

引用格式: 谢 聪, 周文蓉, 张光学. 两种 DOPO 阻燃环氧树脂固化剂的室温合成及性能[J]. 科学与技术工程, 2018, 18(16): 241—246  
Xie Cong, Zhou Wenrong, Zhang Guangxue. Room-temperature synthesis of two kinds of DOPO-based curing agents and properties of flame retardant epoxy resins[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(16): 241—246

化学工业

# 两种 DOPO 阻燃环氧树脂固化剂的 室温合成及性能

谢 聪<sup>1,2</sup> 周文蓉<sup>1</sup> 张光学<sup>1</sup>

(湖北科技学院非动力核技术湖北省协同创新中心环境功能材料实验室<sup>1</sup>, 咸宁 437100;  
厦门大学材料学院福建省防火阻燃材料重点实验室<sup>2</sup>, 厦门 361005)

**摘 要** 无卤反应型多元素协同是环氧树脂阻燃研究的热点, 室温合成了上述功能的活性 DOPO 衍生物 DOPO-M 和 DOPO-T。它们作为固化剂, 分别与 4,4'-二氨基二苯甲烷混合, 再与等当量环氧树脂 E51 固化得到阻燃元素含量可控的环氧体系。使用 NMR 证明了 DOPO 衍生物结构, 使用红外跟踪其固化过程, 继而使用 DMTA、TGA 和 LOI 测试分别研究了 DOPO 衍生物引入量、结构区别对环氧树脂热力学性能、耐热性能及阻燃性能的控制趋势。结果表明: ①阻燃环氧体系都为均相体系; ②阻燃环氧体系的耐热性能及阻燃性能均得到显著提升; ③DOPO-M 比 DOPO-T 在提升阻燃环氧体系的耐热性能及阻燃性能上更有优势。

**关键词** 反应型阻燃 DOPO 衍生物 环氧树脂 固化剂室温合成  
中图分类号 TQ314.248; 文献标志码 A

环氧树脂是常见的一类热固性高分子材料, 因其具有优良的物理性能和化学稳定性而广泛运用于涂料、粘合剂等领域<sup>[1]</sup>。作为普通高分子材料, 环氧树脂同样易燃, 极大限制了它的使用。显然, 提升其阻燃性能十分重要。

传统卤素虽有良好的阻燃效果并得到广泛应用, 但研究发现其在燃烧时产生对人体有危害的苯并呋喃、苯并二噁英及腐蚀性、刺激性的有毒气体。另外, 由于回收和处理这些含卤素废料也相当棘手, 所以卤素阻燃的发展和应用受到限制<sup>[2]</sup>。

添加型阻燃<sup>[3,4]</sup> 虽是目前最为经济有效的方法, 但缺乏与环氧树脂反应的活性基团, 非卤阻燃元素“游离”于树脂基体外, 随时会迁移到材料表面造成损失。显然, 这种阻燃方法受到限制。反应型阻燃<sup>[5]</sup> 是在含非卤阻燃元素的化合物中修饰活性位点, 参与环氧树脂分子骨架的构建而实现强制相容, 具有永久的阻燃性能。由于单一元素较大添加量才

能达到效果, 弱化了环氧树脂的常规性能, 所以结合多元素协同阻燃<sup>[6]</sup> 来降低各非卤阻燃元素在基体中的掺杂量。调研发现, 含活性反应位点的 DOPO 衍生物分子<sup>[7]</sup> 阻燃改性环氧树脂已成为无卤反应型多元素协同阻燃的研究热点。

由于含活性反应位点 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化菲(DOPO) 衍生物分子的合成条件<sup>[8,9]</sup> 大多都不能在室温进行, 因此本文室温一步法合成了两种结构的活性 DOPO 衍生物分子, 且提纯方便。然后分别将两种 DOPO 衍生物分子与 DDM(4,4'-二氨基二苯甲烷) 以一定比例复配作为共固化剂, 再与等当量环氧树脂 E51 反应, 形成一系列均相的 P/N 掺杂环氧树脂, 继而探讨两种 DOPO 固化剂引入量、结构区别对环氧树脂固化体系热力学性能、耐热性能和阻燃性能的影响变化趋势。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 主要原料

DOPO 购自深圳市锦隆化工科技有限公司; 环氧树脂(E51) 购自岳阳市巴陵石化有限公司; DDM(4,4'-二氨基二苯甲烷)、DMSO(二甲亚砜)、对苯二甲醛、间苯二甲醛、对氨基苯酚均购自国药集团化学试剂有限公司。

2017 年 11 月 28 日收到 湖北省自然科学基金(ZRMS2016001126)、湖北科技学院核技术专项(2018-19KZ06)、湖北科技学院校级项目(2016-XC-010, 2017-XB-017)和湖北省教育厅优秀中青年人才科研项目(Q20162806)资助  
第一作者简介: 谢 聪(1984—), 博士研究生。研究方向: 高分子阻燃材料。E-mail: xiecong919@sina.com.cn.

## 1.2 DOPO 固化剂的合成

### 1.2.1 4,4'-[1,3-苯基二(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲基)二次甲基氨基]二苯酚(DOPO-M)的一步法室温合成<sup>[10]</sup>

向1 000 mL 单口烧瓶里加入 DOPO(43.2 g、0.2 mol)、对氨基苯酚(21.8 g、0.2 mol)、间苯二甲醛(13.4 g、0.1 mol)和400 mL DMSO,室温搅拌反应8 h。将反应后的溶液倒入蒸馏 H<sub>2</sub>O 中搅拌,过滤收集沉淀物并烘干(75 °C),得到76.00 g DOPO-M 粉末(淡黄色),产率97%(反应式如图1所示)。

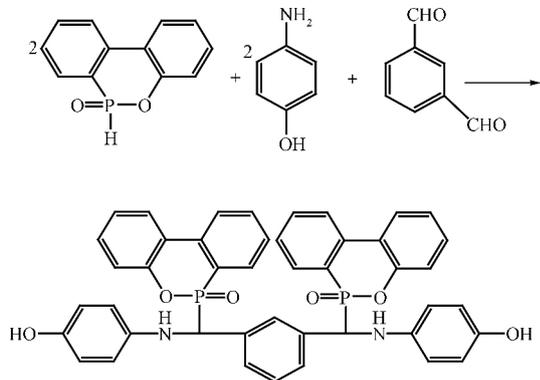


图1 DOPO-M 的室温一步法合成

Fig. 1 Synthesis of DOPO-M by a one-pot procedure at room temperature

### 1.2.2 4,4'-[1,4-苯基二(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲基)二次甲基氨基]二苯酚(DOPO-T)的一步法室温合成

向1 000 mL 单口烧瓶里加入 DOPO(43.2 g、0.2 mol)、对氨基苯酚(21.8 g、0.2 mol)、对苯二甲醛(13.4 g、0.1 mol)和400 mL DMSO,室温搅拌反应8 h。将反应后的溶液倒入蒸馏 H<sub>2</sub>O 中搅拌,过滤收集沉淀物并烘干(75 °C),得到76.00 g DOPO-T 粉末(淡黄色),产率97%(反应式如图2所示,核磁如图3所示)。

<sup>31</sup>P NMR [DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>(ppm)], δ = 28.6, 31.5。

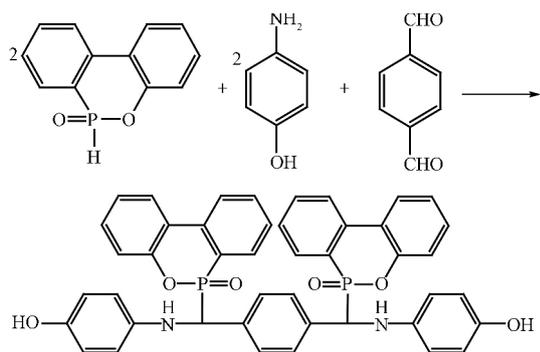


图2 DOPO-T 的室温一步法合成

Fig. 2 Synthesis of DOPO-T by a one-pot procedure at room temperature

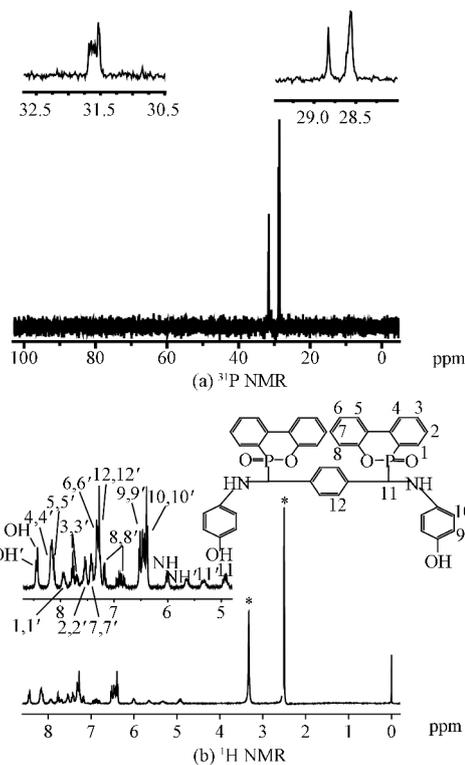


图3 DOPO-T 的<sup>31</sup>P 和<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 3 <sup>31</sup>P and <sup>1</sup>H NMR spectra of DOPO-T

<sup>1</sup>H NMR [DMSO-*d*<sub>6</sub>, 10<sup>-6</sup>(ppm)], δ = 4.91 (0.6H, H<sup>11</sup>), 5.29 (0.4H, H<sup>11'</sup>), 5.59 (0.4H, NH'), 5.99 (0.6H, NH), 6.40~6.56 (4H, H<sup>10</sup>, H<sup>10'</sup>, H<sup>9</sup>, H<sup>9'</sup>), 6.79~6.95 (0.6H, H<sup>8</sup>), 7.16 (0.4H, H<sup>8</sup>), 7.22~7.29 (2H, H<sup>12</sup>, H<sup>12'</sup>), 7.33 (1H, H<sup>6</sup>, H<sup>6'</sup>), 7.41 (1H, H<sup>7</sup>, H<sup>7'</sup>), 7.53 (1H, H<sup>2</sup>, H<sup>2'</sup>), 7.69 (0.4H, H<sup>3</sup>), 7.76 (0.6H, H<sup>3</sup>), 7.93 (1H, H<sup>1</sup>, H<sup>1'</sup>), 8.12 (1H, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>), 8.17 (1H, H<sup>4</sup>, H<sup>4'</sup>), 8.42 (0.6H, OH), 8.45 (0.4H, OH')。

## 1.3 阻燃环氧树脂的制备

分别将 DOPO-M 和 DOPO-T 与 DDM 以系列物质的量之比复配,加入一定量咪唑(0.3wt%)和等当量 E51,升温至 65 °C 搅拌 15 min 使体系呈透明状,浇铸到性能测试所需尺寸的模具中反应固化(固化程序如下: P1 为 130 °C 固化 12 h、P2 为 150 °C 固化 2 h、P3 为 180 °C 固化 2 h、P4 为 200 °C 固化 1 h)。配比如表 1 所示。

## 1.4 性能测试

(1) 液体核磁, Bruker AV 400 核磁共振波谱仪, 400 Hz <sup>1</sup>H NMR 和 <sup>31</sup>P NMR, DMSO 作为溶剂, TMS 为内标, 用于表征 DOPO 固化剂结构。

(2) 红外光谱, Nicolet Avatar 360 红外光谱仪, 用于跟踪环氧树脂固化过程。

(3) DMTA, MK IV 型 Rheometric 仪, 样品尺寸为

表 1 DOPO 掺杂环氧树脂的制备

Table 1 Synthesis of DOPO-doped epoxy resins

样品	DDM/DOPO 固化剂物质的量之比	P/wt%
EP-0( m 或 t)	10:0	0
EP-1( m 或 t)	9:1	0.6
EP-2( m 或 t)	8:2	1.1
EP-3( m 或 t)	7:3	1.6
EP-4( m 或 t)	6:4	2.1
EP-5( m 或 t)	5:5	2.5

注: m 代表 DOPO-M 掺杂; t 代表 DOPO-T 掺杂。

30 mm × 10 mm × 2 mm。单悬臂梁, 振动频率 1 Hz, 升温速度 2 °C · min<sup>-1</sup>, 加热温度 25 ~ 250 °C, 用于研究阻燃环氧体系的热力学性能。

(4) TGA, Netzsch Thermische Analyse, 空气氛和氮气氛, 升温速度 10 °C · min<sup>-1</sup>, 扫描温度区间 25 ~ 700 °C, 用于研究阻燃环氧体系的耐热性能。

(5) 氧指数( LOI) 燃烧仪, LOI 是指材料在 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 混合气体中保持燃烧所需要的最低氧气含量, 即氧气在混合气中的最低体积百分数。将样品制成 100 mm × 6 mm × 4 mm, 继而使用 HC-2 测试来研究环氧树脂的阻燃性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 DOPO 固化剂结构表征

DOPO-M 的表征见文献 [10]。

图 3 准确表征了 DOPO-T 的化合物结构。因为 DOPO-T 分子含有四个手性中心, 即两个手性 C 及两个手性 P, 所以该分子有 2<sup>4</sup> 个立体异构体。所有立构中心均用 S 或 R 表示, 则这些立体异构体分别可表示为 SSSS、SSSR、SSRS、SRSS、RSSS、SSRR、SRSR、RSSR、SRRS、RSRS、RRSS、SRRR、RSRR、RRSR、RRRS 和 RRRR, 继而划分为 8 组对映异构体 SSSS-RRRR、SSSR-RRRS、SSRS-RRSR、SRSS-RSRR、RSSS-SRRR、SSRR-RRSS、SRSR-RSRS 和 RSSR-SRRS。显然, DOPO-T 每个原子的核磁信号( 如磷谱和氢谱) 应有 8 个。

图 3(a) 中 DOPO-T 的磷谱峰有 8 个, 与上述预测结果一致。由于这 8 个峰分布接近, 同时为简化核磁谱图的归属, 于是将 8 个峰分成 28.6 ppm 和 31.5 ppm 两组峰, 即假定 DOPO-T 只有一个手性中心。按这种方法分析图 3(b), DOPO-T 的氢谱峰均有两组, 如  $8.42 \times 10^{-6}$  (ppm) 和  $8.45 \times 10^{-6}$  (ppm) 的羟基峰,  $5.59 \times 10^{-6}$  (ppm) 和  $5.99 \times 10^{-6}$  (ppm) 的亚氨基峰,  $4.91 \times 10^{-6}$  (ppm) 和  $5.29 \times 10^{-6}$  (ppm) 次甲基峰, 符合磷谱归属的简化方法。

### 2.2 DDM/DOPO 固化剂的固化过程

通过本人以往工作证明<sup>[10]</sup>, DDM/DOPO-M 与

等当量的 E51 固化完全。

DDM/DOPO-T 与环氧树脂 E51 固化过程跟踪如图 4 所示。

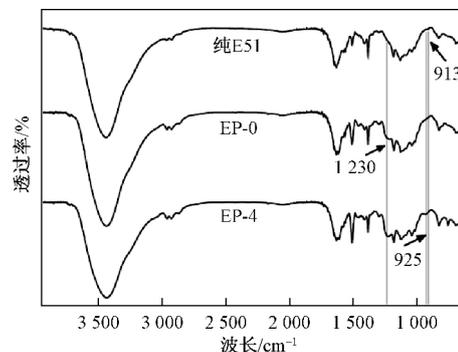


图 4 纯 E51、EP-0 和 EP-4 的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of the pure E51 and the epoxy systems for EP-0 and EP-4

由图 4 中纯 E51 和 EP-0 的谱图可以看出, 环氧基弯曲振动在 913 cm<sup>-1</sup> 处的消失及 C—N 键伸缩振动在 1 230 cm<sup>-1</sup> 处的出现, 证实 DDM 与等当量的 E51 已固化完全。由纯 E51 和 EP-4 的谱图可以看出, 环氧基弯曲振动在 913 cm<sup>-1</sup> 处的消失, C—N 键伸缩振动在 1 230 cm<sup>-1</sup> 处的出现及 P—O—Ph 键伸缩振动在 925 cm<sup>-1</sup> 处的出现, 证实了 DOPO-T 与等当量的 E51 固化完全。

### 2.3 阻燃环氧体系的热力学性能

如图 5(a) 和图 5(c) 所示, 随着 DOPO 固化剂引入量增加, 阻燃环氧体系 E' (橡胶态储能模量) 均逐渐下降, 主要原因是 DOPO 固化剂活性位点为酚羟基和亚氨基, 较 DDM 活性位点二氨基分散, 因此形成的阻燃环氧体系交联度逐渐减少。另外, 在相同引入量条件下, DOPO-M 环氧体系 E' 的下降趋势较 DOPO-T 环氧体系慢, 出现这种现象应该是 DOPO-M 活性位点比 DOPO-T 活性位点集中, 固化后形成的阻燃环氧体系交联度较大, 因此 E' 相对较大。

由图 5(b) 和图 5(d) 可以看出, DOPO-M 与 DOPO-T 分别引入 E51 后, 体系 tan δ (玻璃化温度 T<sub>g</sub>) 均为一个单峰, 证明了 DOPO 固化剂引入 E51 后都形成了均相体系, 这正是反应型阻燃强制相容的优点。另外, 随着 DOPO 固化剂引入量的增加, 阻燃环氧体系的 T<sub>g</sub> 逐步降低, 引起该现象的主要因素是环氧体系中 DOPO 含量的增大导致其链间距变大, 链段的柔顺性变好。同时, 在相同引入量条件下, DOPO-M 环氧体系 T<sub>g</sub> 的下降趋势较 DOPO-T 环氧体系慢, 造成上述现象的原因应该是 DOPO-M 活性位点较 DOPO-T 的集中, 这就使固化后环氧树脂

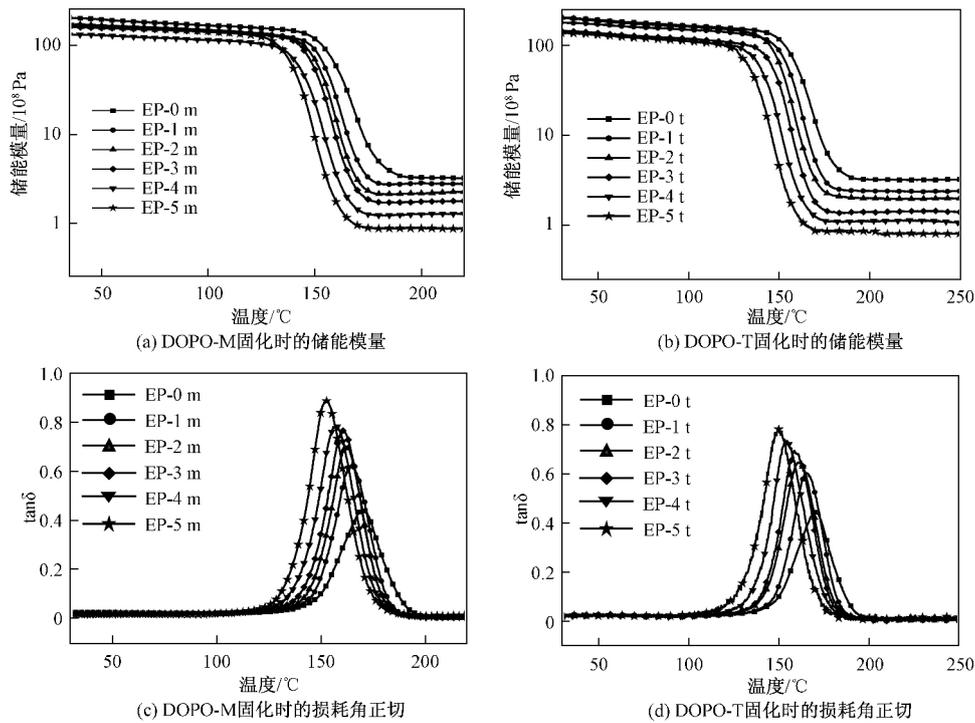


图5 阻燃环氧体系的储能模量曲线和损耗角正切曲线

Fig. 5 Storage modulus and  $\tan \delta$  curves of DOPO-M cured epoxy systems and DOPO-T cured epoxy systems

链段运动变弱。

### 2.4 阻燃环氧体系的耐热性能

将图6的具体数据列入表2和表3。可以看出

出在  $N_2$  中, 阻燃环氧体系的起始分解温度(质量损失 5% 的温度) 均大于  $300^\circ C$  表现出优良的热稳定性。另外, 无论是氮气氛还是空气氛, 随着 DOPO

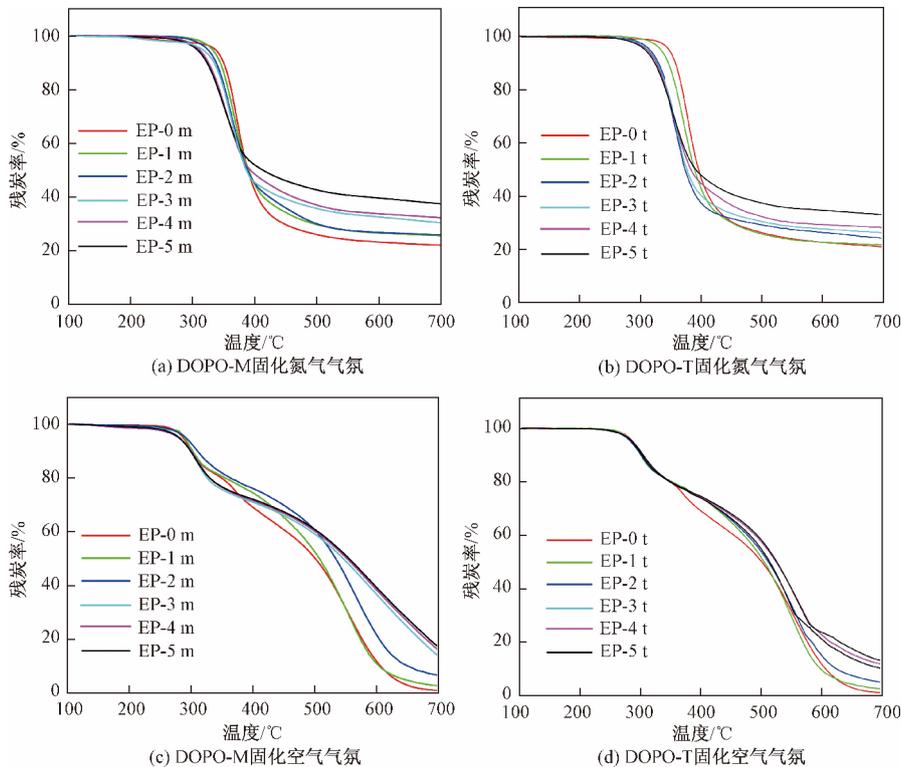


图6 氮气和空气中阻燃环氧体系的 TGA 曲线图

Fig. 6 TGA plots curves of DOPO-M cured epoxy systems and DOPO-T cured epoxy systems under nitrogen and air conditions

表 2 DOPO-M 环氧体系的热失重数据

Table 2 Thermogravimetric data for the DOPO-M cured epoxy systems

样品	P/wt%	氮气氛		空气氛	
		$T_d/^\circ\text{C}$	Char <sup>a</sup> /wt%	$T_d/^\circ\text{C}$	Char <sup>a</sup> /wt%
EP-0 m	0	346	21	286	0
EP-1 m	0.6	330	25	288	3
EP-2 m	1.1	322	26	290	7
EP-3 m	1.6	313	30	280	14
EP-4 m	2.1	309	32	279	16
EP-5 m	2.5	305	37	278	17

注:上标 a 代表 700 °C 时的成炭率。

表 3 DOPO-T 环氧体系的热失重数据

Table 3 Thermogravimetric data for the DOPO-T cured epoxy systems

样品	P/wt%	氮气氛		空气氛	
		$T_d/^\circ\text{C}$	Char <sup>a</sup> /wt%	$T_d/^\circ\text{C}$	Char <sup>a</sup> /wt%
EP-0 (t)	0	346	21	286	0
EP-1 t	0.6	332	22	284	3
EP-2 t	1.1	314	24	282	5
EP-3 t	1.6	311	26	285	10
EP-4 t	2.1	310	28	286	12
EP-5 t	2.5	306	33	286	13

固化剂引入量的增加,阻燃环氧体系的成炭率显著增加,这证实了 DOPO 固化剂中的 P、N 元素键入环氧树脂分子骨架后,使体系的耐热性能显著提高了。

对相同 DOPO 固化剂引入量条件下体系的成炭率作比较,结果为 DOPO-M 环氧体系 > DOPO-T 环氧体系。造成这种趋势的影响因素是 DOPO-M 和 DOPO-T 引入 E51 时不同结构因素造成的,即 DOPO-M 的间苯撑结构较 DOPO-T 的对苯撑结构活性位点更集中,固化后环氧树脂的交联度更大,导致成炭率越高。

## 2.5 环氧体系的阻燃性能

由表 4 和表 5 可知,环氧体系 LOI 值随着 DOPO 固化剂引入量的增加而显著上升,造成该现象的原因是 DOPO 固化剂中 P、N 元素键入环氧树脂骨架中,实现协同阻燃,使环氧体系的阻燃性能显著增加。

表 4 DOPO-M 环氧体系的氧指数

Table 4 LOI values for the DOPO-M cured epoxy systems

样品	氧指数值
EP-0 m	24.4
EP-1 m	31.4
EP-2 m	32.9
EP-3 m	34.9
EP-4 m	35.9
EP-5 m	37.4

表 5 DOPO-T 环氧体系的氧指数值

Table 5 LOI values for the DOPO-T cured epoxy systems

样品	氧指数值
EP-0 t	24.4
EP-1 t	30.4
EP-2 t	31.4
EP-3 t	32.9
EP-4 t	34.9
EP-5 t	36.4

在相同 DOPO 固化剂引入量条件下,比较所有环氧体系的 LOI 值,结果有 DOPO-M 环氧体系 > DOPO-T 环氧体系。引起该现象的原因是 DOPO-M 和 DOPO-T 引入 E51 时不同结构因素造成的,即 DOPO-M 活性位点较 DOPO-T 集中,导致 DOPO-M 环氧体系交联度比 DOPO-T 环氧体系大,燃烧时氧气进入基体树脂内部的能力变弱,延缓了树脂的分解。

## 3 结论

(1) 室温中成功合成了两种 DOPO 固化剂 DOPO-M 和 DOPO-T,它们具有无卤 P/N 协同阻燃的功能。

(2) 将 DOPO-M 和 DOPO-T 以共价键引入环氧树脂交联网络中,所有体系只有一个  $T_g$ ,表明 P 元素与环氧树脂形成强制相容的均相体系,符合反应型阻燃的特点。

(3) 系统研究了 DOPO 固化剂引入环氧树脂 E51 后对体系耐热性能和阻燃性能的影响。结果表明,700 °C 时的成炭率和氧指数值均大幅上升,表明 DOPO 固化剂能显著提高环氧树脂的耐热性能和阻燃性能,且 DOPO-M 比 DOPO-T 的效果好。

## 参 考 文 献

- 1 陈 平,王德中. 环氧树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 1  
Cheng Ping, Wang Dezhong. Epoxy resin and its applications. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1
- 2 Blum A. The fire retardant dilemma. Science, 2007; 318: 194—195
- 3 Mercado L A, Reina J A, Galia M. Flame retardant epoxy resins based on diglycidylloxymethylphenylsilane. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2006; 44(19): 5580—5587
- 4 柯文昌,李国朝,杨 涛. 阻燃剂对 PVA/松木锯末复合材料的性能影响. 科学技术与工程, 2013; 13(19): 5712—5714  
Ke Wenchang, Li Guochao, Yang Tao. Influence of fame retardant on mechanical and flame retardation performance of PVA/Pine sawdust composites. Science Technology and Engineering, 2013; 13(19): 5712—5714

- 5 Xu M J , Xu G R , Leng Y , *et al.* Synthesis of a novel flame retardant based on cyclotriphosphazene and DOPO groups and its application in epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* , 2016; 123: 105—114
- 6 Chao P J , Li Y J , Gu X Y , *et al.* Novel phosphorus-nitrogen-silicon flame retardants and their application in cycloaliphatic epoxy systems. *Polymer Chemistry* , 2015; 6( 15) : 2977—2985
- 7 Zhang L , Wang Y C , Liu Q , *et al.* Synergistic effects between silicon-containing flame retardant and DOPO on flame retardancy of epoxy resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* , 2016; 123 ( 2) : 1343—1350
- 8 Zhang W , Li X , Yang R. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane ( DOPO-POSS) . *Polymer Degradation and Stability* , 2011; 96( 10) : 1821—1832
- 9 Zhang W , Li X , Yang R. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* , 2011; 96 ( 12) : 2167—2173
- 10 Xie C , Du J F , Dong Z , *et al.* Improving thermal and flame-retardant properties of epoxy resins by a new imine linkage phosphorous-containing curing agent. *Polymer Engineering & Science* , 2016; 56 ( 4) : 441—447

## Room-temperature Synthesis of Two Kinds of DOPO-based Curing Agents and Properties of Flame Retardant Epoxy Resins

XIE Cong<sup>1,2</sup> , ZHOU Wen-rong<sup>1</sup> , ZHANG Guang-xue<sup>1</sup>

( Hubei Collaboration Innovative Center for Non-Power Nuclear Technology , Hubei University of Science and Technology<sup>1</sup> , Xianning 437100 , China; Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials , College of Materials , Xiamen University<sup>2</sup> , Xiamen 361005 , China)

**[Abstract]** Halogen-free reactive multi-element synergistic flame-retardant means is the research focus to improve flame retardant properties of epoxy resins. Two kinds of DOPO derivatives that behaves as described above , DOPO-M and DOPO-T , were synthesized by one-step method at room temperature. To control the contents of flame retardant elements of the epoxy system , two DOPO curing agents and one common curing agent 4 , 4'-diamino diphenyl methane were mixed respectively , and then cast into molds with stoichiometric E51. NMR spectra proved DOPO derivatives structures correct and the curing processes were tracked by infrared spectra ( FTIR) . The influence of the molecular introduction and structural difference of DOPO derivatives on the dynamic mechanical thermal properties , thermal properties and flame retardancy of the flame retarded epoxy resin were studied. The results showed that: ①all flame-retardant epoxy systems were homogeneous systems; ②the thermal and flame retardant properties of all flame retarded epoxy systems were improved remarkably; ③DOPO-M performed better than DOPO-T in improving the thermal and flame retardant properties of the flame retarded epoxy system.

**[Key words]** reactive type flame retardant DOPO derivatives epoxy resins room-temperature synthesis of curing agent