

# 含季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐环氧树脂的阻燃性能

高明<sup>1,2</sup>, 李桂芬<sup>2</sup>, 杨荣杰<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 华北科技学院环境工程系, 河北 三河 065201)

**摘要:** 合成了一种新型廉价高分子膨胀阻燃剂—季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐. 红外光谱表明, 该阻燃剂的结构为双环笼状含磷大分子. 将其应用于环氧树脂, 所得阻燃环氧树脂采用热重分析、锥形量热仪研究其热解、阻燃性能, 并用 Broido 方程计算热解活化能的变化. 结果表明, 阻燃环氧树脂的平均热释放速率降低 30.7%, 总热释放量降低 52.2%, 烟气排放量降低 42.7%, CO 产率降低 70.5%, CO<sub>2</sub> 产率降低 73.5%, 剩炭率增加 19.1%, 添加 30% 的阻燃剂可使材料氧指数达 30.5, 阻燃效果与 DOPO 类似. 环氧树脂热解活化能为 73.5 kJ/mol, 添加阻燃剂后其值为 83.5 kJ/mol, 降低 10 kJ/mol, 表明阻燃剂对环氧树脂的热解具有催化成炭作用.

**关键词:** 环氧树脂; 热重分析; 锥形量热仪; 阻燃

**中图分类号:** TQ323.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2008)01-0182-05

## 1 前言

随着高分子阻燃材料的发展和应用领域的扩展, 阻燃剂正朝着无卤、环保、高效的方向发展. 磷系阻燃剂在燃烧时可提高材料特别是含氧高聚物的成炭率, 具有较好的阻燃效果. 研究表明, 在环氧树脂分子骨架中磷元素含量超过 1%, 配合使用特定的固化剂, 能使固化体系的阻燃性能达到电器产品使用的国际标准 UL 94V-0 级<sup>[1,2]</sup>. 最近出现的 DOPO(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物)型无卤阻燃环氧树脂由于具有优异的阻燃性能、对环境友好及优异的机械性能而备受青睐<sup>[3,4]</sup>. 然而 DOPO 衍生二元酐由于在丙酮中的低溶解性, 使高聚物加工性能差, 因而限制了其在电子工业中的应用<sup>[5]</sup>.

分子内同时含有酸源、碳源及气源的膨胀型阻燃剂(Intumescent Flame Retardant, IFR)填充的高聚物受强热或燃烧时, 表面生成一层均匀的多孔炭质泡沫层, 能起到隔氧、抑烟、防止产生熔滴的作用, 具有良好的阻燃和抑烟功能, 因而正日益受到广泛的关注<sup>[6,7]</sup>. 然而, 一般小分子 IFR 与高聚物相容性差而使高聚物的物理机械性能大幅度下降, 单组分 IFR 价格偏高, 导致工程上难以应用<sup>[8,9]</sup>. 目前研究较多的单组分 IFR 主要有 PEPA<sup>[10,11]</sup>, Trimer<sup>[12]</sup>和 Melabis<sup>[7,13]</sup>等, 均以季戊四醇(碳源)、三聚氰胺(气源)和三氯氧磷(酸源)为原料在有机溶剂中制备, 三氯氧磷和有机溶剂是导致其价格偏高的主要原因. 本工作采用廉价的磷酸代替三氯氧磷, 以水作溶剂合成了一种新型廉价高分子膨胀阻燃剂—季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐, 红外光谱表明其结构与 PEPA, Trimer 和 Melabis 类似, 均为双环笼状结构.

将其应用于环氧树脂, 添加 30% 可使氧指数达 30.5, 阻燃效果与 DOPO 类似. 采用热重分析、锥形量热仪研究了 IFR 对环氧树脂的热降解行为、阻燃、抑烟和热解活化能的影响.

## 2 实验

### 2.1 试剂

甲醛、磷酸、尿素、三聚氰胺、季戊四醇和乙醇胺均为分析纯, 天津市福晨化学试剂厂; E-51 环氧树脂和固化剂甲基四氢邻苯二甲酸酐均为工业品, 北京津大化工有限公司.

### 2.2 阻燃剂制备

取尿素、三聚氰胺和 37% 的甲醛溶液按摩尔比 1:3:4 分别加入装有温度计、搅拌器、回流冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 用乙醇胺调节 pH 值为 8, 调温至 85 °C. 甲醛分步加入, 反应 2 h 得粘稠透明状三聚氰胺-尿醛树脂预聚体(产物 A, 简称 MUF). 在另一装有搅拌器的 250 mL 三口瓶中加入一定摩尔比的季戊四醇和磷酸, 加热、搅拌, 升温到 120 °C 反应 2~4 h 后, 得到无色透明液体, 即为季戊四醇二磷酸酯(产物 B). 产物 A 与 B 按摩尔比 1:1 反应制成氨基树脂型膨胀型阻燃剂—季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐(IFR), 液态, 含 P 7%, N 14%.

### 2.3 样品制备

室温下环氧树脂 E-51 与酸酐固化剂按 70:30 体积比充分搅拌混合均匀, 再加入 30% 的 IFR 搅拌均匀, 在室温条件下固化 2~3 h, 制成所需试样.

### 2.4 样品分析

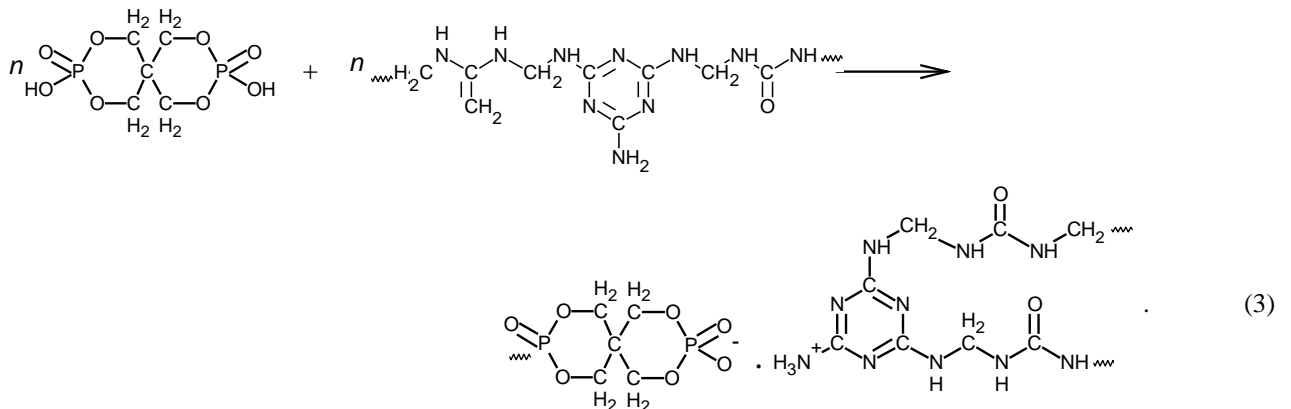
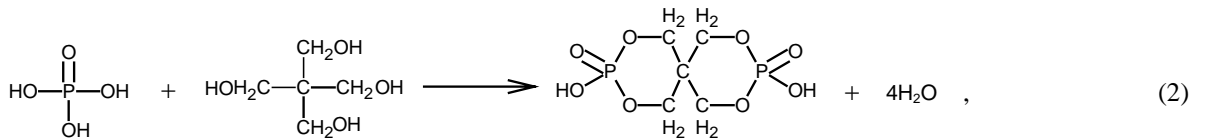
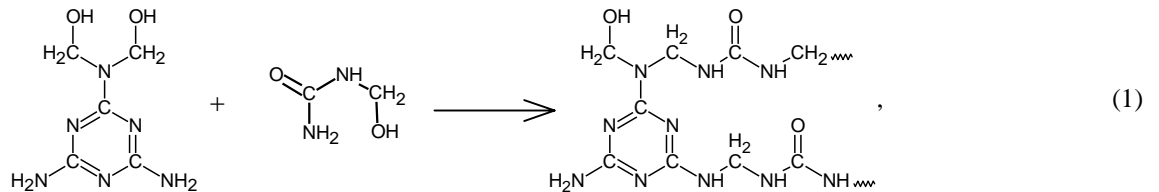
锥形量热分析采用 Stanton Redcroft 锥形量热仪

(Cone Calorimeter, 英国 FTT 公司), 试样尺寸 100 mm×100 mm×40 mm. 热失重性能分析用 DT-40 热重分析仪, 试样粒度 100 目(150 μm)以下, 升温速率 10 K/min, 空气介质, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作参比.

### 3 结果与讨论

阻燃剂的合成路线如下: 首先尿素与甲醛发生羟甲基化反应, 生成羟甲基脲; 三聚氰胺与甲醛反应生成羟甲

基三聚氰胺, 一般是二羟甲基三聚氰胺. 由于醇与伯胺的反应速率远高于醇之间的脱水反应, 因此二羟甲基三聚氰胺与羟甲基脲发生缩聚反应, 生成三聚氰胺-尿醛树脂预聚体(产物 A, 碱性), 见式(1). 季戊四醇二磷酸酯(产物 B, 酸性)的反应见式(2). 产物 A 与 B 为酸碱中和的成盐反应, 制得季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐, 其结构为双环笼状含磷大分子[式(3)].



#### 3.1 实验条件对阻燃剂性能的影响

##### 3.1.1 氨基化合物配比的影响

实验中固定甲醛的量, 调整尿素与三聚氰胺的配比, 考察其对阻燃剂性能的影响, 结果见表 1. 从表可以看出, 三聚氰胺的添加量对树脂反应速度有很大影响. 当尿素与三聚氰胺的摩尔比在 2 以上时, 缩聚反应较为缓和; 而当摩尔比在 0.5 以下时, 反应迅速, 不易控制.

表 1 尿素与三聚氰胺对比对阻燃剂性能的影响

Table 1 Effect of molar ratio of urea to melamine on properties of IFR

| Sample | Urea (mol) | Melamine (mol) | Solidification time (min) | Color of IFR |
|--------|------------|----------------|---------------------------|--------------|
| 1      | 1.0        | 0              | ∞                         | White        |
| 2      | 1.0        | 0.5            | 120                       | White        |
| 3      | 1.0        | 1.0            | 45                        | Translucent  |
| 4      | 1.0        | 1.5            | 30                        | Transparent  |
| 5      | 1.0        | 2.0            | 8                         | Transparent  |
| 6      | 0.0        | 1.0            | 1                         | Transparent  |

本阻燃剂既要与环氧树脂混合均匀前不固化, 又要不影响环氧树脂本身的颜色. 从这两方面考虑, 选择尿素与三聚氰胺的配比 1:1.5 比较合适.

##### 3.1.2 磷酸与季戊四醇对比对阻燃剂性能的影响

保持 IFR 中 P 含量不变, 改变磷酸与季戊四醇配比, 通过测定不同比例的 A 与 B 反应得到的固体 IFR 的膨胀度和剩炭率来确定最佳配比. 取样品 0.2 g, 于马弗炉中 400 °C 保温 30 min, 测量受热前后的膨胀度和成炭率, 见表 2. 可知磷酸与季戊四醇摩尔比在 2.0:1 为最佳.

#### 3.2 阻燃剂的红外光谱分析

图 1 为阻燃剂的 FT-IR 谱图. 图中 1240~1280 cm<sup>-1</sup> 为 P=O 的伸缩振动峰, 2800~3050 cm<sup>-1</sup> 为 C-H 伸缩振动峰, 1020, 900, 780, 690 cm<sup>-1</sup> 为螺环结构伸缩振动峰, 3341 cm<sup>-1</sup> 为 -OH 的伸缩振动峰. 上述各特征峰表征了阻燃剂的基本结构.

表2 磷酸、季戊四醇比对 IFR 膨胀度和成炭率的影响  
Table 2 Effect of molar ratio of phosphoric acid to pentaerythritol on intumescence degree and char yield of IFR

| Molar ratio of phosphoric acid to pentaerythritol | Intumescence degree (cm <sup>3</sup> /g) | Char yield (%) |
|---|--|----------------|
| 1.5   | 57.32                                    | 74.30          |
| 2.0   | 101.53                                   | 80.21          |
| 2.5   | 61.70                                    | 71.25          |
| 3.0   | 65.55                                    | 60.25          |

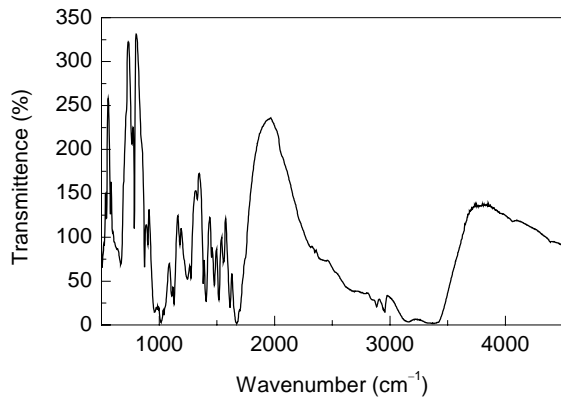


图1 阻燃剂的红外谱图

Fig.1 Fourier transform infrared spectrum of IFR

### 3.3 锥形量热分析

本实验选用锥形量热仪来评价材料阻燃性能,实验

辐射功率均选定为 35 kW/m<sup>2</sup>.

#### 3.3.1 热量释放

热量释放是燃烧过程火增长的关键,直接与材料的燃烧性相关.本实验用平均热释放速率(a-RHR)和总热释放量(THR)来衡量材料的热释放,数据见表3.

从表可以看出,IFR使环氧树脂的平均热释放速率降低30.7%,总热释放量降低52.2%,而含MUF的环氧树脂降低较少,说明IFR阻止材料热量释放效果较好.而从材料点燃的难易程度上看,含有IFR的环氧树脂不易点燃,与材料的阻燃性一致.氨基树脂作为阻燃性效果则差得多.添加30%IFR的环氧树脂(磷含量2.1%)氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)为30.5,而添加DOPO使环氧树脂(磷含量2.0%)的氧指数为30.3<sup>[14]</sup>,说明IFR与DOPO对环氧树脂的阻燃效果相当.

#### 3.3.2 烟气排放

本实验对阻燃环氧树脂的烟气排放从平均比消光面积(a-SEA),CO和CO<sub>2</sub>生成率等方面进行了对比研究.从表3可以看出,阻燃剂处理使环氧树脂的比消光面积降低42.7%,CO产率降低70.5%,CO<sub>2</sub>产率降低73.5%,说明环氧树脂燃烧过程中烟气和某些有毒性气体的排放量降低.

表3 阻燃剂对环氧树脂燃烧性能的影响

Table 3 Effect of IFR on combustibility of epoxy resin doped with IFR

| Sample | Flame retardant | a-RHR <sup>1)</sup> (kW/m <sup>2</sup> ) | Max THR <sup>2)</sup> (MJ/m <sup>2</sup> ) | LOI (%) | Ignition time (s) | a-SEA <sup>3)</sup> (m <sup>2</sup> /kg) | CO yield (kg/kg) | CO <sub>2</sub> yield (kg/kg) |
|--------|-----------------|--|--|---------|-------------------|--|------------------|-------------------------------|
| I      | -               | 150.7                                    | 70.5                                       | 22.0    | 45                | 542.1                                    | 0.078            | 4.12                          |
| II     | MUF             | 134.8                                    | 60.2                                       | 25.3    | 54                | 441.2                                    | 0.069            | 4.20                          |
| III    | IFR             | 104.5                                    | 33.7                                       | 30.5    | 66                | 310.5                                    | 0.023            | 1.09                          |

Note: 1) Average value of heat release rate; 2) Total heat release; 3) Average specific extinction area.

### 3.4 热重分析

图2给出了样品I, II, III在空气条件下从室温到800℃的热重分析(TG-DTG)曲线,表4给出了对应的参数.热解活化能由Broido方程<sup>[15]</sup>计算:

$$\ln(\ln y^{-1}) = -E_a/(RT) + \ln[(R/E_a)(Z/\beta)T_m^2]$$

式中,  $y$  为未分解的样品分数,  $R$  为摩尔气体常数 [J/(mol·K)],  $T$  为热解温度(K),  $T_m$  为最大反应速率时的温度(K),  $\beta$  为升温速率(K/min),  $Z$  为频率因子(min<sup>-1</sup>),  $E_a$  为活化能(J/mol). 以  $\ln(\ln y^{-1})$  对  $T^{-1}$  作图, 由斜率可得活化能, 如图3所示. 相关数值列于表4.

从图2(a)可以看出,环氧树脂热解可分为3个阶段:(1)缓慢热解阶段(25~310℃),主要由于环氧树脂中脱水炭化、缓慢热解,样品失重率21.1%;(2)主要热解阶段(310~422℃),环氧树脂很快分解,失重率达52.9%,热解速率最快的温度( $T_m$ )为354℃,热解反应活化能73.5 kJ/mol;(3)炭化阶段(422~800℃),热失重较缓慢,主要

为分子间交联、炭化进一步脱掉小分子的过程,最后剩炭15.2%.

从图2(b)可以看出, MUF 的加入对其热解影响较小,活化能有所升高(78.7 kJ/mol),主要热解阶段(324~446℃)推迟,说明MUF提高了环氧树脂的热稳定性,缓慢热解阶段(25~324℃)推迟、热失重减少、热解速率最快的温度  $T_m$  (370℃)推迟和热解最终剩炭(16.6%)增加也说明了这一点.

样品III的热解过程与样品II明显不同,缓慢热解阶段(25~306℃)提前,且热失重(22.1%)增加,热解速率最快的温度  $T_m$  (346℃)提前,热解反应活化能(63.5 kJ/mol)降低,热解最终剩炭(19.1%)增加.原因主要是由于含磷阻燃剂热解首先发生脱磷酸和酸催化环氧树脂脱水、重排交联炭化反应<sup>[16]</sup>,使热解提前,热解活化能降低.阻燃剂的这种脱水、炭化结果使环氧树脂剩炭增加,可燃性气体降低,达到阻燃目的.

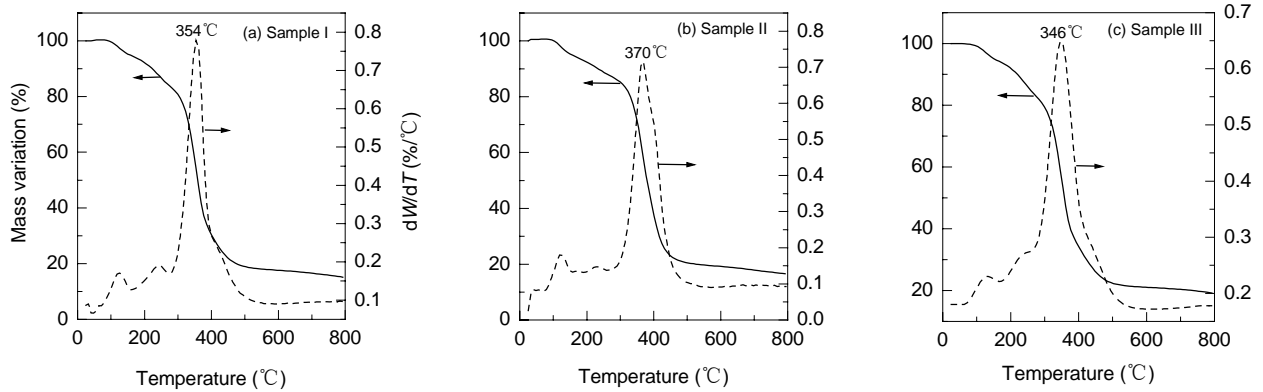


图 2 样品的热重分析曲线  
Fig.2 TG-DTG curves of samples

表 4 阻燃处理环氧树脂热重分析参数

Table 4 TG-DTG parameters of epoxy resin doped with IFR

| Sample | Flame retardant | Stage | Mass loss (%) | Temperature (°C) | $T_m$ in DTG (°C) | $E_a$ (kJ/mol) | Char yield in TG (% , 800°C) |
|--------|-----------------|-------|---------------|------------------|-------------------|----------------|------------------------------|
| I      | -               | 1st   | 21.1          | 25~310           | 354               | 73.5           | 15.2                         |
|        |                 | 2nd   | 52.9          | 310~422          |                   |                |                              |
|        |                 | 3rd   | 10.8          | 422~800          |                   |                |                              |
| II     | MUF             | 1st   | 17.8          | 25~324           | 370               | 78.7           | 16.6                         |
|        |                 | 2nd   | 59.2          | 324~446          |                   |                |                              |
|        |                 | 3rd   | 6.4           | 446~800          |                   |                |                              |
| III    | IFR             | 1st   | 22.1          | 25~306           | 346               | 63.5           | 19.1                         |
|        |                 | 2nd   | 49.4          | 306~432          |                   |                |                              |
|        |                 | 3rd   | 9.4           | 432~800          |                   |                |                              |

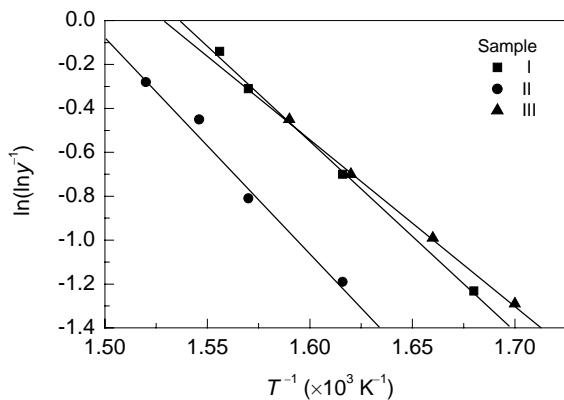


图 3 样品热解第二阶段  $\ln(\ln y^{-1})$  与  $T^{-1}$  的关系  
Fig.3 Plots of  $\ln(\ln y^{-1})$  vs.  $T^{-1}$  using Kissinger equation for the samples in the second stage of thermal degradation

## 4 结论

采用廉价的磷酸代替三氯氧磷, 以水作溶剂合成了廉价的氨基树脂型膨胀阻燃剂—季戊四醇二磷酸酯三聚氰胺-尿醛树脂盐. 红外光谱分析表明, 阻燃剂的结构为双环笼状含磷大分子, 其阻燃作用表现在它对环氧树脂热解具有催化脱水、促进其交联成炭的作用. 环氧树脂热解活化能为 73.5 kJ/mol, 添加阻燃剂后其值为 83.5 kJ/mol, 降低 10 kJ/mol, 结果产生较多的剩炭量(增加 19.1%), 而产生较少的可挥发性气体(降低 81.9%). 锥形

量热研究结果表明, 添加阻燃剂的环氧树脂燃烧过程平均热释放速率降低 30.7%, 总热释放量降低 52.2%, 烟气排放量降低 42.7%, CO 产率降低 70.5%, CO<sub>2</sub> 产率降低 73.5%, 材料更难点燃, 添加 30% 可使材料氧指数达 30.5, 与 DOPO 阻燃效果相当, 具有广泛的使用价值.

### 参考文献:

- [1] Wang C S, Shieh J Y. Phosphorus Containing Epoxy Resin for an Electronic Application [J]. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 73: 353-361.
- [2] Hergenrother P M, Thompson C M, Smith Jr J G, et al. Flame Retardant Aircraft Epoxy Resins Containing Phosphorus [J]. Polymer, 2005, 46: 5012-5024.
- [3] Lin C H. Synthesis of Novel Phosphorus-containing Cyanate Esters and Their Curing Reaction with Epoxy Resin [J]. Polymer, 2004, 45: 7911-7926.
- [4] Liu Y L. Phosphorous-containing Epoxy Resins from a Novel Synthesis Route [J]. J. Appl. Polym. Sci., 2002, 83: 1697-1701.
- [5] Shui Y L, Ian H. Recent Development in the Chemistry of Halogen-free Flame Retardant Polymers [J]. Prog. Polym. Sci., 2002, 27: 1661-1712.
- [6] Halpern Y, Denna M M, Niswander R H. Fire Retardancy of Thermoplastic Materials by Intumescence [J]. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1984, 23: 233-238.
- [7] Allen D W, Anderton E C, Shiel L E. Structure-Property Relationships in Intumescent Fire Retardant Derivatives of 4-Hydroxymethyl-2,6,7-trioxo-1-phospha-bicyclo[2.2.2] Octane-1-oxide [J]. Polym. Degrad. Stab., 1994, 45: 399-408.
- [8] Heinrich H, Stefan P. The Importance of Intumescent Systems for Fire Protection of Plastic Materials [J]. Polym. Int., 2000, 49(10): 1106-1114.

- [9] Wang D Y, Liu Y, Wang Y Z. Fire Retardancy of a Reactively Extruded Intumescent Flame Retardant Polyethylene System Enhanced by Metal Chelates [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2007, 92(8): 1592–1598.
- [10] Halpern Y, Niswander R H. Process for Preparing Pentaerythritol Phosphate [P]. US Pat.: 4454064. 1984–06–12.
- [11] Leonard J C, Harry A H, Frederick J V, et al. Intumescent Polymer Compositions [P]. US Pat.: 6632442. 2003–10–14.
- [12] Li X, Ou Y X, Zhang Y H, et al. Synthesis and Structure of a Novel Caged Bicyclic Phosphate Flame Retardant [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2000, 11(10): 887–890.
- [13] Halpern Y, Niswander R H. Process for Preparing Amine Salts of Phosphoric Acids [P]. US Pat.: 4478998. 1984–10–23.
- [14] 钱立军, 支俊格, 佟斌. 含磷环氧树脂的合成及改性研究 [J]. *塑料*, 2006, 3(5): 57–60.
- [15] Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1969, 7: 1761–1773.
- [16] Wang J C, Chen Y H. Flame-retardant Mechanism Resulting from an Intumescent System [J]. *J. Fire Sci.*, 2005, 23(1): 55–74.

## Flame Retardancy of Epoxy Resin Doped with Pentaerythritol Diphosphonate Melamine–Urea–Formaldehyde Resin Salt

GAO Ming<sup>1,2</sup>, LI Gui-fen<sup>2</sup>, YANG Rong-jie<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Department of Environmental Engineering, North China Institute of Science & Technology, Sanhe, Hebei 065201, China)

**Abstract:** Pentaerythritol diphosphonate melamine–urea–formaldehyde resin salt, a novel cheap macromolecular intumescent flame retardants (IFR), was synthesized, and its structure was a caged bicyclic macromolecule containing phosphorus characterized by FT-IR, which was applied to epoxy resin (EP). The thermal behavior and flame retardancy of samples were determined by TG–DTG and cone calorimeter (CONE). Activation energy for the decomposition of samples was obtained using the Broido equation. The resultant data show that for the flame retardant doped EP, average value of heat release rate is decreased by 30.7%, total heat release decreased by 52.2%, smoke and gas release decreased by 42.7%, CO release decreased by 70.5%, CO<sub>2</sub> release decreased by 73.5%, and char yield is increased by 19.1%. 30% weight of IFR is doped into EP to get 30.5 of the limiting oxygen index, whose flame retardancy is similar to DOPO. The activation energy for the decomposition of EP is 73.5 kJ/mol while it becomes 83.5 kJ/mol when IFR is doped into, decreased by 10 kJ/mol, which shows that IFR can catalyze decomposition and carbonization of EP.

**Key words:** epoxy resin; TG; cone calorimeter; flame retardant