

Fyrol6 阻燃环氧树脂/有机蒙脱土纳米复合材料阻燃性能

刘治国^[2], 钟 柳^[1], 欧育湘^[1]

(1 北京理工大学国家阻燃材料实验室, 北京 100081;

2 河南大学化学化工学院, 开封 475001 ;)

关键词: 阻燃剂 阻燃纳米复合材料 协同阻燃机理

环氧树脂(EP)的易燃性及离火后的持续自燃使它们在很多领域中的应用受到限制, 因此制备阻燃环氧树脂是人们倍感兴趣的研究课题之一^[1]。近年来, 文献^[2-9]报道了 EP/OMMT 纳米复合材料的制备, 且用锥形量热仪(CONE)证明 OMMT 能降低材料的热释放速率(HRR), 这一结果倍受阻燃专家的青睐^[10]。虽然以纳米尺度分散的 OMMT 在降低 EP 的 HRR 方面十分有效, 但是, 对 EP 的极限氧指数(LOI)及垂直燃烧阻燃性(UL94V)均不见改善, 与纯 EP 的差不多, 从阻燃角度讲, 不能达到有关阻燃标准的要求, 需再阻燃处理。作者采用 N,N-二羟乙氨甲基膦酸二乙酯(Fyrol6)阻燃剂制备了阻燃 EP/OMMT 纳米复合材料, 用 XRD 技术测定了 Fyrol6 阻燃 EP/OMMT 复合材料中 OMMT 的层状距离, CONE、LOI 及 UL94V 测定参数证明是 Fyrol6 和 OMMT 协同阻燃性使 EP 达到 UL94V-0 级。

1 实验原料和固化物的制备

双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂 EP(盐酸/丙酮法测定其环氧值为 0.42mol/100g); 间苯二胺固化剂(PDA); Fyrol6 阻燃剂(自制); RheospanAS 有机蒙脱土(OMMT)。EP、阻燃 EP 和阻燃 EP/OMMT 配方及固化物的制备参见文献^[11]。

2 实验结果

2.1 图 1 分别是 Na-MMT、OMMT、EP/OMMT 和 Fyrol6/EP/OMMT 的 XRD。

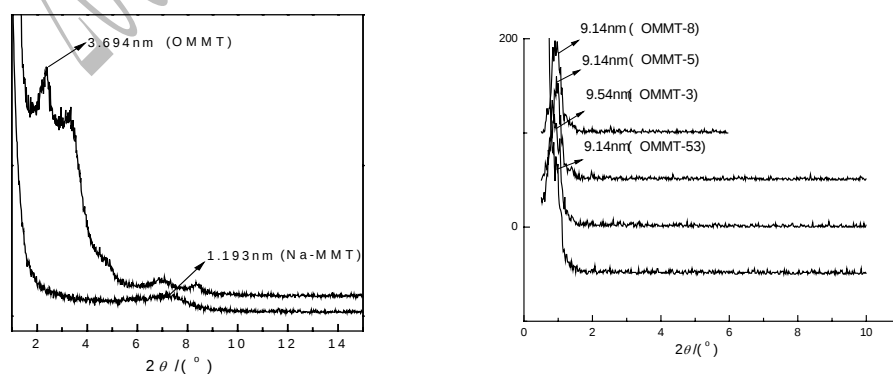


Fig.1 XRD of Na-MMT、OMMT、EP/OMMT and Fyrol6/EP/OMMT nanocomposites

图1看出，钠基蒙脱土层间距为1.19nm，经有机阳离子改性后，层间距增大到3.69nm。OMMT与环氧树脂混合，或与环氧树脂及Fyrol6混合后，层间距增大到9.14nm以上，表明环氧树脂分子插入OMMT层间，使蒙脱土层间距扩大。

2.2 表1是Fyrol6阻燃EP固化物的LOI值及UL94阻燃性。

Tab.1 LOI data and UL94 flame retardancy of EP flame retarded by Fyrol6

Sample	Fyrol6/share	LOI/%share	EFF	UL94V
PDA-EP1	0	23.1	0	burn
PDA-EP2	15.0	25.3	1.63	burn
PDA-EP3	20.0	28.3	3.00	burn
PDA-EP4	25.0	28.6	2.64	V-2
PDA-EP5	30.0	28.9	2.41	V-2

表1实验数据表明，添加Fyrol6能提高EP的阻燃性能，Fyrol6为25份时，能达到UL94 V-2级。Fyrol6添加量达到20phr后，阻燃效率EFF开始下降。综合考虑LOI、EFF以及UL94阻燃性，Fyrol6适宜添加量为25phr左右，但仅用Fyrol6阻燃剂较难使环氧树脂达到UL94V-0级。

2.3 表2是Fyrol6阻燃EP/OMMT固化物的LOI值和UL94阻燃性。

Tab.2 LOI data and UL94 flame retardancy of EP/OMMT and Fyrol6/EP/OMMT

Sample	Component				LOI/%	EFF	UL94V
	EP/share	PDA/share	OMMT/share	Fyrol6/share			
OMMT-0	100	12	0	0	23.1		burn
OMMT-3	100	12	3	0	23.2		burn
OMMT-5	100	12	5	0	23.5		burn
OMMT-8	100	12	8	0	23.9		burn
OMMT-11	100	12	1	15	25.6	1.87	burn
OMMT-12	100	12	1	20	28.0	2.85	V-2
OMMT-13	100	12	1	25	29.5	3.09	V-2
OMMT-31	100	12	3	15	26.5	2.58	burn
OMMT-32	100	12	3	20	28.7	3.31	V-2
OMMT-33	100	12	3	25	30.6	3.68	V-1
OMMT-51	100	12	5	15	27.0	3.00	burn
OMMT-52	100	12	5	20	28.9	3.47	V-1
OMMT-53	100	12	5	25	31.1	3.98	V-0
OMMT-81	100	12	8	15	27.1	3.15	burn
OMMT-82	100	12	8	20	29.0	3.62	V-1
OMMT-83	100	12	8	25	31.1	4.16	V-0

注：EFF阻燃效率，是阻燃样品的氧指数增值与样品中磷含量之比。

表2证明，仅添加OMMT对EP的LOI值贡献十分有限，不能通过任何UL94阻燃级。从表1可得出：(1)如果没有Fyrol6的协同作用，OMMT对EP的LOI和UL94阻燃

性没有贡献；(2) OMMT和Fyrol6具有较好的协同阻燃的性能，OMMT的添加量大于5phr时，Fyrol6能十分有效地提高EP/OMMT复合材料的LOI和UL94阻燃性能；(3) Fyrol6添加量相同时，EP的LOI和UL 94阻燃性均随OMMT添加量增加而提高；(4) OMMT添加量相同时，EP的LOI和UL94阻燃性能随Fyrol6添加量增加而提高，在实验范围内，阻燃效率随Fyrol6添加量的增加而增加；(5) 在实验范围内，OMMT添加量少于3.0phr时，无论Fyrol6添加量是多少，EP的UL94阻燃性不能达到UL94V-0级；(6) OMMT添加量为5.0phr时，Fyrol6为25phr时，二者协同似乎达到最好，能使EP达到UL94V-0级。

2.4 按照 ASTM E-1354 标准，测试 Fyrol6/EP/OMMT 复合材料的 CONE 阻燃参数，辐射功率为 $50\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，样品尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 3\text{mm}$ ，水平放置。

EP、Fyrol6/EP 及 Fyrol6/EP/OMMT 的点燃时间(TTI)、释热速率峰值(p-HRR)、平均释热速率(a-HRR)、总释热量 (THR)、平均质量损失速度(a-MLR)、 CO_2 及 CO 生成量、平均有效燃烧热(a-EHC)、平均比消光面积(a-SEA)以及成炭量 (CHR)等阻燃参数分别见表 3 和表 4。

Tab.3 CONE Flame Retarding parameter of EP、Fyrol6/EP 和 Fyrol6/EP/OMMT

Sample	p-HRR $/\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	a-HRR $/\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	THR $/\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$	a-SEA $/\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$	a-MLR $/\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$	a-EHC $/\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	TTI $/\text{s}$	CHR $/\%$
PDA-EP1	807.72	147.24	64.16	551.05	0.069	20.14	57.0	0
PDA-EP4	904.97	126.40	60.62	326.84	0.060	23.50	66.9	0
OMMT-53	262.00	121.80	31.31	307.34	0.068	18.01	44.3	29.39

由表 3 的 CONE 阻燃参数看出，虽然 Fyrol6 阻燃的 EP 固化物的 TTI 较纯 EP 固化物（试样 PDA-A1）延长了近 10s，而且 a-HRR、THR 和 a-MLR 等阻燃参数均低于纯 EP 固化物的阻燃参数，但是降低得比较有限（p-HRR 却是增大可能是实验误差造成的），且没有成炭的性能，因此，Fyrol6 阻燃的 EP 不能达到 UL94V-0 级。

添加 Fyrol6 和 OMMT 的 EP 固化物，其 p-HRR、a-HRR、THR 和 a-MLR 等阻燃参数均降低了，特别是 p-HRR 降低得非常明显，下降了 67.6%，a-HRR 也下降了 17.3%，特别是 LOI 和 UL94 阻燃性得到大大提高，说明 Fyrol6 和 OMMT 具有较好的协同阻燃效应，可能 Fyrol6 和 OMMT 协同阻燃的 EP 固化物受热所形成的炭层非常致密，延缓分解物质的传递速度，提高阻燃性能。

Tab.4 Flame retarding parameter of EP composites

Sample	a-CO ₂ /kg·kg ⁻¹	a-CO/kg·kg ⁻¹	FP
PDA-EP1	3.94	0.085	0.071
PDA-EP4	4.41	0.126	0.074
OMMT-53	2.47	0.075	0.306

注：FP 称火灾性能指数，是引燃时间与第一个释热峰之比(TTI/p-HRR)，可预测材料点燃后是否易于发生爆燃。

表 4 的 CONE 参数，Fyrol6/EP/OMMT 的 CO₂和 CO 平均生成率都小于 EP，残炭率达 29.39%，所以 Fyrol6 和 OMMT 协同阻燃的 EP 固化物主要是在凝聚相发挥阻燃作用。表 7 中 FP 指数看出，Fyrol6 和 OMMT 协同阻燃 EP 的 FP 指数为 EP 的 4.32 倍。说明，Fyrol6 和 OMMT 协同阻燃的 EP 在火灾发展期内，对火灾安全的贡献最大。

参考文献

- [1] 欧育湘. 实用阻燃技术[M], 北京: 化学工业出版社, 2002, 338.
- [2] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Polym. Mater. Sci. Eng., 1994, (71): 527.
- [3] Pinnavaia T J, Lan T, Kaviratna P D. Polym. Mater. Sci. Eng., 1995, (73): 117 .
- [4] Wang Z, Pinnavaia T J. Chem. Mater., 1998, 10 (7): 1820-1826.
- [5] Lan T, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1994, 6(12): 2216
- [6] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1995, 7(11): 2144
- [7] Kornmann X, Lindberg H, Berglund, et al. Polymer, 2001, 42(11): 4493
- [8] 柯毓才, 王 玲, 漆宗能. 高分子学报, 2000, (6): 768-773.
- [9] Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, 6(10): 1719
- [10] Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J P. ASME Journal, 1997, 33(4): 40-46.
- [11] 刘治国. 北京理工大学博士学位论文, 2005, 40.

Flame retardancy of Epoxy Resin/ Organic Montmorillonite Clay

Nanocomposites Flame-retarded by Fyrol6

LIU Zhiguo^[2], ZHONG Liu^[1], OU Yuxiang^[1]

1. National Laboratory of Flame-retarded Materials, Beijing Institute of Technology,

Beijing 100081, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng

475001, China

Abstract: Flame retarded epoxy resin(EP)/organic montmorillonite(OMMT) nanocomposites were prepared using Fyrol6 as additive flame retardant. XRD results

show that the layers of OMMT have been exfoliated and dispersed in Fyrol6/EP/OMMT nanocomposite, which is to say the addition of Fyrol6 can not interfere in the layer exfoliation of OMMT. The flame retardant synergism of Fyrol6 and OMMT has been studied by the combination measure of limiting oxygen index(LOI), UL 94 flame retardancy and CONE parameters. The p-HRR, a-HRR and a-MLR *etc* CONE parameters are lower than those of pure EP, particularly, p-HRR and a-HRR are 67.6% and 17.3% respectively lower than those of pure EP. The experimental results show that EP flame-retarded with 25% of Fyrol6 and 5% of OMMT reaches UL 94 V-0 grade.

Key words: Flame retardant Flame-retarded nanocomposite Flame-retarded synergism mechanism