

引用格式:刘兴华,赵晓娟,李胜楠,等. 含磷笼网结构多面体低聚倍半硅氧烷阻燃剂的合成及其阻燃环氧树脂性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(6):62-72.

LIU XingHua, ZHAO XiaoJuan, LI ShengNan, et al. Synthesis of cage-ladder-structure, phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and their performance as flame-retardants for epoxy resin[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(6):62-72.

含磷笼网结构多面体低聚倍半硅氧烷阻燃剂的合成及其阻燃环氧树脂性能

刘兴华 赵晓娟* 李胜楠 杨欣 于然 张瑛 黄伟

(中国科学院化学研究所 高技术材料实验室, 北京 100190)

摘 要:采用 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)-乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)加成物 DOPO-VTMS 通过水解缩合反应,制备了新型含 DOPO 基团的笼网结构倍半硅氧烷(DOPO-PolyPOSS)。将不同比例的 DOPO-PolyPOSS 添加到环氧树脂(EP)中,制备了一系列阻燃 EP。采用热重分析(TGA)、动态热机械分析(DMA)、万能拉力机、极限氧指数(LOI)、UL-94 和锥形量热计对阻燃环氧树脂的热性能、力学性能和阻燃性能进行了系统研究,并通过热重-红外联用(TGA-IR)、热重-质谱联用(TGA-MS)和扫描电子显微镜(SEM)研究了其阻燃机理,结果表明:DOPO-PolyPOSS 可在 EP 中均匀分散;向 EP 中加入 DOPO-PolyPOSS 显著提高了阻燃 EP 的残炭率,降低了热释放速率(HRR),延长了点燃时间(TTI),达到了良好的阻燃效果;当 DOPO-PolyPOSS 加入量(质量分数)为 3% 时,阻燃 EP 的 LOI 值可从纯 EP 的 25.5% 提高至 31.7%,并达到了 UL-94 的 V-0 阻燃等级。此外,加入 DOPO-PolyPOSS 可提高 EP 的拉伸和弯曲性能。对 EP 凝聚相和气相裂解产物的分析结果表明,DOPO-PolyPOSS 阻燃环氧树脂是基于磷硅协同效应而同时在气相和凝聚相阻燃。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO); 倍半硅氧烷; 合成; 阻燃; 环氧树脂

中图分类号: O634.41 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.06.008

引 言

环氧树脂(EP)是一类重要的热固性树脂,由于其优良的力学性能、粘接性能、化学稳定性以及加工性能,在结构与功能复合材料、涂料、胶黏剂和电子封装等领域得到了广泛应用^[1-2]。但环氧树脂易燃,限制了其在高阻燃要求领域的应用。随着全球范围内对环保问题越来越重视,传统的含卤阻燃剂已被逐步淘汰,这给阻燃环氧树脂的应用带来了新的挑战。

近年来,人们一直致力于开发环境友好的无卤

阻燃剂。含磷化合物作为一类有效的无卤阻燃剂,已被广泛应用在聚甲基丙烯酸甲酯^[3]、环氧树脂^[4-5]、环氧丙烯酸酯^[6]等聚合物体系中。在众多含磷阻燃剂中,针对 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO)及其衍生物的研究最为广泛。由于 DOPO 中 P—H 键的反应活性高,DOPO 既可作为添加型阻燃剂也可作为反应型阻燃剂加入到环氧树脂体系中,在提高环氧树脂阻燃性能的同时还能够保持材料良好的热稳定性能。此外,含硅化合物也是一类重要的环境友好阻燃剂,其中,多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)以其优异的耐热性能、耐热氧化性能和阻燃性能受到了人们的广泛关注。POSS 是一类重要的有机无机杂化纳米材料,其结构式符合经验式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n = 8, 10, 12$, R 为有机基团)^[7]。POSS 的优势在于其刚性的 Si—O 结构与 SiO_2 类似,因此 POSS 可以分子级别分散在聚合物基体中制备纳米复合材料。同时,位于 POSS 网络结构顶点的 Si 原子可与反应型或非反应型的取代基相连,提高

收稿日期:2020-04-02

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0404800);北京市自然科学基金(2182095)

第一作者:男,1992 年生,硕士

* 通信联系人

E-mail: zhaoxj@iccas.ac.cn

POSS 与基体树脂的相容性。

将 DOPO 引入到 POSS 分子结构中,利用磷硅协同效应,可制备高阻燃效率的阻燃剂。Zhang 等^[8-9]合成了笼型结构的 POSS 阻燃剂(DOPO-POSS),并将其加入到环氧树脂中制备阻燃复合材料,发现当 DOPO-POSS 的加入量为 2.5% 时,环氧树脂的极限氧指数(LOI)和 UL-94 等级分别达到了 27.1% 和 V-1 级别(首次余焰燃烧时间 $t_1 = 8$ s,第二次余焰燃烧时间 $t_2 = 5$ s)。Wu 等^[10]合成了金属-有机无机杂化的 Ti-POSS-bisDOPO 阻燃剂,并将其加入到环氧树脂中制备阻燃环氧树脂,发现当 Ti-POSS-bisDOPO 加入量为 1.5% ~ 6.0% 时,阻燃环氧树脂的 LOI 值和残炭率均明显增加,同时热释放和烟密度显著降低。然而,当 POSS 加入比例较高或 POSS 与基体相容性较差时,POSS 易于聚集,会降低复合材料的力学性能^[6,11-12]。采用笼网结构的 POSS 可提高 POSS 与基体树脂的相容性。Fina 等^[13]和 Lichtenhan 等^[14]的研究表明采用笼网结构 POSS 可降低倍半硅氧烷的笼间相互作用力,大大提高 POSS 与其他树脂基体的相容性。但目前关于含磷笼网结构 POSS 阻燃环氧树脂的报道还较为少见。

本文设计合成了一种分子结构中带有 DOPO 和 POSS 基团的笼网结构聚倍半硅氧烷,并命名为 DOPO-PolyPOSS,将其加入到环氧树脂中制备阻燃环氧树脂复合材料,其中,笼网结构将增加 DOPO-PolyPOSS 与环氧树脂基体的相容性,POSS 和 DOPO 的配合将产生磷硅协同效应,提高环氧树脂复合材料的阻燃效率。系统考察了阻燃环氧树脂的热性能、机械性能和阻燃性能,并探讨了其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧杂(DOPO),分析纯,深圳市锦隆化工科技有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS),分析纯,南京创世化工助剂有限公司;环氧树脂双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA, E-51),环氧当量 196,无锡迪爱生环氧有限公司;4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)、偶氮二异丁腈(AIBN)、三氯甲烷、二氯甲烷、甲基乙基酮(MEK)、无水甲醇、氢氧化钠,分析纯,北京化学试剂厂。以上所有试剂使用前均未做进一步提纯。

1.2 合成与制备方法

1.2.1 DOPO-PolyPOSS 的合成

DOPO-PolyPOSS 采用两步法进行制备,其合成路线如图 1 所示。首先,将 DOPO 的 P-H 键与 VTMS 的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 进行氢磷化反应来制备 DOPO-VTMS^[15];然后,通过 DOPO-VTMS 的水解缩聚反应来制备 DOPO-PolyPOSS^[14]。

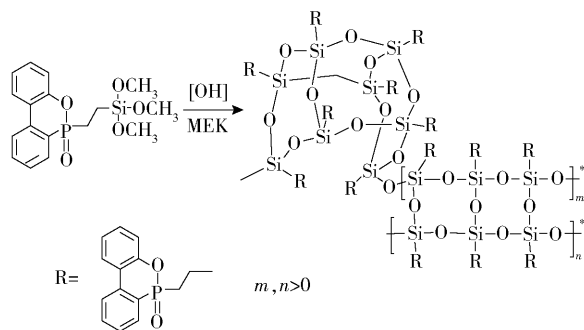


图1 DOPO-PolyPOSS 的合成

Fig. 1 Synthesis of DOPO-PolyPOSS

向带有温度计、回流冷凝管和机械搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 77.82 g (0.5 mol) VTMS、108.00 g (0.5 mol) DOPO 和 85 mL CHCl_3 ,升温至 70 °C,搅拌使 DOPO 完全溶解。在 3 h 内向反应体系分批次加入 1.64 g (0.01 mol) AIBN,继续在 70 °C 下反应 10 h 后,停止反应。冷却至室温,旋蒸去除溶剂,得到淡黄色粘稠状液体产物 DOPO-VTMS 171.18 g,产率 94%。

向带有温度计、回流冷凝管和机械搅拌的 500 mL 三口烧瓶中加入 72.85 g (0.2 mol) DOPO-VTMS、150 mL 甲基乙基酮和 20 mL CH_3OH ,室温下搅拌 30 min 使反应物完全溶解。降温至 0 °C,1 h 内缓慢滴加 15 mL NaOH 溶液(0.1 mol/L)。滴加完毕后,升温至 70 °C,继续反应 30 h。冷却至室温,向体系中加入 150 mL CH_2Cl_2 和 100 mL 蒸馏水洗涤 3 次,静置分层,收集下层有机相,用无水 MgSO_4 对有机相进行除水干燥,旋蒸去除 CH_2Cl_2 ,得到白色固体产物 DOPO-PolyPOSS 54.3 g,产率 92%。¹H-NMR (TMS, 400 MHz): δ 7.87 ~ 7.15 (m, 8H), 2.00 (s, 2H), 0.81 (s, 2H)。

1.2.2 DOPO-PolyPOSS 杂化阻燃环氧树脂的制备

将不同比例的 DOPO-PolyPOSS 阻燃剂加入到环氧树脂中,配比如表 1 所示,120 °C 下加热搅拌 30 min 使阻燃剂完全溶解,降温至 90 °C。向体系中加入等当量的固化剂 DDM,搅拌至 DDM 完全溶解,

真空脱泡,浇注在事先预热的不锈钢模具中,经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}-3\text{ h}+180\text{ }^{\circ}\text{C}-3\text{ h}$ 程序固化。固化后缓慢冷却至室温,脱模后得到浅黄色透明的固化物。

表 1 环氧树脂组成配比

Table 1 Formulations of the EP composites

样品	$m(\text{环氧})/\text{g}$	$m(\text{DDM})/\text{g}$	$m(\text{Poly-POSS})/\text{g}$	$w(\text{Poly-POSS})/\%$	磷质量分数/%	硅质量分数/%
EP-0	7.98	2.02	0	0	0	0
EP-1	7.91	1.99	0.1	1	0.105	0.095
EP-3	7.74	1.96	0.3	3	0.315	0.285
EP-5	7.58	1.92	0.5	5	0.525	0.475
EP-7	7.42	1.88	0.7	7	0.735	0.665

1.3 表征与测试

采用瑞士 Bruker 公司的 Avance III 400 核磁共振仪进行核磁氢谱($^1\text{H}-\text{NMR}$)测试,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂。采用瑞士 Bruker 公司的 DMX300 核磁共振仪进行核磁硅谱($^{29}\text{Si}-\text{NMR}$)测试,选择的顺磁弛豫试剂为质量分数 1% 的乙酰丙酮铬。采用美国赛默飞公司的 Nicolet IS50 型傅里叶红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)测试,波数范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。采用英国马尔文公司的 PANalytical Empyrean X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)测试,Cu 靶,波长为 0.154 nm ,扫描范围 $3^{\circ}\sim 40^{\circ}$ 。MALDI-TOF 质谱测试采用 DFS 高分辨双聚焦磁式质谱系统(美国 Thermo Scientific),离子源 FDF-700 (Linden CMS),质量范围 $80\sim 1200\text{ u}$ 。

采用德国 Netzsch 公司的 STA 449F3 型热重分析仪进行热重分析(TGA)测试。 N_2 气氛下,将热重分析仪、瑞士 Bruker 公司的 Tensor-27 红外光谱仪、Agilent Technologies 公司的 7820A-5977E 气相色谱-质谱三台联用进行热重-质谱-红外(TGA-MS-FT-IR)联用测试,测试温度为 $40\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,气体流量为 $100\text{ mL}/\text{min}$ 。

采用美国 TA 公司的 Q-800 动态机械分析仪进行动态热机械分析(DMA)测试,双悬臂梁模式,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,选择 1 Hz 测试频率,温度范围为 $30\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,样品大小为 $60\text{ mm}\times 12.8\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。

采用 INSTRON 3365 型万能拉力机(美国 Instron 公司)进行力学性能测试。根据 GB/T1040.1—2006 来测试拉伸性能,选择 $2\text{ mm}/\text{min}$ 试验速度,哑铃形样条大小为 $75\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

根据 GB/T9341—2008 来测试弯曲性能,选择 $1\text{ mm}/\text{min}$ 试验速度, 64 mm 的弯曲跨距,弯曲样条大小为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

采用 JF-3 型氧指数仪(江宁分析仪器厂)进行极限氧指数测试,依据 ASTM D-2863 标准,样品大小为 $130\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。采用 CZF-2 垂直燃烧仪(江宁分析仪器厂)进行垂直燃烧实验(UL-94),依据 ASTM D635 测试标准,样品大小为 $130\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。采用英国 FTT 锥形量热仪(iConeR)进行锥形量热分析,依据 ISO5660-1 测试标准,辐照功率选择为 $50\text{ kW}/\text{m}^2$,样品大小为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

采用日本 Hitachi 公司 S-4800 场发射扫描电子显微镜进行扫描电子显微镜(SEM)测试,分析环氧树脂复合材料的拉伸断面和经 LOI 测试后炭层的形貌结构,炭层表面的元素组成采用连接的 X 射线能谱仪(EDX)来进行分析。

2 结果与讨论

2.1 DOPO-PolyPOSS 的结构表征结果

采用 FT-IR、NMR、MALDI-TOF、XRD 对 DOPO-PolyPOSS 进行了结构表征。图 2 为 DOPO、VTMS、DOPO-VTMS 与 DOPO-PolyPOSS 的 FT-IR 谱图。可以看出,DOPO 中 2424 cm^{-1} 处 P-H 的吸收峰与 VTMS 中 1600 cm^{-1} 处 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的吸收峰在 DOPO-VTMS 中已完全消失,说明 DOPO 与 VTMS 成功发生了加成反应。在 DOPO-PolyPOSS 的 FT-IR 谱图中, $3500\sim 3150\text{ cm}^{-1}$ 处为 Si-OH 的特征吸收峰。同时,还可以观察到 DOPO 基团的吸收峰,其中在 $1160,910\text{ cm}^{-1}$ 和 756 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 P-O-Ph,在 1233 cm^{-1} 和 1208 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 P=O 基团,在 1595 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 P-Ph 基团,表明 DOPO-PolyPOSS 的结构中仍保留了 DOPO 官能团。此外, $1000\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 Si-O-Si 的伸缩振动吸收,而 1114 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 的规整笼型或部分笼型结构, 1081 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 Si-O-Si 的无规网状结构,说明 DOPO-PolyPOSS 具有笼网结构的特征^[13,16]。图 3 为 DOPO-PolyPOSS 的 $^{29}\text{Si}-\text{NMR}$ 谱图,可以看出, $\delta=-65.0\sim -72.6$ 处的吸收对应于完全缩合的 Si 原子,而 $\delta=-59.7$ 处的吸收对应于 DOPO-PolyPOSS 中未完全缩合的 Si-OH 中的 Si 原子。

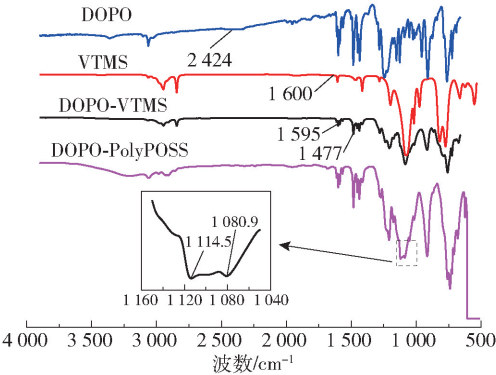


图 2 DOPO、VTMS、DOPO-VTMS 与 DOPO-PolyPOSS 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of DOPO, VTMS, DOPO-VTMS and DOPO-PolyPOSS

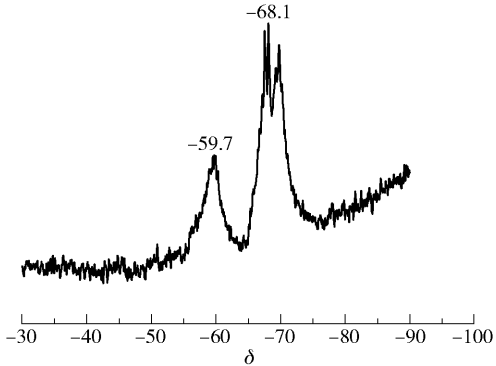


图 3 DOPO-PolyPOSS 的²⁹Si-NMR 谱图

Fig. 3 ²⁹Si-NMR spectrum of DOPO-PolyPOSS

图 4 为 DOPO-PolyPOSS 的 MALDI-TOF 谱图。从图中可以看出, DOPO-PolyPOSS 的 m/z 介于 2000~4000 之间, 对其主要组分的分子结构进行解析, 结果列于表 2。从表 2 可以看出, DOPO-PolyPOSS 由笼型和笼网结构的组分组成, 且主要组分为笼网结构, 该结果与 FT-IR 的结果一致。其中主要笼网结构组分的分子结构如图 5 所示。DOPO-PolyPOSS 的 XRD 谱图如图 6 所示, 可以看出, DOPO-PolyPOSS 为无定形结构。XRD 图中有 3 个吸收峰, 对应峰值分别为 5.51° 、 13.54° 和 20.74° , 这些吸收峰对应的重复链节距离分别为 16.01、6.53 Å 和 4.27 Å。其中峰值为 5.51° 的衍射峰对应于 DOPO-PolyPOSS 的链间间距, 而峰值为 13.54° 和 20.74° 的吸收峰对应于链内间距。根据 Andrianov 等^[17] 的报道, 聚苯基倍半硅氧烷 (PPSQ) 的 XRD 表征数据表明, PPSQ 的链间距离为 12.5 Å, 而链内距离为 4.6 Å, 可以看出, 本文得到的 XRD 数据与文献^[17] 报道的结果基本一致。而只有一种链内距离与文献报道中不

同, 即 DOPO-PolyPOSS 中有两种链内距离, 分别为 6.53 Å 和 4.27 Å, 这也说明 DOPO-PolyPOSS 具有笼网的特征。综合以上各项表征的结果, 可以确定所合成 DOPO-PolyPOSS 具有笼网的特征。笼网结构有利于 DOPO-PolyPOSS 在环氧树脂中的溶解和均匀分散。

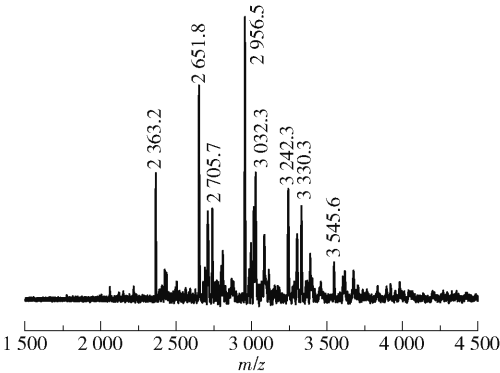
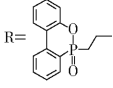


图 4 DOPO-PolyPOSS 的 MALDI-TOF 谱图

Fig. 4 MALDI-TOF spectrum for DOPO-PolyPOSS

表 2 DOPO-PolyPOSS 的 MALDI-TOF 数据
Table 2 MALDI-TOF data for DOPO-PolyPOSS

m/z	分子量	Si 原子 数目	—OH 基团 数目	R=  基团数目	结构
2363(+H ⁺)	2362	8	—	8	笼型
2652(+H ⁺)	2651	9	—	9	笼网
2706(+K ⁺)	2667	9	1	9	笼网
2953(+H ⁺)	2952	10	0	10	笼型
3028(+K ⁺)	2989	10	4	10	笼网
3275(+H ⁺)	3274	11	3	11	笼网
3032(+K ⁺)	3293	11	5	11	笼网
3601(+Na ⁺)	3578	12	4	12	笼网

2.2 环氧复合材料的热性能

对 DOPO-PolyPOSS 及其阻燃 EP 复合材料进行热性能测试, 图 7 为 EP 复合材料的热失重 (TGA) 曲线和微分热失重 (DTG) 曲线, 表 3 给出了具体的热分解数据, 包括质量损失 5% 时的温度 ($T_{5\%}$)、最大失重速率时的温度 (T_{\max}) 以及 800℃ 的残重。可以看出, DOPO-PolyPOSS 在 200~400℃ 温度区间缓慢失重, 对应于分子结构中未完全缩合的硅羟基的进一步脱水缩合; 400~580℃, DOPO-PolyPOSS 开始快速失重, 对应于分子结构中有机基团和 Si—O 键的断裂, 质量快速下降, 同时 DOPO

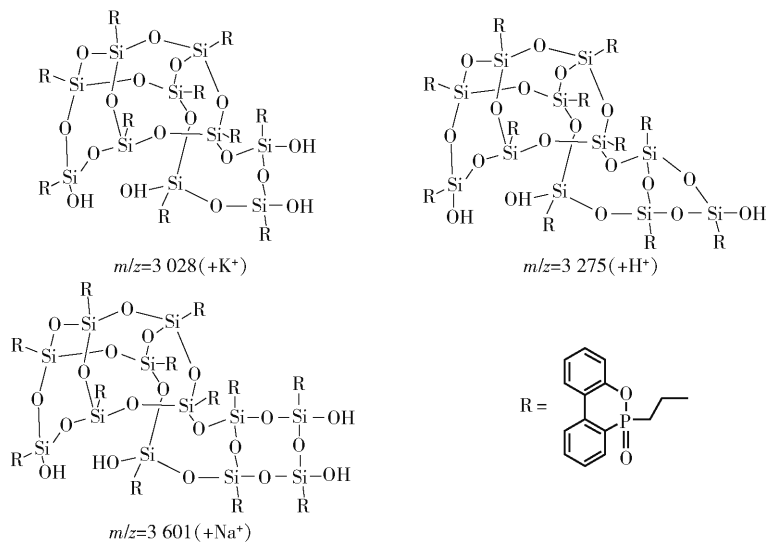


图5 DOPO-PolyPOSS 笼网结构组分的代表化合物

Fig. 5 The representative cage-ladder-structure components of DOPO-PolyPOSS

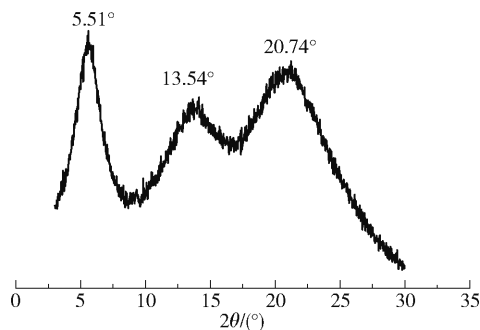


图6 DOPO-PolyPOSS 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectrum of DOPO-PolyPOSS

分解形成磷酸衍生物;继续升温到 580 ℃ 以上,质量下降变得缓慢,对应于分子裂解重排产生的小分子烷烃的不断挥发,同时 POSS 主链发生聚合,最终形成—O—Si—C_n—Si—O、SiO_xC_yP_z以及 SiO₂结构^[18]。DOPO-PolyPOSS 在 800 ℃ 仍保留了 32.42% 的残重,说明其作为阻燃剂使用时具有明显的优势。同时,DOPO-PolyPOSS 的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别为 212.0 ℃ 和 495.2 ℃,比文献报道的笼型 DOPO-POSS 的特征温度 ($T_{5\%} = 334$ ℃, $T_{\max} = 479$ ℃) 低^[18],这可能是由于 DOPO-PolyPOSS 中残留的 Si—OH 比例较 DOPO-POSS 高的缘故。

当 DOPO-PolyPOSS 加入量低于 3% 时,环氧树脂复合材料的 $T_{5\%}$ 与 EP-0 相当;当阻燃剂的加入量增加到 5% ~ 7% 时,复合材料的 $T_{5\%}$ 略有下降。同时可以看出,加入阻燃剂后,环氧树脂复合材料的 T_{\max} 与 EP-0 相当。特别地,随着阻燃剂加入量的增加,复合材料的残炭率明显上升,当阻燃剂的加入量

为 7% 时,复合材料 800 ℃ 的残炭率增加到 24.94%,相比于 EP-0 提高了 45.9%。

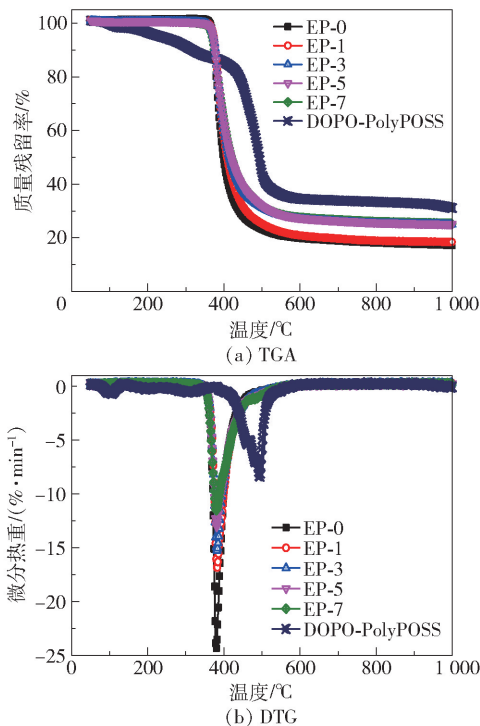
图7 DOPO-PolyPOSS 和 EP/DOPO-PolyPOSS 的 TGA 和 DTG 曲线(N_2 , 10 ℃/min)Fig. 7 TGA and DTG curves of DOPO-PolyPOSS and EP/DOPO-PolyPOSS(N_2 , 10 ℃/min)

图 8 为环氧树脂固化物的 DMA 储能模量 (G') 和 $\tan\delta$ 曲线。树脂固化物的玻璃化转变温度 T_g 由 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度得出,结果列于表 3 中。可以看出,在加入了不同含量阻燃剂的环氧树脂复合材

料的储能模量曲线上只观察到一步转变,即 $\tan\delta$ 曲线均为单峰。随着 DOPO-PolyPOSS 加入量的增加, T_g 先升高后下降。当阻燃剂添加量为 3% 时, T_g 升高至最大值 179.3℃。这可能是由于向环氧树脂中加入 DOPO-PolyPOSS 后, POSS 的刚性结构抑制了聚合物的链运动, 因此环氧树脂复合材料的 T_g 均比纯树脂高。进一步增加阻燃剂的加入量, DOPO-PolyPOSS 会发生聚集, 该聚集体具有较大的立体位阻效应, 阻碍了环氧树脂的固化反应, 使得固化物的 T_g 降低^[19-20]。

表 3 DOPO-PolyPOSS 和 EP 复合材料的 TGA 和 DMA 数据

Table 3 TGA and DMA data for DOPO-PolyPOSS and EP composites

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	800℃ 残重/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$
DOPO-PolyPOSS	212.0	495.2	32.42	—
EP-0	370.7	379.1	17.09	178.4
EP-1	371.9	380.7	17.92	179.0
EP-3	371.1	380.3	24.33	179.3
EP-5	369.7	380.0	24.75	175.2
EP-7	367.8	380.2	24.94	173.6

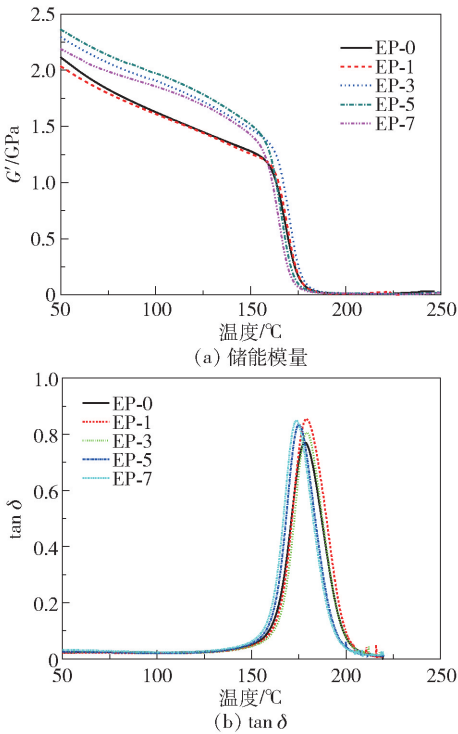


图 8 EP/DOPO-PolyPOSS 的储能模量和 $\tan\delta$ 曲线
Fig. 8 Storage modulus and $\tan\delta$ curves for EP/DOPO-PolyPOSS

2.3 环氧复合材料的力学性能

为考察阻燃剂的加入对环氧树脂力学性能的影响,对纯环氧树脂及其复合材料的拉伸和弯曲性能进行测试,结果列于表 4 中。与传统阻燃剂往往会降低杂化树脂力学性能的现象不同,本文中杂化树脂的拉伸和弯曲性能均比纯树脂有所增加。当 DOPO-PolyPOSS 加入量为 7% 时,环氧树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量从纯树脂的 69.9、99.3 MPa 和 2.45 GPa 分别提高到 85.9、113.4 MPa 和 2.86 GPa,比纯树脂分别提高了 22.9%、14.2% 和 16.7%。从纯 EP 和 EP 复合材料拉伸断面的 SEM 照片(图 9)中可以看出,EP-0 的断面光滑平整,为典型的脆性断裂。加入阻燃剂后,复合材料的断面形貌与 EP-0 相比粗糙度明显增加。复合材料的断面上出现了“脊”形形貌,这些“脊”可以起到裂纹偏转、终止或扭曲裂纹的作用,阻碍裂纹的发展,从而提高杂化树脂的韧性。此外,从图 9 还可以看出,当阻燃剂加入量低于 3% 时,DOPO-PolyPOSS 在 EP 基体中均匀分散,没有出现阻燃剂的聚集现象。当加入量进一步增加时,DOPO-PolyPOSS 出现了聚集。在 EP-7 的断面上可以明显观察到微米级的阻燃剂颗粒。DOPO-PolyPOSS 的加入提高环氧树脂力学性能的原因是笼网结构有效降低了 POSS 分子间的作用力,大大提高了 DOPO-PolyPOSS 在 EP 中的分散性能,同时刚性 POSS 粒子对树脂起到了增强的作用^[13]。

表 4 EP 和 EP 复合材料的机械性能

Table 4 Mechanical properties of pure EP and EP composites

样品	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	拉伸强度/MPa
EP-0	99.3 ± 2.4	2.45 ± 0.01	69.9 ± 5.9
EP-1	103.5 ± 3.64	2.69 ± 0.03	79.0 ± 1.04
EP-3	103.5 ± 2.21	2.65 ± 0.03	81.1 ± 2.57
EP-5	109.6 ± 3.57	2.75 ± 0.02	78.8 ± 6.38
EP-7	113.4 ± 2.11	2.86 ± 0.02	85.9 ± 6.50

2.4 环氧复合材料的阻燃性能

采用 LOI 和 UL-94 测试来研究环氧树脂固化物的阻燃性能,所得结果列于表 5 中。从表 5 可以看出,随 DOPO-PolyPOSS 加入量的增大,杂化树脂的 LOI 值先从纯树脂的 25.5% 提高到 EP-5 的 32.7%,然后降低至 EP-7 的 30.4%。与 EP-0 相比,EP-5 的 LOI 值提高了 28.2%。从 UL-94 的结果可以看出,加入阻燃剂后,环氧树脂复合材料的燃

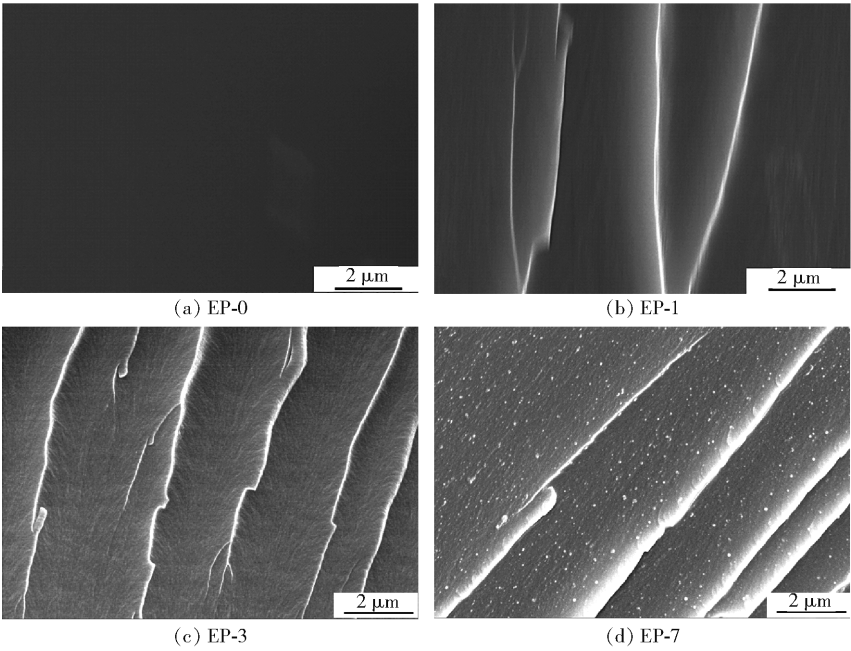


图9 EP/DOPO-PolyPOSS 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

Fig.9 SEM micrographs of fractured surfaces of EP/DOPO-PolyPOSS composites

表5 EP 和 EP 复合材料的 LOI 和 UL-94 垂直燃烧数据

Table 5 LOI and UL-94 vertical burning results for EP and EP composites

样品	LOI/%	UL-94	t_1^a /s	t_2^b /s	滴落
EP-0	25.5	NR	>30	—	Yes
EP-1	30.8	V-1	22	35	No
EP-3	31.7	V-0	1	1	No
EP-5	32.7	V-1	16	40	No
EP-7	30.4	NR	>30	—	No

a—首次余焰燃烧时间;b—第二次余焰燃烧时间。

烧时间明显缩短,燃烧过程从有滴落变为无滴落,且阻燃等级从 NR 提高到 V-0 等级。特别地,仅加入 3% 的 DOPO-PolyPOSS 就可以使杂化树脂达到 UL-

94 的 V-0 阻燃等级,说明 DOPO-PolyPOSS 对环氧树脂可起到高效阻燃的作用。

为了更真实地考察阻燃环氧树脂在真实火情中的燃烧行为,对典型的阻燃环氧树脂 EP-3 进行了锥形量热测试 (CONE), 从中可以获得点燃时间 (TTI)、热释放速率 (HRR)、热释放速率峰值 (pHRR)、平均热释放速率 (m-HRR)、总释放热 (THR)、平均 CO 产率 (Av-COY)、平均 CO₂ 产率 (Av-CO₂Y)、总烟释放 (TSR) 等参数。图 10 为 EP-0 和 EP-3 的 HRR 和 THR 曲线,相应的 CONE 数据汇总于表 6 中。从图 10 中可以看出,纯环氧树脂点燃后迅速燃烧,pHRR 很快达到 1 285 kW/m²,而加入 3% 阻燃剂后,EP-3 的 pHRR 降低至 993 kW/m²,比纯树脂降低了 22.7%。EP-3 的平均热释放速率与

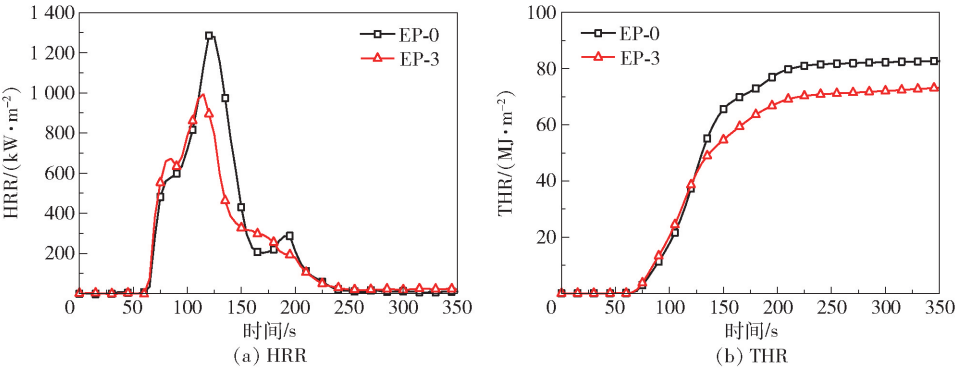


图10 EP-0 和 EP-3 的 HRR 和 THR 曲线
Fig.10 HRR and THR curves of EP-0 and EP-3

EP-0 相当,总释放热比 EP-0 降低了 5.6%。从烟释放数据可以看出,加入阻燃剂后,总烟释放从 3 896.6 m²/m²降至 3 745.0 m²/m²。此外,与 EP-0 相比,EP-3 的平均 CO 产率稍有增加,平均 CO₂ 产

率稍有下降,这是由于 DOPO-PolyPOSS 具有气相淬灭效应,在气相中抑制完全燃烧,产生了更高比例的不完全燃烧产物^[21]。

表 6 EP-0 与 EP-3 的锥形量热数据
Table 6 Cone calorimetry data for EP-0 and EP-3

样品	TTI/s	pHRR/ (kW·m ⁻²)	m-HRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	Av-COY/ (kg·kg ⁻¹)	Av-CO ₂ Y/ (kg·kg ⁻¹)	TSR/ (m ² ·m ⁻²)
EP-0	60	1 285	154.6	83.5	0.11	2.09	3 896.6
EP-3	63	993	145.9	78.8	0.13	1.85	3 745.0

2.5 凝聚相与气相分析

图 11 为 EP-0 和 EP-3 进行 LOI 测试后残留物内外层残炭的 SEM 图。从图 11(a)、(c)可以看出,EP-0 和 EP-3 的外层残炭均为疏松结构,表面上有较多孔隙,但 EP-3 外层残炭比 EP-0 更致密。从图 11(b)、(d)可以看出,EP-0 和 EP-3 残炭内部均有较多孔洞,这是由于树脂在燃烧过程中生成了氮氧化物、CO、CO₂、芳香化合物和烷烃等,气体分

子逸出时产生孔洞。但 EP-3 内部残炭孔洞的尺寸和密度远低于 EP-0。可能的原因是加入 DOPO-PolyPOSS 的环氧树脂中含磷基团与氧反应生成磷酸,在树脂燃烧时促进基体成炭;同时 POSS 基团燃烧时生成 SiO₂ 和—O—C_n—Si—O 保护层,P、Si 两种元素的共同作用使得形成的炭层更加致密,孔洞尺寸缩小。这种致密的炭层结构可以阻碍氧气向燃烧区的扩散,起到了良好的阻燃效果。

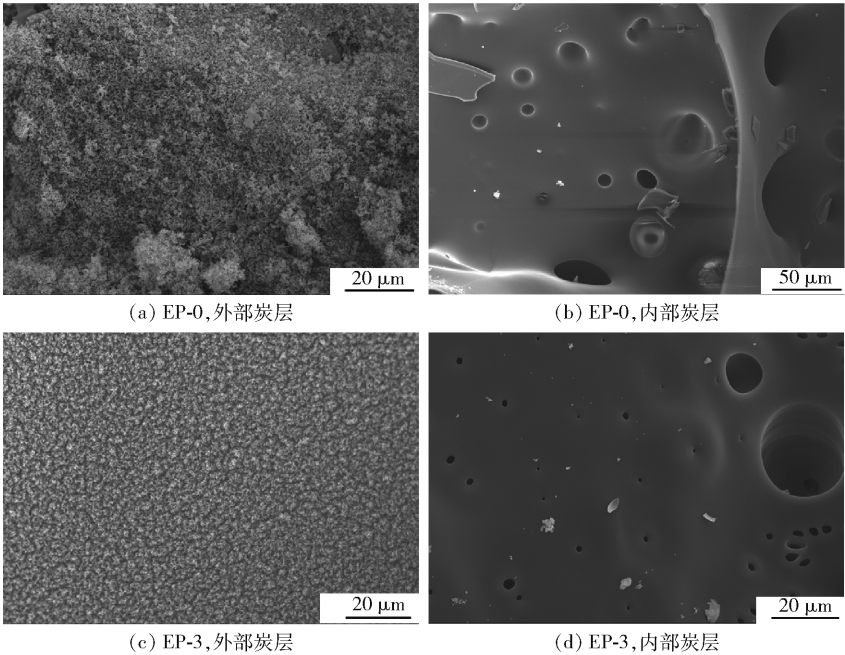


图 11 EP-0 和 EP-3 外部炭层与内部炭层的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of the exterior and interior char layers of EP-0 and EP-3

为进一步研究凝聚相的组成,采用 EDX 对 EP-0 和 EP-3 树脂 LOI 测试后剩余物的内外炭层进行元素分析,相关数据列于表 7 中。可以看出,EP-0 的内部和外部炭层主要由 C、O 两种元素组成,且两种元素含量相当。对于 EP-3 来说,其内部和外部炭

层除了含有 C、O 两种元素外,还检测到大量的 P、Si,且外部炭层的 P、Si 含量高于内部炭层,这可能是由于在燃烧过程中 Si、P 元素从内部迁移到外部而造成的^[22]。

采用 TGA-FT-IR 对 EP-3 热降解过程中的气

表7 EP-0 和 EP-3 炭层的元素组成

Table 7 Elemental composition of the residues for EP-0 and EP-3

样品	质量分数/%			
	C	O	Si	P
EP-0-外	81.51	18.49	—	—
EP-0-内	82.57	17.43	—	—
EP-3-外	81.06	6.02	4.16	8.76
EP-3-内	85.27	8.99	3.87	1.87

相产物进行分析,图 12 为 EP-0 和 EP-3 在最大分解速率下的气相 FT-IR 谱图。可以看出,两个样品的 FT-IR 谱图无明显区别,说明两个样品气相分解产物基本一致。特别地,3 600 ~ 3 700 cm⁻¹ 处为水或苯酚的特征振动峰,3 049、1 609、1 507 cm⁻¹ 与 1 339 cm⁻¹ 处为芳香化合物的特征振动峰,2 354 cm⁻¹ 处为 CO₂ 的特征振动峰,1 150 ~ 1 250 cm⁻¹ 处为酯/醚类化合物的特征振动峰。因此,可以推测阻燃剂 DOPO - PolyPOSS 的大部分裂解产物均保留在了凝聚相中。此外,DOPO 裂解产物的部分吸收谱带,如 1 260 cm⁻¹ (P=O) 和 1 118 cm⁻¹ (—P—O—P—O—),可能与环氧基体裂解产物的特征吸收峰重合^[23]。

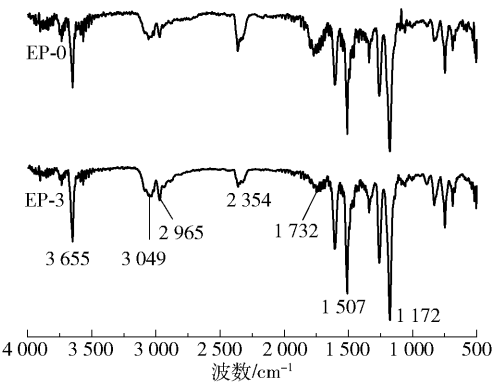


图 12 EP-0 和 EP-3 最大降解速率下的气相 FT-IR 谱图

Fig. 12 The FT-IR spectra of the gas phase for EP-0 and EP-3 at the maximum decomposition rates

为了进一步确定裂解产物的具体组成,采用 TGA-MS 对 EP-3 气相分解产物的组成进行分析。图 13 为 EP-3 分解产物的 TGA-MS 谱图,对应分解产物的化学结构如表 8 所示。可以看出,EP-3 的主要分解产物为苯基烷烃($m/z=81, 119, 154$)、二苯并呋喃($m/z=169$)和 PO_2 ($m/z=63$) 等。二苯并呋喃是由 DOPO 衍生物中 P—O 和 P—C 键的断裂产生的^[24]。此外,在谱图中还检测到了 DOPO 分解产生的其他片段,如二苯基、 PO_2 自由基等,说明

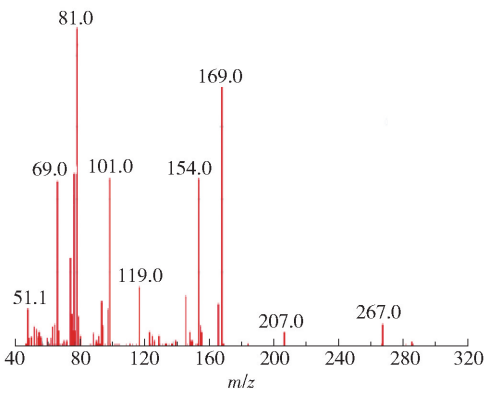


图 13 EP-3 分解产物的 TGA-MS 谱图

Fig. 13 The TGA-MS spectrum of the pyrolysis products of the degradation of EP-3

表 8 TGA-MS 中 EP-3 裂解产物可能的结构归属

Table 8 Possible structural assignments in the TGA-MS spectrum of EP-3

m/z	结构式	m/z	结构式
51		101	
63	$\text{O}_2\text{P}\cdot$	119	
65		154	
69		169	
77		207	
81		267	
94			

含磷组分在裂解过程中进入了气相中。 PO_2 自由基可以与燃烧过程中气相内的 H 和 OH 自由基发生作用,起到阻碍聚合物降解和燃烧的作用。

3 结论

本文设计合成了一种含 DOPO 基团的笼网结构倍半硅氧烷添加型阻燃剂 DOPO - PolyPOSS,并将其加入到 DGEBA/DDM 中制备了系列阻燃环氧树脂。笼网结构赋予了 DOPO - PolyPOSS 与环氧树脂良好的相容性,使其能够在环氧树脂中均匀分散。DOPO 和 POSS 基团的协同作用提高了 DOPO - PolyPOSS 环氧树脂复合材料的阻燃性能和热性能。当 DOPO -

PolyPOSS 加入量为 3% 时,环氧树脂复合材料的 LOI 值从 25.5% 增加到 31.7%,并达到了 UL-94 的 V-0 阻燃等级。此外,加入 DOPO-PolyPOSS 后,环氧树脂复合材料的拉伸和弯曲性能也有明显提高。对环氧树脂凝聚相和气相裂解产物的分析结果表明,DOPO-PolyPOSS 阻燃环氧树脂是基于磷硅协同效应同时在气相和凝聚相进行阻燃。

参考文献:

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1-6.
WANG D Z. Production and application of epoxy resins [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1-6. (in Chinese)
- [2] CHENG K C, KUO T H. Flame retardant and mechanical properties of epoxy composites with ammonium polyphosphate and hyperbranched silicon-containing polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48857.
- [3] JIANG S H, HU Y, GUI Z, et al. Enhanced thermal properties and flame retardancy of a novel transparent poly (methyl methacrylate)-based hybrid prepared by the sol-gel method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(28): 9447-9455.
- [4] LU L G, QIAN X D, ZENG Z J, et al. Novel phosphorus-based flame retardants containing 4-tert-butylcalix[4] arene: preparation and application for the fire safety of epoxy resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 45105.
- [5] MA C, YU B, HONG N N, et al. Facile synthesis of a highly efficient, halogen-free, and intumescent flame retardant for epoxy resins: thermal properties, combustion behaviors, and flame-retardant mechanisms [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41): 10868-10879.
- [6] YU B, TAO Y J, LIU L, et al. Thermal and flame retardant properties of transparent UV-curing epoxy acrylate coatings with POSS-based phosphonate acrylate [J]. RSC Advances, 2015, 5: 75254-75262.
- [7] ZHANG W C, CAMINO G, YANG R J. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: an overview of fire retardance [J]. Progress in Polymer Science, 2017, 67: 77-125.
- [8] ZHANG W C, LI X M, YANG R J. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96: 1821-1832.
- [9] ZHANG W C, FINA A, CUTTICA F, et al. Blowing-out effect in flame retarding epoxy resins: insight by temperature measurements during forced combustion [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 131: 82-90.
- [10] WU H Y, ZENG B R, CHEN J M, et al. An intramolecular hybrid of metal polyhedral oligomeric silsesquioxanes with special titanium-embedded cage structure and flame retardant functionality [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 1304-1316.
- [11] SUN J T, KONG J H, HE C B. Liquid polyoctahedral silsesquioxanes as an effective and facile reinforcement for liquid silicone rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 46996.
- [12] LIU Z B, HU D, HUANG L, et al. Simultaneous improvement in toughness, strength and biocompatibility of poly(lactic acid) with polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 346: 649-661.
- [13] FINA A, TABUANI D, CAMINO G. Polypropylene-poly-silsesquioxane blends [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(1): 14-23.
- [14] LICHTENHAN J D, LIU Q B, LEE Y J, et al. High use temperature nanocomposite resins: US 2008/0020213 A1 [P]. 2008-01-24.
- [15] ZHONG H F, WEI P, JIANG P K, et al. Synthesis and characteristics of a novel silicon-containing flame retardant and its application in poly[2, 2-propane-(bisphenol) carbonate]/acrylonitrile butadiene styrene [J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2007, 45(13): 1542-1551.
- [16] PARK E S, RO H W, NGUYEN C V, et al. Infrared spectroscopy study of microstructures of poly(silsesquioxane)s [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(4): 1548-1554.
- [17] ANDRIANOV K A, ZHDANOV A A, LEVIN V Y. Some physical properties of organosilicon ladder polymers [J]. Annual Review of Materials Science, 1978, 8: 313-326.
- [18] ZHANG W C, YANG R J. Synthesis of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes via hydrolytic condensation of a modified silane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122: 3383-3389.
- [19] ZHAO C B, YANG X J, WU X D, et al. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) nanocomposites containing octavinyl polyhedral oligomeric sil-

- esquioxane [J]. *Polymer Bulletin*, 2008, 60: 495 – 505.
- [20] LIN H C, KUO S W, HUANG C F, et al. Thermal and surface properties of phenolic nanocomposites containing octaphenol polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, 27 (7): 537 – 541.
- [21] QIAN L J, QIU Y, SUN N, et al. Pyrolysis route of a novel flame retardant constructed by phosphaphenanthrene and triazine-trione groups and its flame-retardant effect on epoxy resin [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107: 98 – 105.
- [22] ZHU S E, WANG L L, WANG M Z, et al. Simultaneous enhancements in the mechanical, thermal stability, and flame retardant properties of poly (1, 4-butylene terephthalate) nanocomposites with a novel phosphorus-nitrogen-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 54021 – 54030.
- [23] LIU Y L, WU C S, CHIU Y S, et al. Preparation, thermal properties, and flame retardance of epoxy-silica hybrid resins [J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41 (15): 2354 – 2367.
- [24] RAKOTOMALALA M, WAGNER S, DÖRING M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications [J]. *Materials*, 2010, 3 (8): 4300 – 4327.

Synthesis of cage-ladder-structure, phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquinoxanes (POSS) and their performance as flame-retardants for epoxy resin

LIU XingHua ZHAO XiaoJuan* LI ShengNan YANG Xin

YU Ran ZHANG Ying HUANG Wei

(Laboratory of Advanced Polymeric Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Novel cage-ladder structure phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquinoxanes (DOPO-PolyPOSS) have been synthesized by hydrolytic condensation of 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-vinyltrimethoxysilane (DOPO-VTMS). The DOPO-PolyPOSS was incorporated into epoxy resins (EPs) in different ratios to form a series of flame retardant EPs. The effect of DOPO-PolyPOSS on the thermal, mechanical and flame retardant properties of EP was investigated. The experimental results showed that DOPO-PolyPOSS was homogeneously dispersed in the EP. The incorporation of DOPO-PolyPOSS enhanced char residue formation during thermal degradation of EP, reduced the heat release rate (HRR), and delayed the time to ignition (TTI) of EP in a fire. Interestingly, after the addition of only 3 wt% DOPO-PolyPOSS, the limiting oxygen index (LOI) value of the EP composite increased from 25.5% for pure EP to 31.7%, and vertical burning (UL-94) V-0 ratings were achieved. In addition, the EP composites showed improved tensile and flexural properties. Investigations of char residue and pyrolysis volatiles of cured EP further revealed that DOPO-PolyPOSS exerted simultaneous flame-retardant effects in both condensed and gas phases due to the synergistic effects between silicon and phosphorus.

Key words: 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO); polyhedral oligomeric silsesquioxane; synthesis; flame retardancy; epoxy resin

(责任编辑:吴万玲)