

計畫名稱 :新環氧樹脂(TGDMO)之合成及耐熱耐燃性質之研究
Syntheses, Thermal and Flame Properties of
New Epoxy Resin (TGDMO)

計畫編號 :NSC 87-2216-E-o41-002

執行期限 :86/8/1~87/7/31

計畫主持人 :蕭明達 教授

執行機構 :私立嘉南藥理學院醫化系

一.中文摘要

合成含磷氧及氮官能基的新環氧樹脂(TGDMO) 此新環氧樹脂的結構由 IR, $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 所確定。此外, 並比較九種硬化物, TGDMO/BAMP, TGDMO/DDM, TGDMO/DDS, EPON828/BAMP, EPON828/DDM, EPON828/DDS, DEN438/BAMP, DEN438/DDM, 和 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 phosphine oxide and nitrogen groups in the main chain was synthesized. The structure of the new type of epoxy resin was confirmed by infrared spectroscopy (IR), and $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies. In addition, compositions of the new synthesized epoxy resin (TGDMO) with three curing agents, e.g., bis(3-amino phenyl) methylphosphine oxide (BAMP), 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 reactivities 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 (BAMP, DDM and DDS) also demonstrated excellent thermal properties as well as a high char yield.

二.計劃緣由與目的

由於環氧樹脂具有合適的性質, 因此廣泛的用於各種工業用途, 如塗料, 粘著劑, 電子產品的絕緣材料等等 (1,2)。但是, 目前一般的環氧樹脂無法滿足高耐燃性的安全要求。許多技術已被用於增加環氧聚合物的耐燃性質 (3~6)。一種最方便的方法, 即是使用耐燃性的環氧樹脂或其硬化劑製造耐燃性的環氧高分子。

本研究擬經由結構的改造, 以增加環氧高分子的耐燃性。在環氧樹脂主鏈中加入含磷及氮之官能基, 製備新的環氧樹脂 (TGDMO)。此新環氧樹脂與目前市面上常用的環氧樹脂 Epon828 及 DEN438 比較, 在耐燃及耐熱特性上具備優異的特性。

三.實驗

(一) Tetraglycidyl-3,3-diamino diphenylmethylphosphine oxide (TGDMO)之合成

將 2.300 克的 bis(3-amino phenyl)methylphosphine oxide(BAMP) 和 121.120 克的 epichlorohydrin 混合並加熱至 90°C,然後加入 0.695 克的 benzyltrimethylammonium chloride,並將溫度提昇至 120°C,利用 TLC 監控反應過程,沖提溶液為 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予以純化

(二) 特性及光譜的測試

紅外線光譜的測試儀器為 Perkin-Elmer Model 2000,¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 為 AMX-400。TMS 為內標準,硬化條件和反應性則以 TA2010 測試,耐熱性與耐燃性則以 TA2050 評估。

四.結果與討論

TGDMO 結構鑑定

TGDMO 的環氧當量被滴定結果為 121(計算值 118)。紅外線光譜顯示於圖 1,¹H-NMR 的光譜顯示於圖 2,¹³C-NMR 光譜顯示於圖 3。

環氧樹脂和硬化劑的反應性

典型的 DSC 圖(圖 4)顯示環氧樹脂對三種硬化劑(BAMP,DDM,DDS)的反應性。其起始反應溫度排序如下: DDM<BAMP<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>BAMP>DDS。DDS 和 BAMP 有較低的反應性,仍由於其具有強拉電子基,減低了胺基氮的周圍電子密度,應因此減低了對環氧環的親電子性攻擊。

DSC 圖(圖 5~7)顯示三種硬化劑(DDM,BAMP,DDS)對三種環氧樹脂(TGDMO,Epon828,DEN438)的反應性。對 DDM 而言,三種環氧樹脂的起始反應溫度非常接近,可能是三種環氧樹脂對 DDM 的反應性非常類似的緣故。但對 BAMP 和 DDS 而言,由圖可知 DEN438 的反應性高於 TGDMO 和 Epon828。

耐熱與耐燃性質

為了比較硬化後聚合物的熱性質,將其歸納為三類:(1)TGDMO/BAMP, Epon828/BAMP, DEN438/BAMP;(2)TGDMO/DDM, Epon828/DDM, DEN438/DDM;(3)TGDMO/DDS, Epon828/DDS, DEN438/DDS。從 TGA 圖(8~10)我們由 PDT₅ 和一些特性重量損失溫度發現,含磷氧及氮元素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,我們並發現其裂解速率亦較慢。

為了評估耐燃性,我們將製作好的九種硬化物分為三類(1)TGDMO/BAMP, Epon828/BAMP, DEN438/BAMP;(2)TGDMO/DDM, Epon828/DDM, DEN438/DDM,(3)TGDMO/DDS, Epon828/DDS, DEN438/DDS。經裂解後,其結果顯示於圖(8~10),對於(1)而言,含磷量較高的聚合物 TGDMO/BAMP 有著最高的焦炭含量。對(2)和(3)而言,唯一含磷的聚合物 TGDMO/DDM 及 TGDMO/DDS 皆有較高的焦炭含量。由上面的數據我們發現

新的環氧樹脂有著足夠的耐燃性質。

五. 結論

經由環氧當量, IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜特性, 可確定新合成含磷氧及氮元素的新環氧樹脂之結構, 利用 TGA 的評估發現新環氧樹脂的耐燃及熱裂解速率均有不錯的特性。

REFERENCES AND NOTES

1. H. Lee and K. Nelle, Eds., Handbook of Epoxy Resins, McGraws-Hill, New York, 1972.
2. G. Lubin, Ed., Handbook of Composites, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
3. J.A.Mikroyannidis and D.A.Kourtides, J. Appl. Polym. Sci., 29, 197 (1984).
4. W.K.Chin, M.D.Shau, and W.C.Tsai, J. Poly. Sci., Part A: Polym. Chem., 33, 373 (1995).
5. T.S.Wang, J.F.Yeh, and M.D.Shau, J. Appl. Polym. Sci., 59, 215(1996).
6. M.D. Shau and T.S. Wang, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 34, 387(1996).

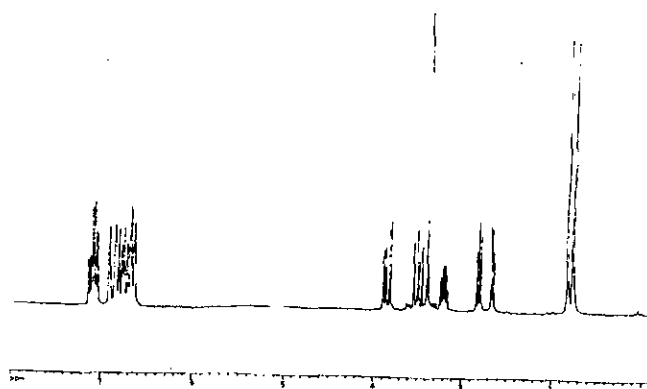


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TGDMO

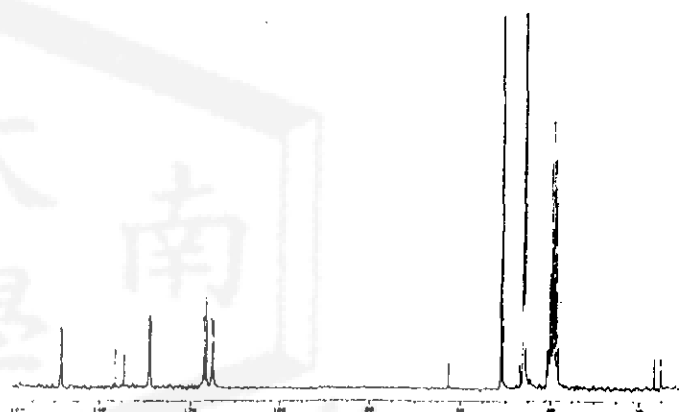


Figure 3. $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of TGDMO

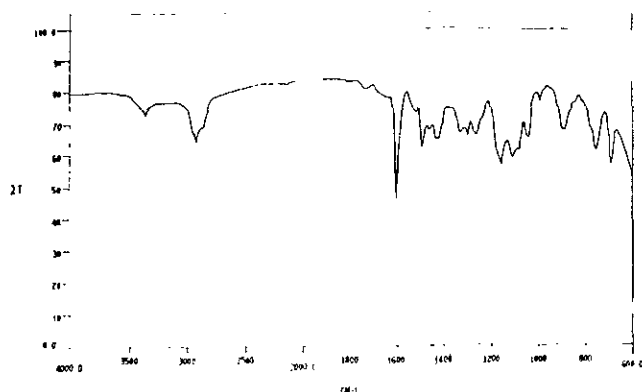


Figure 1. IR spectrum of TGDMO

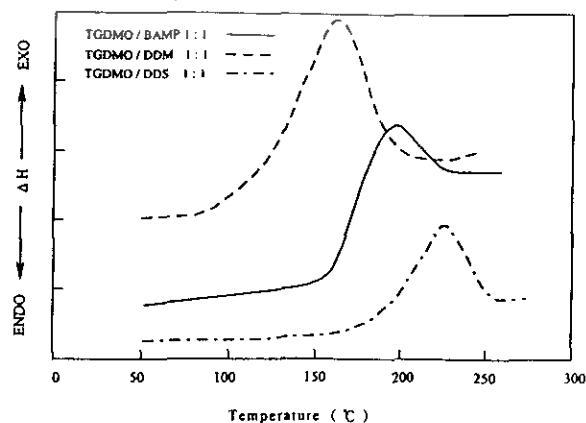


Figure 4. DSC thermograms of three compositions: TGDMO/DDM, TGDMO/BAMP, TGDMO/DDS; heating rate, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

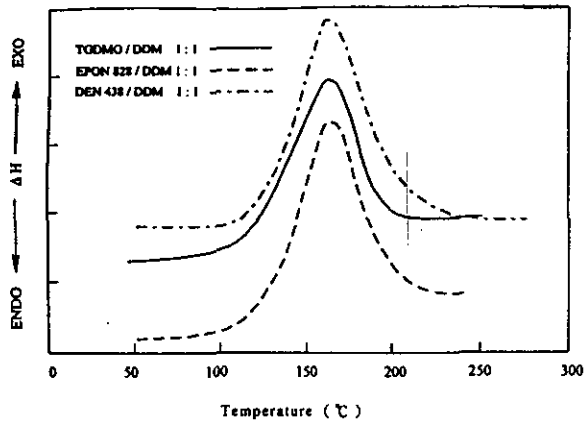


Figure 5. DSC thermograms of three compositions: TGDMO/DDM, Epon 828/DDM, DEN 438/DDM; heating rate, 10 C/min.

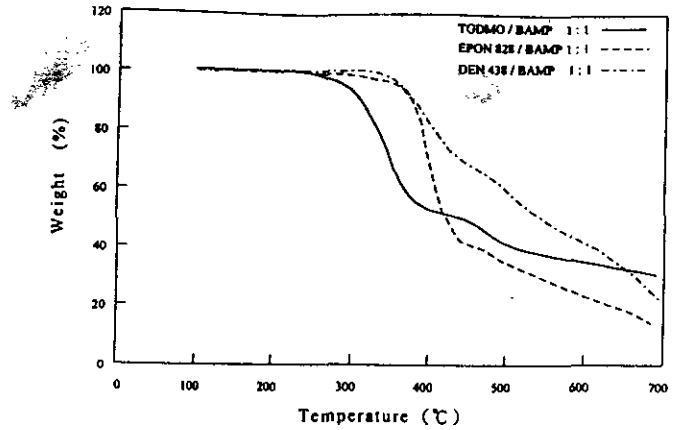


Figure 8. TGA thermograms of TGDMO/BAMP, Epon 828/BAMP, DEN 438/BAMP in air environment; heating rate, 10 C/min.

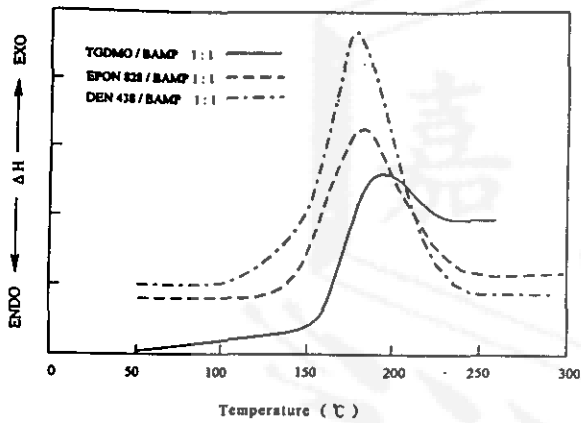


Figure 6. DSC thermograms of three compositions: TGDMO/BAMP, Epon 828/BAMP, DEN 438/BAMP; heating rate, 10 C/min.

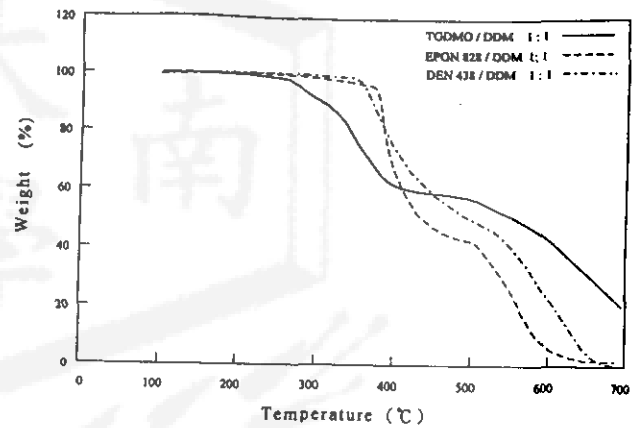


Figure 9. TGA thermograms of TGDMO/DDM, Epon 828/DDM, DEN 438/DDM in air environment; heating rate, 10 C/min.

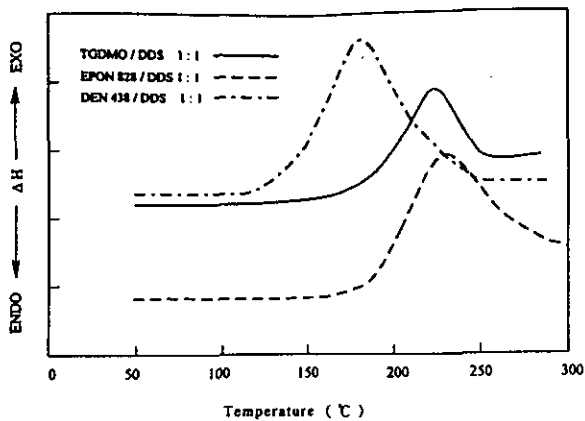


Figure 7. DSC thermograms of three compositions: TGDMO/DDS, Epon 828/DDS, DEN 438/DDS; heating rate, 10 C/min.

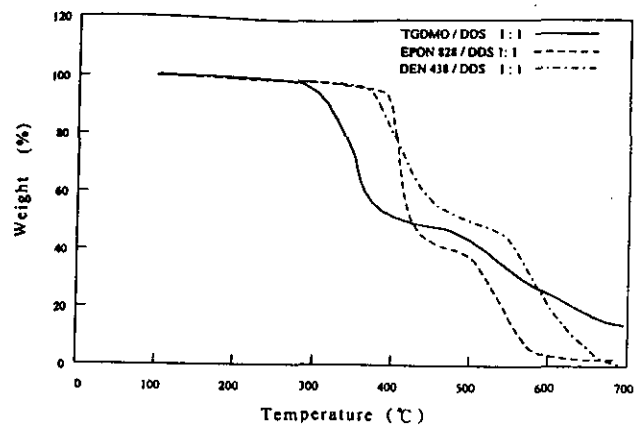


Figure 10. TGA thermograms of TGDMO/DDS, Epon 828/DDS, DEN 438/DDS in air environment; heating rate, 10 C/min.