

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.028

环氧树脂阻燃剂研究新进展

陈明奇¹, 张兆峰², 李仙会²

(1. 上海第二工业大学, 能源与材料学院, 上海 201209; 2. 上海材料研究所有限公司, 上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 200437)

摘要: 回顾了近5年来国内外环氧树脂阻燃剂方面研究的最新进展, 重点论述了金属阻燃剂、9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物阻燃剂、多面体低聚硅倍半氧烷阻燃剂、生物基阻燃剂等环氧树脂中的阻燃性能与作用机理, 同时也介绍了以上各阻燃剂对环氧树脂协同阻燃效果和机理。力学性能的平衡与改善是当前阻燃改性存在的热点, 综述了环氧树脂通过改性提高阻燃性能并改善力学性能的研究现状, 指出提升阻燃效率并提高阻燃剂在材料中的分散性, 是改善环氧树脂力学性能的基础。最后对环氧树脂阻燃剂的不足之处与未来研究趋势进行展望。

关键词: 环氧树脂; 协同阻燃剂; 阻燃机理; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0181-06

New research progress in flame retardant of epoxy resin

CHEN Mingqi¹, ZHANG Zhao Feng², LI Xianhui²

(1. School of Energy and Materials, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials Co., Ltd., Shanghai 200437, China)

Abstract : The most recent advancements in epoxy resin flame retardant research domestically and internationally over the previous five years were discussed, with a special focus on the characteristics and mechanisms of flame retardant for metal, 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, polyhedral oligomeric silsesquioxane, biobased and other synergistic flame retardants in epoxy resin. The synergistic effects and mechanisms of the foregoing flame retardants in epoxy resins were further covered. Balance and improvement of mechanical properties are the hotspots of flame retardant modification at present. The current state of study on epoxy resin's ability to modify its mechanical and flame-retardant properties was outlined. It was pointed out that improving the material's ability to disperse flame-retardant and advancing flame-retardant efficiency served as the basis for improving epoxy resin's mechanical properties. Lastly, a summary of the flaws in epoxy resin flame retardancy and the directions for future research was summarized.

Keywords : epoxy resin ; synergistic flame retardant ; flame retardant mechanism ; flame retardant property ; mechanical property

环氧树脂(EP)具有硬度高、耐磨性好以及吸水性低的优点, 因此被广泛应用于表面涂层、泡沫、复合材料及黏合剂等行业^[1]。然而, EP热分解速率较高, 遇火可释放大热量, 无法达到工业安全标准中阻燃性要求, 即垂直燃烧阻燃等级(UL 94)应达到V-0级。

提高EP的阻燃性能, 通常有两种方法: 一是添加含有磷、硅、氮等阻燃元素的阻燃剂; 二是引入热稳定性高的结构, 如芳杂环、异氰尿酸酯、酚醛等。在实际使用中常采用添加阻燃剂的方法来提高EP阻燃性。但是加入大量阻燃剂会使EP体系力学性能大幅下降而不符合使用要求。笔者综合

力学性能和阻燃性能两方面, 综述了EP阻燃剂近5年的研究新进展。

1 金属阻燃剂

金属类阻燃剂由于低毒性、低腐蚀性和低热释放率受到了广泛关注。近年研究中次磷酸铝(AIPbu)、有机金属框架(MOF)表现出优异的阻燃性能, 对EP力学性能影响较小, 经过微胶囊化、协同作用后有一定的增韧作用。

1.1 AIPbu阻燃剂

AIPbu在EP中具有较好的阻燃效果。Laoutid等^[2]在EP中添加15% AIPbu制备EP涂层, 涂敷于聚乳酸表面, 其热释

通信作者: 李仙会, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 主要从事多孔性材料的研究

收稿日期: 2023-11-08

引用格式: 陈明奇, 张兆峰, 李仙会. 环氧树脂阻燃剂研究新进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 181-186.

CHEN Mingqi, ZHANG Zhao Feng, LI Xianhui. New research progress in flame retardant of epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 181-186.

放率峰值(pHRR)下降25.5%。但Laoutid等并未进行垂直燃烧性能的测试。Tikhani等^[3]向EP中加入纳米AlPbu,磷质量分数为0.1%时,得益于高交联密度与强的分子间相互作用力,使得玻璃化转变温度(T_g)从纯EP的73.2℃上升到了79.5℃,并形成了稳定的炭层,从而使EP的阻燃性能得到了增强。但当EP基体中的磷质量分数超过0.5%时,阻燃性能反而下降。这是由于高负载的AlPbu限制EP分子链的流动性,EP开环反应的时间延长,通过EP网络裂解释放挥发性化合物和自由基变得更加困难,从而阻碍了其在聚合物基体中的扩散所导致的。

Xiang等^[4]对AlPbu进行改性,制备了二异丁基AlPbu并作为阻燃剂加入EP泡沫中,结果表明二异丁基AlPbu质量分数为15%时,pHRR下降21%,极限氧指数(LOI)值为29%,UL 94测试阻燃等级达到V-0级。Chen^[5]和Li^[6]等研究了添加AlPbu后EP的力学性能,研究表明,相较于纯EP,添加AlPbu后EP的弯曲强度与拉伸强度下降超过20%。SEM显示EP基体与AlPbu颗粒之间存在明显的界面和裂纹。为了解决该问题,采用微胶囊化法,通过原位聚合制备了有机-无机双壳AlPbu(MSiAHP),加入质量分数10%MSiAHP后,扫描电子显微镜(SEM)图像表明MSiAHP与EP基体间无明显边界,证明MSiAHP颗粒与EP基体界面相容性良好。所合成的EP弯曲强度有所改善,拉伸强度下降幅度小于10%,维持了较好的力学性能。但是阻燃等级从V-0级下降到V-1级。提高MSiAHP含量后EP阻燃性能逐步提升,加入质量分数30%MSiAHP后,EP的LOI值达到27.3%,阻燃等级达到V-0级,符合工业需求。

1.2 MOF 阻燃剂

MOF具有化学成分可调、比表面积大、密度低、相互作用强的特点,展现出优异的阻燃和力学性能。典型的MOF包括以咪唑酸盐为配体的ZIF型和以苯二甲酸为配体的UiO, MIL型^[7]。目前EP阻燃中运用的MOF以ZIF型为主,基体广泛使用Fe, Ni, Mo, Co等元素。MOF体系负载磷和氮及芳香衍生物,具有较好的阻燃效果。机理研究表明,MOF含磷组分促进覆盖在聚合物表面的金属氧化物形成保护炭层,含氮组分可以释放更多的难燃性及不燃性气体如NH₃等并吸收烟雾,具有双重阻燃效应。满婷莉等^[8]将焦磷酸哌嗪(PPAP)与Ni-MOF以质量比99:1混合,总质量分数为5%时,LOI值为29.3%并且阻燃等级达到了V-0级。Nabipour等^[9]制备了一种新型的外加三聚氰胺的钴基MOF材料(IR-MOF-3-Mel)。在IR-MOF-3-Mel质量分数为2.0%时,EP复合材料阻燃等级达到了V-0级,pHRR和总热释放量(THR)分别降低了74.0%和71.4%。另外,Unnikrishnan等^[10]利用二苯基氯化磷对MOF进行有机磷功能化处理,制备含磷MOF(P-MOF)。与纯EP相比,在EP中添加质量分数1%的P-MOF可使材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高13.8%和28.8%,从而显著改善了材料的力学性能。除此之外,P-MOF复合材料的烟气性能也得到了明显改善,pHRR和烟生成速率

(SPR)分别降低了30%和42%,烟气量明显减少。

MOF一个令人鼓舞的优点是在赋予EP阻燃性的同时,可保持甚至改善EP的力学性能。研究表明MOF通过“架桥”与“裂纹钉扎”机制发挥增韧作用^[11]。Li等^[12]合成了一种硼离子液体改性、氧化石墨烯负载的Mo-MOF杂化材料,将其加入EP后,复合材料的力学性能与纯EP接近,断裂伸长率略有提高。SEM图像显示硼离子液体在基体中分散均匀,接触界面模糊,已完全嵌入基体中。Xu等^[13]制备了吸附硼酸根离子的Co-ZIF,与石墨烯共混添加到EP中,与纯EP相比,复合材料发热量和发烟量明显降低。其中,添加质量分数2%Co-ZIF的EP复合材料pHRR,THR和烟密度最大值分别降低了65.1%,41.1%和66.0%。Li等^[14]合成了一种以ZIF-8为核、掺杂Co²⁺的硼酸酯聚合物为壳的核壳阻燃剂,加入质量分数7%的阻燃剂后,EP阻燃等级达到V-0级,弯曲弹性模量和弯曲强度较纯EP相比有所提高。Lv等^[15]通过缩聚法将聚磷苯(PZN)的核壳结构成功包覆到ZIF-8纳米粒子上,合成了一种核壳阻燃剂ZIF-8PZN。在EP中加入质量分数3%的ZIF-8PZN和质量分数18%的聚磷酸铵(APP)后,pHRR,THR分别降低了80.8%和46.3%。PZN,APP协同作用强化致密炭层的形成,从而提高EP的阻燃性能。该实验中纯EP的弯曲强度和弯曲弹性模量分别为43.4 MPa和2 597.3 MPa,添加质量分数3%的ZIF-8PZN后,分别提高到77.9 MPa和4 183 MPa,EP复合材料的力学性能得到了显著改善。

2 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)阻燃剂

EP无卤阻燃剂中,磷系阻燃剂降解时点火率低,且有良好的防止复燃能力。EP磷系阻燃剂包括包覆红磷、六氯环三聚磷腈(HCCTP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)及DOPO类等^[16]。磷系阻燃剂中磷元素上含有多个取代基的环状化合物可被诸多不同的亲核基团取代,因此使用更为灵活,更能适应多种阻燃应用情况^[17]。

DOPO类阻燃剂是一种优秀的阻燃剂,在EP应用颇多。DOPO类阻燃剂在燃烧的凝聚相和气相均表现出高效的阻燃性能。在气相中,DOPO类阻燃剂生成的PO·自由基可淬灭燃烧自由基,从而减少甚至阻止燃烧反应。在凝结相中,磷被氧化形成磷酸,将聚合物基体脱水成炭层,抑制热传递和可燃挥发物的释放^[18]。向EP中添加质量分数4%的DOPO时,阻燃等级达到V-1级,DOPO质量分数达到10%后阻燃等级即可达到V-0级,但添加DOPO使得EP的力学性能下降,这主要是DOPO在EP中分散性不佳所导致的^[19]。

为了解决DOPO在EP体系中的分散性差的问题,需对DOPO进行改性。Jin等^[19]通过对苯二胺、肉桂醛改性DOPO合成DOPO衍生物阻燃剂(DCAD),质量分数4%DCAD填充EP的LOI值为35.6%,阻燃等级达到V-0级。改性后的DOPO衍生物更容易生成具有阻燃效果的自由基或释放惰性气体。自由基通过淬灭燃烧过程中产生的OH·及H·自由基终结燃烧的链式反应,有效抑制了火焰传播。杨金等^[20]将

对苯乙基桥链 DOPO (DIDPO)、膨胀石墨(EG)复配后引入 EP 泡沫。当 DIDPO 与 EG 质量比为 1:3 时,EP 泡沫阻燃体系阻燃性能最佳,LOI 提高至 30.8%,阻燃等级达 V-0 级,并具有一定的抑烟效果。DIDPO 与 EG 受热分解所生成的惰性气体在化学发泡 EP 泡沫中的稀释作用尤为有效,该类 EP 泡沫经过发泡后孔隙中富含氢气,经稀释后 EP 泡沫阻燃性能大幅提升。

3 多面体低聚硅倍半氧烷(POSS)阻燃剂

POSS 是硅系阻燃剂的重要组成部分。POSS 具有类似二氧化硅的纳米笼结构,可负载 DOPO, Na, Li, Co, Fe 等阻燃基团与元素,具有高热稳定性、高 T_g 、高弹性模量、良好的自修复性能以及纳米级的优异本征导电性^[21-22]。

3.1 金属基 POSS

POSS 基团与金属元素配位表现出优异的抑烟效果。Ye 等^[23-24]分别以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、异丁基三乙氧基硅烷(IBTES)为基体,通过调节乙醇溶液浓度,经水解缩合反应制备了 Na-POSS 与 Li-POSS。力学性能上,EP/Na-POSS (Na-MOSS 质量分数为 2%)复合材料的弯曲强度从 EP 的 81.8 MPa 提高到 83.7 Pa,弯曲弹性模量从 2 643.9 MPa 提高到 3 140.8 MPa。加入 Li-POSS 阻燃剂的 EP 弯曲强度与弯曲弹性模量也有相似的结果。Zhang^[25]将 Co, Fe 元素引入 POSS, EP 复合材料的力学性能与阻燃性能均有提升。金属基-POSS 结构中过渡金属和硅氧的元素组成通过元素催化和表面富集作用提高了阻燃性能。

3.2 环氧化改性 POSS

通过环氧化反应可使 POSS 带有环氧基团。将其加入 EP 体系后,环氧化 POSS 的环氧基团参与固化反应,可提高 POSS 在 EP 基体中的分散性,从而改善 EP 的力学性能^[26-27]。Li 等^[28]合成了带有环氧基团的 POSS 衍生物 EOVS。当焦磷酸哌嗪(PAPP)和 EOVS 的质量分数分别为 9% 和 1% 时,EP/PAPP/EOVS 复合材料 LOI 值为 32.4%,阻燃等级达到 V-0 级。与纯 EP 相比,含 EOVS 复合材料断裂伸长率从 $(6.1 \pm 1.1)\%$ 上升至 $(7.7 \pm 1.1)\%$,拉伸强度从 (47.2 ± 1.4) MPa 上升到 (58.2 ± 1.7) MPa,无缺口冲击强度从 (9.4 ± 1.1) kJ/m² 上升到 (11.3 ± 1.3) kJ/m²。环氧基 POSS 若与乙烯基、苯基反应,对力学性能、阻燃性能有很大的影响。Zhang 等^[29]将质量分数 10% 的含乙烯基和环氧基的 EV-POSS 添加到 EP 中,发现复合材料的 pHRR 和总产烟量(TSP)分别下降了 50.7% 和 36.7%,最大的烟密度也下降了 44.8%。SEM 表明 EV-POSS 的环氧基团显著改善了其与 EP 复合材料的相容性。此外,当 EV-POSS 质量分数为 2% 和 6% 时,弯曲强度的数值分别高达 (99.32 ± 5.1) MPa 和 (96.02 ± 4.1) MPa,远远超过纯 EP 的弯曲强度。这可归因于附着在 POSS 上的环氧基团将聚合物主链连接起来,建立了更高密度的交联网络。乙烯基在高温下的自聚合反应也是提高弯曲强度的因素之一。当 EV-POSS 添加量不断增加时,过剩的 EV-POSS 颗粒会对 EP 力学性能产生影响, EV-POSS 质量分数为 10% 的 EP 弯曲强度

为 (80.51 ± 7.3) MPa,与纯 EP 相当。Zhou 等^[30]将含有环氧基和苯基的规则笼型 POSS (EPHPOSS)添加到 EP 中,发现含有质量分数 10% EPHPOSS 的 EP 材料的 LOI 值为 27.8%, pHRR, THR 和 TSP 较纯 EP 下降 38.8%, 30.6% 与 18.32%, 烟雾量大量降低。然而,该材料未通过 UL 94 测试。力学性能上,弯曲强度、弯曲弹性模量从纯 EP 的 78.6 MPa, 692 MPa 提高至 91.4 MPa 与 743 MPa,提升效果较为显著。

3.3 碳纳米管(CNTs)改性 POSS

CNTs 上的羟基基团与 POSS 阻燃剂上氧原子之间的基于氢键的结合,可改善 EP 的耐热性能与力学性能。Guadagno 等^[31-32]提出了一种新型多功能 CNTs/缩水甘油基多面体低聚硅倍半氧烷(GPOSS)阻燃 EP 配方, GPOSS 具有缩水甘油基结构,与 EP 相容性好,因此使得 EP-GPOSS 的 LOI 明显增加。在 EP 中加入质量分数 0.5% 的 CNTs 和 5% 的 GPOSS 复合物后, LOI 值为 29%, pHRR 值为 506 kW/m², 点火时间上升至 54 s, 提高了 35%。EP-GPOSS-CNT 复合材料储能模量提高 700 MPa, 力学性能较好。

Nguyen 等^[33]将 POSS 与硅氧烷化的多壁 CNTs (MWCNTs)通过共聚反应制得 MWCNTs-L-POSS。与 MWCNTs 相比, MWCNTs-L-POSS 在 EP 中的分散度更高,化学亲和力更强。添加质量分数 0.4% 的 MWCNTs-L-POSS 便可显著提高 EP 的阻燃性,并使其 PHRR, THR 及总烟释放量(TSR)分别降低 74.2%, 44.8% 与 11.8%。分析表明 MWCNTs-L-POSS 的存在使 EP 在燃烧后产生更多的残炭,阻隔效应大大增强。与添加 MWCNTs-POSS 的 EP 相比,添加 MWCNTs-L-POSS 的复合材料的弯曲强度由 88.5 MPa 提升至 103.8 MPa,增幅达到 17.2%。

4 生物基阻燃剂

常用 EP 生物基阻燃剂包括木质素、植酸(PA)、壳聚糖(CS)、香草醛、丁香酚等^[34]。依据膨胀型阻燃机理,此类碳基生物材料可用作优秀碳源或碳源。Huang 等^[35]通过 PA 与哌嗪在乙醇中的反应,可行地合成了一种生物基含氮磷阻燃剂植酸哌嗪(PIPT)。含有质量分数 15% PIPT 的 EP 复合材料阻燃等级达到 UL 94 V-0 级, LOI 达到 35.5%。pHRR 和 TSP 分别比纯 EP 减少了 51.4% 和 44.9%。利用生物基阻燃剂用作碳源时,因其独特获取来源具有成本低、环境友好等优点,因而受到研究者的关注。在生物基阻燃剂研究中,木质素、CS、香草醛、丁香酚基阻燃剂在改善 EP 力学性能方面有新进展。

4.1 木质素阻燃剂

木质素是一种含有丰富的芳环结构、脂肪基和羟基的三维网状结构高分子。木质素与氮磷阻燃剂复配或掺入金属铜、硅后阻燃效果协同明显,减少了阻燃剂的使用量^[36]。

尚欣宇等^[37]将木质素与 PPAP 按质量比 1:1 复配,阻燃后 EP 的 pHRR 和 TSP 分别降低了 60.11% 和 22.25%。残炭分析表明残炭层表面变得均匀且致密,证明木质素和 PPAP 复合膨胀型阻燃剂具有良好的阻燃效果,但 EP 阻燃材料的

弯曲强度与冲击强度均有下降,影响了该类阻燃剂的工业应用。

添加支化分子与EP分子缠结可有效抑制分子链运动,EP力学性能得到改进。Liu等^[38]将木质素与三聚氰胺和氨基三甲基磷酸组装在一起,构建了一种新型阻燃剂(LMA)。由于LMA中富含羟基,促进EP-LMA的固化过程,增加了EP的交联密度,因而LMA与EP的界面强度极佳。加入质量分数为7%的LMA时,EP-LMA体系的拉伸强度、冲击强度和拉伸弹性模量均获得显著改善。拉伸强度和拉伸弹性模量分别达到47.21 MPa与2 312 MPa,分别提高了17.9%和25.7%。

4.2 香草醛阻燃剂

香草醛是一种由木质素降解得到的无毒、可再生产物,同时具有羟基和醛基官能团,具有极强的结构可调控性,在平衡力学性能和阻燃性能上效果较好。Sun等^[39]以香草醛为起始原料,合成了一种基于2-氨基嘧啶的生物基阻燃剂(VAD),质量分数为12.5%的VAD可使EP阻燃等级达到V-0级,其LOI值增加到32.3%。拉伸强度、弯曲强度分别比原始EP高6.5%,14.9%,达到93.8 MPa和132.9 MPa。Gnanasekar等^[40]采用香兰素、1,6-己二胺和环氧氯丙烷制备出一种含有刚性希夫碱与柔性烷烃链段的香兰素基EP(VH-HDA-EP),其LOI值高达38.5%,并成功通过UL 94 V-0等级测试。THR, TSR和pHRR分别降低了45.1%,73.4%及36.2%。残炭分析结果显示,VH-HDA-EP中的香兰素中刚性希夫碱与柔性烷烃链段的协同作用有助于形成连续致密的残炭层。

向含有香兰素的EP中添加纤维素、石墨烯等增韧物质可以进一步提高EP的力学性能。Adil等^[41]利用压缩工艺将高强度纤维素长丝(CLF)与香兰素衍生EP(VDE)相结合,使阻燃等级达到V-0级,在具有优异的防火能力的同时,相较于纯的VDE树脂,复合材料的弯曲强度及弯曲弹性模量分别提高了100.9%和346%,达到了阻燃性能与力学性能同时提高的效果。Gnanasekar等^[42]采用二苄基*N,N'*-二乙基磷酰胺(DDP)合成了含磷和氮的非共价官能化氧化石墨烯(FGO),将其分散在香兰素基EP中,含有质量分数9% FGO的香兰素EP的LOI值为29.1%,通过了UL 94 V-0等级测试,阻燃性能显著提高。

4.3 CS阻燃剂

CS是含氮量丰富的多糖,具有抗菌、可再生、价格低廉的特点。CS羟基含量与碳链结构可以促进燃烧中炭层的形成,是一种有效的增碳剂。另外,其在热降解过程中具备释放惰性气体的能力,被视作是一种单组分膨胀型阻燃剂。在EP中CS的应用在近几年的文献中开始逐步出现,一般通过对CS改性处理或者搭配金属阻燃剂共同使用。Kong等^[43]使用磷酸化CS(PCTS)修饰蒙脱石插层铁化合物(Fe-OMt),结果表明,与未磷酸化的CS相比,添加质量分数3%的PCTS-Fe-OMt可使EP的pHRR和TSP分别下降21.5%和17.1%。

4.4 丁香酚阻燃剂

丁香酚可以和常见的磷系、硅系阻燃剂产生协同的作用。磷硅元素协同促进了稳定炭层的形成,有效提高了阻燃性能,所需的阻燃剂含量有所下降。

Liu等^[44]合成了一种新型丁香酚基磷腈型环氧单体(EHEP),EHEP-EP体系具有更高的拉伸强度,从纯EP的56.7 MPa增加到64.2 MPa。Li等^[45]将丁香酚与DOPO进行加成反应得到产物ED。在EP中加入质量分数7% ED后,LOI为31.3%,阻燃等级达到V-0级,30℃储能模量达到2 877 MPa,与纯EP相比,力学性能和阻燃性能得到了显著改进。ED可进一步与二氯二苯基硅烷产生醚化反应合成阻燃剂DPSi-ED,添加质量分数5%的DPSi-ED后,LOI为33.3%,阻燃等级达到V-0级,30℃储能模量达到2 669 MPa。以磷硅协同为例,Chen等^[46]合成了一种含磷和硅基团的丁香酚基阻燃剂(EGN-Si/P),在EP体系中加入质量分数0.5%的EGN-Si/P后LOI值为29.2%,通过UL 94 V-0等级测试,其拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度较纯EP均有较大提升。

5 协同阻燃剂

目前针对添加金属类阻燃剂、DOPO和POSS及生物基阻燃剂后,EP的阻燃及力学性能已有了深入的探讨和研究。这些阻燃剂单独使用往往无法充分发挥其最大的阻燃效果,因此研究人员采用同时加入几类阻燃剂的方式发挥协同阻燃作用以提高材料的阻燃性能。有效地发挥这些阻燃剂的协同作用,探索其独特的协同机制和作用,以使EP获得更优秀的阻燃性能和力学性能,已经成为了当前研究的热点。

5.1 POSS与MOF协同阻燃

金属与POSS配位所得的阻燃剂在EP中易团聚,导致阻燃效率不理想。采用金属MOF与POSS协同是一种解决团聚问题的方法。Han等^[47]将POSS负载在Co-MOF上,获得了POSS包裹在Co-MOF上的中空体(CoMOF-POSS)。中空结构的阻燃剂不仅在EP基体中表现出优异的分散性,而且暴露出更多的活性位点,从而催化炭层的形成。与单独负载Co-MOF的EP相比,CoMOF-POSS-EP的LOI值提高至27.5%,THR, pHRR和TSP分别减少了34.6%,16.6%和23.8%,二氧化碳生成量下降10%以上,而残炭量得到了提升。CoMOF-POSS-EP的储能模量与弯曲强度皆优于单独添加CoMOF或POSS的EP。在钴和硅的协同体系下,POSS形成的二氧化硅陶瓷层进一步强化了炭层,并且发挥了结构导向剂与蚀刻剂的效果,体现出POSS与MOF独特的协同效能。Hou等^[48]将Co元素进一步搭载于MOF后再与POSS杂化,添加该阻燃剂的EP烟雾释放减少,阻燃等级达到V-0级,在力学性能上,冲击强度、拉伸强度明显提高。这主要是由于Co-MOF多孔体系使填料能够均匀地分散在树脂基体中,限制了交联环氧网络的移动。

5.2 DOPO氮磷协同阻燃

含氮磷化合物在高温下可分解释放出非可燃性气体,当

DOPO加入时可促使炭层扩大并形成均匀的炭层,从而更有效地阻断热量传递,显著提升阻燃效果。Soni等^[49]将DOPO和8-羟基喹啉(QN)反应,并加入纳米黏土(NC)合成了一种含氮磷的单羟基阻燃剂DOPO-QN。EP/DOPO-QN (1.5% P)/NC的阻燃等级达到UL 94 V-0级,LOI值为26.5%。

DOPO阻燃EP力学性能研究表明刚性磷菲基团和苯环间的 π - π 相互作用是EP拉伸强度和拉伸弹性模量提高的关键。Liu等^[50]将DOPO与5,5-二烯丙基-2,2-对苯二酚反应制备出含有DOPO官能团的双羟基化合物DOBP,通过与缺电子官能团化合物的加成反应引入到EP中,所得的阻燃EP与纯EP相比,拉伸弹性模量显著提高。Ou等^[51]利用3,5-二氨基-1,2,4-三唑、对甲酰基苯甲酸和DOPO合成了一种高效磷菲基阻燃剂(FNP)。含有质量分数8% FNP的EP/8FNP的阻燃等级达到V-0级,LOI为31%。与纯EP相比,EP/8FNP的弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了20.3%和5.4%。Luo等^[52]使用(Z)-N'-羟基苯基甲脒氢溴酸盐合成了DOPO衍生物DZH,当DZH质量分数仅为5%时,EP/DZH的LOI值从EP基体的24.4%增加到35.3%,阻燃等级也达到了V-0级。拉伸强度和拉伸弹性模量分别从EP的79.5 MPa和1.26 GPa上升到91.0 MPa和1.76 GPa。

5.3 DOPO与POSS协同阻燃

POSS和DOPO在分子水平上的结合对EP的阻燃性能与力学性能都有积极而显著的影响。DOPO与POSS协同可以形成气体中间体,从而抑制完全燃烧生成CO₂,进而降低聚合物的可燃性。Xu等^[53]将POSS和DOPO通过化学方法引入到EP体系中,磷质量分数仅为0.25%时,阻燃等级可达到UL 94 V-0级,力学性能明显改善,拉伸强度提高14.5%。徐伟华等^[54]将苯基POSS与DOPO基有机磷阻燃剂复配,磷质量分数为0.25%时EP阻燃等级就能达到V-0级,pHRR和THR分别降低了66.6%和41.4%。Wang等^[55]则进一步使用八-N-苯氨基丙基-POSS及DOPO和多聚甲醛合成了Octa-DOPO-POSS,当Octa-DOPO-POSS质量分数为5%时,EP/Octa-DOPO-POSS复合材料的LOI值增至33.9%,UL 94阻燃等级达到V-0级,THR和pHRR显著降低。同时,弯曲弹性模量和断裂伸长率也有所提高。Zeng等^[56]合成了一种带有苯硼酸基团与DOPO单元的POSS衍生物,并将其应用于阻燃EP中。含有质量分数7% POSS-DOPO-苯硼酸的EP复合材料阻燃等级达到V-0级,LOI值提高到了28.6%。

POSS,DOPO与金属元素的三元协同作用是EP阻燃研究的新热点。Zeng等^[57]合成一种锆杂化多面体低聚硅倍半氧烷衍生物(Zr-POSS-bisDOPO),研究结果表明,当Zr-POSS-bisDOPO的质量分数为5%~7%时,EP/Zr-POSS-bisDOPO复合材料阻燃等级可达到V-0级。POSS纳米笼结构中的两个磷菲取代基团能产生含磷自由基并终止气相链反应。燃烧后固相中残留Si—O—Si,P—O等单元促进残炭的生成从而提高了阻燃性能。

5.4 DOPO与生物基阻燃剂协同阻燃

生物基阻燃剂中的一些磷酸化大分子如香草醛、CS等具有良好的成炭性和生物相容性,可作为DOPO的协同阻燃剂,提高EP的阻燃效果。DOPO与生物基阻燃剂的应用受到了广泛关注。

Lu等^[58]采用简便的一步法从香草醛、对甲苯磺酸和DOPO中合成了一种高效的含磷氮硫反应型阻燃剂(DOVNPT),当添加质量分数4%的DOVNPT时,EP的LOI值增至34.4%,阻燃等级达到了V-0级。与纯EP相比,经DOVNPT改性后EP的pHRR和THR分别降低了40.4%和24.8%,而力学性能与纯EP相当。

CS可以用作DOPO阻燃剂的成炭剂,能显著提高DOPO阻燃剂的阻燃效率。Zhou等^[59]将CS和DOPO的总质量分数限制在10%,当两者质量比为2:1时,得到的EP阻燃体系阻燃等级达到了V-0级,其LOI增加到32.5%,pHRR和TSP分别下降81.1%与51.7%。较单独加入质量分数10% DOPO的EP而言,CS和DOPO协同使用后,残炭呈现出更均匀、更紧密的结构,主要成分包括类石墨化合物和有机磷衍生物。在力学层面,CS与DOPO质量比为2:1时的EP抗折强度比EP提高38.4%。结果表明,DOPO和CS在提高EP的阻燃性和力学性能方面具有协同作用。

CS中所含的胺基和羟基可被取代,从而产生大量高效的CS阻燃衍生物。Zhou等^[60]合成了含硝基CS衍生物(CSN),当CSN和DOPO的总质量分数限制在5%时,固化后的EP阻燃等级达到V-0级,LOI达到34.0%。引入硝基后CS的阻燃性能提升,所需添加量较小。与纯EP相比,加入CSN和DOPO后的EP拉伸强度、弯曲强度变化较小。Wang等^[61]将DOPO与含苯基CS衍生物(CAS)共混,在EP中添加总质量分数8%阻燃剂的情况下,当CAS和DOPO质量分数分别为2.66%和5.34%时,EP的LOI值达到36.4%,阻燃等级达到V-0级。与CSN不同,CAS中的多羟基环和芳香环以及DOPO分解产生的含磷化合物可加速形成更均匀致密的焦炭层,从而实现热氧阻隔效应。在力学性能上,拉伸强度、弯曲强度与纯EP相比均提高了20%以上。与CSN相比,CAS中的羟基参与EP开环反应,形成的强相互作用大大提高了CAS与EP的相容性,减少了力学损耗。

6 结语

综上所述,近5年以来,EP阻燃及相关阻燃剂的研究均有较大的进展,阻燃剂的种类逐步增多,性能有了较大的提升,并且在阻燃性和其他综合性能的平衡上取得了一定的效果,为扩大EP的应用范围奠定了一定的基础。也可看到,单一阻燃剂对EP阻燃体系阻燃性能的改进较为有限,多种阻燃剂复配协同是实现EP高效阻燃的主要研究方向,而实现EP阻燃性与其力学性能的平衡甚至改善的机理较为复杂,过程较难把控,将是相关研究的研究重点。

参考文献

- [1] 黄伟江,等.工程塑料应用,2020,48(9):38-43.

- HUANG Weijiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48 (9):38–43.
- [2] LAOUTID F, et al. *Coatings*, 2023, 13(1). DOI: 10.3390/coatings13010140.
- [3] TIKHANI F, et al. *Polymers*, 2020, 12(3). DOI: 10.3390/polym12030644.
- [4] XIANG Yushu, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(5):1 645–1 656.
- [5] CHEN Zhiquan, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(37). DOI:10.1002/app.50950.
- [6] LI Yang, et al. *Polymer Composites*, 2021, 42(4):1 818–1 834.
- [7] PAN Yetang, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108265.
- [8] 满婷莉,等. *中国塑料*, 2023, 37(3):83–87.
MAN Tingli, et al. *China Plastics*, 2023, 37(3):83–87.
- [9] HAFEZEH N, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2021, 211: e108606. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.108606.
- [10] VISHNU U, et al. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(12): 13 027–13 040.
- [11] 张思思. 丙烯酸酯嵌段共聚物/PDA-MOF-5/环氧树脂复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 湖北大学, 2021.
ZHANG Sisi. Preparation and properties of acrylate block copolymer/PDA-MOF-5/epoxy resin composites[D]. Wuhan: Hubei University, 2021.
- [12] LI Jiahe, et al. *Applied Surface Science*, 2023, 611. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.155736.
- [13] XU Wenzong, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 138–151.
- [14] LI Weihang, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 198. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.109877.
- [15] LV Xinyao, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31 (5):997–1 006.
- [16] 范鹏辉,等. *应用化学*, 2023, 40(5):653–665.
FAN Penghui, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(5):653–665.
- [17] USRI S, et al. *Polymers*, 2021, 13(17). DOI: 10.3390/polym13172916.
- [18] VELENCOSO M M, et al. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2018, 57(33):10 450–10 467.
- [19] JIN Shanglin, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 172. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109063.
- [20] 杨金,等. *中国塑料*, 2022, 36(9):38–45.
YANG Jin, et al. *China Plastics*, 2022, 36(9):38–45.
- [21] 胡建坤,等. *高分子通报*, 2014, 190(10):52–61.
HU Jiankun, et al. *Polymer Bulletin*, 2014, 190(10):52–61.
- [22] MARIALUIGIA R, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2018, 140:44–56.
- [23] YE Xinming, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425. DOI:10.1016/j.cej.2021.130566.
- [24] YE Xinming, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2022, 229. DOI:10.1016/j.compositesb.2021.109483.
- [25] ZHANG W Y, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.123439.
- [26] ZHANG W Y, et al. *Reactive & Functional Polymers*, 2023, 190. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105645.
- [27] YANG F, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(7): 2 198–2 212.
- [28] LI S S, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2021, 223. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109115.
- [29] ZHANG Wenyuan, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(26). DOI:10.1002/app.52461.
- [30] ZHOU Hailian, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(36). DOI:10.1002/app.54378.
- [31] GUADAGNO L, et al. *Aerospace*, 2022, 9(4). DOI:10.3390/aerospace9040222.
- [32] GUADAGNO L, et al. *Polymers*, 2023, 15(10). DOI: 10.3390/polym15102297.
- [33] NGUYEN V H, et al. *Composite Interfaces*, 2021, 28(9):843–858.
- [34] 高明,等. *热固性树脂*, 2023, 38(2):38–42, 46.
GAO Ming, et al. *Thermosetting Resin*, 2023, 38(2):38–42, 46.
- [35] HUANG Z Y, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(11):4 282–4 295.
- [36] 贝钰,等. *生物质化学工程*, 2023, 57(2):71–78.
BEI Yu, et al. *Biomass Chemical Engineering*, 2023, 57(2):71–78.
- [37] 尚欣宇,等. *东北林业大学学报*, 2023, 51(6):140–145, 149.
SHANG Xinyu, et al. *Journal of Northeast Forestry University*, 2023, 51(6):140–145, 149.
- [38] LIU Y H, et al. *Composites Communications*, 2022, 35. DOI: 10.1016/j.coco.2022.101306.
- [39] SUN Y L, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34 (1):166–180.
- [40] GNANASEKAR P, et al. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(47):17 417–17 426.
- [41] ADIL S, et al. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.128411.
- [42] GNANASEKAR P, et al. *Composites Part B-Engineering*, 2021, 207. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108585.
- [43] KONG Q H, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(9):5 803–5 809.
- [44] LIU Jinghong, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390. DOI:10.1016/j.cej.2020.124620.
- [45] LI X H, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(39). DOI:10.1002/app.54474.
- [46] CHEN Z W, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140547.
- [47] HAN Zhengde, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474. DOI:10.1016/j.cej.2023.145682.