

无卤阻燃环氧树脂的性能研究

刘 迪 梁 兵 王长松*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 选择三聚氰胺(ME)和三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)分别与聚磷酸铵(APP)复配制备阻燃环氧树脂试样,并以石墨烯为增强剂对最优阻燃体系进行增强。结果表明:当 APP:ME=3:1(质量比)时为最佳阻燃体系,极限氧指数达到 30.2%,垂直燃烧等级达到 UL 94 V-0 级,拉伸强度为 55.4MPa,冲击强度为 8.3kJ/m²。热重结果显示添加阻燃剂虽然降低了环氧树脂的初始分解温度,但随着温度进一步升高,体系具有更好的热稳定性。阻燃环氧树脂材料中加入适量的石墨烯可使其阻燃性能略有提高,而力学性能得到大幅度提升。

关键词 阻燃剂,环氧树脂,阻燃,石墨烯,增强

Study on the performance of non-halogen flame retarded epoxy resin composite

Liu Di Liang Bing Wang Changsong

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology,
Shenyang 110142)

Abstract The flame retarded epoxy resin samples were prepared by adding APP and selected MC and MCA flame retardants respectively, the graphene as strengthening agent was added to reinforce the optimum flame retardant system. Results showed that the optimum flame retardant system was that the oxygen index was 30.2%, the vertical burning reached UL 94 V-0 level, the tensile strength reached 55.4MPa, the impact strength reached 8.3kJ/m² when the weight ratio of APP and MC was 3:1. TG results showed that the initial decomposition temperature of epoxy resin was lower when filling with flame retardant, but the thermal stability was for the better as the temperatures raised further. The flame retardant properties of epoxy resin material was improved slightly and the mechanical properties was improved greatly when filling with the right amount of graphene.

Key words flame retardant, epoxy resin, flame retardancy, graphene sheet, reinforcement

环氧树脂作为一种重要的热固性树脂,具有诸多优点,因此在很多领域得到了广泛应用。而纯环氧树脂的氧指数仅为 20%左右,极易燃烧,使其应用受到了很大的限制,因此改善其阻燃性能是当今研究的热点之一^[1-4]。聚磷酸铵(APP)属于无机阻燃剂,起到阻燃作用的 P、N 元素含量较高,具有热稳定性好、价格低廉和低毒等优点,经常与其他阻燃剂复配使用^[5-6]。石墨烯是蜂窝状二维晶格结构片层状纳米材料,具有诸多优异的性能,从而成为材料能源、信息技术等领域的研究热点^[7-8]。研究表明,在复合材料中添加少量的石墨烯,其力学和热学等

性能即可得到显著提高^[9]。目前,无卤、低毒、低烟的环保型阻燃剂已是大势所趋,关于无卤阻燃的报道有很多^[10-16]。本研究采用 APP 和无卤、低毒、低烟的三聚氰胺和三聚氰胺氰尿酸盐阻燃剂进行复配,考察了阻燃剂比例对环氧树脂试样性能的影响,并在基于最佳比例的基础上,选择石墨烯作为增强剂进行增强。

1 实验部分

1.1 原料与设备

聚磷酸铵(APP),郑州冠达化工产品有限公司;

基金项目:国家自然科学基金(51073095)

作者简介:刘迪(1991-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料共混体系的研究。

联系人:王长松,男,教授,主要从事功能聚合物的研究。

环氧树脂(E-51 型 6108,工业级),济南晴天化工科技有限公司;二氨基二苯砒(DDS)、三聚氰胺(ME),国药集团化学试剂有限公司;三聚氰胺氰脲酸盐(MCA),山东秀诚化工有限公司;石墨烯,郑州佳鸿化工产品有限公司

氧指数仪(LOI,JF-3 型)、垂直燃烧测试仪(CF-3 型),南京市江宁区分析仪器厂;热重分析仪(TG,STA449C 型),德国耐驰公司;万能试验机、冲击试验机,承德精密试验机有限公司。

1.2 阻燃环氧树脂试样的制备

首先,将 E-51 型环氧树脂在 70℃烘箱中加热 20min,待其黏度降低后称取一定质量的树脂放在加热台上搅拌,同时缓慢加入树脂质量 40%的固化剂 DDS,待 E-51 与 DDS 搅拌均匀后加入一定质量的阻燃剂,继续搅拌,待阻燃剂在树脂中均匀分散后放到真空干燥箱中抽真空 5~10min 以除去气泡(石墨烯增强型阻燃样条的制备:先将石墨烯用硅烷偶联剂进行表面处理,添加石墨烯后进行超声处理)。其后,将抽完真空的液体倒入在 80℃预热的聚四氟乙烯模具中,将模具放到烘箱中 120℃预固化 2h,再升温到 150℃固化 4h,固化完成后使其在烘箱中自然冷却到室温。最后,取出样条进行性能测试。环氧树脂试样的实验配方如表 1 所示。

表 1 环氧树脂试样的实验配方

配方	环氧树 脂/g	DDS/ g	APP/ g	ME/ g	MCA/ g	石墨 烯/g	LOI 值/ %	垂直燃 烧等级
1	100	40					20.5	无
2	100	40	15.00				28.2	V-0
3	100	40		15.00			23.6	无
4	100	40			15.00		23.4	无
5	100	40	11.25	3.75			30.2	V-0
6	100	40	10.00	5.00			28.3	V-0
7	100	40	7.50	7.50			27.3	V-0
8	100	40	5.00	10.00			26.2	V-0
9	100	40	3.75	11.25			24.6	V-1
10	100	40	11.25		3.75		29.5	V-0
11	100	40	10.00		5.00		28.2	V-0
12	100	40	7.50		7.50		27.6	V-0
13	100	40	5.00		10.00		26.4	V-0
14	100	40	3.75		11.25		24.2	V-1
15	100	40	11.25	3.75		0.2	30.3	V-0
16	100	40	11.25	3.75		0.4	30.4	V-0
17	100	40	11.25	3.75		0.6	30.6	V-0
18	100	40	11.25	3.75		0.8	31.0	V-0
19	100	40	11.25	3.75		1.0	31.3	V-0

1.3 性能测试

拉伸性能测试按 GB/T 1040—1992 进行,采用 I 型试样厚 3.0mm,拉伸速度 50mm/min;耐冲击性能测试按 GB/T 1043—1993 进行;LOI 值测试按照 ASTM D2863 进行;垂直燃烧性能测试按 ANSI/UL-94—1985 进行;TG 测试在 N₂ 保护下进行,温度范围为 30~800℃,升温速率 10℃/min,N₂ 流速为 60mL/min。

2 结果与讨论

2.1 APP/ME 比例对环氧树脂性能的影响

2.1.1 燃烧性能分析

现将 APP 与 ME 进行复配阻燃环氧树脂,确定复配阻燃剂 APP/ME 的总用量为 15%(wt,质量分数,下同)。不同复配比例的 APP/ME 阻燃环氧树脂材料的阻燃性能如图 1 所示。由图可知,随着 APP 比例的增加,阻燃环氧树脂材料的 LOI 值呈上升趋势,从 24.6%上升到 30.2%。当 APP:ME=3:1(质量比,下同)时,即 APP/ME(3:1)阻燃环氧树脂(EP/3APP:ME)的 LOI 达到最大,为 30.2%,大于 EP/APP 和 EP/ME 组分,同时垂直燃烧等级可达到 UL-94 V-0 等级。其主要原因是在此比例时两者形成了最佳协效作用,阻燃剂 APP 在使阻燃材料脱水形成炭层的同时,ME 受热分解释放出不可燃气体形成气体保护层,二者共同作用使材料阻燃性能明显上升^[17]。

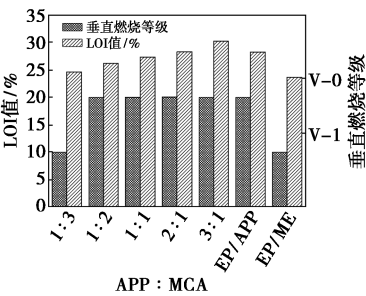


图 1 APP/ME 比例对环氧树脂燃烧性能的影响
(注:EP/APP 和 EP/ME 组分为对照组分)

2.1.2 力学性能分析

APP/ME 比例对阻燃环氧树脂力学性能的影响如图 2 所示。由图可知,随着 APP 比例的增加试样的拉伸强度呈现上升趋势,当 APP:ME=3:1 时,EP/3APP:ME 的拉伸强度达到最大,为 55.4MPa。试样的冲击强度呈先上升后下降的趋势,APP:ME=2:1 时,冲击强度最大,为 8.9kJ/m²;而 EP/3APP:ME 的冲击强度为 8.3kJ/m²,跟最大值相比

下降很小。可能是因为在 APP:ME 为 2:1 或 3:1 时,两种阻燃剂协效后在基体中的分散程度相对较好,而随着 ME 用量的增加,分散程度变差导致力学性能持续下降。综上所述,APP:ME=3:1 时,试样的力学性能最佳。

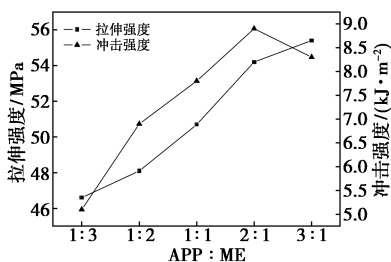


图 2 APP/ME 比例对环氧树脂力学性能的影响

2.2 APP/MCA 比例对环氧树脂性能的影响

2.2.1 燃烧性能分析

确定 APP/MCA 复配阻燃剂添加量为 15%, 将其以不同比例向环氧树脂中添加, 其后对所制试样进行测试, 结果如图 3 所示。由图可知, 随着 APP 添加量的增加, 环氧树脂阻燃复合材料的 LOI 值不断上升。当 APP:MCA=3:1 时, 试样的 LOI 值达到最大, 为 29.5%, 大于对照组分, 阻燃等级达到 UL-94 V-0 级。主要是在 APP:MCA=3:1 时, 两种阻燃剂之间产生最佳协同效果。其阻燃机理与 EP/APP/ME 体系相似, APP 作为炭源起到了成炭作用, 而 MCA 在受热情况下分解释放出不可燃气体达到阻燃作用, 从而使 APP 与 MCA 复配以后阻燃材料的阻燃效果进一步提高。

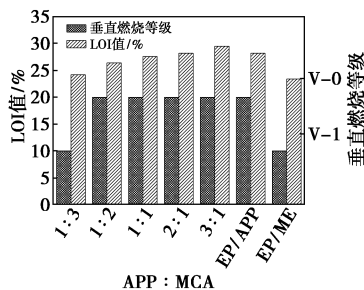


图 3 APP/MCA 比例对环氧树脂燃烧性能的影响

(注: EP/APP 和 EP/MCA 组分为对照组分)

2.2.2 力学性能分析

APP/MCA 比例对环氧树脂力学性能的影响如图 4 所示。由图可知, 随着复配体系中 APP 用量的增加, 试样的拉伸强度不断上升, 当 APP:MCA=3:1 时, 阻燃试样的拉伸强度最大为 52.6MPa。试样的冲击强度也呈上升趋势, 当 APP:MCA=3:1 时, 试样的冲击强度达到最大, 为 8.2kJ/m², 其原因

可能是在 APP:MCA=3:1 时产生协效作用, 使得阻燃剂与环氧树脂基体之间的相容性更好, 从而使力学性能受到的影响相对较小。综合考虑复配阻燃剂对环氧树脂材料的影响, 可知 APP 与 MCA 的最佳比例为 3:1。

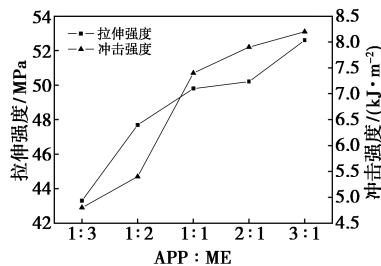


图 4 APP/MCA 比例对环氧树脂力学性能的影响

2.3 阻燃剂及其阻燃环氧树脂的热性能分析

采用 TG 研究了纯环氧树脂(未添加阻燃剂固化后的环氧树脂)和添加量分别为 15% 的 ME、APP、APP/ME(3:1)时所制阻燃环氧树脂材料的热性能, 结果如图 5 所示。

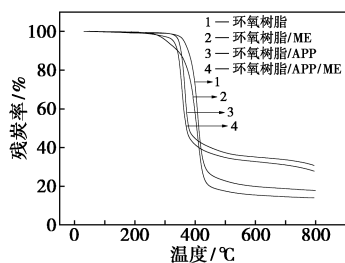


图 5 纯环氧树脂以及阻燃环氧树脂材料的 TG 曲线图

由图可知, 纯环氧树脂的初始分解温度为 387℃, 800℃ 时质量损失基本结束, 残炭率为 17.79%。与纯环氧树脂相比, 环氧树脂/ME 体系初始分解温度降低, 800℃ 时其残炭率为 14.03%, 低于纯环氧树脂的残炭率, 这说明 ME 不具有促进成炭的作用, 凝聚相成炭阻燃不是 ME 发挥阻燃作用的主要方式。在环氧树脂中加入 APP 后, 初始分解温度降至 352℃, APP 在分解时释放出氨气和水起到阻燃和成炭作用, 使得环氧树脂/APP 在 800℃ 下的残炭量提升至 30.75%。而 EP/3APP:ME 的起始分解温度为 340℃, 低于其他几种阻燃体系, 但随着温度的升高, APP 协同阻燃环氧树脂体系的热稳定性不断提高, 其在 800℃ 时的残炭率可达到 27.77%。

2.4 石墨烯对 APP/ME 阻燃环氧树脂性能的影响

EP/3APP:ME 与纯环氧树脂相比, 阻燃性能得到了大幅度提升, 但拉伸强度和冲击强度均有所下降。考虑到石墨烯是性能优良的高分子复合

材料增强剂,故选择石墨烯为增强剂对 EP/3APP:ME 体系进行增强。石墨烯含量(wt,质量分数,下同)对阻燃环氧树脂材料阻燃性能的影响如表 2 所示。

表 2 石墨烯含量对阻燃环氧树脂材料阻燃性能的影响			
样品	石墨烯添加量/%	LOI 值/%	垂直燃烧等级
EP/3APP:ME	0.2	30.3	V-0
EP/3APP:ME	0.4	30.4	V-0
EP/3APP:ME	0.6	30.6	V-0
EP/3APP:ME	0.8	31.0	V-0
EP/3APP:ME	1.0	31.3	V-0

由表可知,当在 EP/3APP:ME 体系中加入石墨烯时,随着石墨烯含量的增加,其 LOI 值略有提高,总体呈上升趋势,垂直燃烧等级均是 V-0 级别。这说明在以石墨烯为增强剂对阻燃环氧树脂材料改性时,其对材料的阻燃性能没有负面影响,反而略有提高。

石墨烯含量对阻燃材料力学性能的影响如图 6 所示。由图可知,当石墨烯含量达到 0.4%时,石墨烯/环氧树脂复合材料的拉伸强度达到了最大值,为 79.74MPa,比添加石墨烯之前的阻燃环氧树脂试样提高了 43.86%,冲击强度达到了最大值,为 11.2kJ/m²,同比上升了 34.94%。随着石墨烯含量的继续增加,复合材料拉伸性能和冲击性能都呈下降的趋势。主要原因可能是石墨烯为二维晶格片层状结构,当在复合阻燃材料中加入少量的石墨烯时,其在树脂基体中的分散效果相对较好,致使石墨烯和阻燃材料基体之间的接触能够更加充分。在加载载荷时,石墨烯可以在很大程度上分担基体所受的力,从而使复合阻燃材料的拉伸性能和冲击性能得到提高。当石墨烯含量继续增加时,部分石墨烯在树脂中的分散程度下降而产生团聚现象,从而使石墨烯和树脂基体之间不能更加充分的接触而造成缺陷,基体受力时应力便会集中在缺陷处,材料更容易发生断裂,从而起不到增强树脂基体的作用^[18]。

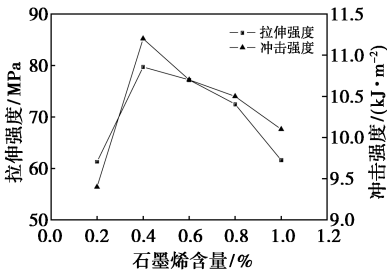


图 6 石墨烯含量对阻燃环氧树脂材料力学性能的影响

3 结论

(1) APP/ME 阻燃环氧树脂时可产生协同作用,最佳比例为 3:1,此时阻燃环氧树脂试样的 LOI 值可达到 30.2%,垂直燃烧等级为 UL-94 V-0 级,拉伸强度为 55.4MPa,冲击强度为 8.3kJ/m²。

(2) APP/MCA 在阻燃环氧树脂时同样可产生协同作用,在最佳比例 3:1 时其 LOI 值可达到 29.5%,垂直燃烧等级为 UL-94 V-0 级,拉伸强度为 52.6MPa,冲击强度为 8.2kJ/m²,阻燃性能和力学性能均略低于 EP/3APP:ME 体系。

(3) 通过 TG 分析看出阻燃剂的加入降低了阻燃材料的初始分解温度,但随着分解温度的升高,材料具有更好的热稳定性。在 800℃ 下 EP/3APP:ME 和环氧树脂/APP 体系的残炭率分别为 27.77%和 30.75%,说明 ME 不具有促进成炭的作用。

(4) 在 EP/3APP:ME 阻燃材料中添加适量的石墨烯,材料的阻燃性能略有提高,力学性能提升较大。在石墨烯含量为 0.4%时效果最佳,其拉伸强度从 55.4MPa 上升到 79.74MPa,冲击强度从 8.3kJ/m² 增加到 11.2kJ/m²。

参考文献

[1] Liu Weichang, Varley R J, Simon G P. A phosphorus containing diamine for flame retardant, high functionality epoxy resins. I. synthesis, reactivity, and thermal degradation properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 2093-2100.

[2] Gui Hongchen, Bing Yang, Yu Zhongwang. A novel flame retardant of spirocyclic pentaerythritol bisphosphonate for epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4978-4982.

[3] 尹月, 夏英, 蹇锡高. 无卤阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(9): 76-79.

[4] Bourbigot S, Le Brasl M, Duquesnel S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. Macromol Mater Eng, 2004, 289(6): 499-511.

[5] Wang J S, Liu Y, Zhao H B, et al. Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate [J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94(4): 625-631.

[6] 葛兰兰, 段宏基, 康海泉, 等. 可膨胀石墨/聚磷酸铵协同阻燃低密度聚乙烯的性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(8): 89-92.

[7] Rao C N R, Sood A K, Subrahmanyam K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. Angew Chem Int Ed, 2009, 48(42): 7752-7777.