

有机磷系及石墨烯阻燃环氧树脂研究进展

肖 飞^{1,2}, 冯梧桐^{1,3}, 臧晓玲^{1,3}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广州 510650;
3. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

摘要:环氧树脂作为一种优异的树脂基体,被广泛地应用于众多领域,但因其极易燃烧,所以常常需要对其进行阻燃处理。本文简要综述了近几年有机磷系化合物及石墨烯阻燃环氧树脂的研究进展,其中有机磷系化合物阻燃部分重点介绍了以阻燃剂中间体 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物和聚磷酸铵(APP)为代表的含磷阻燃剂在环氧树脂中的阻燃机理和阻燃进展;同时也介绍了石墨烯及其衍生物在环氧树脂阻燃领域的最新研究进展,并对其发展前景进行了展望。

关键词:环氧树脂; 阻燃; 含磷化合物; 石墨烯

引言

环氧树脂具有杰出的耐热性能、电绝缘性、低固化收缩率以及很好的加工性等特点,在众多领域被广泛应用^[1,2]。但是环氧树脂的阻燃性能不佳,使用过程中必须进行阻燃处理^[3~5]。目前在无卤阻燃环氧树脂体系中应用最多的是有机磷系、氮系以及硅系阻燃剂,且常复合使用。其中,应用最为广泛的是磷系阻燃剂,尤其是以 DOPO 及其衍生物、聚磷酸铵(APP)等为代表的含磷体系。自上世纪 70 年代 Saito^[6]首次合成 DOPO 以来,DOPO 及其衍生物由于其优良的阻燃性能,是目前在环氧树脂中应用最多的反应型含磷阻燃剂。其分子结构中具有联苯环和菲环结构,有很好的热稳定性和化学稳定性,且分子中含有较高活性的 P—H 键,不仅可以与环氧基团发生反应,同时还可以很容易地与烯、醛等发生加成反应,从而得到一系列相应的衍生物^[7],以进一步制备阻燃型环氧树脂。而 APP 类阻燃剂作为添加型阻燃剂的代表,主要通过搭建膨胀阻燃体系来进行阻燃。随着 2004 年石墨烯的发现,其作为纳米复合材料而被广泛研究;但是将石墨烯应用到阻燃体系是近几年才开始的^[8]。本文同时系统地综述了石墨烯以及氧化石墨烯目前在阻燃领域的研究进展,并对其阻燃机理进行了深入的探讨。

1 有机含磷化合物阻燃环氧树脂

1.1 DOPO 衍生物的合成以及在环氧树脂阻燃体系中的应用

1.1.1 DOPO 型阻燃剂的合成与阻燃机理 通过对 DOPO 改性来阻燃环氧树脂一直是环氧阻燃的研究热点。当前 DOPO 型阻燃剂的发展方向主要包括开发新的 DOPO 衍生物,并引进其它阻燃单元来进行协同阻燃。由于 DOPO 氧环上具有一个活泼氢,易与缺电子化合物反应,所以经常通过此特点来对其进行改性研究。

DOPO 型阻燃剂的阻燃机理主要包括凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理。当复合环氧树脂燃烧时,DOPO 衍生物会与环氧基体发生反应,促进基体脱水炭化,并生成难燃且隔氧隔热的富磷炭层,从而发挥出很好的阻燃作用。同时在气相中,材料分解产生的含磷自由基可以捕捉燃烧过程中产生的自由基,而使得火焰中自由基含量降低,以达到抑制燃烧链式反应的效果。

1.1.2 DOPO 及其衍生物的阻燃研究 研究人员制备了一系列的 DOPO 衍生物来对环氧树脂进行阻

燃改性,使得环氧树脂的阻燃性能得到了很大提升(见表 1)。Qian 等^[9]将 TGIC-DOPO 引进到环氧树脂中,仅仅添加 4%(wt)的 TGIC-DOPO 便可以达到 UL94 V-0 等级,其极限氧指数(LOI)值达到了 35.6%。燃烧形成的笼状炭层可以隔热并防止氧气进入以达到凝固相阻燃的目的,还可以抑制释放更多的热解磷氧自由基以及苯酚自由基,其集中释放后将发挥很强的气相阻燃作用。

Zhang 等^[10]合成了一种新颖的 EP/DOPO/PSiN 阻燃体系,包含 3%(wt) PSiN 和 7%(wt) DOPO 的环氧树脂的 LOI 值达到了 34%,并且在 UL-94 试验中达到 V-0 等级,由于 P—Si—N 间的协效作用,燃烧过程中生成了更为紧密的隔热隔氧炭层,抑制了材料进一步燃烧。Qian 等^[11]采用溶胶-凝胶以及热固化手段将 DOPO-VTS 引入到环氧树脂结构中。EP/DOPO-VTS 体系的 LOI 值从 22.5%提升至 32%,且添加 15%(wt)的 DOPO-VTS 能使改性环氧树脂在 UL-94 试验中达到 V-0 级。

除硅、氮之外,DOPO 与其它体系也有很好的协同阻燃效应。Weng 等^[12]研究了 DOPO 与有机黏土在环氧树脂阻燃过程中的协同作用。当同时引入含磷量 2%(wt)的 DOPO 和 4%(wt)的有机黏土时,改性环氧树脂的热释放率以及烟雾产率峰值是未经改性的 40%和 46%,而单一使用含磷量 2%(wt)的 DOPO 时,热释放率峰值仅仅降低到原来的 59%,这说明有机黏土与 DOPO 具有很好的协同阻燃作用。

表 1 DOPO 衍生物阻燃效果
Table 1 Flame retardant effects of DOPO derivative

阻燃体系	DOPO 衍生物 ^a	含磷量%(wt)	LOI %	UL-94	文献
DGEBA/DSOC	DSOC	15 ^b	30.9	V-0	[13]
DGEBA/DDM/DOPO-PHM	DOPO-PHM	1.7	33.5	/	[14]
DGEBA/DDM/P1 或 P2	P1/P2	1.0	36	V-0	[15]
DGEBA/DDM/D-bp	D-bp	0.5	39.7	V-0	[13]
DGEBA/DDM/(DP-DDE 或 DP-DDS)	DP-DDE/DP-DDS	0.75/0.73	/	V-0	[5]
DGEBA/DDS/CTP-DOPO	CTP-DOPO	1.1	36.6	V-0	[16]
DGEBA/DDS/Trif-DOPO	Trif-DOPO	1.2	36	V-0	[17]
DGEBA/DDS/TMT-DOPO	TMT-DOPO	1	40.3	V-0	[18, 19]
DGEBA/DDS/HAP-DOPO	HAP-DOPO	1.1	31	V-0	[20, 21]

a:结构式如图 1 所示;b:DSOC 含量值。

1.2 APP 类化合物阻燃应用

聚磷酸铵(APP)自 1965 年研发成功以来因其具有热稳定性好、无毒无味等优点,被广泛应用于无卤阻燃剂中。添加 APP 到环氧树脂中可以显著增强材料的阻燃性能^[22],其阻燃机理和 DOPO 类似,燃烧过程中,分解生成强脱水性的聚偏磷酸,促使环氧树脂脱水碳化。APP 受热分解释放出的氮气及氨气等难燃气体可以稀释裂解气体的浓度,同时磷氧自由基也起到气相阻燃效果。值得注意的是,环氧树脂表面会生成一层不燃的隔氧隔热的膨胀性炭层,以达到凝聚相阻燃目的。

1.2.1 协同膨胀阻燃体系 APP 的一种十分重要的应用便是通过构建膨胀阻燃体系直接应用于环氧树脂。在环氧树脂膨胀阻燃体系中,APP 作为典型的酸源,可以与其它协同单元共同发挥阻燃作用。蒙脱土^[23]、氧化亚铜(Cu₂O)^[24]、C-6 位氧化玉米淀粉(OST)^[25]、有机改性蒙脱土(Fe-OMT)^[26]等都被应用到含 APP 环氧树脂膨胀阻燃体系中。

1.2.2 APP 改性阻燃研究 环氧树脂体系中对 APP 进行改性的一种常用手段是对其进行微胶囊化,其不仅可以使 APP 的耐水性能得到改善,还可通过构建适当的核壳结构以发挥优异的协同阻燃作用。在壳体材料的选择中,环氧树脂^[27]、聚苯基甲基硅氧烷(PPMS)^[28]、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)^[29]、三聚氰胺甲醛树脂^[30]等都有很多的应用。

Qu 等^[31]通过溶胶凝胶法用四乙氧基硅烷(TEOS)和辛基三乙氧基硅烷(OTOS)包覆 APP,从而形成了

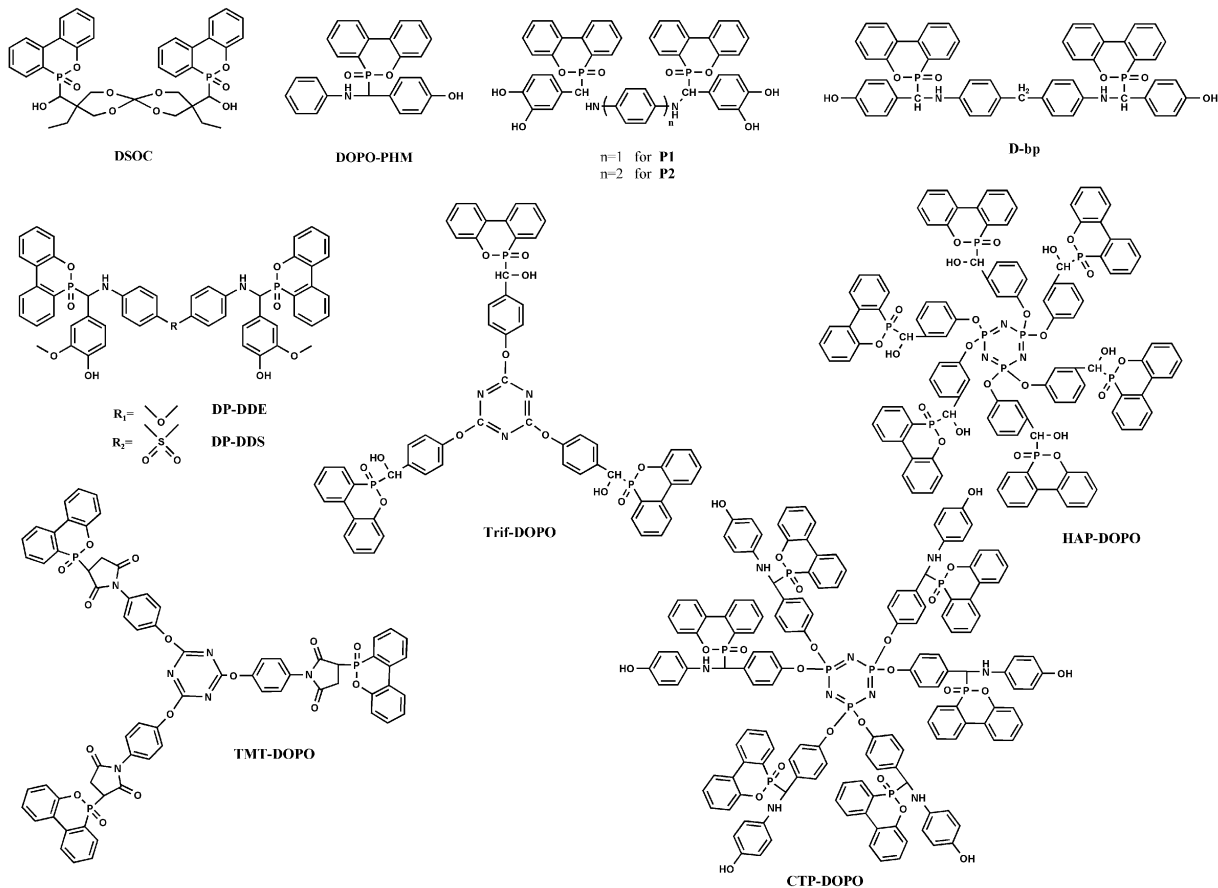


图 1 DOPO 衍生物的结构式

Figure 1 Chemical structures of DOPO derivatives

包覆完全的无机-有机混合型 MAPP(见图 2)。当添加 6%(wt) EPMAPP 到环氧树脂时,体系的 LOI 值达到 28.7%且达到 UL-94 V-0 等级。反应过程中,TEOS 和 OTOS 在 APP 表面形成了聚硅氧烷无机有机混合物,由于聚硅氧烷与 APP 之间有很好的协同效应,使得改性环氧树脂的阻燃性能得到了很大提升。

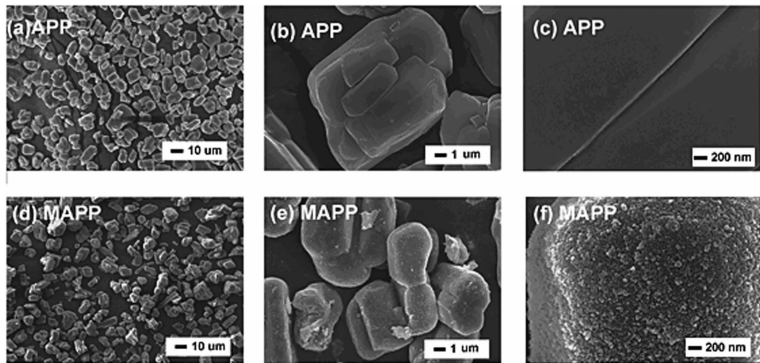


图 2 APP 和 MAPP 扫描电镜图

Figure 2 Scanning electron microscopy of APP and MAPP

此外,Tan 等^[32]采用含有很多-NH-活性基团的哌嗪改性 APP(PAz-APP)作为单一固化剂固化环氧树脂,获得了包含叔胺和醚键交联网络的环氧树脂体系。该体系在燃烧过程中可以生成密实的含磷碳层,从而在凝固相中起到优异的阻燃作用,仅仅 7.5%(wt)的添加量就能使环氧树脂材料达到 UL-94 V-

0 级别。在使用过程中,不仅不会降低其机械性能,而且还可以增强其冲击强度。

1.3 其它有机含磷化合物的阻燃研究

Wang 等^[33]用异氰脲酸三缩水甘油酯(TGICP)改性环氧树脂,当 TGICP 含量为 10%(wt)时,改性环氧树脂的 LOI 值可达到 35%,且达到 UL-94 试验 V-0 等级。体系的起始降解温度较纯树脂低,但在高温下表现出显著的热稳定性及很高的残炭产率。燃烧过程中,其表面生成了含磷氮氧化物以及炭化的芳香族网络的连续炭层,它们共同作用于凝固相中,隔绝了热量和氧气的进入,从而达到阻燃目的。

近年来,越来越多结构新颖性能优越的含磷化合物都表现出了优异的阻燃性能,越来越多的含磷化合物正在不断被研发出来并被应用于环氧树脂的阻燃体系^[34~39]。

2 石墨烯阻燃环氧树脂研究

石墨烯具有优异的力学性能和良好的热稳定性、导电性和导热性^[40]。在环氧树脂复合材料中,石墨烯可以起到很好的物理阻隔效应,从而可以增强凝固相阻燃效应,同时可以降低基体燃烧的热释放速率以及显著提高材料的热稳定性和力学性能。

2.1 无机粒子掺杂改性石墨烯

Wang 等^[41]通过溶胶凝胶法以及表面处理,将纳米 SiO₂ 完全地包覆到氧化石墨烯表面(m-SGO),形成的复合材料具有非常优异的阻燃性能(见图 3)。燃烧过程中 m-SGO 作为片状阻隔层膜将起到凝固相阻燃的作用,阻隔空气中氧气进入树脂内部,仅仅添加 1.5%(wt)的 m-SGO 改性环氧树脂,其热释放速率和总释放热就下降了 39%和 10%。Liu 等^[42]将石墨烯和层状双氢氧化物(LDH)用于环氧阻燃,发现燃烧过程中材料表面形成了紧密的炭层,可以有效抑制氧气的进入以及热量的传递,可见石墨烯与 LDH 间具有显著的协同阻燃效应。Liu 等^[43]采用化学还原法将 Cu 掺杂于石墨烯中(Graphenit-Cu),并与环氧树脂复合得到 Graphenit-Cu/EP 复合材料。结果表明,仅仅添加 3%(wt)的 Graphenit-Cu 可以将 LOI 提高到 26.4%,由此可见,Cu 掺杂可以极大提高石墨烯对于环氧树脂的阻燃性。

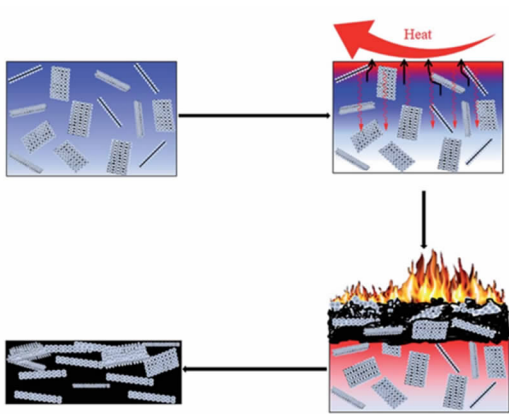


图 3 m-SGO/EP 纳米复合材料模拟燃烧进程
Figure 3 Schematic combustion processes of m-SGO/EP nanocomposites

2.2 接枝改性氧化石墨烯

在对石墨烯进行功能化改性的过程中,将阻燃化合物尤其是含磷含硅化合物接枝到氧化石墨烯上是一种有效手段^[44],制备而成的复合材料在阻燃过程中兼具有磷系阻燃剂和石墨烯的特点,其阻燃机理也可以从这两方面解释。Liao 等^[45]将 DOPO 接枝到氧化石墨烯上制备成 DOPO-rGO(见图 4)。在燃烧初期,含磷部分快速分解形成富磷残炭以抑制复合材料的进一步分解,同时促进残炭骨架的形成。仅添加 10%(wt)DOPO-rGO 到环氧树脂中时,残炭量(700℃)和 LOI 值分别提升了 81%和 30%,表现出很好的阻燃效果。

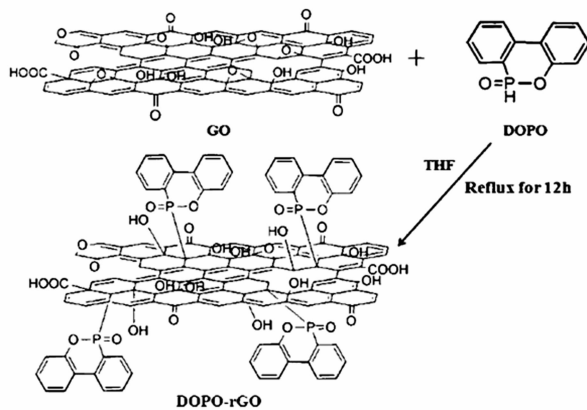


图 4 DOPO-rGO 合成路线图

Figure 4 Schematic illustration of the synthetic route for the preparation of DOPO-rGO

为了促进燃烧后残炭骨架的形成, Li 等^[46]通过缩合反应将 2-(二苯基膦)乙基三乙氧基硅烷 (DPPES)接枝到氧化石墨烯表面来提高氧化石墨烯在环氧树脂基体中的分散程度, 10% (wt) DPPES-GO 填充的环氧树脂体系可以达到 UL-94 V-0 级别, LOI 可达到 36%。此外, 苯基-双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)磷酰胺 (PBTP)^[47]和聚磷酰胺 (PPA)^[48]等也被接枝到氧化石墨烯上, 所制备的环氧树脂体系均具有突出的阻燃效果。

3 展望

与其它有机以及无机填充阻燃剂相比, 磷系阻燃剂及石墨烯兼具高效、环保等特点, 具有很大的应用前景。目前针对磷系阻燃剂来进行改性研究的报道越来越多, 开发新型、高效的含磷阻燃剂成为目前研究的热门方向, 而石墨烯的引入则给环氧树脂的阻燃提供了一种全新的选择, 并吸引了众多学者的注意。不难想象, 越来越多的高效环保型阻燃环氧树脂将会广泛应用于人们的日常生活之中。

参考文献:

- [1] Jin F L, Li X, Park S J. J Ind Eng Chem, 2015, 29:1~11.
- [2] 叶坤, 刘治猛, 贾德民. 工程塑料应用, 2007, (7): 81~84.
- [3] Liao S H, Liu P L, Hsiao M C, Teng C C, Wang C A, Ger M D, Chiang C L. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(12): 4573~4581.
- [4] Liang B, Cao J, Hong X D, Wang C S. J Appl Polym Sci, 2013, 128(5): 2759~2765.
- [5] Gu L Q, Chen G A, Yao Y W. Polym Degrad Stab, 2014, 108:68~75.
- [6] Toranosuke S. USP 3,702,878;1972-11-14.
- [7] Salmeia K A, Gaan S. Polym Degrad Stab, 2015, 113:119~134.
- [8] 王鑫. 石墨烯的功能化及其环氧树脂复合材料的阻燃性能及机理研究. 合肥:中国科学技术大学博士学位论文, 2013.
- [9] Qian L J, Qiu Y, Wang J Y, Xi W. Polymer, 2015, 68:262~269.
- [10] Zhang L, Wang Y C, Liu Q, Cai X F. J Therm Anal Calorim, 2016, 123(2): 1343~1350.
- [11] Qian X D, Song L, Hu Y, Yuen R K K. Thermochim Acta, 2013, 552:87~97.
- [12] Weng Z X, Senthil T, Zhuo D X, Song L J, Wu L X. J Appl Polym Sci, 2016, 133(18): 43367.
- [13] Xu W H, Wirasaputra A, Liu S M, Yuan Y C, Zhao J Q. Polym Degrad Stab, 2015, 122:44~51.
- [14] Xie C, Zeng B R, Gao H, Xu Y T, Luo W A, Liu X Y, Dai L Z. Polym Eng Sci, 2014, 54(5): 1192~1200.
- [15] Xiao L, Sun D C, Niu T L, Yao Y W. Phosphorus Sulfur, 2014, 189(10): 1564~1571.
- [16] Xu M J, Xu G R, Leng Y, Li B. Polym Degrad Stab, 2016, 123:105~114.
- [17] Qian L J, Qiu Y, Liu J, Xin F, Chen Y J. J Appl Polym Sci, 2014, 131(3).
- [18] Yang S, Wang J, Huo S Q, Wang M, Wang J P. Polym Degrad Stab, 2015, 121:398~406.

- [19] Yang S, Wang J, Huo S Q, Wang M, Cheng L F. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(32): 7777~7786.
- [20] Qian L J, Ye L J, Xu G Z, Liu J, Guo J Q. Polym Degrad Stab, 2011, 96(6): 1118~1124.
- [21] Qian L J, Ye L J, Qiu Y, Qu S R. Polymer, 2011, 52(24): 5486~5493.
- [22] Qu H Q, Wu W H, Hao J W, Sun J H, Xu J Z. J Macromol Sci Part B, 2014, 53(2): 278~295.
- [23] Sonnier R, Dumazert L, Livi S, Nguyen T K L, Duchet-Rumeau J, Vahabi H, Laheurte P. Polym Degrad Stab, 2016, 134:186~193.
- [24] Chen M J, Lin Y C, Wang X N, Zhong L, Li Q L, Liu Z G. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(51): 12705~12713.
- [25] Zhang S D, Liu F, Peng H Q, Peng X F, Jiang S H, Wang J S. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(48): 11944~11952.
- [26] Chen X L, Liu L, Zhuo J L, Jiao C M, Qian Y. High Perform Polym, 2015, 27(2): 233~246.
- [27] Liu L, Zhang Y A, Li L, Wang Z Z. Polym Adv Technol, 2011, 22(12): 2403~2408.
- [28] Zhang K, Shen M M, Wu K, Liu H F, Zhang Y K. J Polym Res, 2011, 18(6): 2061~2070.
- [29] Tang Q B, Wang B B, Shi Y Q, Song L, Hu Y. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(16): 5640~5647.
- [30] Wu K, Zhang Y K, Zhang K, Shen M M, Hu Y. J Anal Appl Pyrolysis, 2012, 94:196~201.
- [31] Qu H Q, Wu W H, Hao J W, Wang C Z, Xu J Z. Fire Mater, 2014, 38(3): 312~322.
- [32] Tan Y, Shao Z B, Yu L X, Long J W, Qi M, Chen L, Wang Y Z. Polym Chem, 2016, 7(17): 3003~3012.
- [33] Wang X, Hu Y, Song L, Xing W Y, Lu H D. Polym Adv Technol, 2012, 23(2): 190~197.
- [34] Zhao W, Liu J P, Zhang Y, Ban D M. Rsc Adv, 2015, 5(98): 80415~80423.
- [35] Yang S, Wang J, Huo S Q, Wang J P, Tang Y S. Polym Degrad Stab, 2016, 126:9~16.
- [36] Lv Q, Huang J Q, Chen M J, Zhao J, Tan Y, Chen L, Wang Y Z. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(27): 9397~9404.
- [37] Bai Z M, Song L, Hu Y, Yuen R K K. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(36): 12855~12864.
- [38] Bai Y W, Wang X D, Wu D Z. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(46): 15064~15074.
- [39] Tian X J, Wang Z W, Yu Q, Wu Q Y, Gao J. Chem Res Chin U, 2014, 30(5): 868~873.
- [40] Hauk A, Sklorz M, Bergmann G, Hutzinger O. J Anal Appl Pyroly, 1995, 31:141~156.
- [41] Wang R, Zhuo D X, Weng Z X, Wu L X, Cheng X Y, Zhou Y, Wang J L, Xuan B W. J Mater Chem A, 2015, 3(18): 9826~9836.
- [42] Liu S, Yan H, Fang Z, Guo Z, Wang H. RSC Adv, 2014, 4(36): 18652~18659.
- [43] Liu Y, Babu H V, Zhao J, Goñi-Urtiaga A, Sainz R, Ferritto R, Pita M, Wang D-Y. Compos Part B: Eng, 2016, 89:108~116.
- [44] Luo F, Wu K, Guo H, Zhao Q, Lu M. Compos Sci Technol, 2016, 132:1~8.
- [45] Liao S H, Liu P L, Hsiao M C, Teng C C, Wang C A, Ger M D, Chiang C L. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(12): 4573~4581.
- [46] Li K Y, Kuan C F, Kuan H C, Chen C H, Shen M Y, Yang J M, Chiang C L. Mater Chem Phys, 2014, 146(3): 354~362.
- [47] Wang Z H, Wei P, Qian Y, Liu J P. Compos Part B-Eng, 2014, 60:341~349.
- [48] Wang X, Xing W Y, Feng X M, Yu B, Song L, Hu Y. Polym Chem, 2014, 5(4): 1145~1154.

Recent Advances on Phosphorus-containing and Graphene Flame-retardant Epoxy Resin

XIAO Fei^{1,2}, FENG Wu-tong^{1,3}, ZANG Xiao-ling^{1,3}

(1. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

2. *Guangzhou Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;*

3. *Technical Institute of Physics And Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)*

Abstract: Epoxy resin (EP), as an excellent matrix resin, has been widely utilized in a variety of fields. But due to the flammability of EP, it's needs to conduct flame retardant treatment. In this review, recent advances on flame-retardant epoxy resin based on phosphorus-containing compound and graphene have been summarized. The emphases were focused on the intermediate of flame retardant of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) and its derivatives, and ammonium polyphosphate (APP) when discussing phosphorus-containing compound. Meanwhile, the research progresses of flame-retardant epoxy resin containing graphene and its derivatives have also been introduced.

Key words: Epoxy resin; Flame retardant; Phosphorus containing compound; Graphene