

膨胀阻燃剂与蒙脱土复合阻燃体系 对环氧树脂阻燃抑烟性能的影响

陈 超¹ 闵 样¹ 秦 维¹ 付 海^{1,2} 龚 维^{1,2} 班大明^{1,2*}

(1.贵州师范大学化学与材料科学学院,贵阳 550001;2.贵州省功能高分子团队,贵阳 550001)

摘 要 以聚苯氧基磷酸联苯二酚酯(PBPP)与聚磷酸铵(APP)组成膨胀阻燃体系(IFR),同时为提高抑烟性能将一定量蒙脱土(MMT)引入阻燃体系中。将此体系应用到环氧树脂(EP)的阻燃改性中,以间苯二胺(m-PDA)为固化剂制得阻燃改性 EP 材料。通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)、热重(TG/DTG)、锥形量热(CONE)和扫描电镜(SEM)分别探究了材料的阻燃性能、热降解行为、燃烧行为以及微观形貌。结果表明:5% IFR+1% MMT(wt,质量分数,下同)的阻燃剂可使 EP 达到 UL 94V-0 级;10% IFR+1% MMT 可将极限氧指数提高到 29.2%;同时,改性 EP 的燃烧性能得到很大提高,平均热释放速率(AvHRR)下降了 52.0%,热释放速率峰值(PkHRR)下降了 33.2%,总烟产生量(TSP)下降了 70.0%;炭层形态研究显示,改性后的 EP 燃烧后能形成致密、封闭的炭层,能有效阻碍热量释放与烟雾扩散。

关键词 膨胀阻燃剂,环氧树脂,阻燃性能,蒙脱土

Influence of intumescent flame retardant/montmorillonite on the property of epoxy resin

Chen Chao¹ Min Yang¹ Qin Wei¹ Fu Hai^{1,2} Gong Wei^{1,2} Ban Daming^{1,2}

(1.School of Chemistry and Materials Science,Guizhou Normal University,Guiyang 550001;
2.Innovation Team of Functional Polymer of Guizhou Province,Guiyang 550001)

Abstract The epoxy resin was modified with intumescent flame retardant (IFR)—polyphenoxyphosphoric biphenyl ester(PBPP) blended with ammonium polyphosphate (APP) was incorporated into epoxy resin and cured by m-phenylenediamine (m-PDA) to form a flame retardant thermoset FR-EP.The mass fraction of 1% montmorillonite (MMT) was added to IFR in order to improve smoke suppression performance.The effect of intumescent flame retardant (IFR) coupled with montmorillonite (MMT) on epoxy resin was investigated by limiting oxygen index (LOI),vertical burning (UL-94),TGA,cone calorimetry (CONE) and scanning electron microscope (SEM).LOI and UL 94 test results showed that at the content of 5% IFR+1% MMT,modified EP can pass UL 94 V-0 grade,and reached 29.2% LOI value at the content of 10% IFR+1% MMT.TGA test results revealed that the incorporation of IFR/MMT into epoxy resin enhanced charring formation.The char yield of modified EP increased from 15.02wt% to 33.93wt% at 700℃ significantly.According to the cone test,heat release rate (HRR),total heat release (THR) and total smoke product (TSP) were all decreased dramatically in the modified EP.It can be also seen that av-HRR,pk-HRR,and TSP of the modified EP were lowered by 52.0%,33.2% and 70.0%,respectively,in comparison with those of pure EP.Moreover,IFR/MMT helped epoxy resins to forming more homogeneous and compact char layer during combustion as seen by SEM.

Key words intumescent flame retardant,epoxy resin,flame retardant property,montmorillonite

环氧树脂(EP)是目前热固性树脂中用量最大的树脂之一,它具有力学性能高、粘接性能优异、固

化收缩率小,用途广等许多优点^[1]。但是,EP 自身可燃性高、耐火性差、燃烧时生烟量高,在一定程度

基金项目:国家自然科学基金(51763005)

作者简介:陈超(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为阻燃材料。

联系人:班大明,主要从事无卤阻燃剂合成与阻燃材料研究。

上限制了它的广泛应用^[2-3],在使用时需要对其进行阻燃改性以满足不同使用环境的需求。随着人们环保意识的增强,EP 的阻燃改性已从传统的卤系阻燃剂向高效、低烟、低毒、无卤的膨胀型阻燃剂(IFR)发展。膨胀型阻燃剂主要通过凝聚相阻燃发挥作用,广泛应用于各种高聚物的阻燃,被认为是实现阻燃材料无卤化的重要途径,吸引了许多国内外科研人员对其进行研究。同时,也产生了许多其他类型的膨胀型阻燃剂。

本实验合成了一种新型有机磷系齐聚物型阻燃剂聚苯氧基磷酸联苯二酚酯(PBPP),其具有相对分子质量大、热稳定性高、挥发性低等优点^[4];聚磷酸铵(APP)中 P、N 阻燃元素的含量高,热稳定性好,可在膨胀阻燃体系中起到酸源和气源的作用^[5],将其与 PBPP 复配,组成膨胀型阻燃体系^[6];蒙脱土(MMT)系蒙皂石粘土是最有商业用途的纳米无机阻燃剂之一,将其应用于膨胀协效阻燃体系中可在一定程度上改善 EP 的阻燃性能,提高体系的阻燃性能^[7]。

因此,本实验以 MMT 为协效剂以固定添加量同膨胀型阻燃剂进行复配后添加到 EP 中制备阻燃 EP 复合材料。采用极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL 94)测试研究了材料的阻燃性能,通过热重分析(TG)研究了材料的热降解行为和成炭性能,采用锥形量热测试(CONE)对材料的燃烧行为进行了探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧树脂(EP,E-44,工业品),南通星辰合成材料有限公司;间苯二胺(m-PDA,分析纯),天津光复精细化工研究所;聚磷酸铵(APP,分析纯),什邡市太丰新型阻燃剂有限公司;蒙脱土(分析纯),阿拉丁试剂(上海)公司;聚苯氧基磷酸联苯二酚酯(PBPP),自制。

1.2 PBPP 的制备

PBPP 的具体制备过程见文献^[4]。

1.3 IFR/MMT-EP 复合材料的制备

IFR/MMT-EP 复合材料由热固化工工艺制备。将 EP 加热使之熔化,然后按 PBPP、APP 和 MMT 的配方用量加入阻燃剂,搅拌均匀后,在 90℃ 下抽真空除去气泡,加入适量间苯二胺固化剂,迅速搅拌均匀。搅拌均匀后树脂变透明,注入自制特定尺寸

的聚四氟乙烯模具内,在室温下固化 1h,再放置烘箱中先于 80℃ 固化 3h,再升温至 100℃ 固化 2h,最后于 120℃ 下固化 3h,待完全固化后将得到的浅黄色环氧树脂固化物修整成所需样条进行性能测试。各样品的配方列于表 1 中。

表 1 各样品的配方表(wt,质量分数,下同)

编号	EP/%	PBPP/%	APP/%	MMT/%	m-PDA/%
EP-0	90.0	0	0	0	10
EP-1	86.5	0.83	1.67	1	10
EP-2	84.0	1.67	3.33	1	10
EP-3	81.5	2.50	5.00	1	10
EP-4	79.0	3.33	6.67	1	10
EP-5	85.0	1.67	3.33	0	10

1.4 测试与表征

采用智能氧指数测定仪(JF-5 型,南京炯雷仪器设备有限公司),根据 ASTM D-2863 进行极限氧指数测试,样品尺寸 120mm×6.5mm×3.2mm;采用垂直燃烧测定仪(CZF-6 型,南京市江宁区分析仪器厂),根据 ASTM D3801 标准进行垂直燃烧测试,样品尺寸为 120mm×13mm×3.2mm;采用锥形量热仪(FT0007 型,英国 FTT 公司),根据 ISO5660-1 标准进行锥形量热测试,辐射功率 35kW/m²,样品尺寸为 100mm×100mm×1.2mm;采用热重分析仪(TG,STA 409 PC/PG 型,德国 NETZSCH 公司)对材料的热降解行为进行分析,氮气气氛,气体流速为 60mL/min,氧化铝坩埚,加热速率为 20 K/min,从 20℃ 升温至 700℃;采用扫描电子显微镜(SEM,SM-7500F 型,日本 JEOL 公司)进行断面形貌分析,加速电压为 5kV,真空喷金处理;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet iS5 型,美国赛默飞世尔科技公司),根据 GB/T 21186—2007 标准进行 FT-IR 测试,KBr 压片。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PBPP 的 FT-IR 谱图。由图可知,PBPP

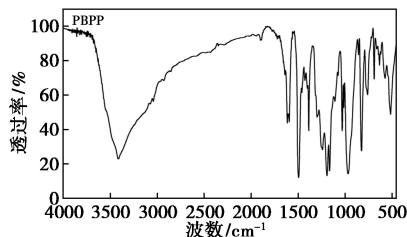


图 1 PBPP 的 FT-IR 谱图

的特征吸收峰为 1294.47cm^{-1} 处磷酸酯 $\text{P}=\text{O}$ 强弯曲振动, 1491.37 和 1591.61cm^{-1} 处苯环 $\text{C}=\text{C}$ 吸收峰, 966.6cm^{-1} 处芳基 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动。所列出的峰均为磷酸酯阻燃剂的特征峰^[5]。

2.2 阻燃改性环氧树脂的阻燃性能分析

6 种试样的极限氧指数(LOI)和 UL-94 的测试结果见表 2。

表 2 6 种试样的极限氧指数和垂直燃烧测试值

编号	EP-0	EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	EP-5
LOI/%	19.8	23.5	25.1	27.8	29.2	24.5
UL 94 级	—	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1

由表可知,纯 EP 即 EP-0 的 LOI 约为 19.8% 且垂直燃烧无等级,随着阻燃剂添加量的增大,EP 试样的 LOI 增加较明显,EP-4 所制试样的 LOI 达到了 29.2%,远远高于纯 EP,EP-2 所制试样通过了 UL 94V-0 级测试。以上分析说明,IFR/MMT-EP 阻燃体系对材料具有良好的阻燃效果。同时,将 APP 添加量固定为 5% 时,IFR/MMT-EP 阻燃体系的 LOI 高于 IFR-EP 体系,且垂直燃烧等级明显提高。EP-5 所制试样的垂直燃烧等级仅达到 V-1 级别,而 EP-2 所制试样达到了 V-0 级别。这说明蒙脱土的加入,使材料的燃烧行为发生了改变,从而提高了改性材料的 LOI 与垂直燃烧等级^[8]。

2.3 TG/DTG 分析

纯 EP、PBPP 与 IFR/MMT-EP 的 TG/DTG 曲线见图 2, TG/DTG 数据见表 3 中。

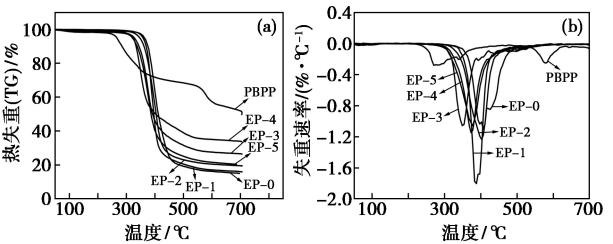


图 2 纯 EP、PBPP(a)与 IFR/MMT-EP(b)的 TG/DTG 曲线图

由图、表可知, PBPP 具有较好的热稳定性,在 700°C 下其炭残留高达 51.84%。随着 IFR 含量的增加, IFR/MMT-EP 残炭量增加,在 EP-4 体系中, 700°C 下的残炭达到 33.93%,与纯 EP 形成显著差别,这充分说明 IFR/MMT-EP 对基体具有协同成炭作用; TG 曲线总体趋势是向低温方向移动的;

表 3 改性 EP 体系热重分析

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{700}/\%$
EP-0	363.50	377.98	418.07	407.34	15.02
PBPP	264.65	281.59	705.02	275.18	51.84
EP-1	358.90	368.64	397.42	385.47	16.05
EP-2	344.25	358.95	402.22	402.63	19.55
EP-3	324.46	344.32	392.53	351.30	26.59
EP-4	319.29	334.42	402.39	372.18	33.93
EP-5	328.93	347.75	392.24	378.07	19.85

注: $T_{x\%}$ 为样品分解相应质量分数 $x\%$ 的温度; T_{max} 为最大分解速率温度; R_{700} 为聚合物在 700°C 时的残留量。

IFR/MMT-EP 较纯 EP 的 $T_{5\%}$ 最高下降约 44°C 左右; T_{max} 也明显下降。这可能是含磷化合物中的 $\text{P}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{C}$ 键键能均小于 $\text{C}-\text{C}$ 键,导致含磷阻燃剂在较低温度下开始分解,并促进聚合物基体的热降解,引起聚合物基体的最初分解温度降低^[9]。同时, EP-2 与 EP-5 所制试样的 $T_{5\%}$ 与 T_{max} 都有升高。此外, EP-2 所制试样的残炭量高于 EP-5。这可能是由于 MMT 加入到膨胀体系中形成的膨胀炭层与硅酸盐陶瓷层覆盖到材料表面起到保护屏障作用,限制与减少了氧气扩散与炭层的传热,从而增加了材料的残炭量与热稳定^[10]。

2.4 燃烧行为分析

热量释放与烟释放是燃烧过程火增长与烟扩散的关键,直接与材料的燃烧性和烟毒性相关,因此,常用材料的锥量热(Cone)结果来评价其阻燃性

表 4 改性 EP 体系锥形量热分析数据

编号	$\text{AvHRR}/(\text{kW}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{PkHRR}/(\text{kW}\cdot\text{m}^{-2})$	$\text{THR}/(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2})$	TSP/m^3	质量损失/g
EP-0	243.5	796.7	86.4	89.8	32.2
EP-1	125.5	601.5	80.3	42.9	31.0
EP-4	116.8	532.0	65.7	26.9	23.3

注: AvHRR 为平均热释放速率; PkHRR 为热释放速率峰值; THR 为总热释放速率; TSP 为总烟产生量。

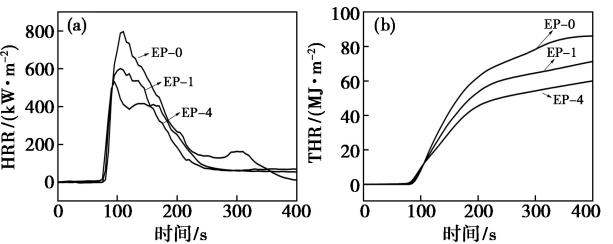


图 3 IFR/MMT-EP 体系的 HRR(a)与 THR(b)曲线图

能^[11]。在 $35\text{kW}/\text{m}^2$ 辐射功率下,选用纯 EP、EP-1 和 EP-4 用锥形量热仪进行对比研究,结果见表 4, IFR/MMT-EP 体系热释放速率(HRR)与总热释放速率曲线见图 3。

2.4.1 释热特性分析

HRR、THR 和 PHRR 是材料燃烧时扩散程度评价的重要参数^[12]。由表 4 和图 3(a)可知,纯 EP 的燃烧非常迅速,在 $796.7\text{kW}/\text{m}^2$ 处出现一个非常尖锐的热释放速率的峰值(PkHRR),这是因为在纯 EP 中,可燃性气体和挥发组分没有被抑制,且纯 EP 燃烧分解产生的可燃性挥发组分会使材料具有更高的热释放速率和热释放速率峰值。但随着 IFR/MMT 添加量的逐渐增加,HRR 曲线放缓,该阻燃体系在对材料燃烧过程中热量的释放起到了优异的抑制作用,EP 的最大 PkHRR 与 AvHRR 都得到了很大程度上的降低,分别为 33.2%和 52.0%。由图 3(b)可知,THR 由 $86.4\text{MJ}/\text{m}^2$ 下降到 $65.7\text{MJ}/\text{m}^2$,降低了 24.0%,说明 IFR/MMT 对 EP 具有良好的阻燃性能。

以上结果表明,IFR/MMT-EP 阻燃体系可以减少燃烧中可燃物的热生成量,减缓阻燃样品的火焰传播速度,有助于控制火焰蔓延,降低材料火灾危险性。这是因为磷酸酯阻燃剂裂解成 $\text{PO}\cdot$ 等自由基,能够结合火焰区氢自由基使其发生猝灭,发挥气相阻燃作用来抑制火焰的增长^[13];同时,在 IFR/MMT-EP 中可能形成了更完善的 MMT 网络结构,提高了材料熔体黏度,而且在燃烧期间对聚合物链的迁移产生了有效抑制作用,这将极大提高改性复合材料的阻燃性能^[14]。此外,随着 IFR/MMT 的加入,EP 的质量损失得到明显降低。

2.4.2 生烟特性及烟毒性分析

材料燃烧时所产生的烟和有毒性气体,会对人体造成非常大的危害,因此对烟释放速率、烟产生量的监测至关重要^[15]。IFR/MMT-EP 的总烟释放速率(TSR)与烟释放速率(SPR)变化趋势图见图 4。由图可知,纯 EP 燃烧过程中的发烟速率非常快,其 SPR 峰值为 $0.54\text{m}^2/\text{s}$,随着 IFR/MMT 添加量增多,发烟速率大幅下降,EP-1 与 EP-4 的 SPR 峰值均降低 60%左右。在燃烧时间达到 400s 时,相比纯 EP,EP-4 的 TSP 下降了 70.0%。说明 IFR/MMT-EP 能有效控制释烟速率与释烟量,大大降低了火灾事故中潜在的危险性,同时也抑制了热的传

导,这与前面的热稳定分析是一致的^[16]。

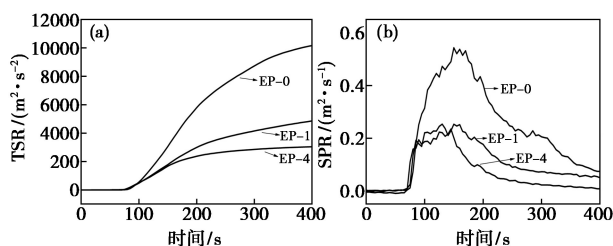


图 4 IFR/MMT-EP 的 TSR(a)与 SPR(b)变化趋势图

2.5 残炭形貌分析

图 5 为 EP-0、EP-1 和 EP-4 进行锥形量热测试后的残炭形貌图,三者的 SEM 测试结果见图 6,本实验采用的是 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 的样品板。膨胀阻燃材料在燃烧过程中能否产生致密、高效、规则的炭层,是影响其阻燃效果的关键^[17]。由图 5 可知,纯 EP 基本完全燃烧,仅留下小部分燃烧残余物且未膨胀,厚度仅为 0.8cm;其后,随着 IFR/MMT 阻燃剂添加量的增加,膨胀炭层体积不断增大,EP-1 和 EP-4 所制试样燃烧后的厚度分别达到了 3.3cm 和 4.5cm。从水平方向上看,测试后的最大炭层厚度达到纯 EP 厚度的 5 倍多,成炭效果非常明显。

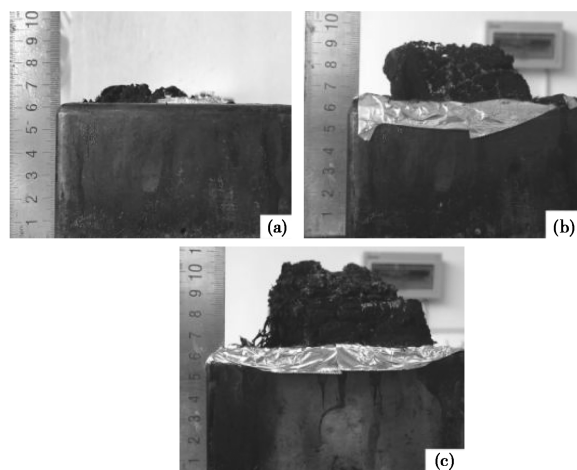


图 5 EP-0(a)、EP-1(b)和 EP-4(c)在锥形量热测试后的残炭形貌图

同时,结合图 6 可知,改性 EP 燃烧后能够形成连续、致密、封闭、坚硬的焦化膨胀炭层,能有效隔热隔氧,结合前面燃烧行为分析结果,说明燃烧过程中 IFR/MMT-EP 能有效的提高改性复合材料燃烧后的残炭量,发挥膨胀阻燃作用,阻止内部基材与外部热量传递,同时能更好地阻止有毒气体与烟雾向外部的运动,达到阻燃与抑烟的目的。

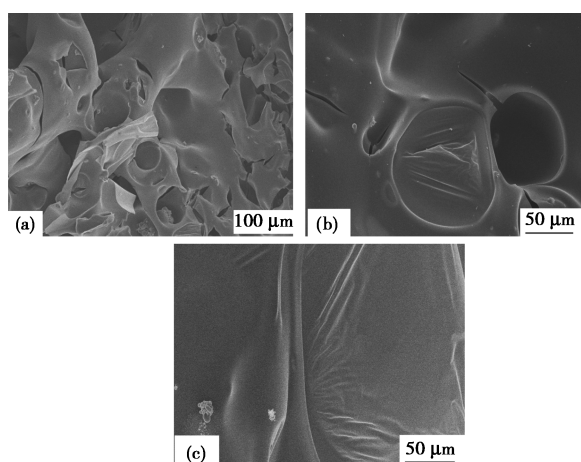


图6 EP-0(a)、EP-1(b)和EP-4(c)的SEM图

3 结论

将MMT加入到EP/IFR体系中制备了阻燃EP材料,当添加1%MMT/5%IFR时,改性EP材料可通过UL94V-0测试;当添加1%MMT/10%IFR时,改性EP材料的LOI为29.2%;热分析结果表明,MMT的加入会促使IFR提前降解成炭,增强体系成炭能力,提高了材料的热稳定性能,当阻燃体系添加量为10%IFR/1%MMT时其700℃残炭量高达33.93%。同时,CONE测试表明,10%IFR/1%MMT-EP较纯EP的总烟产生量下降了70.0%。这说明,IFR/MMT阻燃体系能有效的改善EP的阻燃性能与热稳定性能、降低EP的热释放速率和烟释放量、且有毒气体的释放得到了抑制。

参考文献

- [1] Ma S Q, Liu X Q, Jiang Y H. Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid[J]. Science China Chemistry, 2014, 57(3): 379-388.
- [2] Wu Z J, Li S C, Liu M J, et al. Liquid oxygen compatible epoxy resin: modification and characterization[J]. RSC Adv, 2015, 5(15): 11325-11333.
- [3] Peng C, Wu Z J, Li J L, et al. Synthesis, thermal and mechanical behavior of a silicon/phosphorus containing epoxy resin[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(46): 42788.
- [4] 班大明, 秦好丽, 赵欧, 等. 联苯二酚酯磷酸酯阻燃剂及其制备方法和用途: 中国, CN102786694A[P]. 2012-09-07.
- [5] Zhou X, Li J, Wu Y G. Synergistic effect of aluminum hypophosphite and intumescent flame retardants in polylactide[J].

Polym Adv Technol, 2015, 26(3): 255-265.

- [6] 来芳, 付海, 赵欧, 等. 聚苯基磷酸联苯二酚酯/聚磷酸铵膨胀阻燃剂对环氧树脂阻燃性能影响研究[J]. 高分子学报, 2017(4): 692-699.
- [7] Wen S C, Ee L T. Flexible and flame resistant poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(2): 41253.
- [8] Ye L, Ren J, Cai S Y, et al. Poly(lactic acid) nanocomposites with improved flame retardancy and impact strength by combining of phosphinates and organoclay[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(6): 785-796.
- [9] Wang C S, Shieh J Y. Phosphorus-containing epoxy resin for an electronic application[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 73(3): 353-361.
- [10] Yin Z L, Chen K, Wang H J, et al. Mechanical properties, flame retardancy, and smoke suppression of lanthanum organic montmorillonite/poly(vinyl chloride) nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2016, 133(39): 43951.
- [11] 董永全, 张林, 侯同刚, 等. 聚丙烯酰胺/蒙脱土纳米复合物-聚乙烯醇共混膜的制备及其渗透汽化性能[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(12): 2422-2426.
- [12] Lai X J, Yin C Y, Li H Q, et al. Synergistic effect between silicone-containing macromolecular charring agent and ammonium polyphosphate in flame retardant polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(10): 41580.
- [13] Zhang F, Sun W Y, Wang Y, et al. Influence of the pentaerythritol phosphate melamine salt content on the combustion and thermal decomposition process of intumescent flame-retardant ethylene-vinyl acetate copolymer composites[J]. J Appl Polym Sci, 2015, 132(26): 42148.
- [14] Lu H D, Wilkie C A, Ding M, et al. Flammability performance of poly(vinylalcohol) nanocomposites with zirconium phosphate and layered silicates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(7): 1219-1224.
- [15] 何达, 赵春霞, 王毅, 等. 聚磷酸铵-苯并噁嗪微胶囊的制备及其对环氧树脂燃烧性能影响[J]. 高分子学报, 2017(5): 1-9.
- [16] Zhang R, Xiao X F, Tai Q L, et al. The effect of different organic modified montmorillonites (OMMTs) on the thermal properties and flammability of PLA/MCAPP/lignin systems[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 127(6): 4967-4973.
- [17] Tao K, Li J, Xu L, et al. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: design, synthesis and application in flame retardant poly(lactide)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(7): 1248-1254.

收稿日期: 2018-08-26