



## 超支化聚磷酸酯改性环氧树脂的研究

董 杰, 陈晓婷, 李艳青, 唐旭东  
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

**摘要:** 以苯磷酰二氯(BPOD)为  $A_2$  单体, 三羟甲基丙烷(TMP)为  $B_3$  单体, 采用熔融缩聚法合成了超支化聚磷酸酯。利用动态力学热分析(DMA)、热失重分析(TGA)对环氧树脂固化体系的热性能进行了表征, 研究了超支化聚磷酸酯的用量对环氧树脂固化体系的力学性能和阻燃性的影响。结果表明: 加入 15% 的超支化聚磷酸酯, 环氧树脂固化体系的拉伸强度和冲击强度分别提高了11.26%和306%, 氧指数从 22 提高到 33, 说明超支化聚磷酸酯具有良好的阻燃性。

**关键词:** 环氧树脂; 超支化聚磷酸酯; 增韧; 力学性能; 阻燃

**中图分类号:** O63      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2010)06-0030-03

### Study on the Hyperbranched Polyphosphate Ester Modified Epoxy Resin

DONG Jie, CHEN Xiao-ting, LI Yan-qing, TANG Xu-dong

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** A novel hyperbranched polyphosphate ester (HPPE) was synthesized via the polycondensation of bisphenol-A (BPA) as an  $A_2$  monomer and trimethylolpropane (TMP) as a  $B_3$  monomer. The cured epoxy resin contained HPPE was characterized by employing dynamic mechanical thermal analysis (DMA) and thermal gravimetric analysis (TGA). Mechanical properties and flame retardant property of the cured epoxy resins contained different content of HPPE were also tested. The results indicated that both the tensile strength and the impact strength were enhanced to 11.26% and 306% respectively, with HPPE loadings of 15%, and the OI value increased from 22 to 33, and a good flame retardant property was obtained.

**Keywords:** epoxy resin; hyperbranched polyphosphate ester; modifying; mechanical properties; flame retardance

作为一种重要的工业材料, 环氧树脂具有良好的黏接、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能<sup>[1]</sup>, 在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输等许多工业领域具有广泛的应用, 已成为各工业领域中不可缺少的基础材料<sup>[2]</sup>; 但环氧树脂固化后耐候性差、质脆、耐冲击性差、容易开裂, 即韧性不足使其在应用上受到了限制<sup>[3]</sup>, 因此, 需要对环氧树脂进行增韧改性。

传统的增韧方法很多, 但在提高韧性的同时往往造成拉伸强度和弯曲强度下降。超支化聚合物具有高度支化的分子结构和大量的末端官能团, 其分子内还具有较大空腔, 与基体相容性好, 可以通过其分子自身的形变以及孔穴化效应吸收能量、阻止裂纹扩展而改善材料韧性<sup>[4]</sup>。这些独特的功能也使得超支化聚合物在环氧树脂改性中表现出了良好的应用前

景<sup>[5-6]</sup>。

国外超支化聚酯(HBPS)改性环氧树脂方面的研究比较全面, 主要是从增韧及增韧机理、固化行为和紫外光固化等方面展开研究, 目前已取得了一些可喜的成绩。国内此方面的研究较晚, 目前主要是研究 HBPS 对环氧树脂增韧和固化行为的影响<sup>[7]</sup>。

本文利用羟基封端的超支化聚磷酸酯改性环氧树脂, 并研究了超支化聚磷酸酯对环氧树脂固化体系的力学性能、热性能及阻燃性能的影响。超支化聚磷酸酯内部具有大量的空穴结构, 而且呈液体状态, 能均匀分散在环氧树脂中, 与基体相容性好, 可以显著提高环氧树脂固化体系的韧性, 同时其内部还有苯环结构, 可以利用苯环的刚性提高环氧树脂固化体系的强度。

收稿日期: 2010-05-27; 修回日期: 2010-09-02

作者简介: 董 杰 (1985—), 女, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 唐旭东, 教授, tangxd@tust.edu.cn.

## 1 材料与方法

### 1.1 原料

E-51 环氧树脂,天津市合成材料工业研究所; 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),化学纯,北京化学试剂公司;三苯基磷(TPP),分析纯,天津化学试剂研究所;超支化聚磷酸酯,实验室自制。

### 1.2 环氧树脂的固化

将不同含量的超支化聚磷酸酯(质量分数分别为 0%、5%、10%、15%和 20%)与 100 g E-51 环氧树脂、0.25 g 三苯基磷于 130 °C 混合加热搅拌 30 min,降温至 100 °C,加入化学计量<sup>[8]</sup>的固化剂 DDM,混合 5 min,倒于预先加热的模具中,真空脱除气泡 30 min,按照文献<sup>[9]</sup>的工艺固化,即 110 °C × 1 h, 150 °C × 4 h, 180 °C × 1 h。

### 1.3 仪器及测试方法

采用 RGT-5 型电子万能试验机测定环氧树脂的力学性能,拉伸速率为 5 mm/min,弯曲速率为 2 mm/min,挠度为 2 mm,跨度为 40 mm;采用摆锤式冲击试验机测定无缺口样品冲击强度;采用 TGA-Q50 型热重分析仪测定热失重,氮气气氛,升温速率 10 °C/min;用 HC900-2 型氧指数测定仪按 GB/T 2406—1993《塑料燃烧性能试验方法·氧指数法》测定样品的氧指数(OI)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化聚磷酸酯的合成

通过熔融缩聚法,以苯磷酰二氯(BPOD)为 A<sub>2</sub> 单体,三羟甲基丙烷(TMP)为 B<sub>3</sub> 单体,单体物质的量比为 1.0 : 1.0,氮气保护下反应 4 h 合成了羟基封端的超支化聚磷酸酯,产物为无色透明的黏稠液体,特征黏度为 0.154 dL/g,其化学结构式如图 1 所示。

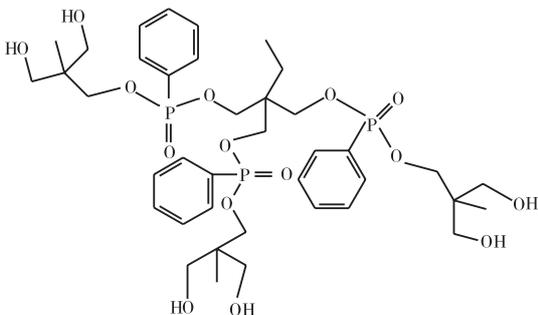


图 1 超支化聚磷酸酯的化学结构

Fig.1 Chemical structure of hyperbranched polyphosphate

图 2 为实验合成的超支化聚磷酸酯的红外光谱图.从图中可以看出:3 380 cm<sup>-1</sup> 处为 O—H 的伸缩振动峰;1 232 cm<sup>-1</sup> 处为 P=O 的特征吸收峰;1 134、1 024、984 cm<sup>-1</sup> 为 P—O—C(Ph) 的特征吸收峰;3 061、1 594、1 462、751 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的精细结构的吸收峰。

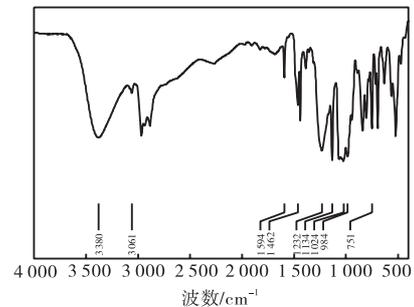


图 2 超支化聚磷酸酯的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectrum of hyperbranched polyphosphate

### 2.2 超支化聚磷酸酯对环氧树脂力学性能的影响 环氧树脂固化体系力学性能见表 1。

表 1 不同固化体系的力学性能

Tab.1 Mechanical performances of different epoxy resins

超支化聚磷酸酯的含量/%	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
0	40.45	0.95	8.33	—	—
5	39.98	1.38	13.71	102.33	7.66
10	51.52	0.92	23.15	110.61	8.50
15	45.58	1.18	33.83	135.35	10.12
20	44.19	1.39	14.10	141.62	10.48

注:—表示测试过程中样品断裂。

从表中的数据可以发现:超支化聚磷酸酯的加入可以改善环氧树脂的力学性能,与纯环氧树脂体系力学性能相比,超支化聚磷酸酯含量为 10%时,拉伸强度提高了 27%,但随着超支化聚磷酸酯含量增加呈下降趋势;含量为 15%时冲击强度提高了 306%;随着超支化聚磷酸酯含量的增加弯曲强度也有较大提高.这是由于超支化聚磷酸酯与基体的相容性好,从而提高环氧树脂固化体系的韧性和强度<sup>[10]</sup>。

### 2.3 动态力学分析

不同固化体系的热性能的表现见表 2.由表中数据可以看出,随着超支化聚磷酸酯用量增加,固化体系的储能模量、损耗模量、tan δ 的峰值温度均呈现减小的趋势.从分子运动的角度看,T<sub>g</sub> 是链段开始“冻结”或“运动”的温度,因此链段柔性增加,分子间作用力降低,均会导致 T<sub>g</sub> 下降,较大尺寸的超支化聚磷酸酯进入到环氧树脂基体的分子网络结构中,降低

了环氧树脂分子间作用力,因而,环氧树脂的  $T_g$  略有下降.

表 2 不同固化体系的热性能

Tab.2 Thermal properties of different curing systems

超支化聚磷酸酯的含量/%	储能模量峰值温度/°C	损耗模量峰值温度/°C	tan $\delta$ 峰值温度/°C
0	151.06	162.26	169.78
5	134.92	142.38	152.27
10	130.84	135.97	142.62
15	120.96	128.90	140.60
20	118.88	120.09	131.94

### 2.4 热失重分析

不同固化体系的热失重曲线如图 3 所示,相关数据见表 3. 由图表可以看出:随着超支化聚磷酸酯的加入,环氧树脂固化体系的热稳定性呈下降的趋势. 与纯的环氧树脂固化体系相比,添加量为 20%、失重 5% 时的温度降低了 43.34°C,失重速率最大时的温度也降低了 21.43°C. 这是由于超支化聚磷酸酯具有大量的支化结构,使环氧树脂固化体系的交联密度降低,从而使环氧树脂固化体系的热稳定性也降低. 与纯环氧树脂固化体系相对,加入超支化聚磷酸酯可以提高环氧树脂固化体系的残余量,当超支化聚磷酸酯含量为 10% 时,残余量为 32.04%,提高了 53%. 这是由于 O=P—O 键断裂,形成 P—O—P 结构,促使环氧树脂固化体系表面成碳,从而提高了残余量<sup>[1]</sup>.

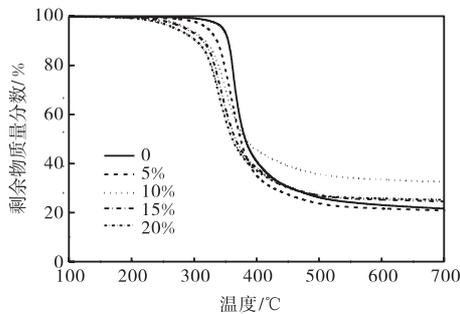


图 3 不同固化体系的热失重曲线

Fig.3 TGA thermograms of different epoxy resins

表 3 不同固化体系的热失重数据

Tab.3 TGA values of different epoxy resins

超支化聚磷酸酯含量/%	$T_{max}$ /°C	$T_{5\%}$ /°C	残余量/%
0	363.17	348.55	20.93
5	359.44	326.86	20.36
10	351.12	316.04	32.04
15	342.81	311.71	24.42
20	341.83	305.21	24.65

注:  $T_{max}$  是失重速率最大时的温度;  $T_{5\%}$  是失重 5% 时的温度.

### 2.5 阻燃性能

不同环氧树脂固化体系的氧指数见表 4. 由表 4 可知:随着超支化聚磷酸酯含量的增加,环氧树脂固

化体系的氧指数有较大提高,阻燃性得到改善,含量为 10%、15% 时达到最大值 33. 磷系阻燃剂的阻燃作用机理包括凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理<sup>[12]</sup>. 当环氧树脂固化体系被引燃时,其中的超支化聚磷酸酯分解生成:磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸. 在分解过程中产生磷酸层,形成不挥发性保护层覆盖于燃烧面,隔绝了氧气的供给,促使燃烧停止. 此外,羟基化合物的脱水吸热反应,且脱水形成的水蒸气又能稀释大气中的氧气及可燃性气体的浓度,有助于中断燃烧. 磷酸可以进一步脱水酯化,形成的聚磷酸为一玻璃状熔融体,覆盖于燃烧物体表面,阻止氧气接近及挥发性物质释放来阻止燃烧. 在气相,该材料分解产生 PO·游离基,它可捕获 H·游离基及 HO·游离基,致使火焰中的 H·及 HO·浓度大大下降,从而起到抑制燃烧链式反应的作用.

表 4 不同混合固化体系的氧指数

Tab.4 OI of different epoxy resins

超支化聚磷酸酯的含量/%	0	5	10	15	20
氧指数	22	30	33	33	31

## 3 结论

超支化聚磷酸酯可以提高热固性环氧树脂固化体系的力学性能和阻燃性能. 含量为 10% 时,环氧树脂固化体系的拉伸强度提高了 27%;含量为 15% 时冲击强度提高了 306%,氧指数从 22 提高到了 33;超支化聚磷酸酯还可提高环氧树脂的弯曲强度.

### 参考文献:

- [1] Wang Q F, Shi W F. Synthesis and thermal decomposition of a novel hyperbranched polyphosphate ester used for flame retardant systems [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91 (6) :1289-1294.
- [2] 陈平,王德忠. 环氧树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [3] Zubeldia A, Larrañaga M, Remiro P, et al. Fracture toughening of epoxy matrices with blends of resins of different molecular weights and other modifiers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(21):3920-3933.
- [4] Mezzenga R, Boogh L, Manson J A E. A review of dendritic hyperbranched polymer as modifiers in epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(5):787-795.

(下转第 38 页)