

低聚倍半硅氧烷基铁络合物阻燃剂的合成及改性环氧树脂

曾碧榕, 陈锦梅, 胡蓉, 刘新瑜, 陈国荣, 郑薇, 戴李宗

(福建省防火阻燃材料重点实验室 厦门大学材料学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:采用 Kabachnik-Fields 反应合成出含有邻苯二酚功能团、磷杂菲基团和笼型倍半硅氧烷结构基元的新配体 POSS-DOPO-Catechol(PDC), 再与 Fe^{3+} 配位络合形成低聚倍半硅氧烷基铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$, 进一步加入双酚 A 型环氧树脂(EP)进行固化制备出 EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 复合材料。利用红外、质谱和核磁共振表征配体及络合物的化学结构; 通过差示扫描量热分析、热重分析、氧指数测定、微形量热、动态力学实验等方法研究铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 的引入对环氧树脂固化温度、热性能、阻燃性能、力学性能及介电性能的影响。结果表明, 添加 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 可以降低环氧树脂的固化温度、热释放速率及总热释放量, 提高残炭量、氧指数, 这是由于铁络合物可以有效促进材料在高温下形成稳定性良好的致密炭层, 起到隔氧隔热作用, 从而在燃烧过程中阻止材料进一步燃烧。

关键词:低聚倍半硅氧烷衍生物; 铁络合物; 环氧树脂; 阻燃

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2019)06-0001-09

环氧树脂是一类热固性高分子材料, 具有优异的黏接性、力学强度、电绝缘等特性, 广泛应用于建筑涂层、电子封装等领域^[1]。但环氧树脂容易燃烧的特点使其在航空、船舶等特殊领域的应用受到极大限制。因此, 开发新型有效的阻燃环氧树脂复合材料是当前研究热点之一。

笼型多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一种新型有机无机杂化材料, 它特殊的刚性结构、纳米尺寸效应及对聚合物的有效改性, 吸引着人们极大关注。已有研究发现, 同时添加 POSS 和含磷阻燃剂如 DOPO, 可以有效提升环氧树脂的阻燃性能^[2~4]。此外, 也有研究报道, 聚合物中引入某些金属元素, 对聚合物阻燃性能也可起到促进作用^[5~8]。但是, 采用 POSS、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)以及金属化合物多种组分复配的方法, 由于存在着各组分与树脂相容性不同及其所需添加量较大等问题, 会导致复合材料力学性能受到损失。与简单复配方式不同, 本文设计并合成出同时集 POSS 刚性结构单元、磷杂菲阻燃性基团和邻苯二酚配位功能团为一体的新型化合物 POSS-DOPO-Catechol(PDC), 并以该化合物为配体与 Fe^{3+} 配位络合形成新型铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$, 再加

入双酚 A 型环氧树脂(EP)进行固化, 从而制备出低聚倍半硅氧烷基铁络合物改性的环氧树脂复合材料。本研究采用红外、质谱、¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 表征了合成产物的化学结构。通过差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)、氧指数测试(LOI)、微形量热(MCC)、动态力学性能(DMA)等测试, 研究了铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 的引入对环氧树脂固化加工温度、阻燃性能、力学性能及介电性能的影响; 利用扫描电镜(SEM)分析了生成的残炭形貌; 最后探讨了复合材料燃烧行为和机理, 从而进一步丰富了新型阻燃剂和阻燃环氧树脂相关领域的研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

氨基基低聚倍半硅氧烷(NH_2 -POSS): 分析纯, 购自 Hybrid Plastics Company; DOPO: 分析纯, 购自上海精纯化学有限公司; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氯仿、甲醇、无水乙醇: 均为分析纯, 购自国药集团; 双酚 A 型缩水甘油醚(DGEBA 或 E51): 工业级, 购自无锡树脂工厂; 固化剂甲基四氢苯酚(MTHPA): 分析纯, 购自郑州阿尔法化工有限公司; 3,4-二羟基苯甲醛: 分析纯,

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0155

收稿日期: 2018-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51573150); 福建省自然科学基金计划资助项目(2018J01079); 福建省技术重大研发平台项目(2014H2006); 福建省科技重大项目(2013HZ0005-1)

通讯联系人: 曾碧榕, 主要从事功能高分子材料研究, E-mail: brzeng@xmu.edu.cn

购自百灵威科技有限公司。

1.2 化合物 POSS-DOPO-Catechol 的合成

采用 Kabachnik-Fields 反应合成 POSS-DOPO-Catechol (PDC): 将 NH_2 -POSS (10 mmol, 8.75 g)、DOPO (12 mmol, 2.60 g)、3,4-二羟基苯甲醛 (12 mmol, 1.66 g) 添加至接有冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中, 用 100 mL 氯仿和 50 mL 无水甲醇混合溶液溶解, 采用 N_2 进行保护, 在 55 °C 搅拌 12 h。反应结束后, 将反应液旋蒸浓缩至约 25 mL, 缓慢滴加到冰甲醇中, 沉淀, 减压抽滤。反复用冰甲醇沉淀 3 次, 最后真空干燥 24 h 得到淡黄色固体 PDC, 产率约为 90%。

1.3 络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 的合成

将 PDC (9 mmol, 10.90 g) 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3 mmol, 1.21 g) 分别溶解于氯仿和无水乙醇中, 将 Fe^{3+} 无水乙醇溶液缓慢滴加至 PDC 氯仿溶液中, 常温下缓慢搅拌 2 h 后将反应液旋干, 再用蒸馏水洗涤, 超声, 减压抽滤。用蒸馏水洗涤 3 次, 最后真空干燥 24 h 得到黑色粉末, 产率约为 92%。

1.4 复合材料 EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 的制备

取一定量环氧树脂 (DGEBA) 搅拌加热至 55 °C, 按设计配方将不同添加量 (1%、2%、3%、4%) 的 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 二氯甲烷溶液缓慢加入树脂中, 搅拌均匀后抽真空除去二氯甲烷。再加入计量的固化剂 MTHPA 和促进剂咪唑, 混合均匀后将混合物按 100 °C (2 h)-120 °C (3 h)-160 °C (1 h) 的程序进行升温固化, 制备出复合材料, 分别标记为 EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ -1、EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ -2、EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ -3 和 EP/ $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ -4。本实验还制备了纯环氧树脂、只添加 PDC 的环氧树脂以及混合添加 PDC 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的复配型环氧树脂作为参考对比组样品, 分别标记为 EP-0、EP/PDC、EP/(PDC+Fe)。

1.5 测试与表征

1.5.1 红外光谱 (FT-IR) 测试: 采用美国 Nicolet Avatar 360 光谱仪, 衰减全反射 (ATR) 模式进行测试, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.5.2 核磁共振 (NMR) 波谱测试: 采用德国 Bruker Advance AV 400 核磁共振波谱仪, 常温下测试 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{31}\text{P-NMR}$, 溶剂为 CDCl_3 (TMS 为内标)。

1.5.3 质谱 (ESI-MS) 测试: 采用 Bruker Daltonics Esquire 3000 Plus 质谱仪, 以二氯甲烷为溶剂进行测试。

1.5.4 氧指数 (LOI) 测试: 采用 FTT0082 氧指数测试仪, 根据 GB/T 2406-1993 标准进行测试, 样品规格为 $100\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

1.5.5 热失重分析 (TGA): 采用德国 NETZSCH STA 热失重分析仪, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围为 $25\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 测试气氛为空气和氮气。

1.5.6 差示扫描量热分析 (DSC): 采用 TA Q20 型仪器, 温度设定范围为 $25\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.5.7 环氧树脂的残炭形貌观察: 采用 LEO-1530 扫描电子显微镜进行观察, 加速电压为 10 kV。

1.5.8 三点弯曲测试: 采用 WDS-5 电子万能试验机, 根据 GB/T 9341-2008 标准进行测试, 实验速率为 $2\text{ mm}/\text{min}$, 样品尺寸为 $60\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 平行测试 3 次。

1.5.9 微形量热测试: 采用 FTT 微形量热仪 (MCC) 按照 ISO 5660 标准中规定的步骤进行测试, 样品量取 $2\sim 5\text{ mg}$ 。

1.5.10 LCR 电桥测试: 在室温下采用惠普 4284A 型号的 LCR 电桥测试, 测试频率范围为 $100\sim 1000\text{ kHz}$ 。介电常数的计算公式为 $\epsilon = (c \times d) / (\epsilon_0 \times s)$, 其中 ϵ 代表介电常数, pF/mm ; c 代表电容, pF ; d 是样品的厚度, m ; ϵ_0 为真空介电常数 $8.85 \times 10^{-12}\text{ F}/\text{m}$; s 表示样品的表面积, m^2 。样品尺寸为 $10.0\text{ mm} \times 10.0\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 新型配体 PDC 和铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 的合成方法及结构分析

通过 Kabachnik Fields 反应和络合反应分别得到同时含有邻苯二酚功能团、磷杂菲基团和多面体笼型倍半硅氧烷杂化结构基元的新型配体分子 PDC 及其铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$, 本合成方法具有反应简单、条件温和、产率高的特点, 合成路线和化合物分子结构示意图如图 1 所示。可以看到, 设计的铁络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$ 将纳米刚性 POSS、阻燃元素 P 和金属元素三者集合为一体, 其中阻燃基元 DOPO 与环氧树脂具有良好的相容性, 因而可以提升整体分子在树脂中的相容性, 有效改善了笼型 POSS 和铁元素在树脂中的分散效果。这种多元化的新型化合物分子有望在下一步的环氧树脂改性中发挥出多元素协同效应。

2.1.1 红外光谱表征: 采用红外光谱表征了原料 DOPO、 NH_2 -POSS 以及反应产物 PDC 和络合物 $\text{Fe}(\text{PDC})_3$, 结果如图 2 所示。首先, 图 2(a) 中 2384 cm^{-1} 处红外吸收峰归属为 DOPO 的 P-H 键典型伸缩振动, 而 1592 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 、 929 cm^{-1} 分别归属于 DOPO 上的 Ar-H、P=O 键和 P-O-Ph 键的

伸缩振动峰^[5]。Fig 2(b)中NH₂-POSS上的Si-O-Si和取代烷基C-H的伸缩振动峰分别出现在1085 cm⁻¹和2926 cm⁻¹^[5]。其次,观察反应产物谱Fig 2(c)、Fig 2(d)可以看出,吸收峰2384 cm⁻¹消失不见,说明P-H键发生了反应,并且在产物PDC中新

出现了3247 cm⁻¹处的酚羟基伸缩振动峰,说明成功接上了邻苯二酚单元。Fig 2(d)络合物中酚羟基伸缩振动峰变宽,且红移至3131 cm⁻¹处,这是由于受到配位键连接的金属离子的影响所致。可见,红外表征结果初步证明了PDC和铁络合物的成功合成。

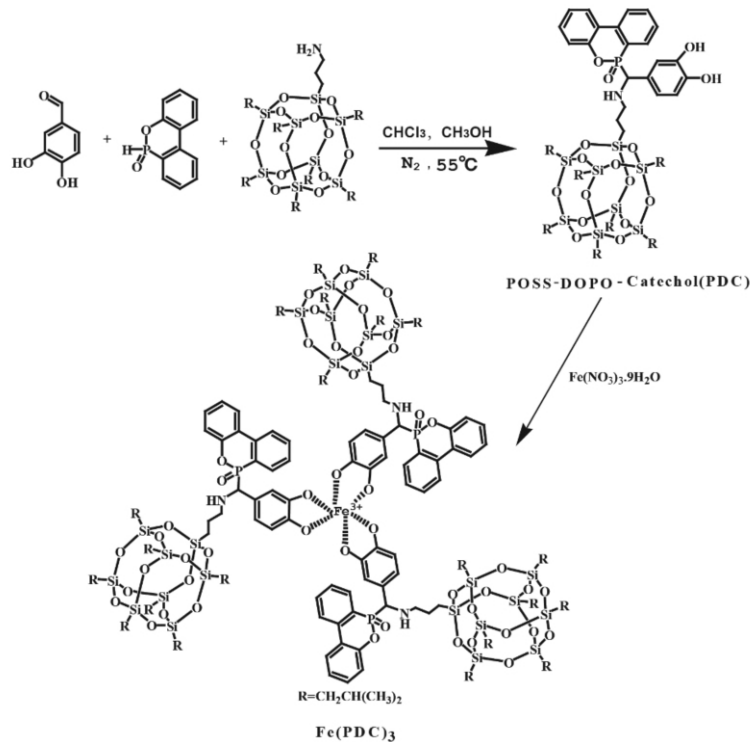


Fig. 1 Synthetic route of POSS-DOPO-catechol(PDC) and complex Fe(PDC)₃

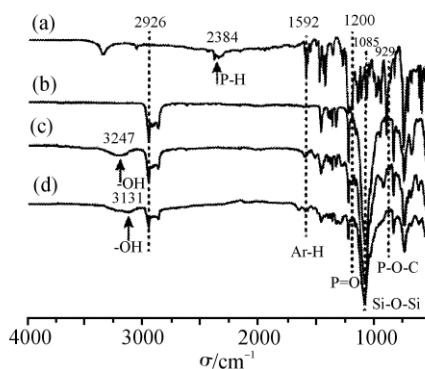


Fig. 2 FT-IR spectra of DOPO (a), NH₂-POSS (b), PDC (c) and Fe(PDC)₃ (d)

2.1.2 质谱和核磁表征:通过质谱得到了配体化合物PDC的相对分子质量及其相对强度。如图3所示,测量得到PDC的分子离子峰为1211.2 g/mol,符合[M+H]⁺规则对应的质量数,由此可以确定该化合物的分子式是C₅₀H₈₄PNSi₈O₁₆,有力证实了Fig 1中PDC的成功合成。而铁络合物Fe(PDC)₃相对分子质量很大,有机质谱测试很难得到信号,于是继续通过核

磁方法加以分析。原料DOPO、NH₂-POSS和反应产物PDC及络合物Fe(PDC)₃的¹H-NMR如图4所示,可以看到,DOPO上的P-H键的质子峰化学位移为δ8.83,而在反应产物c和d中该谱峰完全消失,表明P-H键发生反应。Fig 4(c)、Fig 4(d)谱图中出现了化学位移在δ3.9~4.1区域的新谱峰,它对应着由原料3,4-二羟基苯甲醛的醛基经Kabachnik-Fields反应产生的次甲基,即-HN-CH(Ph)-P=O的质子i,由于相邻-NH的质子偶合作用,该谱峰显现双重峰;并且由于该次甲基碳是手性碳,存在同分异构体,因而实际观察到的是并存的δ4.05与δ3.95 2组谱峰,且其面积比约为0.65:0.35,代表这2个同分异构体分别约占65%和35%。此外,其他非反应性基团的质子峰都能在产物谱图中找到对应的化学位移,且其谱峰积分面积与理论结构的质子数目相互吻合。比较Fig 4(c)与Fig 4(d),可以发现,Fig 4(d)的谱线有所增宽且化学位移有所偏移,这是因为金属络合物中的金属离子的存在影响了质子弛豫速率,从而降低了谱线分辨率,同时金属离子的存在使络合的配体化学位

移发生偏移,由此证明反应产生了金属配位键。

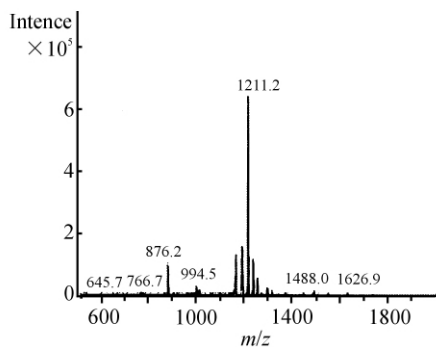


Fig. 3 MS spectrum of ligand PDC

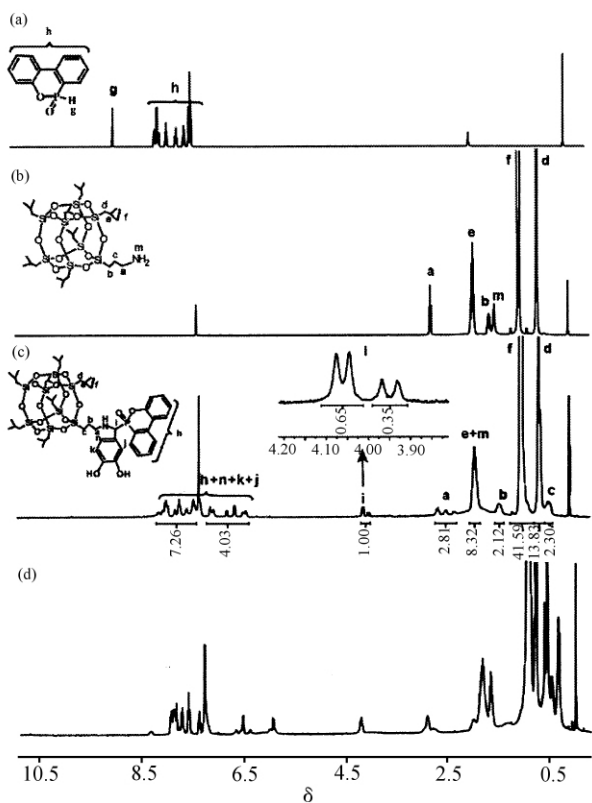


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of DOPO, $\text{NH}_2\text{-POSS}$, PDC (c) and Fe(PDC)_3 (d)

Fig. 5 为原料 DOPO 和产物 PDC 及 Fe(PDC)_3 的 $^{31}\text{P-NMR}$ 谱图。Fig. 5(a) 显示 DOPO 的磷化学位移为 $\delta 14.50$ 。而在 Fig. 5(b) 和 Fig. 5(c) 中, 该谱峰完全消失并在新位置出现谱峰, 说明 DOPO 完全反应生成新化合物。Fig. 5(b) 对应配体 PDC 的磷化学位移分别为 $\delta 35.08$ 和 $\delta 32.47$, 这是由于 PDC 中与 P 相连的 C 为手性碳使得分子存在立体异构体, 所以磷谱表现出 2 个峰, 并且这 2 个谱峰的积分面积比约为 1.8 : 1.0, 代表这 2 个同分异构体分别约占 64% 和 36%, 可见与氢谱中结果十分吻合。但是, 在络合物 Fe(PDC)_3

分子中, 其配体的立体异构因中心铁原子的存在而不再明显体现, 同时金属铁离子外层电子影响到磷原子的电子云密度, 因此, 对应的 Fig. 5(c) 呈现出 1 个化学位移 $\delta 28.17$ 的谱峰, 该磷化学位移的偏移进一步证实了络合物的生成, 与上述红外表征结果互相吻合。

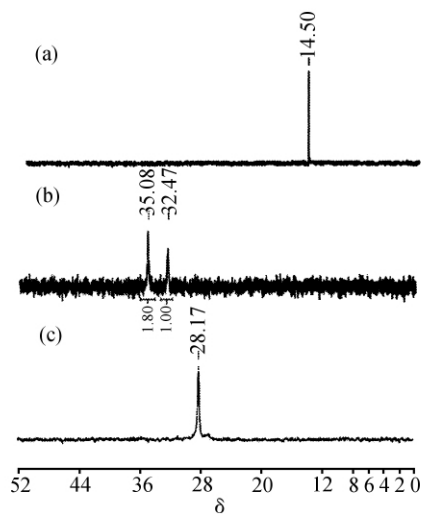


Fig. 5 $^{31}\text{P-NMR}$ spectra of DOPO (a), PDC (b) and Fe(PDC)_3 (c)

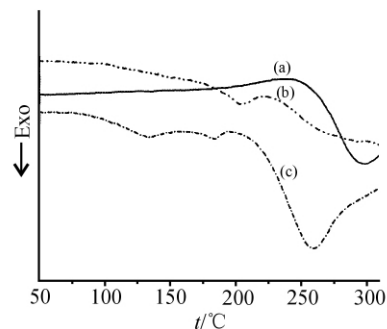


Fig. 6 DSC curves of EP-0 (a), EP/PDC (b) and EP/ Fe(PDC)_3 (c) without accelerants

2.2 环氧树脂固化性能分析

为了探讨低聚倍半硅氧烷基铁络合物 Fe(PDC)_3 对环氧树脂固化的影响, 通过测定 EP-0、EP/PDC 和 EP/ Fe(PDC)_3 这 3 种环氧树脂体系的固化曲线图进行对比, 结果如 Fig. 6 所示。从 Fig. 6(a) 可以看出, 纯环氧 EP-0 在约 245 $^{\circ}\text{C}$ 开始放热, 对应固化剂甲基四氢苯酐与环氧树脂的固化反应, 并在 290 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现最大放热峰。当温度继续升高到 320 $^{\circ}\text{C}$, 环氧树脂则将发生热分解。观察 EP/PDC 的 DSC 曲线 (Fig. 6) 发现, 添加 PDC 的环氧树脂体系的起始固化温度为 225 $^{\circ}\text{C}$, 比纯环氧树脂 (245 $^{\circ}\text{C}$) 降低了 20 $^{\circ}\text{C}$; 此外在 205 $^{\circ}\text{C}$ 处新增 1 个明显放热峰, 这是 PDC 上 -NH- 基团与部分甲基四氢苯酐发生反应所致。可见 PDC 可以

通过与酸酐固化剂共同作用,进而降低环氧树脂固化温度。进一步分析 EP/Fe(PDC)₃ 的 DSC 曲线(Fig. 6 (c)),发现添加 Fe(PDC)₃ 的环氧树脂体系的起始固化温度仅为 205 °C,在约 260 °C 处出现最大放热峰,相比于纯环氧树脂体系,固化温度降低明显,说明 Fe(PDC)₃ 的添加有利于环氧树脂的固化。另外,EP/Fe(PDC)₃ 体系中 PDC 上 -NH- 基团与甲基四氢苯酐发生反应的放热峰出现在 185 °C,比 EP/PDC 体系的降低了 20 °C,可见铁络合物中铁元素促进了 Fe(PDC)₃ 与甲基四氢苯酐的相互作用,同时,铁元素还能催化 PDC 上 -NH- 基团与环氧树脂环氧乙基发生反应,在 133 °C 处可以观察到相应的放热峰。上述分析结果表明,铁络合物 Fe(PDC)₃ 的引入对环氧树脂固化具有催化促进效果^[10]。值得注意的是,此处体系中不予添加促进剂,因而此时观察得到的固化温度将高于复合材料制备过程(上述 1.4 部分)所设置的程序升温固化温度,本文设计消除促进剂干扰的目的是为了更好地反映出铁络合物 Fe(PDC)₃ 在环氧树脂固

化过程中的作用。

2.3 环氧树脂复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 热性能分析

采用 TGA 测试环氧树脂复合材料的热稳定性,从 Fig. 7 的 TGA 和 DTG 曲线中可以看出,氮气氛下纯环氧树脂 800 °C 的残炭量为 4.27%。添加 3% PDC 的环氧树脂 EP/PDC 的残炭量比纯环氧树脂有所增加,提高到 6.65%。而添加相同量的 Fe(PDC)₃ 后环氧树脂 EP/Fe(PDC)₃₋₃ 的残炭量高达 13.34%,比同样添加量下 EP/(PDC+Fe) 的残炭量 11.22% 也高出 2.12%,这说明 Fe³⁺ 的引入可以显著提高材料燃烧成炭能力,分析原因可能是络合物 Fe(PDC)₃ 中 Fe³⁺ 提供一个活化位点,可以催化 POSS 在热作用下发生热氧化反应并生成稳定的硅氧化合物,同时也会促进 P-O-C 键在较低温度下降解,从而催化聚合物成炭,提高残炭量。此外,Fe(PDC)₃ 中 DOPO 基元的存在,提升了络合物与树脂的相容性,使得 Fe³⁺、POSS 和 DOPO 各结构基元可以均匀地分散在树脂体系中,有利于最大程度发挥出金属铁的催化成炭作用^[8,11,12]。

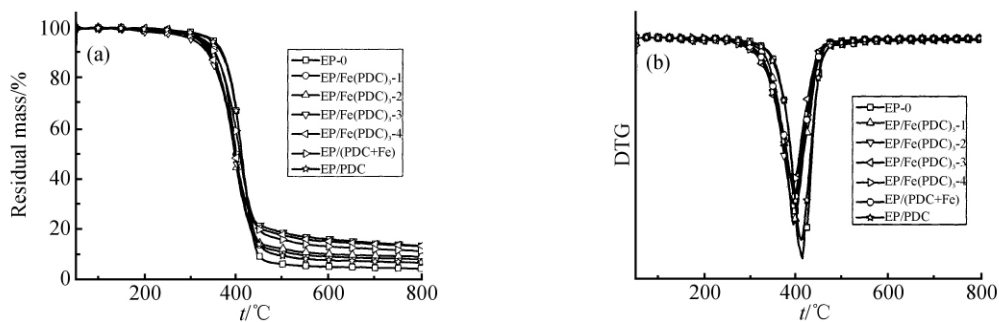


Fig. 7 TGA (a) and DTA (b) curves of the cured EP composites under N₂ atmosphere

Tab. 1 Thermal decomposition data and DSC data of the cured EP composites

Sample	Nitrogen			T _g (DSC) /°C
	T _d	T _{max}	Char	
EP-0	345.1	413.2	4.27	156.4
EP/Fe(PDC) ₃₋₁	328.1	395.6	7.94	156.5
EP/Fe(PDC) ₃₋₂	318.1	394.6	9.01	154.4
EP/Fe(PDC) ₃₋₃	314.0	395.0	13.34	153.8
EP/Fe(PDC) ₃₋₄	313.2	395.7	13.09	152.7
EP/(PDC+Fe)	315.4	400.4	11.22	150.7
EP/PDC	342.6	407.6	6.65	152.2

与纯环氧树脂的起始分解温度(T_d)345.1 °C 和最大分解速率温度(T_{max})413.2 °C 相比,虽然添加 Fe(PDC)₃ 后环氧树脂复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的分解温度有所降低,比如 3% Fe(PDC)₃ 添加量下 EP/

Fe(PDC)₃₋₃ 的 T_d 和 T_{max} 分别是 314.0 °C 和 395.0 °C,但是从 DTG 曲线(Fig. 7b)可以看出,复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的热分解速率比纯环氧树脂的分解速率大大减小,说明添加 Fe(PDC)₃ 后环氧树脂热分解变慢,热性能有所提升。此外,玻璃化转变温度(T_g)测定结果(见 Tab. 1)显示,添加 Fe(PDC)₃ 后环氧树脂复合材料的 T_g 与纯环氧树脂相比较为相近,对此分析如下,一方面 Fe(PDC)₃ 分子体积较大,添加入环氧树脂中将增大体系的自由体积,使树脂链运动能力增强,T_g 趋向降低;另一方面,Fe(PDC)₃ 分子中铁元素可催化 PDC 上 -NH- 基团与环氧树脂发生交联反应,将增加体系交联密度,T_g 趋向升高。在这 2 个因素综合作用下,复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的 T_g 显示为 152.7 °C,比纯环氧 156.4 °C 略有下降,表明 Fe(PDC)₃ 分子体积效应起到了主要作用,但是对材料的加工使用性能在添加 Fe(PDC)₃ 情况下影响不大。

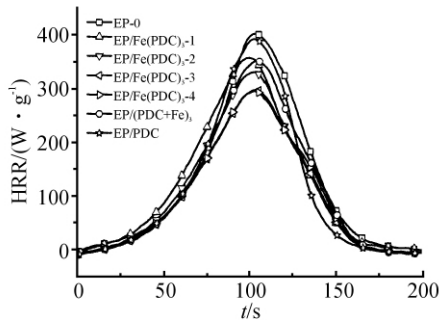


Fig. 8 Microscale combustion calorimeter curves of the cured EP composites

Tab. 2 Microscale combustion calorimeter data and LOI values of the cured EP composites

Sample	Peak	Total	LOI	Percentage of increased LOI/%
	HRR	HRR		
	$/(W \cdot g^{-1})$	$/(W \cdot g^{-1})$	/%	LOI/%
EP-0	402.2	25.5	19.5	0
EP/Fe(PDC) ₃ -1	356.3	23.9	25.5	30.8
EP/Fe(PDC) ₃ -2	329.5	21.6	28.7	47.2
EP/Fe(PDC) ₃ -3	295.7	19.9	32.6	67.2
EP/Fe(PDC) ₃ -4	295.5	19.8	33.5	71.8
EP/(PDC+Fe)	351.4	22.6	28.8	47.7
EP/PDC	329.3	22.8	25.4	30.3

2.4 环氧树脂复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 阻燃性能分析

Fig. 8 为环氧树脂固化物的热释放速率(HRR)曲线,其热释放速率峰值(PHRR)、总热释放量(THR)和极限氧指数(LOI)列在 Tab. 2 中。实验结果显示,纯环氧 EP-0 的 PHRR 和 THR 分别为 402.2 W/g 和 25.5 W/g,随着铁络合物 Fe(PDC)₃ 添加量的增加,EP/Fe(PDC)₃ 的 PHRR 和 THR 均表现出明显降低,说明铁络合物的引入有利于降低燃烧热释放。值得关注的是,相同添加量情况下,与 EP/PDC 和复配型 EP/(PDC+Fe) 2 类环氧树脂相比,EP/Fe(PDC)₃ 的 PHRR 和 THR 最低。由此可推测,这种新型 Fe(PDC)₃ 分子内的 Si、P、Fe 元素存在多元协同效应,共同促进了复合材料燃烧过程中热释放的减少,有利于阻燃性能的提升。本文通过氧指数测试仪进一步测试复合材料的 LOI,测试结果证实了该推测。纯环氧树脂的 LOI 值为 19.5%,随着 Fe(PDC)₃ 添加量的增大,复合材料的 LOI 大大提高,当添加量为 3% 时,氧指数达到 32.6%。而相同添加量情况下,EP/PDC 和复配型 EP/(PDC+Fe) 2 类环氧树的 LOI 值分别是 25.4% 和 28.8%,均明显低于 EP/Fe(PDC)₃。可见,铁络合物 Fe(PDC)₃ 作为一种新型无卤阻燃剂,通过分子内 Si、P、Fe 的协同作用^[8]能很好地提高环氧树脂的阻燃性能。

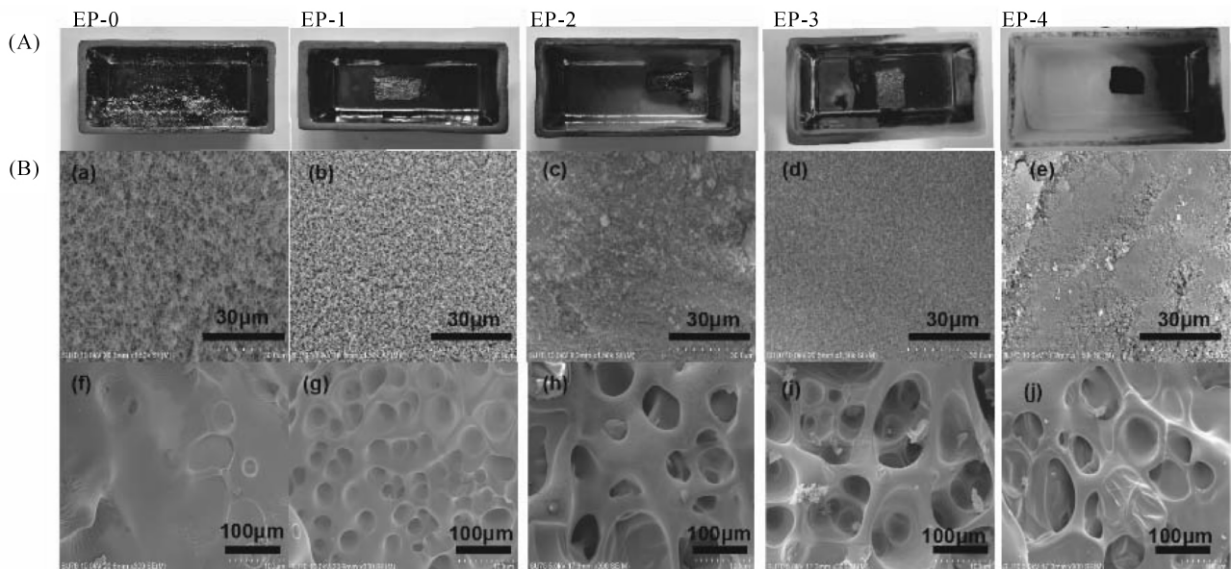


Fig. 9 Optical photograph (A) and SEM (B) of EP/Fe(PDC)₃ composites

(a)~(e): exterior; (f)~(j): interior

进一步对环氧树脂固化物的残炭进行分析, Fig. 9(A)为环氧树脂固化物在空气中经 600 °C 热处

理 10 min 后的光学照片, Fig 9(B)是 LOI 燃烧产物残炭的扫描电镜图。光学照片显示,纯环氧 EP-0 在

600 °C 处理后出现喷溅现象,且变成松散的片状,而 EP/Fe(PDC)₃ 环氧树脂热处理以后仍然保留着原始的块状形貌。从扫描电镜图中可以看到,纯环氧树脂的残炭外表面呈现蓬松的絮状,内表面相对光滑。而 EP/Fe(PDC)₃ 环氧树脂的残炭外表面更为致密,内部则出现了连续的气泡结构,表明阻燃剂 Fe(PDC)₃ 起到了凝聚性阻燃的作用。这是由于铁络合物 Fe(PDC)₃ 中 POSS 基元受热生成二氧化硅层,DOPO 单元受热也会变成连续的焦磷酸层,同时 Fe³⁺ 催化聚合物成炭,于是最终形成致密的保护层,它不仅可以有效阻止聚合物裂解产生的小分子逸出,还能很好地阻隔氧气和热量传递到树脂内部,从而提升复合材料的阻燃性能。

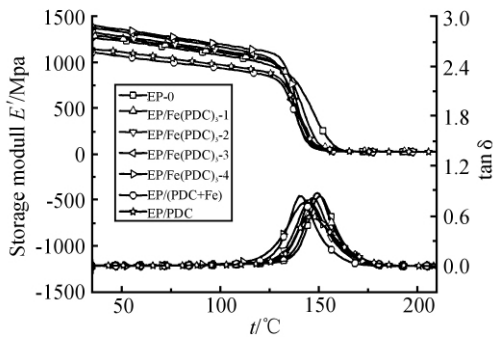


Fig. 10 DMA curves of the cured EP composites

2.5 环氧树脂复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的力学性能

环氧树脂固化物的力学性能由动态力学实验进行分析,测得的 DMA 曲线如 Fig. 10 所示,Tab 3 列出了复合材料橡胶态储能模量 ($E' - 180\text{ }^\circ\text{C}$)、玻璃态储能模量 ($E' - 40\text{ }^\circ\text{C}$) 和通过三点弯曲测试得到的弯曲模

量数值。从 Fig. 10 的 $E' \sim T$ 关系曲线及 Tab 3 中数据可以看出,引入 Fe(PDC)₃ 后环氧树脂的橡胶态模量 $E' - 180\text{ }^\circ\text{C}$ 均高于纯环氧树脂,说明在环氧树脂中引入 Fe(PDC)₃ 提高了体系的交联密度,这主要是由于 Fe(PDC)₃ 分子中铁元素可催化 PDC 上 $-\text{NH}-$ 基团与环氧树脂发生交联反应,因此体系交联密度有所增加。同时,可以看到经 Fe(PDC)₃ 改性后环氧树脂的玻璃态模量 $E' - 40\text{ }^\circ\text{C}$ 也有所提高,这一方面是因为 Fe(PDC)₃ 的引入致使体系交联密度提高,另一方面是由于 Fe(PDC)₃ 分子结构中的刚性苯环结构和笼形 POSS 结构体积较大,能够有效地阻碍聚合物分子链的运动所致。此外,三点弯曲测试结果发现,随着 Fe(PDC)₃ 添加量的增大,复合材料弯曲模量也呈现出逐渐提高的趋势,表明其力学性能得到优化,这主要是由于铁络合物 Fe(PDC)₃ 分子通过 DOPO 基元与环氧树脂良好的相容性,有效改善了 POSS 和铁元素在树脂中的分散,因而 POSS 的刚性笼形结构对环氧树脂复合材料起到很好的纳米增强作用,使材料受到外力作用时可以吸收能量,从而展现出优良的力学性能。进一步对比分析 Ep/Fe(PDC)₃ 与 EP/(PDC+Fe)、EP/PDC 的模量数据,可以发现,只添加 PDC 的环氧树脂 EP/PDC 以及混合添加 PDC 和硝酸铁的复配型环氧树脂 EP/(PDC+Fe) 的各项模量均明显低于 Ep/Fe(PDC)₃,这有力证实了铁络合物 Fe(PDC)₃ 中 DOPO、POSS 以及金属铁元素三者之间可以有效融合,解决了单一组分添加中出现的相容性不好、作用单一的问题,从而达到了协同增强的作用,有利于提升复合材料的综合性能。

Tab. 3 DMA results and flexural modulus of the cured EP composites

Sample	$E' - 40\text{ }^\circ\text{C}$ /MPa	$E' - 180\text{ }^\circ\text{C}$ /MPa	Flexural modulus E /MPa	Percentage of increased modulus strength/%
EP-0	1254.4	15.3	2497.07 ± 8.11	0
EP/Fe(PDC) ₃ -1	1283.0	16.2	2629.78 ± 9.78	5.31
EP/Fe(PDC) ₃ -2	1310.1	16.9	2644.71 ± 3.98	5.91
EP/Fe(PDC) ₃ -3	1360.7	17.2	2684.30 ± 2.35	7.49
EP/Fe(PDC) ₃ -4	1385.7	18.8	2693.90 ± 4.91	7.88
EP/(PDC+Fe)	1093.2	14.2	2329.80 ± 6.10	-6.70
EP/PDC	1131.4	14.9	2583.39 ± 5.18	3.46

2.6 环氧树脂复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的介电性能

Fig. 11 (a) 为环氧树脂固化物 EP-0、EP/PDC、EP/(PDC+Fe)、EP/Fe(PDC)₃-3 的光学照片图,可以看出,纯环氧树脂及添加 PDC 的环氧树脂具有良好

的透明性,当体系中引入铁元素后,所制得的样条均呈现出黑色。Fig. 11(b) 和 Fig. 11(c) 分别是介电常数和介电损耗 ($\tan\theta$) 随频率变化的曲线图,如图所示,当频率为 100 kHz 时,EP-0、EP/PDC、EP/(PDC+Fe)、

EP/Fe(PDC)₃-3 的介电常数分别为 3.93、3.50、4.55 和 3.96, 所对应的介电损耗分别为 0.051、0.050、0.063 和 0.055, 两者均呈现出 EP/(PDC + Fe) > EP/Fe(PDC)₃-3 > EP-0 > EP/PDC 的趋势, 分析其原因为^[13]: (1) 从极化角度来看, 材料的介电常数和介电损耗与基体的极化程度有关, EP/(PDC + Fe) 中引入未配位的硝酸铁, 体系具有较强的离子键, 增强了材料的极性, 从而致使材料的介电常数及介电损耗明显提高。EP/Fe(PDC)₃-3 样品中 Fe(PDC)₃ 为配位化合物, 其离子键的极化强度低于硝酸铁, 故而一定程度上降低

了环氧树脂固化物的介电常数和介电损耗。(2) 从自由体积方面来说, 将大体积结构的 PDC 和 Fe(PDC)₃ 分子引入到环氧树脂中会增加环氧树脂的自由体积, 使得环氧树脂的介电常数降低。综合上述 2 个作用因素, 本文得到 EP/Fe(PDC)₃-3 的介电常数和介电损耗略高于 EP-0 但显著低于 EP/(PDC + Fe)。本实验结果表明, 通过配位的方式将铁元素引入至环氧树脂中可以保持固化物良好的介电性能, 对其应用具有积极的意义。

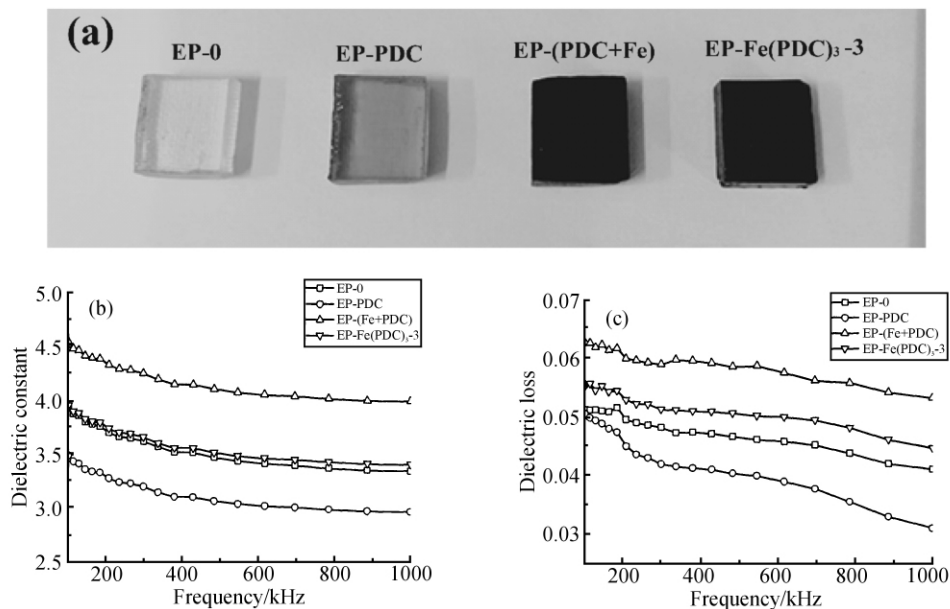


Fig. 11 (a) Optical photograph, (b) dielectric constant curves, and (c) dielectric loss curves of EP/0, EP/PDC, EP/(Fe+PDC) and EP/Fe(PDC)₃-3

3 结论

本文通过简洁易行的方法首先合成出含有邻苯二酚功能团、磷杂菲基团和多面体笼型倍半硅氧烷杂化结构基元“三元一体”的新型配体 POSS-DOPO-Catechol(PDC), 再将之与 Fe³⁺ 配位络合形成低聚倍半硅氧烷基铁络合物 Fe(PDC)₃, 最后加入双酚 A 型环氧树脂进行固化, 成功制备出 EP/Fe(PDC)₃ 复合材料。DSC 测试结果显示引入 EP/Fe(PDC)₃ 可以明显降低环氧树脂固化温度。TGA 实验结果表明, 加入 Fe(PDC)₃ 可以提高环氧树脂的残炭量, 降低热降解速率。复合材料 EP/Fe(PDC)₃ 的 LOI 值从纯环氧树脂的 19.5% 提高至 33.5%, 同时, PHRR 和 THR 也有明显降低。当含磷量相同时, EP/Fe(PDC)₃ 具有良好的介电性能, 这将为含铁环氧树脂的制备及应用提供了良好前景; 同时, EP/Fe(PDC)₃ 的热性能、阻燃性能

和力学性能均超过仅添加 PDC 的环氧树脂 EP/PDC 和复配添加 PDC 及硝酸铁的环氧树脂 EP/(PDC + Fe), 这说明本文设计的低聚倍半硅氧烷基铁络合物 Fe(PDC)₃ 可以通过 DOPO 基元与环氧树脂良好的相容性, 有效改善 POSS 和铁元素在树脂中的分散, 从而有效发挥出硅、磷、铁多元素之间的协同效应, 使 EP/Fe(PDC)₃ 环氧树脂复合材料表现出良好的固化性能、阻燃性能和力学性能。

参考文献:

- [1] Jin F L, Li X, Park S J. Synthesis and application of epoxy resins: a review[J]. J. Ind. Eng. Chem., 2015, 29: 1-11.
- [2] Chao P, Li Y, Gu X, et al. Novel phosphorus - nitrogen - silicon flame retardants and their application in cycloaliphatic epoxy systems[J]. Polym. Chem., 2015, 6: 2977-2985.
- [3] Song G, Li X, Jiang Q, et al. A novel structural polyimide material with phosphorus and POSS synergistic for atomic oxygen re-

- sistance[J]. RSC Adv., 2015, 5:11980-11988.
- [4] Liu C, Chen T, Yuan C H, *et al.* Modification of epoxy resin through the self-assembly of a surfactant-like multi-element flame retardant[J]. J. Mater. Chem., A, 2016, 4: 3462-3470.
- [5] Zeng B, Liu Y, Yang L, *et al.* Flame retardant epoxy resin based on organic titanate and polyhedral oligomeric silsesquioxane-containing additives with synergistic effects[J]. RSC Adv., 2017, 7: 26082-26088.
- [6] 张全通. 二茂铁-三嗪环双基阻燃剂的合成及在阻燃环氧树脂中的应用[D]. 绵阳:西南科技大学, 2017.
Zhang Q T. Synthesis and application of ferrocene triazine ring double base flame retardant in flame retardant epoxy resin[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2017.
- [7] Chen X, Li M, Zhuo J, *et al.* Influence of Fe₂O₃ on smoke suppression and thermal degradation properties in intumescent flame-retardant silicone rubber[J]. J. Therm. Anal. Calorim., 2016, 123: 439-448.
- [8] Zhang P, Hu Y, Song L, *et al.* Synergistic effect of iron and intumescent flame retardant on shape-stabilized phase change material[J]. Thermochim. Acta, 2009, 487: 74-79.
- [9] Sever M J, Wilker J J. Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal - tironate complexes[J]. Dalton Trans., 2004 (7): 1061-1072.
- [10] 吴阳春. 席夫碱金属配合物合成及其对环氧树脂固化动力学研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2009.
Wu Y C. Synthesis of Schiff base metal complexes and its kinetics for curing epoxy resin[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009.
- [11] Fina A, Abbenhuis H C L, Tabuani D, *et al.* Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene[J]. Polym. Degrad. Stab., 2006, 91: 2275-2281.
- [12] Fina A, Tabuani D, Frache A, *et al.* Polypropylene - polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46: 7855-7866.
- [13] Xu Y J, Chen L, Rao W H, *et al.* Latent curing epoxy system with excellent thermal stability, flame retardance and dielectric property[J]. Chem. Eng. J., 2018, 347: 223-232.

Synthesis of Oligosilsesquioxane-Based Iron Complex Flame Retardant and Its Modified Epoxy Resin

Birong Zeng, Jinmei Chen, Rong Hu, Xinyu Liu, Guorong Chen, Wei Zheng, Lizong Dai
(Fujian Key Laboratory of Fire Retardant Material, Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: A novel ligand POSS-DOPO-catechol (PDC) containing catechol functional groups, phosphaphenanthroline groups and caged silsesquioxane structure was synthesized by Kabachnik Fields reaction and then complexed with Fe³⁺ to obtain an oligomeric silsesquioxane-based iron complex Fe(PDC)₃. The bisphenol A epoxy resin (EP) was further added for curing to prepare an EP/Fe(PDC)₃ composite material. The chemical structures of POSS-DOPO-catechol and Fe(PDC)₃ were characterized by IR, MS and NMR. The curing temperature, flame retardancy, mechanical and dielectric properties of the EP/Fe(PDC)₃ composite material were characterized by differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, limiting oxygen index measurement, cone calorimetry and dynamic mechanical tests. The results show that the addition of Fe(PDC)₃ can reduce the curing temperature, heat release rate and total heat release of epoxy resin, and increase the residual carbon content, oxygen index and flexural modulus. Scanning electron microscopy results indicate that the iron complex can effectively promote the formation of a dense carbon layer at high temperatures which plays an important role in oxygen barrier and heat insulation to prevent the materials from further burning during the combustion process. In a word, the incorporation of the prepared Fe(PDC)₃ is helpful to improve thermal and flame retardants as well as mechanical properties of epoxy resins.

Keywords: oligosilsesquioxane derivative; iron complex; epoxy resin; flame retardant