

有机海泡石与苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物协同阻燃环氧树脂研究

王奎¹ 李乾波² 付春梅¹ 谢杰¹ 谢森¹ 黄伟江¹ 严伟^{1*}

(1.贵阳学院化学与材料工程学院,贵阳 550005;2.贵州建设职业技术学院,贵阳 551400)

摘要 利用有机海泡石(O-SEP)和苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DiDOPO)对环氧树脂(EP)进行阻燃改性,制备阻燃复合材料。通过傅里叶红外光谱(FT-IR)对 O-ESP 的结构进行表征,并利用热失重分析(TG)、UL-94 垂直燃烧测试和锥形量热测试(CCT)等手段对 EP 复合材料的热稳定性、力学性能和阻燃性能进行研究。结果表明:硅烷偶联剂可以实现海泡石的有机改性;O-SEP 和 DiDOPO 的加入可以提高复合材料的弯曲强度和抗冲击强度;随着 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,复合材料的热稳定性逐渐提高,O-SEP 与 DiDOPO 具有较好的协同阻燃效果。

关键词 有机海泡石,苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物,环氧树脂,阻燃性能

Synergistic effect of O-SEP and DiDOPO on flame retardancy of EP

Wang Kui¹ Li Qianbo² Fu Chunmei¹ Xie Jie¹ Xie Sen¹ Huang Weijiang¹ Yan Wei¹

(1.School of Chemistry and Materials,Guiyang University,Guiyang 550005;
2.Guizhou Polytechnic of Construction,Guiyang 551400)

Abstract The epoxy resin (EP) composite flame-retardant was fabricated by adding organic sepiolite (O-SEP) and phenylethyl bridged 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DiDOPO).Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was applied to explain the structural of O-SEP.Thermogravimetric analysis (TGA),UL-94 vertical combustion test and conical calorimeter (CCT) were applied to study the thermal stability,mechanical properties and flame retardancy of EP composites.Results showed that O-SEP could be fabricated,and O-SEP and DiDOPO could improve the blending strength and shock strength of the composites.Importantly,by adding O-SEP and DiDOPO,EP composites showed better flame-retardant performance when compared with pure EP.

Key words organic sepiolite,DiDOPO,epoxy resin,flame retardancy

环氧树脂(EP)由于良好的粘结性能、力学性能和电性能,被广泛应用于航空和电子器件领域。但是,由于极易燃烧等特性,较大地限制了 EP 的应用,如何实现 EP 的阻燃成为研究的热点。目前,研究报道 EP 阻燃的方法主要是引入含阻燃元素(溴和磷等)的官能团和通过物理添加阻燃剂制备复合阻燃材料。上述方法虽然能实现 EP 的阻燃,但其燃烧产物往往伴随着烟和有毒气体的释放,对环境造成污染,从而限制了其推广。目前,寻找环境友好的阻燃方法成为研究的侧重点^[1-4]。

近年来,磷系阻燃剂被证明是一种环境友好型

阻燃剂,苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DiDOPO)及其衍生物由于具有较高的阻燃效率而被广泛关注^[5]。磷系阻燃剂的一个研究重点是如何通过添加协效剂实现阻燃性能的提高。海泡石由于其独特的层状结构、较好的热稳定性和较大的比表面积,成为磷系阻燃研究中重要的协效剂^[6-9]。

本研究通过对海泡石(SEP)进行有机改性得有机 SEP(O-SEP),进一步制备了 EP/DiDOPO/O-SEP 复合材料,考察了协效剂 SEP 的加入对 EP 力学性能、热稳定性和阻燃性能的影响。

基金项目:贵阳学院人才启动项目(2019039510822);贵州省科技厅学术新苗项目(GYU-KJT[2019]-10);贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2019]085)

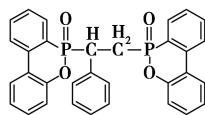
作者简介:王奎(1990-),男,博士,讲师,主要从事高分子材料改性。

联系人:严伟。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

双酚 A 型环氧树脂(EP,E-51),莱州市百辰绝缘材料有限公司;聚醚胺固化剂(D-230),上海涂发事业有限公司;苯乙基桥链 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DiDOPO),实验室自制^[10],化学结构式见式 1;海泡石[SEP, $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH}_2)_4(\text{OH}_2)_{48}\text{H}_2\text{O}$],河北易县海泡石开发有限公司;硅烷偶联剂 CG570,南京辰工有机硅材料有限公司;丙酮(分析纯),成都金山化学试剂有限公司;乙醇、盐酸,均为分析纯,重庆川东化工有限公司。



式 1 DiDOPO 的化学结构式

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet IS50 型),美国 Thermo Fisher 公司;热失重分析仪(TG, 219 F3 型),德国 Netzsch 仪器公司;微机控制电子万能材料试验机(WDW-10C 型),上海华龙测试仪器有限公司;微机控制电子万能材料试验机(WDW-10C 型),上海华龙测试仪器有限公司;塑料摆锤冲击试验机(ZBC-4B 型),深圳市新三思计量技术有限公司;锥形量热仪(CCT, FTT 0007 型),英国 FTT 公司;极限氧指数测试仪(LOI, JF-3 型)、垂直燃烧测试仪(50W 型),南京江宁分析仪器有限公司。

1.2 试样的制备

将有机海泡石(O-SEP)粉末和 DiDOPO 粉末分散于丙酮中,室温超声分散 30min 后加入 EP。继续室温超声分散 30min 后移至 80℃ 的水浴锅中搅拌 1h,蒸出残余的丙酮。降温至室温,加入 D-230 固化剂,室温超声搅拌 1h,待混合均匀后,移至真空干燥箱中室温真空脱气处理,约 10min 后,浇注于成型钢模具中,移入 80℃ 的烘箱中预固化 20min,再升温至 120℃ 固化 2h。EP 固化物配方见表 1。

表 1 EP 固化物的组成 (质量分数,%)

试样	E-51	D-230	O-SEP	DiDOPO
1 [#]	94	6	0	0
2 [#]	93	6	0.5	0.5
3 [#]	91	6	1.5	1.5
4 [#]	89	6	2.5	2.5
5 [#]	87	6	3.5	3.5

1.3 性能测试与表征

采用 FT-IR 在室温下进行测试,测试范围 500~4000 cm^{-1} ;对试样进行 TG 分析,在 N_2 气氛下以 10℃/min 的升温速率从室温升至 800℃;LOI 参照标准 ASTM D2863-77 测试,样品尺寸为 100mm×6.5mm×3.2mm;UL-94 参照 ASTM D3801 进行,样品尺寸为 130mm×13mm×3.2mm;参照 ASTM E1354/ISO 5660 标准进行 CCT 测试,外热流为 50 kW/m^2 ,样品尺寸为 100mm×100mm×6mm;参照标准 GB/T 1040—2006 进行拉伸性能测试,拉伸速率为 50mm/min。样品尺寸为 135mm×10mm×4mm,标距为 50mm;参照标准 GB/T 9341—2000 进行弯曲性能测试,样品尺寸为 80mm×10mm×4mm;参照标准 GB/T 1843—2008 进行缺口冲击性能测试,试样尺寸为 80mm×10mm×4mm。

2 结果与讨论

2.1 O-SEP 的结构和复合材料的流变性能分析

图 1 为 SEP 和 O-SEP 的 FT-IR 谱图。由图可知,O-SEP 在 741 cm^{-1} 左右和 945~1300 cm^{-1} 之间的特征吸收峰及其他指纹区的伸缩振动与 SEP 的 FT-IR 谱图基本相同。但是 O-SEP 在 3455 cm^{-1} 处出现吸收带,这是 Si—OH 伸缩振动和—NH 伸缩振动吸收峰的重叠。此外,O-SEP 在 2900 cm^{-1} 附近和 1650 cm^{-1} 处分别出现—CH₂ 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰。上述现象说明硅烷分子与海泡石之间形成了化学键,而不是简单的吸附作用^[11]。

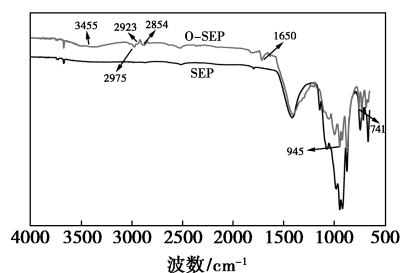


图 1 SEP 和 O-SEP 的 FT-IR 谱图

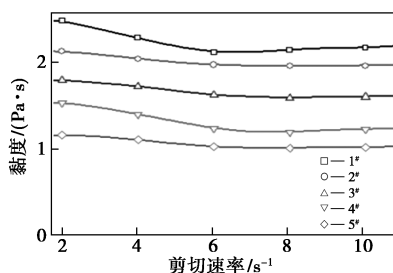


图 2 EP 固化物的流变曲线图

进一步将 O-SEP、DiDOPO 与 EP 制备复合阻燃材料,EP 固化物的流变曲线见图 2。由图可知,随着复合材料中 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,复合材料的黏度逐渐减小。上述现象说明随着复合材料中 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,复合材料的表观黏度逐渐减小,熔体的流动性逐渐增加。

2.2 EP 固化物的阻燃性能分析

表 2 列出了 EP 固化物的 UL-94 等级和 LOI 值测试结果。由表 2 可知,一定量的 O-SEP 和 DiDOPO 的加入有助于提高 EP 复合材料的阻燃性能。单独的环氧树脂(1[#])垂直燃烧并没有级别,添加 O-SEP 和 DiDOPO 后,EP 固化物垂直燃烧等级达到 V-2 级。此外,LOI 值显示,随着 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,EP 复合材料的 LOI 逐渐增加。在试样 5[#] 中复合材料的 LOI 为 22.6%。上述结果表明,O-SEP 和 DiDOPO 的加入不仅提高了 EP 固化物的阻燃等级,同时还能增加材料的 LOI 值,实现了 O-SEP 和 DiDOPO 的协同阻燃。

表 2 EP 固化物的 UL-94 等级和 LOI 值

试样编号	UL-94 测试		LOI/%
	熔滴	等级	
1 [#]	否	无	21.1
2 [#]	否	V-2	21.5
3 [#]	否	V-2	21.9
4 [#]	否	V-2	22.5
5 [#]	否	V-2	22.6

EP 固化物的热释放速率(HRR)曲线见图 3。由图可见,纯 EP 的持续燃烧时间为 374s,热释放速率峰值(PHRR)为 1241kW/m²。当 O-SEP/DOPO 复合阻燃剂的含量分别为 1%、3%和 7%时,EP 复合材料的持续燃烧时间分别为 429s、455s 和 492s,EP 复合材料的 PHRR 分别为 1041kW/m²、921kW/m² 和 856kW/m²。上述结果表明,纯 EP 的持续燃烧时间最短,随着 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,EP 复合材料的持续燃烧时间逐渐增加;纯 EP 的 PHRR 最大,随着 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加,EP 复合材料的 PHRR 逐渐减小,与纯 EP 的 PHRR 相比,分别下降了 16%、26% 和 31%。此外,当 O-SEP/DOPO 添加量为 7%时,HRR 曲线出现了两个明显的峰,这说明复合材料在燃烧过程中出现了很好的炭层。综上,复合材料的阻燃性能随 O-SEP 和 DiDOPO 含量的增加逐渐提高。O-SEP 与 DiDOPO 表现出协同阻燃作用,在燃烧时能够促进复合材料表面形成致密炭层,降低热量的释

放,减缓氧气进入基体之间扩散的速度,从而抑制了聚合物材料的热裂解和燃烧。此外,O-SEP 的加入,一定程度限制了聚合物链的移动,进而减少了滴落和燃烧的蔓延,可以较好地协同 DiDOPO 实现对复合材料的阻燃^[12-14]。

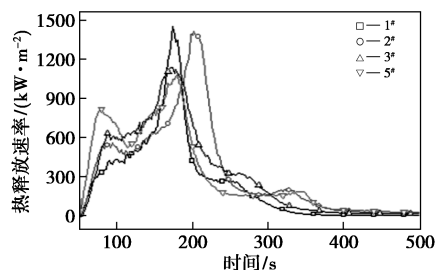


图 3 EP 固化物的 HRR 曲线图

2.3 EP 固化物的热性能分析

EP 固化物的 TG 曲线见图 4。由图可见,当在复合材料中加入 O-SEP/DiDOPO 后,复合材料的热初始分解温度高达 402℃,与纯 EP 相比上升了 41℃,但 O-SEP/DOPO 含量的变化几乎不影响复合材料的分解温度,这是因为 O-SEP 和 DiDOPO 的加入限制了 EP 分子链的移动。

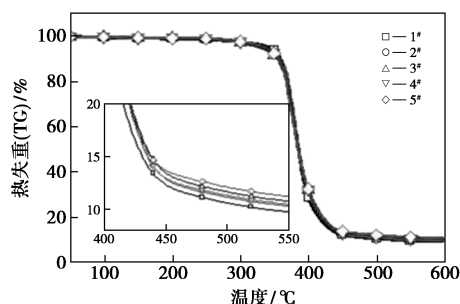


图 4 EP 固化物的 TG 曲线图(插图为局部放大图)

2.4 EP 固化物的残炭形貌分析

图 5 为 EP 固化物锥形量热仪测试后残炭的数码图

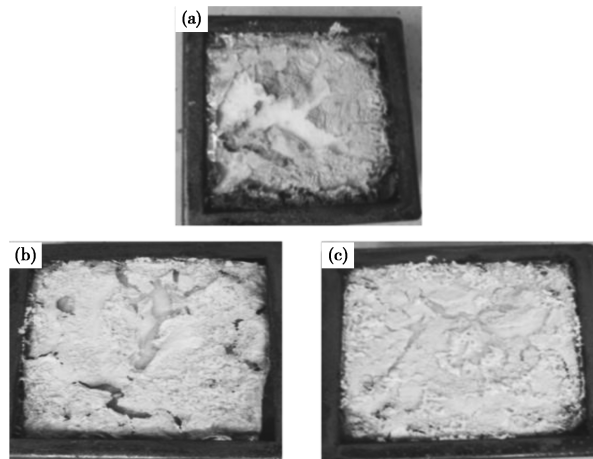


图 5 EP 固化物锥形量热仪测试后残炭的数码图

[(a)1[#]; (b)3[#]; (c)5[#]]

码图片。由图可知,纯 EP(1[#])在锥形量热测试后留下的残炭量较少,EP 几乎燃烧完全,说明 EP 的成炭性能较差。3[#] 试样经过锥形量热测试后的残炭量相对于纯 EP 有所增加,但炭层还比较疏松。5[#] 试样经过锥形量热测试后,留下的残炭量较多,且炭层较为致密。致密的炭层阻碍了热量的释放,限制了基体的进一步热裂解和燃烧。

为了进一步研究 EP 固化物的残炭形貌,将经过锥形量热仪测试后的残炭用 SEM 表征其形貌,结果见图 6。由图可知,纯 EP(1[#])的炭层出现较大的孔洞结构。3[#] 的炭层变得厚实且孔洞减小,形成裂缝结构。5[#] 炭层中的空洞和裂缝消失,炭层变得更加致密。此结果也进一步证实 O-SEP 和 DiDOPO 可以协同阻燃 EP 固化物,其阻燃的主要途径是通过在分子基体的表面形成致密保护屏障。

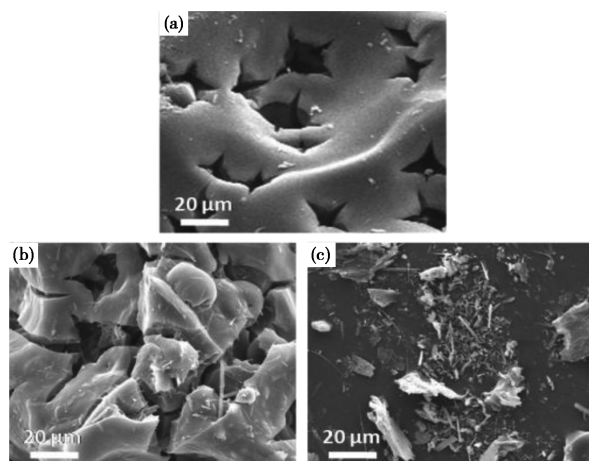


图 6 EP 固化物锥形量热仪测试后残炭的 SEM 图

[(a)1[#]; (b)3[#]; (c)5[#]]

2.5 EP 固化物的力学性能分析

O-SEP/DiDOPO 含量对 EP 固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的影响见图 7。由图 7(a)可知,在 O-SEP 的加入量为 1%~5% 时,复合材料的拉伸强度随 SEP 含量的增加而增加,拉伸强度由纯 EP 的 30MPa 上升为 66.03MPa。当 SEP 含量超过 5% 后,复合材料的拉伸强度开始下降。由图 7(b)可知,复合材料的弯曲强度随着 O-SEP/DiDOPO 的加入而逐渐增加,其中试样 3[#] 的弯曲强度达到 87.29MPa。继续增加 O-SEP 含量,复合材料的弯曲强度呈下降趋势,但试样 5[#] 的弯曲强度仍高于纯 EP 的弯曲强度。由图 7(c)可知,与纯 EP 样条相比,添加 O-SEP/DiDOPO 后,复合材料的冲击强度逐渐提高。存在最佳的 O-SEP/DiDOPO 加入量使得复合材料的冲击强度最高,当继续增加 O-SEP

用量时,基体的冲击强度开始下降,但均高于纯 EP 的冲击强度。这是因为随着 O-SEP/DiDOPO 在复合材料中含量的增加,O-SEP 在基体中不能充分分散均匀,从而降低了复合材料的冲击强度^[15-16]。

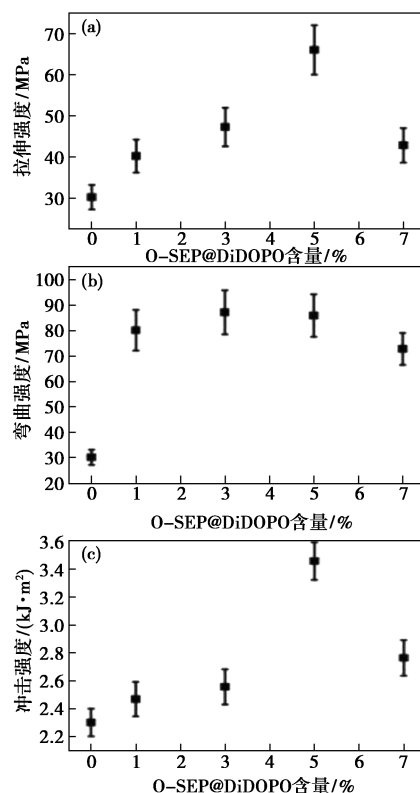


图 7 O-SEP/DiDOPO 含量对 EP 固化物的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度的影响
[(a)拉伸强度;(b)弯曲强度;(c)冲击强度]

3 结论

(1) O-SEP 和 DiDOPO 具有较好的协同阻燃效果。O-SEP/DiDOPO 的加入可以提高 EP 固化物阻燃等级和 LOI 值,降低其热释放速率峰值,延长其持续燃烧时间。

(2) 纯 EP 固化物几乎燃烧完全,残炭量较少。O-SEP 和 DiDOPO 的加入在材料表面形成了致密的炭层,提高了 EP 固化物的热稳定性,降低了燃烧过程中热量的释放,限制了高分子基体的进一步热裂解和燃烧。

(3) O-SEP 由于其与基体高分子之间良好的相容性,可以实现高分子复合材料的增强和增韧。

参考文献

- [1] 武柳艳,赵乘寿,李娜,等.无卤阻燃剂可膨胀石墨和聚磷酸铵对环氧树脂发烟性能的影响研究[J].塑料科技,2012,40(6):

- 78-81.
- [2] 庞锦英,莫羨忠,刘钰馨,等.阻燃香蕉纤维增强环氧树脂复合材料的动态力学性能和热性能研究[J].塑料科技,2014,42(12):29-33.
- [3] Elbasune S. Novel multi-component flame retardant system based on nanoscopic aluminium-trihydroxide(ATH)[J]. Powder Technology, 2017, 305:538-545.
- [4] Wang Y T, Feng W F, Dong Q X, et al. Core-shell expandable graphite@aluminum hydroxide as a flame-retardant for rigid polyurethane forms[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146:267-276.
- [5] 韩明轩,许苗军,李斌.新型含磷阻燃剂的合成及其阻燃环氧树脂的性能[J].塑料,2015,44(5):65-69,73.
- [6] 余桂辉,陈红祥,王婉婉,等.软段长度对聚氨酯/海泡石复合材料结构及性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2015,31(12):67-72.
- [7] Chen H X, Lu H Z, Zhou Y, et al. Study on thermal properties of polyurethane nanocomposites based on organo-sepiolite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3):242-247.
- [8] Mejia A, Garcia N, Guzman J, et al. Confinement and nucleation effects in poly(ethyleneoxide) melt-compounded with neat and coated sepiolite nanofibers; modulation of the structure and semicrystalline morphology[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(1):118-129.
- [9] 王金伟,张达威.海泡石/空心微珠/环氧树脂复合涂层在镁合金表面的隔热性能研究[J].涂料技术与文摘,2017,38(9):12-16.
- [10] Huang W J, He W T, Yan W, et al. Highly efficient flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T system based on a novel DOPO-based derivative; flame retardancy, thermal decomposition, and pyrolysis behavior[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 148:26-41.
- [11] 商平,闫丰,高留意,等.有机海泡石/环氧树脂复合材料的研究[J].非金属矿,2012,35(1):4-6.
- [12] 周颖,姚勇,王杰,等.聚合物/海泡石复合材料研究进展[J].现代塑料加工应用,2017,29(3):53-56.
- [13] Long L J, Chang Q F, He W T, et al. Effects of bridged DOPO derivatives on the thermal stability and flame retardant properties of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139:55-66.
- [14] Zhan Z S, Xu M J, Li B. Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66/aluminum diethylphosphinate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 115:66-74.
- [15] Khandal D, Pollet E, Averous L. Elaboration and behavior of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)-nano-biocomposites based on montmorillonite or sepiolite nanoclays[J]. European Polymer Journal, 2016, 81(8):64-76.
- [16] Xie S D, Zhang S M, Wang F S, et al. Preparation, structure and thermomechanical properties of nylon-6 nanocomposites with lamella-type and fiber-type sepiolite[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67:2334-2341.
- 收稿日期:2019-05-05
修稿日期:2019-07-04

(上接第 175 页)

参考文献

- [1] 苑春苗.惰化条件下镁粉爆炸性参数的理论与实验研究[D].沈阳:东北大学,2009.
- [2] 肖冬飞,谭敦强,欧阳高勋,等. N_2 气氛下镁合金燃点研究[J].特种铸造及有色合金,2005,28(12):970-972.
- [3] 孟春站.氮化镁粉末的制备及性质研究[D].济南:山东大学,2009.
- [4] 王志鹏,胡晓军,侯新梅,等.金属镁粉直接氮化合成 Mg_3N_2 [J].中国稀土学报,2008,26(8):845-848.
- [5] Hayley Woolf, Ian Brown, Mark Bowden. Light metal hydrides potential hydrogen storage materials[J]. Current Applied Physics, 2008, 8(16):459-462.
- [6] Keisuke Okamoto, Kazuhiko Tokoyoda, Takayuki Ichikawa, et al. A process for synthesizing the Li-Mg-N-H hydrogen[J]. Alloys and Compounds, 2007, 432(43):289-292.
- [7] 钟英鹏.镁粉爆炸特性实验研究及其危险性评价[D].沈阳:东北大学,2008.
- [8] 李浩,朱宝忠,孙运兰.镁粉对铝/冰燃料燃烧特性的影响[J].推进技术,2015,36(12):1901-1907.
- [9] 陈发勤,谭敦强,李建国,等.气流法制备氮化镁工艺研究[J].粉末冶金工业,2010,20(4):15-18.
- [10] 李健.镁及其化合物高压结构与物性的第一性原理研究[D].秦皇岛:燕山大学,2014.
- [11] 胡荣祖,高胜利,赵凤起,等.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008:59-119.
- 收稿日期:2018-11-27
修稿日期:2019-12-31