

火安全环氧树脂材料的制备及其阻燃性能研究

汪婷, 何磊, 冯金凤, 满珊佑, 卜发洋, 钟柳, 陈明军*

西华大学理学院, 成都 610039

摘要: 针对“十四五”规划对高等教育人才培养的需求, 为促进学生全面发展, 加强交叉类学科的推广, 改善传统教学实验中直观性、交叉性、创新性和实践性不足的问题, 设计了制备安全环保材料的新创类综合实验。首先, 利用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)结构中P—H键的反应活性, 与二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)分子发生加成反应, 合成阻燃剂(BMP)。最后, 通过熔融共混法将阻燃剂BMP均匀分散到环氧树脂固化物中, 制得阻燃环氧树脂。该综合实验不仅将基础知识与科学前沿相结合, 而且将合成实验与应用实践相结合, 培养学生发现并解决问题的能力、学习新事物的能力、理论联系实际的能力。

关键词: 合成; 环氧树脂; 阻燃; 学科交叉类实验

中图分类号: G64; O6

Preparation and Flame Retardancy of Epoxy Resin as a Fire Safety Material

Ting Wang, Lei He, Jinfeng Feng, Shanyou Man, Fayang Bu, Liu Zhong, Mingjun Chen *

School of Science, Xihua University, Chengdu 610039, China.

Abstract: A new and comprehensive experiment for the preparation of safety and environmental protection materials was designed to meet the demand of the 14th Five-Year Plan (2021–2025) to train talents in higher education, promote the all-round development of students, strengthen the promotion of interdisciplinary subjects, and overcome the shortcomings of intuition, intersectionality, practice and innovation in traditional teaching experiments. A flame retardant (BMP) was synthesized, based on the reactivity of the P—H bond in the 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) structure by addition reaction with diphenylmethane bismaleimide (BMI). Thereafter, according to the principle of epoxy ring-opening and polymerization reactions, epoxy resin could be cured using a hardener. Additionally, the flame retardant epoxy resin was prepared by uniformly dispersing BMP into an epoxy resin before curing, using the melt blending method. The experiment not only combines basic knowledge with that on the scientific frontier but also links synthetic experimentation with practical application to cultivate the ability of students to find and solve problems, acquire new knowledge, and integrate theory with practice.

Key Words: Synthesis; Epoxy resin; Flame retardant; Interdisciplinary experiments

1 引言

实验教学在化学学科创新创业人才培养中起着关键性作用, 对学生创新能力和科学素养的提升至关重要^[1]。然而综合化学实验作为实验课程体系中的重要一环, 却存在直观性、创新性、交叉性和

收稿: 2021-11-22; 录用: 2021-12-07; 网络发表: 2022-04-01

*通讯作者, Email: cmjchem@126.com

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(21975208); 四川省杰出青年科技人才项目(2020JDJQ0062)

实践性不足的问题。根据“十四五”规划对高等教育人才培养要求以及建设高质量教育体系的战略，化学教指委提倡开设学科交叉类实验，如将安全环保和实践性与化学实验相结合。因此，本团队将科学前沿与实验教学相融合，通过创新教育实现教育创新，将高分子材料制备实验与有机合成实验相结合，促进有机化学的基础理论知识和实验技能与高分子材料制备和测试实验的知识关联^[2]，打破学科界限，使实验课程达到高阶性、创新性和挑战度的“金课”要求，同时提高学生的学习能力、实践能力和创新能力，推进素质教育与创新人才培养持续向前发展。

作为电器材料中不可或缺的电路板基材——环氧树脂，其易燃性是导致电器火灾的主要因素之一^[3,4]。根据GB 4677.23-88要求，电路板阻燃标准必须通过垂直燃烧测试(UL-94 VB) V-0级，同时根据电路板的技术要求，其玻璃化转变温度(T_g)必须高于130 °C。商业上常采用四溴双酚A型环氧树脂为阻燃原料实现电路板阻燃，但世界卫生组织国际癌症研究机构于2017年10月27日将四溴双酚A列为2A类致癌物质^[5]。基于环保及安全问题的考虑，含卤阻燃剂在高分子材料中的应用受到了极大的限制。

含磷阻燃剂因其高阻燃效率、低烟、低毒的优势正逐渐替代卤系阻燃剂^[6]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种阻燃效果优异且低毒环保的阻燃单体，但是其单一使用效果不佳^[7,8]，常以DOPO衍生物形式应用到材料中，提高材料的阻燃性能。根据文献调研，大多数DOPO衍生物均存在降低材料 T_g 的问题^[9-11]。近年来，Zhang等人^[12]把具有酰亚胺基团的刚性结构引入到改性的DOPO环氧树脂固化物中，能够保持良好阻燃性能的同时，维持材料的玻璃化转变温度。受此启发，本团队设计利用DOPO中P-H键的反应活性，通过亲核加成将其引入到具有刚性酰亚胺结构的二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)分子中，合成一种新型阻燃剂分子，简称BMP。利用4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)与环氧基开环、聚合反应原理，通过熔融浇筑法制备阻燃环氧树脂，并测试其阻燃性能。

为了把新的科研成果引入到大学基础教学实验中，本团队设计了“消防安全环氧树脂材料的制备及其阻燃性能研究”的新创类综合实验。在实验操作过程中，本团队以有机化学和仪器分析实验操作为基础，增加了两项材料的阻燃性能测试，在巩固学生基础实验操作的同时，扩大了学生的知识广度。在实验原料及设备上，本团队采用价廉易得的工业纯试剂作为主要原料，实验所需的玻璃仪器、傅里叶红外光谱仪、核磁共振波谱仪、差示扫描量热仪均为有机化学和高分子化学实验中常用的仪器设备，阻燃性能测试所需的氧指数测定仪和水平垂直燃烧测定仪均为易维护的低值设备，提高了实验的可推广性和可行性。在实验教学上，将合成实验与应用实验巧妙结合，实现了小分子有机合成与高分子材料制备的知识衔接，既培养了学生查阅文献、标准等资料的能力，提出问题和解决问题的能力，设计和优化实验方案的能力，知识输出等综合能力及创新能力，又有助于提高学生的科学精神和团队精神。

2 实验部分

2.1 实验目的

- (1) 了解GB/T 4677.4-1984《印制板阻燃性能测试方法》关于电路板阻燃性能指标要求。
- (2) 掌握 α,β -不饱和醛酮1,4-亲核加成反应机理。
- (3) 掌握添加型阻燃环氧树脂的制备原理和方法。
- (4) 掌握热重分析仪、极限氧指数仪、水平垂直燃烧仪以及差式扫描量热仪的原理及操作。

2.2 实验原理

2.2.1 阻燃剂合成原理

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物发生烯醇-酮式互变，磷原子上裸露的孤对电子进攻二苯甲烷双马来酰亚胺的双键，发生 α,β -不饱和醛酮1,4-亲核加成，电子转移，形成最终加成产物。亲核加成反应原理如图1所示。

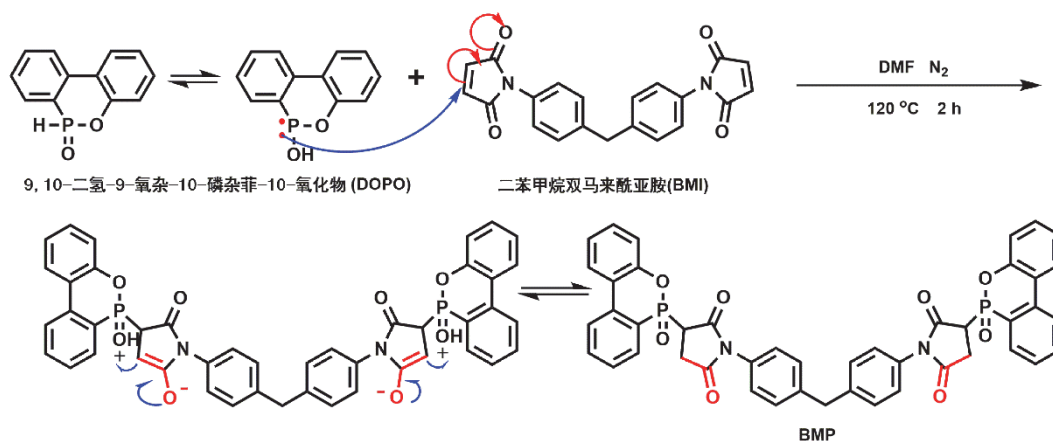


图1 DOPO与BMI亲核加成反应原理

2.2.2 环氧树脂制备原理

环氧基中由于氧原子电负性大, 吸电子能力强, 因此电子云分布不均匀, 环氧基具有很高的反应活性。碱性开环时, 所用亲核试剂活泼, 亲核能力强, 环氧化合物不带电荷, C—O键的断裂与亲核试剂和环碳原子之间键的形成几乎同时进行, 这是一个S_N2反应。以多元伯胺与环氧树脂的固化反应为例, 伯胺的活泼氢首先与环氧基上的碳原子发生亲核反应, 生成仲胺, 再进一步与环氧基反应生成叔胺, 最后形成具有三维交联网络结构的高分子产物。聚合反应原理如图2所示。

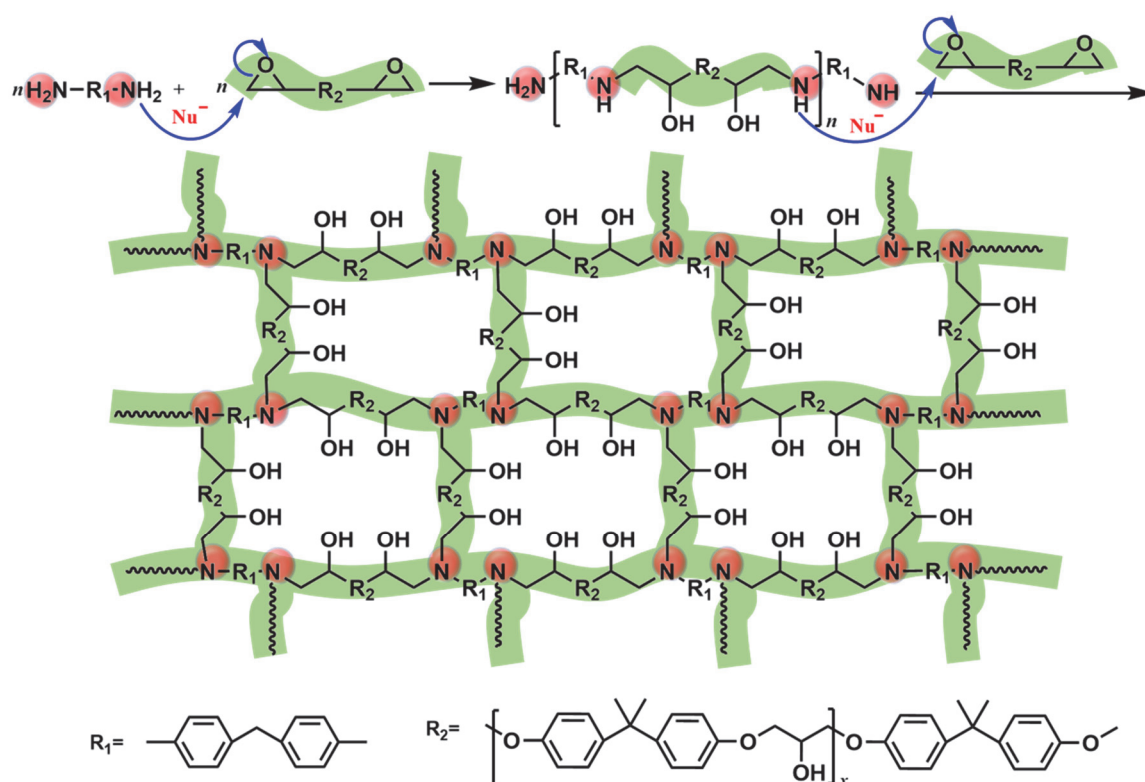


图2 环氧树脂碱性开环与交联反应原理

2.3 实验试剂

实验中所需药品如表1所示。

表1 实验试剂

实验试剂	纯度	生产商
二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)	工业纯	泰坦科技股份有限公司
9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)	工业纯	泰坦科技股份有限公司
4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)	工业纯	泰坦科技股份有限公司
<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	分析纯	泰坦科技股份有限公司
双酚A缩水甘油醚(DGEBA)	工业纯	南通星辰合成材料有限公司
乙酸乙酯	分析纯	科龙试剂有限公司
石油醚	分析纯	科龙试剂有限公司
去离子水	18.25 MΩ·cm	自制

2.4 仪器和表征方法

2.4.1 实验仪器

实验中所用仪器和设备如表2所示。

表2 实验仪器

实验仪器和设备	型号	生产商
电子天平(0.01 g)	YB5002-E	上海力能电子仪器有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101s	成都康宁科技有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9140A	成都康宁科技有限公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet iS10	美国赛默飞公司
核磁共振波谱仪	AVANCE NEO 400	德国Bruker布鲁克仪器设备有限公司
氧指数测定仪	JF-3型	南京江宁分析仪器有限公司
水平垂直燃烧测定仪	CZF-3型	南京江宁分析仪器有限公司
差示扫描量热仪	DSC-25	美国TA仪器

2.4.2 表征方法

(1) 薄层色谱分析。

薄层色谱法(Thin-Layer Chromatography, TLC)是一种吸附薄层色谱分离法,它利用各成分对同一吸附剂吸附能力不同,使在移动相(溶剂)流过固定相(吸附剂)的过程中,连续地产生吸附、解吸附、再吸附、再解吸附,从而达到各成分互相分离的目的。本实验中以BMI的乙酸乙酯溶液作原料点,反应液为样品点,用乙酸乙酯与石油醚体积比5:1作展开剂来监测反应进程,在紫外灯下观察原料点消失且新产物点出现来确定反应终点。

(2) 傅里叶变换红外光谱。

采用Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)表征产物的特征吸收峰。以纯KBr作为背景,采用溴化钾压片法,按照样品与KBr质量比约1:100研磨均匀后加入模具中,在压片机上(压力12 MPa)压成透明薄片,然后进行透射测试。

(3) 核磁共振波谱。

采用Bruker AVANCE NEO 400核磁共振波谱仪(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)表征阻燃剂

的化学结构。用DMSO- d_6 作溶剂，以四甲基硅烷(TMS)做内标测定阻燃剂的 ^1H NMR，以85%磷酸做外标测定阻燃剂的 ^{31}P NMR。

(4) 垂直燃烧测试。

垂直燃烧测试(UL-94)是判定材料火蔓延情况的有效手段。采用CZF-3型垂直燃烧测定仪，按照GB/T 2408-2008标准进行测试，样条尺寸为 $(125.0 \pm 5.0) \text{ mm} \times (13.0 \pm 0.5) \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。使用液化石油气作为燃气，调节燃气和空气比例，使火焰呈蓝色。测试时垂直夹住试样一端，用本生灯(焰高 $10.0 \pm 1.0 \text{ mm}$)对试样下端施加火焰10 s，火焰中心置于样品下边沿中点处，移开火焰后记录样品有焰燃烧时间。连续点火两次，记录两次有焰燃烧时间 t_1 和 t_2 。根据表3给出的阻燃等级判据进行评判。

(5) 极限氧指数测试。

极限氧指数(Limited Oxygen Index, LOI)是指在规定测试条件下，在氮、氧混合气流中，测定恰好维持试样燃烧规定时间或距离所需的最低氧气浓度(%)。极限氧指数被认为是用来评判材料在空气中燃烧难易程度的指数，极限氧指数值越高，材料越难被点燃，阻燃性能越好。本实验采用JF-3型氧指数测定仪，按照GB/T 2406.2-2009的标准测试极限氧指数。样条尺寸为 $130.0 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。

(6) 玻璃化转变温度测试。

本实验采用DSC-25型差示扫描量热仪(Dynamic Stability Control, DSC)，按照GB/T 19466.2-2004的标准，将3-5 mg的样品放入仪器中，在氮气氛围下设置温度从40 $^{\circ}\text{C}$ 以5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度上升到220 $^{\circ}\text{C}$ ，循环测试两次，从而测得 T_g 。

表3 UL-94垂直燃烧测试等级要求

试样燃烧行为	级别		
	V-0	V-1	V-2
单个试样 $t_1 + t_2$	$\leq 10 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$
每组5个试样的 $t_1 + t_2$	$\leq 50 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$
每个试样是否有焰燃烧蔓延到夹具	否	否	否
每个试样滴落的微粒是否引燃脱脂棉	否	否	是

2.5 实验步骤

2.5.1 BMP阻燃剂的合成及表征

用电子天平称取4.54 g (0.013 mol) BMI和5.46 g (0.026 mol) DOPO于250 mL三颈烧瓶中，并用量筒量取100 mL DMF溶液加入三颈烧瓶，搭建回流反应装置，在反应开始前须通入氮气10 min，避免DOPO中高活性的磷氢键被氧化而使反应无法进行。维持氮气氛围，打开冷凝水，开启磁力搅拌器，开启加热并记录温度计温度，当烧瓶内反应液温度升至120 $^{\circ}\text{C}$ 时停止升温，保温反应2 h。

按照乙酸乙酯与石油醚体积比5 : 1配制展开剂，将少量BMI固体溶于乙酸乙酯作为原料与反应液进行点板对照，每隔30 min进行一次TLC监测，跟踪反应进程。当反应液中原料点消失，且出现新点后，继续反应30 min结束反应，总时长约2 h。反应结束后，一边搅拌一边将反应液倒入装有400 mL去离子水的烧杯中，静置10 min，待产物全部析出后，抽滤分离、去离子水水洗。将滤饼置于鼓风干燥箱中于120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2 h，得到目标产物，阻燃剂BMP，产率约85%。最后，采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)和核磁共振波谱仪(NMR)对产物进行结构表征。

2.5.2 环氧树脂固化物的制备与阻燃性能测试

采用熔融浇筑法制备阻燃环氧树脂固化物。将计算量(质量比DGEBA : DDM : BMP = 72 : 18 : 10)的阻燃剂BMP和固化剂DDM加入预热的环氧树脂(DGEBA)中，于90 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌30 min，将分散均匀的熔融液倒入预热好的模具中，贴膜压平，放入鼓风干燥箱中于100 $^{\circ}\text{C}$ 和150 $^{\circ}\text{C}$ 下分别固化2 h。取出样条并打磨平整，对样条进行UL-94、LOI和DSC性能测试。通过相同的DGEBA和DDM质量比和环氧树脂制备步骤得到未添加BMP的环氧树脂固化物。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

3.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

图3为原料BMI和DOPO及产物BMP的傅里叶变换红外光谱图。从图中可以看出, 原料BMI结构中不饱和C—H的特征吸收峰出现在 3105 cm^{-1} , 而 2921 、 1707 及 1513 cm^{-1} 则分别为饱和C—H、C=O和苯环骨架振动的特征吸收峰^[13]。原料DOPO结构中苯基的特征吸收峰出现在 3060 和 1586 cm^{-1} 处, P—H和P=O的特征吸收峰分别出现在 2435 和 1236 cm^{-1} 处^[14]。由BMP红外图谱可知, 3105 cm^{-1} 处BMI的不饱和C—H特征峰和 2435 cm^{-1} 处DOPO的P—H特征峰消失, 且产物中饱和C—H (2922 cm^{-1})、苯基(3067 、 1512 cm^{-1})、C=O (1714 cm^{-1})、P=O (1239 cm^{-1})特征峰的出现, 证实了加成反应成功进行。

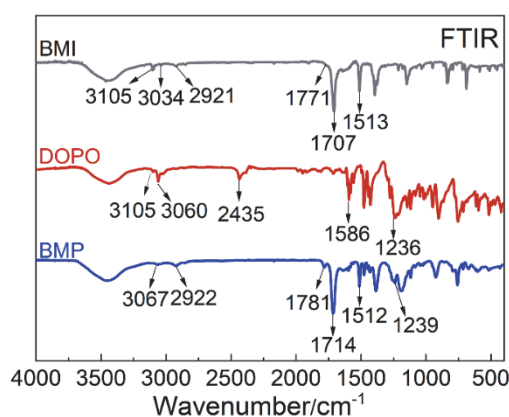


图3 BMI、DOPO、BMP的红外光谱图

3.1.2 核磁共振波谱分析

采用核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)和磷谱($^{31}\text{P NMR}$)表征阻燃剂BMP化学结构。BMP的核磁共振氢谱如图4(a)所示, 其中 6.88 – 8.72 范围的信号归属于BMP苯环骨架上的氢; 3.1 – 3.5 归属于与苯相连的 CH_2 氢; 3.49 和 4.00 左右的信号分别归属于酰亚胺环上饱和 CH_2 和 CH 。这表明BMI和DOPO之间已成功发生加成反应。此外, 与苯相连的 CH_2 的氢(峰a)、酰亚胺环中的 CH_2 氢(峰b)、酰亚胺环中的 CH 氢(峰c)以及苯环骨架上的氢(峰d-m)积分面积比约为 $1:2:1:12$, 非常接近BMP结构理论氢原子数量之比。图4(b)仅出现位于 29.54 处的单一磷共振信号, 说明化合物BMP中只有一种化学环境的磷。综上所述, 阻燃剂BMP成功合成。

3.2 阻燃性能

采用LOI和UL-94测试环氧树脂固化物的阻燃性能, 其测试数据如表4所示。未阻燃环氧树脂(Neat EP)的LOI值为 26.5% , 但它在进行垂直燃烧测试时仍然极易被点燃, 且离开点火器后, 材料持续燃烧至夹具, 根据UL-94测试标准判定为无级(NR)。当添加 10% (w)的阻燃剂BMP后, 环氧树脂的LOI值提高到 35.0% , 达到难燃材料对LOI的要求。此外, 在垂直燃烧测试中, 两次点火, 离火后均在 5 s 内熄灭, 达到UL-94最高阻燃等级V-0。这一阻燃指标达到印制电路板中垂直燃烧的等级要求。

3.3 玻璃化转变温度

T_g 是指非晶态聚合物由玻璃态转变为橡胶态时所对应的温度, 也是塑料类材料使用的最高温度, 即 T_g 越高, 材料允许使用的上限温度越高。采用DSC测试环氧树脂固化物的 T_g , 其测试数据如图5所示。Neat EP的 T_g 为 $139.5\text{ }^\circ\text{C}$, 当添加 10% (w)的阻燃剂BMP后, 环氧树脂的 T_g 为 $142.1\text{ }^\circ\text{C}$, 上升了 $2.6\text{ }^\circ\text{C}$, 即阻燃剂BMP对环氧树脂材料的 T_g 影响较小。因此, 本文成功实现高效阻燃环氧树脂的同时维持其 T_g 的目的。

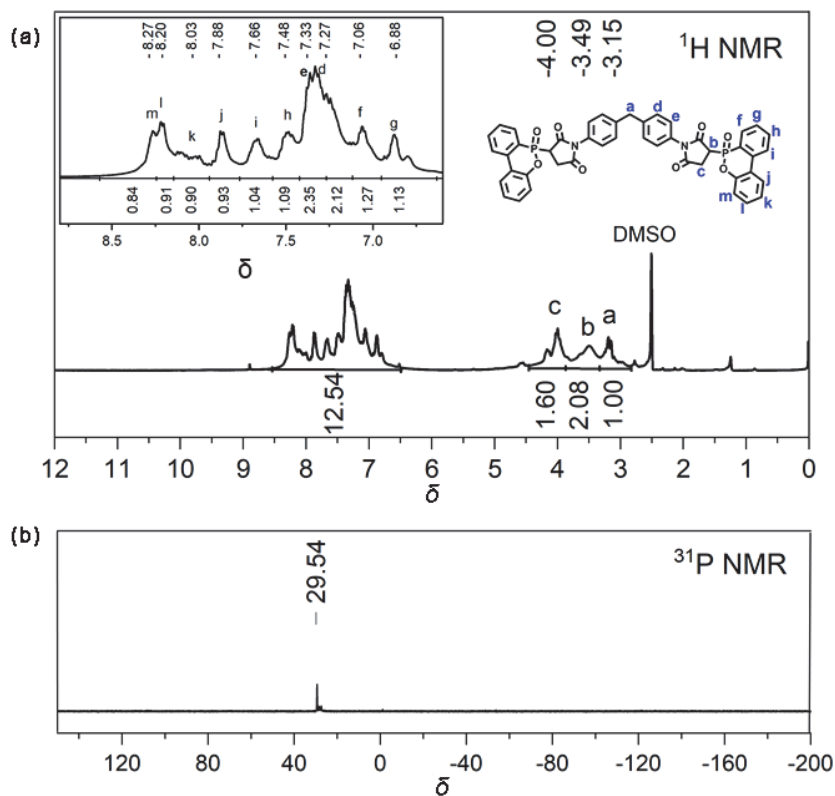


图4 BMP核磁共振波谱图

(a) ^1H NMR; (b) ^{31}P NMR

表4 环氧树脂固化物的LOI和UL-94测试结果

Sample	LOI/%	UL-94 (3.2 mm)		
		$(t_1 + t_2)/\text{s}$	UL-94	Dripping
Neat EP	26.5 ± 0.5	102.5	NR*	NO
EP/BMP _{10%}	35.0 ± 0.5	7.9	V-0	NO

*NR表示无级

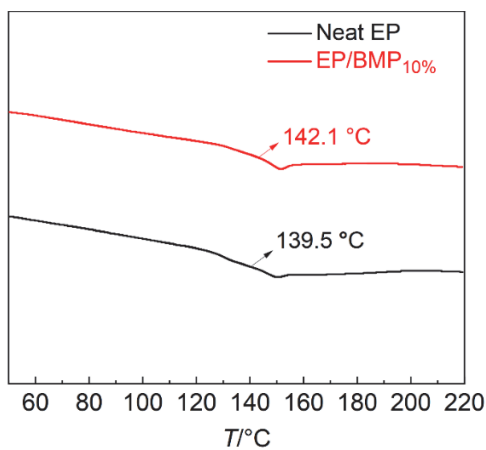


图5 Neat EP、EP/BMP_{10%}的DSC测试图

4 结语

在本实验中,通过设计将具有刚性结构的BMI与阻燃剂DOPO相结合,合成了一种新型磷系阻燃剂BMP并进行结构表征。利用所合成的BMP成功制备了一种无卤阻燃环氧树脂材料,显著提升材料阻燃性能的同时维持较高的 T_g 。在教学设计上,本实验可设置为16个学时的综合性实验,同时可将其分为两个部分展开。第一部分为阻燃剂分子BMP的合成与结构表征(8学时);第二部分为阻燃环氧固化物的制备和阻燃性能测试(8学时)。在教学实施中,将烯醇-酮式互变异构和 α,β -不饱和醛酮1,4-加成反应原理,拓展到腈氢化反应中,提出原子利用率100%的实际案例。本实验展现出了直观性、创新性、交叉性和实践性,有助于培养学生提出问题和解决问题的能力,以及增强学生的创新能力、团队精神、环保和防火意识。

参 考 文 献

- [1] 王舒娴, 张胜寒, 李幸佳, 赵蓓, 李娜. 大学化学, **2020**, 35 (4), 125.
- [2] 颜静, 耿旺昌, 姚东东, 闫毅. 大学化学, **2020**, 35 (7), 104.
- [3] Li, Q.; Li, Y.; Chen, Y.; Wu, Q.; Wang, S. *Materials* **2021**, 14, 2205.
- [4] Tian, Y.; Wang, Q.; Shen, L.; Cui, Z.; Kou, L.; Cheng, J.; Zhang, J. *Chem. Eng. J.* **2020**, 383, 123124.
- [5] Guyton, K. Z.; Rusyn, I.; Chiu, W. A.; Corpet, D. E.; Van Den Berg, M.; Ross, M. K.; Christiani, D. C.; Beland, F. A.; Smith, M. T. *Carcinogenesis* **2018**, 39, 614.
- [6] Huo, S.; Song, P.; Yu, B.; Ran, S.; Chevali, V. S.; Liu, L.; Fang, Z.; Wang, H. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, 114, 101366.
- [7] Wang, Q. Z.; Liu, C.; Xu, Y. J.; Liu, Y.; Zhu, P.; Wang, Y. Z. *Polymer* **2021**, 226, 123761.
- [8] Ma, S.; Xiao, Y.; Zhou, F.; Scharrel, B.; Chan, Y. Y.; Korobeinichev, O. P.; Trubachev, S. A.; Hu, W.; Ma, C.; Hu, Y. *Polym. Degrad. Stabil.* **2020**, 177, 109160.
- [9] Shi, Y. Q.; Fu, T.; Xu, Y. J.; Li, D. F.; Wang, X. L.; Wang, Y. Z. *Chem. Eng. J.* **2018**, 354, 208.
- [10] Jin, S.; Qian, L.; Qiu, Y.; Chen, Y.; Xin, F. *Polym. Degrad. Stabil.* **2019**, 166, 344.
- [11] Chen, R.; Luo, Z.; Yu, X. J.; Tang, H.; Zhou, Y.; Zhou, H. *Carbohydr. Polym.* **2020**, 245, 116530.
- [12] Zhang, Q.; Wang, J.; Yang, S.; Cheng, J.; Ding, G.; Huo, S. *Compos. Part. B-Eng.* **2019**, 177, 107380.
- [13] Shibata, M.; Hashimoto, Y. *Eur. Polym. J.* **2017**, 93, 561.
- [14] Ma, S.; Xiao, Y.; Zhou, F.; Scharrel, B.; Chan, Y. Y.; Korobeinichev, O. P.; Trubachev, S. A.; Hu, W.; Ma, C.; Hu, Y. *Polym. Degrad. Stabil.* **2020**, 177, 109160.