

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.008

MXene 基阻燃环氧复合材料的制备及性能

于光¹, 徐长安², 高志强³

(1. 深圳职业技术大学, 深圳 518055; 2. 华南农业大学生物基材料与能源教育部重点实验室, 广州 510642;

3. 中山火炬职业技术学院, 广东中山 528436)

摘要: 为提升环氧(EP)树脂的阻燃性, 首先采用三聚氰胺-甲醛预聚体(MF)原位功能化 MXene 纳米片制备了纳米阻燃填料(MF@MXene), 随后将 MF@MXene 加入到 EP 树脂中, 以 4,4'-二氨基二苯基甲烷为固化剂, 进一步研制了 MXene 基阻燃环氧复合材料。使用傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜和能谱分析等手段分别表征了 MXene 和 MF@MXene 的化学结构、微观形貌和元素含量。采用拉伸试验机和锥形量热测试仪分别测试了复合材料的力学性能和阻燃性能。结果表明, MF@MXene 可以显著改善 MXene 在环氧树脂中的分散性并提升 EP 复合材料的力学性能和阻燃性能。当 MF@MXene 的添加质量分数为 2.0% 时, EP 复合材料的拉伸强度高达 82.5 MPa, 相比纯 EP 提升了 20.2%; 其热释放率峰值、总热释放量、烟雾释放率峰值和总烟雾释放量分别下降了 36.99%, 10.31%, 25.81%, 3.97%, 展现出优异的力学和阻燃性能。

关键词: 环氧树脂; MXene; 阻燃; 复合材料; 锥形量热

中图分类号: TQ314.262, TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0051-08

Preparation and properties of MXene-based flame retardant epoxy composites

YU Guang¹, XU Changan², GAO Zhiqiang³

(1. Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China;

2. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China)

Abstract : To improve the flame retardancy of the epoxy (EP) resin, the flame retardant nano-fillers (MF@MXene) were prepared by functionalizing MXene nano-sheets in situ with melamine-formaldehyde prepolymer (MF), and then MF@MXene was added to EP to prepare MXene-based flame retardant EP composites with the 4,4'-diamino diphenylmethane as a curing agent. The chemical structure, microstructure and element content of MXene and MF@MXene were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope spectroscopy and energy dispersive spectroscopy respectively. The mechanical properties and flame retardancy of the composites were tested by tensile testing machine and cone calorimeter respectively. The results show that MF@MXene could significantly improve the dispersion of MXene in epoxy and improve the mechanical properties and flame retardancy of epoxy composites. When the content of MF@MXene is 2.0wt%, the tensile strength of epoxy composite is 82.5 MPa, which is 20.2% higher than that of pure epoxy, its peak heat release rate, total heat release rate, peak smoke release rate and total smoke release rate is decreased by 36.99%, 10.31%, 25.81% and 3.97% respectively, showing excellent mechanical and flame retardant properties.

Keywords : epoxy resin; MXene ; flame retardancy ; composite ; cone calorimetry

随着集成电路和微电子封装技术的快速发展, 代封装技术的要求, 迫切需要开发出高性能的电子封装材料。传统的陶瓷、玻璃和金属等封装材料已不能满足现

基金项目: 广东省普通高校重点领域专项(2023ZDZX2091)

通信作者: 高志强, 博士, 主要从事功能性包装材料研究及设计

收稿日期: 2023-11-01

引用格式: 于光, 徐长安, 高志强. MXene 基阻燃环氧复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 51-58.

YU Guang, XU Changan, GAO Zhiqiang. Preparation and properties of MXene-based flame retardant epoxy composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 51-58.

有优良的耐热性、黏接性、电绝缘性、介电性能和力学性能,能够满足绝缘封装工艺的基本要求,成为电子封装产业的主要原材料^[1-3]。受电子电气产业的推动,近十年来,全球EP树脂的生产和消费量保持较快增长。数据显示,截止2022年底,国内EP树脂产能达300万吨/年,占全球总量的61%,产能增速达16.27%。其中,涂料和电子电器行业对EP树脂的需求量较大,分别占EP树脂消费总量的35%和32%。尽管EP树脂市场需求量大、前景广阔,但是通用型EP树脂的极限氧指数(LOI)不足20%,遇到高温或者明火极易燃烧,对电子元器件的使用安全构成了重大隐患。大量的研究和实践表明,对EP树脂进行阻燃技术处理可以有效提升其阻燃性,降低火灾发生的风险。

添加阻燃剂具有操作简单、成本低廉、阻燃效率高等优点,成为当前阻燃EP树脂制备的最常用方法。常见的阻燃剂有卤素阻燃剂、金属氢氧化物、磷氮阻燃剂、离子液体及新型的二维材料阻燃剂。由于世界各国对环保的要求越来越高,卤素阻燃剂因环境污染严重逐步被无卤阻燃剂所取代。金属氢氧化物和磷氮阻燃剂需要较大的添加量(质量分数大于20%)才能起到阻燃效果,对材料的加工和力学性能造成巨大损失。离子液体阻燃剂虽然添加量少,阻燃效率高,但是制备困难、成本高、遇水易潮解,也限制了其在阻燃EP树脂生产中的应用。二维材料阻燃剂是近年来兴起的一类新型阻燃剂,具有比表面积大、阻燃效率高、环保安全等优点,成为阻燃剂领域的研究热点,受到了广泛的关注^[4-5]。常用的二维材料有石墨烯^[6]、氮化硼^[7]、过渡金属硫化物^[8]、磷烯^[9]和MXene^[10]等材料。石墨烯和氮化硼只能发挥单一的凝聚相或气相阻燃作用,阻燃效率有限。过渡金属硫化物在燃烧过程会产生有毒有害的硫化物,对环境污染严重。磷烯虽然可以同时发挥凝聚相阻燃和气相阻燃作用,但是成本非常高,与基体相容性差,无法应用于工业化生产。相比之下,MXene材料是一类具有二维层状结构的金属碳化物和金属氮化物材料,具有阻燃效率高、成本较低等优点,层间不存在纳米级缺陷,更容易与其他材料复合制备纳米复合材料,成为纳米阻燃复合材料的新星。

由于纳米材料都具有易团聚的特性,笔者首先使用三聚氰胺-甲醛预聚体(MF)对MXene进行原位功能化修饰,以提升MXene在EP树脂中的分散性,

随后将MXene作为纳米阻燃剂加入到EP树脂固化体系中制备具有高性能的阻燃EP复合材料,研究了MF修饰对MXene的形貌及EP复合材料的力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

Ti₃AlC₂:400目(37 μm),苏州北科纳米科技有限公司;

盐酸:37%,中国药物化学试剂有限公司;

EP树脂:E51/NPEL128,江苏耀和化学科技有限公司;

氟化锂:99.99%,中国药物化学试剂有限公司;

4,4-二氨基二苯甲烷(DDM):00200,广州维立纳化工有限公司;

三聚氰胺:分析纯,99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

丙酮:分析纯,99.5%,广州东红化学试剂有限公司;

甲醛溶液:分析纯,37%,上海麦克林生化科技有限公司;

碳酸钠:分析纯,99%,济南维兴化工科技有限公司。

1.2 仪器及设备

超声波清洗仪:AK-080,深圳市钰洁清洗设备有限公司;

电热恒温鼓风干燥烘箱:101-00A,惠州市捷扬环保设备有限公司;

旋转蒸发仪:DS/RE10-2CC,郑州东晟仪器设备有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌锅:DF-101S,绍兴析牛仪器科技有限公司;

台式高速离心机:TDH-16F,湖南盈鸿科技有限责任公司;

数显恒速电动搅拌器:JB500-SH,上海力辰科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S3400N,日本日立公司;

真空干燥箱:DZF6090B,东莞市鑫祺机械设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iCAN 9,邦亿精密量仪(上海)有限公司;

能谱(EDS)仪:SUPRA55,德国蔡司集团;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100F,日本电子

株式会社;

热机械分析(DMA)仪:DMA+450,法国麦特韦伯公司;

锥形量热仪:ZY6243,中诺质检仪器设备有限公司;

LOI仪:JF-3,常州泰勒仪器科技有限公司;

电子天平:FA2204B,青岛聚创华业分析仪器有限公司;

电子拉力试验机:JY-0015,东莞市精玉仪器设备有限公司。

1.3 实验流程

(1) MXene的制备^[11]:首先,准确称量7.2 g氟化锂置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中,加入90 mL盐酸(37%)在超声清洗仪(设置功率200 W)中分散5 min,接着,将4.5 g Ti_3AlC_2 粉末缓慢加入到混合液中,将其置于40 °C磁力搅拌锅中,并在150 r/min下持续搅拌48 h,随后,使用去离子水反复洗涤反应液并直至pH值高于6.0,将洗涤产物加入100 mL去离子水继续超声处理15 min,最后,用离心机在2 500 r/min下离心15 min,收集上层悬浮液,通过旋转蒸发仪除去多余的水分,再置于80 °C下鼓风干燥至恒重,得MXene纳米片。

(2) MF的合成:参照文献[12]的方法,分别向三口烧杯中加入10.0 g三聚氰胺粉末和150 mL去离子水,用电动搅拌器进行搅拌,转速为150 r/min,设置磁力搅拌锅的温度为80 °C,待三聚氰胺溶解完全后,逐滴加入17.9 mL浓度为37%的甲醛溶液,使用新配置的15%碳酸钠溶液调节反应体系的pH值,使其在8~10之间,保温反应3 h,待溶液变为透明后表明反应完全,继续搅拌2 h,即可获得MF树脂。

(3) MF@MXene的制备:称量1.0 g MXene置于烧杯中,加入100 mL去离子水超声分散30 min,设置功率为300 W,随后将分散液加入到50 g MF树脂中持续搅拌5 h,设置温度为80 °C,转速为300 r/min。待反应结束后,将悬浮液过滤,并置于80 °C下鼓风干燥至恒重,得MF@MXene纳米填料。

(4) MXene基阻燃EP复合材料的制备:按照E51和DDM质量比为4:1的比例,先取适量的DDM置于烧杯中,加入少量的丙酮溶液使其完全溶解,再将按比例称取的E51置于70 °C的烘箱中放置5 min中使其黏度下降,接着将DDM和E51充分混合,按照MF@MXene占EP树脂固化体系总质量的0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%分别取样加入到E51/

DDM混合体系中,60 °C下真空除去丙酮(直至无气泡产生),最后,将整个体系置于恒温鼓风干燥箱中固化,先在100 °C下固化2 h,随后加热至150 °C下继续固化2 h,即可制备阻燃EP复合材料^[13]。MXene按照相同的比例和步骤加入到EP树脂中,作为对照实验。

1.4 表征与测试

(1) 用SEM和TEM表征 Ti_3AlC_2 , MXene, MF@MXene及复合材料中阻燃剂分散性和残炭的微观形貌。

(2) 用FTIR仪表征MXene和MF@MXene的元素吸收峰。实验前,先对试样进行了KBr压片处理,扫描的波数范围为500~4 000 cm^{-1} 。

(3) 用EDS仪表征MXene和MF@MXene的元素含量。

(4) 参照GB/T 1040.1-2018和ASTM D7028-2015等标准,测试了EP复合材料的拉伸强度(试样尺寸为25 mm×4 mm×4 mm,拉伸速率为2 mm/min)和储能模量(试样尺寸为50 mm×5 mm×3 mm)。

(5) 用锥形量热仪和LOI仪分别测试了阻燃EP复合材料的热释放率峰值(PHRR)、总热释放量(THR)、烟雾释放率(SRR)、总烟雾释放量(TSR)和LOI。

2 结果与讨论

2.1 Ti_3AlC_2 , MXene和MF@MXene的形貌分析

使用SEM和TEM分别测试了 Ti_3AlC_2 , MXene和MF@MXene的形貌,结果如图1所示。由图1a可以看出, Ti_3AlC_2 粉末为多层结构,尺寸较大。经

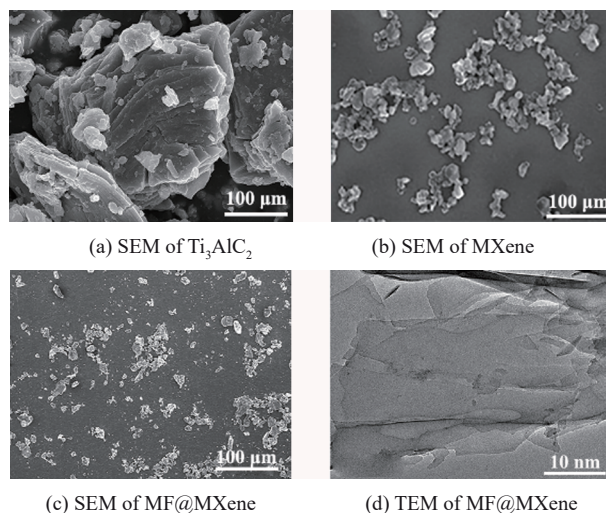


图1 试样的微观形貌图

Fig. 1 Micrograph of samples

过浓盐酸和氟化锂处理后,尺寸变小,但是有一定的团聚现象(图1b)。图1c是经过MF原位功能化修饰后的MXene,可以看出团聚效应明显减少,分散性被显著提高,证实MF@MXene具有更好的分散性和更小的尺寸粒径。图1d是MF@MXene的TEM图,可以看出所制备的MF@MXene的层数明显变少,具有薄层的纳米片状结构。

2.2 MXene和MF@MXene的红外表征

为证实MF对MXene的原位功能化修饰作用,使用了FTIR仪分别对MXene和MF@MXene的化学吸收峰和官能团进行了表征,结果如图2所示。

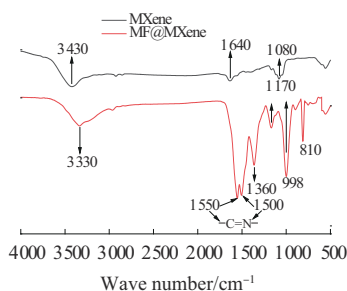


图2 MXene和MF@MXene的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra image of MXene and MF@MXene

从图2可以看出,MXene经酸腐蚀后,表面带上羟基和C—F键。其中,3 430,1 640 cm^{-1} 分别对应于—OH的伸缩振动峰和弯曲振动峰,1 080 cm^{-1} 则是C—F键的振动吸收峰。相比之下,MXene经MF的原位功能化修饰后,MF@MXene的红外曲线上显示出较多的特征吸收峰。MF@MXene在3 330 cm^{-1} 处存在一个强度弱但较宽的吸收峰,是仲氨基中N—H键的伸缩振动峰。位于1 550,1 500 cm^{-1} 处的双肩峰是三嗪环中C=N的特征吸收峰。1 360,810 cm^{-1} 处吸收峰是三嗪环中C—N的骨架振动峰。此外,MF@MXene的红外光谱在1 170 cm^{-1} 处也有很明显的吸收峰,是C—O—C的反对称吸收峰。通过FTIR分析,可知MF树脂成功对MXene进行了原位功能化修饰,制备了MF@MXene纳米填料^[14]。

2.3 MXene和MF@MXene的能谱分析

为进一步证实MXene和MF@MXene的成功制备,采用EDS仪分别测试了MXene和MF@MXene中的元素含量及分布,进而定量表征制备的产物,结果如图3和图4所示。由图3a可以看出, Ti_3AlC_2 经过浓盐酸和氟化锂处理后,成功制备了MXene纳米片,所制备的MXene纳米片存在巨大层间间隙,表明MXene纳米片的纯度很高。从图3b可以看

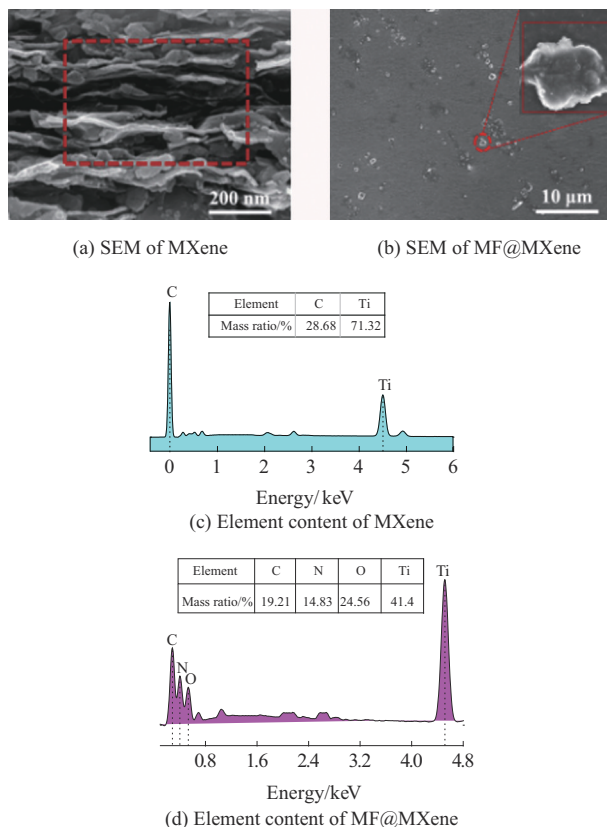


图3 MXene和MF@MXene的SEM图及元素含量图

Fig. 3 SEM and element content of MXene and MF@MXene

出,经MF修饰后的MXene周围存在白色物质,且表面变得粗糙,这是由于MF的包埋作用,表明MF成功对MXene进行了功能化。由图3c和图3d可知,所制备的MXene只有碳元素和钛元素,不含有铝元素,而经过MF修饰后的MF@MXene中含有碳、钛、氧和氮4种元素,特别是氮元素和氧元素的出现,再次证实了MF树脂对MXene纳米片起到了原位修饰作用。图4a~图4d是MF@MXene的元素分布图,

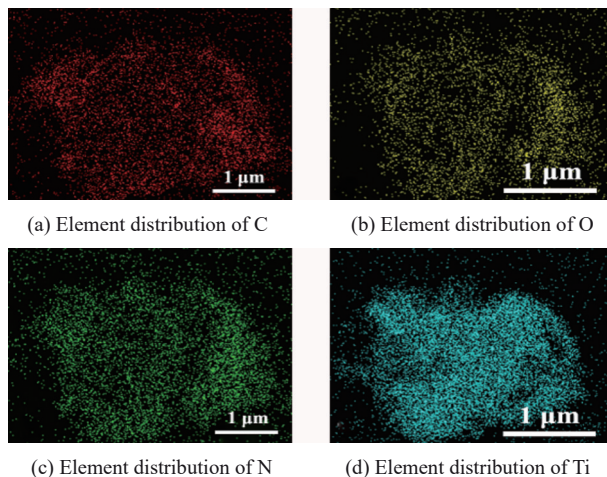


图4 MF@MXene的元素分布图

Fig. 4 Element distribution of MF@MXene

以看出,碳、氮、氧和钛元素几乎覆盖了整个测试区域,表明MF对MXene的修饰主要发生在其表面,且具有一定的包覆作用。

2.4 MF@MXene对EP复合材料力学性能影响

EP树脂用于电子封装材料,其力学性能对封装材料的密封性和加工性具有直接影响。传统的阻燃剂由于添加量大或相容性差,往往会破坏材料的力学性能。因此,要赋予EP树脂优良的阻燃性必须要以不牺牲其力学性能为基础。采用拉伸强度和DMA研究了MF@MXene对EP复合材料力学性能的影响,结果如图5所示。

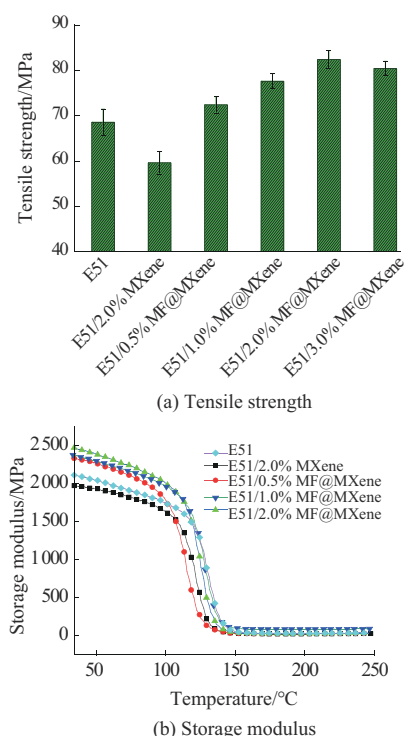


图5 阻燃EP复合材料的力学性能

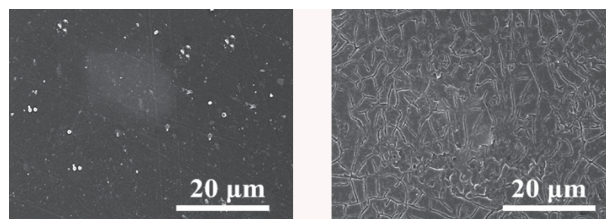
Fig. 5 Mechanical properties of flame retardant EP composites

由图5a可以看出,纯的E51固化体系的拉伸强度为68.6 MPa,随着MF@MXene的加入,MXene基阻燃EP树脂的拉伸强度有了显著提升。当MF@MXene的添加量从0.5%增加到2.0%,试样的拉伸强度从72.4 MPa提升至82.5 MPa,相比于纯E51,提升率从5.5%上升至20.2%。这是因为MF@MXene是二维纳米材料,结构中含有金属钛,当其加入到E51中后,会起到纳米增强效益,弥补了链段的间隙,从而提升了力学性能。对照组中MXene 2.0%试样的拉伸强度仅为59.6 MPa,相比纯E51下降了13.1%,这是因为MXene极易在EP树脂中团聚,降低EP固化的交联密度,进而影响了拉

伸强度。当MF@MXene的含量进一步提升至3.0%时,试样的拉伸强度为80.4 MPa,开始出现下降趋势,表明当MF@MXene的含量增大后,也会带来团聚效应,影响材料的力学性能。由此可知,MF@MXene的最佳添加量为2.0%,此时可以保证其复合材料获得最优的力学性能。从图5b可以看出,在室温下,纯E51的储能模量为2120 MPa,而E51/2.0% MXene纳米复合材料的储能模量下降到1980 MPa,与纯E51相比下降了6.61%。这是因为在E51中直接加入MXene会引起团聚现象,从而导致储存模量的降低。对于E51/MF@MXene纳米复合材料,当温度为150 °C时,随着MF@MXene用量从0.5%增加到2.0%,E51/MF@MXene纳米复合材料的储能模量分别增加至2330,2340,2480 MPa。储能模量的提高主要是由于MF修饰MXene,可以提升其与EP树脂的相容性,MXene作为纳米粒子,具有较强的刚度,对E51树脂固化具有一定的增强作用。

2.5 MF@MXene在EP树脂中的分散性

为进一步证实MF@MXene可以改善MXene在EP树脂中的分散性,进而提升力学性能,选用SEM分别观测了试样E51/2.0% MF@MXene和E51/2.0% MXene的截面图,结果如图6所示。



(a) MXene in E51

(b) MF@MXene in E51

图6 MXene和MF@MXene在E51中的分散

Fig. 6 Dispersion of MXene and MF@MXene in E51

由图6可知,纯MXene在E51中团聚现象严重,呈现较大的块状物(图6a);经过MF原位修饰后的MXene在E51中分散均匀,基本没有团聚和堆叠现象(图6b)。长期以来,纳米填料与高分子聚合物相容性差、易团聚的问题一直都是制约纳米复合材料工业化的瓶颈。MF树脂自身具有树脂相容性好的优点,利用其原位功能化修饰MXene,可以显著改善MXene与树脂界面的相容性,从而提升复合材料的综合性能。

2.6 阻燃EP复合材料的阻燃性

EP树脂含有大量的碳、氢和氧元素,遇火不仅

易燃而且还会产生大量毒烟,对人体健康和环境安全构成重大危害^[15]。因此,研究EP树脂的阻燃性不仅要考虑其燃烧性,还要考虑抑制烟雾能力。锥形量热仪可以定量评价EP树脂在燃烧过程的热释放及烟雾释放,是目前评价EP树脂阻燃性的重要工具^[16]。锥形量热的测试结果如图7所示。

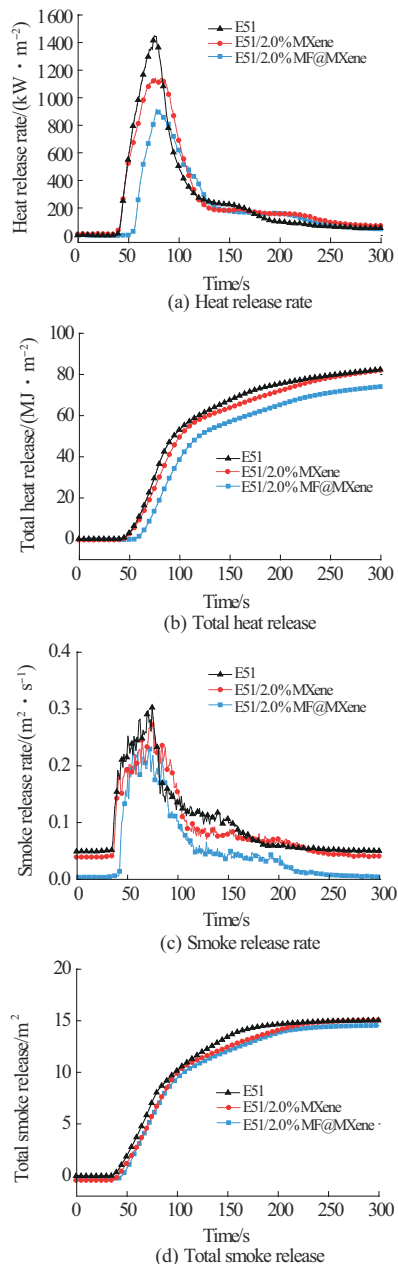


图7 EP及其复合材料的HRR,THR,SRR和TSR

Fig. 7 HRR,THR,SRR and TSR of EP and its composites

从图7a可以看出,纯E51固化体系的热释放速率峰值(PHRR)很高,随着MXene和MF@MXene的加入,EP复合材料的PHRR明显降低,表明MXene和MF@MXene可以有效降低燃烧过程的热释放速

率。值得一提的是,相比于E51和E51/2.0%MXene, E51/2.0%MF@MXene的热释放时间更晚,证实MF@MXene具有延缓热量传递的作用。从图7b可知,随着MF@MXene的加入,EP复合材料的THR明显下降,而当加入MXene后,其复合材料的THR几乎不变,这是因为MXene的单一阻燃能力不如MF@MXene的阻燃能力,无法抑制总热量的释放。图7c和图7d展现了加入MXene和MF@MXene后复合材料燃烧的SRR和TSR,明显可以看出, MF@MXene的加入显著降低了复合材料的SRR和TSR,证实MF@MXene可以发挥抑制烟雾释放的作用。与MXene相比,MF@MXene除了包含碳和钛元素外,还多了氮元素,当复合材料燃烧时,一方面氮元素会形成氮气等不燃气体,发挥气相阻燃的作用;另一方面,钛元素和碳元素生成致密的炭渣,抑制热量和烟雾的释放,发挥凝聚相阻燃作用,最终降低了热量和烟雾释放量^[17-20]。锥形量热的具体测试数据见表1。

表1 EP树脂及其复合材料的锥形量热测试数据

Tab. 1 Cone calorimeter data of EP and its composites

Sample	PHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	PSRR/ (m ² ·s ⁻¹)	TSR/m ²
E51	1 450.3	82.6	0.31	15.1
E51/2.0%MF@MXene	1 139.6	82.3	0.28	15.0
E51/2.0%MXene	913.8	74.1	0.23	14.5

由表1可知,E51树脂燃烧后PHRR达1 450.3 kW/m²,随着MXene(2.0%)和MF@MXene(2.0%)的加入,EP复合材料的PHRR分别下降至1 139.6 kW/m²和913.8 kW/m²,与E51树脂相比,下降率分别为21.42%和36.99%。除了PHRR下降明显外,THR也不例外。E51树脂燃烧过程的THR为82.6 MJ/m²,当加入2.0%MF@MXene后,其复合材料的THR下降至74.1 MJ/m²,相比于E51下降了10.31%,而E51/2.0%MXene的THR仅下降至82.3 MJ/m²,变化很小,这是因为MXene在EP中的团聚现象减少了阻燃剂与材料的接触面积,进而降低了其抑制热量释放的能力。由表1还可见MXene和MF@MXene的抑烟数据,可以看出,随着MXene(2.0%)和MF@MXene(2.0%)的加入,E51复合材料的烟雾释放速率峰值(PSRR)和TSR均有所下降。与THR结果一致,由于MXene在EP中的团聚作用,无法最大限度地发挥其抑烟作用,试样E51/2.0%MXene的PSRR和TSR下降幅度有限,变化较小。而对于

E51/2.0%MF@MXene,其PSRR和TSR分别从E51的 $0.31 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 15.1 m^2 下降至 $0.23 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 14.5 m^2 ,下降率分别为25.81%和3.97%。结合图7和表1可知,MF@MXene通过改善MXene在EP树脂中的分散性,进而发挥其阻燃和抑烟的能力,可以显著提升EP复合材料的火灾安全性。

为进一步测试EP及其复合材料的阻燃性,采用LOI进行表征,结果如图8所示。

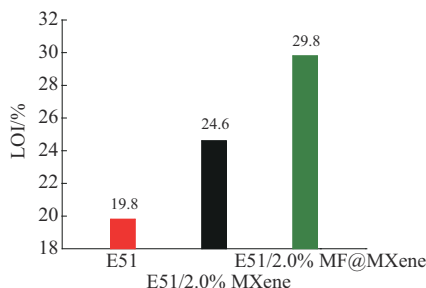


图8 EP及其复合材料的LOI

Fig. 8 LOI of EP and its composites

由图8可以看出,纯E51的LOI值非常低,仅为19.8%,当加入2.0%的MXene和MF@MXene后,其纳米复合材料的LOI值分别提高了24.24%和50.51%。MXene自身含有Ti元素,具备一定的阻燃性,但是由于易团聚,影响了复合材料LOI值的提高,而MF修饰MXene可以显著提高其在E51基体中的分散性,最大限度地发挥MXene的阻燃作用,进而提高了E51/2.0%MF@MXene材料的LOI值。

2.7 炭层的阻燃机理研究

炭层是聚合物燃烧后的炭渣,通过研究炭层的形貌,可以探讨阻燃剂的阻燃机理。为进一步分析MF@MXene在EP树脂中的阻燃机理,使用SEM分析了残炭的形貌,结果如图9所示。

由图9可知,加入MXene和MF@MXene后炭层的形貌更加致密紧凑。相比之下,E51燃烧后呈现出大量的孔洞(图9a),这是聚合物燃烧时,可燃气体穿透所致。当加入MXene后,孔洞量逐渐减少,炭层开始变得致密(图9b),特别是随着MF@MXene的加入后,炭层的表面几乎没有孔洞,展现出饱满致密的表面(图9c)。由此推断,MF@MXene对EP树脂的阻燃机理包括气相阻燃和凝聚相阻燃。一方面MF中的氮元素燃烧后在火焰上层形成不燃气体,稀释可燃物浓度,降低热量释放速率,使体系温度下降;另一方面,MXene中的钛元素和碳元素燃烧生成致密的炭层,隔绝热量和烟雾的释放,进而

抑制EP树脂的进一步燃烧^[21-22]。

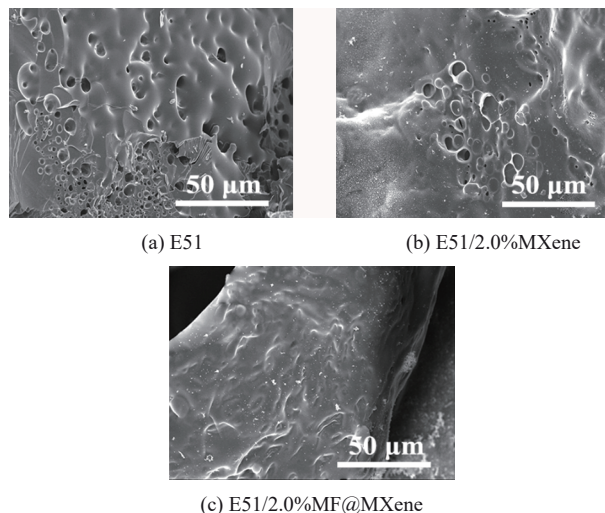


图9 EP及其复合材料的炭层SEM图

Fig. 9 SEM image of charring layer of EP and its composites

3 结论

利用三聚氰胺-甲醛预聚体(MF)原位功能化MXene制备高效阻燃剂(MF@MXene),不仅可以显著改善MXene在EP树脂中的分散性,增加材料的力学性能,还可以引入新的阻燃元素,显著提升了EP树脂的阻燃性。锥形量热测试结果表明,与单独使用MXene相比,MF@MXene具有更好的阻燃性能,当添加量仅为2.0%,EP复合材料的PHRR,THR,PSPR和TSP均降低,显示出优异的阻燃和抑制烟雾释放能力。结合炭层的分析,可以推断出MF@MXene在EP树脂中发挥气相阻燃和凝聚相阻燃的双重阻燃机理。随着二维材料的异军突起,未来会有更多的二维材料应用于聚合物阻燃领域,开发和研究添加量低、阻燃效率高、聚合物相容性好和环境无污染的高性能阻燃剂将是材料科学和阻燃行业的共同任务。

参考文献

- [1] 刘佩东,胡晓丹,宋诗慧,等. 聚合物基电子封装材料的研究进展[J]. 工程塑料应用,2022,50(7):160-167.
LIU Peidong, HU Xiaodan, SONG Shihui, et al. Research progress of polymer-based electronic packaging materials[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):160-167.
- [2] 吉静茹,许智鹏,强军锋,等. 有机硅改性环氧树脂薄膜封装材料的制备及性能研究[J]. 材料导报,2022,36(11):240-248.
JI Jingru, XU Zhipeng, QIANG Junfeng, et al. Preparation and properties of silicone-modified epoxy film packaging materials[J]. Materials Report, 2022, 36(11):240-248.
- [3] 戴超. 电力电子器件封装用环氧树脂/氮化铝复合材料电-热综合性能提升研究[D]. 杭州:浙江大学,2022.
DAI Chao. Improvement of electrical-thermal properties of epoxy

- aluminum nitride composites for power electronic device packaging [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [4] 何相磊. LED封装用有机无机复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- HE Xianglei. Preparation and properties of organic-inorganic composites for LED packaging[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [5] 宁廷州, 张敬芝, 付玲. 阻燃高分子材料在电气封装领域的研究进展[J]. 塑料工业, 2019, 47(10):1-6.
- NING Tingzhou, ZHANG Jingzhi, FU Ling. Research advances of flame retardant polymer materials in the field of electrical packaging[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(10):1-6.
- [6] 曾玉琴. 石墨烯/环氧电子封装复合材料的导热性能研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2021.
- ZENG Yuqin. Study on thermal conductivity of graphene/epoxy composites for electronic packaging[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2021.
- [7] 何亭融, 曲绍宁, 尹训茜. 电子封装用环氧树脂/氮化硼导热复合材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(7):12-17.
- HE Tingrong, QU Shaoning, YI Xunxi. Progress in epoxy boron nitride thermal conductive composites for electronic packaging[J]. Insulating Materials, 2020, 53(7):12-17.
- [8] QU Z C, XU C A, LI X B, et al. Facile preparation of BP-MoS₂/GO composite films with excellent flame retardancy and ultrasensitive response for smart fire alarm[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426. DOI:10.1016/J. CEJ.2021.130717.
- [9] 宁廷州, 付玲, 张敬芝. 电器封装用高效导热/阻燃环氧复合材料的制备[J]. 包装工程, 2020, 41(3):156-163.
- NING Tingzhou, FU Ling, ZHANG Jingzhi. Preparation of epoxy composite material with highly efficient thermal conductivity/flame retardancy for electrical packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(3):156-163.
- [10] LUO Y, XIE Y H, JIANG H, et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on MXene with high thermostability and thermal conductivity for thermal energy storage [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 420. DOI: 10.1016/J. CEJ.2021.130466.
- [11] JIAO E X, WU K, LIU Y C, et al. Ultrarobust MXene-based laminated paper with excellent thermal conductivity and flame retardancy[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 146. DOI:10.1016/J. COMPOSITESA.2021.106290.
- [12] LIU H B, HUANG Z Y, CHEN T, et al. Construction of 3D MXene/Silver nanowires aerogels reinforced polymer composites for extraordinary electromagnetic interference shielding and thermal conductivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427. DOI:10.1016/J. CEJ.2021.131540.
- [13] 屈贞财. 基于功能化磷烯的阻燃复合材料制备及成炭机理研究 [D]. 北京:中国科学院大学, 2021.
- QU Zhencai. Preparation and charring mechanism of flame retardant composites based on functionalized phosphorene[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2021.
- [14] HUO S Q, YANG S, WANG J, et al. A liquid phosphorus-containing imidazole derivative as flame-retardant curing agent for epoxy resin with enhanced thermal latency, mechanical, and flame-retardant performances[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121984.
- [15] YANG S, HUO S Q, WANG J, et al. A highly fire-safe and smoke-suppressive single-component epoxy resin with switchable curing temperature and rapid curing rate[J]. Composites Part B, 2021, 207. DOI:10.1016/J. COMPOSITESB.2020.108601.
- [16] GUO W W, WANG X, CHANDRA S R, et al. Cardanol derived benzoxazine in combination with boron-doped graphene towards simultaneously improved toughening and flame retardant epoxy composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 116:13-23.
- [17] LIU N, WANG H, XU B S, et al. Cross-linkable phosphorus/nitrogen-containing aromatic ethylenediamine endowing epoxy resin with excellent flame retardancy and mechanical properties [J]. Composites: Part A, 2022, 162. DOI:10.1016/J. COMPOSITES-A.2022.107145.
- [18] ZOU J H, DUAN H J, CHEN Y S, et al. A P/N/S-containing high-efficiency flame retardant endowing epoxy resin with excellent flame retardance, mechanical properties and heat resistance[J]. Composites Part B, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108228.
- [19] CHEN Z W, GUO Y, CHU Y P, et al. Solvent-free and electron transfer-induced phosphorus and nitrogen-containing heterostructures for multifunctional epoxy resin[J]. Composites Part B, 2022, 240. DOI:10.1016/J. COMPOSITESB.2022.109999.
- [20] FADIME K O, MUSTAF E U, ALI S K. Cleaner production of flame-retardant-glass reinforced epoxy resin composite for aviation and reducing smoke toxicity[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.124065.
- [21] REN J Y, PIAO J X, WANG Y F, et al. Effect of functionalized oyster shell powder with ammonium polyphosphate on fire safety performance of epoxy resin[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172. DOI:10.1016/J. PORGCOAT.2022.107054.
- [22] QU Z C, WU K, JIAO E X, et al. Surface functionalization of few-layer black phosphorene and its flame retardancy in epoxy resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122991.