

膨胀型无卤阻燃环氧树脂的制备及性能*

王会娅¹, 黄晓东², 张 燕²

(1. 中国人民武装警察部队学院基础部, 河北, 廊坊 065000;

2. 中国人民武装警察部队学院消防工程系, 河北, 廊坊 065000)

摘要:采用新型磷系阻燃剂(FR)与聚磷酸铵组成的膨胀型阻燃剂(IFR)制备了膨胀型无卤阻燃环氧树脂(EP)材料。通过氧指数、热失重和扫描电镜等研究IFR对环氧树脂的阻燃性能、热降解行为及微观结构的影响。结果表明:加入IFR使材料的阻燃性能明显提高,IFR/EP的氧指数达到37.6%,600℃时IFR/EP的残炭量较纯EP从21.24%增至43.08%。扫描电镜观察发现,经IFR阻燃的EP在燃烧时形成了由封闭孔洞构成的均匀闭孔结构炭层,表明IFR对EP材料具有良好的膨胀阻燃效果。

关键词:膨胀型阻燃剂;无卤阻燃;环氧树脂;阻燃作用;1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯基)苯

中图分类号:TQ314.248, TQ323.5 文献标识码:A 文章编号:1001-9456(2009)04-0073-03

Preparation and Property of Intumescence Halogen-Free Flame Retardant Epoxy Resin

WANG Hui-ya¹, HUANG Xiao-dong², ZHANG Yan²

(1. Department of Basic Course, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang, Hebei 065000, China;

2. Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract: Halogen-free flame retardant epoxy resin was prepared by intumescence flame retardant (IFR) composed of ammonium polyphosphate and the novel halogen-free phosphorous flame retardant 1,2,3-tri(5,5-methyl-1,3-dioxaphosphorinanyl-2-oxy) benzene. Influence of IFR on behavior of flame resistance, carbonization and microstructure of EP composites were studied. It was found that when the IFR loading was only 30 wt%, the limited oxygen index value of EP retarded could reach 37.6%. TG analysis revealed that the amount of char residue increased remarkably from 21.24% without IFR to 43.08% at 600℃. The results from SEM photos showed that puffy coking char layers were formed by lots of closed bubbles in EP specimen filled with IFR after burning. It was proposed that IFR had good flame retardant effect on EP resin.

Key words: intumescence flame-retardant; halogen-free flame retardant; epoxy resin; flame retardant mechanism; 1,2,3-tri(5,5-methyl-1,3-dioxaphosphorinanyl-2-oxy) benzene

当前,无卤化阻燃技术的研究是热门课题,特别是欧盟“废弃电子电器设备指令”(WEEE)及“电子电器设备中禁用有害物质”(RoHS)的颁布和强制性实施,使研究开发符合国际阻燃标准和环保要求的无卤阻燃材料已迫在眉睫^[1-2]。膨胀型阻燃剂是以氮、磷、碳为主元素,包括酸源、炭源和气源三部分,具有无卤、低烟、低毒、防融滴和无腐蚀气体产生等优点,含有膨胀型阻燃剂的聚合物在燃烧时表面会生成炭质泡沫层,起到隔热、隔氧及抑烟等功效,表现出优良的阻燃性能,成为近年来阻燃领域的研究热点之一^[3-4]。以新戊二醇为基的环状磷酸酯及其衍生物兼具丰富的碳源和酸源,而聚磷酸铵(APP)中磷、氮阻燃元素含量高,热稳定性好,起到酸源和气源的作用^[5-6]。文章合成一种磷系阻燃剂1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂己内磷酸酯

基)苯(FR)^[7],将其与APP按照一定比例复配形成“三元”膨胀阻燃剂(IFR)并添加到环氧树脂中,制备阻燃环氧树脂复合材料,研究IFR对环氧树脂材料的阻燃作用和阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂:E-44,工业级,无锡光明化工厂;

间苯二胺(PDA):分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

聚磷酸铵II型(APP):工业级,平均聚合度>1500,青岛海化阻燃材料有限公司;

阻燃剂FR:实验室自制。

1.2 主要设备及仪器

热失重分析仪:TGA/SDTA857,瑞士Mettler Toledo公司;

* 收稿日期:2009-02-25

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK06B06)。

作者简介:王会娅(1974-),女,讲师,从事有机化学实验教学及科研工作。E-mail:wjxywanghuiya@sohu.com。

极限氧指数仪:HC-2CZ,南京上元分析仪器厂;
垂直燃烧仪:UL94 SCZ-3,南京上元分析仪器厂;
扫描电子显微镜:KYKY2800,中科科仪厂。

1.3 性能测试

按 ASTM D-2863 标准进行极限氧指数测定,试样尺寸 $100 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$;

按 FMVSS 302/ZSO 3975 标准进行水平垂直燃烧测定,试样尺寸 $127 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$;

TG 分析气氛为 N_2 , 气体流速为 60 mL/min , 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测试范围 $25 \sim 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$;

SEM 观察:燃烧试样断口表面喷金处理,在 SEM 上进行断面形貌分析。

1.4 阻燃环氧树脂试样的制备

1.4.1 阻燃剂 FR 的合成

按参考文献[7]合成阻燃剂 FR。

1.4.2 阻燃 EP 复合材料的制备

将 EP 和阻燃剂在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 混合均匀,加入固化剂 PDA,搅拌均匀,注入特定尺寸模具中,在 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 4.0 h 。

2 结果与讨论

2.1 LOI 和 UL94 测试

采用极限氧指数(*LOI*)及水平垂直燃烧测试,分析评价 IFR 对 EP 阻燃性能的影响,结果见表 1。从表 1 可以看出,纯 EPO 的极限氧指数只有 20.3% ,水平燃烧测试为 H-3 级,垂直燃烧测试呈现为完全烧毁,而且观察到强烈的熔融滴落现象,引燃脱脂棉,易于火焰传播;在含有 FR/EP 体系中添加 30% 的 FR,阻燃 EP1 的极限氧指数达到 27.8% ,水平和垂直燃烧分别通过 H-1 和 V-0 级别,然后在保持阻燃剂添加总量 30% 情况下,改变 FR 与 APP 之间的比例研究 IFR 体系对 EP 的阻燃效果。可以看出,随着 IFR 体系中 APP 含量的逐渐增加,EP 阻燃材料的极限氧指数逐渐增大,当 FR/APP 的比例为 $3/2$ 时,阻燃 EP5 的极限氧指数达到了最大值 37.6% ;但是当 FR/APP 的比例为 $1/1$ 时,IFR 阻燃 EP6 的极限氧指数反而降低至 33.6% 。

表 1 实验配方及阻燃 EP 的 LOI、UL94 测试结果

试样	EP	FR	APP	UL94 水平	UL 94 垂直	LOI/%
EPO	100	0	0	H-3	燃烧	20.3
EP1	70	30	0	H-1	V-0	27.8
EP2	70	27	3	H-1	V-0	28.6
EP3	70	23	7	H-1	V-0	31.9
EP4	70	20	10	H-1	V-0	35.2
EP5	70	18	12	H-1	V-0	37.6
EP6	70	15	15	H-1	V-0	33.6

2.2 TGA 分析

利用热失重分析(TGA)研究 IFR 对 EP 体系热稳定性的影响。图 1、2 为 EP 及阻燃 EP 体系的 TG(热失重率)和 DTG(热失重速率)曲线,实验相关数据列于表 2。

表 2 阻燃 EP 的 TG 和 DTG 数据

试样	$T_{1\%}$ $/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}$ $/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}$ $/^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$ 成炭率/%	600 $^{\circ}\text{C}$ 成炭率/%	T_{max} $/^{\circ}\text{C}$
EPO	357.27	364.01	368.51	22.49	21.24	377.68
EP1	262.63	275.78	291.52	31.17	30.14	330.80
EP5	293.77	307.27	316.26	43.65	43.08	332.84

注: $T_{1\%}$ 表示阻燃材料失重 1% 时的温度; $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 成炭率表示在 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 阻燃材料的炭残余量; T_{max} 表示最大分解温度。

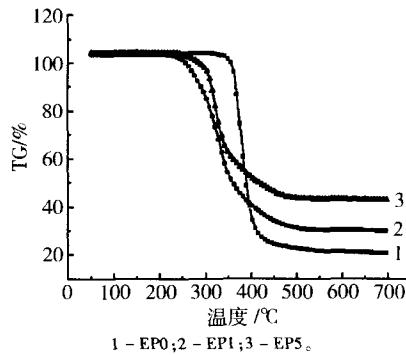


图 1 阻燃 EP 的 TG 曲线

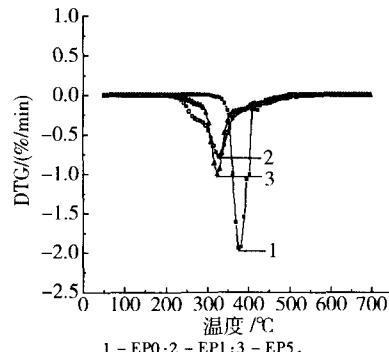


图 2 阻燃 EP 的 DTG 曲线

从材料的热分解过程看,EP、FR/EP 及 IFR/EP 体系的热分解过程相似,均是一步完成,在其 DTG 曲线上也只有一个热失重速率峰,主要变化有两个方面:一是阻燃材料初始分解温度提前,以及失重的温差范围逐渐变宽,IFR 膨胀体系质量损失 5% 的分解温度比 EPO 提前约 $43 \text{ }^{\circ}\text{C}$,这主要是添加的阻燃剂所含的磷酸酯结构会在较低的温度下分解所致;二是阻燃材料热失重最大速率降低幅度较大,IFR 体系较纯 EPO 的最大失重速率降低一半以上,这主要是阻燃剂分解生成磷酸类化合物能够使环氧树脂脱水成炭,在阻燃聚合物的表面不断形成含磷的保护性炭层,从而有助于降低 EP 的热降解速率。

从材料的最终成炭量看,IFR 膨胀体系在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的成炭量最大,成炭量达到 43.08% ,比纯 EPO 在该温度时的成炭量提高约一倍以上,阻燃效果最好,这是由于膨胀阻燃剂 IFR 在高温下分解生成磷酸、聚磷酸和磷酰胺能对聚合物表面产生有效覆盖,阻挡可燃性降解气体放出,同时 IFR 中磷-氮协同效应有助于提高聚合物交联成炭的能力,隔绝聚合物与氧气的接触,促进膨胀炭层生成,提高环氧树脂的热稳定性,可以推断,膨胀炭层

量的增加促使阻燃材料极限氧指数上升。

2.3 SEM 观察

通过扫描电镜 (SEM) 研究燃烧后的阻燃环氧树脂炭层结构的微观形貌结构, 进一步揭示具有良好阻燃效果所产生的膨胀体系炭层质的好坏与聚合物燃烧行为之间的规律。图 3 为阻燃 EP 燃烧后的 SEM 照片。

从图 3(a) 可见, 纯环氧树脂 (EP0) 燃烧后炭层疏松且相互之间无紧密联结、无膨胀现象发生, 同时有大量无规则开放式的大空洞和裂缝, 表明其燃烧充分剧烈; IFR/EP 体系燃烧后产生较为连续的鱼鳞状炭层, 其表面较光滑平整, 见图 3(b);

IFR/EP 膨胀体系燃烧后, 形成更为致密、光滑、结构规整、堆积密实的焦化炭层, 并且在炭层的表面出现明显的发泡现象, 呈现出膨胀阻燃作用, 见图 3(c)。膨胀炭层的形成来源于 IFR 体系中 FR 和 APP 在高温加热条件下生成无机酸磷酸、聚磷酸作为脱水剂, 与炭源 FR 分解产生的多羟基分子及环氧树脂发生酯化、交联、芳基化及炭化反应, P-N 共价键有助于稳定聚合物骨架炭的结构和提高交联成炭能力, 成炭的过程中形成黏稠熔融态物质在 APP 分解产生的 NH₃ 的作用下发泡、膨胀, 形成致密的多孔泡沫炭层, 从而获得隔热、隔质的良好阻燃效果。

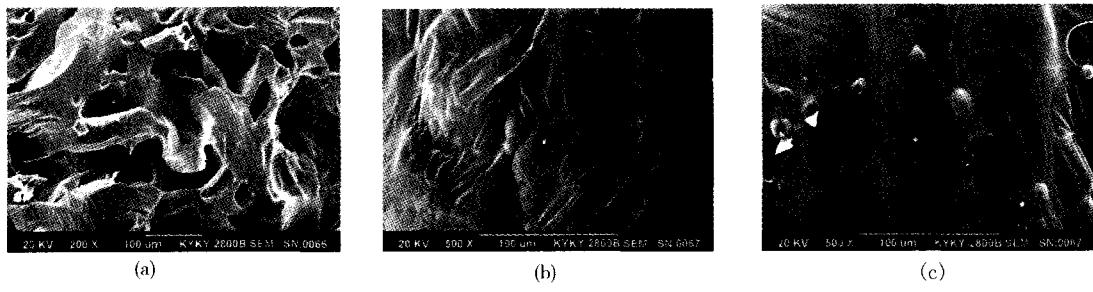


图 3 阻燃环氧树脂体系燃烧后炭层的 SEM 照片

4 结论

1) 由 APP 和 FR 组成的 IFR 对 EP 材料具有良好的阻燃效果, 当 IFR 总添加量为 30 %, FR/APP 的比例为 3/2 时, 阻燃 EP 的 LOI 高达 37.6 %。

2) IFR/EP 阻燃体系具有良好的成炭性能, 600 °C 时的成炭量达到 43.08 %, 较纯 EP 在该温度的成炭量提高约一倍以上。

3) 通过 SEM 观察分析得出, IFR/EP 体系受热燃烧时, 在 EP 表面形成一层蓬松多孔的蜂窝状炭层, 形成的片状炭残渣有很好的阻止热及可燃性气体的作用, 最终实现对环氧树脂的无卤化阻燃。

参考文献:

- [1] 张跃飞. 无卤阻燃剂的开发与应用研究进展 [J]. 塑料, 2008, 37(4): 62–65.
- [2] O Mauerer. New reactive, halogen-free flame retardant system for epoxy resins [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1): 70–73.

- [3] De-Yi Wang, Xiao-Xia Cai, Ming-Hai Qu, et al. Preparation and flammability of a novel intumescent flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) system [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2186–2192.
- [4] 任元林, 程博闻, 张金树. 新型膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的应用研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1): 116–119.
- [5] 万石官, 杨兴锐, 张丽萍. 5,5-二甲基-4-取代苯基(H)-1,3,2-二氧磷杂环己基(硫代)磷酰苯阱的合成及其阻燃性能 [J]. 华中师范大学学报: 自然科学版, 2005, 39: 212–215.
- [6] 夏英, 塞锡高, 刘俊龙, 等. 聚磷酸铵/季戊四醇复合膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 的研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(5): 39–42.
- [7] 卢林刚, 王大为, 王会娅, 等. 新型磷系阻燃剂 1,2,3-三(5,5-二甲基-1,3-二氧杂环己内磷酸基)苯的合成研究 [J]. 化学试剂, 2008, 30(3): 171–174.

(本文编辑 SXQ)

国际市场传真

长玻纤增强 PEEK 成功用于军用雷达天线罩

美国明尼苏达州 Winona 的热塑性塑料配混料厂 RTP 公司的长玻纤增强聚醚酮(PEEK)已成功地用于军用武器系统雷达天线罩, 天线罩高速升空试用表明, 这种高性能热塑性塑料配混料牌号

RTP 2299 X 108578 完全可以替代现在的热固性塑料。

RTP 2299 X 108578 含 50 % 长玻纤, 性能明显优于短玻纤增强 PEEK, 具有更高的耐热性和比强度(强度/质量), 悬臂梁(Izod)缺口冲击强度 240 J/m, 比 50 % 短玻纤增强 PEEK 高 65 %, 弯曲模量 1.93 GPa, 热变形温度(1.8 MPa 下) 316

°C。另外, 这种新材料加工成型(注塑)所需时间比热固性塑料、铝和钛短, 注塑成型部件可直接用于组装, 加工成本低。RTP 公司 2006 年在其总部 Winona 和 Beaune 建成长玻纤增强塑料(LFT)生产线, 提高其全球生产能力, 2007 年在中国苏州的生产厂也增加了 LFT 生产线。

(唐伟家)