



RRPE87012164

(6.P)

計畫名稱 : 含環狀磷氧化物之環氧樹脂的合成及耐熱耐燃性
(Syntheses, Thermal and Flame Properties of New
Cyclic Phosphine Oxide Epoxy Resin)

縮送

計畫編號 : NSC86-2216-E-041-003

小

執行期限 : 85/8/1~86/7/31

組

計畫主持人: 蕭明達

執行機構 : 私立嘉南藥理學院醫化系

一. 中文摘要

合成含環狀磷氧化物及四個環氧環的環氧樹脂 (TGCAO)。此新的環氧樹脂以 EA, IR, $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 確定其結構。此外, 並比較九種硬化劑 TGCAO/BEMP, TGCAO/DDM, TGCAO/DDS, EPON828/BE MP, EPON828/DDM, EPON828/DDS, DEN438/BEMP, DEN438/DDM, DEN438/DDS 的反應性及耐熱耐燃性。其反應性的評估以 DSC 為之, 而耐熱耐燃性, 則以 TGA 評估。結果顯示新環氧樹脂具有足夠的熱性質及耐燃性。

英文摘要:

A new type of epoxy resin which contained cyclic phosphine oxide and tertra-oxirane rings in the main chain was synthesized. The structure of the new type of epoxy resin was confirmed by elemental analyses (EA), infrared spectroscopy (IR), and $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies. In addition, compositions of the new synthesized cyclic phosphine oxide epoxy resin (TGCAO) with three curing agents, e.g., bis (3-aminophenyl)ethylphosphineoxide (BEMP), 4,4'-diaminophenylmethane (DDM), 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), were used for making a comparison of its curing reactivity, heat, and flame retardancy with that of Epon828 and DEN438. The reactivity were measured by differential scanning calorimetry (DSC). Through the evaluation of thermal gravimetric analysis (TGA), those polymers which were obtained through the curing reactions between the new epoxy resin and three curing agents (BEMP, DDM, DDS) also demonstrated adequate thermal properties as well as a high char yield.

二. 計畫緣由與目的

由於近年來航太材料的急速發展, 對於改善環氧樹脂的耐熱耐燃性的需求更為迫切。目前已知有許多方法可以改善其耐燃性, 如添加耐燃劑, 或者直接利用耐燃性的環氧樹脂或硬化劑, 因此在環氧樹脂或硬化劑的主鏈上修

飾以增加耐燃性已引起研究者的興趣(1,2)。在許多研究發現環氧樹脂主鏈上引入雜環可增加其耐熱性(3-6)。然而, Rao(7)指出當耐燃性提昇的同時耐熱性會大大的受影響。根據我們以前的研究(8), 發現在環氧樹脂的結構引入磷元素及雜環可改善此方面的缺點。

本研究的主要目的乃是藉由環氧高分子的結構修飾以改善其耐熱耐燃性。在耐熱性的改善乃藉由環狀磷氧化物加入環氧樹脂結構中, 耐燃性的改善乃藉由磷元素的加入環氧樹脂及硬化劑。本研究所合成新的含雜環磷之環氧樹脂(TGCAO)經跟已經商業化的 Epon828 及 DEN438 比較, 發現其具備足夠的耐熱性及高焦炭產率。

三. 實驗

(一). 10-phenylphenoxaphosphine-2,3,7,8-tetraglycidylester-10-oxide (TGCAO) 的合成。

將 5.21 克的 10-phenylphenoxaphosphine-2,3,7,8-tetracarboxylic-10-oxide 和 156ml 的 epichlorohydrin 混合並加熱至 90 °C, 然後加入 0.875 克的 benzyltrimethylammonium chloride 並將溫度提昇至 120 °C。利用 TLC 監控反應過程, 沖提液為 hexane/acetone (4/6)。整個反應約 1.5 小時結束將產物冷卻至室溫並以蒸餾水清洗兩次未反應的 EPC 以減壓加熱方式除去, 未除去的 EPC 再加入甲苯以共沸方式將其去除得到的產物以管柱色層分析法而以純化, 沖提液為己烷, 產物為黃色黏稠液體, 環氧當量為 169 g/equiv。

(二). 特性及光譜的測試

紅外線光譜的測試儀器為 Perkin-Elmer Model 2000。元素分析為 Heraeus-CHN-o Rapid Analyzer, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 為 AMX-400, TMS 為內標準, 硬化條件和反應性則以 TA 2010 測試, 耐熱性與耐燃性則以 TA 2050, 升溫速率為每分鐘 10 °C。

四. 結果與討論

含環狀磷氧化物的環氧樹脂, 10-phenylphenoxaphosphine-2,3,7,8-tetracyclylester-10-

oxide(TGCAO), 如下列流程合成。

10-phenylphenoxaphosphine-2,3,7,8-tetracyclidyler-10-oxide(TGCAO)結構鑑定。

TGCAO 的環氧羰量被滴定結果為 169 (計算值 173)元素分析的數據列於表 1。分析結果與理論值相符。紅外線光譜顯示於圖 1, 1725 cm^{-1} 為酯基的吸收, 1180 cm^{-1} 為 P-O, 1375 cm^{-1} 為 Ar-P, 1487 cm^{-1} 和 1564 cm^{-1} 為 -Ar 的吸收峰。而環氧環的特性吸收則在 910 cm^{-1} 。

$^1\text{H-NMR}$ (在 d_4 -氯仿)的光譜顯示於圖 2。其氫質子的特性位移則列於表 2。 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜顯示於圖 3。其特性位移列於表 3。

環氧樹脂和硬化劑的反應性

典型的 DSC 圖(圖 4-6)顯示二種硬化劑 (BEMP, DDM, DDS) 對三種環氧樹脂 (TGCAO, EPON828, DEN438) 的反應性。對所有的環氧樹脂放熱的起始溫度排序如下: DDM < BEMP < DDS。在相同狀態下, 一硬化劑對環氧樹脂有著較低的起始反應溫度, 則此硬化劑反應性較高, 因此三種硬化劑之反應性排列為 DDM > BEMP > DDS。DDS 的反應性最低, 仍由於其具有強拉電子基, 減低了胺基氮的周圍電子密度, 因此減低了對環氧環的親電子性攻擊。

DSC 圖(圖 7-9)顯示三種環氧樹脂(TGCAO, EPON828, DEN438) 對三種硬化劑 (BEMP, DDM, DDS) 的反應性。對所有的硬化劑放熱的起始溫度排序如下: TGCAO < DEN438 < EPON 828。從上面的數據, 我們可確定含環狀磷氧化物的環氧樹脂 TGCAO 的反應性高於 EPON828 和 DEN438。TGCAO 較高的反應性也是由於電子效應的關係。

耐燃性質

極限氧指數(LOI)常被用以測量物質的耐燃程度。Van Krevelen (9) 提出焦炭殘量與氧指數之間呈直線的關係。本研究所合成的新環氧樹脂含磷 4.48%, 因此預測其所生成的高分子產物應該有較高的焦炭產量。為了評估耐燃性我們製作了一些高分子, 並將其分為三類: (1)TGCAO/BEMP, EPON 828/BEMP, DEN438/BEMP; (2) TGC AO /DDM, EPON828/DDM, DEN438 /DDM; (3) TGCAO/DDS, EPON828 /DDS, DEN438/DDS。經裂解後其結果顯示於圖(10-15) 對於(1)而言, 含磷量較高的聚合

物 RGCAO/BEMP 有著最高的焦炭殘量。對面(2)及(3)而言, 唯一含磷的聚合物 TGCAO/DDM 及 TGC AO/DDS 皆有較高的焦炭殘量, 從上面的數據, 我們發現新的環氧樹脂有著足夠的耐燃性質。

熱性質

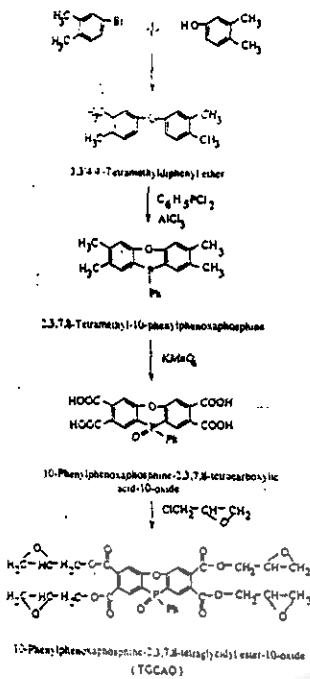
為了比較硬化後聚合物的熱性質, 將其歸納為三類: (1)TGCAO /BEMP, EPON828/BEMP, DEN438 /BEMP; (2) TGCAO/DDM, EPON828 /DDM, DEN438/DDM; (3) TGCAO /DDS, EPON828/DDS, DEN438/DDS。從 TGA 圖 (10-15)我們從 PDTs 和一些特性重量損失溫度發現, 含磷氧雜環的新環氧樹脂與市售的環氧樹脂相比較, 有相當不錯的耐熱性質, 我們並發現含磷之新環氧樹脂的裂解速率較慢。

結論

經由環氧羰量, EA, IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜特性, 可確定新合成含環狀磷氧化物之環氧樹脂, TGCAO 的結構, 利用 TGA 的評估發現含環狀磷環氧樹脂的耐燃及熱裂解速率均有不錯的特性。

參考文獻

1. D. A. Kourides, J. A. Parker, T. W. Giants, N. Bilow, and Ming-Ta Hsu, Proceedings of The Adhesives for Industry Conference EI, Begundo Calif. Jun. 24-25 (1980)
2. J. A. Mikroyannidis and D. A. Kourides, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 29, 197 (1984)
3. P. A. Martinez, V. Cadiz, A. Mantecon, and A. Serra, Angew. Makromol. Chem., 13-3, 97 (1985)
4. T. Ichino and Y. Hasuda, J. Appl. Polym. Sci., 34, 1667 (1987)
5. H. Soler, V. Cadiz, and A. Serra, Angew. Makromol. Chem., 152, 52 (1987)
6. Min-Da Shau and Wei-Kuo Chin, J. Polym. Sci., Part A: Polym., 31, 1653 (1993)
7. B. S. Rao, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 26, 3 (1988)
8. Wei-Kuo Chin, Min-Da Shau, and Wei-Chun Tsai, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 33, 373 (1995)
9. D. W. Van Krevelen, Polymer, 16, 615 (1975)



Scheme 1 Synthesis of TGCAO

Table I. Elemental Analyses Data

Materials ^a	C %		H %		O %	
	Exp	Calcd	Exp	Calcd	Exp	Calcd
Compound I	85.44	84.96	7.73	7.69	6.85	7.08
Compound II	76.12	75.86	6.01	6.03	9.03	9.20
Compound III	54.96	56.41	2.44	2.78	34.25	34.16
TGCAO	57.89	58.96	4.35	4.19	32.86	32.37

^a Compound I, 3,3',4,4'-tetramethyl(1-phenyl) ether, compound II, 2,3,7,8-tetramethyl-10-phenylphosphaphosphone, compound III, 10-phenylphosphaphosphone-2,3,7,8-tetracarboxylic acid-10-oxide

Table II. ¹H-NMR Data of TGCAO

	Type of Proton					Aromatic
	a	b	c	d	e	
Chemical Shifts (ppm)	4.58	4.09	3.27	2.84	2.63	7.28 - 8.50
	4H, m	4H, m	4H, m	4H, m	4H, m	9H, m

Table III. ¹³C-NMR Data of TGCAO

Aliphatic		
a	b	c
66.97	48.81	44.43
Aromatic		Carbonyl
116.00 - 138.31		165.95

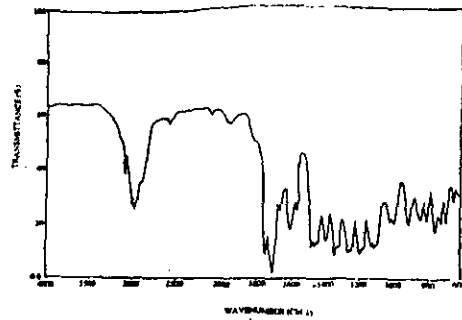


Figure 1 IR spectrum of TGCAO

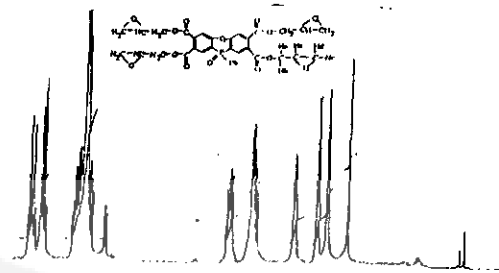


Figure 2 1H-NMR spectrum of TGCAO

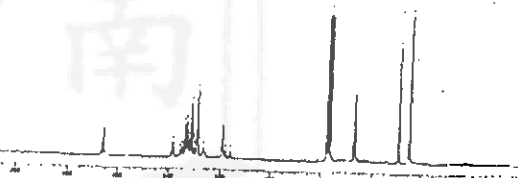
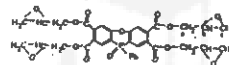


Figure 3 13C-NMR spectrum of TGCAO

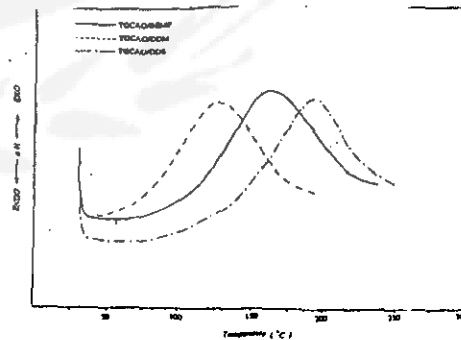


Figure 4 DSC thermogram of TGCAO/IMP, TGCAO/DM, TGCAO/DS, heating rate, 10 °C/min

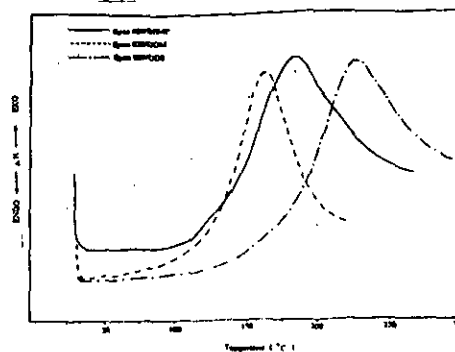


Figure 5 DSC thermogram of TGCAO/IMP, TGCAO/DM, TGCAO/DS, heating rate, 10 °C/min

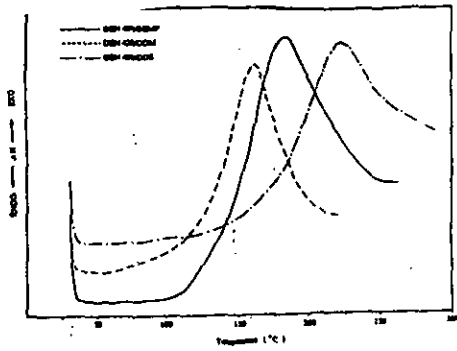


Figure 6 DSC thermogram of three compositions: DIB-438000P, DIB-438000M, DIB-438000S, heating rate, 10 °C/min.

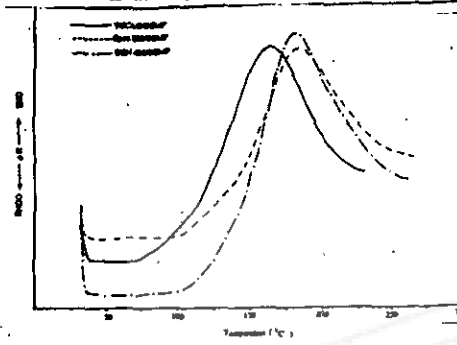


Figure 7 DSC thermogram of three compositions: TOCAD000P, TOCAD000M, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

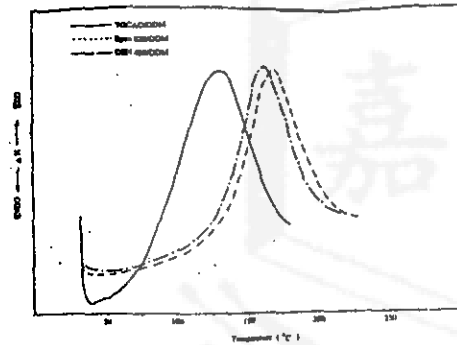


Figure 8 DSC thermogram of three compositions: TOCAD000M, TOCAD000P, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

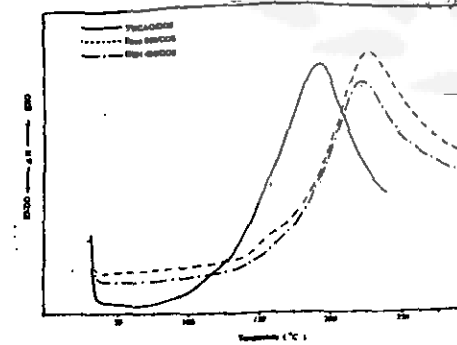


Figure 9 DSC thermogram of three compositions: TOCAD000S, TOCAD000M, TOCAD000P, heating rate, 10 °C/min.

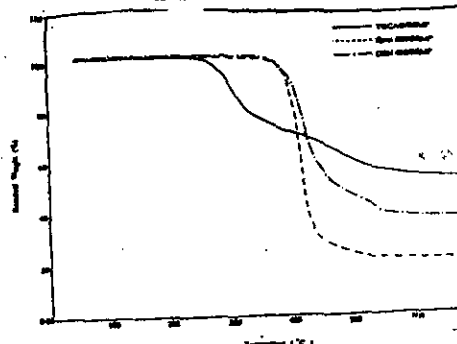


Figure 10 DSC thermogram of three compositions: TOCAD000P, TOCAD000M, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

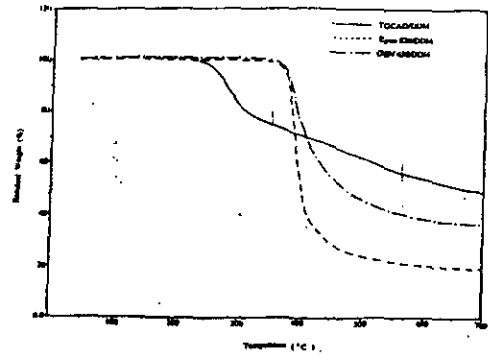


Figure 11 TGA thermogram of TOCAD000M, TOCAD000P, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

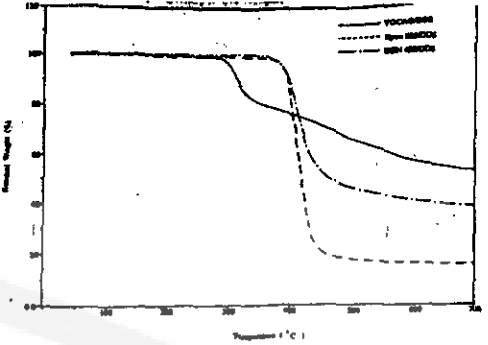


Figure 12 TGA thermogram of TOCAD000S, TOCAD000M, TOCAD000P, heating rate, 10 °C/min.

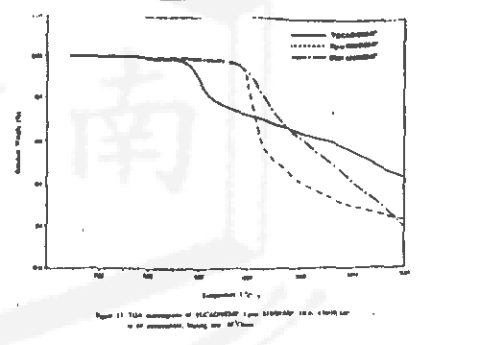


Figure 13 TGA thermogram of TOCAD000P, TOCAD000M, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

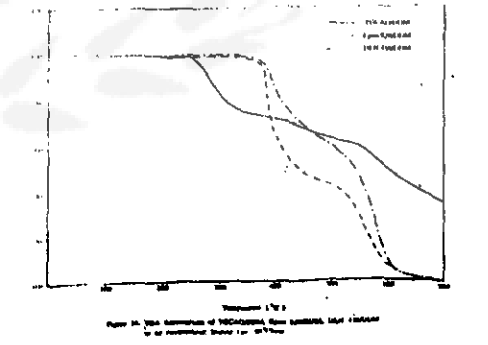


Figure 14 TGA thermogram of TOCAD000S, TOCAD000M, TOCAD000P, heating rate, 10 °C/min.

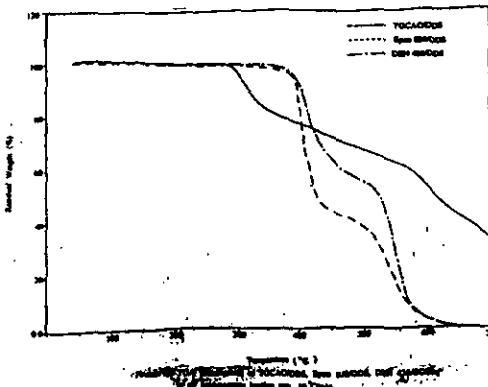


Figure 15 TGA thermogram of TOCAD000P, TOCAD000M, TOCAD000S, heating rate, 10 °C/min.

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告評估表

計畫主持人自我評估表

評審委員複評表

*計畫主持人請於專題計畫結束時詳填本自評表，並隨同專題研究成果報告一併送本會評審

先生惠鑒：
隨函附上專題研究成果報告乙份，原計畫申請書及成果報告評估表等資料，敬請撥冗惠予審查，並請於 月 日前將還本評估表及附件：本會各委員及職員均負不對外洩露案件內容之責任，亦請對外合密。非常感謝您的協助。
國科會敬啟 年 月 日

計畫編號 NSC86-2216-E 計畫名稱
-041-003
含環狀磷氧化物之環氧樹脂的合成及耐熱耐水性能之研究

一、研究內容與原計畫相符程度說明 (如低於50，請將不符處說明於後)
完全依照原計畫進行

二、本研究達成預期目標概要(請從報告中指出其最主要的項獻，複選)
 創新之發現
 理論之指導或模式建立
 技術水準之提升
 新技術在國內之再現
 實驗原型或系統之建立
 人才培育
 其他(請說明)
 未獲具體結果，(請填下欄)

三、本研究如未獲具體結果，其主要原因為何？(必要時請用另紙書寫)
沒有

四、本研究之學術參考價值：
 極高 高 中 普通 低
 請列示應送參考機構名稱
工研院、中山科學研究院

五、本研究之應用推廣價值：
 極高 高 中 普通 低
 如可能，請建議送交那些單位或業者參考：
 可立即推介 尚需進一步研究 不宜推介

六、本研究可申請專利項目之說明：
 可 發明 新型 新式樣
 不可，請說明：

七、本專題計畫應再進一步研究之重要性：
 不需再研究
 應再進一步研究，其研究之方向與目標：
 起始裂解溫度及熱裂解機構研究

八、本研究發表之建議：
 否： 機密性 成果層次尚屬再加強
 是，且刊載於何種刊物為宜？
 本會Proceedings季刊 本會科學發展月刊
 可發表於其他國內外期刊

九、綜評(請就本研究之核定經費額度與報告之結果、成效、主要發現及其他有關價值等作一綜合評估，本欄請務必填寫。若空間不夠，請書於背面或另紙書寫)
另紙書寫於後。

*對本研究報告自評等第： 極佳 佳 中 可 劣

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

同意自評結果 不同意
請說明：

*複評等第： 極佳 佳 中 可 劣

計畫主持人簽名：蕭明達 87年1月5日

評審委員簽名： 年 月 日

九 綜評

- 一) 本研究經費核定額度已足以完成本研究之所需。
- 二) 本研究計劃已依照原計劃完成含環狀磷氧化物之環氧樹脂的合成，並已評估其耐熱耐燃特性及其他一些基本性質。
- 三) 除了起始裂解溫度(PDTs)較一般環氧樹脂略低外，熱裂解速率及耐燃性(高焦炭殘量)均有相當不錯的特性。
- 四) 整體而言，均依照原計劃執行。