

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.11.003

腰果酚基阻燃剂制备及对环氧树脂的阻燃抑烟效果

叶张均¹, 张译夫¹, 艾钰媛¹, 熊佳敏¹, 向程^{1,2,3}

(1. 九江学院化工学院, 江西九江 332005; 2. 九江学院江西省生态化工工程技术研究中心, 江西九江 332005;

3. 九江学院九江市氢能工程技术研究中心, 江西九江 332005)

摘要: 为有效改善环氧树脂 (EP) 的阻燃性能, 首先以腰果酚、三聚氰氯、3-氯过氧苯甲酸、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物为原料通过脱氯化氢、环氧化、开环加成反应制得了含磷杂菲结构的改性腰果酚基阻燃剂。使用傅里叶变换红外光谱对合成的阻燃剂表征, 确定其化学结构。随后, 加入一定量的 4,4'-二氨基二苯基甲烷对 EP 进行固化。采用热重分析仪、锥形量热测试仪、极限氧指数 (LOI)、水平垂直燃烧、扫描电子显微镜 (SEM) 等手段测试了 EP 的阻燃性能。结果表明, 当加入质量分数为 5% 的阻燃剂时, EP 在 800°C 热重测试中的残炭率从 2.2% 提升至 19.8%。其 LOI 值从无添加时的 23.7% 提升到 32.8%。锥形量热仪测得燃烧过程中的热释放率峰值、总热释放量、烟雾释放率和总烟雾释放量分别下降了 34.9%, 25.1%, 22.2%, 32.3%。水平垂直燃烧试验证明加入阻燃剂后, EP 的阻燃等级从无等级提升至 V-0 级。利用 SEM 对燃烧后的残炭表层分析后发现, 阻燃剂的加入会使 EP 在燃烧过程中表面形成一层致密的炭层以阻止燃烧。以上测试充分说明合成的腰果酚基阻燃剂对 EP 有着优异的阻燃和抑烟效果。同时在电子万能试验机上的力学性能测试表明, 阻燃剂的加入对 EP 力学性能影响较小, 不影响其在多领域的使用。

关键词: 腰果酚; 环氧树脂; 阻燃剂; 阻燃性能; 抑烟性能**中图分类号:** TQ323.5, TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)11-0018-08

Preparation of cardanol-based flame retardant and its flame retardant and smoke suppression effect on epoxy resin

YE Zhangjun¹, ZHANG Yifu¹, AI Yuyuan¹, XIONG Jiamin¹, XIANG Cheng^{1,2,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China;

2. Jiangxi Province Engineering Research Center of Ecological Chemical Industry, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China;

3. Jiujiang Research Center of Hydrogen Energy Engineering and Technology, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract : In order to effectively improve the flame-retardant properties of epoxy resin (EP), a modified cardanol-based flame retardant containing phosphophenanthrene was prepared by dehydrochlorination, epoxidation and ring-opening addition reaction with cardanol, cyanuric chloride, 3-chloroperoxybenzoic acid and 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphenanthrin-10-oxide as raw materials. Fourier transform infrared spectroscopy was used to characterize the chemical structures of the synthesized flame retardants. Subsequently, a certain amount of 4,4'-diaminodiphenylmethane was added to cure the epoxy resin. The flame-retardant properties of the composites were tested by thermogravimetric analyzer, cone calorimetry tester, limiting oxygen index (LOI), horizontal and vertical combustion, and electronic scanning electron microscopy (SEM). The results show that when 5 wt% flame retardant is added, the carbon residue of epoxy resin in the thermogravimetric test at 800°C increases from 2.2% to 19.8%. The LOI value increases from 23.7% to 32.8%. The peak heat release rate, total heat release, peak smoke release rate and total smoke release decrease by 34.9%, 25.1%, 22.2%, 32.3%, respectively. Vertical combustion experiments have shown that the flammability rating of epoxy resin is increased from no to V-0 after the addition of flame retardant. SEM analysis of carbon residue after combustion shows that the addition of flame retardant could form a dense carbon layer on the surface of the epoxy resin during the combustion

基金项目: 江西省生态化工工程中心开放基金项目 (STKF2110)**通信作者:** 向程, 博士, 讲师, 研究方向为生物基功能材料的研发**收稿日期:** 2024-09-03**引用格式:** 叶张均, 张译夫, 艾钰媛, 等. 腰果酚基阻燃剂制备及对环氧树脂的阻燃抑烟效果[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(11): 18-25.

YE Zhangjun, ZHANG Yifu, AI Yuyuan, et al. Preparation of cardanol-based flame retardant and its flame retardant and smoke suppression effect on epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(11): 18-25.

process to prevent combustion. The above tests fully demonstrate that the synthetic cardanol-based flame retardant has excellent flame-retardant and smoke suppression effect on epoxy resin. At the same time, the mechanical properties test on the electronic universal testing machine shows that the addition of flame retardant has little effect on the mechanical properties of epoxy resin and does not affect its use in many fields.

Keywords : cardanol ; epoxy resin ; flame retardant ; flame retardant property ; smoke suppression property

环氧树脂(EP)是市面上使用量较多的几种热固性聚合物之一,以其卓越的工程性能而闻名,例如良好的力学性能、出色的耐化学性、出色的附着力和相对较低的固化收缩率^[1-3]。得益于上述性能,EP被广泛用作建筑材料、黏合剂、绝缘材料以及结构复合材料^[4-7]。然而,市面上主流使用的双酚A二缩水甘油醚型EP材料主要是由碳、氢元素组成,属于易燃材料,这极大限制了其在交通运输、建筑、电子器件等领域的应用。因此,对EP进行阻燃改性势在必行^[8-9]。

目前,EP的阻燃策略主要分为以下两种:添加型和反应型^[10]。添加型技术是将阻燃剂以物理混合的方式添加到EP体系中。目前,添加型阻燃剂主要包括卤素、金属氢氧化物、磷氮复合型阻燃剂等。虽然添加型技术具有操作简单、成本低廉等优势,但由于使用的阻燃剂与EP基体的相容性较差,添加质量分数往往需要超过20%才能实现较好的阻燃效果,而较高的添加量反过来导致EP自身的热稳定性和力学性能下降。因此近年来越来越多研究者将目光转向反应型添加剂^[11-13]。

不同于添加型阻燃剂,反应型添加剂在EP固化过程中会和EP单体反应,以化学反应的形式将自身嵌入到EP基体中。目前常用的反应型添加剂为胺、酰胺、酸酐、多酚等物质,这些添加剂虽然具有优异的阻燃性和相容性,但是往往难以抑制燃烧时产生的大量毒性烟气^[14-15]。因此开发一种兼顾阻燃和抑烟性能的阻燃剂是十分必要的。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)作为一种新型的阻燃剂,含有联苯和磷杂菲结构,具有很好阻燃潜力,但是单独使用的DOPO由于与EP本体相容性较差,在实际使用过程中阻燃效果难以达到理想结果,因此DOPO多与其他物质反应合成反应型阻燃剂。笔者采用腰果酚与DOPO反应制备具有阻燃抑烟效果的阻燃剂。腰果酚分子结构包括了刚性的苯环、酚羟基以及含有不饱和双键的碳十五侧链。正是这种独特的分子结构让腰果酚拥有非常大的化学修饰性。腰果酚所含酚羟基和不饱和侧链可通过环

氧化、加成等一系列反应与DOPO反应合成新的阻燃剂,从而在EP固化过程中能与本体形成交联网络,发挥本征阻燃作用。同时该碳十五侧链还能够对EP起到一定程度的增韧和吸湿效果^[16-18]。目前对腰果酚类衍生阻燃剂的研究较少,该研究的开展可为我国生物基阻燃材料的开发和应用提供借鉴。

利用腰果酚的高反应活性,笔者以腰果酚、3-氯过氧苯甲酸、DOPO为原料,通过脱氯化氢、环氧化、开环加成合成了具有优异阻燃性能的腰果酚基阻燃剂。通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试验证了阻燃剂化学结构。通过万能电子试验机、热重(TG)分析、锥形量热测试、极限氧指数(LOI)、水平垂直燃烧、扫描电子显微镜(SEM)等研究了添加阻燃剂后EP的热性能、阻燃性能、抑烟性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

腰果酚:纯度99%,淡黄色液体,武汉拉那白医药化工有限公司;

三聚氰氯、氯仿、四氢呋喃:分析纯,纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

3-氯过氧苯甲酸、DOPO、三乙胺:分析纯,纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):分析纯,纯度99%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

EP:E51,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

碳酸钠:分析纯,纯度99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器及设备

集热式恒温加热磁力搅拌锅:DF-101D,巩义市予华仪器有限责任公司;

真空水泵:SN-SHZ-D (III),上海尚普仪器设备有限公司;

鼓风干燥箱:101-1BS,上海仪器科技有限公司;

真空干燥箱:DZF-6020BZ,上海仪昕科学仪器厂;

旋转蒸发仪:RE-2000B,郑州市亚荣仪器有限

公司;

万能电子试验机:Zwick Z250,上海铸金分析仪器有限公司;

SEM:SU8010,日本日立株式会社;

FTIR 仪:NI10,美国赛默飞世尔科技有限公司;

TG 仪:STA8000,上海思迈欧分析仪器有限公司;

锥形量热仪:FTT i-Cone,欧美大地仪器设备中国有限公司;

LOI 仪:JF-3A,北京鑫生卓锐科技有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:FTT0082,天津赛力斯自动化科技有限公司;

塑料摆锤冲击试验机:ZBC1400-X,新三思(上海)企业发展有限公司;

电子天平:LC-JA,上海力辰科技股份有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 腰果酚与三聚氰氯的脱氯化氢反应

在三口烧瓶中,将腰果酚(0.3 mol)、三乙胺(0.4 mol)和三聚氰氯(0.1 mol)溶于 150 mL 氯仿中,搅拌并回流,0 °C 反应 3 h 后,升温至 85 °C 反应 2 h。反应结束后降至室温,过滤,滤液部分采用旋转蒸发器除去氯仿,再用去离子水冲洗三次,烘干,得到第一步中间产物三-(3-15 烯苯氧基)三嗪(TCC)。

1.3.2 环氧化

将 TCC (0.1 mol)、3-氯过氧苯甲酸 (0.4 mol) 溶于 150 mL 四氢呋喃中,冰水浴下反应 4 h。反应结束后,过滤,滤液采用 10% 碳酸钠溶液洗涤过三次后,旋蒸除去溶剂,干燥得到环氧化产物环氧化三-(3-15 烯苯氧基)三嗪(ETCC)。

1.3.3 开环加成

将 ETCC (0.1 mol)、DOPO (0.3 mol) 放入三口烧瓶中,升温至 140 °C 反应 6 h,冷却至室温得到黄色固体粉末,用去离子水冲洗三次后,在真空干燥箱 40 °C 烘干 48 h 后称重,得阻燃剂含磷杂菲基团三-(3-15 烯苯氧基)三嗪(PTCC),合成路线如图 1 所示。

1.3.4 PTCC/EP 复合体系的制备

将阻燃剂 PTCC 以一定的质量分数(3%,5%)与 EP 在装有 50 mL 四氢呋喃的烧瓶中混合,并在 40 °C 下搅拌 1 h 直至溶解均匀。在真空干燥箱中蒸干四氢呋喃后,将预先计算好当量的固化剂 DDM 一同倒入预先脱气的模具中在烘箱中固化。固化条件为 70 °C 固化 1 h,120 °C 固化 2 h,160 °C 下固化 2 h。

固化结束后将成型的树脂从模具中取出,干燥保存。将添加了 3%,5% 阻燃剂 PTCC 的 EP 复合材料分别命名为 3%/PTCC/EP,5%PTCC/EP。

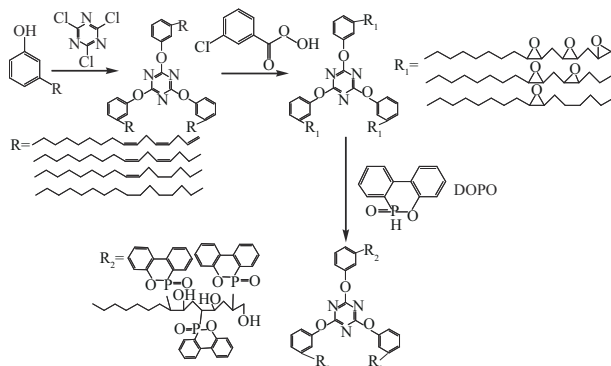


图1 PTCC的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PTCC

1.4 测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

样品用 KBr 压片后采用 FTIR 仪进行红外测试,波数范围为 4 000~400 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.4.2 TG 分析

在氮气氛围下,以 10 °C/min 的速率进行升温,从室温升至 800 °C,采用 TG 仪对样品进行测试。

1.4.3 锥形量热测试

采用锥形量热仪,按照 ISO 5660-1-2002 的标准对样品进行测试,热辐射通量为 50 kW/m^2 。

1.4.4 水平垂直燃烧测试

采用水平垂直燃烧测试仪,按照 GB/T 2408-2021 对样品进行燃烧测试。

1.4.5 LOI 测试

按照 GB/T 2406.2-2009 对样品进行测试。

1.4.6 力学性能测试

按照 GB/T 2567-2021 的要求制成标准样条,在万能电子试验机和塑料摆锤冲击试验机上进行力学性能试验。

1.4.7 SEM 分析

在 50 kV 的加速电压条件下,对喷金处理的样品拉伸断面通过高分辨 SEM 进行形貌观测。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

为了验证阻燃剂的成功合成,利用 FTIR 仪对原料腰果酚及其三步反应产物进行表征,结果如图 2 所示。由图 2 可看出,原料腰果酚特征峰包括 3 360 cm^{-1} 的酚羟基,以及 3 003 cm^{-1} 的碳碳双键。第一步

脱氯化氢反应之后,代表酚羟基的特征峰消失了,取而代之的是代表三嗪环结构的 $1\,571$, $1\,384\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰以及出现在 $1\,218\text{ cm}^{-1}$ 处代表三嗪环和腰果酚相连的 C—O—Ar 峰。第二步环氧化反应后,其产物在 848 cm^{-1} 处出现了代表环氧基团的特征峰,而 $3\,003\text{ cm}^{-1}$ 处代表碳碳双键的特征峰则消失,证明了环氧反应的成功。最后加成反应之后,代表 —OH 的特征峰又出现在 $3\,360\text{ cm}^{-1}$ 处。此外, $1\,478\text{ cm}^{-1}$ 处的红外特征峰代表了 P—Ar , $1\,242\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰代表了 P=O 键, $1\,206$, 936 cm^{-1} 处的吸收峰则代表了 P—O—Ar 键。以上红外结果充分说明了中间产物及最终产物的成功合成。

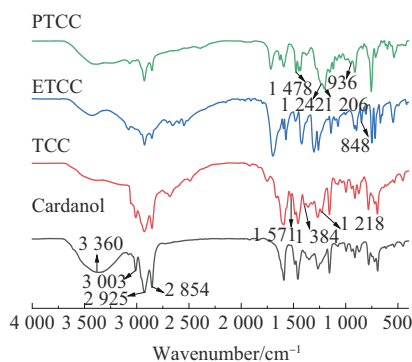


图2 腰果酚及三步反应产物的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of cardanol and products of three-step reaction

2.2 热性能表征

通过TG仪对不同阻燃剂添加量后的EP进行分析(在氮气气氛下),结果见图3和表1。通过TG分析了不同阻燃剂添加量下EP在氮气氛围中的热性质,包括5%质量损失下的温度($T_{5\%}$)、最大质量损失下的温度($T_{\max}$)、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率(W_{800})和最大分解速率($R_{\max}$)。从表1可以看出,添加3%,5%阻燃剂后,EP的 $T_{5\%}$ 从 $327.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 分别下降至 183.4 , $172.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。该结果表明,随着阻燃剂的加入,可以加快EP基体的热降解,提前结束燃烧过程。同时DTG结果表明:3%阻燃剂情况下,EP复合材料最大质量损失下的温度从 $390.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降至 $388.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。而5%阻燃剂添加下的EP材料更是提前到 $148.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现第一个放热峰。这个原因可能主要是由于随着阻燃剂含量提高,其含磷基团低温下分解产生大量的磷酸类等强脱水化合物,促进EP在低温区间降解形成保护炭层,从而保证了EP在高温下的热稳定性。此外,随着阻燃剂含量的提高,EP材料的 $R_{\max}$ 呈显著下降趋势,从无添加时的 $18.0\text{ } \%/ \text{min}$ 降低至添加5%阻燃剂的 $10.7\text{ } \%/ \text{min}$,下降了 40.6% ,进一步说明阻燃剂

的加入可以抑制EP材料在高温下的燃烧。最后,添加5%阻燃剂的EP材料的残炭率比无添加时增加了 800% 。以上热性能表征充分说明了阻燃剂的加入可以加快EP降解,抑制其在高温下燃烧,从而提高阻燃性能。

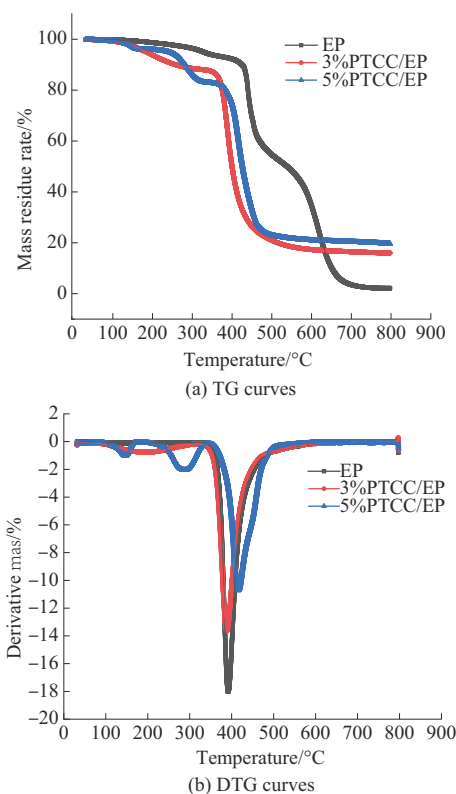


图3 不同阻燃剂添加量下EP材料的TG和DTG曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of EP composites at different flame-retardant dosages

表1 不同阻燃剂添加量的EP材料的TG数据

Tab. 1 TG data of EP composites with different flame retardant contents

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\max}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	$W_{800}/\%$
EP	327.6	390.3	18.0	2.2
3%PTCC/EP	183.4	388.1	13.6	15.9
5%PTCC/EP	172.4	410.3	10.7	19.8

2.3 阻燃性能分析

传统EP中碳、氢元素含量极高,遇明火易燃,对人类生命健康有严重的影响。为系统研究自制的阻燃剂PTCC对EP阻燃性能的影响,利用LOI仪试验和UL 94垂直燃烧试验对EP阻燃性能进行了测试,数据结果见表2。从表2可以看出,随着阻燃剂含量的增加,EP的LOI值从无添加时的 23.7% 分别增加到 26.5% (添加3%) 和 32.8% (添加5%)。而在UL 94垂直燃烧试验中,无添加的EP完全烧尽,并伴有熔滴垂落,这说明无添加的EP极度易燃。而当

阻燃剂添加量增加到5%时,阻燃等级就达到了V-0级。以上两个试验结果充分表明,随着阻燃剂含量增加,制备的EP的阻燃性能将大大提高。LOI和UL94垂直燃烧测试的结果与TG测试的结果一致,表明阻燃剂的引入能够有效阻止EP材料的燃烧。

表2 不同阻燃剂添加量的EP的LOI和UL94垂直燃烧测试结果

Tab. 2 LOI and UL 94 vertical flame test results for epoxy with different flame retardant contents

Sample	LOI/%	UL 94	Dripping
EP	23.7	No level	Yes
3%PTCC/EP	26.5	V-1	No
5%PTCC/EP	32.8	V-0	No

为进一步研究阻燃剂对燃烧过程的影响,利用锥形量热仪考察了添加阻燃剂后EP的阻燃性能。图4展示了不同阻燃剂含量的EP在燃烧实验中的反应热释放速率(HRR),热释放总量(THR)。

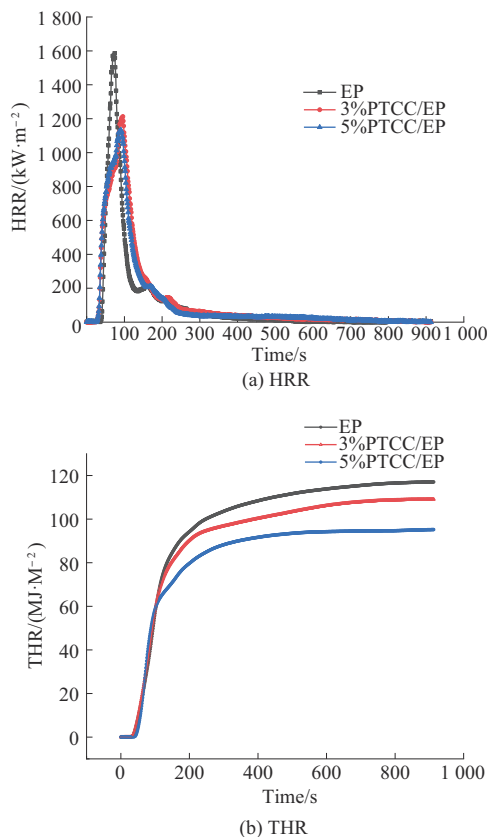


图4 阻燃EP材料的锥形量热仪测试结果

Fig. 4 Cone calorimeter test results of flame retardant EP composites

表3总结了总放热量(THR)、热释放速率峰值(PHRR)、到达PHRR时间(TPHRR)、点火时间(TTI)和火灾蔓延指数(FIGRA)相关数据。从表3可以看出,加入5%阻燃剂后,其总放热量从127.1 MJ/m²下降至95.2 MJ/m²,降低了25.1%。未添加阻燃剂时

EP的PHRR高达1 586.3 kW/m²,而添加了3%和5%阻燃剂后,PHRR分别下降至1 212.7和1 032.8 kW/m²,加入5%阻燃剂后放热率峰值下降了34.9%。可见阻燃剂的加入能够有效降低热量的释放。同时,TTI也从无添加EP的56 s降低至41 s,这是由于阻燃剂会加快催化EP基体的降解,缩短了燃烧时间。此外,纯EP的FIGRA高达21.4 kW/(m²·s),而添加了5%阻燃剂的EP火灾蔓延数值降低至10.7 kW/(m²·s),下降了50%。以上结果进一步说明了阻燃剂对EP的阻燃效果。

表3 不同阻燃剂添加量的EP材料的锥形量热仪测试结果

Tab. 3 Cone calorimeter test results of EP composites with different flame-retardant dosages

Sample	THR/(MJ·m⁻²)	PHRR/(kW·m⁻²)	TPHRR/s	TTI/s	FIGRA/(kW·m⁻²·s⁻¹)
EP	127.1	1 586.3	74	56	21.4
3%PTCC/EP	109.2	1 212.7	90	49	13.5
5%PTCC/EP	95.2	1 032.8	96	41	10.7

图5为EP材料锥形量热仪测试后的残渣图片。从图5可以看出,无添加的EP几乎被烧尽。而添加了5%阻燃剂的EP,则形成了一层致密的炭层覆盖在量热仪底部,这证明了阻燃剂的阻燃效果。

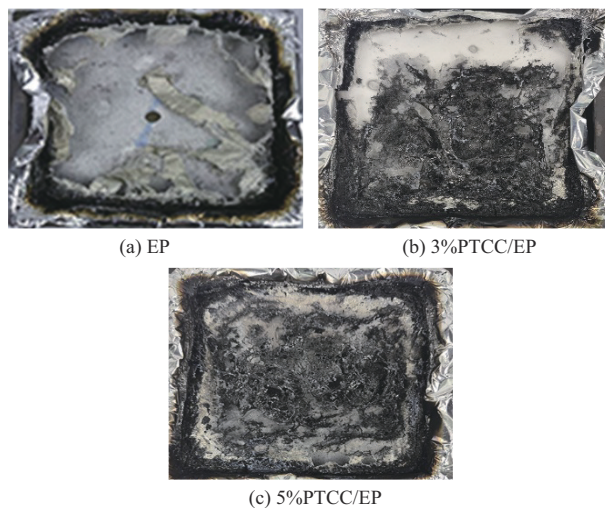


图5 不同阻燃剂含量的EP材料的燃烧残渣

Fig. 5 Combustion residues of EP composites with different flame retardant contents

图6为EP材料垂直燃烧测试的视频截图。从图6可以看出,当没有添加阻燃剂时,EP点燃后持续燃烧,最后烧尽。当添加了3% PTCC阻燃剂后,点燃后于24 s自熄,并且二次点燃后在9 s内自熄。当添加了5% PTCC后,9 s内火焰熄灭,且二次点燃失败。以上表明合成的PTCC作为一种反应型阻燃剂具有优异阻燃性能。

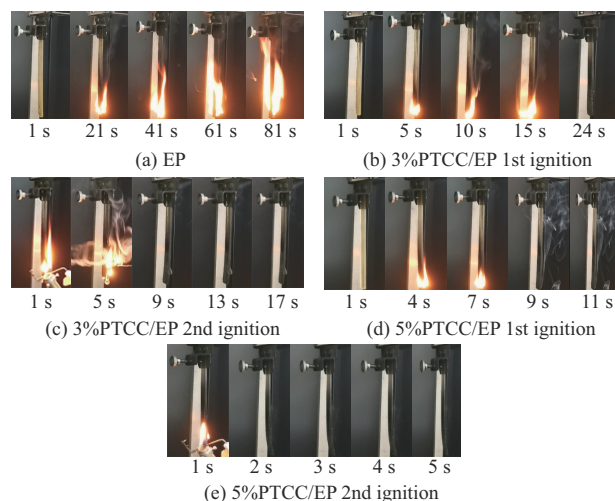


图6 不同阻燃剂添加量下EP材料的垂直燃烧照片

Fig. 6 Vertical combustion photos of EP composites with different flame retardant contents

2.4 阻燃剂抑烟性能分析

在现代火灾中,燃烧时产生的含CO、CO₂的浓烟会导致人快速窒息死亡。因此新一代阻燃剂不仅要具有阻燃的功效,还要能抑制毒烟气的产生。图7总结了阻燃EP材料的烟气总释放量(TSP)、烟气产率(SPR)。

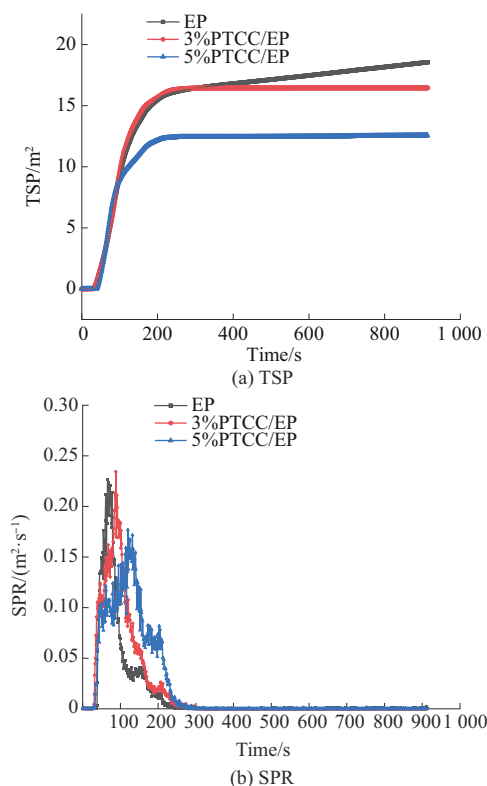
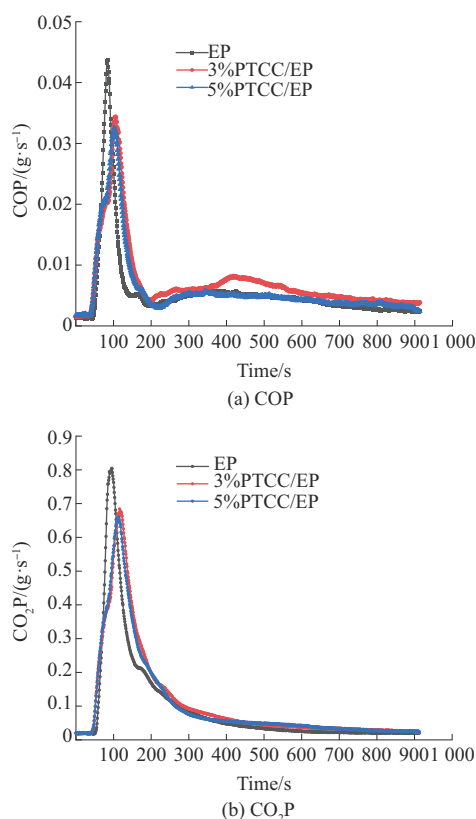


图7 不同阻燃剂含量的EP材料的TSP和SPR

Fig. 7 TSP and SPR of EP composites with different flame retardant contents

图8展示了阻燃EP材料的二氧化碳释放速率(CO₂P)和一氧化碳释放速率(COP)。从图8可以看出,加了5%阻燃剂的EP材料,其TSP值从无添加的18.55 m²下降至12.56 m²,降低了32.3%。SPR峰值(PSPR)则由无添加时的0.225 m²/s降低至0.175 m²/s,降低了22.2%。从图8可以看出,添加了5%阻燃剂后CO的峰值产率从无添加的0.045 g/s降低至0.03 g/s,下降了33.3%。二氧化碳的峰值产率从0.081 g/s²降低至0.068 g/s²,下降了19.7%。以上结果证明了合成的阻燃剂PTCC在减少烟气的同时,对有毒有害的CO和CO₂的生成也有明显的抑制。

图8 不同阻燃剂含量的EP材料的COP和CO₂PFig. 8 COP and CO₂P of EP composites with different flame retardant contents

2.5 阻燃机理分析

图9为阻燃剂PTCC不同添加量下EP材料的燃烧残渣的SEM照片。从图9可以看出,无添加的EP在燃烧后表层出现了大量的孔洞。这是由于燃烧过程中EP被充分燃尽,气体和热量的挥发穿过EP本体的缘故。3%阻燃剂添加量的EP材料表面孔洞减少了很多,燃烧仅在EP表层形成了一些凹陷,说明阻燃剂起到了一定程度的阻燃效果。而5%阻燃剂添加量的EP材料表面则较为光滑,说明燃烧过程中由

于阻燃剂PTCC的作用在EP表面形成了一层致密的保护层。这说明了合成的阻燃剂对EP有着凝聚相阻燃效果。同时图7和图8的结果说明,阻燃剂对燃烧产生的有毒烟气如CO等有很好的抑制效果,佐证了气相阻燃效果的存在。综上所述,阻燃剂对EP的阻燃机理同时包括了气相阻燃和凝聚相阻燃。

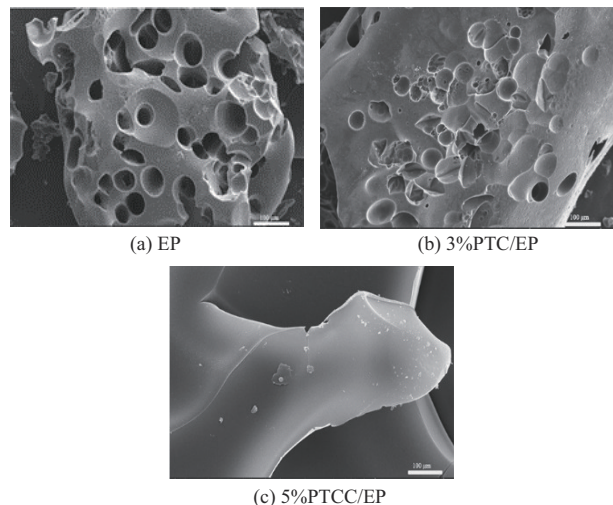


图9 不同阻燃剂含量的EP材料的燃烧残渣SEM照片

Fig. 9 SEM photos of EP composites combustion residues with different flame retardant contents

2.6 力学性能测试

为考察阻燃剂的加入是否会对EP力学性能产生影响,利用电子万能试验机和塑料摆锤冲击试验机考察不同阻燃剂添加量下EP的拉伸强度、断裂伸长率和冲击韧性的变化情况,结果见表4。

表4 不同阻燃剂含量下EP材料的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of EP composites with different flame retardant contents

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
EP	60.1	14.3	9.7
3%PTCC/EP	63.6	15.5	9.9
5%PTCC/EP	66.7	17.3	9.1

从表4可以看出,阻燃剂PTCC添加后,EP的拉伸强度和断裂伸长率有小幅提高。这一方面是由于阻燃剂原料中腰果酚和DOPO所引入的刚性苯环结构和碳十五侧链提升了EP的强度和断裂韧性。另一方面,与其他反应型阻燃剂相比,两种力学性能提升幅度没有那么明显,这是由于腰果酚中除了含有刚性的苯环结构还具有良好韧性的碳十五侧链,在一定程度上互相削弱了强度和断裂韧性。此外,3个样品的冲击韧性没有明显变化,充分说明了阻燃剂刚性结构带来的强度提升超过了侧链所带

来的韧性提升。

3 结论

利用腰果酚-三聚氰氯-DOPO通过三步反应制备了新型抑烟阻燃剂PTCC,通过FTIR成功证实了阻燃剂合成的成功。通过TG、锥形量热测试、LOI、垂直燃烧试验、SEM验证阻燃剂的阻燃和抑烟效果。TG测试显示,无添加时EP的残炭率仅有2.2%,当阻燃剂PTCC质量分数为5%时,残炭率提升至19.8%,DTG结果显示,添加了5%阻燃剂时最大分解速率比无添加降低了40.6%。TG测试证明了阻燃剂PTCC可以有效阻止燃烧过程中热量的释放。此外,锥形量热仪结果显示当添加5%阻燃剂PTCC后EP材料的PHRR, THR, PSPR, TSP, COP, CO₂P均大幅降低。同时LOI测试显示5%PTCC添加量的EP材料的LOI从无添加的23.7%提升至32.8%,UL94阻燃等级达到了最高的V-0等级。以上结果充分说明了合成的阻燃剂PTCC对EP有着优异的阻燃和抑烟能力。此外,通过分析残炭表层的SEM照片,可以推断出阻燃剂PTCC在抑制燃烧过程中兼具气相阻燃和凝聚相阻燃的双重阻燃机理。同时力学性能测试表明,阻燃剂PTCC的加入对EP自身力学性能没有较大影响,不影响其在多领域的应用。以上结果充分说明阻燃剂PTCC在EP的阻燃抑烟领域有着很好的应用潜力和应用价值。

参考文献

- [1] 姜思雨, 姜春华, 周永丽. 环氧树脂基生物质复合材料的制备与性能[J]. 塑料, 2024, 53(4):45-49, 83.
JIANG Siyu, LOU Chunhua, ZHOU Yongli. Preparation and properties of epoxy resin based biomass composite[J]. Plastics, 2024, 53(4):45-49, 83.
- [2] 王晶金, 王霞, 陈然, 等. 环酰亚胺化三聚氰胺的制备及其阻燃环氧树脂应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(8):7-12, 71.
WANG Jingjin, WANG Xia, CHEN Ran, et al. Preparation of cycloimidized melamine and application of flame-retardant epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8):7-12, 71.
- [3] GNANASEKAR P, CHEN H Y, TRATNIK N, et al. Enhancing performance of phosphorus containing vanillin-based epoxy resins by P-N non-covalently functionalized graphene oxide nanofillers [J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 207. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108585.
- [4] LOH T W, LADANI R B, ORIFICI A, et al. Ultra-tough and in-situ repairable carbon/epoxy composite with EMAA[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106206.
- [5] 王芳, 兰艳花, 郝建薇. 竹基多孔碳协同聚磷酸铵阻燃环氧树脂的分子动力学与耗散粒子动力学模拟[J]. 塑料, 2024, 53(3):

- 149–154.
- WANG Fang, LAN Yanhua, HAO Jianwei. Molecular dynamics and dissipative particle dynamic simulation on bamboo-based porous carbon material synergistic ammonium polyphosphate flame retardant epoxy resin[J]. *Plastics*, 2024, 53(3):149–154.
- [6] XIE W W, TANG D L, LIU S M, et al. Facile synthesis of bio-based phosphorus-containing epoxy resins with excellent flame resistance[J]. *Polymer Testing*, 2020, 86. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106466.
- [7] WANG W Z, ZHAO W Q, ZHANG J J, et al. Epoxy-based grouting materials with super-low viscosities and improved toughness [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 267. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121104.
- [8] 蒋义冲. 六方氮化硼提高环氧树脂复合材料的阻燃导热性能[D]. 北京:北京化工大学, 2022.
- JIANG Yichong. Improving the flame retardancy and thermally conductivity of epoxy composites by introducing hexagonal boron nitride[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [9] QUAN D, ALDERLIESTEN R, DRANSFELD C, et al. Enhancing the fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites by interleaving hybrid meltable/non-meltable thermoplastic veils[J]. *Composite Structures*, 2020, 252. DOI: 10.1016/j.compstruct.2020.112699.
- [10] 李晓, 梅凤策, 吴妹, 等. (4-氟苄基)二苯基氧化膦阻燃改性环氧树脂的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(5):212–218.
- LI Xiao, MEI Fengce, WU Mei, et al. Study on flame retardant modification of epoxy resin by (4-fluorobenzyl) diphenylphosphine oxide[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(5):212–218.
- [11] NIU H X, WU G L, WANG X, et al. Synthesis of a vanillin-derived DOPO co-curing agent rendering epoxy thermosets simultaneously improved flame retardancy, mechanical strength and transparency[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 211. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110333.
- [12] QIU S L, ZOU B, ZHANG T, et al. Integrated effect of NH_2 -functionalized/triazine based covalent organic framework black phosphorus on reducing fire hazards of epoxy nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126058.
- [13] HUA Y F, CHEN J X, Liu J, et al. Fabrication of a transparent, flame retardant, and antimicrobial epoxy resin by a novel phosphorus-containing Schiff base molecule[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 209. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2023.110274.
- [14] PENG W, XU Y X, NIE S B, et al. A bio-based phosphaphenanthrene-containing derivative modified epoxy thermosets with good flame retardancy, high mechanical properties and transparency[J]. *RSC Advance*, 2021, 11(49):30 943–30 954.
- [15] JIANG G Y, XIAO Y L, QIAN Z Y, et al. A novel phosphorus-, nitrogen- and sulfur-containing macromolecule flame retardant for constructing high-performance epoxy resin composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137823.
- [16] HUO S Q, SONG P A, YU B, et al. Phosphorus-containing flame-retardant epoxy thermosets: recent advances and future Perspectives[J]. *Progress Polymer Science*, 2021, 114. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101366.
- [17] CAO J F, DUAN H J, Zou J H, et al. Bio-based phosphorus-containing benzoxazine towards high fire safety, heat resistance and mechanical properties of anhydride-cured epoxy resin[J]. *Polymer Degradation Stability*, 2022, 198. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109878.
- [18] JI J, HUANG S W, LIU S M, et al. A novel biomass-derived Schiff base waterborne epoxy coating for flame retardation and anti-bacteria[J]. *Polymer Degradation Stability*, 2022, 199. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.109910.