

无卤阻燃不饱和聚酯浸渍树脂的研究

周展¹, 王健¹, 龚桂胜², 李雪³, 宋桂霞⁴, 刘杰军⁴, 吕雨农¹

(1. 湖南电气职业技术学院, 湖南 湘潭 411101; 2. 桂林电器科学研究院有限公司, 广西 桂林 541004; 3. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083; 4. 湘电集团有限公司, 湖南 湘潭 411101)

摘要:将无卤阻燃剂DOPO引入到不饱和聚酯中制备得到无卤阻燃不饱和聚酯绝缘浸渍树脂,并通过红外光谱、热重测试及阻燃性能实验分析加入阻燃剂对树脂各项性能的影响。结果表明:采用MTHPA作为载体,将DOPO先与甲基四氢苯酐(MTHPA)反应,再与顺丁烯二酸酐(MA)发生加成反应,可以提高DOPO的加成转化率,树脂均匀,固化后透明,阻燃性好,阻燃等级达到UL94 V0级;随着磷含量的提高,树脂的热稳定性下降,磷含量控制在2.7%左右较为合适;当不饱和酸与饱和酸的摩尔比为1:1至1.5:1,同时采用复配引发阻聚体系时,树脂具有较好的反应活性和存放稳定性。

关键词:磷系阻燃剂;DOPO;不饱和聚酯;浸渍树脂

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2023.11.004

Study on halogen-free flame retardant unsaturated polyester impregnating resin

ZHOU Zhan¹, WANG Jian¹, GONG Guisheng², LI Xue³, SONG Guixia⁴, LIU Jiejun⁴, LÜ Yunong¹

(1. Hunan Electrical College of Technology, Xiangtan 411101, China; 2. Guilin Electrical Equipment Scientific Research Institute Co., Ltd., Guilin 541004, China; 3. Institute for Advanced Materials and Technology University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 4. Xiangtan Electrical Manufacturing Group, Xiangtan 411101, China)

Abstract: A halogen-free flame retardant unsaturated polyester insulating impregnating resin was prepared by introducing DOPO into unsaturated polyester. The effect of adding flame retardant on the properties of the resin were analyzed by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and flame retardancy experiment. The results show that the addition conversion rate of DOPO can be improved by using methyl tetrahydrophthalic anhydride (MTHPA) as the carrier to react with DOPO first and then with maleic anhydride (MA). The prepared resin is uniform, transparent after curing, and has good flame retardance, which can reach UL94 V0 level. With the increase of phosphorus content, the thermal stability of resin decreases, and the optimal phosphorus content is about 2.7%. When the molar ratio of unsaturated acid to saturated acid is 1:1 to 1.5:1 and using the compound initiation polymerization system, the resin has good reactivity and storage stability.

Key words: phosphorus flame retardant; DOPO; unsaturated polyester; impregnating resin

0 引言

在现有的浸渍树脂体系中,不饱和聚酯树脂(UPR)与环氧树脂具有原料易得、价格相对低廉、制备工艺简单等特点,市场占有率在80%以上。其中UPR是由不饱和二元酸酐、饱和二元酸酐、二元醇经过高温脱水缩聚反应制得,是热固性树脂中重要的一类,因其具有良好的工艺性能、力学性能及电

气性能等优点,被广泛应用于船舶、高铁、汽车、电气电子及国防工业等制造领域^[1-3]。然而,和绝大多数的聚合物一样,UPR属于热敏性树脂,氧指数在19%左右,具有可燃性和易燃性,燃烧时会产生烟尘和有毒气体,从而造成人员伤亡和经济损失。为了使UPR具备阻燃性能,扩大其应用领域,一般需要对其进行改性,提高氧指数,达到阻燃目的^[4-6]。阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)属于磷系阻燃剂的一种,其分子结构中的磷带有活泼氢,可以与不饱和化合物进行加成,进而可以改善聚合物的阻燃性能和热稳定性^[7-8]。阻

基金项目:湖南省自然科学基金-省市联合基金项目(CG-2022JJ50110);湖南电气职业技术学院自然科学基金项目(2023ZK01)。

燃作用中,主要以气相阻燃机理为主,燃烧分解过程中不会产生有毒气体,添加少量的DOPO就能达到明显的阻燃效果^[9-10],在提高聚合物阻燃性能方面具有重要的研究意义。

黄君仪^[11]将DOPO和富马酸或衣康酸(ITA)加成反应后,先合成具有双羧基的DOPO衍生物DOPOMA和[(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)单体,再将此单体引入UPR中,使UPR具有良好的阻燃效果。此工艺制备单体需要洗涤、烘干等工艺步骤,制备工艺复杂,提高了制造成本,尤其废水的排放不符合环保要求,限制了其工业化应用。张臣^[12]采用DOPO与ITA反应,经过洗涤、干燥、重结晶等工序,生成含磷二元酸,将此含磷二元酸代替不饱和聚酯中的二元酸,制备阻燃不饱和聚酯。从此工艺特点可以看出,该工序繁复、成本较高,而且洗涤的溶剂需要无害化处理,环保压力大,制约了其工业化应用。

本文采用分步加料的工艺,将顺酐与DOPO先反应,再向体系中加入其余材料,由于P-H与顺酐的双键加成为放热反应,且放热剧烈,故采用分批加入DOPO的方式,通过逐步反应使得反应放热平稳,同时减少材料间的竞争反应,可以保证DOPO与顺酐的加成反应转化率高,降低制造成本。

1 实验

1.1 主要原材料

阻燃剂DOPO、三羟甲基丙烷(TMP),工业品,江阴市涵丰科技有限公司;顺丁烯二酸酐(MA),工业品,国药集团化学试剂有限公司;新戊二醇(NPG),工业品,上海德诺化工有限公司;己二酸(AA)、乙二醇(EG)、丙二醇(PG)、四氢苯酐(THPA)、甲基四氢苯酐(MTHPA)、过氧化二异丙苯(DCP),工业品,上海化学试剂有限公司;邻苯二甲酸酐(PA)、间苯二甲酸(PIA),工业品,天津市化学试剂有限公司;苯乙烯(ST),工业品,天津市福晨化学试剂厂;对叔丁基邻苯二酚(TBC),工业品,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;对苯二酚(HQ),化学纯,天津市化学试剂有限公司。

1.2 树脂的合成

将DOPO及MTHPA按一定比例投入三口瓶中,升温至120℃搅拌至材料完全融化后,降温至80℃,将一定量的MA分多次加入体系,控制每次加料后放热温度不超过120℃,待MA加毕且反应不再有明显放热、在120℃保温0.5 h后,再次升温至150℃并保温4 h。将一定比例的NPG、TMP加入体

系,在温度为200~210℃进行保温反应,直至树脂酸值 ≤ 25 mgKOH/g,以此作为反应结束标志。反应结束后抽真空保持30 min,然后降温至175℃加入HQ溶解30 min,继续降温至110℃加入ST稀释制得UPR-1。采用MTHPA作为载体,将DOPO先与MTHPA反应,再与MA加成反应,此时MTHPA可以起到降温的作用,控制DOPO与MA加成的放热作用,而且并不会存在竞争、酯化等副反应,可以提高DOPO的加成转化率。

1.3 树脂固化工艺

取一定量的DCP及TBC加入UPR-1中,充分混合,制得预聚物,然后将其缓慢注入预定模具中,按120℃/1 h+150℃/4 h的固化工艺进行固化,固化完成后冷却至室温,脱模取料,得到无卤阻燃不饱和聚酯树脂的固化试样。

1.4 测试方法

红外光谱:使用日本岛津公司的FTIR 8400S型红外光谱仪进行测试,固化树脂采用溴化钾压片法制样,液体树脂采用液膜法制样,波数为400~4 000 cm^{-1} ;差示扫描量热分析:使用德国NETZSCH公司的DSC200F3型差示扫描量热仪进行测试, N_2 氛围,从室温升至250℃,升温速率为5℃/min,记录吸/放热曲线;热失重分析:按照JB/T 1544—2015^[13]相关要求使用德国NETZSCH公司的TG209F3型热失重仪进行测试, N_2 氛围,从室温升到700℃,升温速率为10℃/min;极限氧指数(LOI):按照GB/T 2406.2—2009^[14]的试验方法进行测试;阻燃性能:按照ANSI/UL 94-2013^[15]的相关要求进行测试,试样厚度为3 mm。

2 结果与讨论

2.1 不同磷含量阻燃剂的阻燃效果

在合成UPR-1的过程中,制备了不同磷含量的不饱和聚酯,分别记为UPR-1P0、UPR-1P1、UPR-1P2、UPR-1P3、UPR-1P4,固化后测试其氧指数及阻燃性能,结果如表1所示。

表1 不同磷含量不饱和聚酯的阻燃性能

Tab.1 Flame retardant property of unsaturated polyesters with different phosphorus content

树脂编号	磷含量/%	LOI	阻燃性
UPR-1P0	0	19	—
UPR-1P1	1.80	25	V2
UPR-1P2	2.20	30	V1
UPR-1P3	2.73	36	V0
UPR-1P4	3.12	39	V0

从表1可看出,随着磷含量的增加,树脂的阻燃性能逐步提高,在磷含量达到2.73%时,阻燃性能达到UL94 V0级;而继续提高磷含量,树脂合成后期颜色会有些许不透明,呈乳白色,这是由于DOPO与MA的加成转化率降低,导致DOPO未完全反应的缘故;同时,也会导致不饱和酸含量降低,树脂反应活性降低。

2.2 不同反应温度对树脂性能的影响

不饱和聚酯的生成反应是以醇和酸脱水缩聚为主反应,是可逆平衡的逐步反应^[16]。此外还存在环化反应及官能基之间的反应,反应方向取决于单体结构、温度及浓度。

在合成UPR-1的过程中,对于DOPO与MA的反应,影响因素主要是温度和时间,选用低温条件则会延长反应时间,且可能使反应不完全;而选用高温条件虽可以缩短反应时间,但高温下会使得材料容易氧化而导致树脂颜色变深。对合成树脂第1步在不同温度和不同保温时间条件下的反应进行现象记录,结果如表2所示。

表2 不同反应温度和时间对UPR-1的影响

Tab.2 Effect of different temperature and time on the UPR-1

温度/℃	保温时间/h	树脂外观	固化后外观
140	6	乳白色,浑浊	半透明
140	8	淡黄色,浑浊	半透明
150	3	淡黄色,微浑	透明
150	4	淡黄色,透明	透明
160	3	棕红色,透明	棕色透明

从表2可以看出,在140℃下,即使保温时间达到8 h,DOPO仍然没有反应完全,仍有少许DOPO游离于树脂中,导致树脂浑浊,树脂固化后也不透明;在150℃保温3 h条件下,DOPO的加成反应转化率仍较低;在160℃的高温下,MTHPA发生氧化,从而使得树脂颜色变深。综合考虑,选用150℃保温4 h的条件较为合适。

2.3 红外光谱分析

取少量DOPO通过溴化钾压片法测试红外光谱;取DOPO与MA加成反应后的少量树脂,用丙酮溶解后均匀涂膜,烘干溶剂后测试红外光谱;合成完全的树脂也通过涂膜法测试红外光谱,其谱图分别如图1~3所示。

从图1~3可以看出,在DOPO谱图中2366 cm⁻¹处出现了P-H的特征吸收峰,而在第1步合成树脂及UPR-1的谱图中,P-H特征峰基本消失,说明DOPO的P-H与MA的双键发生加成反应,且基本

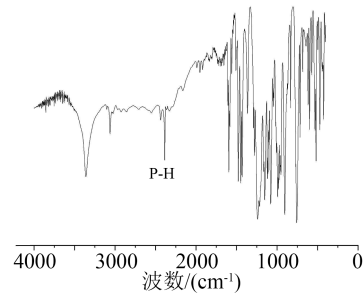


图1 DOPO的红外光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of DOPO

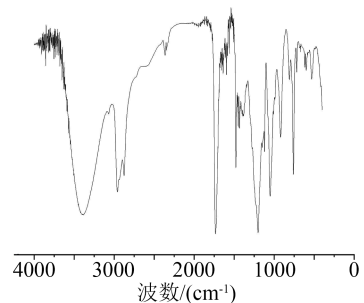


图2 第1步合成树脂的红外光谱

Fig.2 FTIR spectrum of first synthetic resin

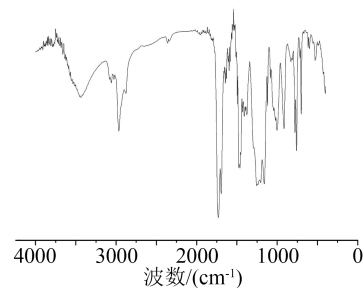


图3 UPR-1的红外谱图

Fig.3 FTIR spectrum of UPR-1

反应完全。在UPR-1谱图中1400 cm⁻¹附近(P=O)和1200 cm⁻¹附近(P-Ph)特征吸收峰的存在表明树脂内含有磷;波数为1589、1514、1456 cm⁻¹是苯环基团的特征峰,波数为1267 cm⁻¹、1169~1016 cm⁻¹是酯类特征峰,波数为1640 cm⁻¹是不饱和双键的特征吸收峰,表明UPR-1为含磷的不饱和聚酯树脂。

2.4 热失重(TG)分析

热重分析的基本原理认为材料的性能损失主要是由于材料受热后发生氧化裂解和热裂解引起的,所以材料性能损失也可用材料受热后的质量损失来表示。将材料放在热重分析天平上,记录材料质量随温度变化的损失,并绘制热重曲线,通过公式计算得到分解温度和温度指数,分解温度 A 的计算公式如式(1)所示,温度指数 T_{2g} 的计算公式如式(2)所示。

$$A = C - \frac{3}{7}(B - C) \quad (1)$$

式(1)中: B 为失重 50% 对应的温度; C 为失重 15% 对应的温度。

$$T_{2g} = (A + B)/2X \quad (2)$$

式(2)中, X 为功能系数。

将 UPR-1P0、UPR-1P1、UPR-1P2、UPR-1P3、UPR-1P4 固化后进行耐热性能测试, 热失重曲线如图 4 所示, T_5 (失重率为 5% 时对应的分解温度) 及 T_{2g} 与树脂磷含量的关系曲线如图 5 所示。

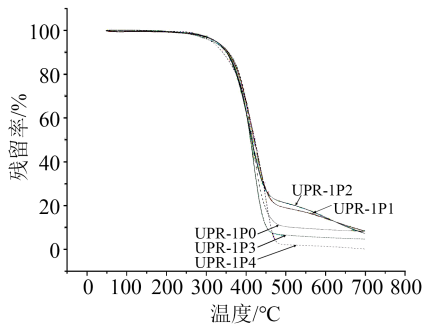


图 4 不同磷含量 UPR-1 的 TG 曲线

Fig.4 TG curves of UPR-1 with different phosphorus content

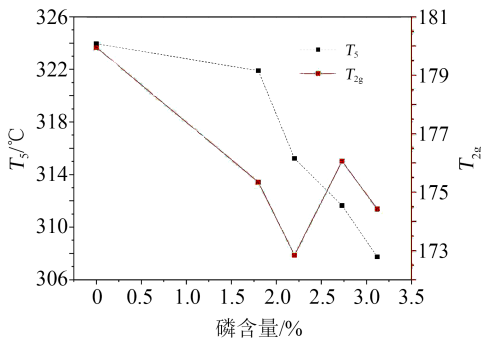


图 5 不同磷含量 UPR-1 的 T_5 和 T_{2g} 的关系曲线

Fig.5 Relationship curves of T_5 and T_{2g} of UPR-1 with different phosphorus content

从图 4 和图 5 可以看出, 随着磷含量的增加, 树脂的 T_5 逐渐降低, 表明树脂热稳定性逐渐变差。这是因为 P-C、P-O-C 的键能比 C-C 键能低, 受热时容易先分解。而通过计算得到的 T_{2g} 并没有表现线性规律, 虽然 T_5 逐渐降低, 但残留率在提高, 高温下树脂的热分解速率变慢。综合看来, 为满足材料的阻燃性能及耐热性能, 树脂的磷含量应控制在 2.7% 左右即可。

2.5 差示扫描量热分析(DSC)

DSC 一般用来分析树脂的反应活性, 放热峰尖锐、峰形窄的树脂, 其放热剧烈、反应活性高, 在峰值温度下可能会爆聚, 常温下存放稳定性较差。对于无溶剂浸渍树脂来说, 其放热峰的起始温度低一

些, 而峰形平缓, 这样的树脂在低温存放时稳定性好, 反应活性适中, 树脂固化快。

在合成 UPR-1 的过程中, 选用不饱和酸与饱和酸的摩尔比分别为 1:1、1.5:1、2:1, 3 种树脂分别为 UPR-1a、UPR-1b、UPR-1c, 采用相同引发阻聚体系, 随着不饱和酸与饱和酸摩尔比的增大, 所合成的 UPR 中双键含量相应增大。3 种树脂的 DSC 曲线如图 6 所示, 曲线的起始温度 (T_{onset})、峰值温度 (T_{peak}) 及终点温度 (T_{end}) 数据如表 3 所示。

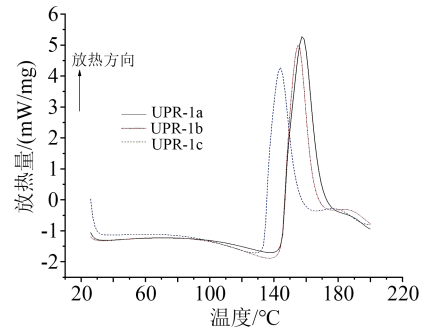


图 6 3 种树脂的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of three kinds of resins

表 3 3 种树脂的 DSC 曲线数据

Tab.3 DSC curve data of three kinds of resins

树脂编号	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$
UPR-1a	145.27	157.73	170.25
UPR-1b	144.91	155.14	165.52
UPR-1c	142.07	151.91	163.60

从图 6 和表 3 可以看出, 随着双键含量的增大, 放热峰向低温端移动, 表明树脂活性越来越高。

选用 UPR-1a 树脂, 采用两种引发阻聚体系, 一种为低温固化型, 命名为 UPR-1d, 另一种为复配型, 命名为 UPR-1e, 两种引发阻聚体系的 DSC 曲线如图 7 所示。从图 7 可以看出, UPR-1e 的放热峰相对平缓, 表明其存放稳定性优于 UPR-1d。综合来看, 在此不饱和聚酯树脂体系中, 不饱和酸与饱和酸的

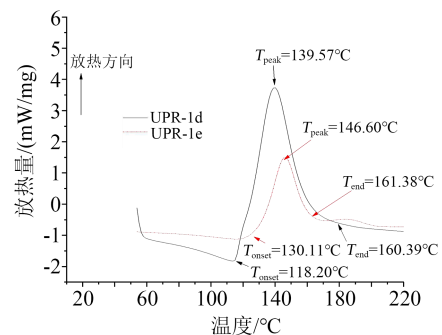


图 7 不同引发阻聚体系的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of different induced retardation system

摩尔配比为1:1至1.5:1相对合适,而采用复配引发阻聚体系,也会优于采用单一的引发剂体系和阻聚剂体系。

3 结论

(1)采用MTHPA作为载体,将DOPO先与MTHPA反应,再与MA加成反应,此时MTHPA可以起到降温的作用,容易控制DOPO与MA加成的放热作用,而且并不会存在竞争、酯化等副反应,可以使得DOPO的加成转化率高。对于DOPO与MA的反应,选用150℃保温4h的条件较为合适。

(2)FTIR测试结果表明,成功将DOPO引入到不饱和聚酯UPR-1分子链中;通过TG测试结果发现,随着磷含量的增加,树脂的热稳定性下降,尤其是 T_5 呈线性下降,为满足阻燃性和耐热性,控制磷含量在2.7%左右较为合适。

(3)对不同双键含量的树脂进行DSC测试发现,双键含量越大,树脂活性越大;而不同的引发阻聚体系也会影响树脂的反应活性,采用不饱和酸与饱和酸的摩尔比为1:1至1.5:1,同时采用复配引发阻聚体系时,树脂具有较好的反应活性和存放稳定性。

参考文献:

- [1] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [2] 祝晚华,刘琦焕,范春娟. 不饱和聚酯树脂改性研究新进展[J]. 绝缘材料,2011,44(2):34-38.
- [3] 何家贤,郭雪慧. 阻燃型不饱和聚酯树脂研究进展[J]. 广州化工, 2021,49(16):8-10.
- [4] 徐建林,王涛,康成虎,等. 阻燃剂研究与应用进展及问题思考[J]. 材料导报,2022,36(10):235-243.
- [5] 李毅,唐安斌,黄杰,等. 磷腈改性不饱和聚酯树脂的阻燃及耐热性能研究[J]. 绝缘材料,2014,47(4):33-36.
- [6] 褚夫凯,胡伟兆,宋磊,等. 阻燃不饱和聚酯复合材料研究进展[J]. 上海塑料,2022,50(2):1-12.
- [7] 冯旺龙,王定坤,金立维. DOPO双键加成物的合成与表征[J]. 化工新型材料,2022,50(10):189-192.
- [8] WANG J L, MA C, WANG P L, et al. Ultra-low phosphorus loading to achieve the superior flame retardancy of epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability,2018,149:119-128.
- [9] YANG S, HU Y F, ZHANG Q X, et al. Synthesis of a phosphorus - nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin[J]. High Performance Polymers,2019,31(2):12-17.
- [10] LIANG S Y, NEISIUS N M, GAAN S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2013,76(11):1642-1665.
- [11] 黄君仪. DOPO衍生物阻燃不饱和聚酯树脂的研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.
- [12] 张臣. 无卤阻燃不饱和聚酯的制备研究[D]. 广州:华南理工大学,2009.
- [13] 全国绝缘材料标准化委员会. 电气绝缘浸渍漆和漆布快速热老化性能试验方法—热重点斜法:JB/T 1544—2015[S]. 北京:中国标准出版社,2015.
- [14] 全国塑料标准化技术委员会. 塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分:室温试验:GB/T 2406.2—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [15] 美国保险商实验所. 设备和器械零件用塑料材料的易燃性安全性试验标准:ANSI/UL 94-2013[S]. 美国:美国国家标准学会, 2013.
- [16] 唐传林,季承钧,单书发. 绝缘材料工艺原理[M]. 北京:机械工业出版社,1993.

收稿日期:2022-08-21;修回日期:2023-02-24。

作者简介:周展(1989-),男(汉族),湖南湘潭人,讲师,主要从事高压电机绝缘及电机应用技术的研究。