

阻燃型含磷环氧树脂体系的研究进展

张靓靓, 许 凯, 陈鸣才, 张 奎

(中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:将磷导入环氧树脂体系而赋予其阻燃性能是目前热门的研究课题。本文简述了含磷阻燃剂的阻燃机理, 详细讨论了含磷阻燃环氧的类型及固化物的阻燃特性, 以及磷和氮、硅等元素的协同效应。

关键词:磷; 环氧树脂; 阻燃

引言

环氧树脂体系是一类重要的热固性树脂, 它具有高的拉伸强度和模量, 低的固化收缩率, 良好的耐潮气性能, 耐化学腐蚀性、电绝缘性, 对许多种基材都有高的粘接力, 以及易加工成型, 较好的应力传递和成本低廉等优点, 广泛应用于电子工业, 如印刷线路板、半导体封装、复合材料等方面, 但是, 环氧树脂作为一种有机高分子材料, 有一个最显著的缺点就是阻燃性能不好。

通常是将卤素引入环氧树脂体系中, 使其达到预期的阻燃效果, 但是用卤素作为阻燃剂, 尤其是某些溴苯醚系阻燃剂, 使用时水解产生 HBr, 腐蚀电路, 在燃烧过程中会产生戴奥辛(dioxin)、苯并呋喃(benzofuran)等刺激性、腐蚀性的有毒气体, 危害人们的健康, 造成环境污染, 因此, 无卤阻燃剂便成为今后发展的方向。

1 磷系阻燃剂的阻燃机理

磷系化合物是阻燃材料中十分重要的一类, 加入少量的磷阻燃剂, 便能达到很好的阻燃效果, 研究表明^[1~4], 环氧体系中磷含量仅为 2% 时, 即可达到 UL94-V0 阻燃等级, 而卤素的含量需达到 9%~23% 才能达到同等阻燃效果; 而且磷系阻燃剂对环境友好, 因此, 学术界和工业界对含磷环氧树脂的开发不遗余力。

磷系阻燃剂的阻燃作用机理^[5,6]可分为凝聚相机理和气相机理。凝聚相机理主要表现在: 在反应过程中生成具有强脱水性的聚磷酸, 使含氧有机物迅速脱水碳化, 其生成的碳化物具有三维空间的致密结构而不易燃烧; 聚磷酸除了能有效地抑制聚合物固相中碳的氧化外, 本身又是一种不易挥发的稳定化合物, 非常粘稠, 覆盖于被燃物表面, 形成一层良好的薄膜状物质, 阻碍氧气向反应区扩散, 起了隔绝效应; 改变某些可燃物的热分解途径, 减少可燃性逸出物的生成, 同时还有促使焦炭生成量增加的作用。气相机理分物理和化学两个方面: 物理方面的作用主要是指阻燃剂在高温下会分解出某些难燃气体, 使可燃性气体的浓度降低, 或者由于这些难燃气体比重大, 将燃烧体笼罩住起隔绝效应; 化学方面的作用主要是淬灭聚合物热解产生的高活性自由基 H·和 HO·, 改变热氧化分解的反应能量, 从而使燃烧的链锁反应中断等。

2 阻燃环氧树脂体系的分类

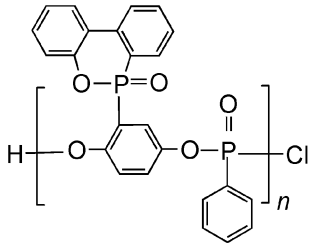
将磷引入环氧树脂的方法有两种: 一种是通过物理的方法引入到聚合物中, 即添加型的阻燃剂, 阻燃

作者简介:张靓靓(1982-), 女, 河南洛阳人, 在读硕士研究生, 主要从事含磷环氧树脂体系的研究。

剂和被阻燃剂和被阻燃物之间不发生化学反应,仅仅是一种单纯的混和与分散过程,对于工业应用来说,这种方法最大的优点就是经济、方便,但是它又存在着阻燃剂和聚合物的相容性差,使聚合物的机械性能降低等,限制了它的应用;另一种是通过化学键将磷引入环氧树脂体系中,即反应型的阻燃剂,这种方法的主要优点是达到持久的阻燃效果的同时,可以保持树脂原有的热学性质,如玻璃化转变温度,力学机械性能,如拉伸强度等。

2.1 添加型的含磷阻燃剂

Chang 等^[7]合成了一种添加型聚合物阻燃剂 WLA-3,分子式如下:

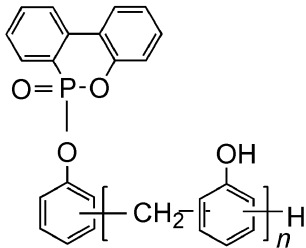


因为主链和侧基上都含有阻燃基团磷,磷含量高达 13.8%,而且结构中富含芳香结构,所以阻燃效果很好,环氧体系中磷含量达 0.70%时,即达到 UL94-V0 级,与小分子的添加型阻燃剂通常会明显降低体系的机械性能不同,添加 WLA-3 对体系的拉伸强度、弹性模量等几乎没有影响。

2.2 反应型的含磷阻燃剂

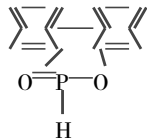
反应型的阻燃剂可以分为两大类:反应型的含磷固化剂和反应型的含磷环氧树脂。

2.2.1 反应型的含磷固化剂 Shieh 等^[8]利用邻苯基苯酚和磷酰氯反应制得含磷化合物 ODC,并用 ODC 与线型酚醛树脂(PN)合成了新型的含磷阻燃固化剂 OD-PN:



用该固化剂固化的环氧树脂体系,由于其内部含有 ODC 的规整结构和含磷侧基,比无环含磷固化剂或含溴固化剂固化的环氧树脂具有更高的阻燃性能、更高的玻璃化温度及热稳定性。由此固化剂固化的甲酚甲醛环氧树脂(CNE),磷含量为 1.21%时即可达到 UL94-V0 标准(若用含溴固化剂,溴含量则须达到 6%),且没有毒烟放出;磷含量为 1.72%时, T_g 为 178℃,在空气中 401℃时仅有 10%失重,其 LOI 值可达 35。

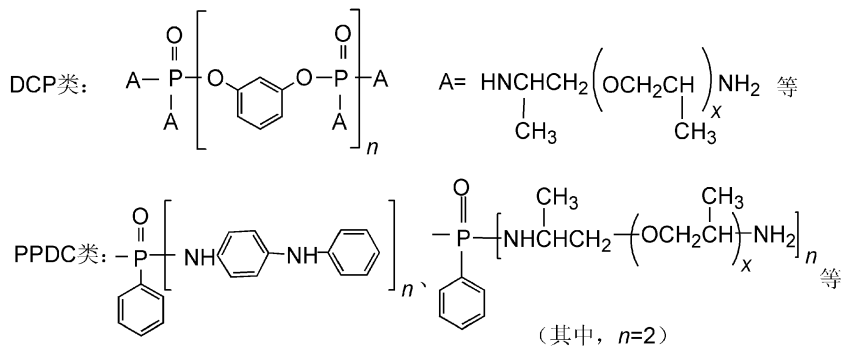
因为 OD-PN 结构中含有 DOPO 的结构,因此我们将其归类为 DOPO 型的固化剂,DOPO 的结构如下:



其中,DOPO 基二胺类固化剂是一种非常有效的固化剂,它和 DGEBA 的反应活性介于 DDM(4,4'-二氨基二苯甲烷)和 DDS(4,4'-氨基苯砒)之间,用其固化的 DGEBA 树脂体系在 N_2 中,700℃时产生的炭渣量为 32%,而不含磷的树脂体系在同等条件下仅为 13%~15%^[8]。

林江珍等^[10]由氯化磷酰(phosphoryl chloride)衍生物(DCP 及 DDCP)及不同分子质量聚醚胺(polyetheramine; Jeffamine)或芳胺合成了一系列 DCP、PPDC 类固化剂。用其固化环氧从而得到含磷的环氧树脂体系,进而探讨了含磷环氧树脂的固化反应性、固化条件及其热性能等。各种含磷的胺类固化剂与环氧树脂固化后的磷含量在 2.50%~4.70%之间,由热重分析可知,此类含磷环氧树脂热裂解温度较低,但高温时的产炭量提高,从而增进阻燃效果。同时,聚醚胺与含磷单体的导入使得环氧树脂的柔韧性

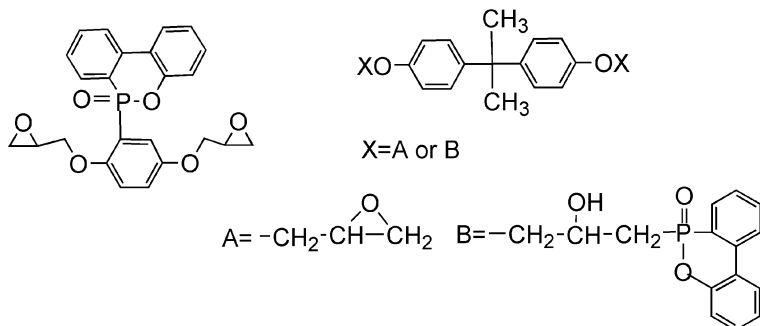
与耐热性提高,可以扩大其应用领域。一些 DCP 类及 PPDC 类固化剂的分子式如下:



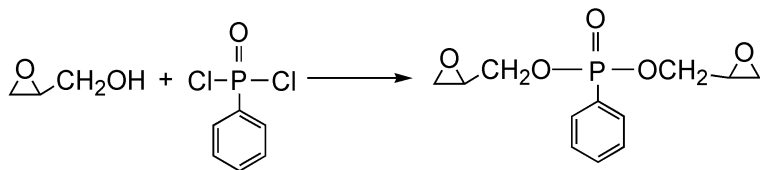
Deng 等^[11]用 DHB (1,3-dihydroxybenzene) 和 POCl_3 合成了一种多官能团超支化的 3-羟基苯基磷酸酯 (HHPP), 用其来代替 DHB 固化环氧, 可以使 LOI 值从 22 增加到 33, 而且用 HHPP 固化后的环氧树脂的 T_g 比用 DHB 固化的 T_g 要高, 与通常环氧树脂中存在磷酸酯键会使 T_g 降低不同。

2.2.2 反应型的含磷环氧树脂 Derouet 等^[12]通过二烷基(或二芳基)磷酸酯中 P-OH 基和环氧环反应, 将有机磷基团直接引入环氧树脂体系中, 经二烷基磷酸酯改性的 DGEBA/DDS 树脂体系, 有良好的阻燃性能(LOI=32)。值得注意的是, 二烷基磷酸酯改性 DGEBA 树脂可以在固化阶段完成, 将 DDS、DGEBA 和二烷基磷酸酯混合固化, 其阻燃性能不受影响。

王春山等^[13~16]从 DOPO 出发, 合成了一系列含磷的环氧树脂, 磷含量在百分之一点多时就可以达到 UL94-V0 级, 阻燃效果很好, 相对于溴的含量为 7.24%, 而且在燃烧过程中几乎没有烟雾和滴落物产生, 对环境友好, 部分分子式如下:



Liu 等^[17]用缩水甘油(glycidol)和 PPDC 合成了一种含磷的环氧树脂 BGPPPO, 阻燃效果良好。反应方程式如下:



用胺类固化剂 DDM 固化的 BGPPPO 体系, 在燃烧时, 含磷基团首先分解, 因此 BGPPPO/DDM 体系的初始分解温度为 230°C , 比 Epon828/DDM 体系的初始分解温度 360°C 低的多, 分解的产物覆盖于聚合物上, 可以阻止聚合物的进一步分解, 使固化物的分解温度提高, 炭渣产量高, 在 N_2 中, Epon828/DDM 树脂体系的炭渣产量为 18%, 而 BGPPPO/DDM 体系为 40%。

3 磷和其它元素的协同效应

由于分子设计上的限制, 反应型阻燃剂的磷含量不能达到人们所期望的那样高, 这就限制了反应型阻燃剂的应用, 尤其是在一些对阻燃性能要求很严格的场所, 在此基础上, 如何进一步提高磷系阻燃剂的阻燃性能就成为人们所关注的重点, 因此, 人们就研究了磷和其它元素的协同阻燃效应, 如磷-氮体系、磷-硅体系等等。

磷—硅体系在燃烧过程中,磷的存在形成了炭渣,硅的存在使炭渣的热稳定性提高^[18,19], Hsiue 等^[20]首先制备了一种主干上含有磷的环氧树脂,然后用含硅的固化剂来固化,从而将磷和硅同时引入环氧体系中,实验结果表明,将磷和硅同时引入环氧树脂中可以使 LOI 值从 26 上升到 36(见表 1),如果用硅氧烷来代替硅烷可以进一步地提高磷—硅协同效应。

表 1 不同磷硅含量环氧树脂体系的性能

Table 1 Compositions and properties of epoxy resins based on silicon epoxy and phosphorous curing agent					
样品	磷含量 %(wt)	硅含量 %(wt)	700℃炭渣量/%		
			N ₂ 中	空气中	LOI
N	0	0	16.3	0	26
P-4	2.8	0	27.8	20.3	33
Si-4	0	5.9	36.8	12.5	33
Si-P-4	4.0	4.8	43.3	31.9	36

磷—氮体系的协同效应,可能是由于形成了磷—氮键接的中间体,比只含磷不含氮的化合物更容易磷酸化,是更好的磷酸化试剂,因此提高了炭渣的生成量,从而提高了阻燃效果^[21], Wang 等^[22]合成了一种主链上含有磷、氮的环氧树脂,将 2.321g 的 BAMP(bis(3-aminophenyl)methylphosphineoxide)和 121.11g 的 EPC(epichlorohydrin)加热到 90℃,加入 0.696g 的 BTMA(berzyltrimethylammonium chloride),120℃下反应 1.5h,反应产物用固化剂固化,固化后的环氧树脂在燃烧过程中焦炭残余量提高,从而增进阻燃效果(见表 2)。

表 2 固化后的环氧树脂在空气中的 TGA 数据

Table 2 TGA data of cured epoxy resins in air atmosphere						
材料	PDT ℃	不同失重比时的温度/℃				
		10%	20%	30%	40%	50%
TGDMO-BAMP	284	312	336	352	372	448
TGDMO-DDM	256	310	346	372	436	568
TGDMO-DDS	304	316	340	354	370	428

4 结语

总之,阻燃型环氧体系正向高效、低烟、低毒方向发展,同时要求其不致劣化树脂体系的加工性能和固化物的物理机械性能。磷系阻燃剂的性能符合上述要求,而且将逐渐取代传统的卤素阻燃剂,但是由于磷有机化学发展尚不充分,在环氧体系中通过 P—C 键合作用将磷引入,尤其是在芳环上引入磷,即最大限度地避免磷的引入而造成的对固化物物理性能的影响,面临许多问题待探讨;含磷阻燃体系的阻燃作用机理也需进一步探讨;含磷化合物一般也有毒,如何解决含磷环氧固化物的处理和再使用,需要开展进一步的研究。

参考文献:

[1] Lin C H, Wu C Y, Wang C S. J Appl Polym Sci, 2000, 78(1):228~235.

[2] Liu W C, Varley R J, Simon G P. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4):2093~2100.

[3] Chen-Yang Y W, Lee H F, Yuan C Y. J Polym Sci,Part A:Polym Chem, 2000, 38(6):972~981.

[4] Jeng R J, Wang J R, Lin J J et al. J Appl Polym Sci, 2001, 82(14):3526~3538.

[5] 李巧玲,欧育湘,王亚昆. 化工进展,1998,17(5):24~28.

[6] 鹿海军,马晓燕,颜红侠. 化工新型材料,2001,28(12):7~10.

[7] Chang Y L, Wang Y Z, Ban D M, et al. Macromol Mater Eng, 2004, 289(8):703~707.

[8] Shieh J Y, Wang C S. J Appl Polym Sci, 2000, 78(9):1636~1644.

[9] Lu S Y, Hamerton I. Prog Polym Sci, 2002, 27(8):1661~1712.

[10] Jeng R J, Shau S M, Lin J J. Eur Polym J, 2002, 38(4):683~693.

[11] Deng J, Shi W F. Eur Polym J, 2004, 40(6):1137~1143.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

(下转第 43 页)

Progress of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Applied to the Synthesis of Multiblock Copolymers

TANG Xin-de^{a,b}, FAN Xing-he^a, CHEN Xiao-fang^a, ZHOU Qi-feng^a

(*a College of Chemistry and Molecular Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China;*

b Institute of New Materials, Shandong Jiaotong University, Jinan 250023, China)

Abstract: Atom transfer radical polymerization (ATRP) is an effective route to synthesize polymers with well-defined structures. Multiblock copolymers synthesized by ATRP in recent ten years are reviewed. The syntheses, properties and potential applications of multiblock copolymers, such as ABA-type, ABC-type, and ABCBA-type, are discussed in terms of monomers, initiators, and polymerization condition. Application of ATRP technology to the synthesis of functional multiblock polymers is predicted.

Key words: Atom transfer radical polymerization (ATRP); Multiblock copolymer; ABA-type triblock copolymer; ABC-type triblock copolymer; ABCBA-type pentablock copolymer

(上接第 35 页)

- [12] Derouet D, Morvan F, Brosse J C. J Appl Polym Sci, 1996, 62(11):1855~1868.
- [13] Wang C S, Lin C H. J Appl Polym Sci, 2000, 75(3):429~436.
- [14] Wang C S, Lin C H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(21):3903~3909.
- [15] Wang C S, Shieh J Y. J Appl Polym Sci, 1999, 73(3):353~361.
- [16] Wang C S, Lee M C. Polymer, 2000, 41(10):3631~3638.
- [17] Liu Y L, Hsiue G H, Chiu Y S et al. J Appl Polym Sci, 1996, 61(4):613~621.
- [18] Hsiue G H, Liu Y L, Liao H H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(7):986~996.
- [19] Liu Y L, Wu C S, Chiu Y S et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2003, 41(15):2354~2367.
- [20] Hsiue G H, Liu Y L, Tsiao J. J Appl Polym Sci, 2000, 78(1):1~7.
- [21] Jain P, Choudhary V, Vama I K. Eur Polym J, 2003, 39(1):181~187.
- [22] Wang T S, Parng J K, Shau M D. J Appl Polym Sci, 1999, 74(2):413~421.

Recent Developments in Phosphorus-containing Epoxy Systems

ZHANG Liang-liang, XU Kai, CHEN Ming-cai, ZHANG Kui

(*Guangzhou Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;*

Graduate School of the Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: The introduction of phosphorus to improve the flame retardance of epoxy resin systems has been the focus of attention by researchers in recent years. In this paper, the mechanism of the phosphorus-containing flame retardant was simply discussed. The types of flame-retardant epoxy resins containing phosphorus and flame-retardant properties of its cured compounds were demonstrated elaborately. The synergistic effect of phosphorus-nitrogen and phosphorus-silicon on fire resistance was also presented.

Key words: Phosphorus; Epoxy resin; Flame retardancy