

• 化学工程与材料工程 •

DOI:10.15961/j.jsuese.201700802

含硝基阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用

罗 航, 蔡绪福*

(四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以三苯基膦(PPh_3)为原料,制备了一种含硝基的阻燃剂3(3-硝基苯基)膦(NPPh_3)。并通过红外光谱(FTIR)、核磁共振(^1H NMR)、热重分析(TG)和红外热失重联用(TG-FTIR)对其结构、热稳定性、热降解行为、成炭能力和热降解产物进行研究。结果表明: NPPh_3 的初始分解温度为 $291.2\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下残炭量达28.16%(N_2 条件下),相比于原料,硝化后阻燃剂的热稳定性和成炭性能明显提高,热降解主要产物为 H_2O 、 CO_2 、 CO 和芳环。为了在阻燃剂添加量少的情况下,达到良好的阻燃效果,以4,4,-二胺基二苯甲烷(DDM)为固化剂,将 NPPh_3 和9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)复合应用于环氧树脂中,研究其协同阻燃环氧树脂的性能。通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)测试结果可知,阻燃剂总添加量(质量分数)为4.7%,当 NPPh_3 和DOPO的质量比为1:2时,阻燃环氧树脂的极限氧指数为33.8%,材料通过垂直燃烧测试的V-0级,表现出良好的阻燃性。TG的测试结果表明,燃烧过程中, NPPh_3 和DOPO之间存在反应,并使环氧树脂的初始分解温度略有降低,热分解速率下降,延缓了树脂在高温下的热降解,提高了高温下材料的成炭量。通过FTIR和扫描电镜(SEM)研究炭层的组成和形貌,结果表明, NPPh_3 /DOPO/EP通过形成含有-P, -NO₂基团的均匀致密炭层结构,在聚合物表面产生有效覆盖,保护基体材料,发挥凝聚相阻燃作用,提高体系的阻燃性能。

关键词:硝化;磷系阻燃剂;环氧树脂;协同作用

中图分类号:TQ327.6

文献标志码:A

文章编号:2096-3246(2018)04-0201-07

Synthesis and Characterization of Nitro-containing Flame Retardant and Its Application in Epoxy Resins

LUO Hang, CAI Xufu*

(School of Polymer Sci. and Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China)

Abstract: A flame-retardant tris(3-nitrophenyl) phosphine (NPPh_3) containing nitro group was synthesized from triphenyl phosphine (PPh_3). Its chemical structure, thermal stability, thermal degradation behavior, charring ability, and thermal degradation products were characterized by Fourier transform infrared spectra (FTIR), nuclear magnetic resonance (^1H NMR), thermogravimetric analysis (TG), and thermogravimetric analysis/infrared spectrometry(TG-FTIR). The results showed that the initial thermal decomposition temperature of NPPh_3 was $291.2\text{ }^\circ\text{C}$. The carbon residue at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (under N_2 atmosphere) reached 28.16%, which demonstrated that the thermal stability and charring ability of PPh_3 after nitration was improved. In addition, TG-FTIR results indicated that its thermal degradation products were H_2O , CO_2 , CO , and aromatic ring. In order to achieve a good flame retardant effect under less flame retardant, NPPh_3 was used together with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) to prepare a flame-retardant system for epoxy resins(EP) with 4,4-diaminodiphenylmethane (DDM) as curing agent, and the synergistic effect between them was studied. LOI and UL-94 results showed that when the flame retardant content was 4.7%, the ratio of NPPh_3 /DOPO was at 1:2, flame retardant epoxy resin acquired a LOI value of 33.8% and UL-94 vertical burning successfully passed V-0 flammability rating. The TG test showed that there was an obvious synergistic effect between NPPh_3 and DOPO. The introduction of NPPh_3 /DOPO lowered the initial decomposition temperature and increased the amount of residue mass at high temperature compared with EP. Additionally, the structure and morphology of the residue chars were studied by FTIR and scanning electron microscopy(SEM). The results illustrated that NPPh_3 /DOPO stimulated the formation of compact and strong char layer which contained -P and -NO₂ groups, and provided a good barrier to hamper the transfer of heat and oxygen into the com-

收稿日期:2017-09-27

作者简介:罗 航(1993—),女,博士生。研究方向:聚合物阻燃技术。E-mail: luohangco@126.com

*通信联系人 E-mail: caixf2008@scu.edu.cn

网络出版时间:2018-07-09 15:07:00 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1773.TB.20180709.1507.008.html>

bustion layer. Consequently, the underlying epoxy resins were protected from further degradation and combustion, and led to an efficient flame retardant in condensed phase.

Key words: nitrification; phosphorous flame retardant; epoxy resins; synergistic effect

环氧树脂(EP)具有化学稳定性良好,力学性能高,工艺性能好等优点^[1],被广泛应用于电子电器,土木建筑,航空航天领域^[2-3]。但环氧树脂极容易燃烧,限制了它在一些耐热阻燃性能要求高的场合的应用,因此阻燃性能的改善一直是其研究热点之一^[4-5]。用于环氧阻燃的阻燃剂很多,其中磷系阻燃剂作为环境友好阻燃剂,在环氧树脂阻燃中获得广泛的应用^[6]。

三苯基膦(PPh₃)是一种含磷率高达11.8%的有机磷化合物,高于已工业化使用的阻燃剂双酚A-双(二苯基磷酸酯)(8.9%)和磷酸三苯酯(9.5%)的磷含量。在纤维素棉布中,质量分数为10.9%的三苯基膦可以使材料极限氧指数由18.2%提高到22.0%^[7]。但是它的分解温度低,并不适用于环氧树脂的阻燃。鉴于此,拟对三苯基膦进行改性,以提高它的热稳定性。杨云云等^[8]研究表明,NO₂的引入能够有效的提高化合物的热稳定性,使化合物分解温度提高的同时提高其残炭率。基于此,作者以三苯基膦为原料,引入硝基基团,并对产物的分子结构和热稳定性进行表征。此外,为了在阻燃剂添加量少的情况下,使阻燃体系的UL-94级别达到V-0级别。作者采用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与产物进行复配,并探讨了其阻燃环氧树脂的机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

三苯基膦,浓硫酸(98%),硝酸(65%),碳酸氢钠,无水乙醇,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;双酚A二缩水甘油醚环氧树脂(DGEBA, EP, 环氧值=0.44 mol/100 g),无锡蓝星新材料树脂厂;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),广东惠州盛世达化工有限公司;4,4,-二胺基二苯甲烷(DDM),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 3(3-硝基苯基)膦的合成

在装有搅拌磁子,温度计,恒压滴液漏斗的100 mL三口瓶中加入2.62 g(0.01 mol)PPh₃和20 g(0.2 mol)硫酸,室温下搅拌。待PPh₃在硫酸中完全溶解以后,把整个体系移入冰盐浴中。当反应物温度冷却到10 ℃以下时,控制滴速,使30 g(0.3 mol)硫酸和6 g(0.06 mol)硝酸组成的混酸溶液在30 min内全部滴加到反应物内,接着把反应体系升温至室温,继续反应6 h。反应完成后,将反应液倒入碎冰,静置,产物从水中析出。

随后产物用碳酸氢钠水溶液洗至中性,接着多次水洗,抽滤,放置于真空干燥箱中干燥烘干,得到3.9 g亮黄色产物,NPPh₃的产率为89%。

1.3 阻燃环氧树脂的制备

EP/NPPh₃阻燃体系制备:在室温条件下将乙醇加到称量好的NPPh₃中搅拌,待体系混合呈均匀糊状,按照配比加入环氧树脂,充分搅拌。随后,用旋转蒸发仪除去体系中的乙醇,接着将混合体系升温至120 ℃,趁热加入DDM。最后,把混合物倒入预热磨具中进行固化,固化条件为:80 ℃/2 h+120 ℃/2 h+150 ℃/1 h。

EP/DOPO阻燃体系制备:在室温条件下把DOPO按比例加入环氧树脂中,升温至150 ℃,待DOPO融化成液体,加入固化剂DDM,将体系搅拌均匀。接着,把混合物倒入预热磨具中进行固化,固化条件为:80 ℃/2 h+120 ℃/2 h+150 ℃/1 h。

EP/NPPh₃/DOPO阻燃体系制备:在室温条件下将乙醇加入称量好的NPPh₃中搅拌,待体系混合呈均匀糊状,按照配比加入环氧树脂,充分搅拌。随后,用旋转蒸发仪除去体系中的乙醇,将DOPO按照比例加入混合体系中,升温至150 ℃,待DOPO融化成液体,加入固化剂DDM,将体系搅拌均匀。最后,把混合物倒入预热磨具中进行固化,固化条件为:80 ℃/2 h+120 ℃/2 h+150 ℃/1 h。

1.4 测试条件

红外测试(FTIR):采用KBr压片,使用Nicolet IS10(美国Nicolet公司)进行红外光谱分析。

核磁分析(¹H NMR):采用Bruker AMX-300核磁共振仪,以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。

热重分析(TG):采用德国耐驰制造有限公司Netzsch TG209 F1型热重分析仪,分别在氮气和空气条件下,升温速率为10 ℃/min,气体流速为60 mL/min。

极限氧指数(LOI):采用承德市金建检测仪器公司XYZ-75型氧指数仪,依照ASTMD2863—08标准,样品尺寸为130 mm×6.5 mm×3 mm³。

垂直燃烧性能(UL-94):采用南京江宁县分析仪器厂CZF-2型水平垂直燃烧仪,按照ASTMD635-77标准,样条尺寸为:125 mm×12.5 mm×3 mm。

热失重红外联用(TG-FTIR):采用梅特勒-托利多仪器制造集团和美国Nicolet公司的仪器联用,空气条件下,升温速率为20 ℃/min。

扫描电子显微镜(SEM): 采用日立集团 HITACHIX-650。

2 结果与讨论

2.1 NPPH₃的表征

2.1.1 NPPH₃的红外表征

图1为原料PPh₃和合成产物NPPH₃的红外光谱图。从图1可知,对于产物NPPH₃, 3 000~3 100 cm⁻¹处出现的峰为苯环C-H键的振动吸收峰; 1 469 cm⁻¹处的峰为P-Ph的吸收峰; 与PPh₃对比, NPPH₃在1 525和1 346 cm⁻¹处有明显的硝基特征吸收峰, 说明原料PPh₃被硝化; 此外, 出现在879、733和674 cm⁻¹处的吸收峰说明NPPH₃苯环上的取代方式为1, 3取代; 综上, 可以判断目标产物3(3-硝基苯基)膦成功获得^[9]。

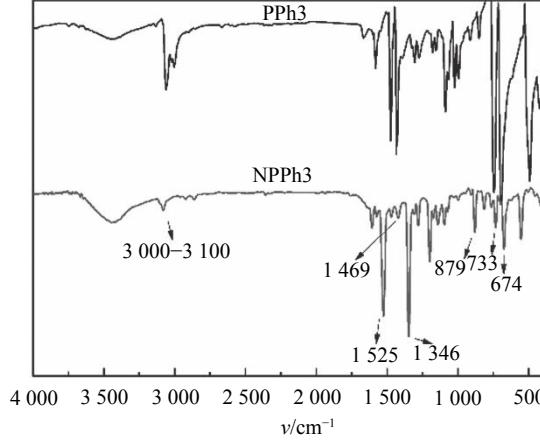


图1 NPPH₃的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectrum for NPPH₃

2.1.2 NPPH₃的核磁表征

图2为NPPH₃的核磁氢谱图: 8.52~8.55 ppm(a), 8.46~8.52 ppm(b), 8.15~8.24 ppm(c), 7.95~7.90 ppm(d)。从谱图中可知, 质子吸收峰与NPPH₃的结构相符合。

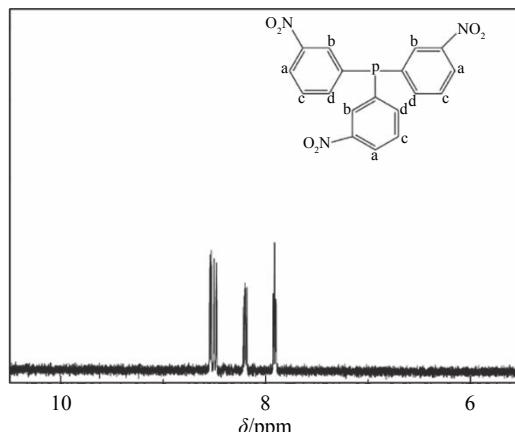


图2 NPPH₃的核磁氢谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of NPPH₃

2.1.3 NPPH₃的热性能表征

图3为PPh₃和NPPH₃在氮气气氛下的热失重曲线图, 从图中可以看出, 硝化后的PPh₃热性能和未硝化前存在明显差异。NPPH₃的初始分解温度为291.2 °C, 相比PPh₃的初始分解温度(162.0 °C)提高了129.2 °C。当温度达到800 °C时, NPPH₃的残炭率为28.16%, 远高于PPh₃残炭率(0%)。此外由DTG图可知, 硝化后的PPh₃热失重速率峰值明显下降。热分析结果表明硝基的引入提高了PPh₃的热稳定性, 有利于它在降解过程中形成稳定大分子, 使得体系失重率降低, 继而提高成炭率。NPPH₃良好的热稳定性可满足环氧树脂的加工要求。

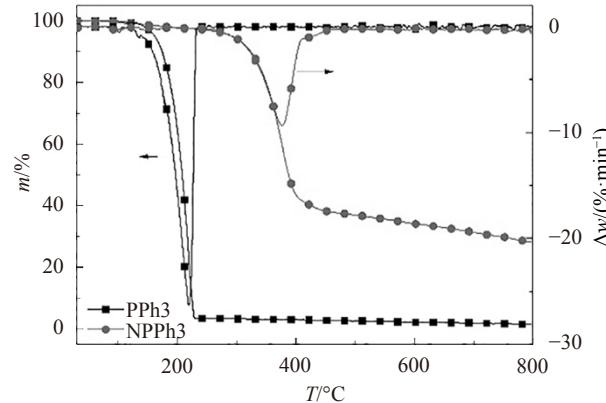


图3 PPh₃和NPPH₃的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of PPh₃ and NPPH₃

2.1.4 NPPH₃的气体红外分析

图4为NPPH₃空气条件下挥发物在最大热分解速率下的红外光谱图, 从图4中可以看到挥发气体主要为H₂O(3 600~3 700、1 909和1 844 cm⁻¹), CO₂(2 358和2 321 cm⁻¹)、CO(2 189和2 112 cm⁻¹)和芳环(669 cm⁻¹), 主要来源于NPPH₃热分解过程中苯环的断裂。气相红外并没有发现含P, N官能团的特征峰, 说明NPPH₃内P, N元素残留在凝聚相内。

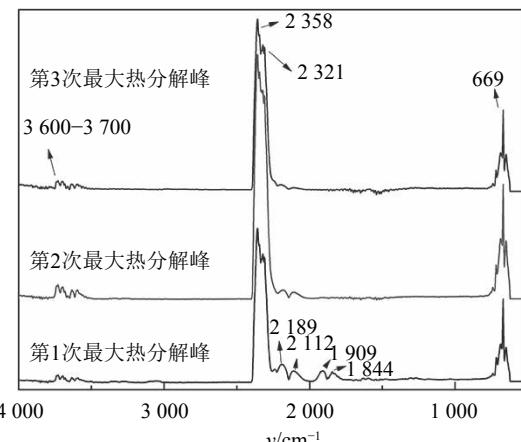


图4 NPPH₃在最大分解速率下的红外分析

Fig. 4 Gas analysis for NPPH₃ at maximum decomposition

图5为NPPh3的气相产物3维红外谱图,NPPh3在空气气氛下的热分解主要分为3个阶段,当温度低于370 °C时,NPPh3几乎没有气体分解峰出现。当温度升高至370 °C,NPPh3开始热降解,热失重区为370~430、430~630和630~800 °C,分别在393、520 °C和790 °C达到峰值,其中,热降解强度最大为第2阶段,该阶段峰的个数,和峰型同第1、3阶段基本保持不变,CO₂的特征吸收峰明显增强。

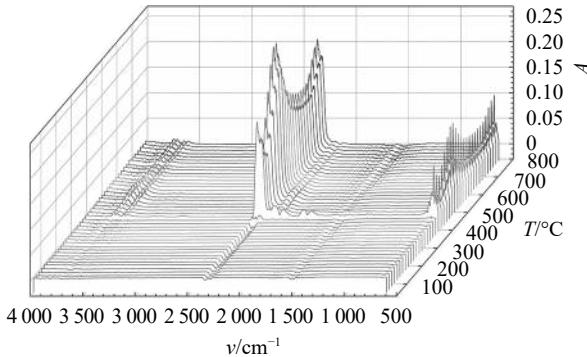


图 5 NPPh3 的气相产物红外 3D 图

Fig. 5 3D spectra of gas phase in the thermal degradation of NPPh3

2.2 阻燃环氧树脂

2.2.1 阻燃性能

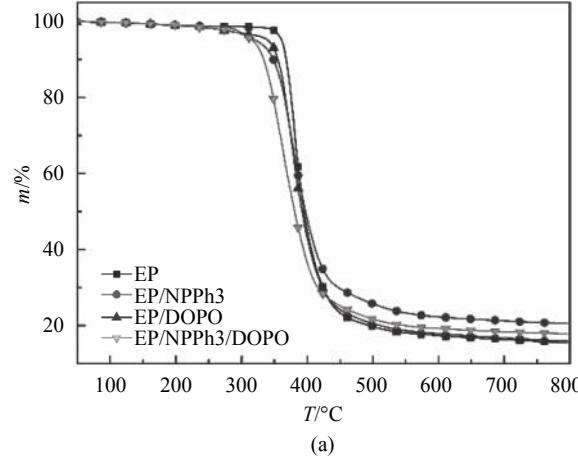
从表1可以看出,纯环氧树脂易燃烧。其氧指数值较低,仅为23%,且燃烧过程中伴有溶滴现象。NPPh3的加入提高了环氧树脂的阻燃性能,当添加质量为4.7%时,阻燃体系的LOI值提高到26.5%,燃烧过程中的熔滴现象得到抑制,但UL-94测试结果为没有级别。为了达到阻燃剂添加量少的情况下提高UL-94等级的目的,在NPPh3体系中引入DOPO。由表可知,DOPO单独作为阻燃剂使用时,阻燃体系的极限氧指数为31.2%,溶滴现象消失,阻燃级别达到V-1级。固定阻燃剂添加量为4.7%,将NPPh3和DOPO复配加入环氧树脂中,阻燃环氧树脂的极限氧指数进一步提高,表明NPPh3和DOPO存在协同阻燃效应。当m(NPPh3):m(DOPO)=1:2时,复配效果最佳,阻燃环氧树脂通过V-0级,且LOI值达到33.8%。

表 1 LOI UL-94 阻燃测试结果
Tab. 1 LOI and UL-94 vertical burning values of the samples

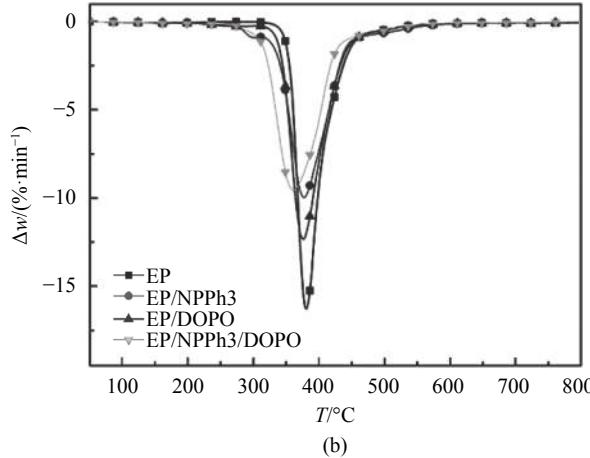
样品编号	(m(EP) + m(DDM))%	m(NPPh3)%	m(DOPO)%	m(NPPh3) : m(DOPO)	LOI/%	UL-94	溶滴
1	100	—	—	—	23.0	Unrated	是
2	95.3	4.70	—	—	26.5	Unrated	否
3	95.3	—	4.70	—	31.2	V-1	否
4	95.3	2.35	2.35	1:1	32.0	V-1	否
5	95.3	1.56	3.14	1:2	33.8	V-0	否
6	95.3	0.78	3.92	1:5	33.2	V-1	否

2.2.2 热稳定性

图6为EP、EP/NPPh3、EP/DOPO、和EP/NPPh3/DOPO(95.3/1.56/3.14)体系在氮气条件下的TG和DTG曲线图,表2所示为对应的热失重曲线的数据。其中T_{5%}为失重率达5%时的温度,为样品的初始分解温度;T_{max}为最大热分解温度;R_{peak}为最大热分解速率;Y_c为800 °C下的残炭量。由图6(a)可知,氮气条件下,环氧树脂分解过程一步完成,初始分解温度为



(a)



(b)

图 6 氮气气氛下 EP、EP/NPPh3、EP/DOPO、EP/NPPh3/DOPO(95.3/1.56/3.14)的TG和DTG曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of EP,EP/NPPh3,EP/DOPO,EP/NPPh3/DOPO (95.3/1.56/3.14) in nitrogen atmosphere

360.8 °C, 800 °C下残炭量为15.52%。NPPh₃的加入使得环氧树脂的初始分解温度提前, 这主要由于阻燃剂NPPh₃中的有热稳定性较差的P-C键, 该键受热容易发生断裂^[10]。另一方面, NPPh₃在环氧燃烧之前分解, 有利于保护环氧树脂, 起到阻燃作用。此外, 由图6(b)可以看到, EP/NPPh₃热失重速率相比于EP降低, EP/NPPh₃在800 °C下残炭量为20.60%, 比EP高出5.08%, 说明NPPh₃的加入可以延缓环氧树脂的降解, 且能有效提高它的成炭能力。EP/DOPO初始分解温度为340.4 °C, 残炭量为15.96%, 较EP来说, 体系残炭量几乎没有提高。当NPPh₃和DOPO共同作用于环氧树脂时, 可以看到, EP/NPPh₃/DOPO初始分解温度较NPPh₃和DOPO单独作用在EP时要低, 且其最大热分解速率的值也低于EP, EP/NPPh₃, EP/DOPO体系, 说明DOPO的存在改变了NPPh₃的降解方式。

表2 氮气气氛下, 不同体系的TG和DTG数据

Tab. 2 TG and DTG data of different systems under nitrogen atmosphere

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{1\text{peak}}/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{1\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
EP	360.8	16.32	380.4	15.52
EP/NPPh ₃	322.2	9.98	377.1	20.60
EP/DOPO	340.4	12.35	376.1	15.96
EP/NPPh ₃ /DOPO (95.3/1.56/3.14)	316.7	9.56	360.7	17.87

图7为EP、EP/NPPh₃、EP/DOPO、和EP/NPPh₃/DOPO(95.3/1.56/3.14)体系在空气条件下的TG和DTG曲线图, 表3所示为相对应热失重曲线的数据。由图可知, 空气气氛下, 环氧树脂热的降解过程分两步完成, 第1阶段在350~460 °C, 是环氧树脂大分子链段的氧化降解; 第2阶段在460~640 °C, 为前期形成炭层的进一步氧化降解。相对于EP, EP/NPPh₃在250~320 °C有一个小的峰, 与NPPh₃的热分解区间一致, 主要为阻燃剂的分解, EP/NPPh₃的主要热分解区间在320~450 °C范围内, 可归因于环氧基体的降解, 而450~650 °C的峰则是分子间的交联炭化过程^[11]。值得注意的是, EP/NPPh₃/DOPO体系在800 °C的残炭率为4.62%, 高于EP, EP/NPPh₃和EP/DOPO的残炭值。碳化物能在聚合物

表3 空气气氛下, 不同体系的TG和DTG数据

Tab. 3 TG and DTG data of different systems under air atmosphere

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{1\text{peak}}/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{1\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{2\text{peak}}/(\%\cdot\text{min}^{-1})$	$T_{2\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$Y_c/\%$
EP	352.5	11.78	376.2	5.06	542.5	0
EP/NPPh ₃	291.5	8.08	366.0	5.23	548.6	0
EP/DOPO	336.4	11.78	362.6	3.12	561.4	0
EP/NPPh ₃ /DOPO(95.3/1.56/3.14)	296.5	8.53	354.3	4.42	546.5	4.62

表面形成绝热炭层, 可以隔绝氧气并进一步减少基材内部的热降解, 进而有效提高材料的燃烧性能^[12]。这也使EP/NPPh₃/DOPO的阻燃能力优于EP/NPPh₃和EP/DOPO体系。

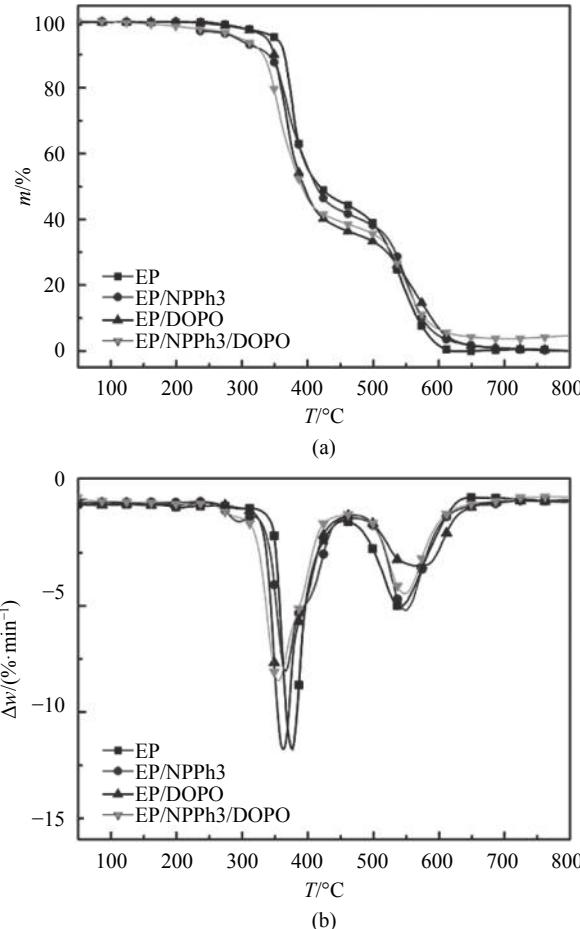
图7 空气气氛下EP、EP/NPPh₃、EP/DOPO、EP/NPPh₃/DOPO(95.3/1.56/3.14)的TG和DTG曲线Fig. 7 TG and DTG curves of EP, EP/NPPh₃, EP/DOPO, EP/NPPh₃/DOPO (95.3/1.56/3.14) in air atmosphere

图8为NPPh₃/DOPO(1:2)体系实验和理论的TG曲线。从图中可以看出, NPPh₃/DOPO(1:2)阻燃体系实验热失重曲线与理论热失重曲线有明显区别。理论热失重曲线一直位于实验热失重曲线下方, 实际失重率明显小于理论值。在160~250 °C温度段, NPPh₃/DOPO(1:2)实际失重率为13%, 小于理论失重体系的TG和DTG数据

重率(58%),说明NPPH₃和DOPO在该温度段发生反应。到了800℃,实验曲线残炭量达28.98%,比理论值高出19.6%。可以推测两种阻燃剂之间的反应生成较稳定的炭化物质,使得高温下的残炭量得到显著的提高^[13]。

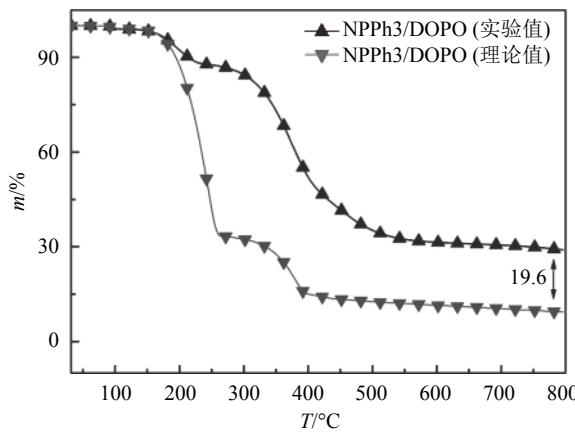


图 8 NPPH₃/DOPO(1:2)体系实验和理论的TG曲线

Fig. 8 Experimental and theoretical TG curves of NPPH₃/DOPO (1:2)

2.2.3 残炭红外分析

图9为EP和EP/NPPH₃/DOPO(95.3/1.56/3.14)UL-94测试后样品表面残留物的红外谱图。从图可知,EP的残炭红外吸收峰主要为3 434、2 800~3 000、1 627和1 508 cm⁻¹。其中3 434 cm⁻¹对应为-OH,2 800~3 000、1 627和1 508 cm⁻¹为苯环的伸缩振动吸收峰。相比于纯环氧树脂,除了以上几个吸收峰外,在EP/NPPH₃/DOPO中还观察到-NO₂(1 362 cm⁻¹)的振动吸收峰,表明燃烧后,NPPH₃中的硝基基团留在了残炭中,发挥凝聚相阻燃作用。1 236 cm⁻¹对应为-P=O的伸缩振动吸收峰,1 179、1 104和1 039 cm⁻¹为-P-O基团的特征峰,这是由于聚合物燃烧时,含

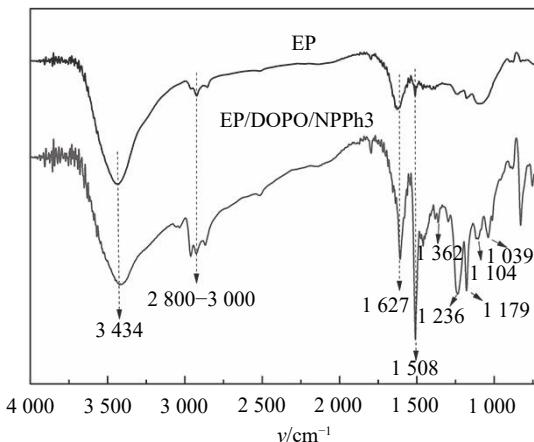


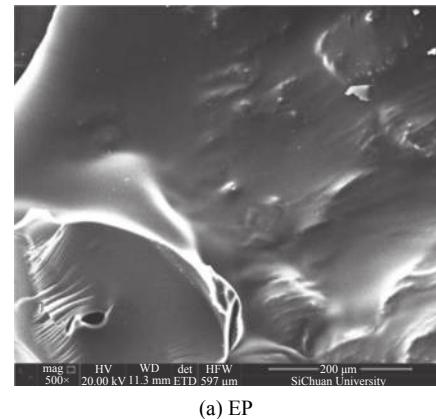
图 9 EP和EP/NPPH₃/DOPO(95.3/1.56/3.14)的残炭红外分析

Fig. 9 IR spectra of the char residue of EP and EP/NPPH₃/DOPO (95.3/1.56/3.14)

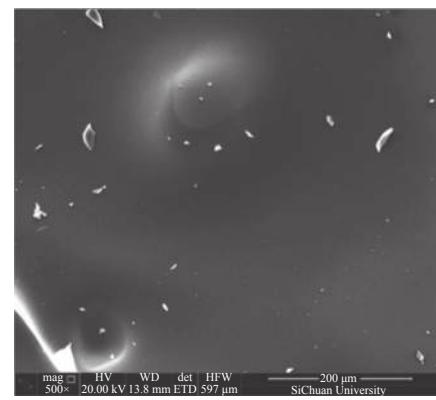
磷键受热分解,与空气中的氧气发生反应生成磷酸等物质。该物质覆盖于未燃材料表面,可隔热隔氧,起到阻燃作用^[14]。

2.2.4 残炭形貌分析

图10分别为阻燃体系EP和EP/NPPH₃/DOPO(95.3/1.56/3.14)燃烧后表面SEM形貌。从图中可以看出,纯环氧树脂燃烧后的炭层,表面呈现很多凸起,不是很平整。添加了NPPH₃/DOPO的体系的残炭,表面更致密且光滑,这样的炭层能够起到更好的隔绝可燃气体和热量传递的作用,从而保护环氧基体不被进一步的燃烧和分解,这样就提高了阻燃环氧树脂的氧指数和高温残炭量,使该体系在垂直燃烧测试中通过了V-0级^[15]。



(a) EP



(b) EP/NPPH₃/DOPO (95.3/1.56/3.14)

图 10 燃烧后残炭的电镜图

Fig. 10 SEM of the residual char

3 结论

1)以三苯基膦(PPh₃)为原料,采用硝化法,制备了三(3-硝基苯基)膦(NPPH₃)。通过红外,核磁氢谱表征,可以确定目标产物成功合成。

2)通过热性能表征和分析可知,NPPH₃相比于PPh₃,热稳定性变好,氮气气氛下,NPPH₃分解温度提高了129.2℃,800℃下成炭率从0%升高到28.16%。热降解过程中,它的分解的气体主要为H₂O,CO₂,

CO和芳环。

3) EP/NPPH₃的LOI值从23%提高到26.5%,UL-94测试结果为无级别,当NPPH₃和DOPO进行复配,NPPH₃和DOPO的质量比为1:2时,LOI值达到33.2%,UL-94通过V-0级别。

4) NPPH₃和DOPO之间存在协同作用,可提高体系的成炭能力。EP/NPPH₃/DOPO燃烧后的炭层含-NO₂,-P-O和-P=O基团,表面致密且光滑,能有效隔绝氧气和热传递,起到阻燃作用。

参考文献:

- [1] Li Sheng,Wang Xiaohui,Wang Jing,et al.Research on the effect of ammonium polyphosphate on the performance of flame retardant epoxy resin[J].Chemistry & Adhesion,2017,39(2):98–101.[李胜,王晓慧,王晶,等.聚磷酸铵对阻燃环氧树脂性能影响的研究[J].化学与粘合,2017,39(2):98–101.]
- [2] Wang Zhiguo,Liang Bin.Synthesis of a new phosphorus-nitrogen flame retardant GAP-DOPO and its flame retardant performance for epoxy resin[J].Fine Chemicals,2017,34(4):382–388.[王志国,梁兵.磷氮阻燃剂GAP-DOPO的合成及其对环氧树脂阻燃性能[J].精细化工,2017,34(4):382–388.]
- [3] Yang S,Wang J,Huo S,et al.Preparation and flame retardancy of a compounded epoxy resin system composed of phosphorus/nitrogen-containing active compounds[J].Polymer Degradation and Stability,2015,121:398–406.
- [4] Liang Jing,Shen Yezhou.Study on Reaction of DOPO with Epoxy Resin[J].Insulating Materials,2007,40(1):29–31.[梁静,申叶舟.DOPO与环氧树脂反应特性的研究[J].绝缘材料,2007,40(1):29–31.]
- [5] Wang Gang,Tan Yu,He Dongqing,et al.Synthesis and characterization of phosphorous-containg epoxy resin curing agent and flame retarding performance of epoxy resin composite material[J].Journal of Functional Materials,2016,47(7):7135–7139.[王刚,唐禹,何冬青,朱思巧,梁兵.含磷环氧树脂固化剂的合成表征与环氧树脂复合材料阻燃性能的研究[J].功能材料,2016,47(7):7135–7139.]
- [6] Min Y,Li P,Yin X,et al.Synthesis and characterization of an novel flame retardant based on phosphaphenanthrene for epoxy resin[J].Polymer Bulletin,2016,74(1):1–10.
- [7] Tan Gaohua.Three phenyl phosphine and its application[J].Chemical Industry Times,1994(3):7–12.[谭国华,三苯基膦及其应用[J].三苯基膦及其应用[J].化工时刊,1994(3):7–12.]
- [8] Yang Y,Luo H,Cao X,Kong W.Preparation and characterization of a water resistance flame retardant and its enhancement on charring-forming for polycarbonate[J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2017,129(2):809–820.
- [9] Liu Y L,Wu C S,Hsu K Yet al.Flame-retardant epoxy resins from o-cresol novolac epoxy cured with a phosphorus-containing aralkyl novolac[J].Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry,2002,40(14):2329–2339.
- [10] Wu C S,Ying L L,Chiu Y S.Epoxy resins possessing flame retardant elements from silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents[J].Polymer,2002,43(15):4277–4284.
- [11] Zhang L,Wang Y,Liu Q.Synergistic effects between silicon-containing flame retardant and DOPO on flame retardancy of epoxy resins[J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2015,123(2):1343–1350.
- [12] Wang J,Qian L.Synergistic flame-retardant behavior and mechanisms of aluminum poly-hexamethylenephosphinate and phosphaphhenanthrene in epoxy resin[J].Polymer Degradation and Stability,2016,130:173–181.
- [13] Zhao G,Pan Z,Lu C et al.Halogen-free intumescent flame retardant acrylonitrile-butadiene-styrene/poly(ethylene terephthalate) blends[J].Journal of Applied Polymer Science,2010,118(3):1589–1597.
- [14] Jeng R J,Shau S M,Lin J J.Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components[J].European Polymer Journal,2002,38(4):683–693.
- [15] Gao L P,Wang D Y,Wang Y Z,et al.A flame-retardant epoxy resin based on a reactive phosphorus-containing monomer of DODPP and its thermal and flame-retardant properties[J].Polymer Degradation and Stability,2008,93(7):1308–1315.

(编辑 黄小川)

引用格式: Luo Hang,Cai Xufu.Synthesis and characterization of nitro-containing flame retardant and its application in epoxy resins[J].Advanced Engineering Sciences,2018,50(4):201–207.[罗航,蔡绪福.含硝基阻燃剂的合成及其在环氧树脂中的应用[J].工程科学与技术,2018,50(4):201–207.]