

阻燃型含磷脂环族环氧树脂的合成及其性能

韩丹丹 贾小琴 李永杰 王涛

(北京化工大学理学院有机化学系 北京 100029)

摘要 以不同比例的 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)和 3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基甲酸酯(ERL4221)进行反应,合成不同含磷量的阻燃型环氧树脂(EP-HQ),并用红外光谱及核磁共振对其结构进行了表征。测试了不同磷含量对环氧树脂的环氧值、热性能、阻燃性能和紫外光固化性能的影响。结果表明,同 ERL4221 相比,EP-HQ 的热稳定性和阻燃性有所提高,当磷的质量分数为 1.5%时,EP-HQ 的氧指数达到 24.9%,垂直燃烧达到了 V-1,且具有较高的光固化活性。

关键词 紫外光固化,含磷环氧树脂,合成,热稳定性,阻燃性

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2015.rj.33.060302

Synthesis and properties of flame retardant phosphorus-containing cycloaliphatic epoxy resin

HAN Dandan JIA Xiaoqin LI Yongjie WANG Tao

(Department of Organic Chemistry, College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT UV-curable phosphorus-containing epoxy resin was synthesized with chain-extension of (3,4-epoxycyclohexyl)methyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate (ERL4221) and 2-(6-oxido-6H-dibenz(c,e) (1,2)-oxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenediol (DOPO-HQ) at different stoichiometric ratios. The structures of these resins were characterized by IR and ¹H-NMR. The influences of different phosphorus contents on the epoxy value of the epoxy resin, thermal properties, flame retardancy, and UV curing properties were investigated. The results showed that the thermal stability and flame resistance increased compared with those of the unmodified ERL4221 epoxy resin under the same conditions. When the phosphorus mass content was 1.5%, the limiting oxygen index (LOI) reached 24.9, vertical burning achieved V-1 levels, and had a higher light curing activity.

KEYWORDS UV curing, Phosphorus-containing epoxy resin, Synthesis, Thermal stability, Flame retardant

CLC TL13

为了减少火灾隐患,对于高度可燃材料如木材、塑料和纺织品的阻燃性研究受到了广泛关注^[1]。在这些材料的表面进行防火修饰是用来保护基材、防止火灾的最为方便、经济、有效的方式之一。随着紫外光固化技术被越来越多的应用到工业涂料中,

阳离子紫外光固化材料,特别是环氧树脂以其高效的粘结性、低收缩率和无氧抑制的特性^[2]得到应用。可紫外光固化的脂环族环氧化物在应用中具有很多优势,但并没有表现出足够的阻燃性,并且很容易燃烧。常用的脂环族环氧树脂 ERL4221 具有低的极

第一作者:韩丹丹,女,1990年8月出生,2013年毕业于北京化工大学,目前于该校理学院有机化学系攻读硕士学位, E-mail: 13269187269@163.com

通讯作者:王涛,博士,教授, E-mail: wangtwj2000@163.com

收稿日期:初稿 2015-09-02;修回 2015-10-19

First author: HAN Dandan, female, was born in August 1990; graduated from Beijing Chemical University in 2013; now is a master candidate. E-mail: 13269187269@163.com

Corresponding author: Ph.D. WANG Tao, Professor, E-mail: wangtwj2000@163.com

Received 02 September 2015; accepted 19 October 2015

限氧指数(~ 18)和低的熔融粘度,这在火灾中很容易产生滴落现象^[3]。为了改善这一现象,通常的做法是采用共混技术在聚合物基质中加入大量的阻燃剂,这对材料的机械性能,如强度和弹性有很大的影响^[4]。另一种方法是将具有阻燃性能的官能团通过化学键合的方法引入聚合物中,使其成为聚合物链的一个组成部分,来提供更高的阻燃效率^[5]。

通过向环氧树脂中引入含磷的结构单元来增强环氧树脂的耐火性比传统的用含有卤素的化合物进行阻燃改性更有效、环保^[6]。9,10-二氢-9-氧-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物作为环氧树脂的新型含磷阻燃剂已经受到相当重视^[7]。然而,该类阻燃剂通常具有较高的熔点,并且难以溶解到脂环族环氧树脂中。为了解决这个问题,将 DOPO 与环氧树脂进行接枝改性已有相关报道^[8]。获得含有 DOPO-阻燃改性的环氧树脂通常有 3 种方法:(1)用 DOPO-改性的固化剂对环氧树脂进行固化^[9];(2)合成含有 DOPO-的环氧树脂并用各种的固化剂进行固化^[10];(3)用含 DOPO-的反应型试剂与高级环氧树脂进行链增长反应^[11]。本研究通过上述第三种方法来对环氧树脂进行阻燃改性,并通过紫外光使 EP-HQ 进行扩链反应,从而得到含 DOPO-的环氧树脂。对固化后的含有 DOPO-HQ 基脂环族环氧树脂的热性能、阻燃性能和 DOPO-HQ 基团对紫外光固化的影响进行了研究。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂和仪器

DOPO, 惠州海星科技公司; 环氧树脂 ERL4221, 宁波华纳化工有限公司; 三苯基膦, 北京化学试剂公司; 1, 4-苯醌, 北京化学试剂公司; 阳离子光引发剂 4-(苯硫基)苯基二苯基硫鎓六氟磷酸盐(In-S), 实验室自制^[12]。ERL4221 和光引发剂的结构及其缩写如图 1 所示。

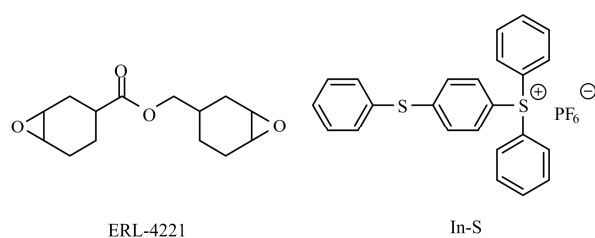


图 1 环氧化合物及光引发剂结构及缩写
Fig.1 Epoxy compound and photoinitiator structures & abbreviations

傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR), Bruker Vector22; 核磁共振波谱仪, Bruker AV400; 热分析仪, STA-449C; 氧指数仪, JF-3 型。

1.2 阻燃型环氧树脂(EP-HQ)的合成

1.2.1 DOPO-HQ 的合成

DOPO-HQ 根据文献^[13]报道的方法合成,其合成路线如图 2 所示。将 11.0 g 的 DOPO 置于装有冷凝管, 温度计和磁力搅拌的 100 mL 三口烧瓶中并用 55 mL 甲苯溶解, 在 2 h 内加入 4.6 g 对苯醌。体系升温至回流, 继续反应 4 h。过滤, 得到白色产物。产物用乙二醇单乙醚重结晶, 得到白色晶体 DOPO-HQ。该合成反应产率 95%; 熔点 252–254 °C。IR (KBr): 1592 cm^{-1} (P-Ph), 1240–1190 cm^{-1} (P=O), 950, 748 cm^{-1} (P-O-Ph), 3500–3200 cm^{-1} (Ph-OH)。¹H-NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 9.47$ (s, 1H), 9.18 (s, 1H), 8.23–8.28 (m, 2H), 7.75 (t, 1H), 7.44–7.54 (m, 2H), 7.27–7.33 (m, 2H), 7.18 (dd, 1H), 6.89 (dd, 1H), 6.65 (t, 1H), ³¹P-NMR(DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 22.06$ 。

1.2.2 EP-HQ 的合成

用油泵在 120 °C 下对 ERL4221 进行减压蒸馏, 以除去 ERL4221 中的残留水分, 然后加入不同量的 DOPO-HQ 以制备不同磷含量的 EP-HQ。相应的磷含量及所加 ERL4221 和 DOPO-HQ 的质量如表 1 所示。然后向体系中加入适量三苯基膦, 继续于 130 °C 下反应, 并用 TLC 进行监测, 约 2 h 后 DOPO-HQ 反应完全。合成路线见图 2。指定的缩写及环氧当量(EEW)如表 1 所示。

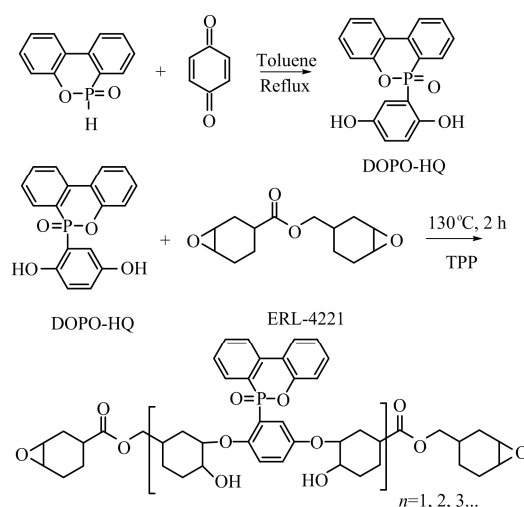


图 2 DOPO-HQ 及 EP-HQ 的合成路线
Fig.2 Synthesis of DOPO-HQ and EP-HQ

表 1 EP-HQ 体系的组成成分及其环氧值测定结果
Table 1 Epoxy equivalent weight and designated abbreviations of EP-HQ

样品 Samples	ERL4221	EP-HQ0.5	EP-HQ1.0	EP-HQ1.5
ERL4221 / DOPO-HQ (g / g)	30.0 / 0	30.0 / 1.7	30.0 / 3.5	30.0 / 5.6
P^a / %	0	0.47	0.93	1.46
P^b / %	0	0.5	1	1.5
环氧值 ^c Epoxy Value ^c	0.78	0.67	0.61	0.54
环氧值 ^d Epoxy Value ^d	0.76	0.64	0.58	0.52

注： P^a 是由核磁计算得到的含磷量； P^b 由反应计算得到的含磷量；环氧值^c是由反应计算得到；环氧值^d是由滴定得到。

Note: P^a was calculated by $^1\text{H-NMR}$ and P^b was calculated by reactant; epoxy value^c was calculated by reactant and epoxy value^d was calculated by titration.

1.3 样品制备

在 80 °C 下，将 4% 的光引发剂(In-S)和 ERL-4221 混合均匀。当体系降至室温后，将其在室温下用高压汞灯(1 kW, BELSRI/UV-220V)固化 10 min，然后在 120 °C 进行热固化 30 min。紫外固化及热固化方法参见文献^[3]。样品表面的光照强度为 1 mW/cm²，用照度计测量。

1.4 表征方法

1.4.1 凝胶率的测定

为了研究含磷阻燃剂对 ERL4221 光固化效率的影响，对样品凝胶率进行了测定，测定方法如下：取适量制备好的样品于质量为 W_0 (g) 的盖玻片上，使薄膜厚度约为 100 μm ，质量为 W_1 (g)。将其放在光照强度为 1 mW/cm² 的高压汞灯下进行照射，同时，记录下照射的时间。在避光条件下将其放入 100 °C 的烘箱进行后固化处理，固化时间为 15 min。然后用乙醇:丙酮=5:1 的溶剂浸泡样品 15 min。取出样品并于 70 °C 下加热样品至恒重，质量为 W_2 (g)。凝胶率(r_{gel} , %)的计算如下所示：

$$r_{\text{gel}} = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 环氧值的测定

采用两种方法分析体系环氧值：一是根据反应物的投料比进行计算得到；二是根据 GB 1677-81 的盐酸-丙酮法进行滴定测定得到。

1.4.3 磷含量的测定

采用两种方法分析体系的磷含量：一是根据反应物的投料比进行计算得到；二是根据核磁计算得到，由芳环峰与产物中亚甲基峰的比例计算得出。

1.4.4 热性能测试

称取(8 $\pm$ 2) mg 的固化膜样品，用 STA-449C 型

(德国)测试仪在氮气氛围下测试固化膜的热性能，升温区间为 25–800 °C，升温速率为 10 °C/min。

1.4.5 阻燃性能测试

试样固化成 100 mm $\times$ 6.5 mm $\times$ 3 mm 的长条状，在 JF-3 型氧指数仪上测定样条的氧指数，测试方法参照 GB/T 2406-1993。垂直燃烧的测试方法参照 GB 4943-2001。

2 结果与讨论

2.1 EP-HQ 的合成与表征

反应的主要原料 DOPO-HQ 是通过 DOPO 与对苯醌的加成反应制备的。EP-HQ 的合成是通过 ERL-4221 的环氧基团与 DOPO-HQ 的羟基在三苯基膦(TPP)的催化下进行反应，并通过改变两种物质的投料量制备出不同磷含量的 EP-HQ。

EP-HQ 的表征采用环氧值的测定、红外光谱和核磁共振等手段。以磷含量为 1.5% 的 EP-HQ1.5 的 $^1\text{H-NMR}$ 为例(图 3)，同 DOPO-HQ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图进行比较发现，所合成的 EP-HQ1.5 的谱图中 $\delta=9.2$ 和 $\delta=9.4$ 处的 DOPO-HQ 的羟基峰消失了，而在 $\delta=6.41\text{--}8.2$ 处出现了苯环的特征峰，表明 DOPO-HQ 已经接枝到环氧树脂链中。

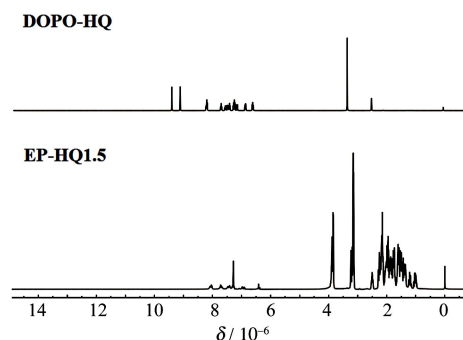


图 3 EP-HQ1.5 和 DOPO-HQ 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图
Fig.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of EP-HQ1.5 and DOPO-HQ

2.2 EP-HQ 的光固化

EP-HQ 的光聚合转化率是通过测定其凝胶率得到的。环氧化物的阳离子光聚合被广泛应用于印刷油墨、粘合剂和涂料等领域中。合适的引发剂是具有 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 的二芳基碘翁盐和三芳基硫翁盐^[14]。在此次研究中, In-S 被用来作为

阳离子光引发剂, 添加量为 4%, 并对 DOPO 基团的引入对聚合速率的影响进行了研究。

图 4 显示了在紫外光照射下 EP-HQ 的凝胶转化率。由图 4 可知, EP-HQ 的聚合能够很好的被 In-S 引发。In-S 在引发环氧基团聚合中的活性物质是 H^+ 。In-S 引发 EP-HQ 的聚合机理如图 5 所示。

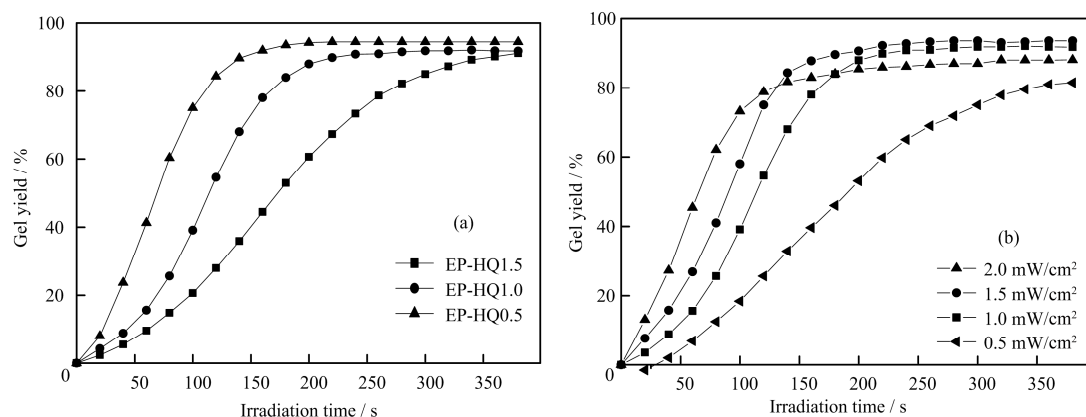


图 4 不同磷含量时 EP-HQ(a)的凝胶率曲线和不同光照强度下 EP-HQ1.0(b)的凝胶率曲线
Fig.4 Gel yield curves of the EP-HQ systems(a) with different content of phosphorus and of the EP-HQ1.0 systems(b) under different light intensities

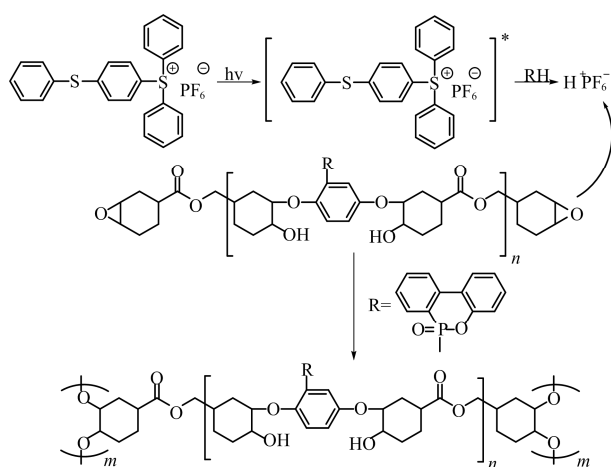


图 5 In-S 引发 EP-HQ 的光聚合机理
Fig.5 Mechanism of photoinitiation of In-S and photopolymerization of EP-HQ

环氧单体能够通过两种不同的机制进行自聚, 活性单体机理(AM)和活性链端阳离子均聚(ACM)机理^[15]。样品中酚羟基的存在有利于以 AM 机理进行聚合, 从而形成三维的网状结构。在图 4a 中, 随着 EP-HQ 中磷含量的增加, 其光聚合变得缓慢。主要是由于磷含量的增加使得环氧值减小。然而, 即使 EP-HQ1.5 的光聚合时间比 EP-HQ0.5 要长, 但是

高的凝胶转化率也能通过照射时间高于 350 s 来获得。图 4b 为在不同光照强度下 EP-HQ1.0 的凝胶转化率, 从图中我们可以看出当光照强度过低时, EP-HQ1.0 的固化速度非常慢, 并且很难达到较高的凝胶转化率。当光照强度大于 1.0 mW/cm^2 时, 随着光照强度的增加, 样品的凝胶转化率也逐渐增加, 样品的固化速度也变得越快。然而, 当光照强度为 2.0 mW/cm^2 时, 虽然具有很高的光聚合速率, 但是由于表面聚合速率太快, 影响了样品内部的光聚合, 这使得样品的最终凝胶转化率降低。

2.3 光固化后 EP-HQ 的热稳定性

通过 TGA 研究了紫外光固化的 EP-HQ 体系的热分解行为。图 6 为不同磷含量的 EP-HQ 环氧体系在氮气氛围中的 TGA 曲线和 DTG 曲线, 为了比较, 同时给出了 ERL-4221 固化后的 TGA 曲线和 DTG 曲线。

EP-HQs 的热分解数据列于表 2 中。从图 6 和表 2 可以看出, 与 ERL-4221 相比, EP-HQs 拥有更好的热稳定性, 如 ERL-4221 的 $T_{0.1}$ (热失重为 10% 时温度) 为 326°C , EP-HQ0.5 的 $T_{0.1}$ 为 339°C 。

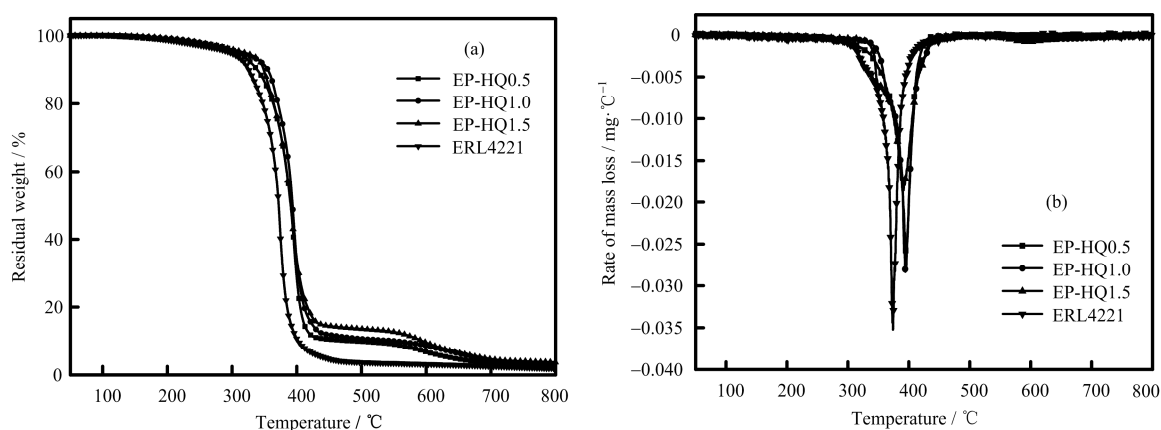


图6 EP-HQ体系的TGA(a)曲线和DTG(b)曲线
Fig.6 TGA(a) and DTG(b) curves of the EP-HQ system

表2 EP-HQ体系的热分解数据
Table 2 Thermal decomposition data of EP-HQ systems

样品 Samples	ERL4221	EP-HQ0.5	EP-HQ1.0	EP-HQ1.5
$T_{0.1} / ^\circ\text{C}$	326	339	355	350
$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	374	395	395	391
残炭 $_{800^\circ\text{C}}$ Char $_{800^\circ\text{C}} / \%$	2	2.7	2.4	3.6

2.4 光固化后 EP-HQ 的阻燃性能

通过氧指数 LOI 及垂直燃烧实验来研究环氧树脂 EP-HQ 的阻燃性能。磷含量对 LOI 及垂直燃烧实验的影响如表 3 所示。随着磷含量的增加, LOI

值也随之增加。当 EP-HQ 的磷含量为 1.5% 时, EP-HQ 的氧指数达到 24.9%, 并且垂直燃烧达到了 V-1 级别。这样即使环氧树脂中的磷含量很低, 也能具有很好的阻燃性能。

表3 EP-HQ体系的LOI数据
Table 3 LOI data of EP-HQ systems

样品 Samples	ERL4221	EP-HQ0.5	EP-HQ1.0	EP-HQ1.5
DOPO-HQ / %	0	5.2	10.5	15.7
氧指数 LOI / %	20.5	22.7	23.2	24.9
滴落 Dripping	Yes	No	No	No
垂直燃烧 UL-94	NR	NR	V-2	V-1

3 结论

通过 DOPO-HQ 与 ERL4221 合成了不同磷含量的 EP-HQs。在 ERL4221 上引入 DOPO 结构单元, 使得固化后的 EP-HQ 有更好的热稳定性。通过对不同磷含量的 EP-HQ 的 LOI 和垂直燃烧的研究, 表明即使在磷含量很低的情况下, 也能使 LOI 值增加。虽然含磷量高的 EP-HQ 比含磷量低的 EP-HQ 需要更长的紫外光聚合时间, 但是 EP-HQ1.5 最终也能得到高的转化率。

参考文献

- 1 Liang S Y, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1642-1665. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.07.014.
- 2 Decker C, Nguyen T V T, Hon P T. Photoinitiated cationic polymerization of epoxides [J]. Polymer International, 2001, 50(9): 986-997. DOI:10.1002/pi.730.
- 3 Wang T, Ye H, Zhang X S, et al. UV-curable epoxy

- silicone with a high refractive index and self-photosensitizing effect [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, **51**(49): 15832-15838. DOI: 10.1021/ie302638g.
- 4 Kalfus J, Jancar J. Effect of particle size on the thermal stability and flammability of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{EVA}$ nanocomposites [J]. Compos Interfaces, 2010, **17**(5): 689-703. DOI: 10.1163/092764410X513341.
- 5 Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, *et al.* New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites [J]. Materials Science & Engineering R-Reports, 2009, **63**(3): 100-125. DOI:10.1016/j.mser.2008.09.002.
- 6 Lejeune N, Dez I, Jaffres P A, *et al.* Synthesis crystal structure and thermal properties of phosphorylated cyclotriphosphazenes [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2008: 138-143. DOI:10.1002/ejic.200700785.
- 7 Neisius N M, Lutz M, Rentsch D, *et al.* Synthesis of DOPO-based phosphonamides and their thermal properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, **53**(8): 2889-2896. DOI: 10.1021/ie403677k.
- 8 Li Y J, Gu X Y, Zhao J, *et al.* Flame retardancy effects of phosphorus-containing compounds and cationic photoinitiators on photopolymerized cycloaliphatic epoxy resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, **131**(7): 40011/1- 40011/7. DOI: 10.1002/app.40011.
- 9 Shieh J Y, Wang C S. Synthesis of novel flame retardant epoxy hardeners and properties of cured products [J]. Polymer, 2001, **42**(18): 7617-7625.
- 10 Lin C H, Yang K Z, Leu T S, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of novel epoxy resins and cyanate esters [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006, **44**(11): 3487-3502. DOI: 10.1002/pola.21453.
- 11 Bai Z M, Song L, Hu Y, *et al.* Preparation, flame retardancy and thermal degradation of unsaturated polyester resin modified with a novel phosphorus containing acrylate [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(36): 12855-12864. DOI: 10.1021/ie401662x.
- 12 Akhtar S R, Crivello J V, Lee J L. Synthesis of aryl-substituted sulfonium salts by the phosphorus pentoxide-methanesulfonic acid promoted condensation of sulfoxides with aromatic compounds [J]. Organic Chemistry, 1990, **55**(13): 4222-4225. DOI: 10.1021/jo00300a054.
- 13 Nakanishi T, Asakage H. Phosphorus-containing phenol compounds, manufacturing method therefore, curable resin compositions and cured products using same [P]. WO 2010032650A1.
- 14 Yagci Y, Reetz I. Externally stimulated initiator systems for cationic polymerization [J]. Progress in Polymer Science, 1998, **23**(8): 1485-1538.
- 15 Sangermano M, Tasdelen M A, Yagci Y J. Photoinitiated curing of mono- and bifunctional epoxides by combination of active chain end and activated monomer cationic polymerization methods [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007, **45**(21): 4914-4920. DOI: 10.1002/pola.22239.