

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.003

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 协同膨胀阻燃 EP 材料的阻燃和抑烟性能*

陈红光, 颜龙, 徐志胜, 楚志勇

(中南大学土木工程学院, 防灾科学与安全技术研究所, 长沙 410075)

摘要: 使用原位聚合的方法制备含 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的磷酸季戊四醇三聚氰胺盐 (PPMS- Fe_2O_3), 并对其结构和性能进行表征。利用傅立叶变换红外光谱、热重分析 (TG)、锥形量热仪测试和烟密度实验研究 PPMS- Fe_2O_3 对 EP 树脂阻燃和抑烟性能的影响。结果表明: PPMS- Fe_2O_3 的阻燃和抑烟效果随纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 增加呈现先增加后降低的趋势, 其中 PPMS-5% Fe_2O_3 试样的阻燃及抑烟性能最佳。此外, 相同添加量下的 PPMS- Fe_2O_3 纳米复合材料相比于 PPMS 与纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的物理共混物具有更好的阻燃和抑烟效率。TG 分析表明, 添加适量的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能显著提高 PPMS 在 EP 树脂中的热稳定性和成炭性能, 其中 PPMS-5% Fe_2O_3 阻燃 EP 树脂的热稳定性和成炭能力最佳。炭层分析表明, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在燃烧过程中能促进形成更多的 P—N—C 和 P—O—C 网状交联结构, 以增强炭层致密性, 进而达到较好的协同阻燃和抑烟作用。

关键词: EP 树脂; 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; 膨胀阻燃剂; 协同作用; 阻燃性能; 抑烟性能

中图分类号: TQ325.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2017)12-0012-07

Flame Retardant and Smoke Suppression of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles in Epoxy Intumescent Fire Retardant

Chen Hongguang, Yan Long, Xu Zhisheng, Chu Zhiyong

(Institute of Disaster Prevention Science and Safety Technology, School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410075, China)

Abstract: A novel Pentaerythritol phosphate melamine salt (PPMS- Fe_2O_3) flame retardant was successfully synthesized by reaction of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles and pentaerythritol melamine salt (PPMS). The chemical structures were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and ^1H nuclear magnetic resonance (^1H NMR). The effects of PPMS- Fe_2O_3 on the flame retardant and smoke suppression properties of epoxy resin were analyzed by FTIR, thermo-gravimetric analysis (TG), cone calorimeter test and smoke density test. The results show that the incorporation of Fe_2O_3 improve the flame retardancy and smoke suppression properties of epoxy-based intumescent coatings, and the PPMS-5% Fe_2O_3 acquires the best flame retardant and smoke suppression properties. With addition of same content of flame retardant, the PPMS- Fe_2O_3 shows better flame retardant and smoke suppression effects in epoxy resin than that of the mixture of PPMS and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The TG results show that the addition of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle can improve the thermal stability and char-forming ability of epoxy-based intumescent fire-retardant coatings, and the PPMS-5% Fe_2O_3 exhibits the best thermal stability and char-forming ability in epoxy resin. Char residue analysis shows that the incorporation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ can promote the formation of more P—N—C and P—O—C network cross-linking structures in the combustion process, then improve the compactness and intumescence of char layer, thus effectively enhancing the flame retardant and smoke suppression properties of epoxy resin during combustion process.

Keywords: epoxy resin; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle; intumescent flame retardant; synergistic effect; flame retardancy; smoke suppression

EP 树脂 (EP) 是高性能热固性树脂, 具有良好绝缘性、高强度、热稳定性、粘结性、低收缩性及机械加工等特性, 被广泛用于建筑及化工等领域^[1-3]。但 EP 极易燃烧, 并释放出大量的黑烟, 限制了它的应用, 因此常需要对其进行阻燃处理^[4]。膨胀型阻燃剂以其优异的阻燃、隔热性能被广泛应用 EP 树脂复合材料中, 但传统的聚磷酸铵—季戊四醇—三聚氰胺膨胀阻燃体系在使用过程中存在易析出、易吸潮、相容性差、阻燃效率不高等缺点^[5]。而集炭源、

炭源和气源于一体的“三源一体”膨胀型阻燃剂, 具有良好的阻燃效率、热稳定性和相容性等优点, 是无卤阻燃领域的一个重要发展方向。磷酸季戊四醇三聚氰胺盐 (PPMS) 作为一种新型单分子膨胀型阻燃剂, 具有较好的热稳定性、相容性和耐光老化等优

* 国家自然科学基金项目 (51676210), 中国博士后科学基金项目 (2017M612587)

联系人: 徐志胜, 教授, 博士生导师, 主要从事火灾安全研究

收稿日期: 2017-10-03

点,被广泛应用于制备聚合物膨胀阻燃材料^[6]。此外,为进一步增强膨胀阻燃体系的阻燃效率,开发出适用于膨胀阻燃体系的协效阻燃剂成为研究热点。

近年来,研究者发现添加纳米 Fe₂O₃ 填料能显著提高阻燃聚合物复合材料的阻燃和抑烟性能。Zhao Wei^[7] 等研究了纳米 Fe₂O₃ 对膨胀阻燃体系的阻燃协效作用,纳米 Fe₂O₃ 提升了基材的热稳定性,有利于形成致密的炭层结构。A. Laachachi^[8] 等制备了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/Fe₂O₃ 纳米复合材料,发现纳米 Fe₂O₃ 降低了基材的热释放速率。李国新^[9-10] 等发现 Fe₂O₃ 催化促进了聚碳酸酯 (PC) 芳香结构的快速形成,提高了膨胀体系的热稳定性,提前了膨胀成炭过程。Chen Xilei^[11-12] 等发现,Fe₂O₃ 帮助改善了其碳质层结构,抑制了热释放和烟雾产生。周友等^[13-14] 研究表明 Fe₂O₃ 易于同磷酸形成稳定的 Fe-O-P 交联网络结构,进而促进了涂层高温残炭率的提高及炭层的类石墨化转变,从而有效提高了阻燃性能。但以上的研究均采用了物理共混的方法进行,难以实现纳米填料在聚合物基材中的均匀分散,而将纳米填料作为原料通过原位聚合的方式加入到膨胀阻燃剂中则有望显著提高纳米填料的分散性和阻燃效率^[15]。

因此,笔者利用原位聚合法制备含纳米 Fe₂O₃ 的 PPMS 的膨胀阻燃剂 PPMS-Fe₂O₃, 并采用溶液共混方法制备 EP 类膨胀型阻燃试样。通过热重 (TG)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪、锥形量热 (CCT) 仪等方法分析 PPMS-Fe₂O₃ 协效阻燃体系对 EP 树脂阻燃性能、生烟性能和热解特性的影响,并对其协效作用机理进行分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 α -Fe₂O₃: 粒径: 30 nm, 比表面积: 20~60 g/m², 纯度: 99.9%, 北京德科岛金科技有限公司;

磷酸 (PA): 湖南汇虹试剂有限公司;

季戊四醇 (PER): 天津市巴斯夫化工有限公司;

三聚氰胺 (MEL)、无水乙醇: 天津市恒兴化学试剂制造公司;

正丁醇: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

聚酰胺树脂 (PA650)、EP 树脂 (EP-44): 镇江丹宝树脂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

CCT 仪: 2000 型, 英国 FTT 公司;

TG 分析仪: Labsys Evo STA 型, 法国塞塔拉姆

仪器公司;

建材烟密度测试仪: PX-07-008 型, 菲尼克斯质检仪器公司;

FTIR 仪: Nicolet iS50 型, 美国 Thermofisher 公司;

核磁共振氢谱 (¹H NMR) 仪: AvanceIII 型, 瑞士布鲁克公司。

1.3 PPMS-Fe₂O₃ 膨胀型阻燃剂的制备

称取 47.81 g (0.4 mol) PA 和 19.76 g (0.14 mol) 的 PER, 加入到三口烧瓶中, 反应温度为 120℃, 反应时间为 3 h。将温度降至 78℃, 继续搅拌, 冷却至目标温度后向三口烧瓶中加入 36.60 g (0.28 mol) MEL, 300 mL 的无水乙醇, 反应 30 min 后根据表 1 比例加入不同质量的纳米 α -Fe₂O₃, 反应时间为 4 h, 用蒸馏水过滤、洗涤、干燥得到 PPMS-Fe₂O₃, 并利用 FTIR 对其结构进行表征。

表 1 PPMS- α -Fe₂O₃ 膨胀型阻燃剂制备配方 %

试样类型	PPMS	α -Fe ₂ O ₃
PPMS	100	0
PPMS / 3%Fe ₂ O ₃	97	3
PPMS / 5%Fe ₂ O ₃	95	5
PPMS / 7%Fe ₂ O ₃	93	7

1.4 试样制备

首先将 EP 树脂加入正丁醇中溶解, 然后称取膨胀阻燃剂加入 EP 树脂溶液之中, 搅拌均匀, 制得甲组份; 再称取聚酰胺树脂加入正丁醇中溶解, 制得乙组份。最后将甲组份和乙组份溶液混合搅拌均匀, 倒入 100 mm × 100 mm × 3 mm 铝箔纸之中冷却固化制得试样。具体实验方案见表 2。

表 2 膨胀型防火 EP 树脂的实验配方 g

试样编号	EP-44	PA-650	阻燃剂
0 [#]	40	20	
1 [#]	40	20	40 g PPMS
2 [#]	40	20	40 g PPMS / 3%Fe ₂ O ₃
3 [#]	40	20	40 g PPMS / 5%Fe ₂ O ₃
4 [#]	40	20	40 g PPMS / 7%Fe ₂ O ₃
5 [#]	40	20	38 g PPMS+2 g α -Fe ₂ O ₃

1.5 性能测试

CCT 测试: 采用 CCT 仪, 按 ISO 5660-2002 标准, 设定热辐射功率为 50 kW/m², 以 100 mm × 100 mm × 3 mm 尺寸试样进行锥形量热测定。

TG 分析: 采用 TG 分析仪, 在氮气气氛下, 氮气流速 20 mL/min, 取大约 5~10 mg 试样放置在坩埚中, 然后以 20℃/min 的升温速率从 25℃加热到 800℃。

烟密度测试: 采用建材烟密度测试仪按 GB/T

8627-2007 进行测试,样品尺寸为 25.4 mm × 25.4 mm × 3 mm。

FIR 测试: 采用 FTIR 仪,根据 KBr 压片法分析实验中制得的样品和锥形测试后的炭渣,扫描范围为 4000 ~ 500 cm^{-1} 。

^1H NMR 测试: 采用 ^1H NMR 谱仪 (500 MHz)

进行测试,溶剂选取氘代二甲亚砜 (DMSO-d_6)。

2 结果与讨论

2.1 PPMS- Fe_2O_3 膨胀型阻燃剂的制备表征

在 PPMS 合成过程中加入纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 制备 PPMS- Fe_2O_3 复合物,具体合成路线如图 1 所示。图 2 为 PPMS, PPMS / 5% Fe_2O_3 的红外光谱图,其中

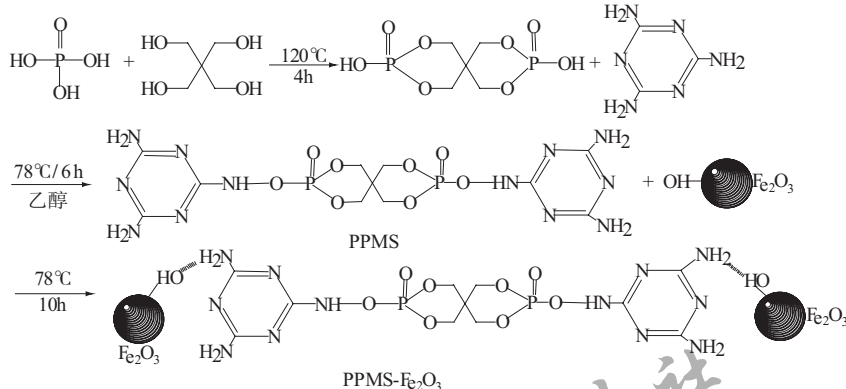


图 1 PPMS- Fe_2O_3 膨胀型阻燃剂的合成路线图

3392, 3159 cm^{-1} 和 1674 cm^{-1} 为 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 的吸收峰, 2846, 2682 cm^{-1} 分别为 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}-$ 的吸收峰, 1674 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰, 1382 cm^{-1} 为 $\text{P}-\text{N}$ 吸收峰, 1249, 1016, 960 cm^{-1} 分别为 $\text{P}=\text{O}$, 环内 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和环外 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰, 这表明合成了如图 1 所示的 PPMS。值得注意的是, PPMS 和 PPMS- Fe_2O_3 具有相似的红外特征峰, 这表明纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的加入不影响 PPMS 的合成过程。

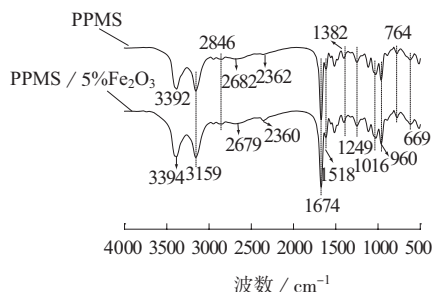


图 2 PPMS 与 PPMS / 5% Fe_2O_3 的 FTIR 谱图

图 3 为 PPMS 与 PPMS / 5% Fe_2O_3 的 ^1H -NMR 谱图。

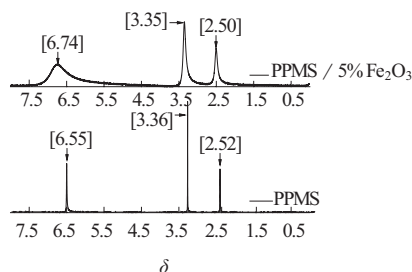
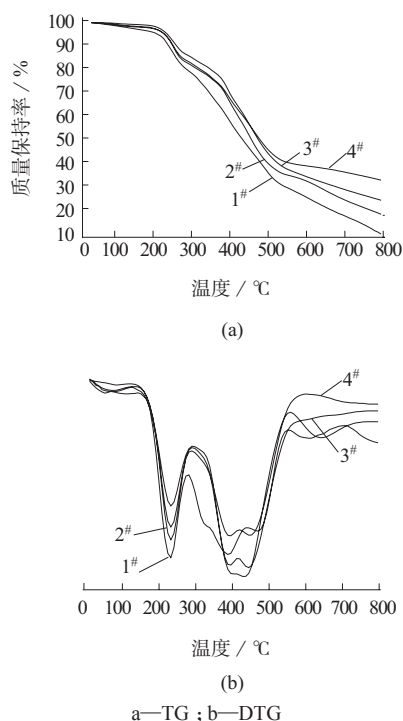


图 3 PPMS 与 PPMS / 5% Fe_2O_3 的 ^1H -NMR 谱图

由图 3 可看出, PPMS 在 δ 为 6.55, 3.36 和 2.52 处存在明显的 $\text{C}-\text{CH}_2$, $\text{P}-\text{NH}-\text{N}$ 和 $\text{N}-\text{NH}_2$ 基团中 H 原子的质子特征峰, 这表明合成了图 1 所示的 PPMS 产物。加入纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 后 H 原子的质子特征峰发生了偏移, 这是由于纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以氢键形式接枝到 PPMS 分子链上, 进而导致 H 位置发生变化。红外光谱和 ^1H NMR 结果表明, 成功合成了图 1 所示的目标产物。

2.2 PPMS- Fe_2O_3 膨胀型阻燃剂热稳定分析

PPMS 和 PPMS- Fe_2O_3 的 TG 和 DTG 曲线如图 4 所示, 由图 4 可看出, PPMS 和 PPMS- Fe_2O_3 有相似的分解过程, 主要热解区间为 150 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$, 其中 PPMS 大约在 196 $^{\circ}\text{C}$ (质量损失 5.0%) 时开始分解, 在 200 ~ 250 $^{\circ}\text{C}$ 时出现第一个降解区间, 此时膨胀阻燃剂分子脱水生成的环状磷酸酯分解成聚偏磷酸, 同时膨胀阻燃剂中的三聚氰胺开始分解产生 NH_3 和 NO 等不燃性气体; 在 500 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 出现第二个热失重区间, 主要为膨胀炭层在高温下发生分解所致, 其中 PPMS 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时最终残炭率为 16.3%。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 加入后未改变膨胀阻燃剂热解过程, 但提高了阻燃剂的初始分解温度和最终残炭率, 其中 PPMS / 3% Fe_2O_3 , PPMS / 5% Fe_2O_3 和 PPMS / 7% Fe_2O_3 的初始分解温度分别为 218, 225, 219 $^{\circ}\text{C}$, 最终残炭率分别为 23.8%, 28.3% 和 35.8%。结果表明, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 催化了 PPMS 分解反应, 使其在较低温度下开始分解和成炭, 以有效增强 PPMS 成炭能力, 进而显著提高 PPMS 的成炭性能和热稳定性。

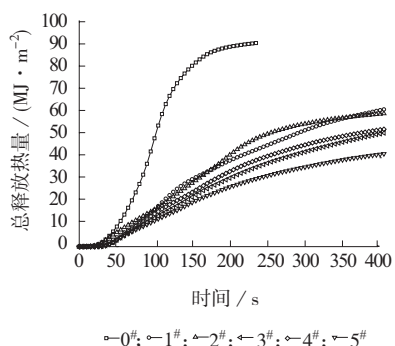
图4 PPMS- Fe_2O_3 阻燃剂 TG 和 DTG 曲线

2.3 锥形量热仪分析

锥形量热仪测试作为一种广泛使用的方法用

表3 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 基材的锥形量热仪数据

试样编号	PHRR/($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	THR/($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	PSPR/($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	TSR/($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$)	残炭率/%
0 [#]	1 188.9	91.6	0.22	1 362.9	0
1 [#]	333.4	64.8	0.06	767.5	11.2
2 [#]	288.5	60.4	0.05	660.6	16.9
3 [#]	202.9	44.8	0.04	504.4	19.1
4 [#]	250.9	55.9	0.06	747.7	11.7
5 [#]	241.3	55.2	0.05	644.9	15.2

图6 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 的 THR 曲线

综上可以看出,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 PPMS 之间具有较好的协效作用,能显著降低 EP 涂层的 HRR 和 THR,但其阻燃效率与纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量密切相关。适量的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 可以显著增强 EP 涂层的阻燃性能,其中 3[#] 的阻燃效果最佳,PHRR 和 THR 相比于 0[#] 分别下降了 82.9% 和 51.1%。此外,3[#] 相比于 5[#] 也

来测定复合材料的阻燃性能,常用的实验参数有热释放速率峰值 (PHRR)、总释放热 (THR)、烟气释放速率峰值 (PSPR) 及生烟总量 (TSR) 等见表 3。图 5 为 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 的 HRR 曲线。由图 5 可看出,纯 EP 树脂在点燃之后迅速燃烧,PHRR 值迅速达到 $1\,188.9\text{ kW/m}^2$,但加入阻燃剂时,热释放速率明显下降,其中 1[#]~5[#] 的 PHRR 为 333.4,288.5,202.9,250.9,241.3 kW/m^2 。

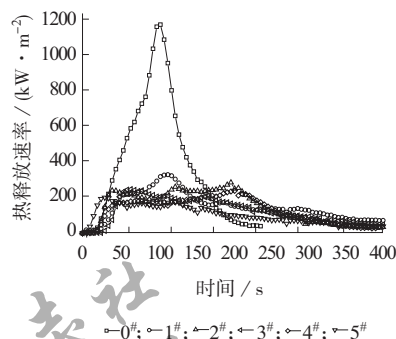
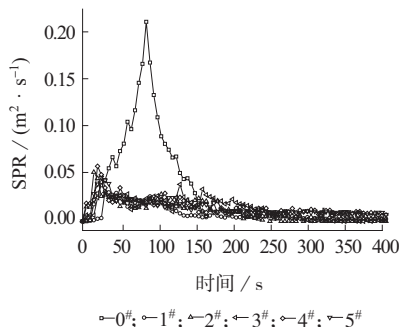
图5 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 的 HRR 曲线

图 6 为阻燃 EP 的 THR 曲线,阻燃剂的加入明显降低了 EP 树脂的 THR,其中从 0[#] 到 5[#] 的 THR 为 96.6,64.8,60.4,44.8,55.9,55.2 MJ/m^2 。

具有更低的 PHRR 和 THR,这表明原位聚合方法相比于物理共混方法所制备样品的性能更佳。阻燃 EP 树脂的生烟速率曲线图以及生烟总量曲线分别见图 7 和图 8。

图7 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 基材的 SPR 曲线

从图 7 可以看到,0[#] 峰值生烟速率在短时间内迅速达到 $0.22\text{ m}^2/\text{s}$ 。在前 30 s 随着阻燃剂的加

入从 1[#] 到 5[#] 的生烟量相比 0[#] 有所增加,这主要与膨胀阻燃剂在较低温度下发生分解反应有关。而在 30 s 之后峰值生烟速率随阻燃剂的加入迅速的降低,从 1[#] 至 5[#] 的峰值生烟速率分别为 0.06, 0.05, 0.04, 0.06, 0.05 m²/s, 其中 3[#] 相比于 0[#] 峰值生烟速率更降低了 81.8%, 这表明适量的 α -Fe₂O₃ 可以促进形成致密的膨胀炭层结构进而有效减少燃烧过程中烟气的生成。从图 8 可以看到, 0[#] 燃烧时生烟总量迅速增长达到 1362.9 m²/m²。随着阻燃剂的加入, 生烟总量得到了显著地降低, 1[#]~5[#] 生烟总量为 767.5, 660.6, 504.4, 747.7, 644.9 m²/m²。其中 3[#] 显示的抑烟效果最佳, 相比 0[#] 生烟总量下降了 65.2%。这表明适量纳米 α -Fe₂O₃ 的加入能显著增强膨胀阻燃 EP 涂层的抑烟效果, 这与纳米 α -Fe₂O₃ 具有凝固相阻燃作用能在燃烧过程中形成致密的膨胀炭层结构有关, 其中炭层的形成能有效降低 EP 树脂的热裂解速率, 减少烟气的产生和释放。

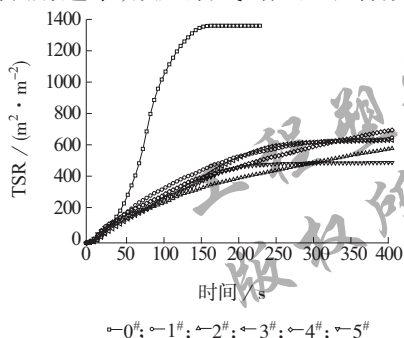


图 8 PPMS-Fe₂O₃ 阻燃 EP 涂层的 TSR 曲线

2.4 静态生烟特性分析

为进一步分析阻燃 EP 树脂的生烟特性, 采用烟密度仪对燃烧过程中的静态生烟特性进行表征, 其中静态生烟特性是通过测定材料燃烧时烟雾的透光率的变化来反映生烟量, 测试结果同真实火灾中的能见度相关联^[16]。膨胀阻燃 EP 生烟量越大, 烟气对光遮挡, 光吸收率越大, 膨胀阻燃 EP 树脂的光吸收率曲线, 如图 9 所示。

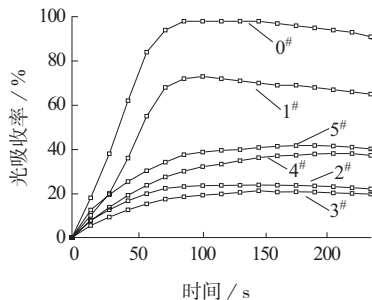


图 9 PPMS-Fe₂O₃ 阻燃 EP 树脂的光吸收率

由图 9 可看出, 0[#] 试样点燃后, 光吸收率急剧上升, 并在 100 s 左右达到峰值, 之后缓慢下降, 整个曲线呈单峰型, 烟密度等级 (SDR) 为 77.6% (如图 10 所示)。与未加入纳米 α -Fe₂O₃ 处理的样品相比, 纳米 α -Fe₂O₃ 加入后样品的最大烟密度值 (MSD) 和 SDR 明显下降, 纳米 α -Fe₂O₃ 能显著提高涂层在燃烧过程中的阻燃性能并降低生烟量, 1[#]~5[#] 的样品的 SDR 分别为 50.7%, 17.4%, 16.5%, 25.5%, 29.5%。样品的抑烟性能随 α -Fe₂O₃ 添加量的增加呈先提高后下降的趋势, 其中 3[#] 所制备涂层具有最优的阻燃和抑烟性能, 其中 MSD 和 SDR 分别下降了 77.3% 和 78.7%。此外, 纳米 α -Fe₂O₃ 通过原位聚合方法改性涂层的阻燃和抑烟性能明显优于采用简单物理共混所制备的改性涂层。

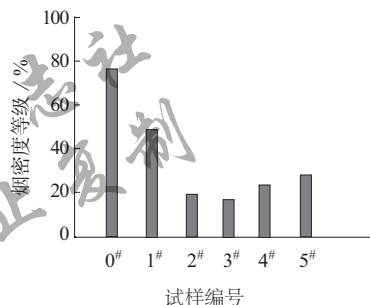


图 10 PPMS-Fe₂O₃ 阻燃 EP 的烟密度等级图

2.5 热稳定性分析

阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线如图 11 所示, 具体的数据见表 4。

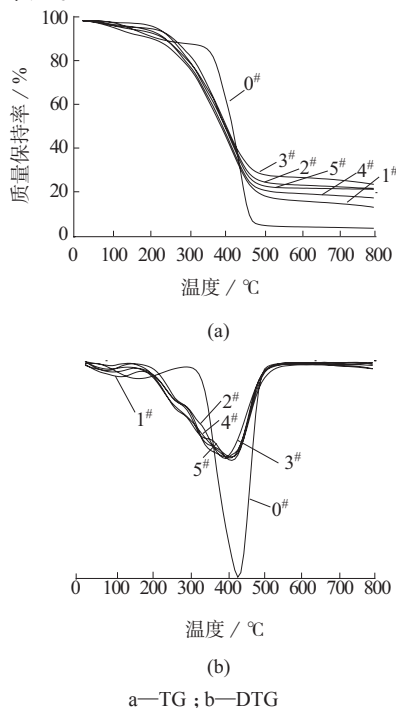


图 11 PPMS-Fe₂O₃ 阻燃 EP 的 TG 和 DTG 曲线

表4 PPMS- Fe_2O_3 阻燃 EP 的热重数据表

试样 编号	$T_{\text{on}} /$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}} /$ $^{\circ}\text{C}$	残炭率 / %				$R_{\text{max}} /$ ($\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)
			300 $^{\circ}\text{C}$	500 $^{\circ}\text{C}$	700 $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$	
0 $^{\#}$	169.2	433.3	89.4	5.3	4.2	3.9	-17.9
1 $^{\#}$	132.4	417.5	79.1	19.2	15.3	13.6	-7.9
2 $^{\#}$	189.7	401.2	81.7	25.5	23.1	22.4	-8.0
3 $^{\#}$	233.5	401.7	85.1	28.8	26.2	24.3	-7.9
4 $^{\#}$	209.4	409.4	80.2	23.7	19.0	18.0	-7.9
5 $^{\#}$	237.2	417.6	82.5	23.7	23.2	21.9	-8.2

T_{on} : 质量损失 5% 时温度值; T_{max} : 最大质量损失速率时温度值;
 R_{max} : 最大质量损失速率时炭层结构分析。

从图 11a 中可以看到, 0 $^{\#}$ 的热解过程分为 2 个阶段, 其中第一分解阶段为 150~350 $^{\circ}\text{C}$, 初始分解温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 第二分解阶段为 350~500 $^{\circ}\text{C}$, 最终残炭率为 4.0%。1 $^{\#}$ ~5 $^{\#}$ 的热解阶段分为 1 个阶段, 其中分解阶段为 300~500 $^{\circ}\text{C}$, 最终残炭率分别为 15.3%, 23.1%, 26.2%, 19.0% 和 23.2%。从图中可以看到, 0 $^{\#}$ 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 前的质量损失随着温度的上升下降比较缓慢, 300 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失了 10.6%, 而 1 $^{\#}$ ~5 $^{\#}$ 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 前质量损失相比 0 $^{\#}$ 有所增加, 主要是因为燃烧初期阻燃剂迅速发生成炭反应形成保护膨胀炭层, 所以造成初期质量损失较大。但在 300 $^{\circ}\text{C}$ 之后 0 $^{\#}$ 残余质量迅速减少, 到 500 $^{\circ}\text{C}$ 时仅有 5.3% 存留, 而 1 $^{\#}$ ~5 $^{\#}$ 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 时残炭率分别为 19.2%, 25.5%, 28.8%, 23.7% 和 23.7%, 这主要由于前期形成的膨胀炭层起到了很好的阻燃作用。在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 0 $^{\#}$ 的残炭率仅为 3.9%, 而 1 $^{\#}$ ~5 $^{\#}$ 的残炭率相比于 0 $^{\#}$ 分别提高了 9.7%, 18.5%, 20.4%, 14.1% 和 18.0%, 表明纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的加入有效改善了基材的热稳定性, 促进了膨胀炭层的形成, 同时也使炭层更加致密, 减缓了热降解速率, 发挥了膨胀炭层凝聚相阻燃的功效。但也明显看出, 4 $^{\#}$ 相比 3 $^{\#}$, 碳的残余质量呈下降趋势, 过多的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 将抑制其膨胀成炭, 加速其热降解过程。3 $^{\#}$ 呈现出较强的热稳定性, 这些结果表明, 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 能够改变炭层结构, 有效阻隔氧和热量传递, 提高样品热稳定性, 从而达到阻燃和抑烟的效果。

2.6 炭层结构分析

膨胀阻燃剂主要通过燃烧过程中形成致密的膨胀炭层结构以有效隔绝热量和可燃物传递, 进而增强 EP 涂层阻燃和抑烟性能。图 12 为锥形量热仪实验后炭层结构图, 其中 0 $^{\#}$ 完全燃烧, 基本没有残余物生成, 而 PPMS- Fe_2O_3 复合材料燃烧后都生成比较完整的炭渣状物质, 并且从图 12b~图 12e 看出, 随着 Fe_2O_3 添加量增加, 在表面形成越来越连

续和紧密的炭层结构, 炭层致密度提高, 表面裂缝间隙变小, 质地越来越密实, 显然大量炭渣残余物的形成有利于提高阻燃性能。其中 1 $^{\#}$ 到 5 $^{\#}$ 的膨胀炭层高度分别为 65, 67, 70, 57, 55 mm。从图 12a 可以看出, 1 $^{\#}$ 可以形成膨胀炭层, 且膨胀高度高, 但形成的膨胀炭层膨胀程度很弱, 结构疏松, 膨胀炭层的大孔结构居多, 而当加入纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 时, 炭层的膨胀程度明显得到了提高, 形成的膨胀炭层高度很高而且结构相比于 PPMS 更加紧实, 这些结构保证了膨胀炭化层具有较高的强度, 炭层的龟裂程度越来越低, 使得通过膨胀炭层传导到基材的热量明显减小, 起到了良好的隔热防火的作用。纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 PPMS 之间的炭层高度随纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的增加呈先增加后下降的趋势, 其中 PPMS-5% Fe_2O_3 阻燃 EP 涂层的膨胀高度和致密性达到最佳, 进而在燃烧过程中表现出最佳的协效作用。值得注意的是, 过量的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 会增加炭层黏度进而抑制涂层的膨胀过程, 使得炭层的膨胀高度和致密性下降, 导致协效作用下降。此外, 对比 3 $^{\#}$ 和 5 $^{\#}$ 膨胀炭层可以发现, 原位聚合的 PPMS- Fe_2O_3 能更有效提高膨胀炭化层的整体强度和高度, 为基材提供有效保护。

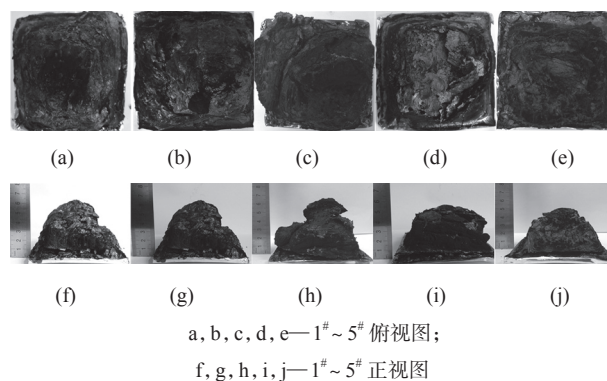


图 12 膨胀阻燃 EP 树脂在锥形量热仪试验后的炭层形貌图

图 13 为锥形量热仪试验后的 1 $^{\#}$, 3 $^{\#}$ 和 5 $^{\#}$ 样品的炭层结构的 FTIR 光谱。由图 13 可以看出, 3 100~3 500 cm^{-1} 附近的峰属于 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 基团的振动, 2 924 cm^{-1} 和 2 856 cm^{-1} 处的峰分别归因于 PER 和 EP 树脂结构上 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 基团的振动。燃烧过程中, 磷酸酯引起 2 361 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$), 1 716 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1 645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1 400 cm^{-1} ($\text{P}-\text{N}$), 1 074 ($\text{P}=\text{O}$), 984 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$) 处的振动峰, 1 540 $^{-1}$ 和 1 160 cm^{-1} 处的峰分别归因于 PA 树脂和 MEL 中的 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动和 PER 和 EP 树脂中的 $\text{C}-\text{C}$ 混合振动。随着纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的添加,

993 cm^{-1} 处的峰值由于磷酸酯的 P—O—C 基团的重叠振动模式而移动到低频率。对于 3[#] 样品,在 3 100 ~ 3 500 cm^{-1} 附近的 —NH_2 基团,约 1 111 cm^{-1} 的 P=O 基团,约 965 cm^{-1} 的芳香结构 P—O—C , 比 1[#] 和 5[#] 样品明显变宽变强,1 645 cm^{-1} 处 C=C 骨架面内振动特征峰消失变弱,表明更多的富含磷的交联残留在冷凝相中。由此可见,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 促进了 P—C 芳香结构的形成,并提高了 P—O—C 和 P=O 等结构的稳定性。1 111 cm^{-1} 为 P=O 伸缩振动峰,965 cm^{-1} 为 P—O—C 伸缩振动峰,3[#] 相比 5[#] 峰值变强,2 361 cm^{-1} 的 C=N 伸缩峰变弱,这说明在燃烧过程中原位聚合的 3[#] 更能促进膨胀阻燃剂的分解,加速了物质之间的酯化反应,产生了更多交联网状炭层结构,进而有效提高炭层的致密性。

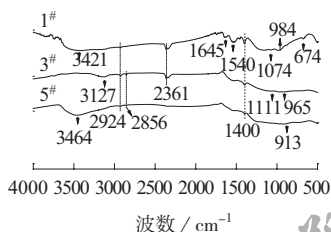


图 13 炭渣红外图

3 结论

(1) 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与膨胀阻燃剂之间具有较好的协同阻燃和抑烟作用,能显著提高 EP 树脂的阻燃和抑烟性能,其中协效作用随纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 含量的增加呈先增加后下降的趋势,PPMS/5% Fe_2O_3 阻燃和抑烟性能达到最佳。此外,相比于简单的物理共混物,采用原位聚合所制备的 PPMS- Fe_2O_3 阻燃剂具有更优的阻燃和抑烟效果。

(2) 纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 显著提高了膨胀阻燃 EP 树脂的热稳定性和成炭能力,进而在燃烧过程中有效减少可燃物和烟颗粒的生成,以达到较好的阻燃抑烟作用,其中 PPMS/5% Fe_2O_3 阻燃 EP 树脂的最终成炭率相比于 PPMS 阻燃 EP 树脂增加了 10.7%。

(3) 添加纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 有利于促进 PPMS 在燃烧过程中 P—C 芳香结构的形成,产生更多的 P—O—C 交联结构,进而有效提高炭层结构的致密性,达到较好的协效阻燃和抑烟作用。

参考文献

- [1] Jiang Jun, Cheng Yanbo, Liu Yuan, et al. Intergrowth charring for flame-retardant glass fabric-reinforced epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(8):4 284-4 290.
- [2] Wang Rui, Zhuo Dongxian, Weng Zixiang, et al. A novel nanosilica / graphene oxide hybrid and its flame retarding epoxy resin with simultaneously improved mechanical, thermal conductivity, and dielectric properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(18):9 826-9 836.
- [3] Wang Yanbing, Zhou Chenguang, Zhang Qiannan, et al. Synthesis of fumed silica treated with organosilane and its effect on epoxy resin[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013, 52(2):145-148.
- [4] 刘磊. 铁系化合物对膨胀型阻燃环氧树脂复合材料燃烧性能影响的作用机理 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
Liu Lei. Effect of different iron series compounds on combustion properties in intumescent flame retardant epoxy composites [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [5] Alongi J, Han Z, Bourbigot S. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51:28-73.
- [6] Zhang Feng, Sun Wenyong, Wang Yong, 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]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(26):1 782-1 806.
- [7] Zhao Wei, Liu Taping. Synergistic effect of nano Fe_2O_3 on intumescent flame retardant polypropylene systems[J]. Advanced Materials Research, 2013, 669:233-238.
- [8] Laachachi A, Leroy E, Cochez M, et al. Use of oxide nanoparticles and organoclays to improve thermal stability and fire retardancy of poly(methyl methacrylate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(2):344-352.
- [9] Li Guoxin, Yang Junfen, He Tingshu, et al. An investigation of the thermal degradation of the intumescent coating containing MoO_3 and Fe_2O_3 [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(13):3 121-3 128.
- [10] 李国新, 何廷树, 南峰, 等. MoO_3 , MoSi_2 和 Fe_2O_3 对膨胀型防火涂料炭质层性能的影响 [J]. 建筑材料学报, 2012, 15(3):349-355.
Li Guoxin, He Tingshu, Nan Feng, et al. Influence of MoO_3 , MoSi_2 and Fe_2O_3 on residual chars of intumescent fire-retardant coating[J]. Journal of Building Materials, 2012, 15(3):349-355.
- [11] Chen Xilei, Liu Lei, Zhuo Jinlong, et al. Influence of iron oxide green on smoke suppression properties and combustion behavior of intumescent flame retardant epoxy composites[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(1):625-633.
- [12] Chen Xilei, Li Mei, Zhuo Jinlong, et al. Influence of Fe_2O_3 on smoke suppression and thermal degradation properties in intumescent flame-retardant silicone rubber[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(1):439-448.
- [13] 周友, 刘秀, 王芳, 等. 金属氧化物对膨胀阻燃涂层耐火及成炭性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2014(9):972-978.

- toughening modification of epoxy resin[J]. China Adhesives, 2015, 24(9):45-48.
- [3] 白战争,赵秀丽,罗雪方,等. 空心玻璃微珠 / 环氧复合材料的制备及性能研究 [J]. 热固性树脂, 2009, 24(2):32-35.
- Bai Zhanzheng, Zhao Xiuli, Luo Xuefang, et al. Research on preparation and properties of hollow glass bead filled epoxy composites[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):32-35.
- [4] 苏航,魏伯荣,宫大军,等. 橡胶增韧环氧树脂的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(11):4-7.
- Su Hang, Wei Borong, Gong Dajun, et al. Study on toughened epoxy resin with rubbers [J]. China Adhesives, 2007, 16(11):4-7.
- [5] Zeng Minfeng, Sun Xudong, Xiao Huiquan, et al. Investigation of free volume and the interfacial, and toughening behavior for epoxy resin / rubber composites by positron annihilation[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2008, 77(3):245-251.
- [6] Bakar M, Duk R, Przybylek M, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy resin modified with polyurethane[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2009, 28:2 107-2 118.
- [7] Li Gang, Jia Xiaolong, Huang Zinbin, et al. Prescribed morphology and interface correlation of MWNTs-EP / PSE hybrid nanofibers reinforced and toughened epoxy matrix[J]. Materials Chemistry & Physics, 2012, 134(2-3):958-965.
- [8] Sun L, Gibson R F, Gordaninejad F, et al. Energy absorption capability of nanocomposites: A review[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(14):2 392-2 409.
- [9] Carballeira P, Hauptert F. Toughening effects of titanium dioxide nanoparticles on TiO₂ / epoxy resin nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2010, 31(7):1 241-1 246.
- [10] Yang Jiaoping, Feng Qingping, Chen Zhenkun, et al. Superiority of nanosized over micro-sized hyperbranched polymer second phase in modifying brittle epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(2):863-870.
- [11] 闫超,王汝敏,程雷,等. 互穿聚合物网络的研究与应用进展 [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(10):52-56.
- Yan Chao, Wang Rumin, Cheng Lei, et al. Research and application progress of interpenetrating polymer networks[J]. China Adhesives, 2009, 18(10):52-56.
- [12] Shinozaki H, Oyama T, Takahashi A. Toughening of amine-cured epoxy resins by in situ generated poly(benzyl methacrylate)[J]. Kobunshi Ronbunshu, 2009, 66(6):217-224.
- [13] 宫大军,魏伯荣. 热致型液晶增韧环氧树脂的研究进展 [J]. 化学与粘合, 2010, 32(6):50-54.
- Gong Dajun, Wei Borong. Progress in research on thermotropic liquid crystal toughening epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(6):50-54.
- [14] Huang Zengfang, Tan Songting, Wang Xiayu. Modification of an o-cresol formaldehyde epoxy resin by the thermotropic liquid crystalline polymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4):1 626-1 631.
- [15] Harada M, Ando J, Yamaki M, et al. Synthesis, characterization, and mechanical properties of a novel terphenyl liquid crystalline epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132: 41 296.
- (上接第 18 页)
- Zhou You, Liu Xiu, Wang Fang, et al. Effect of metal oxides on fire resistance and char formation of intumescent flame retardant coating [J]. Journal of Inorganic Materials, 2014(9):972-978.
- [14] Zhou You, Hao Jianwei, Liu Guosheng. Influencing mechanism of transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium polyphosphate[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(6):1 115-1 122.
- [15] 仪德启,叶春雪,杨荣杰. 聚磷酸铵-钙基蒙脱土纳米复合物阻燃聚丙烯 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014(2):51-56.
- Yi Deqi, Ye Chunxue, Yang Rongjie. Ammonium polyphosphate-calcium montmorillonite nanocompounds flame retarded polypropylene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(2):51-56.
- [16] 颜龙,程广森,李翔,等. 七种典型装饰材料的静态生烟特性 [J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2014(5):493-498.
- Yan Long, Cheng Guangsen, Li Xiang, et al. Static smoke properties of seven decorative materials[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology : Natural Science Edition, 2014(5):493-498.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告