

Vpliv fosforjevih spojin na lastnosti epoksidnih smol

Influence of Phosphorus Compounds on the Properties of Epoxy Resins

Žigon M., T. Malavašič, Kemijski inštitut, Ljubljana

Vpliv fosforjevih spojin na temperaturo steklastega prehoda (T_g) zamreženih epoksidnih smol in na potek zamreževanja ter termično stabilnost nekaterih epoksidnih smol s polifosfonatom smo študirali z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in s termogravimetrijo (TGA). Fosforjeve spojine smo uporabili kot dodatke (rdeči fosfor - P, tris - (2,3-dikloropropil)fosfat - TDCPP, trifeniilfosfat - TPP) ali kot surovino za sintezo epoksidnih smol (polifosfonat - PP). Termična stabilnost komercialne bromirane epoksidne smole z 18,5% broma je primerljiva termični stabilnosti epoksidne smole s PP, medtem ko je epoksidna smola s 6% broma in PP termično bolj stabilna. Dodatek 1,5% P ne vpliva na T_g zamreženih smol, medtem ko dodatki P ali drugih spojin nad 4% delujejo kot mehčalo in znižajo T_g .

Ključne besede: epoksidne smole, fosforjeve spojine, polifosfonat, diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termogravimetrija (TGA)

The influence of phosphorus compounds on the glass transition temperature (T_g) of cross-linked epoxy resins and on the course of cross-linking and thermal stability of epoxy resins with polyphosphonate was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TGA). Phosphorus compounds were used as additives (red phosphorus - P, tris-(2,3-dichloropropyl)phosphate - TDCPP, triphenyl phosphate - TPP) or as raw materials for the synthesis of epoxy resins (polyphosphonate - PP). Thermal stability of the commercial brominated epoxy resin with 18.5% Br is comparable to the thermal stability of epoxy resin with PP, while the epoxy resin with 6% Br and PP is thermally more stable. The amount of 1.5% of P does not influence the T_g of cross-linked resins. P or its compounds act as plasticizers for epoxy resins in the amounts of over 4% and lower their T_g .

Key words: epoxy resins, phosphorus compounds, polyphosphonate, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA)

1. Uvod

Tako kot pri večini polimerov je tudi pri epoksidnih smolah problem njihova gorljivost. Znižamo jo z uporabo zaviralcev gorenja, ki jih lahko uporabimo kot izhodne surovine, zamreževala ali aditive. Največkrat se uporabljajo halogenirane, dušikove, fosforjeve ali borove spojine ali pa anorganske spojine, kot sta npr. aluminijev ali antimonov oksid^{1,2}. Pri epoksidnih smolah, ki se uporabljajo v elektrotehnične namene, se zmanjšana gorljivost doseže z uporabo bromiranih epoksidnih smol. Smole z vsebnostjo broma nad 18% se uvrščajo v kategorijo slabo- oz. negorljivih epoksidnih smol³. Ker pri razpadu teh smol pri visokih temperaturah nastajajo toksični plinasti produkti, potekajo raziskave v smeri nadomeščanja halogeniranih spojin z drugimi, manj škodljivimi zaviralci gorenja, ki pa naj ne bi bistveno poslabšali

odličnih lastnosti epoksidnih smol⁴⁻¹¹. Zaenkrat ustreznega nadomestila za halogenirane spojine še ni.

Pomembna skupina zaviralcev gorenja za polimerne materiale so fosforjeve spojine, npr. elementarni rdeči fosfor, njegove anorganske soli ali organske spojine: fosfiti, fosfati, polifosfonati itd^{1,2,4,5}. Na področju epoksidnih smol se te spojine manj uporabljajo, večinoma kot aditivi pri premazih⁶. V literaturi so tudi podatki o uvajanju fosforja v obliki fosforjevih kislin in opredelitve mehanizma vezanja na epoksidni obroč⁷⁻¹⁰. O. Petreus s sodelavci pa je študirala vpliv treh organofosfonskih spojin na termooksidativno degradacijo osnovne epoksidne smole, tj. diglicidiletra bisfenola A¹¹.

Namen našega dela je bil preučiti vpliv fosforjevih spojin v obliki dodatkov ali surovin za sintezo epoksidnih smol na njihove lastnosti. Z diferenčno dinamično kalorimetrijo smo ugotavljali vpliv fosforjevih spojin na potek zamreževanja in temperaturo steklastega prehoda, s termogravimetrijo pa njihov vpliv na termično stabilnost epoksidnih smol.

¹ Dr. Majda ŽIGON
Kemijski inštitut
61115 Ljubljana, Hajdrihova 19

2. Eksperimentalno delo

2.1 Materiali

Diglicidileter bisfenola A (DGEBA) - Epikote 828-EL, Shell Chemicals, bisfenol A (BA), Dow Chemical Co., tetrabromobisfenol A (TBBA), Dead Sea Bromine Company, p,p-diklorofenilfosfinoksid (DCPPO), Fluka, trietilamin (TEA), Fluka, etiltrifenilfosfonijev acetat (ETPPA), Alfa Products, rdeči fosfor, Fluka, tris-(2,3-dikloropropil)fosfat (TDCPP), Albright and Wilson Ltd., trifenilfosfat (TPP), Fluka, dicianodiamid (DICY), SKW, in 2-metilimidazol (2MI), Aldrich. Pri delu smo uporabljali topila: aceton, metilglikol, metilenklorid, metanol in tetrahidrofuran, kvalitete p.a. Lastnosti epoksidnih smol s polifosfonatom smo primerjali s komercialno bromirano epoksidno smolo, ki se uporablja za pripravo FR-4 laminatov (oznaka "referenčna smola").

2.2 Sinteza

Epoksidne smole: nebromirano epoksidno smolo smo sintetizirali v talini v prisotnosti katalizatorja ETPPA¹² z ustreznim ekvivalentnim razmerjem DGEBA in BA, delno bromirano epoksidno smolo iz DGEBA, BA in TBBA, epoksidno smolo s polifosfonatom pa smo sintetizirali iz DGEBA in polifosfonata (PP) oz. iz DGEBA, PP in TBBA. Oznake in sestava smol so podane v **tabeli 1**.

Tabela 1: Parametri za sinteze epoksidnih smol (katalizator ETPPA, temperatura reakcije 140°C, čas reakcije 1 oz. 2 h)

Table 1: Parameters for the synthesis of epoxy resins (catalyst ETPPA, temperature 140°C, reaction time 1 and 2 h, respectively)

Oznaka ep. smole	Razmerje reaktantov				EEW	Br(teor)	P
	DGEBA	BA	TBBA	PP	g/mol	%	%
ES	90,0	10,0	-	-	260	-	-
BES6	88,5	-	11,5	-	235	6,4	-
BES13	77,0	-	23,0	-	310	12,9	-
ESP	77,0	-	-	23,0	345	-	1,1
ESPB	66,0	-	11,0	23,0	483	6,2	1,1
Referenčna smola	-	-	-	-	430	18,5	-

Polifosfonat (PP): sintetizirali smo ga po postopku za pripravo aromatskega PP¹³, ki smo ga modificirali glede na uporabljene monomere. Za pripravo PP z nizko molsko maso smo izhajali iz molskega razmerja BA:DCPPO=2:1. V PP smo določili 4,7% P; opredelili smo ga z IR spektroskopijo ($\nu_{P-O} = 1230 \text{ cm}^{-1}$, prekrit, $\nu_{P-O-C} = 1133 \text{ in } 953 \text{ cm}^{-1}$), ¹H NMR (CDCl₃; $\delta=8,0-7,3 \text{ ppm}$, Ph_{PP0}; $\delta=7,1-6,6 \text{ ppm}$, Ph_{BA}; 1,53 ppm, CH_{3, BA}; 1,50 in 1,47 ppm, CH_{3, PP}) in z izključitveno kromatografijo (SEC). M_n smo določili s ¹H NMR in SEC in je 448 g/mol.

2.3 Priprava vzorcev za DSC meritve

Za spremljanje poteka zamreževanja in za določanje T_g epoksidnih smol smo pripravili zmesi epoksidne smole s fosforjevimi spojinami, zamreževalom DICY in katalizatorjem 2MI z ekvivalentnim razmerjem 1,0:0,57:0,004, ki se navadno uporablja za pripravo impregnacijskih mešanic komercialnih epoksidnih smol. Sestavine smo mešali 30 minut pri 60°C in posušili v vakuumskem sušilniku pri 40°C čez noč. Za določitev T_g smo zmesi dve uri segrevali pri 160°C. Oznake in sestavo posameznih vzorcev ter T_g zamreženih produktov navajamo v **tabeli 4**.

2.4 Metode

IR spektre smo posneli z infrardečim spektrometrom Perkin Elmer 1725X. Vzorce smo pripravljali v obliki filmov na NaCl ploščicah ali kot KBr tablete. Povprečja molskih mas smo določili z izključitveno kromatografijo s tekočinskim kromatografom Perkin Elmer v povezavi z diferenčnim refraktometrom LC-30 in kolonami Plgel z nominalno velikostjo por 50 in 10 nm s predkolono. Kolone smo umerili z BA, TBBA, DGEBA in DCPPO. Eluent je bil tetrahidrofuran s pretokom 1 ml/min. Potek zamreževanja smo spremljali z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom Perkin Elmer DSC-7 v temperaturnem območju od 30°C do 270°C s hitrostjo segrevanja 5°C/min. Temperaturo steklastega prehoda (T_g) zamreženih produktov smo izmerili v območju od 80°C do 150°C s hitrostjo segrevanja 20°C/min. Kinetične parametre smo izračunali s programom Perkin Elmer, DSC Kinetics V-100. Termično obstojnost smo merili z aparatom Du Pont 2000 v območju od 25 do 600°C s hitrostjo segrevanja 10°C/min in pretokom helija 50 ml/min.

3. Rezultati in diskusija

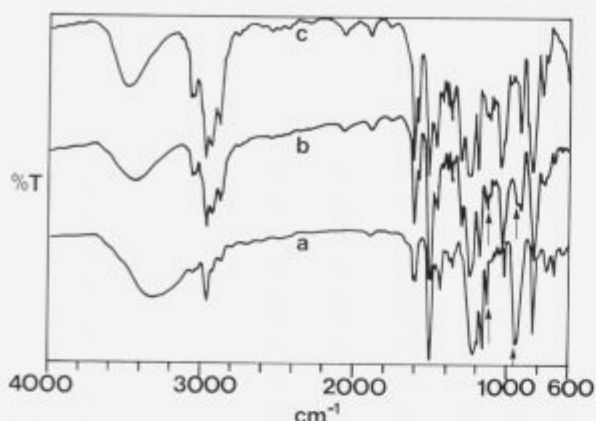
3.1 Epoksidne smole s polifosfonatom

FTIR spektri polifosfonata, epoksidne smole s polifosfonatom in nebromirane epoksidne smole so prikazani na **sliki 1**, TGA krivulje obeh epoksidnih smol s polifosfonatom in referenčne smole na **sliki 2**, povprečja molskih mas in rezultati termičnih meritev pa so zbrani v **tabeli 2**.

Tabela 2: Povprečja molskih mas in rezultati termogravimetričnih meritev epoksidnih smol s polifosfonatom in komercialne bromirane epoksidne smole

Table 2: Molar mass averages and thermogravimetric data of epoxy resins with polyphosphonate and of commercial brominated epoxy resin

Oznaka epoksidne smole	M _n g/mol	M _w g/mol	Začetek razpada °C	Δm,1.del razpada %	Δm,2.del razpada %	Ostaneček po razpadu %
ESP	1.760	660	260	28,6	52,7	14,4
ESPB	2.780	990	261	14,1	60,8	24,3
Referenčna smola	2.690	790	252	27,4	55,6	14,2



Slika 1: FTIR spektri polifosfonata (a), epoksidne smole ESP s polifosfonatom (b) in nebromirane epoksidne smole ES (c)

Figure 1: FTIR spectra of the polyphosphonate (a), epoxy resin ESP with polyphosphonate (b) and of the nonbrominated epoxy resin ES (c)

FTIR spekter polifosfonata (**slika 1a**) kaže intenzivne trakove P=O in P-O-C vibracij pri 1230, 1133 in 953 cm^{-1} . Na FTIR spektru epoksidne smole s polifosfonatom so trakovi P-O-C vibracij pri 1132 in 936 cm^{-1} (**slika 1b**), medtem ko na spektru nebromirane epoksidne smole teh trakov ni (**slika 1c**).

Povprečja molskih mas naraščajo v smeri ESP < referenčna smola < ESPB, enako kot epoksidni ekvivalent (**tabela 2**).

Rezultati termogravimetričnih meritev (**tabela 2**, **slika 2**) nam kažejo, da je začetek razpada najnižji pri referenčni smoli, potek razpada pa je podoben za referenčno smolo in smolo ESP, s tem da poteka drugi del razpada pri smoli ESP pri višji temperaturi. Izstopa smola ESPB, pri kateri je izguba mase v prvem delu razpada za polovico nižja, preostanek mase po razpadu do 600°C pa je približno dvakrat večji. Termična stabilnost bromirane epoksidne smole z 18,5% broma je slabša od obeh smol s

polifosfonatom; primerljiva je termični stabilnosti epoksidne smole s PP, medtem ko je epoksidna smola s 6,2% broma in 1,1% P termično bolj stabilna.

Tudi v poteku zamreževanja so med smolami razlike (**slika 3**): epoksidni smoli s polifosfonatom ESP in ESPB zamrežujeta pri višjih temperaturah, vendar v ožjem temperaturnem področju kot referenčna smola, ki ima dva maksimuma reakcije. Entalpija zamreževanja na mol epoksidnih skupin se za vse tri smole razlikuje, kar pomeni, da poteka zamreževanje po različnih mehanizmih ali do različne stopnje zamreženja (**tabela 3**). Smoli ESP in ESPB imata višji T_g kot referenčna smola, kar smo pripisali razlikam v strukturi polimerne mreže.

Tabela 3: Termične lastnosti in kinetični parametri zamreževanja epoksidnih smol s polifosfonatom in komercialne bromirane epoksidne smole

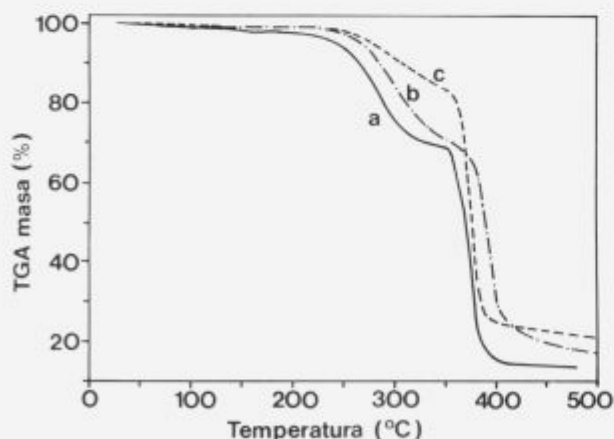
Table 3: Thermal properties and kinetic parameters of the cross-linking of the epoxy resins with polyphosphonate and of commercial brominated epoxy resin

Oznaka epoksidne smole	T_r °C	ΔH J/g	ΔH kJ/mol	E_a kJ/mol	n	T_g °C
ESP	185	328,4	117,2	121,8	2,4	117,8
ESPB	189	338,4	167,5	74,0	1,5	118,9
Referenčna smola	160,240	223,4	98,8	*	*	104,5

* zaradi bimodalne oblike DSC krivulje vrednosti ne navajamo

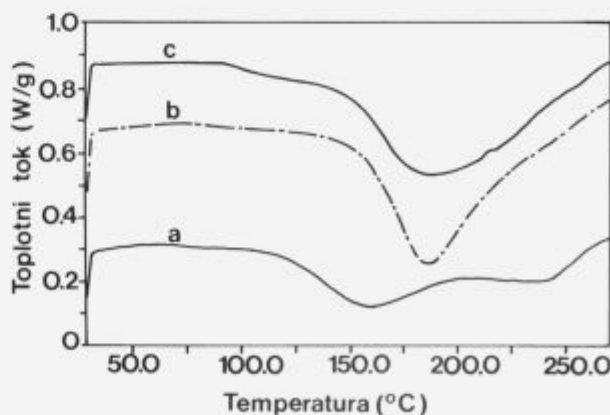
3.2 Epoksidne smole z dodatki fosforjevih spojin

Pri študiju vpliva dodatkov fosforjevih spojin na T_g epoksidnih smol smo izhajali iz treh epoksidnih smol, tj. nebromirane (ES), in dveh bromiranih z različno vsebnostjo broma (6,4% - BES6 in 12,9% - BES13). Dodali smo 1,5% rdečega fosforja, 15% TDCPP ali



Slika 2: TGA krivulje referenčne smole (a) in epoksidnih smol s polifosfonatom ESP (b) in ESPB (c)

Figure 2: TGA curves of the reference resin (a) and epoxy resins with polyphosphonate ESP (b) and ESPB (c)



Slika 3: DSC krivulje zamreževanja referenčne smole (a) in epoksidnih smol s polifosfonatom ESP (b) in ESPB (c)

Figure 3: DSC curves of the cross-linking of the reference resin (a) and epoxy resins with polyphosphonate ESP (b) and ESPB (c)

15% TPP, tako da je bila količina fosforja v smoli približno 1-1,5%, enako kot v obeh smolah s polifosfonatom.

Tabela 4: Temperatura steklastega prehoda (T_g) zamreženih epoksidnih smol s fosforjevimi spojinami
Table 4: Glass transition temperature (T_g) of the cross-linked epoxy resins with phosphorus compounds

Oznaka vzorca	Dodatek	Količina %	T_g °C
ES	-	-	117,2
ES-P1	rdeči fosfor	1,5	119,7
ES-P2	rdeči fosfor	4,0	96,5
ES-TDCPP	TDCPP	15,0	89,5
ES-TPP	TPP	15,0	74,6
BES6	-	-	109,9
BES6-P1	rdeči fosfor	1,5	110,7
BES6-TDCPP	TDCPP	15,0	95,2
BES6-TPP	TPP	15,0	99,1
BES13	-	-	91,9
BES13-P1	rdeči fosfor	1,5	121,6
BES13-TDCPP	TDCPP	15,0	96,2
BES13-TPP	TPP	15,0	90,8

Legenda: P ... rdeči fosfor
 TDCPP ... tris-(2,3-dikloropropil)fosfat
 TPP ... trifenilfosfat

Iz **tabele 4** je razvidno, da 1,5% rdečega fosforja ne vpliva na T_g zamreženih epoksidnih smol, medtem ko dodatki fosforja ali drugih fosforjevih spojin nad 4% delujejo v sistemu kot mehčalo in precej znižajo T_g . Izmed rezultatov odstopata vrednosti BES13, ki je prenizka glede na T_g smole z dodatki in BES6-TPP, ki je višja glede na vrednosti ES-TPP in BES13-TPP. Odstopanje pripisujemo morebitnim manjšim razlikam v temperaturi zamreženja smol. Rezultati nam tudi kažejo, da je znižanje T_g ob dodatku fosforjevih spojin pri obeh bromiranih epoksidnih smolah približno enako, medtem ko je pri nebromirani smoli bolj izrazito.

4. Sklepi

Sintetizirali smo dve epoksidni smoli s polifosfonatom, tako da je bila vsebnost fosforja v obeh smolah 1,1%, ena smola pa je vsebovala še 6,2% broma. Primerjava termične stabilnosti obeh sintetiziranih smol z referenčno bromirano epoksidno smolo z 18,5% broma je pokazala, da je termična stabilnost referenčne smole slabša od obeh smol s polifosfonatom; primerljiva je termični stabilnosti epoksidne smole z 1,1% fosforja, medtem ko je epoksidna smola s 6,2% broma in 1,1% fosforja termično bolj stabilna. Tudi v poteku zamreževanja so med smolami razlike; velika razlika v entalpiji

zamreževanja nakazuje različne mehanizme zamreževanja.

Ugotovili smo, da 1,5% dodatka rdečega fosforja epoksidni smoli ne vpliva na T_g smol. Dodatki organskih fosforjevih spojin nad 4% delujejo v sistemu kot mehčalo in znižajo T_g . Znižanje T_g je pri dodatku fosforjevih spojin pri obeh bromiranih epoksidnih smolah približno enako, medtem ko je pri nebromirani smoli bolj izrazito.

5. Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6. Literatura

- Z. Janovič, T. Malavašič, Mehanizmi u procesima smanjenja gorivosti polimernih materijala, *Savjetovanje "Polimerni materijali smanjene gorivosti"*, Opatija, 1990
- R. C. Gann, R. A. Dipert, M. J. Drews, Flammability, *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Vol. 7, Ed. J. I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, New York, str. 184-195, 1987
- C. A. May (Ed.), Epoxy Resins, *Chemistry and Technology*, Sec. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988
- A. Granzow, Flame retardation by phosphorus compounds, *Acc. Chem. Res.*, 11, 1978, 177
- E. D. Weil, Flame Retardants-Phosphorus Compounds, *"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"*, 3rd Ed., Vol. 10, str. 396-414, 19, 1994
- E. Weil, B. McSwigan, Melamine phosphates and pyrophosphates in flame-retardant coatings: Old products with new potential, *J. Coat. Technol.*, 66, 1994, 75
- J. A. Mikroyannidis, Z. Nir, Structural modification of brominated epoxy resins by reaction with phosphoric or poly(phosphoric acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1985, 83
- P. Klosinski, S. Penczek, Addition polymerization of H_3PO_3 to diepoxides, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 1988, 159
- T. Biela, P. Kubisa, S. Penczek, Addition of oxiranes to the acids of phosphorus. Direction of ring opening, *Makromol. Chem.*, 193, 1992, 1147
- H. G. Langer, T. P. Brady, M. A. Paul, G. A. Doorakian, Epoxy phosphate compositions, *US Patent, No. 4,613,661*, 1986
- O. Petreus, F. N. Popescu, C. N. Cascaval, Action of some organophosphonic compounds on a diglycidyl ether-bisphenol-A epoxy resin, *Angew. Makromol. Chem.*, 222, 1994, 13
- R. C. Whiteside, A. V. Gist, G. A. Dorakian, Process for preparing epoxy resins having improved physical properties when cured using quaternary phosphonium catalysts, *US Pat. 4352918*, 1982
- D. J. Liaw, W. C. Shen, Synthesis of aromatic polyphosphonate: low temperature solution polycondensation of 4,4'-sulphonyldiphenol with phenoxy dichlorophosphate, *Polymer*, 34, 1993, 1336