

# 有机磷改性氧化石墨烯的制备及其在PP及EP中的阻燃性能

王念念 鱼海龙 田力 郭军红 李响 杨保平 王坤杰

(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

**摘要** 通过在氧化石墨烯(GO)中引入氯磷酸二苯酯(HPCP)来制备有机磷改性氧化石墨烯(DP-GO),然后将其添加到聚丙烯(PP)和环氧树脂(EP)中,制备环氧树脂基复合材料(DP-GO/EP)和聚丙烯基复合材料(DP-GO/PP)。通过X射线光电子能谱(XPS),红外光谱(FT-IR)和X射线衍射(XRD)对DP-GO进行了结构表征,并利用热重分析(TGA)研究了复合材料的热稳定性。通过分析锥形量热仪(CCA),极限氧指数(LOI),垂直燃烧测试(UL-94)测试复合材料的阻燃性能。综合DP-GO在PP及EP中的各种实验结果表明,DP-GO在EP中,LOI、UL-94、HRR、PHRR等参数均优于DP-GO/PP,因此,有机磷改性的氧化石墨烯对于热固性树脂EP可以表现出更好的阻燃性能。

**关键词** 阻燃;氧化石墨烯;有机磷

**中图分类号** O657

**文献标识码** A

作为一种新型的碳材料,石墨烯具有优异的导热、导电和机械性能被广泛关注。近几年来,对高耐热性石墨烯和石墨烯衍生物的阻燃聚合物材料进行研究以提高材料的阻燃性已成为研究热点<sup>[1-5]</sup>。氧化石墨烯(GO)是石墨的衍生物,是通过由石墨粉末和超声纯化获得的。石墨烯表面有大量的含氧官能团,例如环氧基、羟基和羧基<sup>[6]</sup>。氧化石墨烯提供了丰富的化学性质,因此为其阻燃改性提供了便利。国内外学者已经进行了许多有关氧化石墨烯改性的工作,并将石墨烯应用于环氧树脂(EP)<sup>[7-9]</sup>、聚苯乙烯(PS)<sup>[10]</sup>和聚氨酯(PU)<sup>[11-13]</sup>等材料,都显示出良好的阻燃效果。

磷系阻燃剂凭借着其低烟、无毒、低卤、无卤等优点被广泛关注并应用<sup>[14-16]</sup>。磷系阻燃剂在受热时会促进材料形成稳定的碳化层,阻止材料内部的热分解产物进入气相参与燃烧过程而且抑制材料进一步分解,达到阻燃的效果<sup>[17]</sup>。本文通过研究一种新型的磷系阻燃剂对GO进行改性,然后将此阻燃剂分别加入到EP和PP中,通过热重、锥量、极限氧指数等仪器对复合材料的热稳定性和阻燃性能进行的深入的对比和剖析,进而对比改性氧化石墨烯对热塑性和热固性树脂的阻燃情况。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氧化石墨烯(GO),片径:500 nm-40  $\mu\text{m}$ ,深圳市图灵进化科技有限公司;环氧树脂(EP),工业纯(E51),中国石化巴陵石化分公司;三乙胺(Et<sub>3</sub>N),99.5%无水级,天津富宇精细化工有限公司;聚丙烯(PP),中国石化海南炼油化工有限公司;硼氢化钠,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4,4'-二羟基二苯甲酮(DHBP),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;氯磷酸二苯酯(DPCP),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;异氰酸丙基三乙氧基硅烷(IPTS),分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;甲苯,分析纯,天津市光复精细化工研究所。

收稿日期:2020-06-08

基金项目:国家自然科学基金(51465036,21867015)资助;兰州理工大学博士科研基金(02-061608)资助

通讯作者:杨保平,男,汉族,硕士,教授,研究方向:阻燃材料,E-mail:yangbaoping2004@163.com;王坤杰,男,汉族,博士,教授,研究方向:阻燃材料及储能材料,E-mail:wangkj80@163.com

HCT-1 型热重分析仪(TGA),北京恒久科学仪器厂;850 型红外分析仪(FTIR),天津港东科技发展股份有限公司;锥形量热仪(CCA),英国 FTT 公司;DD2-600MHZ 型超导核磁共振波谱仪(NMR),美国 Agilent 公司;D8ADVANCE 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪,德国布鲁克仪器有限公司;2 JF-3 型极限氧指数测定仪(LOI),德佳大加仪器公司;0082 型垂直燃烧测定仪(UL94),英国 FTT 公司;50Xi 型射线光电子能谱仪(XPS),美国 ThermoFisher Scientific 公司.

## 1.2 实验过程

1.2.1 DHPP-PTS 阻燃单体的制备. 将 10.5 g DHBP 和 100 mL DCM 加入到三颈烧瓶中,置于冰浴搅拌,加入 10.1 mL Et<sub>3</sub>N,搅拌均匀后,缓慢滴加 26.9 mL DPCP,继续搅拌 30 min. 然后用水/二氯甲烷萃取有机相,旋转蒸发除去二氯甲烷,得到白色固体 4,4'-二磷酸二苯酯基二苯甲酮(DHPP);将 13.0 g DHPP 和无水乙醇加入到圆底烧瓶中,缓慢加入 0.9 g NaBH<sub>4</sub>,室温搅拌 6 h,再加入 10 mL 10wt% 的 NaOH 水溶液,其体系由浑浊变为澄清,减压除去溶剂,用二氯甲烷/水萃取,旋蒸得到无色液体即 4,4'-二磷酸二苯酯基二苯甲醇(DHPP-OH);将 6.8 g DHPP-OH、50 mL 甲苯和 0.2 mL Et<sub>3</sub>N 加入到三口烧瓶中室温搅拌,再缓慢滴加 2.5 mL IPTS,然后,在回流条件下搅拌 6 h,旋转蒸发除去甲苯,柱层析后得到白液体 4,4'-二磷酸二苯酯基二苯甲酯胺基丙基三乙氧基硅烷(DHPP-PTS).

1.2.2 DP-GO 改性氧化石墨烯的制备. 将 1.0 g GO 在 150 mL EtOH 中使其在超声中分散 1 h,然后将 10.0 g DHPP-PTS 溶于 EtOH 中,将其缓慢加入到 GO 分散液中,在 70 °C 回流搅拌 24 h 后将反应体系过滤. 将过滤的滤渣超声分散在 500 mL 去离子水中,再加入 2 mL 水合肼和 8 mL 氨水,100 °C 下回流,搅拌 12 h,然后将反应体系过滤,滤饼用乙醇和水多洗涤几次,在 68 °C 烘箱中干燥 12 h 后得到黑色粉末(DP-GO).

(图 1)

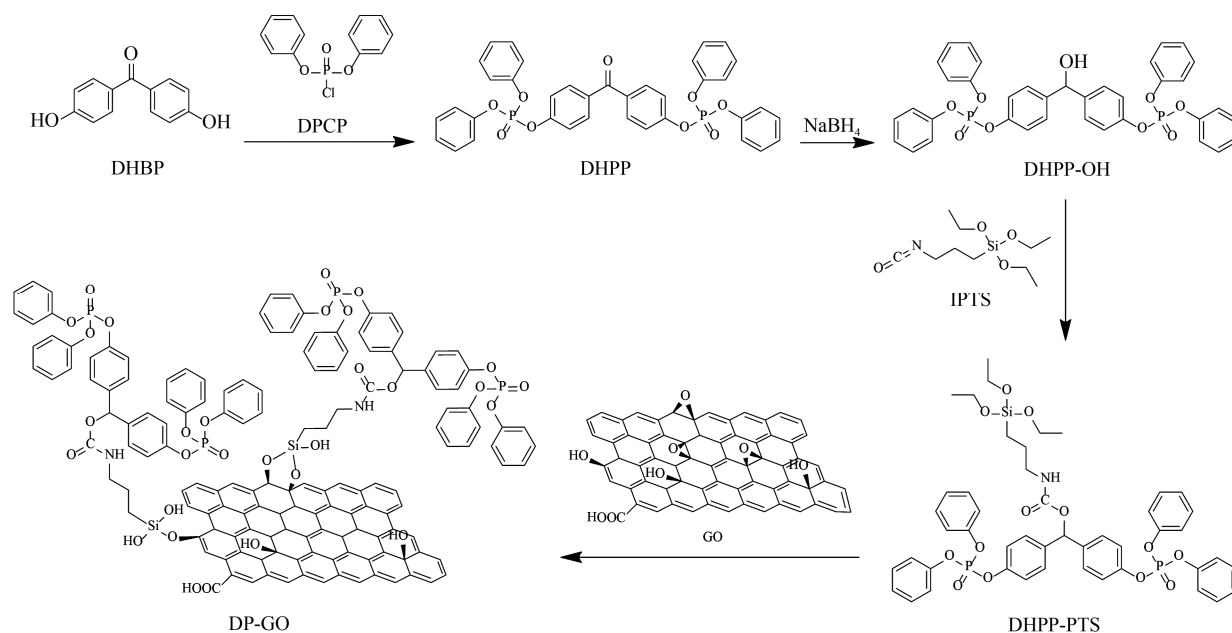


图 1 Synthetic route of DP-GO

表 1 PP/EP 复合材料的配方

	PP/g	DP-GO/g	EP	DDM
PP	50-00	0	-	-
0.5%DP-GO/PP	50.00	0.26	-	-
1.0%DP-GO/PP	50.00	0.51	-	-
1.5%DP-GO/PP	50.00	0.77	-	-
EP	-	0	50	12.6
0.5%DP-GO/EP	-	0.32	50	12.6
1.0%DP-GO/EP	-	0.63	50	12.6
1.5%DP-GO/EP	-	0.96	50	12.6

1.2.3 阻燃 EP/PP 材料的制备. 将 PP 和 DP-GO 按比例(Table 1)在双螺杆挤出机内混匀,挤出至注塑机模型中,得到 DP-GO/PP 阻燃聚丙烯材料.将 EP 和 DDM 在 110℃搅拌均匀后,按照一定比例添加 DP-GO 后,倒入聚四氟乙烯模板中,150℃固化 12 h,得到 DP-GO/PP 阻燃复合材料.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DP-GO 的结构表征

DHPP-PTS 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图如图 2(a)所示,在 7.19-7.28 ppm 的峰归属于 DHPP 芳环上的核磁共振峰,而在 3.83,3.18,1.60,1.21,0.58 ppm 的共振峰归属于 IPTS 上脂肪族的 H 引起,说明了 DHPP-OH 已经和 IPTS 发生反应,生成了 DHPP-PTS.

图 2(b)所示的是 DP-GO 和 GO 的红外光谱图.在  $1300\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 P=O 的伸缩振动,在  $3425\text{ cm}^{-1}$  附近有明显的-OH 伸缩振动峰,这是由于 DHPP-TPS 在接枝到 GO 上后,会产生 1-2 个裸露的羟基.此外,在  $1000\text{ cm}^{-1}$  和  $690\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C-O-Si 和 C-Si 结构.

DP-GO 的 XRD 谱图如图 2(c)所示,在  $9.47^\circ$  处有一个尖锐的衍射峰(002).氧化石墨烯改性后,衍射峰(002)移至  $6.42^\circ$ ,表明改性氧化石墨烯的层间距离逐渐增大,间接表明氧化石墨烯改性成功.为了进一步研究 DP-GO 的结构,对 GO 和 DP-GO 进行了拉曼光谱测试,如图 2(d).可以清晰地看到在  $1353\text{ cm}^{-1}$  和  $1592\text{ cm}^{-1}$  有两个明显的峰,特征峰值在  $1353\text{ cm}^{-1}$  的被称为 D 峰,特征峰值在  $1592\text{ cm}^{-1}$  的被称为 G 峰. D 峰代表着石墨片层末端碳原子  $\text{sp}^2$  杂化的表面振动,G 峰代表了在石墨晶体芳香层间伴随着  $\text{E}_{2g}$  对称的拉伸振动模式.一般用  $I_D/I_G$  的比值来表示石墨化程度.GO 的  $I_D/I_G$  值较低,这是由于在氧化过程中内平面的  $\text{sp}^2$  杂化的范围减小了.而 DP-GO 的  $I_D/I_G$  比 GO 高,说明 DHPP-PTS 打破了 GO 自身的石墨化程度,增大了 GO 的缺陷度,符合拉曼光谱的测试结果.

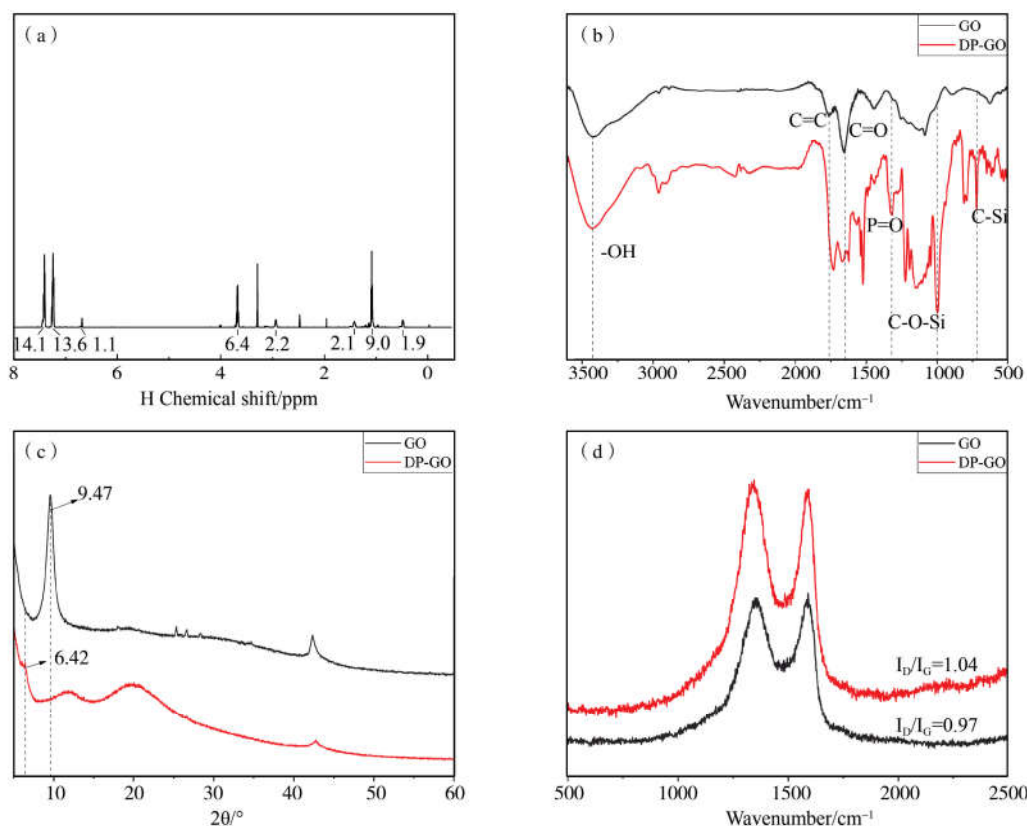


图 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of DHPP-PTS(a); FT-IR spectrum of DP-GO(b); XRD spectrum of DP-GO(c); Raman spectrum of DP-GO(d)

为了确定 DP-GO 的分子结构,对 GO 和 DP-GO 做了 XPS 分析(图 3),从图 3(a)可以看出,DP-GO 具有明显的 N,P,Si 信号,这是由 DHPP-TPS 接枝到 GO 引起的.图 3(b)是 GO 的 C-C( $284.7\text{ eV}$ )和 C-O

(286.8 eV)的特征峰. 与图 3(c)相比,后者显示出明显的 C=O(288.0 eV),这可能是由于 DHPP-PTS 接枝在 GO 上所致. 图 3(d)显示了 C-NH(401.9 eV)和 C-N-C(399.9 eV)的峰. P-O-C(133.7 eV)和 P=O(134.9 eV)的明显峰出现在图 3(e)中,峰值出现在图 3(f)中. Si-O-Si(101.5 eV), Si-O-C(102.3 eV)和 Si-C(103.2 eV),这些是 DHPP-PTS 的特征峰,出现在 DP-GO 中,可以说明 DHPP-PTS 成功改性氧化石墨烯.

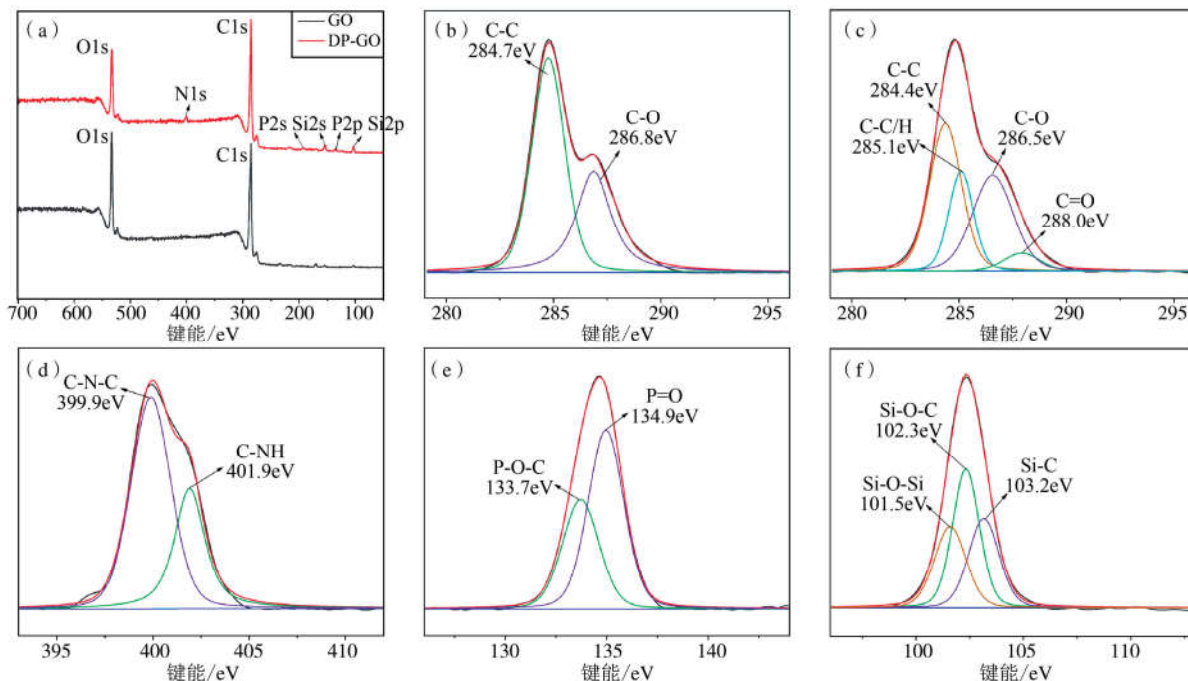


图 3 XPS spectra of GO and DP-GO (a); C1s spectra of GO (b); C1s spectra of DP-GO (c); N1s spectra of DP-GO (d); P2p spectra of DP-GO (e); Si2p spectra of DP-GO (f).

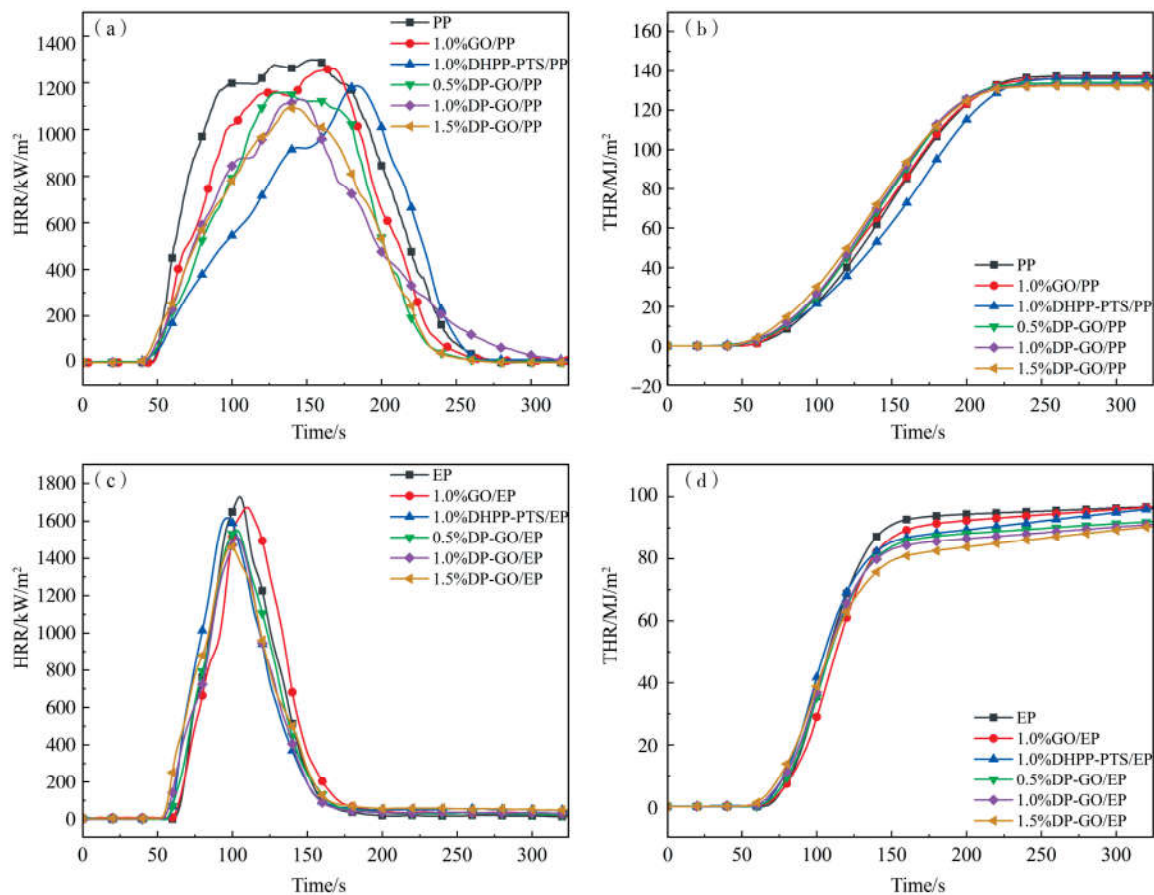


图 4 HRR and THR curves of PP/EP and its composite

## 2.2 DP-GO 对 PP/EP 阻燃性能的影响

通常通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)来评估材料的阻燃性能. 表 2 是 EP/PP 及其复合材料的 LOI 和 UL-94 数据. 当添加相同量的 GO 和 DHPP-PTS(1wt%)添加到 EP / PP 中时, LOI 值不会有显著改善,但是当添加相同的量的 DP-GO 加入到 EP/PP 中时, LOI 显著提高,说明改性后的 GO 具有更好的阻燃效果. 当以 PP 为基体时,随着 DP-GO 含量的增加, UL-94 和 LOI 均有小幅度的提升,当 DP-GO 添加量达到 1.5wt.% 时, LOI 提高到 24.8%, UL-94 才能达到 V-2 级并且伴随着熔滴,阻燃效果不明显. 然而在 EP 体系中,当添加量达到 1.5wt.% 时, LOI 值达到了 31.3%, UL-94 达到 V-1 级. 因此,有机磷改性的 GO 可以在热固性树脂 EP 中起到更好的阻燃作用. 同时,为了进一步说明 DP-GO 在 EP 中的阻燃作用,制作了 3.0wt.% DP-GO / EP 复合材料的样品并对其进行了测试. 结果表明,其 LOI 达到 31.9%,而且 UL-94 也达到了 V-0 级,达到了阻燃效果.

表 2 PP/EP 及其复合材料的 UL-94 和 LOI 数据

Sample	UL-94 (3.2mm)		LOI/%
	Dripping	Rating	
PP	Drip	-	19.5
1%GO/PP	Drip	-	19.8
1%DPHH-PTS/PP	Drip	-	20.2
0.5%DP-GO/PP	Drip	-	21.2
1.0%DP-GO/PP	Drip	V-2	23.6
1.5%DP-GO/PP	Drip	V-2	24.8
EP	Drip	-	25.3
1%GO/EP	Drip	-	26.8
1%DPHH-PTS/EP	Drip	-	25.7
0.5%DP-GO/EP	Drip	V-2	27.2
1.0%DP-GO/EP	No	V-2	29.7
1.5%DP-GO/EP	No	V-1	31.3

表 3 PP/EP 及其复合材料的锥形量热计数据

Sample	TTI/s	PHRR/kW/m <sup>2</sup>	THR/MJ/m <sup>2</sup>	TSP/m <sup>2</sup>	Residue/%
PP	45	1298	137	9.5	1.2
1%GO/PP	46	1262	136	8.7	1.9
1%DPHH-PTS/PP	41	1184	135	8.5	1.8
0.5%DP-GO/PP	40	1157	134	7.6	2.9
1.0%DP-GO/PP	39	1127	133	7.3	3.2
1.5%DP-GO/PP	38	1091	132	6.9	3.3
EP	59	1730	96	12.3	6.3
1%GO/EP	60	1673	95	9.6	7.9
1%DPHH-PTS/EP	55	1616	94	9.2	8.2
0.5%DP-GO/EP	55	1552	91	7.1	11.4
1.0%DP-GO/EP	52	1512	90	6.8	11.9
1.5%DP-GO/EP	51	1465	88	6.6	12.6

高分子材料的整体燃烧行为进行研究. 从表 3 中的锥形量热仪的数据可以看出,两种复合材料的着火时间(TTI)随着阻燃剂量的增加而减少,这可能归因于 DP-GO 中的磷和氧键的键合度低,引起复合材料较早分解的原因. 两种材料的热释放峰值(PHRR)和热释放总量(THR)也会随着 DP-GO 的添加量增大而减小,但



是在 EP 体系中,两个数据的下降幅度均大于 PP 体系,说明 DP-GO 在热固性树脂 EP 中可以更好地发挥作用.同时在 EP 中的烟气释放总量(TSP)也有大幅度的降低.综合 LOI、UL-94 和锥形量热试验的实验结果,说明 DP-GO 更适合为热固性树脂 EP 提供良好的阻燃效果.

### 2.3 DP-GO 对 PP/EP 热性能的影响

为了进一步研究 DP-GO 对 PP / EP 热稳定性的影响,在氮气气氛下对 PP / EP 进行了热重试验.图 5 为 PP/EP 复合材料的 TG 曲线图,其中的关键数据被列在表 4 中.从中可以看出,当 DP-GO 可以使复合材料初始分解温度提高,特别是当 DP-GO 的添加量达到 1.5wt. %时,在 PP 和 EP 中分别降低 7 和 11 °C.而在 600 °C 时,EP 体系中的残余量的提高明显大于 PP,可以说明 DP-GO 对热固性树脂 EP 的成炭效果更为明显.后续的研究中将对促进成炭的机理进行系统的研究.

表 4 PP/EP 及其复合材料的 TG 数据

Sample	T <sub>s</sub> / °C	Residue at 600 °C / %
PP	390 ± 3	0.8 ± 0.2
0.5%DP-GO/PP	386 ± 3	1.4 ± 0.3
1.0%DP-GO/PP	385 ± 4	1.7 ± 0.3
1.5%DP-GO/PP	383 ± 4	1.9 ± 0.3
EP	376 ± 2	17.0 ± 0.4
0.5%DP-GO/EP	368 ± 3	20.1 ± 0.5
1.0%DP-GO/EP	366 ± 4	20.9 ± 0.5
1.5%DP-GO/EP	365 ± 4	21.9 ± 0.5

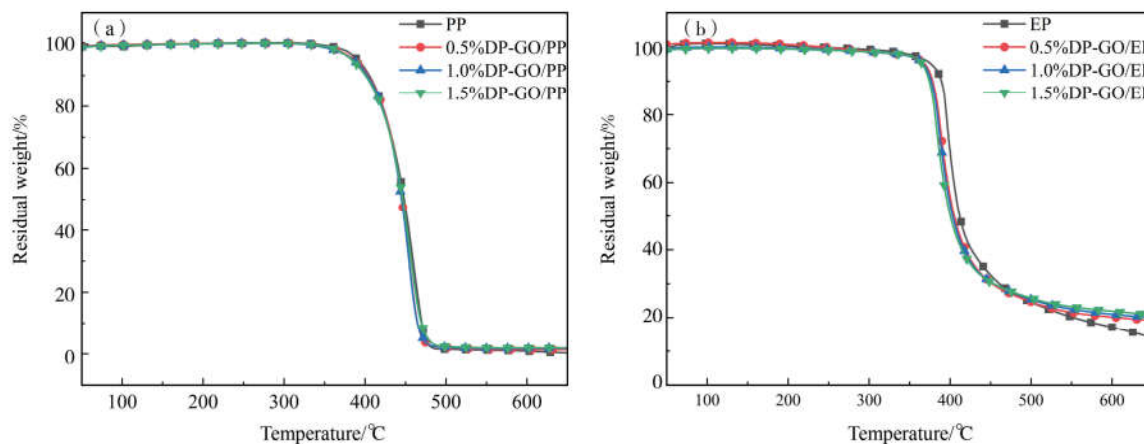


图 5 TG curves of PP/EP and its composite

## 3 结论

本文制备了一种新型的含磷阻燃剂,并将其对氧化石墨烯进行改性,使氧化石墨烯赋予更好的阻燃性能,将其加入到热塑性树脂 PP 和热固性树脂 EP 中,对复合材料的性能进行对比研究.结果表明,DP-GO 添加到 PP 中虽然可以一定程度的提高阻燃性能,但是并不明显,而在 EP 复合材料中,阻燃性能测试 HRR、PHRR、LOI、UL-94 等参数均有显著地改善.因此,有机磷改性氧化石墨烯可以在热固性树脂 EP 中提供更好地阻燃性能.

## 参 考 文 献

- [1] 张亚斌,李响,王露蓉,等. 石墨烯阻燃聚合物的研究进展[J]. 中国塑料,2018,32(9):17-24.
- [2] Yuan B, Sheng H, Mu X, et al. Enhanced flame retardancy of polypropylene by melamine-modified graphene oxide[J]. Journal of Materials Ence, 2015, 50(16): 5389-5401.
- [3] Qiu S, Hu W, Yu B, et al. Effect of functionalized graphene oxide with organophosphorus oligomer on the thermal and mechanical proper-

- ties and fire safety of polystyrene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015,54(13): 3309-3319.
- [4] 陈生辉,吕强,郭继成,等. 石墨烯/聚乙烯复合材料及其拉伸性能的分子动力学模拟[J]. *高分子学报*,2017(4):716-726.
- [5] Hu W,Zhan J,Wang X,et al. Effect of functionalized graphene oxide with hyper-branched flame retardant on flammability and thermal stability of cross-linked polyethylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*,2014,53(8): 3073-3083.
- [6] Hummers W S,Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*,1958,208:1334-1339.
- [7] 侯培鑫,何锴慰,李纪录,等. 磷硅元素改性氧化石墨烯的制备及其阻燃改性环氧树脂的应用[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*,2018,57(2):186-193.
- [8] 胡建华,单继业,童真. 咪唑改性氧化石墨烯对阻燃环氧固化动力学的促进作用[J]. *高等学校化学学报*,2017,38(10):1906-1912.
- [9] Xu W,Zhang B,Wang X,et al. The flame retardancy and smoke suppression effect of a hybrid containing CuMoO<sub>4</sub> modified reduced graphene oxide/layered double hydroxide on epoxy resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2018,343(5):364-375.
- [10] Hu W,Yu B,Jiang S D,et al. Hyper-branched polymer grafting graphene oxide as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2015,300(30):58-66.
- [11] Wei W,Deng C,Huang S,et al. Nickel-Schiff base decorated graphene for simultaneously enhancing the electroconductivity, fire resistance, and mechanical properties of a polyurethane elastomer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*,2018,6(18): 8643-8654.
- [12] Zhou K,Gui Z,Hu Y,et al. The influence of cobalt oxide-graphene hybrids on thermal degradation, fire hazards and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites[J]. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*,2016,88: 10-18.
- [13] 许冬梅,丁飞,郝建薇,等. 改性可膨胀石墨的制备及在硬质聚氨酯泡沫中的阻燃性能[J]. *高等学校化学学报*,2013,34(11):2674-2680.
- [14] 张通,龙丽娟,何文涛,等. 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物阻燃聚乳酸的性能研究[J]. *高分子学报*,2019,50(1):71-81.
- [15] 陈仕梅,来方,李霁,等. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. *高分子学报*,2017(8): 1358-1365.
- [16] 李霁,付海,赵欧,来方,等. 聚磷酸酯阻燃剂复配聚磷酸铵对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. *高等学校化学学报*,2017,38(2):294-302.
- [17] 王玉忠,陈力. 新型阻燃材料[J]. *新型工业化*,2016,6(1):38-61.

## Preparation of Organic Phosphine Modified GO and Its Flame Retardancy Properties in PP/EP

WANG Nian-nian YU Hai-long TIAN Li GUO Jun-hong  
LI Xiang YANG Bao-ping WANG Kun-jie

(School of Petroleum and Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract** Organic phosphine modified GO (DP-GO) was prepared by introducing the organic phosphine diphenyl chloride (HPCP) into GO and adding it to polypropylene (PP) and epoxy resin (EP) to prepare polypropylene composite (DP-GO/PP) and epoxy resin composite (DP-GO/EP). The structure of DP-GO was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD), and the thermal stability of the composite was studied by thermogravimetric analysis (TGA). Through analysis (CCA), limiting oxygen index (LOI), vertical combustion test (UL-94) to test the flame retardant properties of composite materials. Various experimental results of DP-GO in PP/EP show that the parameters of DP-GO in EP, such as LOI, UL-94, HRR and PHRR, have been significantly improved. Therefore, the organic phosphate-modified GO has better flame retardancy performance for thermosetting resin, EP especially.

**Key words** flame retardant; GO; phosphonic