使用过程中容易引起火灾。随着环氧树脂的广泛应用,由此带来的火灾隐患已经成为国内外普遍关注的问题^[1]。因此,提高环氧树脂阻燃性能具有重要的实际意义。

提高环氧树脂阻燃性能的传统方法是添加卤系阻燃剂,虽然抑制了环氧树脂的易燃性,但卤系阻燃剂在燃烧过程中会产生危害环境和人体健康的物质,因此,卤系阻燃剂的使用逐渐受到各国的抵制,而低烟低毒的无卤阻燃剂的研发受到人们的重视,并展开了大量的研究工作^[2, 3]。

磷系阻燃剂能给与聚合物良好的阻燃性能而被大量研究,包括磷杂菲、磷腈、磷酸酯、磷(膦)酸盐等^[4, 5]。其中,金属膦酸盐是一类较有前景的阻燃剂,含有较高的含磷量,具有磷系阻燃剂的优点,且含有金属离子,具有金属离子催化、抑烟、阻燃功能,该类阻燃剂展现出较好的阻燃效果,此外其热稳定性好,因此,被应用于聚酯、环氧树脂、聚酰胺、尼龙等高分子材料的阻燃改性中^[6, 7]。金属膦酸盐阻燃效果与其本身结构和作用的基体树脂有关。

9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)具有较高的热稳定性、阻燃效率和反应性,是一种高效阻燃剂中间体^[8, 9]。目前,国内关于 DOPO 基膦酸金属盐作为环氧树脂的阻燃剂报道较少^[10]。将含 DOPO 基有机膦酸配体与金属铝离子结合形成有机金属膦酸铝盐,可望同时发挥 DOPO 基阻燃剂和铝类阻燃剂的优点,开发出高效阻燃剂,以提高环氧树脂阻燃性能。为此,本文以 10-羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-OH)和六水合氯化铝为原料,合成了一种 DOPO 基膦酸铝盐(DOPO-Al)阻燃剂,对其结构进行了表征;并将其引入环氧树脂中,探索其对环氧树脂阻燃性能、热性能的影响。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.05.004

收稿:2019-12-05;修回:2020-03-19;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21606121),湛江市科技计划项目(2017A03023);

作者简介:罗琴琴(1985-),女,博士,讲师,从事高分子材料改性与复合材料研究;

* 通讯联系人:孙玉林,男,副教授,从事海洋天然产物化学研究。E-mail: sunyulin07002@126.com.

1 实验部分

1.1 实验试剂

10-羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-OH),自制,按文献[11]中的合成方法进行合成;六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;4, 4'-二氨基二苯甲烷(DDM),分析纯,萨恩化学技术有限公司;双酚 A 型环氧预聚物 E51(平均环氧值 0.51mol/100g),工业纯,中国石化集团资产经营管理有限公司巴陵石化分公司。

1.2 DOPO-Al 合成

将 DOPO-OH(10.45g)与 75mL 无水乙醇加入到三口烧瓶中,在 65℃ 下搅拌溶解。将 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.73g)溶解在 75mL 无水乙醇中形成溶液,将该溶液加入到恒压漏斗中,然后用恒压漏斗将溶液缓慢滴入三口烧瓶中,滴加完毕后,在 65℃ 下反应 10h,接着抽滤,得到固体,并先用去离子水洗涤两次,再用工业酒精洗涤两次,然后放入真空干燥箱中在 70℃ 下干燥 24h,得到白色固体 DOPO-Al,产率在 80%左右。合成途径如下图 1 所示。

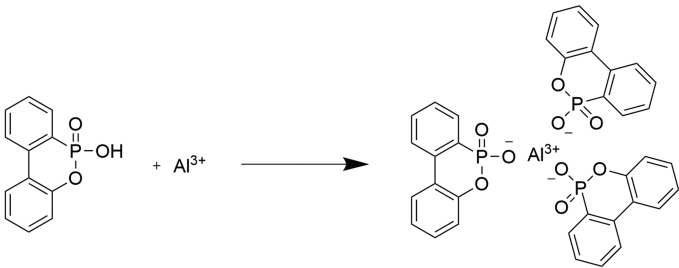


图 1 DOPO-Al 的合成途径
Figure 1 The synthetic pathway of DOPO-Al

1.3 环氧树脂的制备

根据配方将 DOPO-Al 与环氧树脂在 80℃ 下机械搅拌混合 1h,使其分散均匀。然后加入固化剂 DDM(按 DDM 中活泼氢的物质的量与环氧树脂中环氧基物质的量比为 1 : 1),待其溶解后,将混合物倒入已 80℃ 预热的模具中,紧接着将模具放入 80℃ 真空干燥箱中真空抽气,脱除体系中的气泡,再将模具移入程序干燥箱中在 80℃ 下固化 2h,升温至 150℃ 固化 4h,冷却后取出,打磨,得环氧树脂试样。改变 DOPO-Al 添加量,制备一系列环氧树脂试样,将试样分别标记为 D0、D2.5、D5、D7.5 和 D10,D 表示 DOPO-Al,0、2.5、5、7.5、10 表示阻燃剂添加量占环氧树脂的质量百分比。具体的成型配方如表 1 所示。

表 1 环氧树脂的配方表
Table 1 Formulas of epoxy resins

试样编号	E51/% (wt)	DOPO-Al/% (wt)	DDM/% (wt)
D0	79.82	0	20.18
D2.5	77.83	2.5	19.67
D5	75.83	5	19.17
D7.5	73.84	7.5	18.66
D10	71.84	10	18.16

1.4 样品的性能及表征

在美国 Nicolet 6700 型傅里叶-红外光谱仪上进行红外光谱(FTIR)测试,KBr 压片法;固体核磁共振 P 谱(^{31}P NMR)在 Bruker AVANCE III 400 WB 固体核磁共振仪上进行;在日本 Hitachi S-4800 扫描电

镜上进行形貌观察,在配有的 EDAX TEAM 能谱分析仪上进行能谱(EDS)分析;在美国 PerkinElmer STA6000 热分析仪上进行热稳定性分析,氮气,升温速率 10℃/min;在南京江宁 JF-3 型极限氧指数分析仪上进行极限氧指数测定,试样尺寸 150mm×6.5mm×3mm,测试标准 ASTM D2863;在英国 FTT0007 型锥形量热仪上进行燃烧性能分析,试样尺寸为 100mm×100mm×4mm,35kW/m² 的热流密度下测试,测试标准 ISO:5660-1;在德国 NETZSCH 公司 TAQ 2000 差示扫描量热仪上进行玻璃化转变温度分析,扫描速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 DOPO-Al 的结构表征

2.1.1 FTIR 分析 图 2 为 AlCl₃·6H₂O、DOPO-OH 和产物 DOPO-Al 的 FTIR 图。与 AlCl₃·6H₂O 和 DOPO-OH 相比,DOPO-Al 有明显不同,其上没有出现 AlCl₃·6H₂O 中 596cm⁻¹ 处 Al—Cl^[12] 的振动吸收峰,没有出现 DOPO-OH 在 2000~2800cm⁻¹ 之间 P—OH^[13] 的宽吸收峰,但在 477cm⁻¹ 处出现 Al—O 的振动吸收峰,在 3064cm⁻¹、1597cm⁻¹、1478cm⁻¹ 和 1434cm⁻¹ 出现苯环的特征吸收峰,在 1226cm⁻¹、1168cm⁻¹、1123cm⁻¹ 出现 P=O 键的伸缩振动峰,1077cm⁻¹ 出现 P—O 键的特征吸收峰^[14]。上述结果表明,AlCl₃·6H₂O 和 DOPO-OH 发生了反应,生成 DOPO-Al。

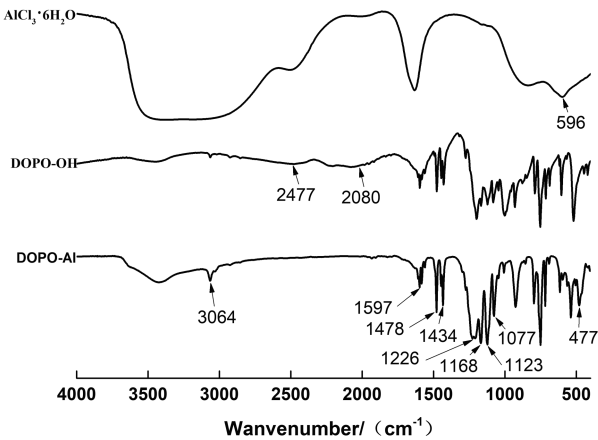


图 2 AlCl₃·6H₂O、DOPO-OH 和 DOPO-Al 的 FTIR 图
Figure 2 FTIR spectra of AlCl₃·6H₂O, DOPO-OH and DOPO-Al

2.1.2 SEM 和 EDS 分析 图 3 为 DOPO-Al 的 SEM 和 EDS 图。从图中可知,DOPO-Al 为块状结构,含有 C、O、P、Al 四种元素,不含有氯元素,结果表明,AlCl₃·6H₂O 和 DOPO-OH 发生了反应,生成 DOPO-Al。

2.1.3 ³¹P NMR 分析 图 4 为 DOPO-Al 的³¹P NMR 图。由于 P 原子为手性原子,理论上 DOPO-Al 会出现两个信号峰。从图 4 可知,DOPO-Al 在 -11.52ppm 和 -3.97ppm 处出现吸收峰,该结果表明,生成 DOPO-Al 为预期结构。

2.1.4 热稳定性分析 对原料 DOPO-OH 和 AlCl₃·6H₂O 及产物 DOPO-Al 进行热稳定性分析,氮气氛围下 TG 曲线如图 5 所示。DOPO-Al 的 TG 曲线与原料的 TG 曲线明显不同,其初始热分解温度(5% (wt) 热失重温度, T_{5%}) 为 595.5℃,与 DOPO-OH 和 AlCl₃·6H₂O 的相比,分别提高了 267.0℃、444.7℃。DOPO-Al 的 800℃ 残炭率为 36.6%,与 DOPO-OH 和 AlCl₃·6H₂O 的相比,分别提高 31.1%、13.4%。结果表明,合成的 DOPO-Al 具有较高的热稳定性、较好的成炭能力。

2.2 环氧树脂阻燃性能分析

2.2.1 极限氧指数(LOI) 环氧树脂的极限氧指数实验结果列于表 2 中。随着 DOPO-Al 添加量的增

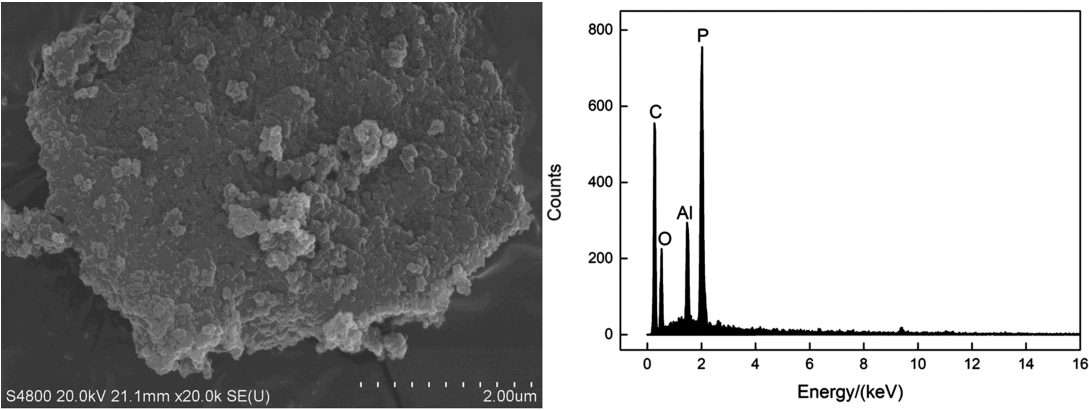


图 3 DOPO-Al 的 SEM 和 EDS 图

Figure 3 SEM picture and EDS spectrum of DOPO-Al

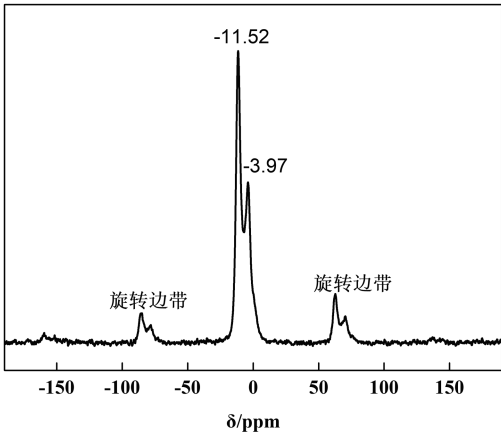


图 4 DOPO-Al 的³¹P NMR 图

Figure 4 ³¹P NMR spectrum of DOPO-Al

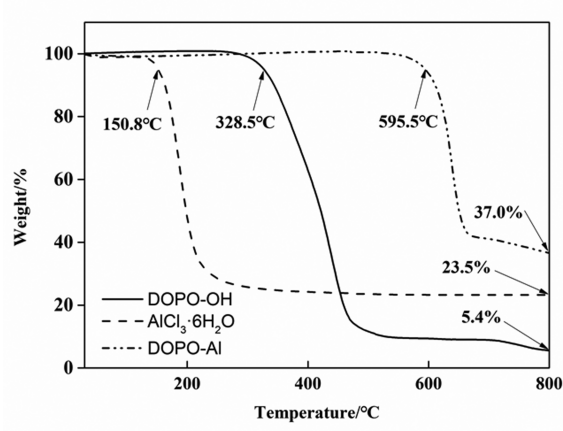


图 5 DOPO-OH、AlCl₃·6H₂O、DOPO-Al 的 TG 曲线

Figure 5 TG curves of DOPO-OH, AlCl₃·6H₂O and DOPO-Al

加,环氧树脂的 LOI 值先增加后降低,当添加量为 7.5% (wt) 时,环氧树脂的 LOI 值最高,由 24.1% 提高至 31.3%。结果表明,DOPO-Al 在环氧树脂中起到阻燃效果。

表 2 环氧树脂的极限氧指数实验结果

Table 2 The results of LOI tests of epoxy resins

试样编号	D0	D2.5	D5	D7.5	D10
LOI/%	24.1	27.4	28.3	31.3	27.4

2.2.2 锥形量热 为了进一步研究 DOPO-Al 加入对环氧树脂的燃烧行为的影响,对 D0 和 D7.5 进行锥形量热测试。图 6 是 D0 和 D7.5 的热释放速率(HRR)、总热释放(THR)和总烟释放(TSR)曲线,相关数据列于表 3 中。7.5% (wt) DOPO-Al 加入,使环氧树脂的热释放速率峰值(PHRR)、平均热释放速率(MHRR)和总热释放(THR)均降低,相应的降低幅度分别为 28.9%、20.2%、16.3%;使环氧树脂平均质量损失速率(MMLR)降低,残留物(RW)显著增加,RW 增加幅度高达 135%;使环氧树脂燃烧过程中平均一氧化碳生成量(M-COY)升高,平均二氧化碳生成量(M-CO₂Y)降低,M-COY 升高和 M-CO₂Y 降低,说明燃烧过程中,不完全燃烧增多,完全燃烧降低。上述结果表明,DOPO-Al 的存在使环氧树脂的燃烧强度显著减弱。而且 7.5% (wt) DOPO-Al 加入使环氧树脂的总烟释放(TSR)和总烟产量(TSP)均降低,降低幅度分别为 13.8%、13.9%,结果表明,DOPO-Al 在环氧树脂中起到一定的抑烟效果。与 D0 相比,D7.5 残留物显著增加,说明 DOPO-Al 具有较强的促进基质形成炭层能力,能在凝聚相中起阻燃作用^[15]。D0 和 D7.5 经锥形量热测试后,残留物的数码图以及相应炭层的 SEM 图和元素分析结果如图 7 所示。从图中可以看出,D0 炭层松散、孔洞多、不致密、不完整、不连贯,其 SEM 图呈现易碎、裂缝和孔洞,该炭层结构不能抑制热量和物质交换,起不到保护作用。而 D7.5 炭层密实、连贯、刚性、完整,其 SEM 图也显示致密、连贯、刚性的结构,这样炭层结构能有效抑制燃烧区和炭层下环氧基质间物质和热量交换,从而起到保护作用。D7.5 炭层的元素分析结果显示,其炭层含有 C、N、O、Al、P 五种元素,且与 D0 炭层相比,炭层中 C 元素含量下降,O 元素含量升高。上述结果表明,含 DOPO-Al 环氧树脂在燃烧过程中,能形成含磷酸铝盐、磷的氧化物和碳化物的保护炭层,起到保护和阻隔效应,从而降低燃烧强度和抑制烟的释放^[16, 17]。

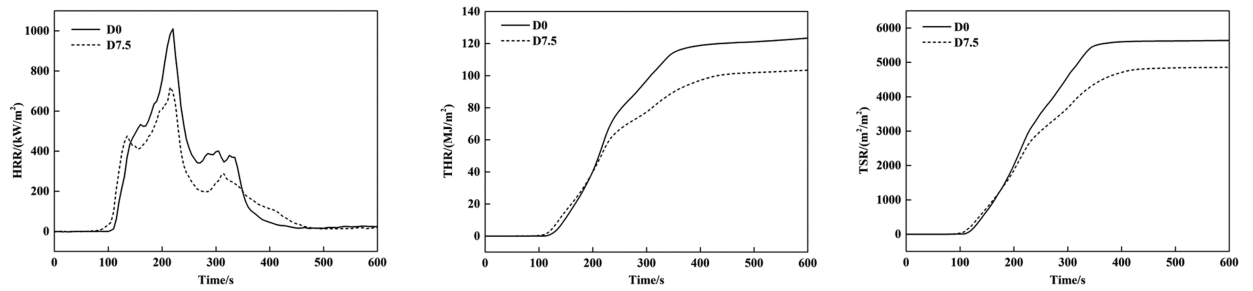


图 6 D0 和 D7.5 的 HRR、THR 和 TSP 曲线

Figure 6 HRR, THR and TSP curves of D0 and D7.5

表 3 D0 和 D7.5 的锥形量热数据

Table 3 The cone calorimeter data of D0 and D7.5

试样	PHRR/ (kW/m ²)	MHRR/ (kW/m ²)	THR/ (MJ/m ²)	M-COY/ (kg/kg)	M-CO ₂ Y/ (kg/kg)	MMLR/ (g/s)	RW/ %	TSR/ (m ² /m ²)	TSP/ (m ²)
D0	1010	247	123	0.06	1.56	0.106	9.2	5633	49.8
D7.5	718	197	103	0.08	1.75	0.078	21.6	4854	42.9

2.2.3 热性能 为了研究 DOPO-Al 加入对环氧树脂热性能的影响,对 D0 和 D7.5 进行热稳定性和玻璃化转变温度的分析,相应的 TG 和 DSC 曲线如图 8 所示。D0 和 D7.5 的初始热分解温度($T_{5\%}$)分别为

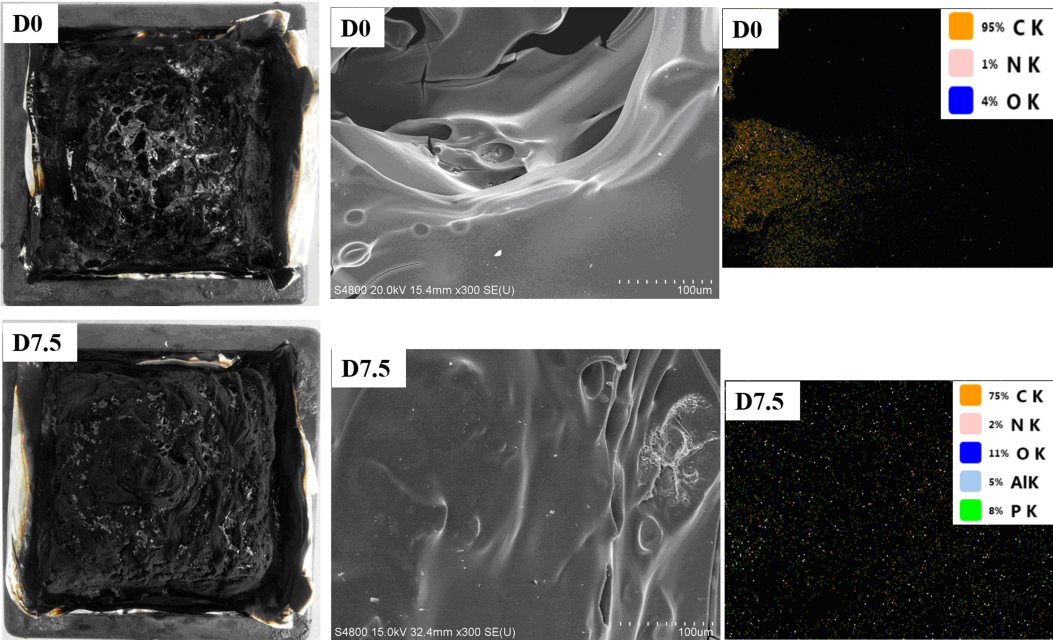


图 7 D0 和 D7.5 锥形量热测试后残留物的数码图及炭层的 SEM 和元素分析图

Figure 7 Digital, SEM and elemental mapping images of the residue from D0 and D7.5 after cone calorimeter tests

360.3℃、368.9℃。与 D0 相比,D7.5 的 $T_{5\%}$ 提高 8.6℃,说明 7.5% (wt) DOPO-Al 加入提高环氧树脂的热稳定性。DOPO-Al 的初始热分解温度高于环氧基质以及 DOPO-Al 与环氧基质间的相互作用,均有利于环氧树脂热稳定性的提高。D0 和 D7.5 的 800℃ 残炭率分别为 18.2%、28.6%。与 D0 相比,D7.5 的 800℃ 残炭率提高幅度高达 57%。残炭率的提高可归因于 DOPO-Al 与环氧基质间的相互作用以及 DOPO-Al 裂解产物促进环氧基质成炭。D0 和 D7.5 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 158.6℃、161.8℃。与 D0 相比,D7.5 的 T_g 提高 3.2℃,说明 7.5% (wt) DOPO-Al 加入能提高环氧树脂的耐热性,这可能归因于阻燃剂的加入限制聚合物链段的运动^[18]。

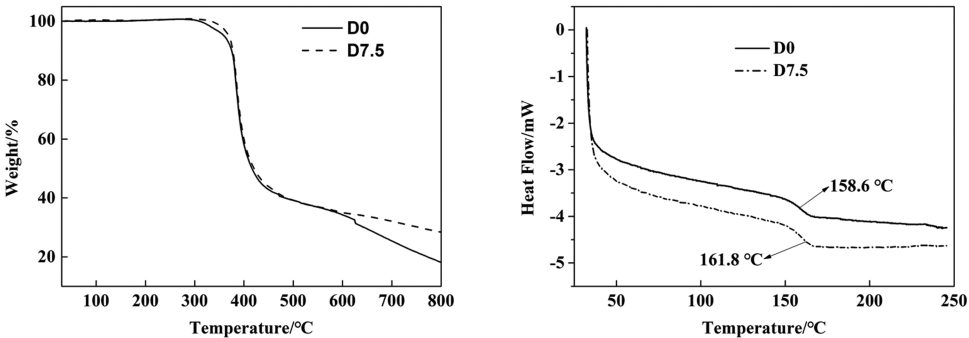


图 8 D0 和 D7.5 的 TG 和 DSC 曲线

Figure 8 TG and DSC curves of D0 and D7.5

3 结论

- (1)通过 10-羟基-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-OH)和六水合氯化铝间的反应成功合成了 DOPO 基磷酸铝盐(DOPO-Al)阻燃剂;
- (2)DOPO-Al 具有较高热稳定性和成炭能力,其初始热分解温度($T_{5\%}$)高达 595.5℃,800℃ 残炭率

为 36.6％；

(3)DOPO-Al 加入能提高环氧树脂阻燃性能。随着其添加量的增加,环氧树脂的 LOI 值先增加后降低。当添加量为 7.5％(wt) 时,环氧树脂的 LOI 值最高,由 24.1％提高至 31.3％；

(4)DOPO-Al 加入使环氧树脂的燃烧强度减弱和并起到抑烟的效果。当其添加量为 7.5％(wt) 时,环氧树脂的热释放速率峰值、平均热释放速率和总热释放的降低幅度分别为 28.9％、20.2％、16.3％；平均质量损失速率降低,残留物增加幅度高达 135％；不完全燃烧增多,完全燃烧减少；总烟释放和总烟产量的降低幅度分别为 13.8％、13.9％。炭层研究显示,DOPO-Al 存在凝聚相阻燃机理；

(5)DOPO-Al 加入提高环氧树脂的耐热性。当其添加量为 7.5％(wt) 时,环氧树脂的初始热分解温度($T_{5\%}$)由 360.3℃ 提高至 368.9℃,玻璃化转变温度由 158.6℃ 提高至 161.8℃,所制备阻燃环氧树脂具有较好的热性能。

参考文献：

[1] 胡泊,赵腾龙,武保林,朱继伟. 工业安全与环保, 2019, 45(7): 5~9.

[2] 张灿,卓念,彭永利. 武汉工程学报, 2019, 41(2): 142~145.

[3] 于永建,李玲,段宪法. 化工新型材料, 2019, 47(4): 230~234.

[4] 马立群,肖添远,孟爽,董少波,兰天宇. 工程塑料应用, 2017, 45(11): 136~139.

[5] 徐洋,赵新叶,王俊龙,职慧珍,杨锦飞. 合成树脂及塑料, 2019, 36(4): 77~84.

[6] 许磊. 绿色环保二烷基次膦酸盐阻燃剂的合成及其应用研究. 青岛: 青岛科技大学, 2017.

[7] 曹贞虎. 含磷有机金属化合物的合成及其对聚乙烯的阻燃作用. 杭州: 浙江大学, 2012.

[8] 王雅珍,孙瑜,肖添远,祖立武,兰天宇. 中国塑料, 2018, 32(8): 7~13.

[9] 叶孝勇,严伟,李乾波,张代勤,谢森. 塑料科技, 2019, 47(6): 18~22.

[10] Christoph K, Lin Zang, Manfred D. 中国材料进展, 2013, 32(3): 144~158.

[11] 孙玉林,罗琴琴. 功能材料, 2019, 50(10): 10208~10213.

[12] 王鹏,王大喜,高金森,董坤,徐春明. 高等学校化学学报, 2006, 27(8): 1505~1508.

[13] 孙柳. 次膦酸类阻燃剂的合成及其在 PA6 中的应用. 上海: 东华大学, 2014.

[14] Hu Z, Lin G P, Chen L, Wang Y Z. Polym Advan Technol, 2011, 22: 1166~1173.

[15] Huo S, Wang J, Yang S, Cai H, Zhang B, Chen X, Wu Q, Yang L. Polym Advan Technol, 2018, 29(11): 1~10.

[16] Wang J, Qian L, Xu B, Xi W, Liu X. Polym Degrad Stab, 2015, 122: 8~17.

[17] Fang Y, Qian L and Huang Z. Polym Int, 2017, 66: 719~725.

[18] Xu B, Xu W, Wang G, Liu L, Xu J. Polym Advan Technol, 2018, 29(6): 1~11.

Preparation of DOPO-based Aluminum Phosphinate and Its Flame Retarding Epoxy Resin

LUO Qin-qin¹, SUN Yu-lin^{2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China;

2. School of Life Science and Technology, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: DOPO-based aluminum phosphinate, named as DOPO-Al, was synthesized from 10-hydroxy-9-oxa-10-phosphorphenanthrene-10-oxide (DOPO-OH) and aluminum chloride hexahydrate. Its structure was characterized by the infrared spectrum, scanning electron microscope, energy spectrum, phosphorus nuclear magnetic resonance spectrum and thermogravimetry. The flame-retardant epoxy resin based on DOPO-Al was prepared, and its flame-retardant and thermal properties were analyzed using limiting oxygen index (LOI), cone calorimetry, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The results showed that DOPO-Al was a high-temperature flame retardant, and its initial thermal decomposition temperature ($T_{5\%}$) was as high as 595.5°C. The flame-retardant property and heat resistance of epoxy resin were improved by incorporation of DOPO-Al. When 7.5% (wt) DOPO-Al was introduced into the epoxy resin, the LOI value of epoxy resin was increased from 24.1% to 31.3%, and during the combustion, its peak heat release rate, average heat release rate, total heat release, total smoke release and total smoke production were all reduced, and the increase rate of the residue was up to 135%. The analysis of carbon layer suggested that DOPO-Al existed the condensed-phase flame-retardant mechanism. Its $T_{5\%}$ and glass transition temperature were up to 368.9°C and 161.8°C, respectively. The prepared flame-retardant epoxy resin had the good thermal properties.

Key words: DOPO-Based aluminum phosphinate; Epoxy resin; Flame-retardant properties; Thermal properties; Flame-retardant mechanism