

无卤含硅阻燃环氧树脂制备与性能研究

陈立民^{1,2}, 谢聪^{2,3}, 蒋斌杰^{2,3}, 周霁², 刘李^{2,3}, 罗伟昂^{2,3}, 许一婷^{2,3}, 黄晓平², 戴李宗^{2,3}

(1. 福建省消防总队, 福建 福州 350108; 2. 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005;

3. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 合成了一种新型的含硅环氧单体—二缩水甘油基二甲基硅烷(DGDMS), 将其以一定比例加入到普通商用环氧树脂(DER332)中, 使用固化剂4,4'-二氨基二苯砜(DDS)共固化制得无卤含硅阻燃环氧树脂, 研究探讨该阻燃环氧树脂的性能。结果表明:随着DGDMS含量的增加, 空气和氮气中成炭率(700℃)相应得到提高, 同时, 氧指数由25.5上升至38.0, 证明了在环氧树脂分子链中引入DGDMS可大大提高其阻燃性能。

关键词: 二缩水甘油基二甲基硅烷; 环氧树脂; 无卤含硅阻燃剂

中图分类号: X924.4, TU545 文献标志码: A

文章编号: 1009-0029(2011)07-0628-04

近年来, 随着全球范围内环境保护呼声的日益高涨, 特别是欧盟RoHS法案的出台, 对环氧树脂的综合性能, 尤其是阻燃性能和耐热性能提出了更高的要求, 因此开发新型无卤阻燃树脂十分必要。含硅环氧树脂阻燃效果好且无毒, 能够满足当前发展的各项要求。

笔者合成一种含硅环氧单体—二缩水甘油基二甲基硅烷(DGDMS), 以不同比例与普通商用树脂(DER332)混合, 使用固化剂4,4'-二氨基二苯砜(DDS), 共固化反应形成一系列复合的DGDMS/DER332/DDS固化体系, 并讨论其热力学性能、阻燃性能和相容性等问题。

1 实验部分

1.1 主要原料

二甲基二乙氧基硅烷、烯丙醇、钛酸四异丙酯, 间氯过氧苯甲酸(MCPBA), 4,4'-二氨基二苯砜(DDS), 苯, 二氯甲烷, 酒石酸, 碳酸氢钠, 氯化钠, 无水硫酸钠, 环氧树脂DER332。溶剂均经过标准方法纯化。

1.2 主要步骤

(1) 环氧单体(DGDMS)的制备。氮气保护下, 向配有冷凝管和搅拌磁子的500 mL三口烧瓶中依次加入苯(250 mL)、二甲基二乙氧基硅烷(21.312 g, 0.144 mol)和烯丙醇(29.800 g, 0.514 mol), 升温至回流温度, 注入催化剂钛酸四异丙酯(0.300 g, 0.001 mol), 同时控制N₂的流量以吹出副产物乙醇, 体系维持回流状态反应48 h。反应物依次用5%的酒石酸洗涤2次, 5%的NaHCO₃、蒸

馏水和5%的NaCl溶液各洗涤3次, 有机层用无水硫酸钠干燥2 h, 过滤, 滤液旋蒸后得到无色油状中间体(液体), 产率74%。

将配有滴液漏斗、温度计和搅拌磁子的1000 mL两口烧瓶放入冰浴冷却10 min, 加入间氯过氧苯甲酸(MCPBA, 40 g, 0.233 mol)和二氯甲烷(600 mL)搅拌, 冰浴中缓慢滴入无色油状中间体(10 g, 0.058 mol)(2 h左右), 维持冰浴反应72 h。然后在冰浴冷却下慢慢滴入10%的氢氧化钠溶液直至水层为碱性(约10 mL), 静置分层。室温下, 有机层用水洗至中性, 用无水硫酸钠干燥, 蒸去二氯甲烷, 得淡黄色透明液体(即DGDMS), 产率80%。合成路线见式(1), 产物核磁谱图如图1所示。

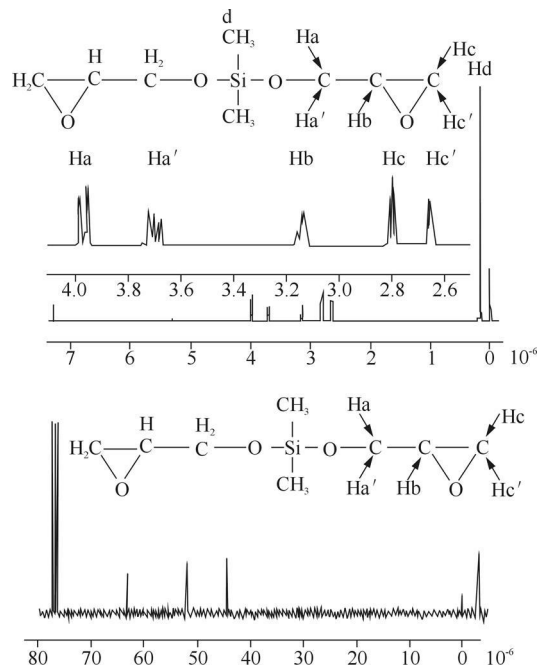
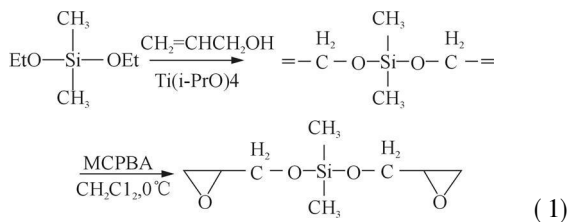


图1 1H和13C NMR谱图(CDCl₃)

分析如下: 1H NMR [CDCl₃/TMS, δ(10⁻⁶)] 3.96

基金项目: 福建省科技创新基金平台建设基金(2009J1009); 福建省自然科学基金(2010J01306); 福建省产学研重大专项(2010H6021); 厦门市简直计划项目(3502Z20103004); 福建省工商发展基金(闽经贸计财[2010]69号)

(1H, dd, 1.00); 3.69 (1H, dd, 1.08); 3.13 (1H, m, 1.01); 2.79 (1H, dd, 1.08); 2.64 (1H, dd, 1.05); 0.18 (3H, s, 1.00); ^{13}C NMR [CDCl_3/TMS , $\delta(10^{-6})$]: 63.2 (d); 52.1 (s); 44.5 (s); -3.3 (s)。

(2) 阻燃环氧树脂的制备。将 DGDMS、DER332 与等环氧当量比的 DDS 混合加热至 80 °C, 搅拌 30 min, 至液体呈浅黄色透明, 倒入铝箔中, 程序控温固化, 按表 1 所列的比例及程序进行固化(配比中 DGDMS: DER332 的质量比简称为“DD”, 下同)。

表 1 DGDMS/DER 332/DDS 环氧固化体系的制备

样品	DGDMS / DER 332 (质量分数)	固化		后固化	
		T/ °C	t/ min	T/ °C	t/ min
DD0-100	0/100%	220	120	260	120
DD25-75	25%/75%	195	120	235	120
DD50-50	50%/50%	170	120	210	120
DD75-25	75%/25%	145	120	185	120
DD100-0	100%/0	102	120	160	120

1.3 性能测试

(1) 液体核磁。Bruker AV 400 型核磁共振波谱仪, 400 Hz, ^{13}C NMR 和 ^1H NMR, 常温 20 °C 测试, CHCl_3 作为溶剂, TMS 为内标, 用于表征化合物的结构信息。

(2) 采用 XL-30 环境扫描电子显微镜 (SEM) 对各种阻燃环氧树脂进行形貌观察。所测试样全部在超低温下冷冻断裂后, 断面用丙酮刻蚀 1 h, 40 °C 真空干燥 2 h, 置于导电胶带的试样台上喷金 30 s 后即可进行测试。

(3) 利用 Netzsch DSC 204 示差扫描量热仪分析各种阻燃环氧树脂, 通过玻璃化转变时的热焓变化确定 T_g 值。升温速率 10 °C/min, 加热范围: 25~300 °C。

(4) 测试阻燃环氧树脂的初始分解温度(质量损失 5% 时的温度, 下同) 和残炭率, 以确定环氧固化体系的耐热性能。Netzsch STA 409EP 型热重分析仪, 空气氛和氮气氛, 10 °C/min, 扫描温度范围: 25~800 °C。

(5) 材料阻燃性能的优劣, 通常用氧指数 (LOI) 来衡量。将测试样品制成 125 mm × 13.0 mm × 3.0 mm, 并用 HC-2 型氧指数测定仪进行氧指数测定。

2 结果与讨论

2.1 热力学性能

将 5 种配比的固化阻燃环氧树脂进行 DSC 扫描, 测得其玻璃化转变温度如图 2 所示(升温速度: 10 °C/min)。随着 DGDMS 含量的增大, T_g 值持续下降, 因为 DGDMS 中含有柔性的 Si-O 和 Si-C 键, 当 DGDMS 以共价键的形式引入环氧固化体系中, 这些柔性的基团也会键入其中, 使固化体系的 T_g 下降。此外, 由图 2 可知, 所有的混合环氧体系都只有一个 T_g 值, 初步证明这些环氧体系呈均相。

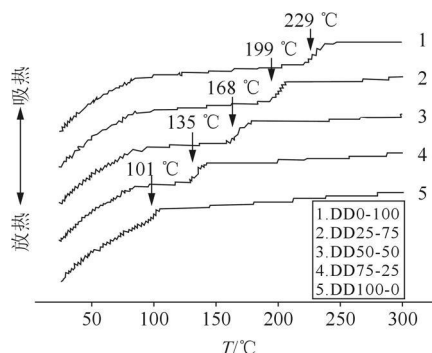


图 2 计量比 DDS 固化形成的环氧固化体系的 DSC 扫描谱图

2.2 阻燃性能

图 3、图 4 为固化阻燃环氧树脂在不同气氛中的热重分析曲线。热重分析及氧指数测定结果见表 2, 在氮气和空气中, $T_{5\%}$ 都随着 DGDMS 含量的增大而减小, 可能是由于硅原子替代原有的碳原子, 使材料的“自由体积”增大, 这样就更有利于更多的气体(主要是 O_2 和 N_2) 进入材料空隙, 使 $T_{5\%}$ 降低。当 $T_{5\%}$ 减少时, 阻燃环氧树脂可以在较低温度时达到分解温度而从固态分解成可燃气体、不可燃气体、熔融物等, 物质状态的变化使阻燃环氧树脂吸热而延缓基体的燃烧。

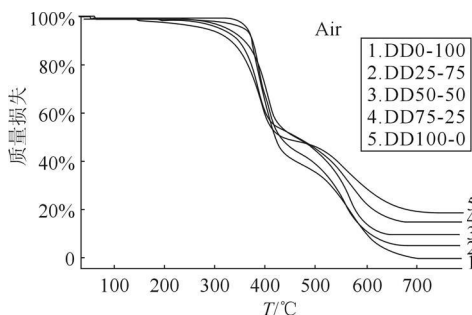


图 3 空气中环氧固化体系的 TGA 图

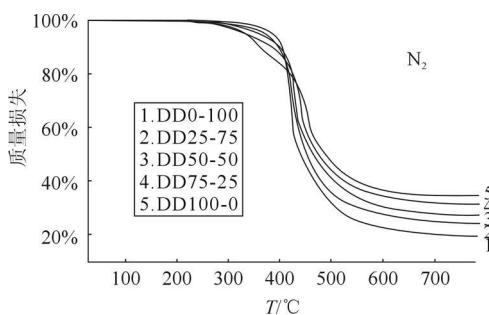


图 4 氮气中环氧固化体系的 TGA 图

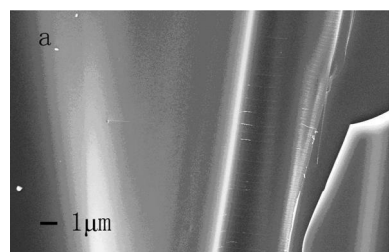
由表 2 可知, 无论在空气和氮气中, 阻燃环氧树脂在 700 °C 的残炭率都随着硅含量的增加而提高, 原因可能是高温下, Si-C 残炭层进一步氧化成致密的 SiO_2 层, 覆盖在焦炭层表面, 阻止这些炭层的进一步氧化。因此, 将环氧单体 DGDMS 引入环氧结构中可以极大地提高固化体系的阻燃性能。

同时, 纯 DER332 与 DDS 固化后的环氧体系的氧指数为 25.5, 大于常见环氧树脂的氧指数(19.8)。原因可

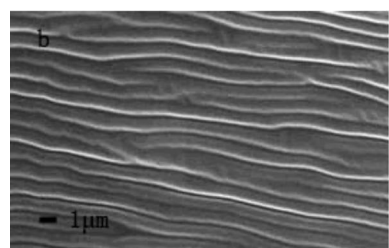
表 2 环氧固化体系的 TGA 和 LOI 测试结果

样品	氮气		空气		LOI
	$T_{5\%}^a$	Char ^b	$T_{5\%}^a$	Char ^b	
DD0- 100	384	20%	361	0	25.5
DD25- 75	365	25%	354	5%	27.5
DD50- 50	356	28%	324	9%	32.0
DD75- 25	342	32%	308	14%	35.5
DD100- 0	336	35%	284	19%	38.0

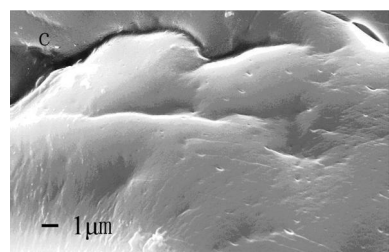
a 为失重 5% 质量时的温度, °C; b 为 700 °C 时的成炭率



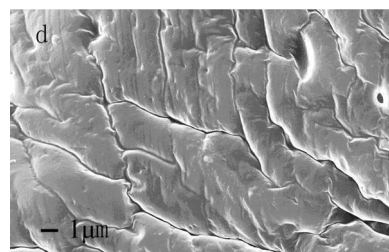
(a) DD0- 11



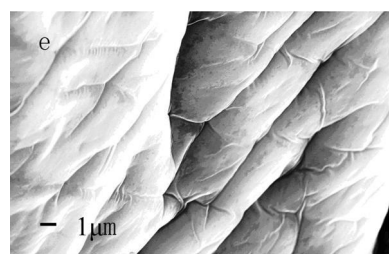
(b) DD25- 75



(c) DD50- 50



(d) DD75- 25



(e) DD100- 0

图 5 固化环氧体系的 SEM 的扫描谱图

能是常见环氧树脂的固化剂是普通的 DDM 类, 固化体系中的分子链只含有碳、氧原子, 氧指数很低, 而固化纯 DER332 的固化剂为 DDS, 含有硫元素, 硫元素在一定程度上具有阻燃功能。因此, DD100- 0 体系的氧指数为 25.5 (大于 21), 是一种自熄性高分子。将含硅的环氧单体 DGDMS 引入环氧树脂 DER332 中, 固化体系的氧指数从纯 DER332 的 25.5 提升到纯 DGDMS 体系的 38, 可证明 Si 元素对高分子阻燃性能的提高起着直接作用。

2.3 形貌分析

为研究 DGDMS/DER332/DDS 混合固化环氧树脂中 DGDMS 与 DER332 的相容性, 笔者用 SEM 表征混合固化体系的断裂面, 不同配比的环氧体系断面如图 5 所示。从图 5 可以看出, 所有断面均呈现均一的分布, 没有出现不规则聚集体。因此, 可以证明, DMDGS 作为一种环氧单体引入 DER332 后, 含硅环氧单体以共价键的形式引入到环氧树脂的固化体系中, 解决了传统添加型阻燃剂与基体树脂出现的相分离问题以及久置后出现的“喷霜”问题, 实现长效阻燃。

3 结论

通过将反应型含硅环氧单体 DGDMS 引入环氧树脂 DER332 中, 实现了无卤无毒性、阻燃性能优异、热稳定性高的目的。同时, 体系不会出现相分离现象, 有利于这种阻燃材料的长时间使用, 在环氧树脂环境友好型阻燃的共性研发方面取得一些突破, 对适应欧盟等发达国家新的环保法规对新材料的要求, 在电子电器、汽车电子、航空航天、国防等高端市场占有一席之地具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] Liu Yingling, Hsiue Gingho, Chiu Yieshun. Synthesis, characterization, thermal and flame retardant properties of phosphate-based epoxy resins[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(3): 565- 574.
- [3] Jeng RuJong, Shau ShiMin, Lin Jiang Jen, et al. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus containing components [J]. European Polymer Journal, 2002, 38: 683- 693.
- [4] 戴李宗, 谢聪, 郭一宾, 等. 一种硅氮磷三者协同阻燃环氧树脂[P]: 中国, CN101698700A, 2010- 04- 28.
- [5] 戴李宗, 谢聪, 郭一宾, 等. 一种含硅环氧单体及其应用[P]: 中国, CN101704836A, 2010- 05- 12.
- [6] Mercado LA, Reina JA, Galia M. Flame retardant epoxy resins based on diglycidylmethoxyphenylsilane[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(19): 5580- 5587.
- [7] Xie Meiran, Wang Zhonggang, Zhao Yunfeng. Synthesis and properties of a novel, liquid, trifunctional, cycloaliphatic epoxide[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(16): 2799- 280.

微胶囊化阻燃剂对防火涂料的性能影响

韩晓宁¹, 丁璐¹, 胡源², 姜利¹

(1. 重庆市消防总队, 重庆 400054; 2. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要: 针对普通水性膨胀型防火涂料在使用过程中耐水性差的问题, 应用在阻燃剂领域的微胶囊技术, 自制水性膨胀型防火涂料。将含密胺包裹聚磷酸铵或普通聚磷酸铵的两种防火涂料进行试验, 对比两种涂料的防火性能、热稳定性和耐水性。结果表明: 密胺包裹 APP 的热分解温度比普通 APP 的热分解温度提高了约 100~150 ℃。采用微胶囊技术包裹 APP 可使膨胀型防火涂料的耐水性得到很大改善, 受火后炭层内部较添加普通型 APP 的涂料致密, 能起到持久有效的防火作用。

关键词: 膨胀型防火涂料; 微胶囊化; 防火性能; 热稳定性; 耐水性

中图分类号: X924.4, TU545 文献标志码: A

文章编号: 1009-0029(2011)07-0631-04

水性膨胀型防火涂料安全环保, 是目前市售防火涂料的主要品种, 但在使用过程中存在耐候性特别是耐水性差的问题。影响防火涂料耐水性的主要因素有成膜物质和添加的阻燃剂, 在成膜物质确定的前提下, 阻燃剂的耐水性能为关键因素。在膨胀型水性防火涂料中, 聚磷酸铵(APP)是最常用的膨胀防火组分之一, 其含有大量的极性基团, 是亲水性物质, 与非极性的高聚物基料的相容性也差。因此, 在实际使用过程中很容易脱离基材, 导致涂层的防火性能和理化性能下降。为了探寻解决这一问题的途径, 对 APP-PER-MEL 膨胀体系改性的研究

吸引了越来越多的研究者, 目前主要采用氨基树脂、多聚胺、聚氨酯、乙烯类共聚物、硅油或密胺等对 APP 进行微胶囊化来改善材料的性能。微胶囊技术指利用天然或合成高分子材料, 将固体、液体、甚至是气体的微小物质包裹, 形成直径 1~1000 μm 的一种具有半透性膜或封闭膜的微型胶囊技术, 利用微胶囊技术进行包覆阻燃剂的可达到以下效果: (1) 降低阻燃剂的水溶性; (2) 增加阻燃剂与材料的相容性; (3) 提高阻燃剂的热分解温度。

笔者选择密胺包裹 APP, 自制一种水性膨胀型防火涂料, 与添加普通 APP 的水性膨胀型防火涂料进行对比, 研究两种涂料在防火性能, 耐水性方面的差别。

1 试验部分

1.1 试验原材料

自制膨胀型防火涂料原材料如表 1 所示。

1.2 试验分析仪器

电子天平、机械搅拌装置、漆膜附着力测定仪、座式酒精喷灯、千分尺、热失重分析仪等。

表 1 主要原材料

基料	阻燃剂	助剂	溶剂
纯丙乳液	密胺包裹 APP、普通 APP	钛白粉	去离子水
白乳胶	双季戊四醇		
聚氨酯树脂	三聚氰胺		

The preparation of the silicon-containing flame-retardant epoxy resins and their properties

CHEN Li-min^{1,2}, XIE Cong^{2,3}, JIANG Bin-jie^{2,3},
ZHOU Xian², LIU Li^{2,3}, LUO Wei-ang^{2,3},
XU Yuting^{2,3}, HUANG Xiaoping², DAI Lizong^{2,3}

(1. Fujian General Fire Brigade, Fujian Fuzhou 350108, China; 2. Fujian State Key of Fire Protection, Fujian Xiamen 361005, China; 3. School of Material Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

Abstract: A new silicon-containing epoxy monomer, diglycidyl dimethyl silane (DGDMS) has been synthesized. By curing DGDMS and DER 332 with 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS), several DGDMS/DER 332 mass ratios were used to obtain epoxy system with different silicon-containing. The properties of the mixed epoxy system of DGDMS/DER 332/DDS were

investigated and evaluated. The char yield (700 ℃) under air and nitrogen increases remarkably when the silicon content increases. The limited oxygen index (LOI) values enhanced from 25.5 for the commercial epoxy resins to 38.0 for silicon-containing resins, which confirms that incorporating silicon into epoxy resins is able to improve their flame retardancy.

Key words: Diglycidyl dimethyl silane; Epoxy resins; halogen-free flame retardant

作者简介: 陈立民(1970-), 男, 福建省消防总队教导大队大队长, 工程师, 福建省防火材料重点实验室成员, 主要从事防火监督管理工作, 福建省福州市大学城区上街镇马保村, 350108。

收稿日期: 2011-03-18