

Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants

Szerves foszfortartalmú égésgátló vegyületek szintézise és felhasználása polimerek reaktív módosítására

PhD értekezés tézisei

Toldy Andrea

Témavezető:

Marosi György

egyetemi tanár

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szerves Kémia és Technológia Tanszék

2007

I. Bevezetés és célkitűzések

Az epoxigyantákat az elmúlt 60 évben, mióta kereskedelmi forgalomban kaphatóak többnyire olyan ipari alkalmazási területeken hasznosították, ahol kiemelkedő tulajdonságaik jól érvényesülnek és indokolják a magasabb költségeket más hőre keményedő műanyagokkal összehasonlítva. Ilyenek pl. a kiváló mechanikai és elektronikai ellenállóképesség; kitűnő kötődés számos szubsztrátumhoz; ellenállóképesség nedvességgel, oldószerekkel és egyes vegyszerekkel szemben; kis térfogatcsökkenés térhálósodás során. Az epoxigyantákat széles körben használják ragasztásra, felületek bevonására, laminálásra és mátrixként az elektronikai iparban, valamint közlekedés eszközök és űrrepülőgépek gyártásánál; termikus stabilitásuk és tűzállóságuk azonban számos alkalmazási területen a nem elegendő. A biztonsági követelmények szigorodása következtében az égésgátlás egyre fontosabb szerepet játszik műszaki alkalmazási területeken. Mióta az égésgátlók egészségre és környezetre gyakorolt hatásának kérdése a figyelem középpontjába került, a szerves foszfortartalmú reaktív égésgátlók jelentős előretörése figyelhető meg. Az Európa Parlament által hozott, 2006. júliusától érvényes 2002/95/EC európai irányelv - mely szerint az Európai Unió országaiban tilos a polibrómozott bifenileket (PBB) és polibrómozott difenil-étereket (PBDE) tartalmazó égésgátlók alkalmazása az elektronikai- és villamosiparban - szintén elősegíti a foszfortartalmú égésgátlók térnyerését. Epoxigyanták esetében a foszfortartalmú, égésgátló hatást biztosító egységet tartalmazhatja a térhálósító- vagy az epoxikomponens, illetve mindkettő.

Célunk olyan magas foszfortartalmú és szabad funkciós csoportokat tartalmazó fenol- vagy amin típusú égésgátló előállítás volt, amely reaktívan beépíthető az epoxigyanta mátrixba, s ezáltal gazdaságos és környezetbarát módon biztosítja a hatékony égésgátlást. Az első vizsgálatsorozatban leghatékonyabbnak bizonyuló foszfortartalmú

vegyületet további vizsgálatoknak vetettük alá: megvizsgáltuk a hatását az epoxigyanta térhálósodására, termikus stabilitására és az égésgátlásra.

A montmorillonit, illetve szepiolit típusú anyagásványok hatását epoxigyantában önmagában és foszfortartalmú égésgátlókkal együttesen alkalmazva is megvizsgáltuk. Meghatároztuk az agyagásvány adalék optimális mennyiségét figyelembe véve az epoxigyanta térhálósűrűségét és az égésgátlás hatásosságát.

A referencia és égésgátolt epoxigyanta bomlásmechanizmusát, valamint az égésgátló hatásmechanizmusát a következő módszerek segítségével vizsgáltuk: a felhabosodott réteget komplex szerkezeti és mechanikai vizsgálatnak vetettük alá, a szilárd maradékot infravörös- és röntgenfotoelektron-spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk, míg a bomlás során keletkező gázokat infravörös- és tömegspektroszkópiával kapcsolt termogravimetriai mérésekkel analizáltuk.

Végül a leghatásosabb vegyület szintézisének méretnövelését és optimalizálását valósítottuk meg reaktorkaloriméterben és reaktíR készülékben egyaránt. Ennek során vizsgáltuk az agyagásványoknak a szintézisre gyakorolt katalitikus hatását is. Az epoxigyanta foszfortartalmát optimalizáltuk a térhálósűrűség, a mechanikai tulajdonságok és az égésgátlási hatékonyság függvényében. A legfőbb alkalmazási területen, az elektronikai és elektromos iparban történő felhasználhatóság megállapítására izzóhuzalos vizsgálatokat végeztünk. A kutatómunkát a környezeti hatások és a költségek becslésével is kiegészítettük.

II. Vizsgálati módszerek

Az előállított szerves vegyületeket gyors atomütköztetési (MS FAB), illetve mátrixszal segített lézer deszorpció/ionizációs (MALDI TOF) technikát alkalmazó tömegspektroszkópiai, infravörös (FTIR) spektroszkópiai vizsgálatokkal és aminoszám-meghatározással jellemeztük.

Az előállított vegyületek és epoxigyanta minták termikus jellemzése termogravimetriai (**TG**) és differenciális pásztázó kalorimetriai (**DSC**) vizsgálatokkal történt. A hőre keményedő mátrix térhálósodási reakcióját DSC vizsgálatok mellett **reológiai** módszerrel is követtük. Az égésgátlási hatékonyság jellemzésére oxigénindex (**LOI**), **UL-94**, **mass loss kaloriméteres (MLC)** és izzóhuzalos vizsgálatokat (**GWFI**) végeztünk. Az MLC vizsgálatok során meghatározható a tömegveszteség sebessége, a gyulladási idő és a hőkibocsátás mértéke az égés során. A készüléket FT IR spektrométerrel összekötve megvalósítottuk a keletkező gázok analízisét. A GWFI vizsgálat során a meghibásodott elektromos készülék működésekor keletkező hőt szimulálja a berendezés és ezáltal összehasonlítható az egyes minták égésgátlási hatékonysága és csepegési hajlama.

Egy komplex szerkezeti és mechanikai vizsgálatot dolgoztunk ki a felhabosodott réteg reométerben történő vizsgálatára. Az epoxigyanta minták reométer kemencéjében elvégzett hőkezelése után a kapott szilárd maradékot **gyengített, teljes reflexiós infravörös spektroszkópiai (ATR-IR)** módszerrel vizsgáltuk. A szilárd maradék elemanalízisét **röntgenfotoelektron-spektroszkópiai (XPS)** vizsgálatokkal valósítottuk meg. A felhabosodó rétegben keletkezett buborékok átlagos átmérőjét **pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM)** felvételek alapján határoztuk meg. A bomlás során keletkező gázokat infravörös- (**TG-FTIR**) és tömegspektrométerrel kapcsolt (**TG/DTA-MS**) termogravimetriai módszerrel analizáltuk.

III. Új tudományos eredmények

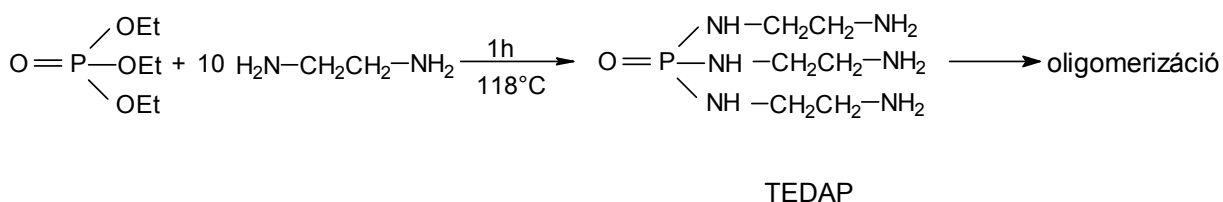
1. **Új szintézismódszereket** dolgoztunk ki foszfortartalmú fenol- és amin típusú égésgátlók előállítására:

1.1. Foszforileztük a kiválasztott egyszerű modellvegyületeket, a **hidrokinont** és a **floroglucint**: Megfelelő reakciókörülményeket alkalmazva a hidrokinon dietil-

klorofoszfáttal történő foszforilezése túlnyomórészt monofoszfát képződéséhez vezetett. A floroglucin analóg reakciója a mono-, di- és trifoszforilezett termék keverékét adta.

1.2. A kidolgozott foszforilezési eljárást kiterjesztettük nagyobb molekulatömegű polihidroxifenolokra, a **kalixrezorcinarénekre**, amelyek kompatibilisebbek a polimerekkel. Az előállított részlegesen és teljesen foszforilezett kalixrezorcinaréneket égésgátlóként alkalmaztuk epoxigyanta mátrixban.

1.3. Új, környezetbarát és költséghatékony „one-pot” eljárást dolgoztunk ki **foszfortartalmú aminok** előállítására. A kiindulási anyagok, a trietilfoszfát, az etiléndiamin és az o-fenilén-diamin kereskedelmi forgalomban kapható és más célokra nagy mennyiségben előállított vegyszerek, melyek környezetbarátnak tekinthetők és a szintézis során sem keletkeznek mérgező melléktermékek. Az etiléndiamin feleslege egyben oldószerként is szolgál a reakcióban és az előállítás során újrahasznosítható. Ezzel a módszerrel új, eddig még nem leírt vegyületeket állítottunk elő, amelyet **TEDAP**-nak ill. **TOPDAP**-nak neveztünk el és amely egyszerre betölti a térhálósító és az égésgátló szerepét epoxigyantákban.



2. A legjobbnak bizonyuló **újonnan szintetizált foszfortartalmú vegyület, a TEDAP** égésgátlási hatékonyságát további vizsgálatokkal támasztottuk alá és optimáltuk:

2.1. Megállapítottuk, hogy az előállított foszfortartalmú amin, a **TEDAP alkalmas a hagyományos térhálósítószer helyettesítésére** és emellett **égésgátló hatása is kiváló**. Az így égésgátolt epoxigyanta 960°C-os izzóhuzalos (GWFI) minősítést, 33-as oxigénindexet (LOI), valamint az UL-94 szabvány szerinti legjobb, V-0-ás önkioltó besorolást éri el – szemben a referencia AH-16 – T-58 epoxigyanta 550°C-os GWFI, 21-es

LOI és HB UL-94-es besorolásával. A hőkibocsátás maximuma 960-ról 110 kW/m²-re csökkent a nem égésgátolt epoxigyantához viszonyítva, valamint a gyulladási idő is 49 s-ról 98 s-ra nőtt, ami egy esetleges tűz során jelentősen megnöveli a menekülési időt.

2.2. Megállapítottuk, hogy a **térhálósűrűség, a mechanikai tulajdonságok és az égésgátlás optimumának** eléréséhez 4,5 tömeg% foszfort kell bevinni az eredetileg a TEDAP amszáma alapján meghatározott 3,5 tömeg%-kal szemben. A TEDAP optimált mennyisége biztosítja a legmagasabb térhálósűrűséget, annak a veszélye nélkül, hogy a feleslegben bevitt, reagálatlan TEDAP - lágyítóként hatva - a mechanikai tulajdonságokat és ezáltal az égésgátlási hatékonyságot is lerontsa. Az ily módon égésgátolt epoxigyanta LOI értékét az eredeti 21-ről 39-re sikerült megnövelni, valamint az elektronikai ipar legszigorúbb követelményeit is sikerült teljesíteni.

2.3. A **TEDAP-szintézis optimalálásával** kapcsolatban megállapítható, hogy a szükséges reakcióidő függ a kívánt termék minőségétől: amennyiben folyadék halmazállapotú termékre van szükség kedvező térhálósító-képességgel és alacsonyabb foszfortartalom elfogadható, akkor rövidebb reakcióidő elegendő és jó minőségű vákuum szükséges; amennyiben viszont a magasabb foszfortartalmú, de gyengébb térhálósító-képességű oligomereket tartalmazó termékre van szükség, akkor hosszabb reakcióidő szükséges, viszont az alkalmazott vákuum minőségével kapcsolatban nincs szigorú megkötés. Az **agyagásványoknak katalitikus hatása** van a TEDAP oligomerizációjára, valamint a termikus bomlására is, aminek előnye, hogy a katalizátort nem kell eltávolítani a TEDAP-ból, hanem égésgátló adalékként lehet hasznosítani.

3. Vizsgáltuk a montmorillonit és szepiolit típusú agyagásványok hatását az epoxigyanta térhálósodására és az égésgátlási hatékonyságra önmagában valamint foszfortartalmú égésgátlókkal alkalmazva egyaránt:

3.1. Megállapítottuk, hogy a **nem égésgátolt referencia rendszerben 5% agyagásvány** alkalmazása elhanyagolható mértékben befolyásolja a térhálósodás folyamatát, valamint az agyagásványok **katalizálják a bomlási folyamat kezdetét**, ugyanakkor csökkentik a tömegvesztést és **magasabb hőmérsékletek felé tolják el a bomlási folyamatot**. Legjobb eredményt az égésgátlás szempontjából 5% kezeletlen szepiolit alkalmazásával értünk el, mert szálak szerkezetének köszönhetően a szepiolit összefüggő védőréteget hoz létre a polimer felszínén.

3.2. Az **égésgátolt epoxigyanta** esetében az agyagásványok - különösen a kezeletlen típusok - lecsökkentették a térhálósűrűséget a poláris TEDAP agyagásványok felületén történő nagyobb mértékű adszorpciója következtében. Megállapítottuk, hogy az alkalmazott agyagásványok hatására a **termikus bomlás magasabb hőmérsékleten kezdődik**, ugyanakkor gyorsabban éri el a maximális intenzitását és **több maradékot eredményez**, mint a csak TEDAP-ot tartalmazó referencia. Legjobb égésgátló hatást 1% agyagásvány alkalmazásával értünk el. Lemezes szerkezetének köszönhetően a **montmorillonit jobb gázzáró tulajdonságú**, ami megmagyarázza a magasabb oxigénindex-értékeket; míg a szálak szerkezetű **szepiolit** jobb hőszigetelő habstruktúra kialakulását segíti elő, ami alacsonyabb hőkibocsátási értékeket eredményez.

4. Egy új módszert fejlesztettünk ki az égés során kialakuló védő habréteg komplex mechanikai és szerkezeti vizsgálatára, amely lehetővé teszi a hab mennyiségének, ellenállóképességének, valamint a képződött buborékok átmérőjének számszerű jellemzését.

4.1. Összehasonlítva az AH-16 – T-58 referencia- és az AH-16 – TEDAP égésgátolt epoxigyantát megállapítható, hogy az égésgátolt rendszer esetében sokkal nagyobb mennyiségű hab képződik. A referencia esetén képződött hab rideg, s benne a buborékok átlagos mérete és méretszórása viszonylag nagy. Ezzel szemben az **égésgátolt rendszer**

égése során **képződő hab erősebb, egyenletesebb szerkezetű és a buborékok átlagos átmérője kisebb.**

4.2. Megállapítottuk, hogy az **agyagásványok alkalmazása lecsökkentette a buborékok átlagos átmérőjét**, ami egyenletesebb szerkezetű habot eredményezett, különösen a referencia epoxigyanta esetében. Az agyagásványok mennyiségének változtatásával nem tapasztaltunk jelentős eltérést az eredményekben, ami alátámasztja az agyagásványok **buborék-gócképző hatásának** jelentőségét. Az átlagos buborékméret csökkenését SEM-vizsgálatokkal igazoltuk.

5. A referencia alifás epoxigyanta és az égésgátolt epoxigyanta **bomlásmechanizmusát** egymással és aromás epoxigyanták bomlási mechanizmusával hasonlítottuk össze, s ennek alapján a korábbiakhoz képest pontosítottuk a **foszfortartalmú égésgátlók hatásmechanizmusát**:

5.1. Megállapítottuk, hogy a referencia és az égésgátolt epoxigyanta bomlásmechanizmusa közötti fő különbség, hogy a TEDAP-tartalmú epoxigyanta 100°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten kezd el bomlani, mint a referencia, főként a TEDAP gázhalmazállapotú bomlástermékeinek kibocsátásával (PO gyökök és $O=PNH_3$), melyeket TG-MS kapcsolt módszerrel mutattunk ki. A **fejlődő foszfortartalmú gázok** égésgátlóként hatnak a gázfázisban és lelassítják a további bomlási folyamatokat, aminek következtében a derivatív tömegveszteség maximális értéke 5x kisebb, mint a referencia esetében.

5.2. Megállapítottuk, hogy a magas hőmérsékleten lezajló bomlási szakaszban előtérbe kerül a foszfor szilárd fázisban kifejtett hatása: a kibocsátott foszfortartalmú gázok mennyisége elhanyagolható, míg a **foszforban és szénben gazdag „intumeszcens” hab** 23,4%-os tömegmaradékot eredményez, ezzel szemben a referencia esetében a maradék tömeg mennyisége elhanyagolható. Az intumeszcens hab feldúsulását foszforban és szénben XPS-vizsgálatokkal igazoltuk.

5.3. A szilárd maradék tömegvesztesége és XPS-eredményei alapján megállapítható, hogy az eredetileg bevitt foszfortartalom ~25 tömeg%-a a gázfázisban fejt ki a hatását, míg a maradék 75 tömeg% a szilárd fázisban. Megállapítható, hogy a kiváló égésgátlási eredmények a foszfor kettős hatásával magyarázhatóak: kezdetben a foszfor gázfázisú hatása elengedhetetlen a termikus bomlás lelassításához és ezáltal a gyulladási idő kétszeresére növeléséhez; míg magas hőmérsékleten a szilárd fázisú hatásnak köszönhetően a hőkibocsátás maximuma a tizedére csökken, a maradék tömege pedig jelentős mértékben megnő.

IV Az eredmények hasznosításához kapcsolódó tevékenységek

Figyelembe véve a **műveleti- és anyagköltségeket**, az újonnan előállított TEDAP árszintje a kereskedelmi forgalomban kapható T-58 térhálósító árszintje körül tartható, azonban a TEDAP egyszerre betölti a térhálósító és az égésgátló szerepét, így ugyanakkora anyagi ráfordítással égésgátolt epoxigyantát kapunk.

A környezeti hatások tekintetében megállapítható, hogy a kiindulási anyagok környezetbarátnak tekinthetőek és a szintézis során sem keletkeznek mérgező melléktermékek. Az etiléndiamin feleslege nemcsak eltolja az egyensúlyt a kívánt triszubsztituált termék irányába, hanem egyben oldószerként is szolgál a reakcióban és az előállítás során vákuumdesztillációval újrahasznosítható.

Az így előállított TEDAP **reaktív égésgátló**, ezért az additív típusoknál kisebb koncentrációban is elegendő alkalmazni a megfelelő hatás eléréséhez, hatása tartós, nem migrál ki a polimer felszínére, mivel kémiaiilag kötve van az epoxigyanta mátrixban.

Izzóhuzalos vizsgálatokat (GWFI) végeztünk, hogy felmérjük az új, égésgátolt epoxigyanta-rendszer alkalmazhatóságát az elektronikai és elektromos iparban. TEDAP alkalmazásával a legjobb, 960°C-os GWFI fokozatot sikerült elérni, ami azt jelenti, hogy korlátozás nélkül, minden elektronikai és elektromos készülékben alkalmazható.

Közlemények:

1. Marosi, G.; Toldy, A.; Parlagh, G.; Nagy, Z.; Ludányi, K.; Anna, P.; Keglevich, G., A study on the selective phosphorylation and phosphinylation of hydroxyphenols. *Heteroatom Chemistry* **2002**, 13, (2), 126-130.
2. Marosi, G.; Keglevich, G.; Toldy, A.; Anna, P., Phosphorylated and phosphinylated hydroxy phenols as flame retardant components. *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements* **2002**, 177, (8-9), 1993-1993.
3. Toldy, A.; Keglevich, G.; Marosi, G.; Anna, P., Parlagh, G.; Nagy, Z.; Ludányi, K., Hidroxi-fenolok szelektív foszforilezése és foszfinilezése. *Magyar Kémiai Folyóirat*, **2002**, 108 (12), 543-546.
4. Toldy, A.; Anna, P.; Marosi, G.; Keglevich, G.; Almeras, X.; Le Bras, M., Selective phosphorylation of hydroxyphenols for forming reactive flame retardants. *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 82, (2), 317-323.
5. Marosi, G.; Toldy, A.; Anna, P., Zimonyi, E.; Keszei, S.; Krause, W.; Hörold, S., Flame Retardant Mechanism and Application of Synergistic Combinations of Phosphinates. in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials XVI.*, ed. M. Lewin, BCC. Inc., Stamford, USA, **2004**; 79-87.
6. Toldy, A., Synthesis of New Organophosphorous Flame Retardant Compounds and their Use for Reactive Modification of Polymers. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **2005**; 49/1, 82-83.
7. Toldy, A.; Toth, N.; Anna, P.; Marosi, G., Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2006**, 91, (3), 585-592.
8. Marosfői, B. B.; Szabó, A.; Toldy, A.; Anna, P., Marosi, G.; Tabuani, D.; Camino, G., Modeling of Combustion Process with Laser Pyrolysis Raman Microscope System. in *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials XVIII.*, ed. M. Lewin, BCC. Inc., Stamford, USA, **2006**
9. Toldy, A.; Toth, N.; Anna, P.; Keglevich, G.; Kiss, K.; Marosi, G., Flame retardancy of epoxy resin with phosphorus-containing reactive amine and clay minerals. *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, 17, (9-10), 778-781.
10. Toldy, A.; Anna, P.; Csontos, I.; Szabó, A.; Marosi, G., Intrinsically flame retardant epoxy resin - fire performance and background, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, nyomdában
11. Farkas, E.; Meszéna, Z. G.; Toldy, A.; Matkó, S.; Marosfői, B. B.; Marosi, G., Modelling of transport processes in a developing char. *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, benyújtva
12. Toldy, A.; Anna, P.; Novák, Cs.; Madarász, J.; Tóth, A.; Marosi, G., Intrinsically flame retardant epoxy resin - fire performance and background – Part 2, *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, benyújtva

Egyéb közlemények:

13. Matkó, S.; Toldy, A.; Keszei, S.; Anna, P.; Bertalan, G.; Marosi, G., Flame retardancy of biodegradable polymers and biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 88, (1), 138-145.
14. Bertalan, G.; Marosi, G.; Toldy, A., Polymers for Advanced Technologies, *CHEMISTRY International* May-June **2006**, 28-31.
15. Marosi, G.; Toldy, A., 8th International Conference on Polymers for Advanced Technologies - PAT 2005. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, 86, (3), 661-661.

Előadások:

A. Toldy, Gy. Marosi, P. Anna, Intrinsically flame retardant epoxy resin – fire performance and background, 11th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Bolton, Egyesült Királyság, 2007

A. Toldy, Gy. Marosi, P. Anna, N. Tóth, K. Kolos, Mechanism of thermal degradation of flame retarded epoxy resin systems, 4th International Conference on Modification, Degradation and Stability, San Sebastián, Spanyolország, 2006

A. Toldy, Gy. Marosi, P. Anna, N. Tóth, B. Marosfői, Comparison of the Flame Retardant Mechanism of Nanocomposites in Thermoplastic and Thermosetting Matrices, 10th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials, Berlin, Németország, 2005

A. Toldy, P. Anna, S. Keszei, G. Bertalan, E. Zimonyi, Gy. Marosi: Synthesis of phosphorus-based flame retardant systems and their use in various polymers, 3rd International Conference on Modification, Degradation and Stability, Lyon, France, 2004

A. Toldy: Selective Synthesis of New Organophosphorus Flame Retardant Compounds and their Use for Reactive Modification of Polymers, V. Winter School Nanocomposites with Special Properties organized by BUTE Department of Physical Chemistry Laboratory of Soft Matters, Keszthely, Magyarország, 2004

A. Toldy: Epoxigyanták égésgátlása foszfortartalmú reaktív adalékkal és nanorészecskékkel, 3. Doktoráns Konferencia, BME Vegyészmérnöki Kar, Budapest, Magyarország, 2006

A. Toldy: Új szerves foszfortartalmú égésgátló vegyületek szintézise és felhasználása polimerek reaktív módosítására, 2. Doktoráns Konferencia, BME Vegyészmérnöki Kar, Budapest, Magyarország, 2004

Poszterek:

K. Kiss, A. Toldy, Gy. Marosi, Reactive flame retardant modification of polymer, 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, 2006

A. Toldy, P. Anna, Gy. Marosi, Gy. Keglevich, X. Almeras, M. Le Bras: Synthesis and Use of New Organophosphorus Flame Retardant Compounds, International Conference on Phosphorus Chemistry, Birmingham, England, 2004