

DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃 环氧树脂的制备

卢林刚^{*1}, 陈英辉², 赵瑾², 杨守生³

(1. 中国人民武装警察部队学院 科研部, 廊坊 065000; 2. 中国人民武装警察部队学院 研究生队, 廊坊 065000;
3. 中国人民武装警察部队学院 消防工程系, 廊坊 065000)

摘 要: 将无卤膨胀阻燃剂六(4-DOPO 羟甲基苯氧基)环三磷腈(DOPOMPC)、聚磷酸铵(APP)及多壁碳纳米管(MWCNTs)复配后加入环氧树脂(EP)中, 制备出新型阻燃复合材料 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP。通过极限氧指数(LOI)、水平垂直燃烧和锥形量热法研究其阻燃性能。研究结果表明: MWCNTs 的加入增强了膨胀阻燃体系的阻燃性能和力学性能, 并在一定程度上改善了体系燃烧时的浓烟现象。当阻燃体系总质量分数为 20%, MWCNTs 质量分数为 2% 时, 材料性能最优, 其 LOI 达到 36.8%, 热释放速率峰值、有效燃烧热平均值、比消光面积平均值和 CO 释放率平均值与未阻燃 EP 相比分别下降了 83.5%、31.5%、47.6%、50.0%, 与 DOPOMPC-APP/EP 相比下降了 83.5%、77.7%、83.7%、68.9%。SEM 分析表明: 添加 MWCNTs 后, 燃烧炭层呈现出大面积交联网络状结构。

关键词: 膨胀阻燃剂; 多壁碳纳米管; 环氧树脂; 协同阻燃作用; 力学性能

中图分类号: TQ314.24

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)01-0101-07

环氧树脂(EP)作为三大热固性树脂之一, 具有力学强度高、热稳定性好、黏接性强、收缩率低、加工性好及反应活性高等优点, 被广泛应用于建筑、涂料、胶黏剂、电子和航空等领域, 但是 EP 易燃及受热熔融滴落的火灾危险特性使其在日益严格的阻燃法规下的应用受到限制, 因此开展 EP 阻燃改性技术成为拓宽其应用领域的重要途径。目前, EP 阻燃以溴系和磷系为主, 前者阻燃效果好, 但有悖生态环保的时代要求; 后者以膨胀阻燃剂为代表, 并凭借其高效阻燃、无毒无卤和无熔融滴落物等优势呈现出广阔前景^[1-3]。含联苯和菲环结构的具有良好热稳定性和阻燃性能的 DOPO 衍生物能充分发挥膨胀阻燃体系的优势, 但与基体相容性差的缺陷影响了材料的力学性能^[4-6]。多壁碳纳米管(MWCNTs)以其独特的结构而呈现出优异的力学、热学和电学特性, 研究表明: MWCNTs 对高聚物能起到阻燃和增强双

重作用, 且与其他阻燃剂的协同应用效果更显著^[7-9]。本文开展膨胀阻燃剂-MWCNTs 协同阻燃研究, 将合成的膨胀型阻燃剂六(4-DOPO 羟甲基苯氧基)环三磷腈(DOPOMPC)^[10]与聚磷酸铵(APP)、MWCNTs 复配, 共同作用于 EP, 旨在研制出防火性能和物理力学性能兼优的阻燃复合材料。

1 试验材料及方法

1.1 主要原料

参考文献^[10]合成 DOPOMPC, 纯度大于 99%, 其分子结构式如图 1 所示; EP, E-44, 工业级, 蓝星新材料无锡树脂厂; 间苯二胺(m-PDA), 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; APP, II 型, 工业级, 平均聚合度>1 500, 青岛海化阻燃材料有限公司; MWCNTs, 工业级, 中国科学院成都有机化学有限公司; 其他试剂均为分析纯。

收稿日期: 2013-12-06; **录用日期:** 2014-04-03; **网络出版时间:** 2014-05-07 09:12

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/10.13801/j.cnki.fhclxb.20140507.001.html

基金项目: 国家自然科学基金(21472241); 河北省自然科学基金(E2012507008)

通讯作者: 卢林刚, 教授, 研究方向为阻燃材料及有机合成。 E-mail: llg@iccas.ac.cn

引用格式: 卢林刚, 陈英辉, 赵瑾, 等. DOPOMPC-APP-MWCNTs 协同阻燃环氧树脂的制备[J]. 复合材料学报, 2015, 32(1): 101-107. Lu L G, Chen Y H, Zhao J, et al. Preparation of DOPOMPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin[J]. Acta Materialae Compositae Sinica, 2015, 32(1): 101-107.

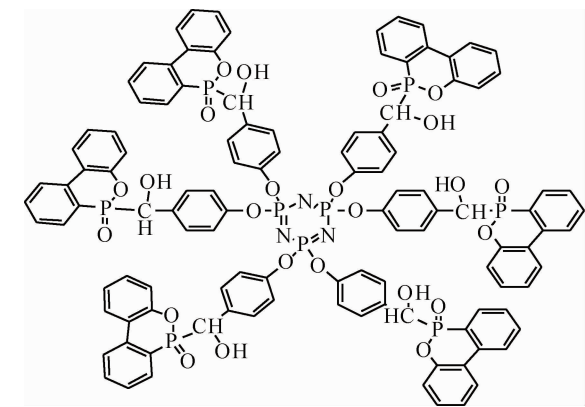


图 1 DOPOMPC 分子结构式

Fig.1 Molecular structure formula of DOPOMPC

1.2 性能测试

采用 XXZ-2 型万能制样机(河北承德金建检测仪器有限公司)进行制样;采用 HC-2CZ 氧指数仪(南京上元分析仪器厂)按照标准 GB/T 2406—1993^[11]测定极限氧指数(LOI),试样的尺寸为 120.0 mm×6.5 mm×3.0 mm;采用 UL94 SCZ-3 水平垂直燃烧仪(南京上元分析仪器厂)按照标准 GB/T 2408—2008^[12]进行水平垂直燃烧测定,试样尺寸为 130.0 mm×12.5 mm×3.0 mm;采用热重分析仪 TGA/SDTA857(METTLER 公司),分析气氛为空气,气体流速为 30 mL·min⁻¹,升温速率为 30 °C·min⁻¹,测试温度范围为 25~800 °C;采用锥形量热仪 S001(英国 FTT 公司)进行锥形量热测定,热辐射功率为 35 kW·m⁻²,试样尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm;采用 KYKY2800 扫描电子显微镜(中科科仪厂)进行断面形貌分析,分析前对燃烧试样断口表面进行喷金处理;采用 XWW-10A 万能电子试验机(河北承德金建检测仪器有限公司)按照 GB/T 1040—1992^[13]进行拉伸强度测定,

拉伸速度为 2 mm·min⁻¹,按照 GB/T 9341—2000^[14]进行弯曲强度测定,加载强度为 2 mm·min⁻¹;采用 XJJ-5 简支梁冲击试验机(河北承德金建检测仪器有限公司)按照标准 GB/T 1043—2008^[15]进行耐冲击强度测定,冲击速度为 2.9 m·s⁻¹。

1.3 阻燃复合材料试样制备

保持阻燃体系总质量分数为 20%,固定 DO-POMPC 与 APP 质量比为 1:1,改变 MWCNTs 的添加量,制备不同阻燃剂含量的 EP 复合材料,未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的配方如表 1 所示。首先将模具和 EP 放入 80 °C 的鼓风干燥箱中预热模具,按照设计配方称取固化剂 m-PDA,置于 60 °C 鼓风干燥箱中,使其熔化为液态。将一定量 EP 在 80 °C 下不断搅拌(转速为 450 r/min),然后依次加入称量好的 DO-POMPC、APP 和 MWCNTs,搅拌 30 min,使其均匀分散在 EP 中。将 m-PDA 加入到阻燃剂与 EP 的混合液中,快速搅拌 1.5 min,倒入预热的模具中,抽真空,除去倾倒过程中产生的气泡,相应温度下固化 4 h,自然冷却。将混合物料置于双辊塑炼机中混炼、塑化、拉片,将片材定量放在模具中,再将模具置于平板硫化机中加热、加压、冷却,经裁剪制得燃烧标准试样。

2 结果与分析

2.1 LOI 和 UL94 水平垂直燃烧性能测试结果

由表 1 中 LOI 和 UL94 水平垂直燃烧性能测试结果可以看出,EP0 试样易引燃,燃烧过程中出现严重熔融滴落现象,LOI 仅为 25.4%,经膨胀阻燃体系改性后,EP1 的 LOI 提高到 36.3%,实现了材料难燃的要求,且 EP1 被点燃后炭化剧烈,炭层

表 1 未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的配方及 LOI、UL94 水平垂直燃烧性能测试结果

Table 1 Recipe and property testing results of LOI and UL94 horizontal vertical combustion for non-flame retardant EP and DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP composites

Sample	Mass fraction/%					LOI/%	UL94V
	EP	m-PDA	DOPOMPC	APP	MWCNTs		
EP0	90.9	9.1	0	0	0	25.4	Burning
EP1	72.7	7.3	10.0	10.0	0	36.3	V-0
EP2	72.7	7.3	9.5	9.5	1	35.5	V-0
EP3	72.7	7.3	9.0	9.0	2	36.8	V-0
EP4	72.7	7.3	8.5	8.5	3	32.6	V-0
EP5	72.7	7.3	8.0	8.0	4	32.1	V-0
EP6	72.7	7.3	7.5	7.5	5	31.4	V-0

Note: LOI — Limited oxygen index; UL94V — Horizontal vertical combustion test level.

迅速膨胀增长, 熔滴现象消失了。与 EP0 相比, EP2~EP6 的 LOI 有大幅提升, 而与 EP1 相比较, 仅 EP3 的 LOI 得到提高, 说明适量的 MWCNTs 与膨胀阻燃体系存在协同阻燃作用。通过 UL94 水平垂直燃烧试验可以发现, 垂直放置时, EP0 一经施焰即迅速燃烧, 移开火源后 6.5 s 火焰便蔓延至夹具, 不适用 GB/T 2408—2008^[12] 进行评价, 水平放置时, 于 279.4 s 蔓延至 100 mm 线, 线性燃烧速度为 16.1 mm/min; 加入阻燃剂或协效剂后, EP1~EP6

的施焰时间很短, 移开火焰后迅速自熄, 基本无有焰燃烧, 燃烧级别均为阻燃最高级别 V-0 级。

2.2 燃烧特性

2.2.1 易燃性和释热特性

通过锥形量热仪测试法模拟小尺寸材料在接近真实火灾状态下的燃烧行为, 得到评价聚合物材料火灾燃烧性能的有效参数, 未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的锥形试验数据如表 2 所示。

表 2 未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的锥形试验数据

Table 2 Cone calorimetry testing data of non-flame retardant EP and DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP composites								
Sample	TTI/s	pk-HRR/ (kW · m ⁻²)	av-HRR/ (kW · m ⁻²)	av-EHC/ (MJ · kg ⁻¹)	av-SEA/ (m ² · kg ⁻¹)	av-CO/ (kg · kg ⁻¹)	THR/ (MJ · m ⁻²)	Char yield/%
EP0	93	1 243.27 (<i>t</i> =170 s)	286.73	28.99	1 115.06	0.180	104.31	7.4
EP1	66	314.37 (<i>t</i> =200 s)	74.75	88.99	3 583.38	0.290	28.19	52.7
EP2	63	338.57 (<i>t</i> =155 s)	114.60	23.61	785.22	0.130	43.60	56.1
EP3	74	204.86 (<i>t</i> =110 s)	86.34	19.85	583.96	0.090	46.87	72.6
EP4	82	378.68 (<i>t</i> =210 s)	146.52	26.34	735.38	0.013	67.62	68.3
EP5	66	388.52 (<i>t</i> =100 s)	167.43	34.94	748.46	0.120	81.76	43.4
EP6	72	426.34 (<i>t</i> =165 s)	174.72	27.90	968.70	0.130	85.11	39.4

Note: TTI — Time to ignition; pk-HRR — Peak heat release rate; av-HRR — Average heat release rate; av-EHC — Average effective heat of combustion; av-SEA — Average specific extinction area; av-CO — Average CO release rate; THR — Total heat release; *t* — Time when pk-HRR appears.

热释放速率(HRR)是评价火灾危险性的一个重要参数, 反映了火灾强度及蔓延速度, 其值越大, 材料火灾危险性越高。图 2 为未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的 HRR 曲线。分析可知, EP0 在 93 s 被点燃后 HRR 迅速增加, 于 170 s 达到峰值 1 243.27 kW · m⁻², HRR 曲线陡峭。与 EP0 相比, EP1 膨胀体系的 HRR 显著降低, 曲线平缓, 其峰值降低到 314.37 kW · m⁻², 降幅为 74.7%, 且达到峰值的时间延迟 30 s。加入协效剂 MWCNTs 后, DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 阻燃复合体系的 HRR 峰值较 EP0 的大幅降低, 较 EP1 点燃时间有所增加。但是 HRR 峰值变化程度不一, 其中 EP3 体系性能最佳, 其点燃时间(TTI)增加到 74 s, HRR 峰值降低到 204.86 kW · m⁻², 较 EP0 的下降了 83.5%, 较 EP1 的下降了 34.8%。这表明, 膨胀阻燃体系中添加适量的 MWCNTs, 能充分发挥凝固相的阻燃效

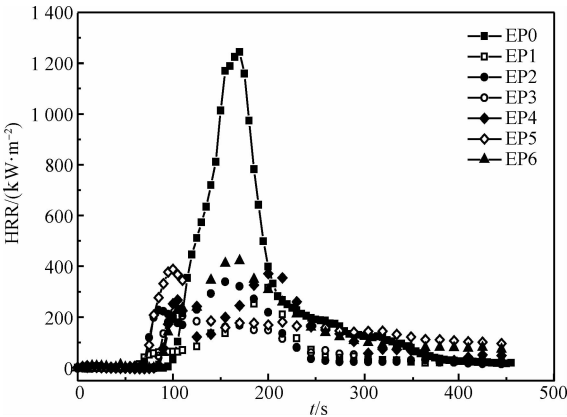


图 2 未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的 HRR 曲线

Fig. 2 HRR curves of non-flame retardant EP and DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP composites

能, 有效减少材料热辐射的危害。

有效燃烧热(EHC)作为评价火灾危险性的另一个重要指标, 能够反映可燃挥发性气体在气相火

焰中的燃烧程度。由表 2 可见, EP1 体系的有效燃烧热平均值(av-EHC)较 EP0 的有大幅度升高, 由 28.99 MJ · kg⁻¹ 增加到 88.99 MJ · kg⁻¹, 材料的火灾危险性增强。但是, DOPOMPC-APP-MWC-NTs/EP 阻燃复合材料的 av-EHC 值显著降低, 其中 EP3 体系的降幅最大, 较 EP0 降低 31.5%, 较 EP1 降低 77.7%, 这说明添加 MWCNTs 的膨胀阻燃体系能够有效控制气相的燃烧程度, 降低材料的火灾危险性。

HRR 和 EHC 的试验结果表明, MWCNTs 与膨胀阻燃体系存在良好的协同阻燃作用, 且存在最佳添加量。原因可能是 MWCNTs 的巨大长径比使其分散于聚合物基体时能与高分子链相互缠绕或连接而形成交联网络状结构, 这种网状结构不仅能够提高复合体系的黏度, 抑制分子链的热运动, 减缓基体内层材料的热降解; 而且有助于提高燃烧过程中形成的膨胀炭层的致密度, 加强膨胀炭层的阻隔效应, 降低易燃挥发性物质的产量并抑制其逸出, 优化膨胀阻燃体系的阻燃效果, 使燃烧得到有效控制。当添加量过低时, MWCNTs 与高分子链的结合点较少, 而较大量的 MWCNTs 在材料基体中易发生“团聚”, 分散性较差, 这些情况均不利于形成交联网络状结构, 只有适量的 MWCNTs 才能充分发挥与 DOPOMPC-APP 的协同作用, 赋予材料优异的阻燃性能。

2.2.2 生烟特性及烟毒性

比消光面积(SEA)可以表征燃烧过程中的动态发烟状况, 是综合评价材料火灾危险性的重要参数。由表 2 数据可知, 膨胀阻燃材料 EP1 的平均比消光面积(av-SEA)和 CO 平均生产速率(av-CO)分别为 3 583.38 m² · kg⁻¹ 和 0.29 kg · kg⁻¹, 较 EP0 增长 221% 和 61.1%。但是, 添加 MWC-

NTs 后, DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 材料燃烧产物的烟毒性显著降低, EP3 抑烟毒效果最好, 其 av-SEA 较 EP1、EP0 的分别降低了 83.7%、47.6%, av-CO 较 EP1、EP0 的分别降低了 68.9%、50.0%, 有效控制了 EP 的发烟量及 CO 生产速率, 为人员逃生和灭火救援工作的开展提供了有利条件。

2.3 力学性能

表 3 为未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWC-NTs/EP 复合材料的力学性能。表明, 添加膨胀阻燃剂的 EP1 的拉伸、弯曲及抗冲击性能参数相较于 EP0 的降幅较大, 主要是由膨胀阻燃体系与 EP 的难相容性所致; 添加 MWCNTs 后, DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 的各项力学性能较 EP1 的得到大幅度提高, 这是因为 MWCNTs 与材料基体结合形成交联网状结构后, 当受到外界作用力时, 可有效传递和分散载荷, 有利于能量的转移与消耗; 另一方面, MWCNTs 与高分子链的相互作用使界面自由能减小, 表面张力下降, 改善了阻燃剂与基体间的相容性, 从而提高了复合材料的力学性能。但是, 由表 3 可见, 随着 MWCNTs 添加量的增大, EP 的力学性能呈现先提高后降低的趋势, EP3 达到最优, 与 EP1 相比, 其拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别提高了 27.8%、138%、25.9%、133% 和 188%, 说明 MWCNTs 对 DOPOMPC-APP/EP 具有增强效果, 且存在最佳添加量。

2.4 炭层形貌分析

膨胀阻燃材料在燃烧过程中形成炭层的优劣是决定其阻燃效果的关键。采用数码相机和扫描电子显微镜研究 EP0、EP1 和 EP3 燃烧后的宏观和微观炭层形貌, 分别如图 3 和图 4 所示。

表 3 未阻燃 EP 及 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of non-flame retardant EP and DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP composites

Sample	Tensile strength/ MPa	Break elongation/%	Bending strength/MPa	Bending modulus/MPa	Impact strength/ (kJ · m ⁻²)
EP0	140.1	5.45	286.28	46.09	26.40
EP1	44.33	0.81	91.55	38.40	6.49
EP2	45.09	1.09	93.06	80.20	17.25
EP3	56.67	1.93	115.27	89.47	18.70
EP4	36.11	1.37	99.82	75.70	14.81
EP5	40.82	1.14	92.32	71.12	13.48
EP6	44.27	1.24	87.84	78.91	10.95

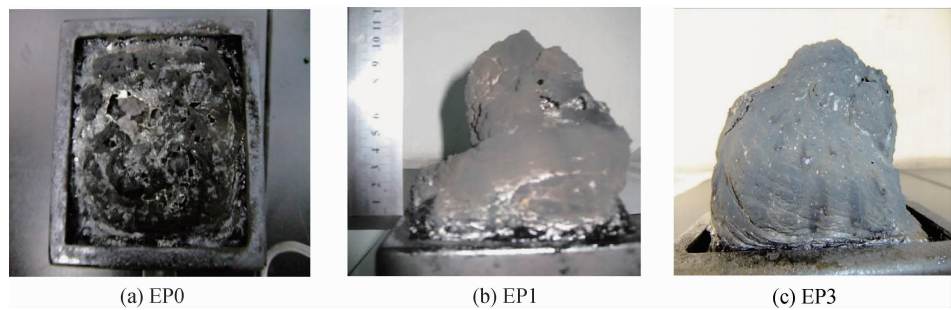


图 3 EP0、EP1 与 EP3 燃烧后的宏观炭层形貌

Fig. 3 Macro carbon layer morphologies of EP0, EP1 and EP3 after combustion

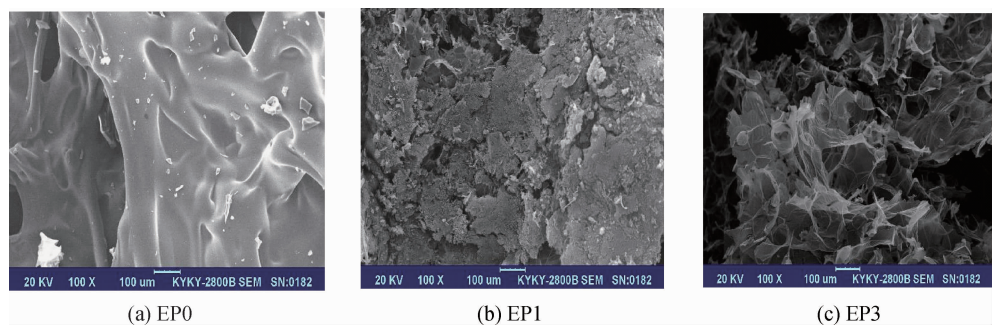


图 4 EP0、EP1 与 EP3 燃烧后的微观炭层形貌

Fig. 4 Micro carbon layer morphologies of EP0, EP1 and EP3 after combustion

由图 3 宏观炭层形貌可见, EP0 燃烧后残余质量很少, 残留物是一些孤立的块状或岛状物, 不能覆盖整个容器表面; EP1 燃烧后残余质量较大, 达 52.7%, 炭层较为致密, 膨胀性好, 表面光滑, 有金属光泽, 在中部有少量气孔; EP3 的炭层呈灰黑色, 残余量高达 72.6%, 相较于 EP1, 其炭层致密度和强度明显得到提高, 无开口和裂缝。

由图 4 微观炭层形貌可见, EP0 炭层质地很薄, 表面凹凸不平, 出现很多大裂缝和孔洞, 不能有效阻隔氧和热的交换; EP1 炭层十分致密、厚实, 成片层状, 残炭粒子紧密地堆积在一起形成有效的隔离保护层, 存在少许小孔洞, 这是气源分解产生不燃气冲破炭层所致; EP3 的炭层连续而致密, 呈现为大面积交联网络状结构, 这是由添加的 MWCNTs 与基体分子链缠结而形成, 此交联网络状结构的存在不但提高了膨胀炭层的致密度, 而且能更有力地支撑起炭层, 增大炭层强度, 使其长时间暴露于高温下仍不致坍塌、开裂, 充分发挥对热的传递和氧的渗透的“屏蔽”作用, 体现出 MWCNTs 与膨胀阻燃体系的协同阻燃性, 使材料 LOI 和各项燃烧性能得到显著改善。

3 结 论

(1) 将膨胀型阻燃剂六(4-DOPO 羟甲基苯氧基)环三磷腈(DOPOMPC)、聚磷酸铵(APP)和多壁碳纳米管(MWCNTs)复配后加入环氧树脂(EP), 制备了 DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 阻燃复合材料。当 DOPOMPC、APP 和 MWCNTs 的质量分数分别为 9%、9%和 2%时, 复合材料(EP3)性能最优, 其极限氧指数(LOI)为 36.8%, 热释放速率峰值(pk-HRR)、有效燃烧热平均值(av-EHC)、比消光面积平均值(av-SEA)和 CO 释放率平均值(av-CO)较未阻燃 EP(EP0)分别下降了 83.5%、31.5%、47.6%和 50%, 较未添加 MWCNTs 的 DOPOMPC-APP/EP(EP1)下降了 83.5%、77.7%、83.7%和 68.9%。

(2) DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 复合材料 EP3 的力学性能与 EP1 相比得到了有效改善, 其拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别提高了 27.8%、138%、25.9%、133%和 188%。

(3) DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP 燃烧形成

的炭层呈大面积交联网络状结构,其致密度和强度提高,阻隔效应增强。

参考文献:

- [1] Shi Z X, Fu R L, He B B, et al. Effect of inorganic fillers on the thermal conductivity and flame retardancy of epoxy molding compounds[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2011, 28(6): 8-13 (in Chinese).
石志想, 傅仁利, 何兵兵, 等. 无机填料对环氧模塑料导热和阻燃性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(6): 8-13.
- [2] Wang Z Z, Wang Y, Hu Y. Intumescent flame retardation of epoxy resins containing ammonium polyphosphate and pentaerythritol[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(11): 86-89 (in Chinese).
王正洲, 王云, 胡源. 聚磷酸铵及季戊四醇膨胀型阻燃环氧树脂的阻燃性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11): 86-89.
- [3] Wu K, Song L, Hu Y, et al. Synthesis and characterization of a functional polyhedral oligomeric silsesquioxane and its flame retardancy in epoxy resin[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2009, 65(4): 490-497.
- [4] Li Y T, Li B, Dai J F, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1): 9-16.
- [5] Peng H Q, Qian Z, Wang D Y, et al. A novel charring agent containing caged bicyclic phosphate and its application in intumescent flame retardant polypropylene systems[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, 14(5): 589-595.
- [6] Takamatsu Y, Dunmeyer D, Thomas E L, et al. Preparation characterization and heat resistance studies of a holographic photopolymer based on SU-8 epoxy resin[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(1): 7-9.
- [7] Fang Z P. Flame-retarding and strengthening of carbon nanotubes on plastics[C]// *The High Polymer Materials Science and Engineering Conference*. Nanchang: China Engineering Plastics Industry Association, 2010: 478-479 (in Chinese).
方征平. 碳纳米管对塑料的阻燃与增强作用[C]// *全国高分子材料科学与工程研讨会*. 南昌: 中国工程塑料工业协会, 2010: 478-479.
- [8] Mei Q L, Wang J H, Huang Z X. Synergistic effect of multi-wall carbon nanotube and organophilic montmorillonite on toughening epoxy resin[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(6): 146-151 (in Chinese).
梅启林, 王继辉, 黄志雄. 多壁碳纳米管-有机蒙脱土协同增韧环氧树脂[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(6): 146-151.
- [9] Zhou L. Flame retardant properties of polystyrene/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *China Plastics*, 2011, 25(6): 14-21 (in Chinese).
周亮. 聚苯乙烯/多壁碳纳米管复合材料的阻燃性能[J]. *中国塑料*, 2011, 25(6): 14-21.
- [10] Lu L G, Wang X, Yang S S, et al. Synthesis and charring of arborescent monomolecular P-N intumescent flame retardant[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(7): 10-13 (in Chinese).
卢林刚, 王晓, 杨守生, 等. 单组分磷-氮膨胀阻燃剂的合成及成炭性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(7): 10-13.
- [11] China National Technical Committee of Standardization for Plastic Products. GB/T 2406—1993 Test method for flammability characteristics of plastics—oxygen index method[S]. Beijing: Standards Press of China, 1994 (in Chinese).
全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 2406—1993 塑料燃烧性能试验方法—氧指数法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [12] China National Technical Committee of Standardization for Plastic Products. GB/T 2408—2008 Test method for flammability characteristics of plastics—horizontal and vertical burning method[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 2408—2008 塑料燃烧性能的测定—水平法和垂直法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [13] China National Technical Committee of Standardization for Plastic Products. GB/T 1040—1992 Test method for tensile properties of plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 1040—1992 塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [14] China National Technical Committee of Standardization for Plastic Products. GB/T 9341—2000 Test method for flexural properties of plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2001 (in Chinese).
全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 9341—2000 塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [15] China National Technical Committee of Standardization for Plastic Products. GB/T 1043—2008 Test method for impact properties of plastics[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009 (in Chinese).
全国塑料制品标准化技术委员会. GB/T 1043—2008 塑料简支梁冲击性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

Preparation of DOPOMPC-APP-MWCNTs intumescent flame-retardant epoxy resin

LU Lingang^{*1}, CHEN Yinghui², ZHAO Jin², YANG Shousheng³

- (1. Department of Science and Technology, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;
2. Graduates Forces, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China;
3. Department of Fire Protection Engineering, Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

Abstract: Epoxy resin (EP) was flame retarded with halogen-free intumescent flame retardant six-(4-DOPO hydroxymethyl phenoxy) cyclotriphosphazene (DOPOMPC), polyphosphate (APP) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to prepare new flame retardant composites DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP. The flame retardant property of the composites was analyzed by limit oxygen index (LOI), horizontal vertical combustion, and cone calorimetry. The result demonstrates that the addition of MWCNTs increases the flame retardant property and mechanical property of intumescent flame retardant system, and improves the dense smoke phenomenon to a certain extent when system is burning. When the total mass fraction of flame retardant system is 20% and the mass fraction of MWCNTs is 2%, optimal properties of materials can be obtained. The LOI of the composites is 36.8%, the peak heat release rate, average effective heat of combustion, average specific extinction area, average CO release rate are respectively reduced by 83.5%, 31.5%, 47.6%, 50.0% compared with the non-flame retardant EP, and reduced by 83.5%, 77.7%, 83.7%, 68.9% compared with DOPOMPC-APP/EP. SEM analysis reveal that a dense, cross-linked network charred layer is formed in DOPOMPC-APP-MWCNTs/EP after the addition of MWCNTs.

Keywords: intumescent flame retardant; multi-walled carbon nanotubes; epoxy resin; synergistic flame retardant effect; mechanical property