

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.007

改性氧化石墨烯协同聚磷酸铵阻燃环氧树脂的性能

洪晓东¹, 林海云²

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000; 2. 抚顺石油化工公司合成洗涤剂厂, 辽宁抚顺 113004)

摘要: 氧化石墨烯 (GO) 与聚合物的相容性较差, 采用长链烷基胺对其改性可以提高其与聚合物基体的相容性, 同时还可以促进成炭而起到一定的协同阻燃作用。利用十八烷基胺 (ODA) 对 GO 功能化制备了十八烷基胺改性氧化石墨烯 (GO-ODA)。将 GO-ODA 填充到环氧树脂 / 聚磷酸铵 (EP / APP) 阻燃复合材料中, 研究了 GO-ODA 添加量对复合材料性能的影响。结果表明, 少量 GO-ODA 的加入可以明显提高复合材料的拉伸强度、冲击强度和极限氧指数 (LOI)。固定 APP 阻燃剂的质量分数为 20%, 在 EP / APP 阻燃复合材料中加入质量分数 1% 的 GO-ODA 时, 与 EP / APP 阻燃复合材料相比, 复合材料的拉伸强度和冲击强度均有最大值, 分别为 67.23 MPa 和 4.87 kJ/m², 分别提高 15.65% 和 13.79%; 复合材料的 LOI 从 30.0% 提高到 32.3%; 热失重测试结果表明, 在 EP / APP 复合材料中加入 1% 的 GO-ODA 后, 复合材料在 650℃ 时的质量保持率为 36.6%, 明显高于 EP / APP 的 27.9%; 复合材料燃烧后的残炭形貌呈泡孔状网络结构, 证实少量的 GO-ODA 与 APP 阻燃剂复合使用, 可发挥出很好的协同阻燃效果。

关键词: 改性石墨烯; 协同效应; 阻燃; 环氧树脂

中图分类号: TQ637.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0035-05

Properties of Synergistic Flame Retarded Epoxy Resin with Ammonium Polyphosphate and Modified Graphene Oxide

Hong Xiaodong¹, Lin Haiyun²

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;

2. Fushun Petrochemical Company Synthetic Detergent Factory, Fushun 113004, China)

Abstract : There is a poor compatibility for graphene oxide(GO) and polymer, so the compatibility can be improved by modifying GO with long chain alkyl amine, meantime, the synergetic effect of flame resistance can also be achieved by the char promotion. GO modified by octadecylamine(ODA) was synthesized by a reaction between ODA and GO. GO-ODA was added into epoxy resin(EP) / ammonium polyphosphate(APP) flame retarded composite with different fractions, the properties of the composites were studied in detail. Results show that the tensile strength, impact strength and limited oxygen index(LOI) of the flame retarded composites are improved by filling with a little GO-ODA. When the mass fraction of APP flame retardant is 20%, the tensile strength and impact strength of EP / APP flame retarded composite with 1% GO-ODA reach the maximum of 67.23 MPa and 4.87 kJ/m², improved 15.65% and 13.79% respectively, the LOI increases from 30.0% to 32.3%, comparing with EP / APP flame retarded composite. The thermogravimetry test results show that the char residue ratio at 650℃ increases to 36.6% from 27.9% when 1% GO-ODA is added into EP / APP flame retarded composite, another, the residual char of the composite has a special structure of bubble networks, which proves the excellent synergetic effect of flame resistance can be achieved by compounding little GO-ODA and APP flame retardants.

Keywords : modified graphene ; synergetic effect ; flame retardant ; epoxy resin

石墨烯具有完美的二维晶体结构, 它的晶格是由六个碳原子围成的六边形, 厚度为一个原子层。石墨烯的特殊结构使其具有独特的导电、导热、透光等性能。石墨烯作为重要的纳米材料, 其独特的纳米结构与性能体现出在基础科学和应用科学研究方面的重要价值^[1]。研究表明, 在聚合物基体中加入改性后的石墨烯易于均匀分散, 非常适用于开

发高性能聚合物纳米复合材料^[2]。石墨烯作为阻燃剂的阻燃效果较好, 添加少量的石墨烯就可以改善聚合物基体的热稳定性及阻燃性能。Huang Guobo 等^[3]将氧化石墨烯 (GO) 添加到聚乙烯醇 (PVAL)

联系人: 洪晓东, 博士, 副教授, 从事高分子材料无卤阻燃及改性研究

收稿日期: 2015-07-02

中,研究了制备的复合材料的阻燃性能。结果表明,当GO质量分数为3%时,其对PVAL的阻燃效果最好,点燃时间由纯PVAL的18 s提高到33 s,最大热释放速率由 373 kW/m^2 降低到 190 kW/m^2 。Bao Chenlu等^[4]对GO进行改性制得功能化氧化石墨烯(FGO),并研究其对聚苯乙烯(PS)阻燃性的影响。研究发现,随着FGO含量的增加,PS复合材料的点燃时间和烟雾初始释放时间均缩短,PS的最大热释放速率和热释放总量随着FGO含量的增加而下降,复合材料的阻燃性能有所提高。Huang Guobo等^[5]制得哌嗪螺环季戊四醇双聚磷酸酯接枝的GO,并研究其对乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)阻燃性能的影响。结果表明,该物质可以提高EVAC的热稳定性和阻燃性,当其质量分数为1%时,EVAC的初始分解温度由 314°C 升高到 334°C 。

笔者主要采用十八烷基胺(ODA)对GO进行功能化改性,并将其添加到环氧树脂(EP)/聚磷酸铵(APP)膨胀阻燃复合材料中,研究了改性GO添加量对阻燃EP复合材料力学性能、阻燃性能及耐热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型环氧树脂:E-51,工业级,星辰化工无锡树脂厂;

间苯二甲胺(MXDA):工业级,无锡惠隆电子材料有限公司;

APP:聚合度2000,杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

GO:山西碳美科技公司;

ODA:分析纯,西格玛奥德里奇(北京)贸易有限公司。

1.2 主要仪器与设备

极限氧指数(LOI)仪:JF-3型,南京江宁区分析仪器厂;

万能试验机:XWW20A型,承德精密试验机有限公司;

冲击试验机:HY(BC)5J型,承德精密试验机有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:JASCO FT/IR-4200型,日本佳司科公司;

热重分析(TG)仪:STA 449C型,德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400型,日本日立公司。

1.3 ODA改性GO(GO-ODA)的制备

将500 mg的ODA溶于50 mL的95%乙醇中,配成均一溶液,将其迅速倒入含有50 mL的10 mg/mL的GO水溶液的250 mL三口圆底烧瓶中,烧瓶口插入冷凝管和温度计,放入 100°C 的油浴中加热,磁力搅拌,回流反应20 h,之后从油浴装置中取出烧瓶并自然冷却到室温,用乙醇作溶剂,将产物在 9000 r/min 下离心30 min,重复离心三次,除去未反应的ODA,真空抽滤产物并用大量去离子水冲洗三次,将滤饼在真空 60°C 下干燥过夜,最后得到598 mg浅黑色粉末GO-ODA。

1.4 试样制备

(1) EP/APP阻燃复合材料试样的制备。

称取30 g的EP于50 mL烧杯中,放入 80°C 烘箱中;称取复合材料总质量分数15%~35%的APP阻燃剂,将阻燃剂缓慢加入到EP中,磁力搅拌10 min,然后将混合物在 80°C 的真空烘箱中抽气0.5 h,以除去气泡;在体系中加入EP质量17%的固化剂MXDA,并搅拌均匀,将搅拌均匀的混合物倒入聚四氟乙烯模具中,并放入 60°C 烘箱中保温1 h,随后升温至 80°C 保温0.5 h,制得EP/APP阻燃复合材料试样。

(2) EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料试样的制备。

称取复合材料总质量0.1%~1.0%的GO-ODA溶于10 mL四氢呋喃(THF)中,超声20 min使其充分溶解。将称量好的APP加入到30 g的EP中,再倒入GO-ODA溶液,超声10 min; 70°C 下对体系磁力搅拌2 h,以排出THF;将混合物置于 80°C 真空烘箱中抽气3~5 h,除去残余THF;在体系中加入固化剂MXDA,搅拌均匀后倒入模具中,按照相同固化条件制备EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料试样。

1.5 性能测试

FTIR分析:采用溴化钾粉末压片法对改性前后的GO进行测试;

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试;

冲击强度按GB/T 6579-2007测试;

LOI按GB/T 10707-2008测试;

TG分析:测试温度范围 $40\sim 650^\circ\text{C}$,氮气环境,升温速度为 10°C/min ;

SEM 观察:对 LOI 测试后的燃烧物表面喷金后扫描观察。

2 结果与讨论

2.1 GO-ODA 的 FTIR 分析

GO, ODA 和 GO-ODA 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

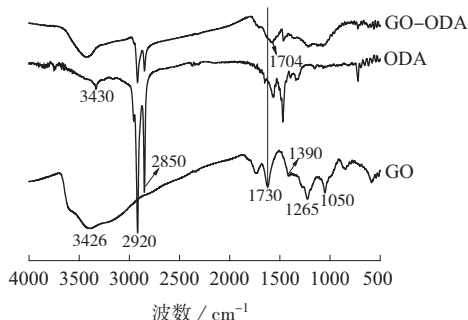


图 1 GO, ODA 和 GO-ODA 的 FTIR 谱图

由图 1 中 GO 的谱图可以看出,GO 在 3426 cm^{-1} 附近有一个宽且强的吸收峰,属于—OH 的吸收峰;在 1730 cm^{-1} 附近的吸收峰为 GO 表面羧基上的 C=O 的伸缩振动峰;在 1265 cm^{-1} 附近的吸收峰为 GO 表面芳环中的 C=C 的伸缩振动峰;在 1390 cm^{-1} 附近的吸收峰为 GO 表面羧基上的碳氧键(C—O)的伸缩振动峰;在 1050 cm^{-1} 附近的吸收峰为 GO 表面的碳氧键(C—O)的伸缩振动峰。

由图 1 中 GO-ODA 的谱图可看出, 3430 cm^{-1} 处表明 ODA 中的伯氨基与 GO 中的环氧基团反应生成叔胺, 2920 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 两处出现强的双峰对应于 ODA 分子中的—CH₂—的不对称收缩和对称吸收峰;另外,原来的 GO 在 1730 cm^{-1} 附近的峰消失,在 1704 cm^{-1} 处减弱为很小的峰,并在 $1680\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 区间没有酰胺中的 C=O 吸收峰出现,说明 ODA 没有和 GO 上的 C=O 发生反应,同时,由于反应加热并且含有一NH₂ 的作用可能使得部分—COOH 被还原,进而导致羧基的 C=O 峰发生偏移并减弱; 1575 cm^{-1} 附近的峰表明环氧基团与氨基发生反应生成了—C—NH—C—单元,该峰表示—NH 的吸收峰; 1462 cm^{-1} 处出现的峰对应于 ODA 分子中的长链—CH₂—的吸收峰。由此可知,已经成功合成 GO-ODA。

2.2 EP/APP 阻燃复合材料的性能分析

采用质量分数 15%~35% 的 APP 阻燃剂制备 EP/APP 阻燃复合材料,测试 APP 阻燃复合材料的力学性能和阻燃性能,结果分别如图 2、图 3 所示。

由图 2 可以看出,随着 APP 添加量的增加,EP

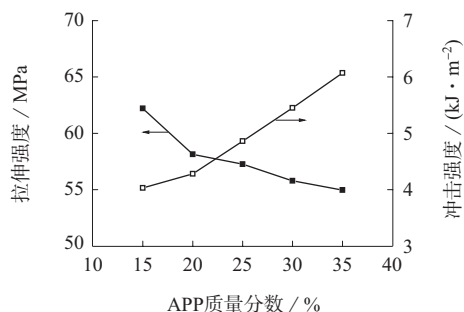


图 2 APP 添加量对 EP/APP 阻燃复合材料力学性能的影响

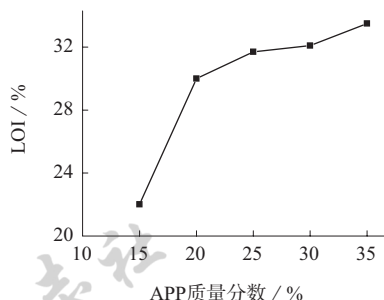


图 3 APP 添加量对 EP/APP 阻燃复合材料 LOI 的影响

阻燃复合材料的拉伸强度逐渐降低,冲击强度逐渐增大。当 APP 质量分数为 15% 时,EP/APP 阻燃复合材料的拉伸强度有最大值,为 62.21 MPa ,冲击强度有最小值,为 4.03 kJ/m^2 ;当质量分数为 35% 时,拉伸强度有最小值,为 54.96 MPa ,冲击强度有最大值,为 6.07 kJ/m^2 。主要原因是 APP 阻燃剂属于高聚合度的长链大分子,该阻燃剂添加到 EP 中会起到一定的增韧作用。另外,阻燃剂添加量越大,其在 EP 基体中的分散性会越差,导致复合材料的拉伸强度有所下降。

由图 3 可以看出,随着 APP 添加量的增加,EP/APP 阻燃复合材料的 LOI 越大。当 APP 质量分数从 15% 提高到 35% 时,LOI 从 22% 增加到 33.5%。

综合考虑 EP/APP 阻燃复合材料的力学性能和阻燃性能,选择 APP 质量分数为 20% 的 EP/APP 阻燃复合材料作为基准材料,此时材料的拉伸强度和冲击强度分别为 58.13 MPa , 4.28 kJ/m^2 , LOI 为 30.0%。

2.3 GO-ODA 对 EP/APP 阻燃复合材料性能的影响

本实验固定 APP 阻燃剂的质量分数为 20%,在 EP/APP 阻燃复合材料中添加不同比例的 GO-ODA,制备 EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料并测试其力学性能。考虑到 GO-ODA 的成本较高,因此,实验设计添加 GO-ODA 的质量分数最多为 1%,测

试 EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料的力学性能和阻燃性能,结果分别如图 4、图 5 所示。

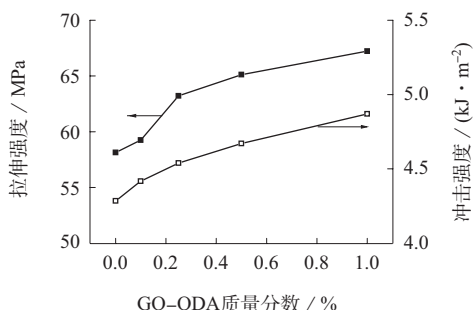


图 4 GO-ODA 添加量对 EP/APP 阻燃复合材料力学性能的影响

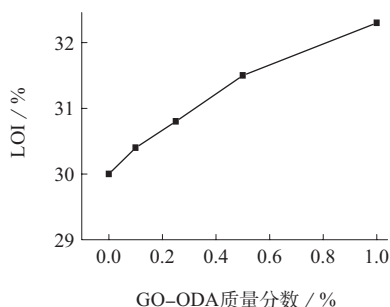


图 5 GO-ODA 添加量对 EP/APP 阻燃复合材料 LOI 的影响

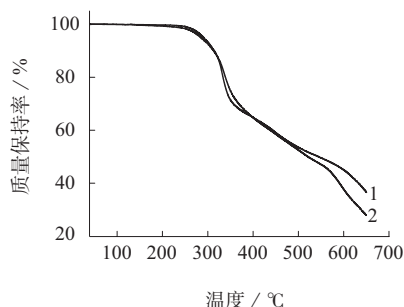
从图 4 可以看出,随着 GO-ODA 添加量的增加,EP/APP 阻燃复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈逐渐增大的趋势。当 GO-ODA 质量分数为 1% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度均有最大值,分别为 67.23 MPa 和 4.87 kJ/m²,与 EP/APP 阻燃复合材料相比,其拉伸强度和冲击强度分别提高 15.65% 和 13.79%。GO-ODA 的加入对复合材料的拉伸和冲击强度都有一定的提高,并且随着添加量的增加,复合材料的冲击和拉伸强度逐渐变大,其主要原因是石墨烯具有二维片层结构,改性后的石墨烯能够均匀分布于复合材料中起到一定的增强作用。另外,实验采用的 GO-ODA 具有十八烷基长链结构,其烷基长链分散于 EP 基体中起到增韧作用。

由图 5 可以看出,GO-ODA 的加入能够显著提高 EP/APP 阻燃复合材料的 LOI,当其最大添加量为 1.0% 时,相应的复合材料的 LOI 从未添加时的 30.0% 提高到 32.3%,说明 GO-ODA 与 APP 阻燃剂具有一定的协同阻燃效果。

2.4 GO-ODA 对 EP/APP 阻燃复合材料耐热性能的影响

为了研究加入 GO-ODA 后复合材料的耐热性变化,本实验固定 APP 阻燃剂的质量分数为 20%,

GO-ODA 的质量分数为 1%,测试 GO-ODA 对 EP/APP 阻燃复合材料 TG 曲线的影响,结果如图 6 所示。



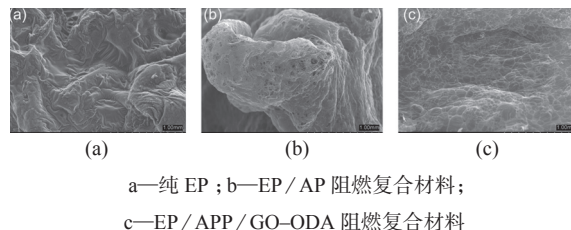
1—EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料;2—EP/APP 阻燃复合材料

图 6 GO-ODA 对 EP/APP 阻燃复合材料 TG 曲线的影响

从图 6 可以看出,EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料和 EP/APP 阻燃复合材料在 200℃ 之前失重都很少 ($\leq 1\%$),这部分失重主要是复合材料中所含的水挥发所致。加入质量分数 1% 的 GO-ODA 后,复合材料的初始分解温度变化不太明显,从 266.7℃ 提高到 271.2℃。表明复合材料中加入 GO-ODA 后初始分解温度略有提高,复合材料的热稳定性稍有改善。在 500℃ 之前,两种复合材料的 TG 曲线相差不大。当温度达到 650℃ 时,加入 1% 的 GO-ODA 后的 EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料的质量保持率为 36.6%,明显高于 EP/APP 阻燃复合材料的 27.9%。由此证实,在 EP/APP 复合材料中加入少量 GO-ODA 可以明显起到促进成炭作用。GO-ODA 的促进成炭间接提高了复合材料的阻燃性能。

2.5 GO-ODA 对 EP/APP 阻燃复合材料残炭形貌的影响

为了比较燃烧后的残炭形貌,实验选取纯 EP, EP/APP 阻燃复合材料 (APP 质量分数为 20%) 和 EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料 (APP 质量分数为 20%, GO-ODA 质量分数为 1%),对三种试样 LOI 测试后的残炭进行 SEM 观察,结果如图 7 所示。



a—纯 EP; b—EP/APP 阻燃复合材料;
c—EP/APP/GO-ODA 阻燃复合材料

图 7 纯 EP 及其阻燃复合材料残炭形貌的 SEM 图

从图 7a 可以看出,纯 EP 燃烧后的残炭为表面起伏的致密结构。当加入质量分数 20% 的 APP 膨

胀阻燃剂后,残炭形貌具有明显变化,可以看到残炭表面有黑色孔洞分布(见图7b);而加入质量分数1%的GO-ODA之后,可看到残炭表面呈均匀的泡孔状网络结构(见图7c),这种特殊的结构主要来源于GO-ODA与APP阻燃剂间的阻燃协同作用,主要是因为GO-ODA也会发挥出一定的膨胀阻燃性,GO-ODA燃烧后会形成一层均匀的炭质泡沫,阻止热量和氧气进入EP基体,并且切断燃烧路径,这与APP阻燃剂的膨胀阻燃机理相似^[4]。少量GO-ODA与APP的复配发挥出特殊的协同阻燃效果,通过协同作用在燃烧物表面形成泡孔状网络结构,从而大大提高复合材料的阻燃效果。

3 结论

用ODA对GO进行改性,制得GO-ODA,将其添加到EP/APP阻燃复合材料中,研究了复合材料的力学性能、耐热性能及阻燃性能的影响,得出结论:

(1) 固定APP质量分数为20%,当GO-ODA的质量分数为1%时,EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料的拉伸强度和冲击强度均有最大值,分别为67.23 MPa和4.87 kJ/m²,与EP/APP阻燃复合材料相比,其拉伸强度和冲击强度分别提高15.65%和13.79%;同时,复合材料的LOI从未添加时的30.0%提高到32.3%,说明GO-ODA与APP阻燃剂具有一定的协同阻燃效果。

(2) 固定APP质量分数为20%,当GO-ODA的质量分数为1%时,EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料在650℃时的质量保持率为36.6%,明显高于EP/APP阻燃复合材料的27.9%。由此证实,EP/

APP阻燃复合材料中加入少量GO-ODA,可以明显起到促进成炭作用。

(3) 残炭形貌图表明,固定APP质量分数为20%,加入质量分数1%的GO-ODA,EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料的燃烧物表面呈泡孔状网络结构。由此证实,少量GO-ODA与APP阻燃剂的有机结合,在制备的EP/APP/GO-ODA阻燃复合材料中发挥出特殊的协同阻燃效果。

参考文献

- [1] 俞娟,王晓东,黄培. 石墨烯/聚合物纳米复合材料研究进展[J]. 化工进展,2014,33(S1):202-208.
Yu Juan, Wang Xiaodong, Huang Pei. Recent advances in graphene / polymer nanocomposites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2014,33(S1):202-208.
- [2] 公超,颜红侠,马雷,等. 石墨烯在聚合物复合材料中的应用[J]. 化学工业与工程,2011,28(5):73-78.
Gong Chao, Yan Hongxia, Ma Lei, et al. Advance on application of graphene in polymer composite[J]. Chemical Industry and Engineering,2011,28(5):73-78.
- [3] Huang Guobo, Gao Jianrong, Wang Xu, et al. How can graphene reduce the flammability of polymer nanocomposites[J]. Materials Letters,2012,66(1):187-189.
- [4] Bao Chenlu, Guo Yuqiang, Yuan Bihe, et al. Functionalized graphene oxide for fire safety applications of polymers:A combination of condensed phase flame retardant strategies[J]. Journal of Materials Chemistry,2012,22(43):23 057-23 063.
- [5] Huang Guobo, Chen Suqing, Tang Shouwan, et al. A novel intumescent flame retardant-functionalized graphene:Nanocomposite synthesis, characterization, and flammability properties[J]. Materials Chemistry and Physics,2012,135(2 / 3):938-947.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合2000~2015年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了16本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2015年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价350元/套。

2. 2000~2015年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价300元/盘。本光盘除收录2000~2015年16本《论文集》的全部内容外,还包括约3100人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购:<http://www.epa1973.com>