

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001

磷钨酸插层 ZnAl 层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂
对环氧-聚酰胺树脂的阻燃作用

汤连东¹, 吴袁泊², 袁利萍^{*1}, 胡云楚¹, 刘月姣¹, 范友华³

(1. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 中南林业科技大学 理学院, 长沙 410004;
3. 湖南省林科院, 长沙 410004)

摘 要: 采用 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 离子柱撑插层共沉淀法合成的 ZnAl 硝酸根 (NO_3 -ZnAl) 层状双金属氢氧化物 (LDHs), 制备了 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs, 并利用 XRD、FTIR、电感耦合等离子体 (ICP)、SEM 等进行组成和结构的表征。将 NO_3 -ZnAl LDHs 和 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs 分别与含聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇的膨胀阻燃剂 (IFRs) 复合阻燃环氧-聚酰胺树脂 (EP-PA), 采用 TGA、背温实验和锥形量热实验评价不同 ZnAl LDHs 与 IFRs 复合阻燃 EP-PA 的热及烟气的释放规律。TGA 结果表明, $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的最大降解速率最小, 残炭率最高, 说明 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs 提高了 IFRs/(EP-PA) 复合材料高温下的抗氧化能力。背温实验表明, 相同热辐射强度下, $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温达到 200℃ 和 300℃ 用时最长, 具有最低的背温升温速率, 说明 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs 使 IFRs/(EP-PA) 复合材料耐火能力明显增强。从锥形量热实验数据可知, $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs 使 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有最低的热释放速率峰值 (PHRR)、平均热释放速率 (MHRR)、平均有效燃烧热 (MEHC) 和总热释放量 (THR), 其火势增长指数 (FGI) 仅为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 14.5%, 烟释放总量 (TSP) 比 NO_3 -ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 27.6%, 比 IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 55.3%。说明 $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs 比 NO_3 -ZnAl-IFRs 更能有效地减少 EP-PA 的热量释放, 抑制烟气生成。

关键词: ZnAl 层状双金属氢氧化物; 插层改性; 环氧-聚酰胺树脂; 阻燃; 背温速率

中图分类号: TB332; TQ323.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)09-2125-12

Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin

TANG Liandong¹, WU Yuanbo², YUAN Liping^{*1}, HU Yunchu¹, LIU Yuejiao¹, FAN Youhua³

(1. College of Materials Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. School of Science, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China;
3. Hunan Academy of Forestry, Changsha 410004, China)

Abstract: The $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl layered double hydroxides(LDHs) was prepared by using $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ion pillared intercalation NO_3 -ZnAl LDHs. The composition and structure were analyzed by XRD, FTIR, inductively coupled plasma(ICP) and SEM. The flame retardant epoxy-polyamide resin(EP-PA) were prepared by NO_3 -ZnAl LDHs or $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl LDHs compound with intumescent flame retardants(IFRs) containing ammonium polyphosphate, melamine, pentaerythritol. The heat and smoke release rules of different ZnAl LDHs-IFRs flame retardant EP-PA were evaluated by back temperature experiment and cone calorimetry experiment. TGA result shows that the maximum degradation rate of $PW_{12}O_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite is the lowest, and the carbon residue rate is the

收稿日期: 2019-11-06; 录用日期: 2020-04-22; 网络首发时间: 2020-05-12 13:37:26
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001>
基金项目: 国家自然科学基金(31670563); 湖南省高校生物质复合材料创新平台基金(18K058)
通信作者: 袁利萍, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为材料阻燃 E-mail: tiansiyuan@126.com

引用格式: 汤连东, 吴袁泊, 袁利萍, 等. 磷钨酸插层 ZnAl 层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧-聚酰胺树脂的阻燃作用 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(9): 2125-2136.
TANG Liandong, WU Yuanbo, YUAN Liping, et al. Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2125-2136(in Chinese).

highest, which indicate that $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl LDHs improve the oxidation resistance of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite at high temperature. The back temperature experiment results show that under the same heat radiation intensity, the back temperature of $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite reaches to 200°C and 300°C with the longest time and the lowest rate of back temperature rise. The results show that $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl LDHs can obviously enhance the fire resistance of EP-PA. From cone calorimetry experimental data, it can be seen that $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs makes $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite have the lowest peak of heat release rate (PHRR), mean heat release rate (MHRR), mean effective heat of combustion (MEHC) and total heat release (THR). Its fire growth index (FGI) is only 14.5% of IFRs/(EP-PA) composite, and the total smoke production (TSP) is 27.6% lower than NO_3 -ZnAl-IFRs/(EP-PA) composite and 55.3% lower than IFRs/(EP-PA) composite. The results suggest that $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs is more effective than NO_3 -ZnAl-IFRs in reducing the heat release and inhibiting the generation of flue gas.

Keywords: ZnAl layered double hydroxides; intercalation modification; epoxy-polyamide resin; flame retardant; back temperature rate

层状双金属氢氧化物 (LDHs) 的主体一般由两种或两种以上金属元素的氢氧化物构成, 也被称为类水滑石或层状复合金属氢氧化物。这类材料是由相互平行且带有正电荷的层板组成, 层间由平衡层板正电荷的阴离子及层间水分子构成, 其化学通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2] \cdot [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ [1-3] (M 代表金属阳离子, A 代表阴离子)。由于 LDHs 具有主体层板金属离子组成可调变性、主体层板电荷密度及其分布可调控性、插层阴离子客体种类及数量可调变性、层内空间可调变性、主-客体相互作用可调变等特点, 因此 LDHs 使用范围非常广泛, 在电化学、吸附、催化、药物载体等领域备受青睐 [4-6]。作为一种低烟、无毒的绿色环保型阻燃剂, LDHs 已在多种聚合物中得到应用 [7-10]。徐文总等 [11] 分别以水热法及离子交换法制备了三元层状双氢氧化物 NO_3 -ZnMgAl LDHs 和 Mo -ZnMgAl LDHs, 并将制得的 NO_3 -ZnMgAl LDHs 和 Mo -ZnMgAl LDHs 添加到聚氨酯弹性体中, NO_3 -ZnMgAl LDHs 和 Mo -ZnMgAl LDHs 对聚氨酯弹性体均有较好的阻燃抑烟效果, 能促进聚氨酯基复合材料催化成炭, 提高残炭率, 且能够提高炭层的石墨化程度, 使炭层的抗热氧化能力增强; Mo -ZnMgAl LDHs 的效果更显著。李茜等 [12] 采用共沉淀法合成了锌镁铝类水滑石 (ZnMgAl LDHs), 以油酸钠为表面改性剂改性 ZnMgAl LDHs, 用于阻燃聚丙烯, 发现改性处理的 ZnMgAl LDHs 对复合材料力学性能的影响更小。杨保俊等 [13] 采用共沉淀法制备了镁铝类水滑石前驱体, 加入少量聚磷酸铵 (APP) 制得 APP-LDHs 后, 与季戊四醇 (PER) 和硅烷偶联剂 KH550 粉末混合, 制备了包覆改性的 LDHs。结果表明: 改性 LDHs 可显著提高 LDHs/聚丙烯复合材料的热稳定性, 促使复合材料高温

成炭, 表现出良好的阻燃效果, 同时确保不降低复合材料的冲击强度、弯曲强度等力学性能。Ding 等 [14] 研究了 2-羟乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 改性 NiAl-LDHs 用于阻燃聚乳酸 (PLA) 薄膜。结果表明, CEPPA-NiAl LDHs 使 PLA 薄膜的总热释放量 (THR) 随着 CEPPA-NiAl LDHs 含量的增加而降低, 当 CEPPA-NiAl LDHs 的含量达到 10wt% 时, CEPPA-NiAl/PLA 复合材料的 THR 相比于纯 PLA 下降了 19.2%。Huang 等 [15] 采用多环芳烃改性的 LDHs 制备了一种新型阻燃剂, 结果表明, 明显提高了乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的热稳定性, 降低了树脂的可燃性。Wang 等 [16] 采用离子交换法将偶氮苯-4,4'-二羧酸插层, 得到有机改性的 NiZnAl-LDHs, 将 LDHs 与膨胀型阻燃剂熔融共混入聚乙烯中, 显著降低了烟气和热量释放率。

本研究采用共沉淀法合成 ZnAl 硝酸根 (NO_3 -ZnAl) LDHs 前驱体, 经 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 离子交换插层改性后得到 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl LDHs。将 NO_3 -ZnAl LDHs 或 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl LDHs 与自制的含聚磷酸铵和季戊四醇的膨胀阻燃剂 (IFRs) 与环氧树脂 (EP) 和聚酰胺树脂 (PA) 搅拌混合均匀, 得到 LDHs-IFRs/EP-PA 复合材料。采用 XRD、FTIR、SEM 等对两种 LDHs 的结构和形貌进行表征。采用 TGA、背温实验、锥形量热仪 (CONE) 实验研究了 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl LDHs 对 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -ZnAl-IFRs/EP-PA 复合材料的热性能、烟释放性能等的影响规律。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、环氧树脂 (EP, E-44(6101))、聚酰胺树脂 (PA), 香港荣发装饰材料国际集团有限公司; PMR 脱模剂、硅烷偶联剂或表面活性剂, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 复合材料制备

1.2.1 ZnAl 硝酸根层状双金属氢氧化物 (NO₃-ZnAl LDHs) 的制备

按照 Zn²⁺与 Al³⁺摩尔比为 3 : 1, 准确称取一定质量的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶于 60 mL 去离子水中, 配制得混合盐溶液; 另外称取一定质量的 NaOH 溶于 40 mL 去离子水中配制得碱溶液。在 N₂ 氛围下, 将两种溶液以适当速度同时滴加至盛有 20 mL 去离子水的三口烧瓶中, 剧烈搅拌; 至 pH 值达到 7.0 停止滴加碱溶液。使浆液于 70℃ 下反应 12 h, 经去离子水反复洗涤至中性, 离心分离; 于 50℃ 下常压干燥 24 h, 即得到 NO₃-ZnAl LDHs 白色固体。

1.2.2 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的制备

采用离子交换法, 按照 NO₃-ZnAl LDHs 与 [PW₁₂O₄₀]³⁻质量比=1 : 2, 准确称取 NO₃-ZnAl LDHs 主体浆液置于三口烧瓶内; 同时, 准确称取一定

质量 H₃PW₁₂O₄₀ 溶于去离子水中, 使用定量的 NaOH 中和得到 Na₃O₄₀PW₁₂·xH₂O 溶液。在 N₂ 氛围下, 将 Na₃O₄₀PW₁₂·xH₂O 溶液以适当速度逐滴滴加至 NO₃-ZnAl LDHs 主体浆液中, 剧烈搅拌; 使反应液在 60℃ 下反应 14 h。经去离子水反复洗涤后, 在 50℃ 下常压干燥 24 h, 即得到 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 白色固体。

1.2.3 LDHs-膨胀阻燃剂 (IFRs)/(EP-PA) 复合材料制备

将自制的含聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺 (MEL)、季戊四醇 (PER) 的 IFRs 用剪切分散机剪切分散 1 h 后, 按照表 1 配比称量 IFRs 和 LDHs 溶于 10 mL 水, 搅拌均匀, 加入 10 g EP, 在 80℃ 下搅拌 5 min, 再加入 10 g 的 PA 树脂并继续搅拌均匀后将其导入模具固化成型, 对成型试样进行背温实验和锥形量热实验。

表 1 层状双金属氢氧化物-膨胀阻燃剂/(环氧-聚酰胺树脂)(LDHs-IFRs/(EP-PA)) 复合材料配比
Table 1 Proportion of layered double hydroxides- intumescent flame retardants/(epoxy-polyamide resin) (LDHs-IFRs/(EP-PA)) composites

Sample	EP/g	PA/g	IFRs/g	LDHs/g	
				NO ₃ -ZnAl	PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl
IFRs/(EP-PA)	10	10	5.00	0	0
NO ₃ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	10	10	3.75	1.25	0
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	10	10	3.75	0	1.25

1.3 测试与表征

采用日本理学公司生产的 D/Max 2500 型 XRD (CuKα, 操作电流为 80 mA, 电压为 40 kV, λ= 0.15405 nm, 扫描范围 (2θ) 为 5°~80°, 扫描速率为 5°/min) 测定 NO₃-ZnAl LDHs 的结晶特性。

采用美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet Avatar 330 型 FTIR(KBr 压片, 波数范围为 400~4 000 cm⁻¹) 测定改性前后 ZnAl-NO₃ LDHs 的红外光谱。

采用美国 PerkinElmer 公司生产的 AVIO 500 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP)(HNO₃ 溶样) 测定改性前后 NO₃-ZnAl LDHs 中 Zn、Al、W 元素的比例。

采用日本电子公司生产的 JSM-6490LV 型 SEM (扫描加速电压为 20 kV, 样品室真空度优于 2.7× 10⁻⁵ Pa) 对改性前后 NO₃-ZnAl LDHs 进行形貌分析。

采用美国 TA 公司生产的 TGA Q50 型热重分析仪 (N₂ 氛围, 升温速率为 10℃/min, 升温范围

为室温~700℃) 测定试样的热稳定性。
采用美国 OMEGA 公司生产的 XC-24-K-12 型热电偶、FTT 锥形量热仪辐射锥和 OM-DAQ-USB-2400 型数据采集记录仪评价 LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料的耐火性能。将复合材料置于钢板上面, 热电偶置于钢板背面, 记录试样背温随时间的变化曲线^[17]。图 1 为 LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料背温实验示意图。

按照 ISO 5660-1—2002^[18] 标准, 采用锥形量热仪 (CONE), 将试样除受热面外的所有面用铝箔纸包裹, 放入不锈钢样品架中, 在铝箔底部阻隔热传递, 在 35 kW·m⁻²热辐照功率下对样品进行系统研究, 每个试样进行 2 次平行实验。

采用万能力学试验机 INSTRON 5982, 按照 GB/T 528—2009^[19] 和 GB/T 529—2008^[20] 分析不同复合材料拉伸和撕裂强度, 每组测试 3 个平行试样。

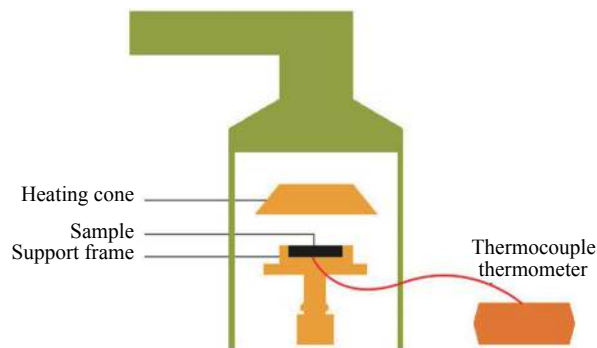


图1 LDHs-IFRs/(EP-PA) 复合材料背温实验示意图
Fig.1 Schematic diagram of back temperature experiment for LDHs-IFRs/(EP-PA) composites

2 结果与讨论

2.1 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的微观结构及形貌

2.1.1 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的微观结构

图2是NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的XRD图谱。可知，NO₃-ZnAl LDHs 在 2θ=9.94°(003)、19.92°(006)、33.76°(009)、60.36°(110)处出现表征水滑石菱形堆积结构的晶面特征衍射峰，衍射峰强度大，峰形尖锐且窄，基线平稳，说明NO₃-ZnAl LDHs 具有较好的晶形和较高的层间规整度。通过布拉格公式($d=n\lambda/2\sin\theta$ ，其中 d 为晶面间距，衍射级数 $n=1$ ，CuKα 波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$ ， θ 为衍射角)和谢乐公式($D_{hkl}=K\lambda/\beta\cos\theta$ ，其中 D_{hkl} 为沿晶面垂直方向的晶粒尺寸， $K=0.89$ 为Scherrer常数， β 为(003)晶面衍射峰的半峰宽)计算NO₃-ZnAl LDHs 的晶面间距和晶粒尺寸，分别为 $d_{(003)}=0.8888\text{ nm}$ 和 $D_{hkl}=0.2448\text{ nm}$ 。

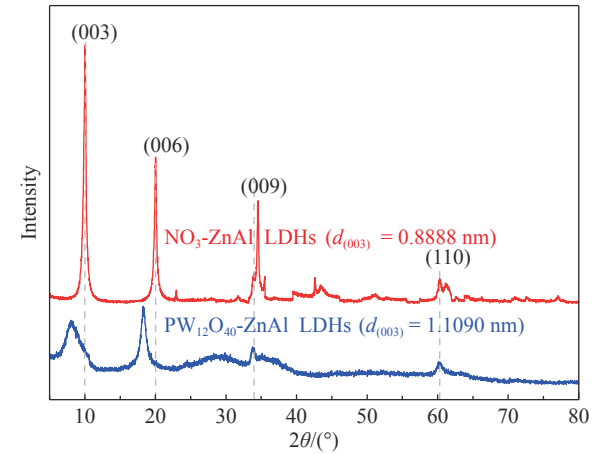


图2 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of NO₃-ZnAl LDHs and PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs

可知，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的(003)、(006)和(009)晶面的特征衍射峰均向低角度方向移动，这是层间结构中引入[PW₁₂O₄₀]³⁻取代NO₃⁻导致层间距增大的结果。同时，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的(110)晶面衍射峰的位置未发生明显改变，说明改性后PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的层板结构和组成并未发生改变。表2为NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的XRD衍射参数。可见，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 各晶面衍射峰的 d 值间并无良好的倍数关系，且衍射峰峰宽明显变宽，峰强度相对减弱，说明经[PW₁₂O₄₀]³⁻插层改性后，类水滑石的结晶度和规整度有所降低。由于[PW₁₂O₄₀]³⁻进入层间使层板电荷密度增加，从而导致相邻金属原子的平均间距减小，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的 $2d_{(110)}$ 值有所减小， $3d_{(003)}$ 值则明显增大。已知PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的(003)衍射峰对应 $2\theta=7.96^\circ$ 处，根据布拉格公式计算得对应层间距为 $d=1.109\text{ nm}$ 。

表2 NO₃-ZnAl LDHs和PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的XRD衍射参数
Table 2 XRD parameters of NO₃-ZnAl LDHs and PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs

Crystal face	NO ₃ -ZnAl LDHs		PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl LDHs	
	2θ/(°)	d/nm	2θ/(°)	d/nm
(003)	9.94	0.8888	7.96	1.1090
(006)	19.92	0.4452	18.24	0.4858
(009)	33.76	0.2651	33.36	0.2682
(110)	60.30	0.1533	60.40	0.1531
a/nm	0.3066		0.3061	
c/nm	2.6660		3.3270	

Notes: d —Interplanar distance; θ —Angle of deviation; $a=2d_{(110)}$; $c=3d_{(003)}$.

2.1.2 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的元素组成

表3为NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的元素分析结果。可以发现，NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的化学式分别为Zn_{0.76}Al_{0.24}(OH)₂(NO₃)_{0.24}·0.59H₂O和Zn_{0.73}Al_{0.27}(OH)₂(PW₁₂O₄₀)_{0.037}(NO₃)_{0.16}·0.58H₂O。

2.1.3 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的官能团

图3为H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O、NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的FTIR图谱。可见，NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 均具有类水滑石的红外特征吸收峰，但PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 在1386 cm⁻¹处归属于NO₃⁻的特征振动峰明显减弱。

表 3 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的元素分析结果

Table 3 Elemental analysis results of NO₃-ZnAl LDHs and PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs

Sample	Zn/wt%	Al/wt%	W/wt%	Chemical formula
NO ₃ -ZnAl LDHs	5.57	42.80	–	Zn _{0.76} Al _{0.24} (OH) ₂ (NO ₃) _{0.24} ·0.59H ₂ O
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl LDHs	3.47	22.50	37.13	Zn _{0.73} Al _{0.27} (OH) ₂ (PW ₁₂ O ₄₀) _{0.037} (NO ₃) _{0.16} ·0.58H ₂ O

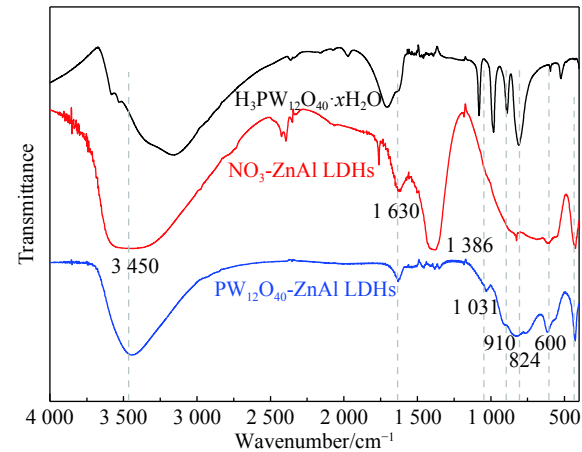


图 3 H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O、NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O, NO₃-ZnAl LDHs and PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs

此外，与 H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O 对比可以发现，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 在 1 392~1 461 cm⁻¹ 处存在 P—O 键的伸缩振动吸收峰，1 042 cm⁻¹ 处归属于 PO₄³⁻ 的反对称伸缩振动峰。同时，1 031、910、824、545 cm⁻¹ 处分别归属于 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 中 W—O 和 W—O—W 的特征振动峰。结果表明，[PW₁₂O₄₀]³⁻ 已成功改性 NO₃-ZnAl LDHs。

2.1.4 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的微观形貌

图 4 为 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的 SEM 图像。由图 4(a) 可见，NO₃-ZnAl LDHs 的形貌为明显的单层片状结构，层层连续堆叠成大团聚体。NO₃-ZnAl LDHs 各层形貌均一，排列紧密有序，表明 NO₃-ZnAl LDHs 具有较为理想的均匀性和规整性。由图 4(b) 可见，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 呈小片颗粒状，片状颗粒平均粒径宽度约为 100~200 nm，整体分散性有所改善，但局部存在大团聚体，结晶形态相对变差，与 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的 XRD 分析结果一致。

2.2 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的热稳定性

图 5 为 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 曲

线。表 4 为 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 数据。可见，NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的加入影响了 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热分解行为，复合材料最大降解速率减小，高温区的残炭率增加。ZnAl LDHs 的加入使 IFRs/(EP-PA) 复合材料提前降解，这可能是吸附水的受热脱附或 LDHs 与 IFRs 的相互作用使 EP-PA 提前成炭。随着温度的升高，NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的降解速率减缓，尤其是 400℃ 以后，PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料降解速率明显低于 IFRs/(EP-PA) 和 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，700℃ 的残炭最高，为 6.05%，高于 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 4.42% 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 3.47%。这可能是由于 APP、MEL、PER 组成的 IFRs 炭层容易在高温下氧化，使被阻燃的 EP-PA 在高温下的耐火性能降低，而无机物 ZnAl LDHs 的加入可以提高 IFRs 的抗高温氧化能力，形成坚固的金属-含氧磷酸盐炭层，有效阻止了 IFRs 在高温下熔融氧化而失去屏障阻隔^[21-23]。

2.3 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的耐火性能

表 5 是 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温实验结果。可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 200℃ 的时间为 459.5 s，而 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的时间为 618.0 s，均低于 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 200℃ 的时间 (764.0 s)。达到 200℃ 时 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温速率最小，为 0.26℃·s⁻¹，低于 IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.44℃·s⁻¹) 和 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) (0.32℃·s⁻¹)。同样，PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料达到 300℃ 时的时间最长，为 1 526 s，远高于 IFRs/(EP-PA) 和 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料；达到 300℃ 时 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温速率最低，仅为 0.20℃·s⁻¹，低于 IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.33℃·s⁻¹) 和 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料 (0.32℃·s⁻¹)。

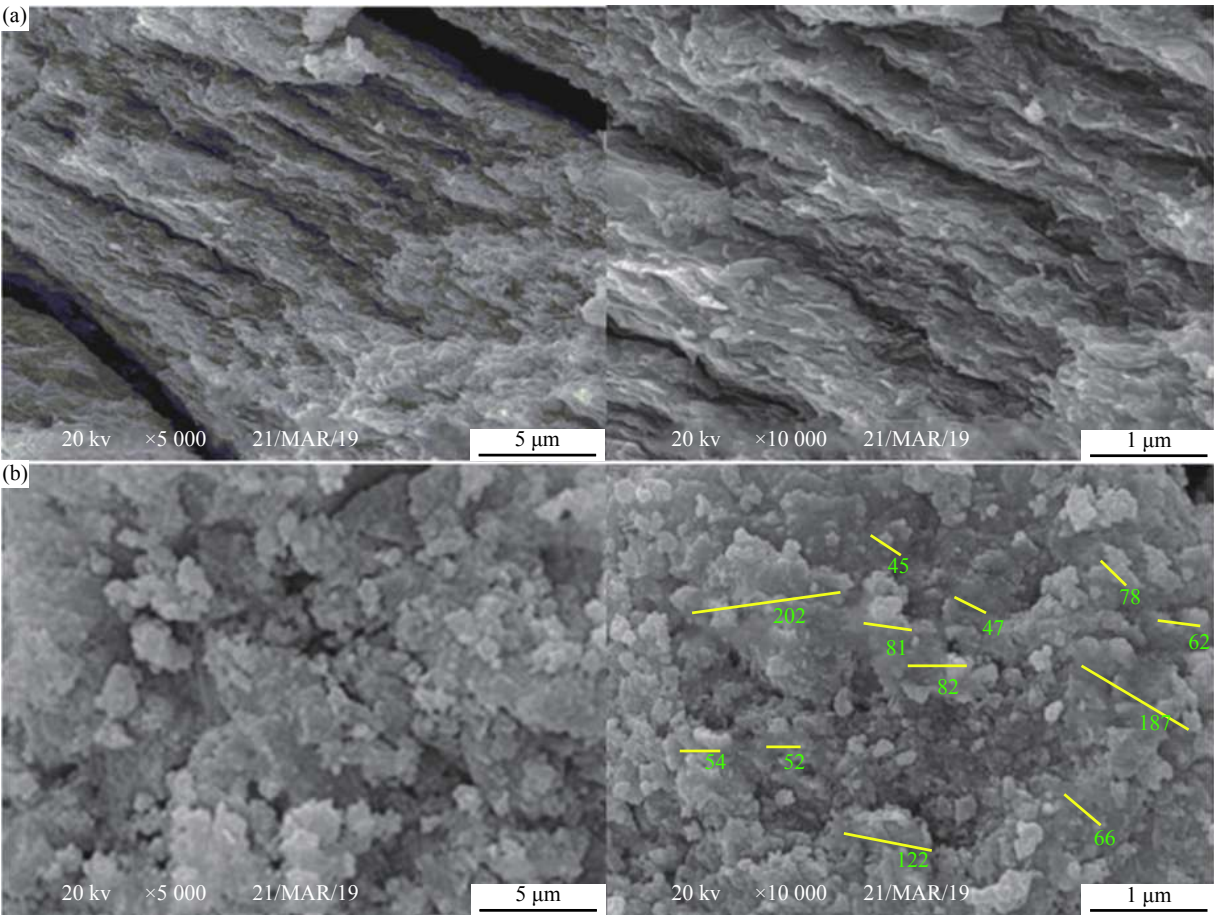


图 4 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ (a) 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ (b) 的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ (a) and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ (b)

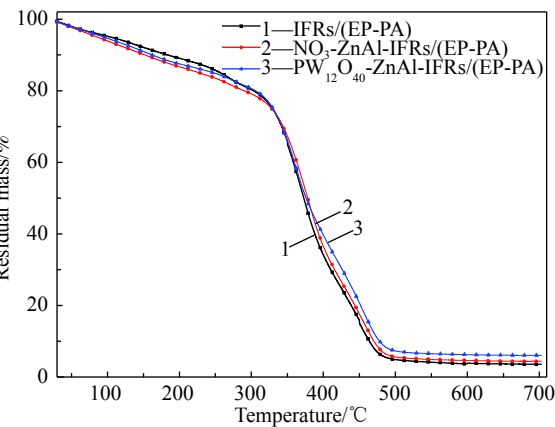


图 5 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of IFRs/(EP-PA), $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ composites

图 6 是 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的背温升温曲线。可知， $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的背温升温曲线一直在 IFRs/(EP-PA) 复合材

料和 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料下方，说明在相同热辐射下， $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料比 IFRs/(EP-PA) 和 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料更能抑制热的传导。说明 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 的加入能降低单一 IFRs/(EP-PA) 复合材料的导热性，但 870 s 后， $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 对 EP-PA 热传导的抑制作用减弱，289.6 $^{\circ}\text{C}$ 后 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的背温速率反而比 IFRs/(EP-PA) 复合材料略有升高，这可能是由于 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 在基材中的分散均匀性有待提高；而 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ 对降低 EP-PA 的导热性作用明显， $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料一直比 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料和 IFRs/(EP-PA) 复合材料具有更佳的耐火性能。说明 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层改性使 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ 热稳定性增强，使 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料更耐受高温。

2.4 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的阻燃抑烟性能

表 6 是 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的锥形量

表 4 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 TG 数据

Table 4 TG data of IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	<i>T</i> _{5%} /°C	<i>T</i> _{50%} /°C	<i>T</i> _{70%} /°C	<i>R</i> _{max1} /(%·°C ⁻¹)	Residue at 700 °C / %
IFRs/(EP-PA)	104.9	329.1	410.2	0.71	3.47
NO ₃ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	86.1	328.3	415.7	0.69	4.42
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	95.1	330.1	426.2	0.66	6.05

Notes: *T*_{5%}, *T*_{50%}, *T*_{70%}—Temperature corresponding to 5%, 50% and 70% of degradation mass, respectively; *R*_{max1}—Maximum degradation rate.

表 5 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温实验结果

Table 5 Back temperature test results of IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	Fire resistance time/s		<i>V</i> _{200°C} /(°C·s ⁻¹)	<i>V</i> _{300°C} /(°C·s ⁻¹)
	<i>t</i> _{200°C}	<i>t</i> _{300°C}		
IFRs/(EP-PA)	459.5	942.5	0.44	0.33
NO ₃ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	618.0	916.0	0.32	0.32
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	764.0	1 526.0	0.26	0.20

Notes: *V*_{200°C}—Back temperature rising rate at 200 °C; *V*_{300°C}—Back temperature rising rate at 300 °C.

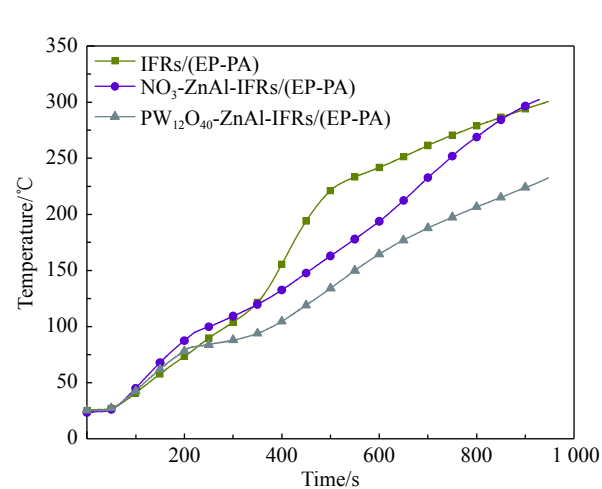


图 6 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的背温升温曲线

Fig.6 Experimental curves of back temperature of IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

热实验数据。可知, IFRs/(EP-PA) 复合材料的点燃时间为 154.0 s, NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-

ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的点燃时间分别为 227.0 s 和 281.0 s, 说明 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的耐火能力增强, 与背温实验结果一致。

从表 6 还可知, 与 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放速率峰值 (PHRR) 相比, NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 PHRR 分别为 317.5 kW·m⁻² 和 136.3 kW·m⁻², 分别下降了 18.2% 和 64.9%; 且 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的火势增长指数 (FGI)(即 PHRR 与到达峰值时间 (*t*_{PHRR}) 的比值) 仅为 0.34 kW·(s·m²)⁻¹, 为 IFRs/(EP-PA) 复合材料 14.5%, 为 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 23%。FGI 越大, 表明达到较高 PHRR 所用时间越短, 则火灾危险性越大。因此, FGI 较小的 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有更好地抵制火势蔓延的能力。相比 IFRs/(EP-PA) 复合材料, NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的平均热释放速率 (MHRR) 也下降明显, 分别为 IFRs/(EP-

表 6 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的锥形量热实验数据

Table 6 Cone calorimetry test data of IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	MHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	MEHC/(MJ·kg ⁻¹)	TSP/(m ² ·m ⁻²)	FGI/(kW·(s·m ²) ⁻¹)
IFRs/(EP-PA)	154.0	388.3	140.8	60.6	20.3	4.7	2.35
NO ₃ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	227.0	317.5	118.5	39.4	20.2	2.9	1.48
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	281.0	136.3	62.3	28.2	14.5	2.1	0.34

Notes: TTI—Ignition time; PHRR—Peak of heat release rate; MHRR—Mean heat release rate; THR—Total heat release; MEHC—Mean effective heat of combustion; TSP—Total smoke produce; FGI—Fire growth index.

PA) 复合材料的 84.2% 和 44.2%; $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的平均有效燃烧热 (MEHC) 为 $14.5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 只有 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 71.7%, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的 MEHC 最小, 说明 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料分解放出的挥发物燃烧消耗的 O_2 少, 可能热解过程产生的可燃性气体大量减少, 也有可能气体产物燃烧不完全, 或分解的气体产物不燃。 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的总热释放量 (THR) 分别为 $39.4 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $28.2 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 65.0% 和 46.5%。

图 7 为 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线。图 8 为 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的 THR 曲线。可以发现, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的 HRR 和 THR 曲线位于 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料曲线的下方, 其 HRR 值和 THR 值明显最小。说明 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料比 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料更能有效地抑制热量的释放, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的阻燃效果优于 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料, 更优于 IFRs/(EP-PA) 复合材料。

图 9 为 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的烟释放总量 (TSP) 曲线。由表 6 和图 9 可知, IFRs/(EP-

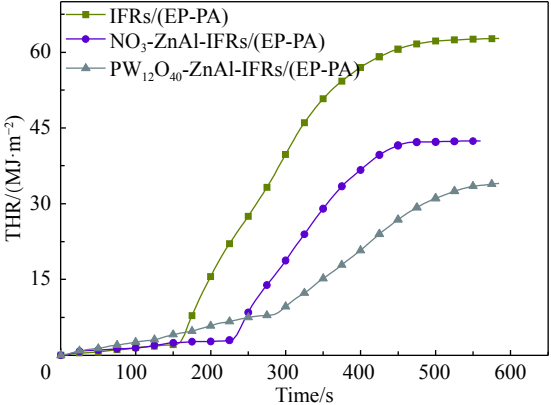


图 8 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的总热释放量 (THR) 曲线

Fig. 8 Total heat release (THR) curves of IFRs/(EP-PA), $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ composites

PA) 复合材料的 TSP 为 $4.7 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$, 加入 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 后, $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的 TSP 下降到 $2.9 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$, 是 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 61.7%; 加入 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ 后, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的 TSP 下降到 $2.1 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$, 较 IFRs/(EP-PA) 复合材料减小了 55.3%, 较 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料减小了 27.6%。说明 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 能有效减少 IFRs/(EP-PA) 复合材料中烟气的释放, 而 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料烟释放能力较 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料进一步提高。由此可知, $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 的加入能有效地降低 IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放和烟气释放; $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ 的加入使

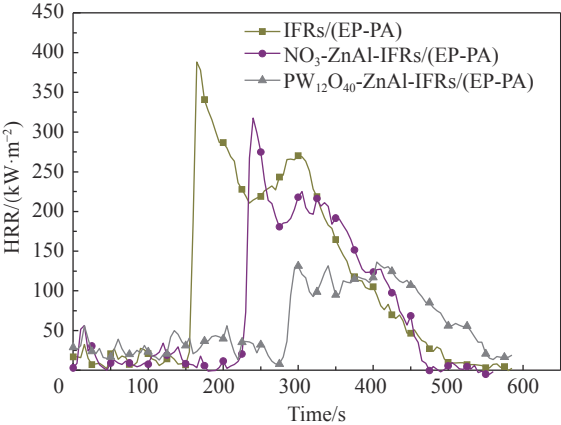


图 7 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线

Fig. 7 Heat release rate(HRR) curves of IFRs/(EP-PA), $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ composites

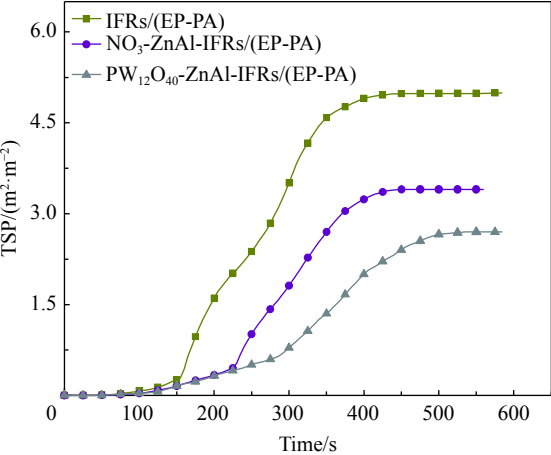


图 9 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ 复合材料的烟释放总量 (TSP) 曲线

Fig. 9 Total smoke produce(TSP) curves of IFRs/(EP-PA), $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs}/(\text{EP-PA})$ composites

IFRs/(EP-PA) 复合材料的热释放和烟释放进一步降低。这可能是由于含有大量羟基、无定形水和结晶水的 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 受热分解时，释放出的 H_2O 和 CO_2 能够稀释 O_2 并吸收大量的热，降低聚合物体系的温度；无机物 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 的加入能有效提高 IFRs 的抗氧化能力，并形成致密坚实的 Zn-Al-含氧磷酸盐炭层，更高效地发挥隔热隔氧的屏障作用，抑制燃烧。且 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 经 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ 高温分解后形成多孔隙和比表面积大的复合金属氧化物，可吸附燃烧过程中产生的烟雾，起到抑烟作用^[24-25]。 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl LDHs}$ 阻燃效果更佳，尤其较 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 能显著地降低 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 MEHC，复合材料分解放出的挥发物燃烧消耗的 O_2 减少。这可能是由于 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 作为客体分子，可显著提高 $\text{NO}_3\text{-ZnAl LDHs}$ 的热稳定性和阻燃性。 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 结构受热降解生成的 HPO_3 、偏磷酸等强脱水性磷含氧酸将覆盖于复合材料表面，形成黏稠状液膜，催化基材提前脱水酯化炭化，高温分解生成的 ZnO 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 $\text{W}(\text{PO}_4)_2$ 等化合物促使基材形成具有保护性的金属 W-Zn-Al-含氧磷酸盐固态炭膜，提高膨胀炭层的抗氧化能力，并进一步减小炭层的透气性，使分解产生的可燃性气体减少，起到稳定的屏障作用。屏障炭层不仅隔绝基材与 O_2 、热的接触而抑制燃烧的进行，也避免更多烟气的生成。

2.5 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的残余物形貌

图 10 是 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料锥形量热实验后残余物的数码照片。可见，IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$

PA) 复合材料燃烧后残余物表面完整性均较好，但 IFRs/(EP-PA) 和 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的四周被烧蚀程度明显较深，且 IFRs/(EP-PA) 复合材料的炭层膨胀后，继续受热后坍塌严重， $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的膨胀炭层有轻微坍塌，而 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料(残炭表层取下时磕掉)的整个残余物烧蚀程度明显轻于 IFRs/(EP-PA) 和 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料，膨胀炭层没有任何塌陷，且炭层明显较 IFRs/(EP-PA) 和 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的致密坚固。

图 11 为 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料锥形量热实验残余物的 SEM 图像。可知，IFRs/(EP-PA) 复合材料的残余炭的炭层较薄，有很多很深的断裂纹，因此无法有效地隔绝热和 O_2 ，耐受高温能力较弱； $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的残炭是绵延的整体，致密性增加，甚至有少量小气泡在高温时没有破裂；而 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的残余炭变得更加坚实，整个炭层形成了连续、均匀、致密的整体，能起到较好的屏障阻隔作用。

2.6 ZnAl-IFRs/(EP-PA) 的力学性能

表 7 为 EP-PA、IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料的力学性能。可知，EP-PA 的拉伸强度和撕裂强度分别为 11.47 MPa 和 $42.83\text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ，阻燃剂的加入降低了 EP-PA 的拉伸强度和撕裂强度。IFRs/(EP-PA) 复合材料的拉伸强度和撕裂强度较 EP-PA 分别减小了 29% 和 27%，这可能是由于 IFRs 的添加

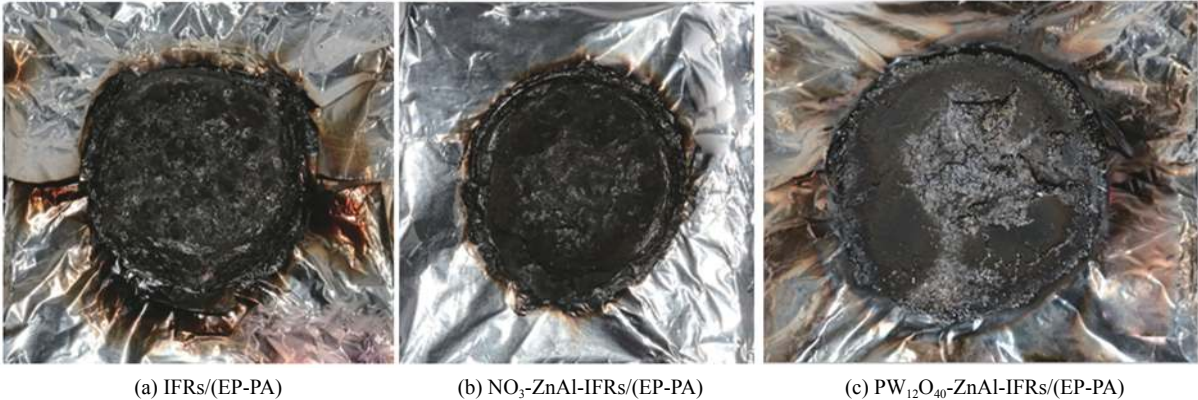


图 10 IFRs/(EP-PA)、 $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 和 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ 复合材料锥形量热实验残炭的数码照片

Fig. 10 Digital photographs of residual carbon of IFRs/(EP-PA), $\text{NO}_3\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ and $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{-ZnAl-IFRs/(EP-PA)}$ composites after cone calorimeter experiment

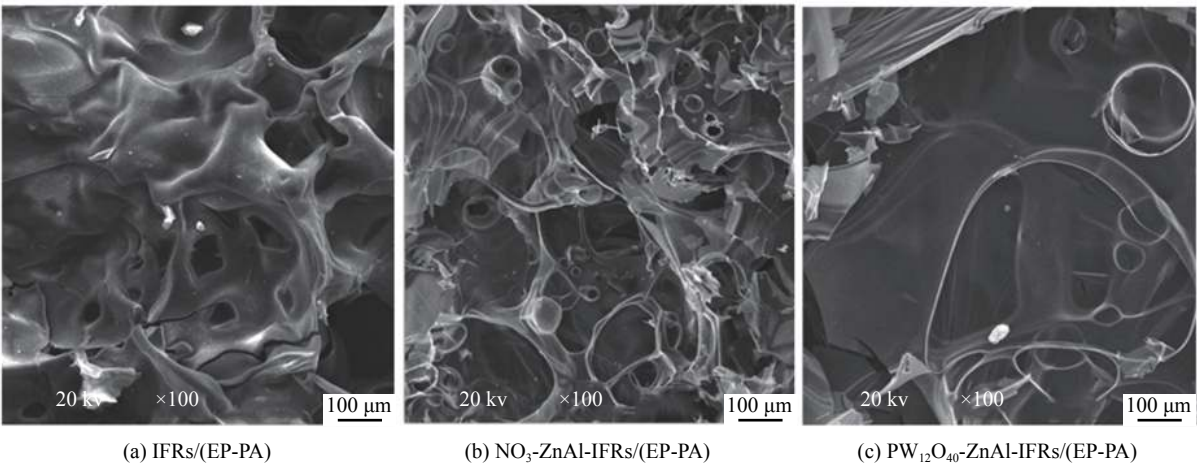


图 11 IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料锥形量热实验残余物的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of residue of IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites after cone calorimeter experiment

影响了 EP-PA 的交联固化体系。NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的拉伸强度和撕裂强度较 IFRs/(EP-PA) 复合材料稍有减小。IFRs/(EP-PA) 复合材料断裂伸长率较 EP-PA 增加了 55.7%。而 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和

PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的断裂伸长率进一步增大，较纯 EP-PA 分别增加了 80.3% 和 81.6%。这可能是由于 NO₃-ZnAl LDHs 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的添加隔离了分子链间的范德华力，使分子链的柔性增加。

表 7 EP-PA、IFRs/(EP-PA)、NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的力学性能

Table 7 Mechanical properties of EP-PA, IFRs/(EP-PA), NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) and PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) composites

Sample	Tensile strength/MPa	Tear strength/(N·mm ⁻¹)	Elongation at break/%
EP-PA	11.47	42.83	10.87
IFRs/(EP-PA)	8.12	31.40	16.93
NO ₃ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	7.86	30.23	19.60
PW ₁₂ O ₄₀ -ZnAl-IFRs/(EP-PA)	8.03	30.62	19.39

3 结论

(1) 采用共沉淀法合成了 ZnAl 硝酸根层状双金属氢氧化物 (NO₃-ZnAl LDHs) 前驱体；然后采用离子柱撑插层改性 NO₃-ZnAl LDHs，合成了 ZnAl 磷钨酸根层状双金属氢氧化物 (PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs)。

(2) 相同热辐射下，膨胀阻燃剂 (IFRs)/环氧-聚酰胺树脂 (EP-PA) 复合材料达到 200℃ 和 300℃ 所需时间最短，升温速率最高；其次是 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料，而 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料具有最低的升温速率，达到 200℃ 和 300℃ 所需时间分别为 764.0 s 和 1 526 s。说明 PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料较 IFRs/(EP-PA) 和 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料耐火能力更强，更能减少热的传导。

(3) 锥形量热实验表明，PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-

PA) 复合材料的平均热释放速率 (MHRR)、平均有效燃烧热 (MEHC)、总热释放量最低，其火势增长指数 (FGI) 为 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的 23%，为 IFRs/(EP-PA) 复合材料的 14.5%，其抵制火焰蔓延的能力最强。PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料的烟释放总量 (TSP) 较 IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 55.3%，较 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料减少了 27.6%。因此，PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料较 NO₃-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 和 IFRs/(EP-PA) 复合材料更能有效地抑制热量和烟气的释放。这可能是由于 [PW₁₂O₄₀]³⁻ 的插层改性使 PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 的规整度降低，分散性提高，与 EP-PA 树脂基体混合更均匀；另外，[PW₁₂O₄₀]³⁻ 作为客体分子，与 IFRs 催化基材提前降解成炭。PW₁₂O₄₀-ZnAl-IFRs/(EP-PA) 复合材料受热，PW₁₂O₄₀-ZnAl LDHs 层间脱水吸热，降低了可燃性气体浓度，

层板和插层阴离子分解形成含 ZnO 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 $\text{W}(\text{PO}_4)_2$ 等化合物与 IFRs 形成金属-含氧磷酸盐,而刚性支撑 IFRs 的致密炭层,提高其抗氧化能力,形成高温下的阻隔屏障,隔绝 O_2 和热的交换,抑制了燃烧的进行,也避免了更多烟气的生成。

参考文献:

- [1] WILLIAMS G R, O'HARE D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(30): 3065-3074.
- [2] 段雪, 陆军. 二维纳米复合氢氧化物结构、组装与功能[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
DUAN Xue, LU Jun. Structure, assembly and function of two-dimensional nano composite hydroxide[M]. Beijing: Science Press, 2013(in Chinese).
- [3] 张新可. 改性锌铝水滑石的制备及其协同膨胀阻燃聚烯烃的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2015.
ZHANG Xinke. Preparation of modified ZnAl hydrotalcite and study on its synergistic expansion and flame retardant polyolefin[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2015(in Chinese).
- [4] GUO D X, SONG X M, TAN L C, et al. A facile dissolved and reassembled strategy towards sandwich-like rGO@NiCoAl-LDHs with excellent supercapacitor performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 955-963.
- [5] SHEN Y L, YIN K J, AN C H, et al. Design of a difunctional Zn-Ti LDHs supported PdAu catalyst for selective hydrogenation of phenylacetylene[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 456: 1-6.
- [6] 丁娴, 殷凡文, 彭成栋, 等. Mg-Ni-Al-EDTA 柱撑 LDHs 层状材料的水热合成、结构及性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(4): 763-772.
DING Xian, YIN Fanwen, PENG Chengdong, et al. Hydrothermal synthesis, structural analysis and performance of EDTA pillared Mg-Ni-Al layered double hydroxides (LDHs)[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(4): 763-772(in Chinese).
- [7] 刘跃军, 高鑫, 刘亦武, 等. 多元 LDHs/EVA 纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(15): 2009-2013.
LIU Yuejun, GAO Xin, LIU Yiwu, et al. Preparation of plurality LDHs/EVA nanocomposites and its properties[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(15): 2009-2013(in Chinese).
- [8] 尚松川, 杨保俊, 张睿辰, 等. Sb_2O_3 -ZnMgAl 类水滑石的制备及其在软聚氯乙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1667-1673.
SHANG Songchuan, YANG Baojun, ZHANG Ruichen, et al. Preparation of Sb_2O_3 -LDHs and its assisting flame retardant effects on soft polyvinyl chloride[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2017, 34(8): 1667-1673(in Chinese).
- [9] 杨杰, 谢光银. 聚合物-层状双氢氧化物纳米复合材料的研究进展[J]. 合成纤维, 2014, 43(6): 41-47.
YANG Jie, XIE Guangyin. Progress in polymer-layered double hydroxides nano composites[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2014, 43(6): 41-47(in Chinese).
- [10] 郑怡磊, 陈晓, 陈英红, 等. 固相剪切研磨制备聚丙烯/层状双金属氢氧化物纳米复合材料的力学性能及热稳定性[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(5): 47-50.
ZHENG Yilei, CHEN Xiao, CHEN Yinghong, et al. Mechanical properties and thermal stability of polypropylene/layered double hydroxides nanocomposites prepared by solid state shear milling[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2011, 27(5): 47-50(in Chinese).
- [11] 徐文总, 李冲冲, 汪贵松, 等. 不同阴离子插层的 ZnMgAl 层状双氢氧化物对聚氨酯弹性体阻燃抑烟性能的影响[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1683-1692.
XU Wenzong, LI Chongchong, WANG Guisong, et al. Effect of ternary layered double hydroxide with different inter-layer anions as flame retardant and smoke suppressant on polyurethane elastomer[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2017, 34(8): 1683-1692(in Chinese).
- [12] 李茜, 杨保俊, 王百年, 等. ZnMgAl-LDHs 阻燃剂的改性及其在聚丙烯中的应用[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2014, 37(11): 1294-1299, 1340.
LI Xi, YANG Baojun, WANG Bainian, et al. Surface modification of flame retardant ZnMgAl-LDHs and its application to polypropylene[J]. *Journal of Hefei University of Technology (Natural Science)*, 2014, 37(11): 1294-1299, 1340(in Chinese).
- [13] 杨保俊, 薛中华, 王百年, 等. 类水滑石的制备与改性及其在聚丙烯阻燃中的应用[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 353-361.
YANG Baojun, XUE Zhonghua, WANG Bainian, et al. Preparation and modification of layered double hydroxides and application in polypropylene as flame retardant[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 353-361(in Chinese).
- [14] DING P, KANG B, ZHANG J, et al. Phosphorus-containing flame retardant modified layered double hydroxides and their applications on polylactide film with good transparency[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2015, 440: 46-52.
- [15] HUANG G B, FEI Z D, CHEN X Y, et al. Functionalization of layered double hydroxides by intumescent flame retardant: Preparation, characterization, and application in ethylene vinyl acetate copolymer[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 10115-10122.

- [16] WANG P J, HU X P, LIAO D J, et al. Dual fire retardant action: The combined gas and condensed phase effects of Azo-modified NiZnAl layered double hydroxide on intumescent polypropylene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(4): 920-932.
- [17] 周友, 刘秀, 王芳, 等. 金属氧化物对膨胀阻燃涂层耐火及成炭性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2014, 29(9): 972-978.
ZHOU You, LIU Xiu, WANG Fang, et al. Effect of metal oxides on fire resistance and char formation of intumescent flame retardant coating[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, 29(9): 972-978(in Chinese).
- [18] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests: Heat release, smoke production and mass loss rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method): ISO 5660—1—2002[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2002.
- [19] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic: Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样): GB/T 529—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized or thermoplastic: Determination of tear strength (Trouser, angle and crescent test pieces): GB/T 529—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2008(in Chinese).
- [21] MARIAPPAN T. Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2016, 34(2): 120-163.
- [22] BOURIGOT S, LE-BRAS M, DELOBEL R, et al. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process. Study of the interactions between the polymer and the additives[J]. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 1996, 92(18): 3435-3444.
- [23] XUE Y D, ZHANG S P, YANG W L. Influence of expanded vermiculite on fire protection of intumescent fireproof coatings for steel structures[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2015, 12(2): 357-364.
- [24] COSTANTINO U, GALLIPOLIA A, NOCCHETTIA M, et al. New nanocomposites constituted of polyethylene and organically modified ZnAl-hydrotalcites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(3): 586-590.
- [25] LIN Y J, WANG J R, G. EVANS D, et al. Layered and intercalated hydrotalcite-like materials as thermal stabilizers in PVC resin[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, 67(5): 998-1001.