

无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化性能和阻燃性能

杨燕琴 季 莹 倪礼忠

(华东理工大学材料科学与工程学院,上海 200237)

摘要 采用环氧树脂(EP)作固化剂,2,4,6-三(二甲胺基甲基)-苯酚(DMP30)作固化促进剂改善酚醛树脂(PF)的固化性能,以氢氧化铝和有机磷阻燃剂协同改性其阻燃性能,将其涂覆于玻璃纤维(GF)布上,压制成无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料。用傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪和差示扫描量热(DSC)仪对无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化反应机理、固化反应动力学进行了分析研究,并测试了该复合材料的阻燃性能。结果表明,无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化反应表观活化能 $E_a = 75.7 \text{ kJ/mol}$ 、反应级数 $n = 0.91$,起始固化温度、固化峰顶温度、固化终止温度分别为 108.6、133.2、152.9℃;当氢氧化铝质量分数为 14%、DMP30 质量分数为 1%、有机磷阻燃剂质量分数为 4.8% 时,无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化性能、阻燃性能均达到较佳状态。

关键词 酚醛树脂 氢氧化铝 2,4,6-三(二甲胺基甲基)-苯酚 玻璃纤维布 固化反应动力学 阻燃

随着高分子材料的应用越来越广泛,对高分子材料阻燃性能的要求也越来越高,不仅要求其具有高的阻燃效率,而且要求其燃烧时无毒、低烟,对环境影响小。无卤阻燃剂可以满足这些要求,因此国内外众多学者对无卤阻燃剂在阻燃高分子领域里的应用进行了大量的研究。其中,氢氧化铝具有阻燃、消烟、填充三重功能,且无毒、不挥发,成为无卤阻燃剂用量较大的一种^[1-2],得到了较为广泛的应用。

酚醛树脂(PF)的力学性能高、耐热性好、阻燃性较佳且具有自熄性,但 PF 的固化温度和固化压力较高,固化性能差。利用环氧树脂(EP)固化 PF,不但可以提高其力学性能,而且可以改善其固化性能,但 EP 的加入势必会降低 PF 的阻燃性能。为了能够获得具有较好固化性能和较高阻燃性能的 PF,笔者采用 2,4,6-三(二甲胺基甲基)-苯酚(DMP30)作为固化促进剂、氢氧化铝为主阻燃改性剂、有机磷阻燃剂为助阻燃剂、玻璃纤维(GF)布作为增强剂对 PF 进行改性,制备了无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料,在前期研究工作的基础上,对无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化反应动力学和固化特性,以及氢氧化铝和有机磷阻燃剂的用量对复合材料阻燃性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 型 EP: 工业品,环氧值 0.44,无锡市树脂厂;

PF: 工业品,上海祁南胶粘材料厂;

DMP30: 常州山峰化工有限公司;

氢氧化铝: 山东铝业有限公司;

有机磷阻燃剂: 上海凌峰化学试剂有限公司;
GF 布: 上海耀华玻璃厂。

1.2 主要设备、仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700 型,美国热电公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Modulated DSC 2910 型,美国 TA 仪器公司;

材料万能试验机: AG-2000A 型,日本岛津制作所有限公司。

1.3 试样制备

用无水乙醇把 EP 和 PF 溶解后按一定比例混合均匀,制成一定粘度的预浸料,再加入固化促进剂 DMP30、氢氧化铝和有机磷阻燃剂,搅拌均匀,涂覆在平纹 GF 布上。

将涂覆的 GF 布在常温下风干 12 h,在 40℃ 下真空干燥 2 h,放入预热至 100℃ 的压机中,并设定压机以一定的升温速率升温至 133℃,在 133℃ 固化 1 h 后,在 150℃ 下后处理 0.5 h,制得无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料,并裁切成标准试样。

1.4 性能测试

FTIR 分析: KBr 压片,对 EP 固化 PF 的过程进行分析;

DSC 分析: 升温速率分别为 5、10、15、20℃/min,对 EP 固化 PF 过程的热效应进行分析;

阻燃性能测试: 采用水平燃烧实验进行测试,按照 UL 94 标准测试燃烧等级,测试试样尺寸为 130 mm × 13 mm;

弯曲强度按照 GB 1449-1983 测试。

2 结果与讨论

2.1 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化过程

2.1.1 固化过程中 PF 和 EP 活性基团的变化

图 1 分别示出未固化 EP、PF 及无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的 FTIR 谱图。

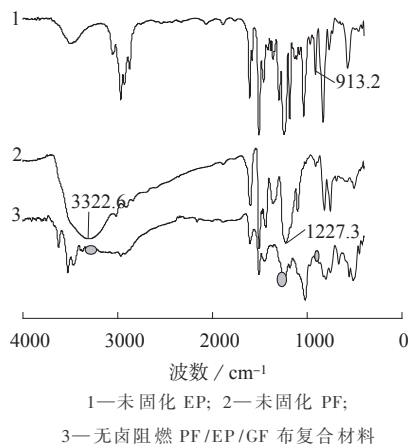


图 1 未固化 EP、PF 及无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的 FTIR 谱图

从图 1 看出, 未固化 EP 在 913.2 cm^{-1} 处有一个很强的尖峰, 这是 EP 中环氧基团的伸缩振动峰, 即 EP 的特征基团。但在无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的 FTIR 谱图中, 913.2 cm^{-1} 处的峰明显减弱, 表明 EP 中的环氧基团大部分参与了固化反应; 从未固化 PF 的 FTIR 谱图可以看到, 在 3322.6 cm^{-1} 处出现了一个宽而强的 O—H 伸缩振动吸收峰, 表明 PF 中含有大量的酚羟基和羟甲基, 1227.3 cm^{-1} 是酚类的第二特征峰; 在无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的 FTIR 谱图中, 1227.3 cm^{-1} 和 3322.6 cm^{-1} 处的两个特征峰明显减弱, 表明这两个特征基团也参与了固化反应。

2.1.2 DMP30 用量对复合材料固化性能的影响

PF 的酚羟基反应活性较低, 需在较高的温度或有固化促进剂存在条件下才能较快地反应。但温度太高会影响复合材料的力学性能, 故采用 DMP30 作为固化促进剂来改善复合材料的固化性能。笔者利用 DSC 探讨了 DMP30 用量对复合材料固化性能的影响, 其结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, DMP30 质量分数为 1% 时的放热峰峰值对应的温度明显比 DMP30 质量分数为 0.5% 时的放热峰要低很多, 约低 20°C ; 但 DMP30 质量分数为 1.5% 时的放热峰峰值对应的温度只比 DMP30 质量分数为 1% 时的放热峰低了不到 10°C 。这说明当 DMP30 的质量分数达到 1% 后, 再增加 DMP30 用量对降低复合材料固

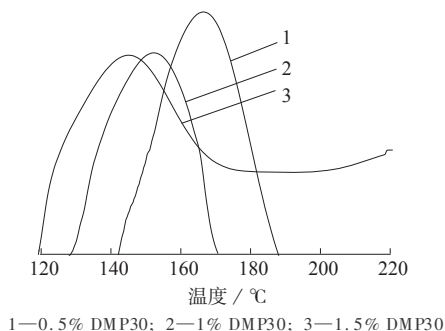


图 2 不同 DMP30 用量下复合材料的 DSC 曲线

化温度的影响已不明显。另外, 过量的 DMP30 也会使固化反应速度太快, 给压制成型造成一定的困难, 并最终影响到压制成型制品的性能。实验证明在 DMP30 质量分数为 1%、固化温度为 133.2°C 时, 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料经 1 h 就能基本完成固化过程。

2.1.3 复合材料固化过程的动力学参数计算

利用不同升温速率得到了一组无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的 DSC 曲线, 将曲线上的起始固化温度 (T_i)、固化峰顶温度 (T_p)、固化终止温度 (T_f) 分别对升温速率 (β) 作图, 所得结果如图 3 所示。然后将升温速率外推为零, 分别得到起始固化温度、固化峰顶温度、固化终止温度为 108.6°C 、 133.2°C 、 152.9°C 。为今后进一步确定无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的制备工艺提供了依据。

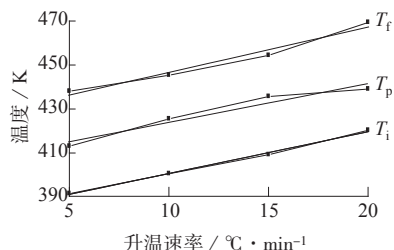


图 3 T_i 、 T_p 、 T_f 对升温速率 β 的曲线图

采用 Kissinger 方程^[3] 计算复合材料固化反应的活化能和频率因子。假设固化反应的最大速率发生在固化反应放热峰的峰顶温度, 反应级数 n 在固化过程中保持不变。则可得:

$$\frac{d[\ln(\beta T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

式中: β ——升温速率;

T_p ——峰顶温度;

E_a ——反应活化能;

R ——气体常数。

以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 见图 4。进行线性拟合, 直线斜率为 9.1, 截距为 -11.58 。由式(1)

得 $E_a/R = 9\,100$; $\ln(R/E_a) = 11.58$, 从而计算出 $E_a = 75.7\text{ kJ/mol}$, 其线性相关系数 $r = 0.999$ 。

固化反应的反应级数可由 Crane 方程^[4]求得:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = - \frac{E_a}{nR} + 2T_p \tag{2}$$

当 $E_a/nR > 2T_p$ 时, 方程 (2) 可以简化为:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d(1/T_p)} = - \frac{E_a}{nR} \tag{3}$$

以 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 得到一条直线, 见图 5。由直线的斜率得到反应级数 n 为 0.91, 接近于一级反应。

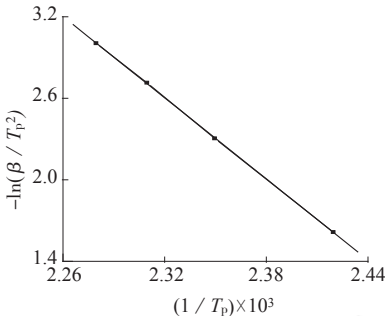


图 4 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的曲线图

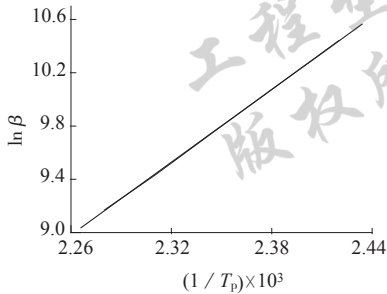


图 5 $\ln \beta$ 对 $1/T_p$ 的曲线图

2.2 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的阻燃性能

2.2.1 氢氧化铝用量对复合材料性能的影响

为了确定无卤阻燃剂的最佳比例, 先固定有机磷阻燃剂的质量分数为 2.4%, 然后研究了氢氧化铝用量对无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料阻燃性能和弯曲性能的影响, 其结果如表 1 所示。

表 1 氢氧化铝用量对复合材料性能的影响

项 目	氢氧化铝质量分数/%										
	0	7.5	14.2	19.9	24.8	29.2	33.2	36.7	39.8	42.7	45.3
燃 烧 等 级	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
燃 烧 现 象	浓烟	黑烟	白烟	白烟	微烟	微烟	无烟	无烟	离火即熄	离火即熄	离火即熄
弯 曲 强 度 /MPa	399	344	301	279	254	251	237	219	205	193	188

由表 1 可看出, 随着氢氧化铝用量的增加, 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的阻燃性能越来越好,

特别是当氢氧化铝质量分数达到 39.8% 以后, 基本上是离火即熄, 即使在燃烧时复合材料也没有火焰, 只是发红。氢氧化铝提高复合材料的阻燃性能的原因有两方面: 一方面氢氧化铝受热分解出大量的水蒸气, 从而使复合材料的阻燃性能提高; 另一方面氢氧化铝达到一定用量时, 和其它阻燃剂发生协同作用, 形成覆盖物, 并促进了炭化层的生成, 这样不仅可以阻挡热量和氧气的进入, 而且可以阻挡热解产生的可燃性低分子气体进入气相, 从而起到较好的阻燃效果。

另外, 由表 1 可以看出, 随着氢氧化铝用量的增加, 复合材料的弯曲强度越来越低, 但在氢氧化铝质量分数为 14.2% 时, 复合材料的弯曲强度仍大于 300 MPa。因此复合材料中氢氧化铝的质量分数确定为 14.2%。

2.2.2 有机磷阻燃剂用量对复合材料阻燃性能的影响

由表 1 可知, 在氢氧化铝质量分数为 14.2% 时, 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的阻燃性能并不理想, 仅仅依靠增加氢氧化铝的用量来提高复合材料的阻燃性能会严重劣化复合材料的力学性能。因此笔者在固定氢氧化铝质量分数为 14.2% 的基础上, 又通过调整有机磷阻燃剂的用量来进一步提高复合材料的阻燃性能, 其结果见表 2。

表 2 有机磷阻燃剂用量对复合材料性能的影响

项 目	有机磷阻燃剂质量分数/%					
	0	1.2	2.4	3.6	4.8	7.2
燃 烧 等 级	V-2	V-2	V-2	V-1	V-0	V-1

由表 2 可以看出, 随着有机磷阻燃剂用量的增加, 复合材料的阻燃性能先变好后变差, 当有机磷阻燃剂质量分数为 4.8% 时, 复合材料的阻燃性能最好。这是因为, 有机磷的存在使材料燃烧时能够形成一些化合物, 这些化合物受热分解后形成了隔热层; 同时, 有机磷阻燃剂吸收了大量的热量, 降低了复合材料的温度, 使其燃烧变得更为困难; 另外, 有机磷阻燃剂还可以与氢氧化铝形成协同阻燃效果。但有机磷阻燃剂用量过高时, 反而降低了复合材料的阻燃性能, 这可能是有机磷阻燃剂生成了有机磷的聚合物, 使其阻燃效果不能得到充分发挥。综上所述, 相对于表 1, 在氢氧化铝质量分数为 14.2% 时, 稍微提高有机磷阻燃剂的用量 (质量分数 4.8%) 就能够大幅度提高无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的阻燃性能。

3 结论

(1) 当固化促进剂 DMP30 质量分数为 1% 时, 采用 EP 固化 PF, 可以在较低温度 (133℃) 下和较短时间 (1 h) 内完成固化。

(2) 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的固化反应表观活化能 $E_a = 75.7$ kJ/mol, 反应级数 $n = 0.91$, 接近于一级反应。

(3) 当 DMP30 质量分数为 1%、氢氧化铝质量分数为 14.2%、有机磷阻燃剂质量分数为 4.8% 时, 无卤阻燃 PF/EP/GF 布复合材料的燃烧等级达到

UL 94 V-0 级, 弯曲强度为 301 MPa。

参考文献

- [1] 李玉芳, 伍小明. 无卤阻燃剂的研究开发进展[J]. 塑料制造, 2006(4): 78-83.
- [2] 汪存东, 王久芬. 新型无卤阻燃剂的研究进展[J]. 应用化工, 2003, 32(4): 16-19.
- [3] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1707.
- [4] Crane L W, Dynes P J, Kaible D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(8): 533-540.

CURING PROPERTY AND FLAME-RETARDANT PROPERTY OF HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT PF/EP/GF SHEET COMPOSITE

Yang Yanqin, Ji Ying, Ni Lizhong

(Material Science & Engineering Department of ECUST, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The curing property of phenol resin (PF) was modified by using epoxy resin (EP) as curing agent and DMP30 as curing accelerators, and flame-retardant property of PF was modified by Al(OH)₃ and organic P flame-retardant agent. Then, the compound was coated on the glass fiber sheet (GF sheet), and halogen-free flame-retardant PF/EP/GF sheet composites were prepared by pressing process. The curing reaction mechanism and kinetics of halogen-free flame-retardant PF/EP/GF sheet composites were analysed by FTIR and DSC, the flame-retardant property of composites was tested also. The results indicated that apparent activation energy $E_a = 75.7$ kJ/mol and the curing reacting order $n = 0.91$. The start curing temperature was 108.6℃, peak curing temperature was 133.2℃, termination curing temperature was 152.9℃. When the weight content of DMP30 was 1%, the weight content of Al(OH)₃ was 14.2% and the weight content of organic P flame-retardant agent was 4.8%, halogen-free flame-retardant PF/EP/GF sheet composites could have better curing property and flame-retardant property.

KEYWORDS phenol resin, Al(OH)₃, DMP30, GF sheet, curing reaction kinetics, flame-retardant

2009 年中国工程塑料需求量预计将下降 10% ~15%

据中国工程塑料工业协会秘书长郑恺预计, 2009 年年初开始, 中国的工程塑料需求量会大量减少, 预计幅度在 10% ~15% 之间, 但是 2009 年年底开始有望逐渐上升。

郑恺表示: 总体来看, 下游的需求仍是刚性增长的, 在消化完社会库存后, 工程塑料的需求量将会上升; 另外, 受国家一系列拉动内需政策的影响, 国内部分品种的工程塑料需求量还会有所上升, 比如在铁路建设中, 铁轨枕垫、车厢衬垫等都需要用到工程塑料。对于如何安度目前困难时期, 他建议企业密切关注国内外市场价格变化, 及时调整生产, 并且关停过剩产能, 放弃微利市场, 把精力转移到高端市场。

2007 年中国工程塑料行业销售量 184 万吨, 同比增长 20.8%。但受全球金融危机的影响, 预计 2008 年销售量在 200 万吨左右, 增速将降至 10% 左右。(中聚网)

日本积水化学展出系列聚乙烯抗震型管道系统

在日前于北京举行的第七届中国国际住宅产业博览会上, 日本积水化学工业株式会社 (简称“积水化学”) 向观众展示了系列抗震型管道系统。

在积水化学所展示的系统抗震型管道系统中, 玻璃钢夹

砂管和聚乙烯管备受关注。据介绍, 玻璃钢夹砂管 (Plastic-Mortar Pipe) 在业内通常被称为“GRP 管”, 由于其质量轻、强度高、柔韧性好、耐腐蚀性强, 在大口径给排水工程中前景广阔。积水化学的 GRP 管材除具备一般 GRP 管的优点外, 管道接口咬合很深, 具有优秀的抗震性, 可抵御 6.5 级以上的地震。另据了解, 除 GRP 管外, 积水化学的聚乙烯管 (简称“PE 管”) 也因为具有独特的柔韧性和优良的耐刮伤能力, 在铺设路面出现沉降和错位的现象时也不容易断裂, 抗震性能也非常好。在日本近几年的多次地震中, 积水化学供水用 PE 管道系统的抗震性得到了证实。(中塑网)

武汉 80 万 t 乙烯项目取得实质性进展

2008 年 12 月中旬, 中国石化与英国 INEOS 公司、日本聚丙烯公司在湖北武汉市举行合同签字仪式, 分别引进英、日两公司年产 30 万 t 高密度聚乙烯 (HDPE) 和年产 20 万 t 聚丙烯 (PP) 的专利技术项目, 此举标志着武汉 80 万 t 乙烯项目取得实质性进展。据悉, 英国 INEOS 公司是 PE 管材的世界领先者。采用其技术生产的 PE 管使用寿命长达 50 年以上, 是长距离输送天然气和石油的优质管材。日本聚丙烯公司生产的 PP 颗粒具有高抗冲击性, 是用于汽车保险杠的主要原料。(工程塑料网)