复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第29卷 第4期 8月 2012年
Vol. 29 No. 4 August 2012

文章编号：1000-3851(2012)04-0083-05

甲基乙基次膦酸铝/环氧树脂阻燃复合材料性能

刘学清，刘继延*，蔡少君，张远方

（江汉大学 光电化学材料与器件教育部重点实验室，化学与环境工程学院，武汉 430056）

摘 要： 以甲基乙基次膦酸铝(Al(MEP))作为环氧树脂(EP)的阻燃剂，制备了Al(MEP)/EP复合材料，利用垂直燃烧和氧指数法研究了Al(MEP)/EP复合材料的阻燃性能；探讨了不同组成的Al(MEP)/EP复合材料的弯曲强度和冲击强度；采用红外光谱(FTIR)、TGA、DSC、SEM分别对样品的结构、热稳定性、玻璃化转变温度(T_g)和形貌进行了分析。结果表明，Al(MEP)的质量分数为15%时，Al(MEP)/EP复合材料的氧指数值(LOI)即可达到32.5%，垂直燃烧达到UL 94 V-0级。此外，各种组成的复合材料的力学性能较好、热稳定性能优良。

关键词： 二烷基次膦酸铝；阻燃剂；环氧树脂；复合材料；力学性能；热性能

中图分类号： TQ323.5 **文献标志码：** A

Properties of aluminum methylethyl phosphinate/epoxy resin flame retardant composites

LIU Xueqing, LIU Jiyan*, CAI Shaojun, ZHANG Yuanfang

(The Key Laboratory of Optoelectronic Chemicals and Devices of Ministry of Education, School of Chemical and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: The aluminum salt of methylethylphosphinate (Al(MEP)) was used as a flame retardant filler for EP, Al(MEP)/EP composites with different composition were prepared. The flame retardancy was investigated with limited oxygen index (LOI) and UL 94 vertical burning test. The structure, thermal stability, glass transition temoerature(T_g) and morphology of the samples were characterized by Fourier transform infrared analysis (FTIR), TG analysis, DSC and SEM, respectively. The flexural and impact properties of the composites were also investigated. Results show that Al(MEP)/EP composite with only 15% mass fraction of Al (MEP) can achieve the optimal flame retardancy with LOI value of 32.5% and UL 94 V-0 rating. The evaluation indicats that Al(MEP)/EP composites have good thermal and mechanical properties.

Keywords: aluminum dialkylphosphinate; flame retardant; epoxy resin; composites; mechanical properties; thermal properties

环氧树脂(EP)在航空、电子电器等领域应用非常广泛。作为印制电路板(PCB)的基体材料，EP的阻燃性不可忽视[1-3]。目前PCB用的阻燃EP主要是含卤素的化合物，例如四溴双酚A。含卤阻燃EP在使用及回收过程中，分解产生的卤化物气体对环境和人体健康造成危害。因此开发无卤阻燃EP体系，成为目前热点问题[4-5]。

二烷基次膦酸盐是近年开发的新一代绿色环保磷系阻燃剂，其磷含量高，较低的添加量即可使材料获得较高的阻燃性能。由于添加量较低，相对于其他添加型阻燃剂，如红磷、氢氧化铝等，二烷基次膦酸盐对材料的力学性能影响较小。二烷基次膦酸盐的相比漏电起痕指数(CTI)值较高(可达600 V)，在电子电气工业中极具应用前景，而且特别适用于薄壁电子元器件、透明制片及薄膜[6-7]。

二烷基次膦酸盐基复合材料的阻燃性能依赖于本身的结构、基体组成以及其他助剂，并随烷基结构和金属种类的不同而不同，产物的阻燃效果有很大差别，同一种次膦酸盐对不同聚合物的阻燃效果也不一样。因此需要根据高聚物的类型从结构上设计出与之相适应的次膦酸盐。此外还可以通过助剂的选用调配次膦酸盐复合材料的性质。Bauer、

收到初稿日期： 2011-08-20；**收到修改稿日期：** 2011-01-05；**网络出版时间：** 2012-03-12 15:43:32
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20120312.1543.012.html
基金项目： 武汉市科技攻关计划项目(20115004116-39)
通讯作者： 刘继延，博士，副教授，硕士生导师，从事阻燃聚合物研究 E-mail：liuxueqing2000@163.com

Kleiner[6-8]考察了各种结构的次膦酸盐对聚酯、聚酰胺等高分子材料中的阻燃性能，研究证实二烷基次膦酸盐可以提高某些热塑性聚合物的阻燃性能。然而关于二烷基次膦酸盐基环氧树脂阻燃材料的科学研究却鲜有报道。

本文中采用甲基乙基次膦酸铝(Al(MEP)作为环氧树脂阻燃添加剂，由于文献报道含氮化合物能够使次膦酸盐取得更好的阻燃效果[9-11]，因此采用芳香族胺类作为环氧树脂固化剂，着重研究体系的阻燃性能、力学性能和热性能。

1　实验部分

1.1　实验原料

环氧树脂：CYD－127，工业品，环氧值 0.51～0.54，岳阳石油化工总厂；4,4'-二氨基 -二苯基甲烷(DDM)：CP 级，上海试剂三厂；甲基乙基次膦酸铝(Al(MEP))，自制，制备方法参考文献[12]，Al(MEP)平均粒径为 20 μm，P 和 Al 元素的质量分数分别为 26.6 %和 7.68 %。

1.2　Al(MEP)/EP 复合材料的制备

将不同质量分数的 Al(MEP)加入到 EP 中，在超声波的作用下分散 20 min，然后加入固化剂 DDM(100 g EP 需加入 DDM 25 g)分散至均相。将混合物倒入模具中固化成型，脱模后即得到 Al(MEP)/EP 复合材料。Al(MEP)在体系(包括 Al(MEP)、DDM 和 EP)中含量以质量分数表示。

1.3　测试和表征

复合材料断面形貌：经真空喷金后，在日本松下 S－570 型扫描电镜(SEM)上观察；傅里叶红外光谱采用 FTIR－8300 型仪器分析，日本岛津公司；TG 分析采用 NETZSCH TG 209 分析，德国耐驰公司，分析条件为：升温速率 10 ℃/min，温度 30～550 ℃，N_2 流量 40 mL/min；DSC 分析采用 TA－DSC20 分析，美国 TA 公司，分析条件为：升温速率 10 ℃/min，N_2 流量 50 mL/min；弯曲试验采用 SANS TAS－10 万能材料试验机，深圳三思仪器有限公司，压头运动速度 2 mm/min；冲击强度测试采用 ZBC1400－1 塑料摆锤冲击试验机，深圳三思仪器有限公司，摆锤冲击能量 4 J；氧指数测定采用 JF－3 氧指数仪，南京市江宁区分析仪器厂；垂直燃烧实验采用 CZF－3 水平垂直燃烧测定仪，南京市江宁区分析仪器厂。

2　结果与讨论

2.1　Al(MEP)的结构和热稳定性

图 1 为 Al(MEP)的傅里叶红外光谱(FTIR)。其中各吸收峰的归属如下：2800～3000 cm^{-1}，CH_2 和 CH_3；1292.2 cm^{-1}，P—CH_3；1301～1200 cm^{-1}，P—CH_3；1180 cm^{-1}和 1090 cm^{-1}，P═O和 P—O。

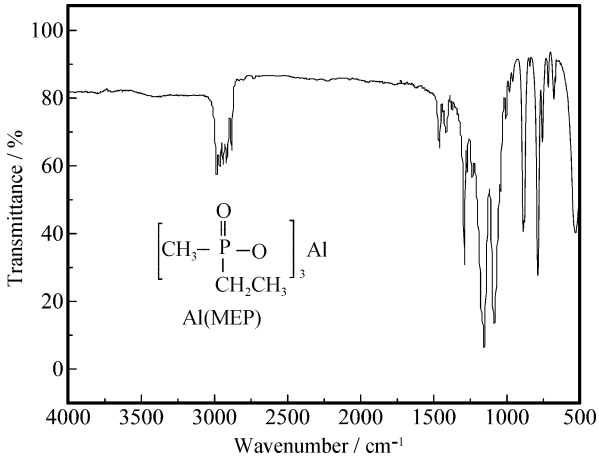

图 1　Al(MEP)的 FTIR 谱图

Fig. 1　FTIR spectrum of Al salt of methylethy/phosphinat (Al (MEP))

图 2 是 Al(MEP)的 TG 及失重速率(DTG)曲线。可见，Al(MEP)在 396 ℃ 失重，最大失重速率在 480 ℃，为－1.15%/℃，600 ℃时，残余物含量为 30%，当温度超过 600 ℃后，残余物的量变化很小，680 ℃时为 28.0%。

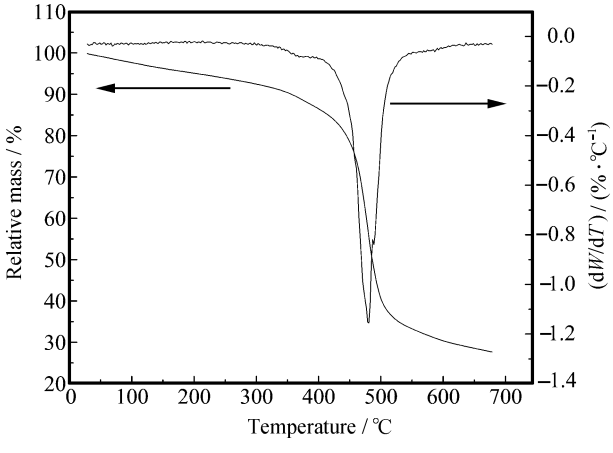

图 2　Al(MEP)的热失重(TG)和失重速率 (DTG)曲线

Fig. 2　TG and mass loss rate(DTG) curves of Al(MEP)

2.2　Al(MEP)/EP 的阻燃性能及力学性能

Al(MEP)/EP 复合材料的 LOI 和 UL 94 垂直燃烧实验结果及力学性能列入表1。可以看出，LOI

随着 Al(MEP)添加量(P 含量)增加而升高。当 Al(MEP)为 15%时，复合材料的 LOI 为 32.5%，垂直燃烧可以通过 UL 94 V-0 等级。由此可以证明，Al(MEP)对于环氧树脂来讲，是一种阻燃性能

表 1　Al(MEP)/EP 复合材料的阻燃性能和力学性能

Table 1　Flame retardant and mechanical properties of Al(MEP)/EP composites

Al(MEP) mass fraction/%	Phosphorus mass fraction/%	LOI/%	UL 94	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Notched impact strength/(kJ·m^{-2})
0	0.00	20.2	—	95	1987	9.15
5	1.01	23.4	—	93	2038	8.78
10	1.94	28.0	V-1	84	2115	8.71
15	2.81	32.5	V-0	69	2154	7.95
20	3.62	36.3	V-0	64	2230	7.52

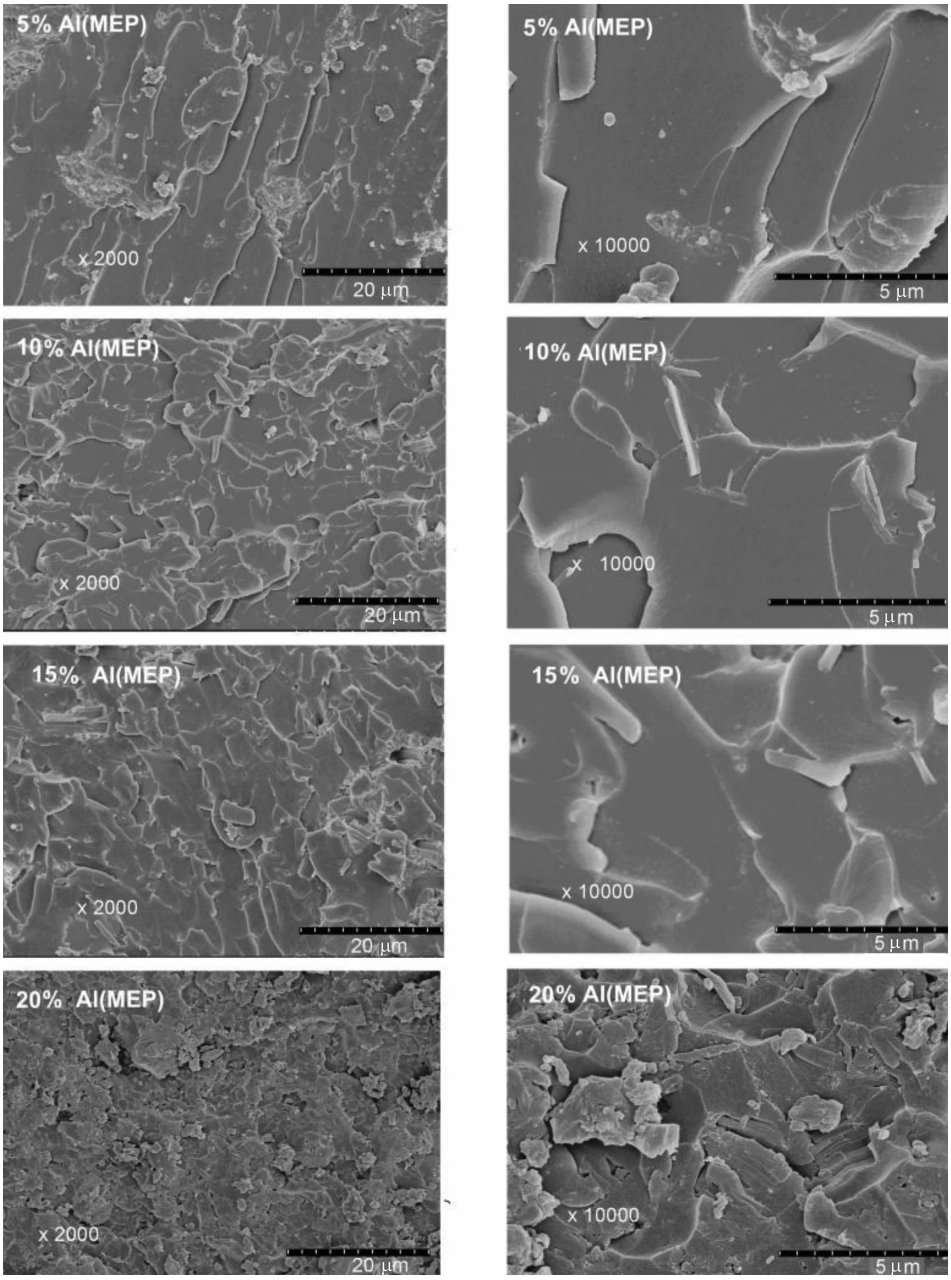

图 3　不同组成的 Al(MEP)/EP 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3　SEM micrographs for fractured Al(MEP)/EP composites with different Al(MEP) mass fractions

优异的阻燃添加剂。

由表 1 可知，Al(MEP)的加入，使 Al(MEP)/EP 复合材料的弯曲强度和冲击性能略有下降，但下降量并不大。当 Al(MEP)达到 10%时，复合材料不仅阻燃性能达到要求，弯曲性能下降量仅 11.6%，冲击性能下降了约 4.8%。

图 3 为弯曲性能测试后，Al(MEP)/EP 复合材料断裂表面的 SEM 形貌。黑色相区为基体树脂。扭曲的白色区域是断裂时应力集中区域，也是 Al(MEP)集中的区域。这说明破裂发生在基体树脂与填料的界面。扭曲的白色区域也说明在断裂时有塑性变形，不是完全的脆性破裂。当 Al(MEP)小于 15% 时，基体树脂与填料相容性较好，Al(MEP)均匀分布在树脂中。当达到 20%时，从高放大倍率(X10000)的 SEM 可看见材料内部出现了一些 Al(MEP)聚集体，这些聚集体成为应力的集中区，导致力学性能下降。

2.3　Al(MEP)/EP 热稳定性能和玻璃化转变温度

图 4 是 Al(MEP)/EP 复合材料在 N_2 中的 TG 和 DTG 曲线，表 2 为分析结果。由图 4 可见，各种组成的 Al(MEP)/EP 复合材料主要失重均发生在 350～450 ℃区间。Al(MEP)为 5%和 10%的复合材料的 T_i、最大失重速率与纯环氧树脂相比，变化不大，但 Al(MEP)为 15%和 20%的复合材料的 T_i 和最大失重速率低于纯 EP。尤其值得注意的是，Al(MEP)为 20%的复合材料的 T_i、T_{max}、最大失重速率与其他组成的复合材料相比，相差较大。其残炭率也远高于其他组成的复合材料以及纯 EP 树脂。

总的来看，复合材料的 T_i 均比纯 EP 和 Al(MEP)低，说明 Al(MEP)和树脂之间在升温过程中发生了相互反应。当 Al(MEP)较小时(5%和 10%)，反应量少，对 T_i 影响不大。而且没有形成足够量的炭层抵挡外界热量传播，导致体系残炭率相对于纯 EP 增加不多，最大失重速率变化也比较小。而 Al(MEP)较高时(20%)，体系生成的残余物较多，可以覆盖在树脂的表面，阻止分解进一步进行，所以最大失重速率下降，复合材料获得较高的残炭率。

对于 Al(MEP)含量为 20%的复合材料，虽然 T_i 减小，但从 TG 和 DTG 曲线上可以看出，复合材料在 400 ℃以后的残炭率明显高于其他复合材料，且分解速率相对于纯 EP 下降了近一倍。因此 Al(MEP)含量为 20%的复合材料热稳定性能最优。

图 5 为 Al(MEP)/EP 复合材料的 DSC 分析曲线，玻璃化转变温度 T_g 见表 2。各种组成的复合材料的 T_g 值在 157～165 ℃之间，均高于纯树脂(151 ℃)。

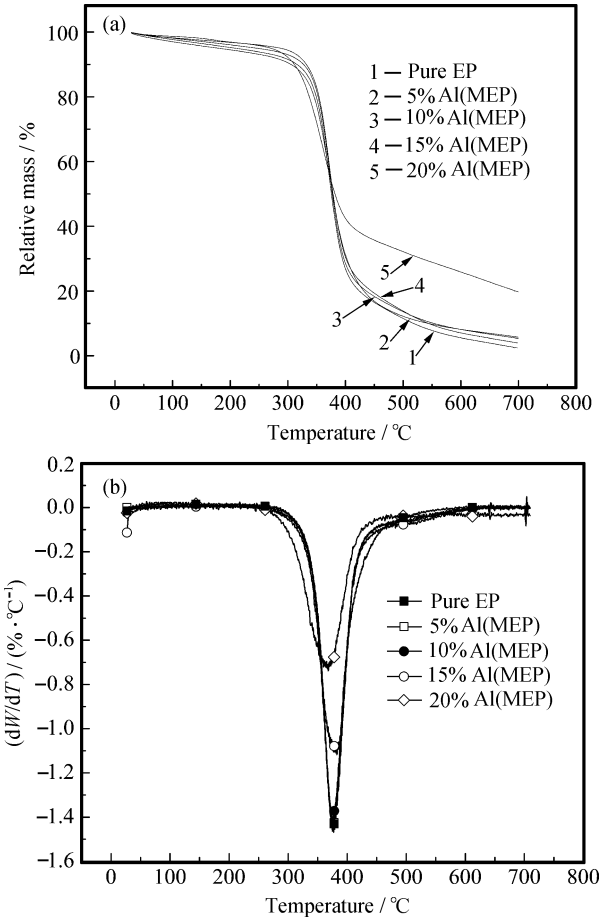

图 4　不同组成的 Al(MEP)/EP 复合材料的 TG 和 DTG 分析曲线

Fig. 4　TG and DTG curves for Al(MEP)/EP composites with different Al(MEP) mass fraction

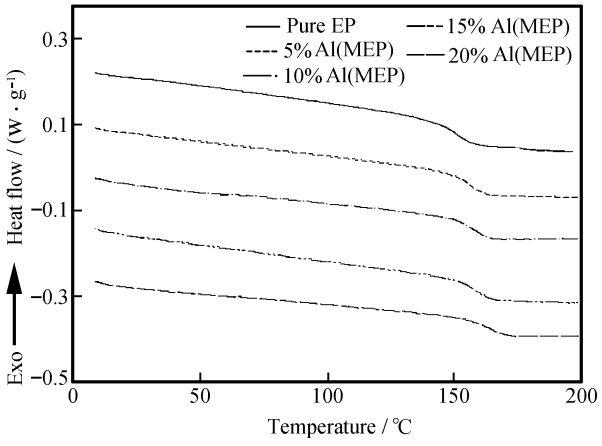

图 5　不同组成的 Al(MEP)/EP 复合材料的 DSC 分析曲线

Fig. 5　DSC curves for Al(MEP)/EP composites with different Al(MEP) mass fractions

表 2 Al(MEP)/EP 复合材料的 TG、DTG 和 DSC 分析结果

Table 2 TG, DTG and DSC results for Al(MEP)/EP composites

Al(MEP) mass fraction/%	T_g/℃	T_i/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{max}/℃	$(dW/dT)_{max}$/(%·℃$^{-1}$)	Char yield at 700 ℃/%	
						Exp.	Cal.
0	151	347	378	370	1.52	5.74	—
5	157	346	377	371	1.51	6.37	6.56
10	159	345	378	372	1.51	7.40	7.33
15	161	342	379	373	1.17	9.76	8.02
20	165	319	383	362	0.74	13.75	8.69

Note: Char yield—Residuary mass fraction of sample; T_i—5% mass loss temperature; (dW/dT)—Differential thermo-gravimetry; $(dW/dT)_{max}$—Maximum rate of mass loss; T_{max}—Peak temperature of DTG curves.

3 结 论

(1) 甲基乙基次膦酸铝 Al(MEP) 具有良好的热稳定性，分解温度为 395 ℃；Al(MEP)对环氧树脂(EP)具有良好的阻燃性能，当 Al(MEP)的质量分数为 10%～20%时，Al(MEP)/EP 复合材料的 LOI 为 28.0%～36.3%，垂直燃烧实验在 Al(MEP)的质量分数为 15%时即可达到 UL94 V-0 级。各种组成的复合材料的 T_g 均高于纯树脂。

(2) Al(MEP)的加入对复合材料的力学性能影响较小，弯曲性能和冲击性能虽略有降低，但变化不大。

(3) 作为电子产品用的环氧树脂阻燃产品，各种性能之间(如力学性质、热稳定性等)的协调和平衡非常重要。综合考虑上述性质，Al(MEP)是适用于环氧树脂的一种新型高效的绿色阻燃剂。

参考文献：

[1] Rakotomalala M, Wagner S, Döring M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications [J]. Materials, 2010, 3(8): 4300-4327.

[2] 陆 昶，刘继纯，刘宪俊，等. SBA-15/PDCPD 复合材料的阻燃性能 [J]. 复合材料学报，2011，28(3)：35-41.
Lu Chang, Liu Jichun, Liu Xianjun, et al. Flame-retardant properties of SBA-15/PDCPD composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(3): 35-41.

[3] 黄 远，何 芳，万怡灶，等. 碳纤维增强环氧树脂基复合材料湿热残余应力的微 Raman 光谱测试表征 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：22-28.
Huang Yuan, He Fang, Wan Yizao, et al. Testing and characterization of hygrothermal stresses in carbon-fibers reinforced epoxy composites using Raman spectroscopy [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 22-28.

[4] Weil E D, Levahik S V. Review of current flame retardant systems for epoxy resins [J]. J Fire Sci, 2004, 22(1): 25-40.

[5] Yao Q, Lecchik S, Alessio G. Phosphorus-based flame retardants for thermoplastics polymer (to ICL-IP America Inc): US, 7807737 [P]. 2010-10-02.

[6] Bauer H, Krause W, Sicken M, et al. Dialkylphosphinic salts (to Clariant): US, 7420007 [P]. 2008-09-02.

[7] Kleiner H J, Budzinsky W. Flame proofed polyester molding composition (to Ticona): US, 5780534 [P]. 1998-07-14.

[8] Bauer H. Dialkylphosphinic salts, their use, and a process for their preparation(to Clariant): US, 7446140 [P]. 2008-11-04.

[9] Braun U, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1, 4-butylene terephthalate) [J]. Macromol Mater Eng, 2008, 293(3): 206-217.

[10] Beaun U, Schartel B, Flchera M A, et al. Flame retardancy mechanisms of aluminium, phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6, 6 [J]. Polym Degrad Stab, 2007, 92(8): 1528-1545.

[11] Brehme S, Scharel B, Goebbels J, et al. Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms [J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96(5): 875-884.

[12] 刘继延，沈道胜，刘学清，等. 二烷基次膦酸金属盐及其阻燃剂的合成工艺：中国，201010168431 [P]. 2010-09-15.
Liu Jiyan, Shen Daosheng, Liu Xueqing, et al. A process for preparing dialkylphosphinic salts, and their flame retardancy: CN, 7446140 [P]. 2010-09-15.