

一种阻燃低烟环氧树脂的制备及其性能研究

谭诗环, 陈力*, 王玉忠

四川大学化学学院环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 教育部环境与火安全高分子材料协同创新中心
环境友好高分子材料教育部工程研究中心, 四川成都, 610064.

摘要

环氧树脂易燃多烟的特点极大地限制了其应用。本工作设计合成了一种含希夫碱的磷系阻燃剂 (DBIO) 引入胺固化环氧体系。结果表明, 添加DBIO后阻燃性能得到了很大的改善。EP/15%DBIO可通过UL-94 V-0级, PHRR、COP和Ds分别下降了76%、71%和55%, 表现出良好的抑热、抑烟效果。

研究背景

环氧树脂因其具有良好的粘接性、耐腐蚀性、电绝缘性等优点被广泛应用于电子电气、航空航天、涂料、复合材料等领域。然而环氧树脂本身易燃, 且在燃烧过程中热、烟释放大, 由此带来的火灾安全隐患制约其发展。因此, 设计开发阻燃低烟的环氧树脂具有重要的理论与现实意义。

实验部分

将设计合成的阻燃剂DBIO和E-51按照一定比例混合均匀, 加入胺固化剂, 溶解之后真空脱泡, 倒入预热的聚四氟模具, 固化凝胶后, 转移至平板硫化机程序升温固化得到阻燃环氧树脂。

结果讨论

热稳定性

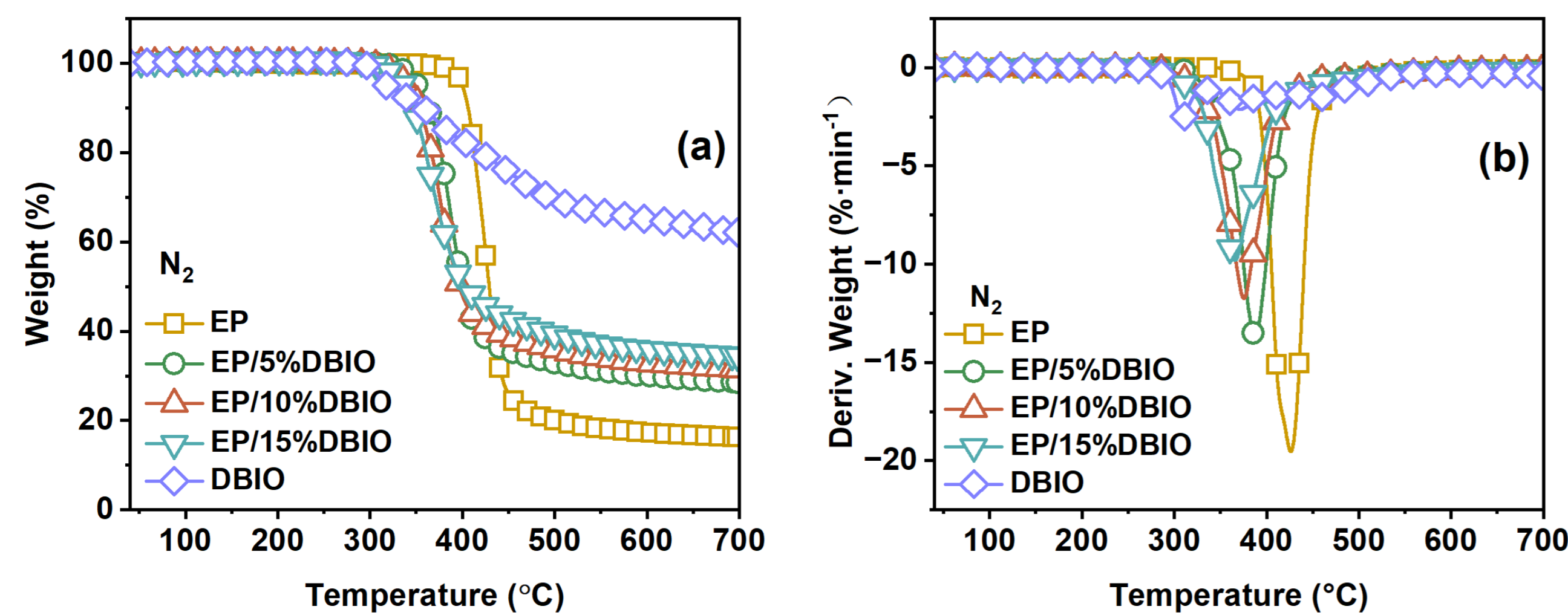


Figure 1. (a) TGA and (b) DTG curves of epoxy resins under N₂ atmosphere.

Table 1. Detailed TGA data of epoxy resins.

Samples	T _{5%} (°C)	T _{max} (°C)	R _{max} (%·min ⁻¹)	Residue (wt%)
EP	400	426	-19.5	16
EP/5%DBIO	352	388	-13.6	29
EP/10%DBIO	341	376	-11.7	31
EP/15%DBIO	337	366	-9.8	35

TGA测试结果表明DBIO的引入导致基体的提前分解, 固化物的T_{5%}和T_{max}逐渐降低; EP/15%DBIO在700 °C下的残余质量提升至35%, 显著地提高了基体的成炭能力。

热机械性能

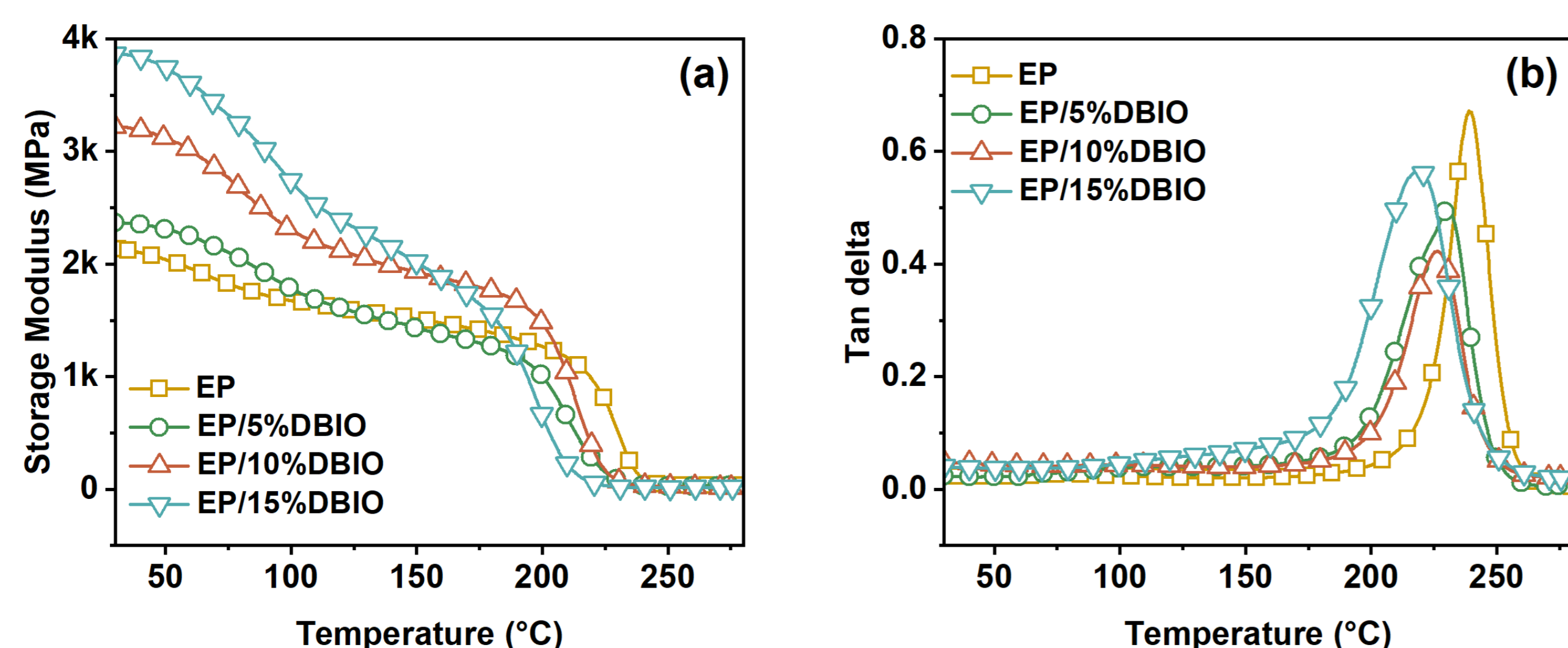


Figure 2. (a) Storage modulus and (b) tan delta curves of epoxy resins.

Table 2. Detailed DMA data of epoxy resins.

Samples	T _α (°C)	Rubbery modulus (MPa)	v _e (mol·m ⁻³)
EP	239	31.2	2307
EP/5%DBIO	231	29.29	2200
EP/10%DBIO	226	20.35	1541
EP/15%DBIO	219	14.49	1112

根据DMA测试结果可以看出DBIO的加入对固化物的交联结构有一定的破坏, 其表观交联密度和T_α逐渐降低。

阻燃性能

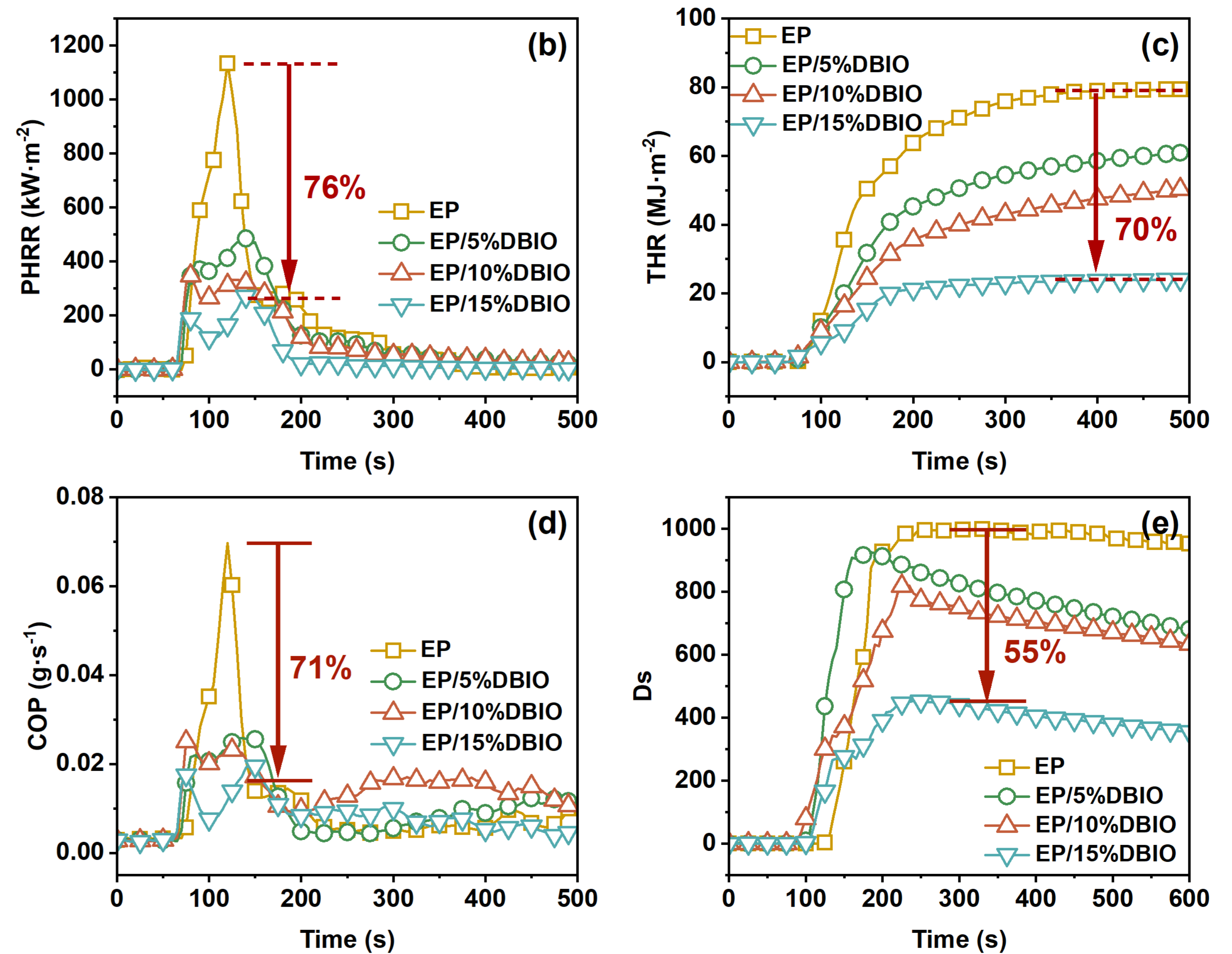
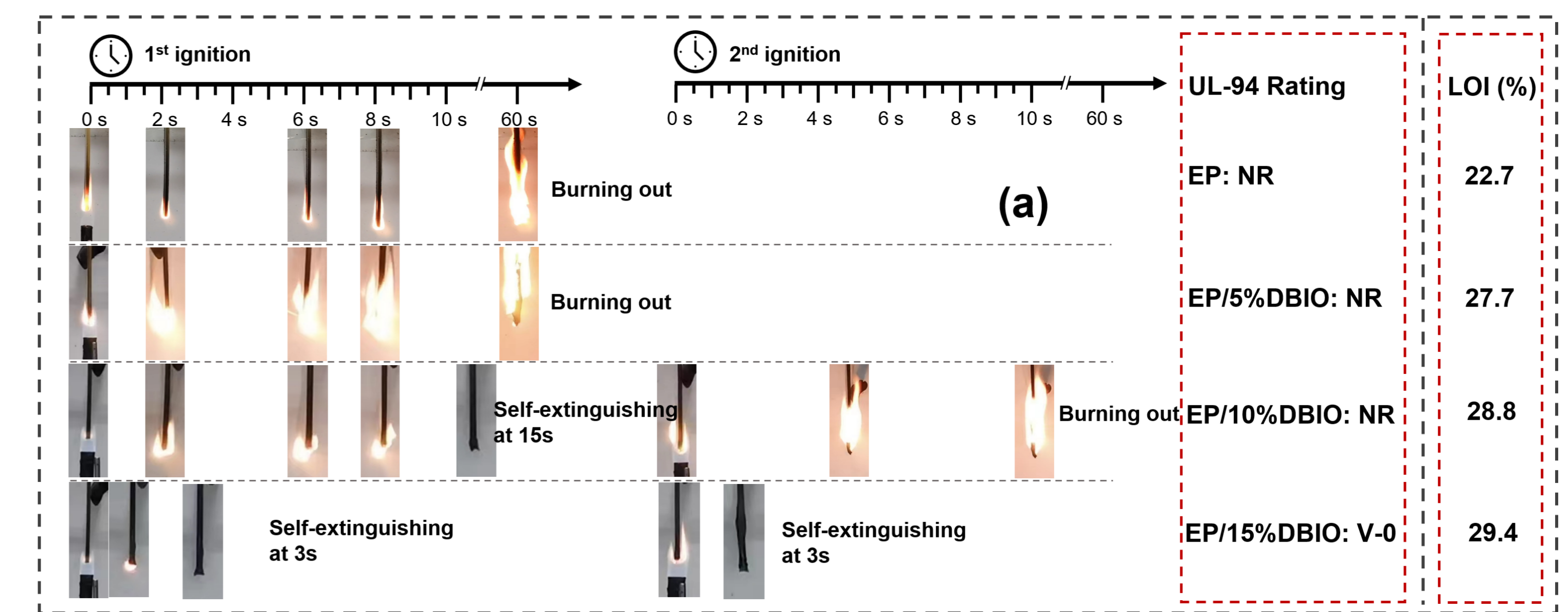


Figure 3. (a) Screenshots of epoxy resins in the UL-94 test and LOI data. (a) PHRR, (b) THR, and (c) COP as functions of time in cone calorimetry. (e) Smoke curves of epoxy resins from smoke density tests.

Table 3. The correlative data from cone calorimetric test of cured EP.

Samples	TTI (s)	PHRR (kW·m ⁻²)	THR (MJ·m ⁻²)	TSP (m ²)	COP (g·s ⁻¹)	Residue (wt%)
EP	64	1134	79.5	28.1	0.070	12
EP/5%DBIO	62	485	60.9	16.1	0.026	39
EP/10%DBIO	59	348	50.5	13.8	0.025	49
EP/15%DBIO	57	270	24.1	6.5	0.020	77

根据LOI和UL-94测试结果, EP/15%DBIO的LOI达到29.4%, 可通过垂直燃烧V-0级, 表现出良好的阻燃性能。锥形量热测试数据表明与纯样相比, EP/15%DBIO的PHRR和THR分别下降了76%和70%, COP下降了71%, 残余质量大幅度提升; 烟密度测试结果显示EP/15%DBIO的最大烟密度值下降了55%, 表现出良好的抑热、抑烟、降低CO的效果。

结论

本工作设计合成了一种膨胀性阻燃剂, 将其引入到胺固化的环氧树脂中。固化得到的环氧树脂表现出具有良好的成炭能力。当DBIO的引入量为15wt%时, 可通过垂直燃烧测试V-0级, LOI值为29.4%; PHRR、THR、COP、Ds均得到了显著地下降, 源于树脂基体形成阻隔性良好的炭层。结果显示, DBIO表现出良好的阻燃抑烟效果。