

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.022

溴锑协同阻燃剂提高环氧树脂泡沫的阻燃性能

陈明奇^{1,2}, 李仙会¹

(1. 上海材料研究所有限公司, 上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 200437; 2. 上海第二工业大学, 能源与材料学院, 上海 201209)

摘要: 为提升环氧树脂泡沫(EPF)的阻燃性能, 采用两步法制备系列阻燃EPF, 借助UL-94垂直燃烧测试、极限氧指数(LOI)、热重(TG)分析等手段进行表征。结果显示, 十溴二苯乙烷(DBDPE)/三氧化二锑(Sb_2O_3)能有效抑制EPF燃烧时的热量与质量传递。添加5%(质量分数)DBDPE和1.7% Sb_2O_3 后, EPF达到UL94 V-0等级, LOI值从22.3%提升至27.3%。在TG测试中, 阻燃EPF在氮气气氛、空气气氛下残炭率分别为19.6%和0.9%, 成炭效果良好。锥形量热分析表明, 阻燃EPF的热释放速率峰值、热释放总量显著下降, 分别降低26.2%和38.5%, 然而, 其烟雾释放量有所增加: 烟雾释放速率峰值、平均烟雾释放速率与总烟释放量从纯EPF的 $0.117\text{ m}^2/\text{s}$, $0.031\text{ m}^2/\text{s}$, 37.3 m^2 上升至 $0.231\text{ m}^2/\text{s}$, $0.036\text{ m}^2/\text{s}$, 46.1 m^2 , 分别上升了97.7%, 16.1%和23.6%。

关键词: 环氧树脂泡沫; 卤溴阻燃; 阻燃性能; 十溴二苯乙烷; 三氧化二锑

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0155-08

Flame retardancy of epoxy resin foams improved by bromine-antimony synergistic flame retardants

CHEN Mingqi^{1,2}, LI Xianhui¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials Co., Ltd., Shanghai 200437, China; 2. School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract : To improve the flame retardancy of epoxy resin foam (EPF), a series of flame retardant epoxy foams were prepared by a two step method. Their flame retardant properties were characterized by UL-94 vertical flame test, limiting oxygen index (LOI), thermogravimetric(TG) analysis etc. The findings suggest the incorporation of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and antimony trioxide (Sb_2O_3) can impede heat and mass transfer during the burning of EPF. With the addition of 5% (mass fraction)DBDPE and 1.7% Sb_2O_3 , the flame retardant rating of EPF reaches UL 94 V-0, and its LOI value increases from 22.3% to 27.3%. In TG test, the char residue rates of flame retardant EPF in nitrogen and air atmospheres reach 19.6% and 0.9% respectively, indicating a certain catalytic char forming effect. The cone calorimetry analysis shows that the peak heat release rate and total heat release of flame retardant EPF decrease significantly by 26.2% and 38.5% respectively. However, its smoke release amount increase: the peak smoke release rate, mean smoke release rate, and total smoke production increase from $0.117\text{ m}^2/\text{s}$, $0.031\text{ m}^2/\text{s}$ and 37.3 m^2 of original EPF to $0.231\text{ m}^2/\text{s}$, $0.036\text{ m}^2/\text{s}$ and 46.1 m^2 successively, with increases of 97.7%, 16.1% and 23.6%.

Keywords : epoxy resin foam ; halobromine flame retardant ; flame retardant property ; decabromodiphenyl ethane ; antimony trioxid

环氧树脂泡沫(EPF)是以环氧树脂(EP)为基体, 通过物理或化学发泡、空心微珠填充等方法制备的泡沫材料。EPF作为理想的轻质结构材料, 具有较高的比强度和刚度, 优异的耐水性、耐化学腐蚀性, 以及良好的热稳定性和尺寸稳定性, 特别适合需承受高应力和复杂环境条件下的应用, 因此EPF广泛

应用于航空航天、汽车工业、交通运输和国防等领域^[1-4]。然而, EPF阻燃性能较差, 易被点燃, 释放有害气体并产生浓烟。随着EPF应用拓展, 阻燃EPF的要求愈加严格, 因此, 开发具有高阻燃性能的EPF已成为行业内的研究热点^[5-6]。

随着环境意识提高, 无卤阻燃剂(如磷系、氮系

通信作者: 李仙会, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事多孔性材料的研究

收稿日期: 2025-03-01

引用格式: 陈明奇, 李仙会. 溴锑协同阻燃剂提高环氧树脂泡沫的阻燃性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 155-162.

CHEN Mingqi, LI Xianhui. Flame retardancy of epoxy resin foams improved by bromine-antimony synergistic flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 155-162.

和硅系阻燃剂)正逐渐替代对环境 and 人体危害较大的卤系阻燃剂。因此,无卤阻燃剂在EPF阻燃性能的研究中应用较为常见,Xiang等^[7]研究表明,在EPF中添加15%的次磷酸铝后,EPF达到了UL 94 V-0的阻燃等级,极限氧指数(LOI)值提升至25.8%。杨金等^[8]使用对苯乙基桥链双9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)(DIDOPO)、聚甲基倍半硅氧烷(POSS)作为复配阻燃剂对EPF进行阻燃改性,结果表明,当添加20%DIDOPO/POSS(质量比为3:1)时,EPF的阻燃性可达到UL 94 V-0级。为满足航空领域高性能结构材料的需求,Kaysser等^[9]评估了氢氧化铝、聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐、DOPO对EPF阻燃性能的影响。在EPF中加入20%APP后,自熄时间较短;然而,其余阻燃剂对EPF的阻燃效果不佳,在添加量超过20%后,自熄时间仍然超过25 s。

上述研究表明,EPF中需要较高添加量的无卤阻燃剂才能达到较为理想的阻燃效果,影响了其应用的经济性和效率。卤系阻燃剂因其高效性和较低的成本,仍具有广泛应用^[10]。Samchenko等^[11]测试了溴类阻燃剂对EPF阻燃性的影响,其中有机溴阻燃剂六溴苯、四溴双酚A与四溴邻苯二甲酸酐表现出了较好的阻燃性能,当有机溴化阻燃剂的质量分数为6.25%时,EPF的LOI值为25.1%~25.3%,显示出卓越的阻燃性能。典型的卤系阻燃剂中,氯化石蜡、十溴联苯醚、四溴双酚A、六溴环十二烷、十溴二苯乙烷等应用较为广泛^[12-13]。十溴二苯乙烷(DBDPE)具有优异的光稳定性和紫外线稳定性,不易迁移,是一种高效的阻燃剂。DBDPE分子中不含醚键,受热失重时不产生二噁英、呋喃等致癌气体^[14],符合欧盟RoHS标准及我国《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》(2016)的规定^[15]。DBDPE的添加有效降低了材料的可燃性和火灾风险。Ye等^[16]向密度为0.5 g/cm³硬质聚氨酯硬泡中加入10%DBDPE时,材料达到了UL 94 V-0等级。为进一步提高阻燃效率,DBDPE与Sb₂O₃可按照质量比3:1,6:1等协同使用以增强材料的LOI值与UL-94等级^[17-18]。张育歌^[19]使用DBDPE/Sb₂O₃改性环氧沥青,DBDPE/Sb₂O₃质量比为3:1,总质量分数为11%时,水平燃烧等级从FH-2提升至FH-1,且LOI值达29%,表现出优异的阻燃性能。

目前DBDPE在EPF中的应用尚未见报道。基

于其环境友好性及溴-锑协同阻燃效应,笔者以DBDPE/Sb₂O₃为复配阻燃剂,采用两步法制备阻燃型EPF。通过UL-94垂直燃烧测试、LOI评估燃烧性能,并结合热重分析(TG)和扫描电子显微镜(SEM)对残炭形貌及热稳定性进行表征,系统研究了EPF的阻燃性能与机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型EP:E-54,工业级,南通星辰合成材料有限公司;

二氨基二苯甲烷(DDM):工业级,上海馨晟化工科技有限公司;

低分子聚酰胺:K-651,工业级,上海捷佳实业有限公司;

磺酰肼类化学发泡剂:自制;

硅油泡沫稳定剂:工业级,青岛九盛化工有限公司;

DBDPE:工业级,山东海王化工股份有限公司;

Sb₂O₃:工业级;国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

垂直燃烧仪:DZF-605,广东爱思睿有限公司;

LOI仪:5801A,苏州山屹沃尔奇检测技术有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9145A,上海贺德实验设备有限公司;

SEM:Quanta 250 FEG,美国FEI公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析仪:Nicolet IS50,美国赛默飞世尔科技公司;

热重差热综合分析仪:219 F3,德国耐驰仪器制造有限公司;

模具:自制。

1.3 试样制备

将EP,DDM,K-651,DBDPE或DBDPE/Sb₂O₃按照一定比例混合,置于55℃的水浴锅中,以400 r/min的转速搅拌1 h进行预反应。然后加入发泡剂与硅油泡沫稳定剂,以500 r/min的速度继续搅拌15 min。停止搅拌,将混合物快速倒入已预热至60℃的模具,并置于电热鼓风干燥箱中内,温度从60℃升温至150℃,进行发泡及固化成型。固化结束后,脱模得到阻燃EPF样品,密度控制在(0.5±0.01) g/cm³。样品组成见表1,样品编号如EPF/9D3S表示EPF中加入质量分数9%DBDPE与3%Sb₂O₃。

表1 阻燃EPF复合材料配方

Tab. 1 Formula of flame retardant EPF composite

Sample	EP	Foaming agent	DBDPE	Sb_2O_3
EPF	91.0	9.0	0	0
EPF/3D	88.0	9.0	3.0	0
EPF/4D	87.0	9.0	4.0	0
EPF/5D	86.0	9.0	5.0	0
EPF/7D	84.0	9.0	7.0	0
EPF/9D	82.0	9.0	9.0	0
EPF/3D1S	87.0	9.0	3.0	1.0
EPF/4D1.3S	85.7	9.0	4.0	1.3
EPF/5D1.7S	84.3	9.0	5.0	1.7
EPF/7D2.3S	81.7	9.0	7.0	2.3
EPF/9D3S	79.0	9.0	9.0	3.0

1.4 测试与表征

垂直燃烧(UL-94)测试:UL-94测试按照GB/T 2408-2021进行测试,样品尺寸为120 mm×13 mm×10 mm。

LOI测试:LOI按照GB/T2406.2-2009进行测试。将样品垂直固定在向上流动氧氮混合气体的透明燃烧筒里,点燃试样顶端,记录维持燃烧的最小氧浓度,样品尺寸为120 mm×10 mm×10 mm。

SEM分析:通过SEM观察材料的表面炭层结构以及泡沫的微观结构,以评估其燃烧后的形态变化和阻燃效果。

热重(TG)分析:分别在空气、 N_2 氛围下,使用热重差热综合分析仪对材料进行TG分析。升温速率为10 °C/min,温度范围从室温升至800 °C。

锥形量热测试:采用锥形量热仪,按照ISO5660-1-2002的标准对样品进行测试,热辐射通量为35 kW/m²,样品尺寸为100 mm×100 mm×5 mm。

2 结果与讨论

2.1 UL-94分析与LOI结果

在EPF中添加DBDPE或DBDPE/ Sb_2O_3 阻燃剂,制备得到阻燃EPF。通过UL-94测试、LOI仪对EPF的燃烧性能进行了测定,结果见表2。 t_1 和 t_2 分别为样品第1次点燃10 s后火焰熄灭的时间和第2次点燃10 s后火焰熄灭的时间。当 t_1 与 t_2 均不超过10 s,且熔融滴落未引燃下方棉花时,材料被评定为V-0级;当 t_1 与 t_2 均不超过30 s,且熔融滴落未引燃棉花时,材料被评定为V-1级;若任意一次余焰时间超过30 s,则材料无评级(NR)。

由表2数据可知,纯EPF未获得UL-94评级,总余焰时间长达103 s,其 t_1 和 t_2 分别为26 s和77 s。第

表2 不同阻燃剂添加量的EPF的UL-94垂直燃烧测试与LOI结果

Tab. 2 UL-94 vertical flame test and LOI results for epoxy foam with different flame retardant contents

Sample	UL-94	t_1 /s	t_2 /s	Dripping	LOI/%
EPF	NR	26	77	No	22.3
EPF/3D	NR	36	16	No	23.5
EPF/4D	V-1	30	12	No	24.4
EPF/5D	V-1	22	15	No	25.3
EPF/7D	V-1	11	6	No	26.1
EPF/9D	V-1	7	5	No	27.0
EPF/3D1S	V-1	24	22	No	25.1
EPF/4D1.3S	V-1	14	18	No	26.3
EPF/5D1.7S	V-0	5	4	No	27.3
EPF/7D2.3S	V-0	2	1	No	29.5
EPF/9D3S	V-0	1	1	No	30.3

Notes: t_1 is time for flame to go out after the first 10 s burning of product; t_2 is time for flame to go out after another 10 s burning following t_1 .

二次点燃后,火焰迅速扩散至夹持端,试样因燃烧变形而脱落。添加DBDPE后,EPF的阻燃性能显著提升。当DBDPE添加质量分数从0%增加到7%时,EPF的总余焰时间从103 s降至17 s,UL-94评级从NR提升至V-1级,LOI值从22.3%提升至26.1%。特别是当添加4%DBDPE时,EPF的总余焰时间缩短至42 s,LOI值为24.4%,阻燃EPF首次达到V-1等级。进一步增加DBDPE添加质量分数至9%时,EPF的总余焰时间降至13 s,阻燃EPF达到V-0等级,LOI值提升至27.0%,展现出优异的阻燃性能。

Sb_2O_3 与DBDPE具有较好的协同阻燃作用,据文献报道,在溴锑质量比为3:1时,协同阻燃效果最好^[20]。笔者采用溴锑质量比3:1的DBDPE/ Sb_2O_3 阻燃体系。结果表明,EPF/3D的 t_1 和 t_2 分别为36 s和16 s,LOI值为23.5%,未通过UL-94评级。引入 Sb_2O_3 后,EPF/3D1S的 t_1 和 t_2 分别为24 s和22 s,达到了UL-94 V-1等级,相较于单独添加DBDPE的阻燃EPF,样品的余焰时间显著降低。EPF/5D1.7S的 t_1 和 t_2 分别减至5 s和4 s,达到UL-94 V-0级,较EPF/9D减少了33%溴系阻燃剂用量。在燃烧过程中,DBDPE会释放溴化氢(HBr),进而稀释氧气浓度。与此同时, Sb_2O_3 在燃烧过程中能够促进HBr转化为气相,生成不燃气体三溴化锑(SbBr_3)。由于 SbBr_3 的密度高于空气高,可形成屏障,有效阻断氧气与燃烧物的接触,从而中断燃烧过程。此外,部分 SbBr_3 进一步水解为溴氧化锑(SbOBr),而 SbOBr 的分解过程也可以吸收热量并降低周围温度,中断

燃烧循环^[21]。

2.2 热失重分析

2.2.1 氮气气氛下阻燃EPF的热失重行为

通过对阻燃EPF在氮气气氛下的TG分析,可以了解材料的热稳定性和热失重行为。图1是在氮气气氛下纯EPF, EPF/9D和EPF/5D1.7S的TG和DTG曲线。表3汇总了样品热失重过程中失重5%温度(T_5)、最大峰值速率温度($T_{\max}$)、800℃的残炭率等数据。

对于TG曲线而言,纯EPF, EPF/9D和EPF/5D1.7S三个样品在0~250℃范围内热失重过程相似,质量损失分别为4.3%, 3.4%与4.0%,主要是水分与小分子物质挥发引起的。在250~800℃的温度范围内,三个样品的热失重过程具有明显的差异。由表3可知,EPF/9D和EPF/5D1.7S的 T_5 值均高于纯EPF,这表明阻燃剂的加入提高了EPF的热稳定性。

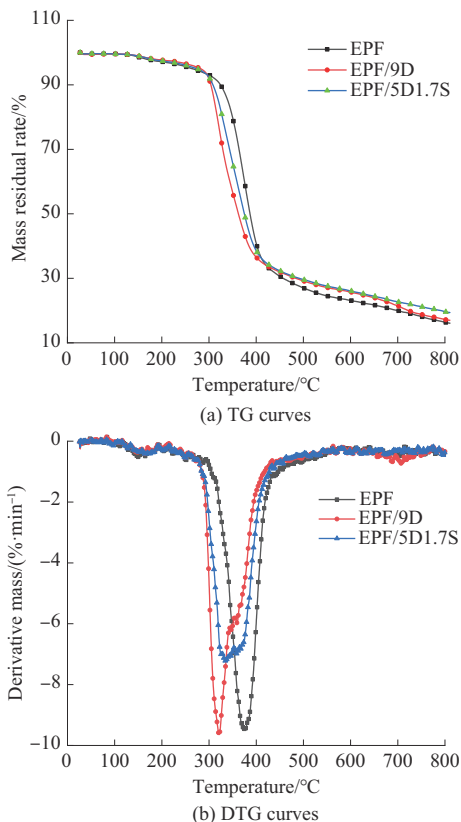


图1 EPF氮气气氛下的TG和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of EPF under nitrogen atmosphere

由图1和表3可见,纯EPF只有一个热失重峰, $T_{\max}$ 为375.8℃,此时质量保留率为60.5%。EPF/9D和EPF/5D1.7S与纯EPF相比,出现了2个热失重峰,第1个热失重峰 $T_{\max1}$ 为321.2℃,质量保留率为

表3 氮气气氛下EPF的热失重数据

Tab. 3 Thermal decomposition data of EPF under nitrogen atmosphere

Samples	T_5 /℃	$T_{\max1}$ /℃	$T_{\max2}$ /℃	Char yield at 800℃/%
EPF	264.6	—	375.8	16.4
EPF/9D	281.2	321.2	358.9	17.2
EPF/5D1.7S	272.3	334.2	366.5	19.6

Notes: T_5 is temperature at which 5% mass loss occurs; $T_{\max1}$ is temperature corresponding to the first thermal mass loss peak; $T_{\max2}$ is temperature corresponding to the second thermal mass loss peak.

75.7%。EPF/9D的热失重峰较EPF向低温区移动,这是因为DBDPE热稳定性较低,其分解时产生HBr,可促使EPF提前热分解。第2个热失重峰的 $T_{\max2}$ 为358.9℃,此时质量保留率为51.3%,主要是剩余EPF的分解过程。

EPF/5D1.7S的TG曲线也有两个热失重峰,第1个热失重峰 $T_{\max1}$ 为334.2℃,质量保留率为76.0%。阻燃剂的加入导致了新的热失重峰的出现。相较于EPF/9D,第一个热失重峰温度区向后移动,这是由于 Sb_2O_3 的分解温度比DBDPE高。 Sb_2O_3 可催化DBDPE的降解,溴锑协同生成 SbBr_3 , SbOBr ,产生热失重峰。一方面, SbBr_3 , SbOBr 通过捕获气相中的高活性自由基以中断燃烧循环。另一方面, SbBr_3 , SbOBr 可吸收EPF分解过程中产生的热量从而降低周围环境温度^[22]。第2个热失重峰较小, $T_{\max2}$ 为358.7℃,质量保留率为51.50%,应为剩余EPF的热失重峰。

由表3可知800℃纯EPF残炭率为16.4%,EPF/9D残炭率为17.2%,EPF/5D1.7S的残炭率为19.6%,随着阻燃剂的加入,EPF残炭率得到了提升。EPF/5D1.7S残炭率高于EPF/9D,这主要是因为第一个热失重峰过程中生成的 SbOBr 未能完全分解所致。

2.2.2 空气气氛下阻燃EPF的热失重分析

空气气氛下的TG测试与火灾现场的实际条件高度相似,因此成为评估材料阻燃性能的关键指标。图2为纯EPF, EPF/9D和EPF/5D1.7S在空气气氛下的TG和DTG曲线。表4汇总了其热失重过程中 T_5 , $T_{\max}$, 800℃的残炭率等数据。

纯EPF试样热失重过程中出现了3个热失重峰,峰值温度分别为303.3, 352.8, 522.8℃,质量保留率分别为86.3%, 72.2%和30.2%。这三个热失重峰均是由EPF的热氧分解过程所产生的。相较于氮气气氛下EPF的热失重过程,空气气氛下EPF热

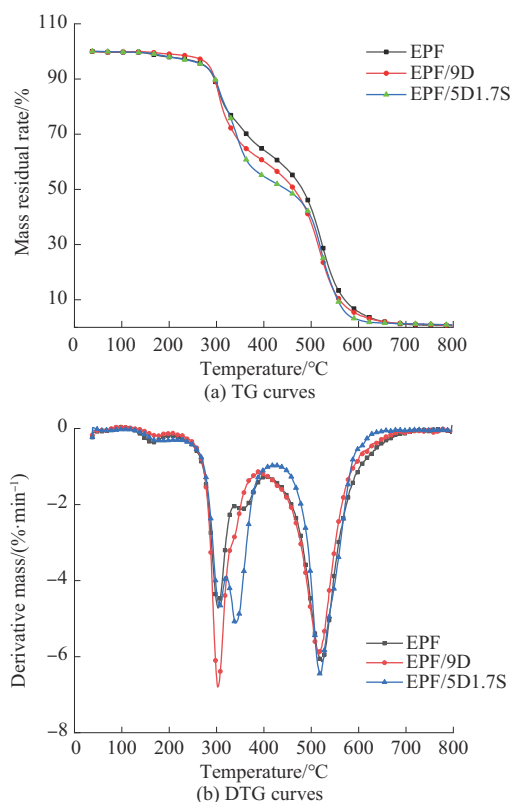


图2 空气气氛下EPF的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of EPF in air atmosphere

表4 空气气氛下EPF的热分解数据

Tab. 4 Thermal decomposition data of EPF under air atmosphere

Samples	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{\max 1}/^\circ\text{C}$	$T_{\max 2}/^\circ\text{C}$	$T_{\max 3}/^\circ\text{C}$	Char yield at 800 °C/%
EPF	272.8	303.3	352.8	522.8	0.57
EPF/9D	283.2	302.3	344.5	515.3	0.70
EPF/5D1.7S	272.7	306.8	339.3	518.3	0.90

Notes: T_5 is temperature at which 5% mass loss occurs; $T_{\max 1}$ is temperature corresponding to the first thermal mass loss peak; $T_{\max 2}$ is temperature corresponding to the second thermal mass loss peak; $T_{\max 3}$ is temperature corresponding to the third thermal mass loss peak.

失重峰数量增加,表明空气气氛中EPF发生了复杂的热分解反应,而氮气气氛下则只发生一阶段热分解反应。造成不同分解方式的原因是空气中如氧气、一氧化碳等物质在EPF的热分解过程中参与了反应,使分解反应更加复杂。氮气气氛中EPF在400 °C后分解速度大幅下降,这是因为氮气气氛下EPF残炭较为稳定。而空气气氛中EPF在400 °C后,生成的残炭进一步分解,在800 °C时,空气气氛下EPF的残炭量为0.57%,远低于氮气气氛下的残炭量16.4%。

EPF/9D热失重过程有3个失重峰,峰值温度分别为302.3,344.5,515.3 °C,相应质量保留率分别为

86.1%,68.2%和29.4%。第一个热失重峰是DBDPE对EPF基体分解的催化作用导致的。DBDPE中,C—Br键键能较低,通常在275~330 kJ/mol范围内^[23]。第二个的热失重峰较为微弱,这是由于随着温度的进一步升高,DBDPE的C—Br键分裂释放出Br·并与EPF反应生成HBr。然后HBr与OH·发生反应,重新生成Br·,并降低OH·自由基的浓度,从而降低燃烧速率直至熄灭。在515 °C时,EPF/9D出现第三个热失重峰,对应残炭的分解,800 °C的残炭量为0.7%。

EPF/5D1.7S的热失重过程有三个明显的失重峰,峰值温度分别为306.8,339.3,518.3 °C,质量保留率分别为85.6%,71.4%,29.7%。第一个热失重峰主要为EPF基体分解。从EPF/9D的TG曲线可知,DBDPE在306.2 °C附近部分裂解释放出Br·并与EPF基体结合。但是由于Sb₂O₃的存在,抑制了Br·催化EPF的分解,因此与EPF相比,EPF/5D1.7S的第一个热失重峰的峰值热分解速率并未显著增加。第二个热失重峰为DBDPE和Sb₂O₃的分解,主要生成物为HBr,SbBr₃,SbOBr等。HBr和SbBr₃覆盖在材料表面,提高了材料的残炭率。在溴锑阻燃剂的作用下,热分解速率提升更快,分解更为剧烈,从而形成了具有阻燃作用的稳定炭层,减少了热量的释放,增强了整体材料的高温热稳定性。第三个热失重峰是阻燃剂基本分解后EPF残余物的热氧分解过程。

2.3 锥形量热分析

锥形量热分析是一种基于氧消耗原理的材料燃烧性能测试方法,在模拟实际火灾的环境下,通过测量材料燃烧时的反应热释放速率(HRR)、烟释放速率(SPR)等参数,评估材料火灾危害程度。HRR是衡量单位面积材料在燃烧进程中热量释放情况的关键指标。其涉及的核心参数包含热释放速率峰值(PHRR)、平均热释放速率(MHRR)、点火时间(TTI)、热释放总量(THR)及火灾蔓延指数(FPI)。

图3a为纯EPF以及EPF阻燃试样的HRR曲线。纯EPF在点燃之后,其HRR曲线呈现出持续上升的态势,在45 s时攀升至336.1 kW/m²,随后开始下降,并在195~350 s这一时间段内形成了一个平台区域。从350 s开始,HRR曲线再次呈现上升趋势,在545 s时达到了255.7 kW/m²,由于此时EPF已经基本燃烧殆尽,HRR曲线随之迅速下降。而EPF/

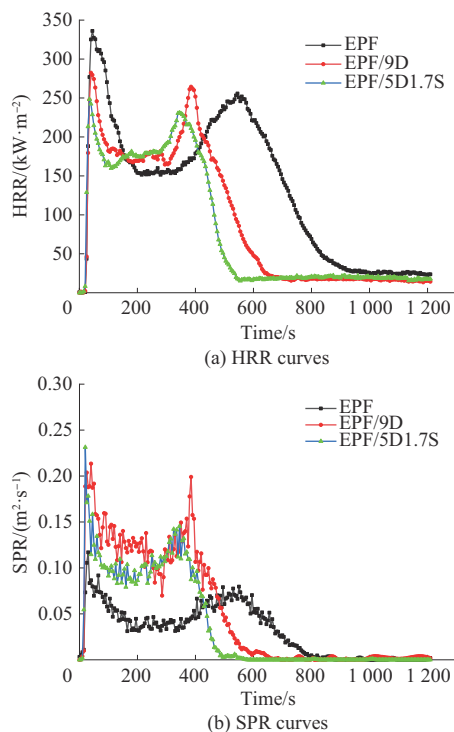


图3 EPF的HRR和SPR曲线

Fig. 3 HRR and SPR curves of EPF

9D在点燃后,HRR曲线同样不断上升,在40 s时升至282.3 kW/m²,之后由于DBDPE发挥了作用,使得HRR下降,并在170~310 s形成了平台区。从310 s开始,HRR曲线再次上升,在390 s时达到255.7 kW/m²,随后迅速下降。EPF/5D1.7S点燃后,HRR曲线不断上升,在35 s时升至248.2 kW/m²,之后下降并在105~300 s形成平台区。HRR曲线从300 s开始再次上升,在345 s时达到231.0 kW/m²。出现这种现象的原因在于DBDPE/Sb₂O₃在受热分解的过程中能够迅速释放出大量的惰性气体,这些惰性气体有效地稀释了燃烧区域内的可燃气体,进而对燃烧过程起到了阻碍作用。在HRR曲线上,这一过程表现为热释放速率先迅速上升,随着阻燃剂的不断消耗,其阻燃能力逐渐减弱,当阻燃剂完全分解后,惰性气体溢出,HRR便开始迅速下降。

表5 EPF和EPF阻燃试样的HRR和SPR数据

Tab. 5 HRR and SPR data of EPF and EPF flame retardant specimen

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	MHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	FPI/(s·m ² ·kW ⁻¹)	PSPR/(m ² ·s ⁻¹)	MSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²
EPF	14	336.1	132.2	159.9	0.04	0.117 0	0.031	37.3
EPF/9D	17	282.3	92.1	111.4	0.06	0.213 4	0.052	63.0
EPF/5D1.7S	18	248.2	79.7	98.4	0.07	0.231 3	0.036	46.1

Notes: TTI is time to ignition; PHRR is the maximum value of heat release rate during combustion process; MHRR is mean rate at which heat is released during combustion process; THR is total amount of smoke released by material during combustion; FPI=TTI/PHRR; PSPR is the maximum value of smoke production rate; MSPR is mean rate at which smoke is released during combustion process; TSP is total amount of smoke generated by a material during combustion.

表5列出了三种样品的HRR相关数据。纯EPF的TTI为14 s,而添加阻燃剂后,EPF/5D1.7S的TTI延长至18 s,这表明阻燃剂的加入有效延迟了材料被引燃的时间。火灾性能指数(FPI)是衡量从试样开始受到火源作用到出现持续燃烧状态的时间间隔的指标,其数值由TTI与PHRR的比值确定。FPI数值越大,说明材料引发火灾的危险性越低。由表可知,纯EPF的FPI为0.04 s·m²/kW,添加阻燃剂后,EPF/9D的FPI提升至0.06 s·m²/kW,而EPF/5D1.7S的FPI进一步提升至0.07 s·m²/kW。这一结果表明,该阻燃体系在提高EPF材料的火灾安全性方面具有显著效果。

SPR是评估材料燃烧时烟雾特性的重要参数。SPR值越高,表明烟雾密度增长越迅速,这会大幅缩短火灾现场人员的逃生时间,进而提升火灾的危害性。图3b呈现了纯EPF试样与EPF阻燃试样的烟释放速率曲线,表6则给出了相应的SPR数据,涵盖烟雾释放速率峰值(PSPR)、平均烟雾释放速率(MSPR)以及总烟释放量(TSP)。纯EPF试样的PSPR值为0.117 0 m²/s,EPF/9D阻燃试样的PSPR值则高达0.213 4 m²/s,较纯EPF试样提升了82.3%,这说明该体系在火灾发生时的生烟速率较大,生烟危害性增强。DBDPE是一种气相阻燃剂,在燃烧过程中会释放出不可燃气体HBr,导致发烟量增加。EPF/5D1.7S阻燃试样的PSPR值为0.231 3 m²/s,较EPF/9D试样提高了14.4%。Sb₂O₃与HBr发生反应,生成SbBr₃和少量的SbOBr,这些产物残留在EPF表面及内部,阻碍了EPF与氧气的反应,从而使得该体系的发烟量较高。然而,EPF/5D1.7S的MSPR和TSP分别为0.036 m²/s和46.1 m²,相较于仅使用DBDPE的体系有显著下降,分别降低了30.7%和26.8%,展现出更优的火灾安全性。一方面,EPF/5D1.7S体系中DBDPE的总体含量相对较少,导致其在气相燃烧区释放的HBr总量有所减少。另一

方面, DBDPE/ Sb_2O_3 的阻燃作用同时在气相和凝聚相发生,在燃烧过程中, DBDPE 和 Sb_2O_3 的分解产物会在材料表面逐渐形成一层炭层,阻止热量从火焰传递到材料内部,减缓材料的热分解速度,阻碍可燃气体从材料内部逸出,从而减少了平均 MSPR 以及 TSP。

2.4 残炭结构分析

为了进一步探讨 DBDPE 和 DBDPE/ Sb_2O_3 在阻燃 EPF 样品燃烧过程中的作用,从宏观与微观的两个角度对阻燃 EPF 泡沫样品的残炭形貌进行分析。图 4 为 EPF 与阻燃 EPF 样品残余炭层数码照片,从照片可以看出,在炭层高度方面, $\text{EPF} < \text{EPF9D} < \text{EPF5D}/1.7\text{S}$ 。从图 4b 可以明显发现在添加了 DBDPE 阻燃剂后,炭层表面出现了大量孔洞,这些孔洞是在燃烧过程中产生的大量气体突破焦炭层时形成的。从图 4c 可以清楚地观察到在添加了溴锑阻燃剂后,基体生成了更加膨胀且致密的碳层以及细小的孔洞。这主要是因为溴锑阻燃剂能够有效阻止 EPF 热氧交换和烟雾排放。

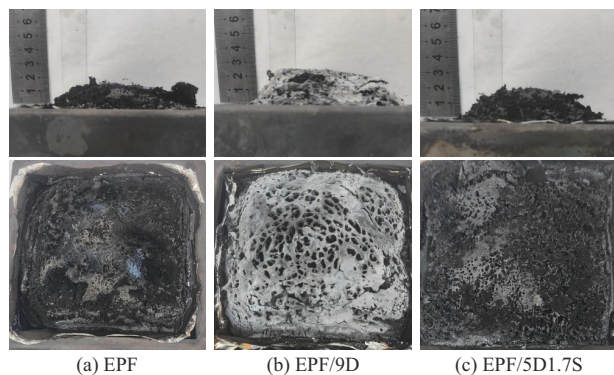


图 4 不同阻燃剂含量的 EPF 的燃烧残渣

Fig. 4 Combustion residues of EPF composites with different flame retardant contents

图 5 的 SEM 显微照片显示了 EPF, EPF/9D 和 EPF/5D1.7S 经过垂直燃烧测试后,界面与泡孔的微观结构。纯 EPF 的细胞结构近似为球形,细胞大小总体一致。经过垂直燃烧后,纯 EPF 大部分细胞结构发生了坍塌和碰撞,如图 5a 所示。

如图 5c、图 5e 所示, EPF/9D, EPF/5D1.7S 具有清晰的炭层和内层界面分布, DBDPE, Sb_2O_3 均匀地附着在泡孔结构的细胞壁和支柱上,表明 DBDPE, DBDPE/ Sb_2O_3 的添加有效阻止了 EPF 的燃烧。

如图 5d、图 5f 所示, EPF/9D 炭层孔洞较多,相比之下,加入溴锑阻燃剂后, EPF 炭层更致密,孔洞

更少。这种差异可以归因于 DBDPE 作为一种气相阻燃剂,受热时会释放出 HBr 冲破炭层覆盖在 EPF 上。而 DBDPE/ Sb_2O_3 在气相和凝聚相中均具有阻燃效果,不仅在气相中发挥作用,还在凝聚相中促进炭层的形成。

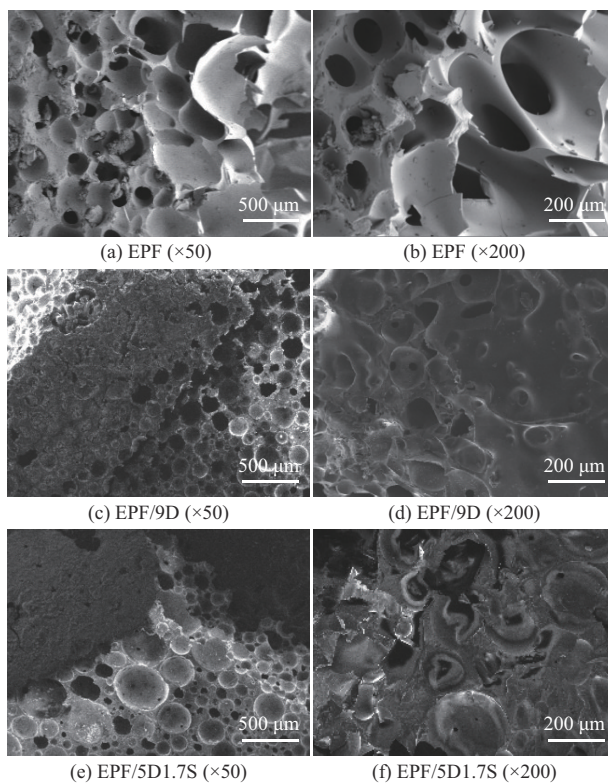


图 5 不同阻燃剂含量的 EPF 材料的燃烧残渣 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of EPF composites combustion residues with different flame retardant contents

3 结论

将 DBDPE 和 Sb_2O_3 应用于 EPF 中,研究其对 EPF 的阻燃性能的影响,得到以下结论。

(1) DBDPE 可以提高 EPF 的阻燃性能。当 EPF 中添加质量分数 9% 的 DBDPE 时, EPF/9D 具有较好的阻燃性能,达到 UL 94 V-1 级, LOI 值为 27.0%; PHRR 和 THR 值分别降低至 282.3 kW/m^2 和 111.4 MJ/m^2 。但 EPF/9D 燃烧时释放的烟雾量提高, MSPR 和 TSP 分别为 $0.052 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 63.0 m^2 ,这是由于 DBDPE 是一种气相阻燃剂, TG 结果表明其在燃烧过程中会释放出不可燃气体 HBr, 导致发烟量增加。

(2) DBDPE/ Sb_2O_3 对 EPF 具有较好的协同阻燃性能。当 EPF 中同时添加质量分数 5% 的 DBDPE 和 1.7% 的 Sb_2O_3 时, EPF/5D1.7S 具有较好的阻燃性能,达到 UL 94 V-0 级,且 LOI 值为 27.3%; PHRR 和 THR 值分别降低至 248.2 kW/m^2 和 98.4 MJ/m^2 。

EPF/5D1.7S的MSPR和TSP分别为0.036 m²/s和46.1 m²,相较于EPF/DBDPE体系显著下降,阻燃性能优于单独添加DBDPE,即DBDPE和Sb₂O₃阻燃剂之间具有良好的协同阻燃效应,在一定程度上弥补了单一阻燃剂的不足。SEM结果表明,EPF/5D1.7S燃烧后形成更为致密的炭层,成炭性能较好,表明DBDPE/Sb₂O₃在凝聚相方面起到了较好的阻燃作用。对材料进行TG测试,结果表明Sb₂O₃催化DBDPE生成HBr, SbBr₃, SbOBr,通过捕获自由基和稀释作用在气相发挥阻燃作用。

参考文献

- [1] 杜树华,林健,杨宏莎,等. MOF-74(Ni)@聚磷酸铵的制备及对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(6): 64-70.
DU Xuye, LIN Jian, YANG Dangsha, et al. Preparation of MOF-74(Ni)@Ammonium polyphosphate and its effect on the flame-retardant properties of epoxy composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(6): 64-70.
- [2] 吕镜琪,王一晨,潘鑫鑫,等. 环氧树脂发泡工艺对泡孔形态的影响研究进展[J]. 塑料工业, 2021, 49(1): 7-12.
LYU Jingqi, WANG Yichen, PAN Xinxin, et al. Research progress on the influence of the epoxy resin foaming process on the shape of cell morphology[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(1): 7-12.
- [3] 白图娅,新巴雅尔,杨胜军. 不同填充材料的引入对环氧树脂泡沫力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2020, 48(6): 142-144.
BAI Tuyu, XIN Bayar, YANG Shengjun. The influence of different filling materials on the mechanical properties of epoxy resin foam[J]. Plastics Science and Technology, 2020, 48(6): 142-144.
- [4] 宋宇华,王超杰,万晓霞,等. 混杂纤维填充环氧泡沫塑料吸波性能研究[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11): 42-46.
SONG Yuhua, WANG Chaojie, WAN Xiaoxia, et al. Study on absorbing properties of composite foamed epoxy with hybrid fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11): 42-46.
- [5] 廖庆玲,马福民,付勇军,等. 含马来酰亚胺结构的DOPO基反应型阻燃剂的合成及其对环氧树脂性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2023, 31(3): 63-70.
LIAO Qingling, MA Fumin, FU Yongjun, et al. Synthesis of DOPO-based reactive flame retardant containing maleimide structure and its effect on epoxy resin[J]. Materials Science and Technology, 2023, 31(3): 63-70.
- [6] 王淑霞,陈锋,姚利超,等. 含磷阻燃剂对环氧树脂阻燃及热性能影响机理研究[J]. 复合材料科学与工程, 2022(11): 107-113.
WANG Shuxia, CHEN Feng, YAO Lichao, et al. Study on the influence mechanism of phosphorus-containing flame retardants on the flame retardant and thermal properties of epoxy resin[J]. Composites Science and Engineering, 2022(11): 107-113.
- [7] XIANG Y S, WANG L J, YANG Z, et al. Effect of aluminum phosphate on the flame-retardant properties of epoxy syntactic foams[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 137(5): 1 645-1 656.
- [8] 杨金,陈鹏然,高培鑫. DIDOPO与POSS/EG协同阻燃环氧树脂泡沫及机理研究[J]. 中国塑料, 2022, 36(9): 38-45.
YANG Jin, CHEN Pengran, GAO Peixin. Preparation and flame-retardant mechanism of epoxy foams synergistically modified with DIDOPO and POSS/EG[J]. China Plastics, 2022, 36(9): 38-45.
- [9] KAYSER S T, BETHKE C, ROMERO I F, et al. Investigations on epoxy-carbamate foams modified with different flame retardants for high-performance applications[J]. Polymers, 2021, 13(22). DOI: 10.3390/polym13223893.
- [10] BHOITE S P, KIM J, JO W, et al. Understanding the influence of gypsum upon a hybrid flame retardant coating on expanded polystyrene beads[J]. Polymers, 2022, 14(17). DOI: 10.3390/polym14173570.
- [11] SAMCHENKO S, USHKOV M, EROFEEV V, et al. The flammability and thermal stability of filling epoxy foam plastics for construction purposes[J]. Materials, 2024, 17(21). DOI: 10.3390/ma17215268.
- [12] 王静远,吴飞,刘以纯,等. 环氧树脂阻燃技术研究进展[J]. 化工新型材料, 2023, 51(增刊2): 27-31, 37.
WANG Jingyuan, WU Fei, LIU Yichun, et al. Research progress in flame retardant technology of epoxy resin[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(S2): 27-31, 37.
- [13] 刘信夫. 全氟碳化物及卤系阻燃剂的筛选检测方法研究[J]. 纺织检测与标准, 2023, 9(1): 24-28.
LIU Xinfu. Study on screening test methods of perfluorocarbons and halogenated flame retardants[J]. Textile Testing and Standard, 2023, 9(1): 24-28.
- [14] RAO W H, XU H X, XU Y J, et al. Persistently flame-retardant flexible polyurethane foams by a novel phosphorus-containing polyol[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 198-206.
- [15] 卢春阳. 《电器电子产品有害物质限制使用管理办法》解读[J]. 家电科技, 2020(2): 116-118.
LU Chunyang. Interpretation of "Rules on the restriction of hazardous substances in electrical appliances and electronic product"[J]. Journal of Appliance Science & Technology, 2020(2): 116-118.
- [16] YE L, MENG X Y, LIU X M, et al. Flame-retardant and mechanical properties of high-density rigid polyurethane foams filled with decabrominated diphenyl ethane and expandable graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(5): 2 372-2 380.
- [17] HAN X K, LI J X, LU T Y, et al. Effects of decabromodiphenyl ethane flame retardant on the combustion behavior and physical-mechanical properties of chloroprene rubber: Experimental and molecular dynamic simulation[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29(2): 311-321.

(下转第 168 页)