

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.002

阻燃改性苧麻增强环氧树脂复合材料制备及性能研究^{*}

陈志军, 柳浩, 罗云英, 黄年华

(武汉纺织大学纺织科学与工程学院, 武汉 430073)

摘要:采用紫外光接枝的方法,将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到苧麻织物上,再胺化、磷酸化,对苧麻织物进行阻燃改性,并利用手糊成型的方法制备了阻燃改性苧麻增强环氧树脂(EP)复合材料。用拉伸试验机和氧指数仪等研究了复合材料的力学性能和阻燃性能,用扫描电子显微镜观察了复合材料的拉伸断面形貌和燃烧残炭,并讨论了不同GMA接枝率对复合材料力学性能和阻燃性能的影响。结果表明,阻燃改性的苧麻织物与EP之间的粘结效果明显改善,提高了复合材料的力学性能和阻燃性能,接枝45% GMA的苧麻胺化、磷酸化后与EP复合,可使复合材料的极限氧指数达到25.6%。

关键词:环氧树脂; 苧麻; 接枝改性; 阻燃; 复合材料

中图分类号: TQ327.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0008-04

Preparation and Properties of Flame Retardant Ramie Reinforced Epoxy Resin Composites

Chen Zhijun, Liu Hao, Luo Yuning, Huang Nianhua

(School of Textile Science and Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430073, China)

Abstract : The ramie fabric was modified with glycidyl methacrylate(GMA) via ultraviolet grafting method, then it was aminated and phosphorylated, and composed with epoxy resin to prepare flame retardant ramie reinforced epoxy resin composites. The mechanical behaviour, flame retardancy and tensile fracture morphology of composites were studied. The results show that it can improve cohesiveness between ramie and epoxy resin when ramie fabric is modified. The mechanical properties and flame retardancy of flame retardant ramie reinforced epoxy resin composites are improved. The limited oxygen index of composites reinforced with ramie which is grafted with 45% GMA can reach 25.6%.

Keywords : epoxy resin ; ramie ; grafting modification ; flame retardant ; composite

环氧树脂(EP)粘接强度高、收缩率低、加工性能好,在国民经济各个领域应用十分广泛^[1]。但EP固化后冲击强度低、韧性差、易燃^[2-3],因此,提高EP的力学性能和阻燃性能,拓宽其应用领域,已成为急需解决的重点和难点课题^[4-5]。

天然植物纤维以质轻、价廉和环保等特点逐渐引起人们的关注,利用麻纤维增强聚合物复合材料的研究越来越多^[6]。苧麻在我国资源丰富,其强度在天然纤维中居于首位^[7]。

笔者采用紫外光接枝的方法将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)接枝到苧麻织物上,再经胺化、磷酸化处理,对苧麻织物进行阻燃改性,然后用手糊成型的方法制得阻燃改性苧麻增强EP复合材料。改性后的苧麻阻燃性能提高,从而提高复合材料的阻燃性能,同时阻燃改性苧麻含有的磷羟基(P—OH)与环氧基团发生化学反应,将苧麻与EP通过化学键接合,提高复合材料的力学性能,最终探索出一种

制备阻燃性能和力学性能均较好的EP复合材料新方法。

1 实验部分

1.1 原材料

苧麻:平纹织物,面密度167 g/m²,四川隆昌锦明手工夏布厂;

GMA:美国阿拉丁试剂有限公司;

乙二胺(ED):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

磷酸(OP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

二苯甲酮(BP):分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

EP:CYD-128,中国石油化工股份有限公司巴

^{*} 湖北省自然科学基金项目(2010CDB0491)

联系人:黄年华,教授,主要从事阻燃高分子材料研究

收稿日期:2013-04-12

陵分公司;

固化剂:DL19,湖北奥生新材料科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

UV辐射装置:GY-1000型,光源为1000 W紫外线高压汞灯,北京天脉恒辉光源电器有限公司;

傅里叶红外光谱仪:Tensor 27型,德国Bruker公司;

氧指数测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6510LV型,日本电子株式会社;

拉伸试验机:AG-IC 100kN型,岛津国际贸易(上海)有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德大华试验机有限公司。

1.3 试样制备

(1) 苧麻织物阻燃改性。

将苧麻织物裁成相同大小样品,用浓度为5%的NaOH溶液室温处理4 h。将碱处理的苧麻织物放在溶有BP的GMA接枝溶液中浸渍24 h,浸渍后的样品放在玻璃板上,盖上石英玻璃片,置入UV辐照装置中进行紫外光接枝。接枝的苧麻样品用DMF索氏抽提12 h,再浸渍在5%(体积分数)ED溶液中反应8 h。与ED反应的苧麻再与3%(体积分数)的OP溶液浸渍反应8 h,制得阻燃改性的苧麻织物。

(2) 阻燃改性苧麻增强EP复合材料的制备。

将阻燃改性苧麻织物裁剪成相同大小形状,以铺层的方式叠放在自制的模具里,再将树脂倒入模具,常温固化48 h,裁样修边制得测试样条。EP与固化剂的质量比为100:30,复合材料样条中苧麻织物均为3层。

1.4 测试与表征

(1)GMA接枝率的计算。

采用增重法计算苧麻织物接枝GMA的接枝率(*G*),其计算方法如下:

$$G=(W_1-W_0)/W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 , W_1 分别为苧麻织物接枝GMA前、后的质量, g。

(2) 红外光谱分析。

将苧麻剪碎,经KBr压片后,用傅里叶红外光

谱仪对苧麻样品进行红外分析。

(3) 力学性能测试。

拉伸性能按GB/T 1447-2005测试,拉伸速率为2 mm/min;

弯曲性能按GB/T 1449-2005测试,采用三点弯曲法,跨厚比固定为16,加载速率为2 mm/min;

冲击性能按GB/T 1451-2005测试。

(4) 极限氧指数(LOI)测定。

LOI按GB/T 2406-1993测定,混合气体为O₂/N₂,气体流速为4.2 cm/s。

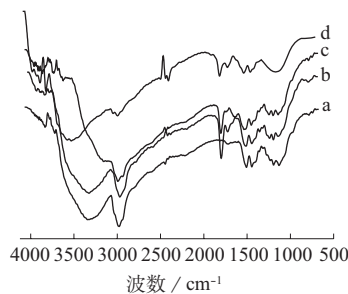
(5) 拉伸断面形貌和燃烧残炭SEM分析。

用SEM观察复合材料的拉伸断面形貌和燃烧残炭,样品真空镀金。

2 结果与讨论

2.1 苧麻织物的红外光谱分析

苧麻织物的红外吸收光谱如图1所示。由图1可以看出,纯苧麻样品在3271 cm⁻¹处出现吸收峰,为纤维素大分子O—H伸缩振动,2905 cm⁻¹处为C—H伸缩振动吸收峰,1433 cm⁻¹处为CH₂对称变形振动吸收峰,均符合纤维素纤维的特征图谱^[8]。图1b中1728 cm⁻¹处的吸收峰为GMA分子中羰基伸缩振动,表明GMA接枝到苧麻织物上^[9]。图1c在3550 cm⁻¹处出现新的吸收峰,为N—H和O—H的特征峰,表明环氧基已经与ED发生反应。图1d中1279 cm⁻¹处出现P=O伸缩振动吸收峰,表明OP与ED已反应^[10]。



a—纯苧麻; b—苧麻-g-GMA;

c—苧麻-g-GMA/ED; d—苧麻-g-GMA/ED/OP

图1 苧麻织物红外光谱图

2.2 阻燃改性苧麻增强EP复合材料的力学性能

表1示出纯EP及增强EP复合材料的力学性能和LOI。从表1可以看出,与纯EP相比,加入苧麻织物后复合材料的拉伸强度提高,其中阻燃改性苧麻增强EP的拉伸强度可以提高到46.40 MPa,苧麻起到明显增强作用。未改性苧麻织物增强EP

的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 96.31 MPa 和 3.45 GPa,与纯 EP 相比分别增加 13.4% 和 18.6%,纤维增强复合材料的优势明显体现出来。未改性苧麻增强 EP 的冲击强度为 5.307 kJ/m^2 ,比纯 EP 的冲击强度提高了 82.7%,苧麻织物起到明显增韧效果。

表 1 纯 EP 及增强 EP 复合材料的力学性能和 LOI

材料	GMA 接枝率 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	LOI / %
纯 EP		40.86	84.94	2.91	2.905	21.2
未改性苧麻增强 EP		42.02	96.31	3.45	5.307	20.7
阻燃改性苧麻增强 EP	14	42.80	96.77	3.84	5.475	21.8
	32	44.42	99.35	4.13	5.598	23.5
	38	45.52	101.46	4.37	5.732	24.4
	45	46.40	104.78	4.47	5.857	25.6

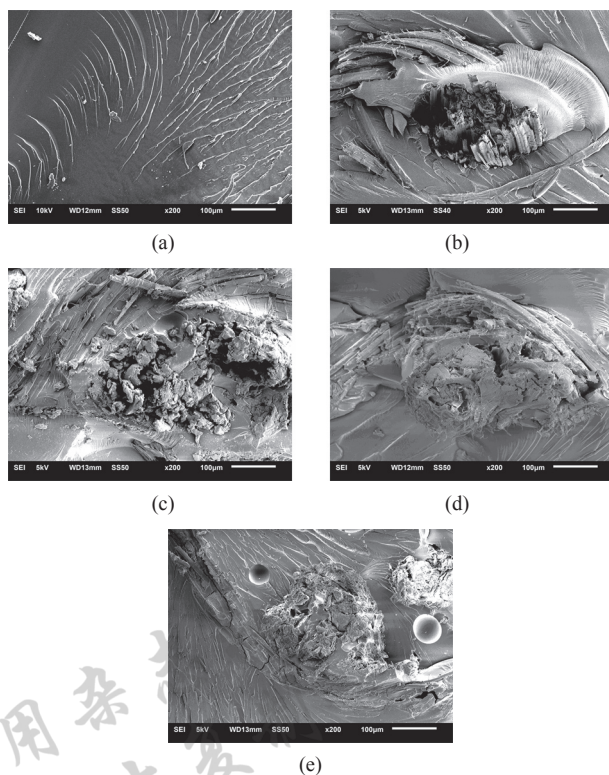
进一步对比分析实验数据可知,阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度比未改性苧麻增强 EP 复合材料均有不同程度提高,并且随着 GMA 接枝率的增加而增大。这是因为,紫外光接枝 GMA,再胺化、磷酸化的苧麻织物上含有 $\text{P}-\text{OH}$,织物与 EP 复合过程中 $\text{P}-\text{OH}$ 与环氧基发生反应,将苧麻与 EP 通过化学键连接起来,其界面粘合效果提高,从而使复合材料的力学性能也得到提高。

2.3 复合材料拉伸断面形貌分析

纯 EP 及增强 EP 复合材料拉伸断面形貌的 SEM 照片如图 2 所示。由图 2 可看出,纯 EP 断面裂纹均匀分布,属于脆性断裂界面。未改性苧麻增强 EP 断面参差不齐,纤维和树脂之间疏松,伴有层间劈裂,纤维拔出明显,纤维与树脂粘结效果不是很好。阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料纤维与树脂同时断裂,纤维少量拔出,拔出的纤维粘附树脂,并且 GMA 接枝率越大,纤维表面粘附 EP 越多,与基体粘结也更紧密,说明阻燃改性苧麻对 EP 增强、增韧效果越好,这与力学性能分析相符。

2.4 复合材料阻燃性能分析

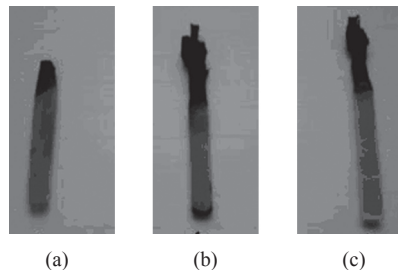
LOI 测试结果见表 1,纯 EP 的 LOI 为 21.2%,未改性苧麻增强 EP 的 LOI 为 20.7%,苧麻织物在复合材料中起到“灯芯作用”,促进 EP 的燃烧。阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料的阻燃性能提高,随着 GMA 接枝率的增加,复合材料的 LOI 逐渐增大。GMA 接枝率为 45% 的苧麻胺化、磷酸化后增强 EP, LOI 达到 25.6%,表现出良好的阻燃效果。



a—纯 EP ; b—未改性苧麻增强 EP ;
c—阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 14%) ;
d—阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 38%) ;
e—阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 45%)

图 2 阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料拉伸断口的 SEM 照片

图 3 为阻燃改性和未改性苧麻增强 EP 的样条燃烧照片。从图 3 可以看出,未改性的苧麻和 EP 一同燃烧,而阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料样条燃烧成为支架,支撑体为苧麻织物,有明显成炭,这是因为阻燃改性苧麻织物含磷,在燃烧过程中促使纤维素羟基酯化,所生成的纤维素酯分解成炭,同时对复合材料的燃烧起到阻燃作用^[4,11]。



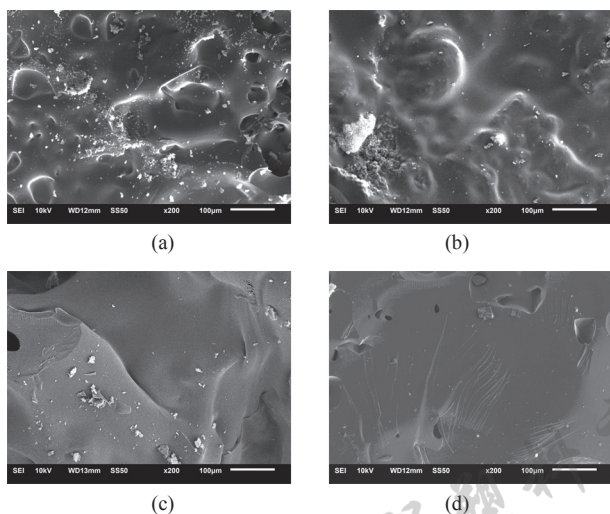
a—未改性苧麻增强 EP ;
b—阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 38%) ;
c—阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 45%)

图 3 阻燃改性苧麻增强 EP 样条燃烧照片

2.5 复合材料燃烧残炭 SEM 分析

阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料样条燃烧残炭

SEM 照片如图 4 所示。由图 4 可看出,纯 EP 和未改性苧麻增强 EP 复合材料燃烧残炭表面有明显膨胀和发泡的迹象;阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料燃烧残炭表面光滑,炭层致密,凝聚相炭层覆盖于材料表面隔热隔氧,阻止火焰蔓延,起到阻燃作用。进一步对比分析图 4c 和图 4d 发现,GMA 接枝率越大,燃烧样条炭层越致密,阻燃效果越好,这与 LOI 测试结果相符。



(a) 纯 EP ; (b) 未改性苧麻增强 EP ;

(c) 阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 32%) ;

(d) 阻燃改性苧麻增强 EP(GMA 接枝率 45%)

图 4 阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料燃烧残炭 SEM 照片

3 结论

(1) 用紫外光接枝的方法将 GMA 接枝到苧麻织物上,再胺化、磷酸化处理,与 EP 复合,制得力学性能和阻燃性能良好的阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料。

(2) 阻燃改性的苧麻与 EP 以化学键结合,改善复合材料的界面粘结效果,提高了复合材料拉伸性能、弯曲性能和冲击强度。

(3) 阻燃改性苧麻增强 EP 复合材料燃烧过程中成炭明显,阻燃性能提高,接枝 45% GMA 的苧麻织物胺化、磷酸化,与环氧树脂复合,其 LOI 达到 25.6%。

参考文献

[1] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001:3-7.

Wang Dezhong. The production and application of epoxy resin[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001:3-7.

[2] 杨卫朋, 宁荣昌, 明璐, 等. 环氧树脂室温固化体系的研制及性能研究 [J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(8):23-26.

Yang Weipeng, Ning Rongchang, Ming Lu, et al. Study on preparation and properties of epoxy resin system with room temperature curing[J]. China Adhesives, 2012, 21(8):23-26.

[3] Toldy A, Anna P, Csontos I, et al. Intrinsically flame retardant epoxy resin-fire performance and background-Part IV [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(12):2 223-2 230.

[4] Hergenrother P M, Thompson C M, Smith Jr J G, et al. Flame retardant aircraft epoxy resins containing phosphorus[J]. Polymer, 2005, 46:5 012-5 024.

[5] 卢林刚, 周霞, 赵敏. 新型阻燃环氧树脂复合材料的阻燃及燃烧特性 [J]. 塑料, 2010, 39(5):21-23.

Lu Lingang, Zhou Xia, Zhao Min. Flame retardancy and burning property of novel flame retardant epoxy resin[J]. Plastics, 2010, 39(5):21-23.

[6] Kushwaha P K. Effect of silanes on mechanical properties of bamboo fiber-epoxy composites[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(5):718-724.

[7] 姚穆, 周锦芳, 黄淑珍, 等. 纺织材料学 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2002:65.

Yao Mu, Zhou Jinfang, Huang Shuzhen, et al. Textile materials science[M]. Beijing:China Textile University Press, 2002:65.

[8] 沈海蓉, 刘洪玲, 于伟东. 苧麻纤维接枝氯化血红素工艺研究 [J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2009, 35(5):531-536.

Shen Hairong, Liu Hongling, Yu Weidong. Study on the chlorohemin grafting on ramie[J]. Journal of Donghua University: Natural Science, 2009, 35(5):531-536.

[9] 杨光, 翟华敏. 甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝纤维的合成及其吸油特性 [J]. 林产化学与工业, 2011, 31(5):32-36.

Yang Guang, Zhai Huamin. Synthesis of the fiber grafted with glycidyl methacrylate and its oil adsorptive property[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(5):32-36.

[10] Zhu Shengwu, Shi Wenfang. Thermal degradation of a new flame retardant phosphate methacrylate polymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(2):217-222.

[11] 鲁小城, 闫红强, 王华清, 等. 阻燃苧麻/酚醛树脂复合材料的制备及性能 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(3):1-5.

Lu Xiaocheng, Yan Hongqiang, Wang Huaqing, et al. Preparation and properties of flame retarded ramie / phenolic resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3):1-5.

普立万宣布扩大在巴西热塑性弹性体产能

近日, 普立万在巴西国际塑料工业展上宣布, 该集团旗下的 GLS 热塑性弹性体 (TPE) 部门正在巴西圣保罗的迪亚德玛工厂上马新的 TPE 产能。

在 6 月份投运的 TPE 新产能的目标市场包括交通运输、医疗保健、消费用品和包装行业。通过在本地进行产品试验、开发和生产, 将提高普立万支持全球原始设备制造商的能力。
(中聚网)