

引用格式: 印恋, 涂贝, 周克清. 硅藻土基一体化纳米阻燃剂合成及其阻燃性能研究[J]. 安全与环境工程, 2025, 32(2): 178-185.

YIN Lian, TU Bei, ZHOU Keqing. Synthesis of diatomaceous earth-based integrated nano-flame retardant and the flame retardant performance[J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2025, 32(2): 178-185.

硅藻土基一体化纳米阻燃剂合成及其阻燃性能研究

印恋, 涂贝, 周克清*

(中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 为改善环氧树脂的火灾安全性能, 通过水热反应对硅藻土进行共价修饰改性以结合硅酸镁, 再通过聚合反应原位生长植酸掺杂聚苯胺, 合成植酸掺杂聚苯胺/硅酸镁/硅藻土一体化纳米阻燃剂(DMPN), 并将其掺入环氧树脂(EP)基体中合成EP复合材料, 探究纳米阻燃剂在EP基体中的分散性及其对EP的阻燃、抑烟性能的影响。结果表明: DMPN可均匀分散在EP基体中; 当DMPN的添加量为5 wt%时, EP复合材料(EP/DMPN 5)的热降解速率降低、残炭量提高; EP/DMPN 5的热释放速率峰值(pHRR)、总热释放量(THR)、烟气释放速率峰值(pSPR)和总烟气释放量(TSR)相对纯EP分别降低了15.4%、23.6%、20.7%和23.8%, 表现出更好的火灾安全性; 火灾安全性的提升主要归因于金属镁化合物、氮磷膨胀阻燃剂、黏土矿物阻燃剂在EP基体中发挥了协同阻燃效果。本研究为天然矿物的增值利用提供了一种新思路。

关键词: 环氧树脂; 硅藻土; 阻燃改性; 协同阻燃; 火灾安全

中图分类号: X932

文章编号: 1671-1556(2025)02-0178-08

收稿日期: 2024-05-22

DOI: 10.13578/j.cnki.issn.1671-1556.20240462

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Synthesis of diatomaceous earth-based integrated nano-flame retardant and the flame retardant performance

YIN Lian, TU Bei, ZHOU Keqing*

(Faculty of Engineering, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to improve the fire safety of epoxy resins, diatomaceous earth was covalently modified by hydrothermal reaction to combine magnesium silicate, and then phytic acid doped polyaniline was grown in situ by polymerisation reaction to form phytic acid doped polyaniline/magnesium silicate/ diatomaceous earth integrated nano-flame retardants (DMPN), which were doped into the epoxy resin (EP) matrix composites to synthesize EP composites. Subsequently, the dispersion of the nano-flame retardant in the EP matrix and its effect on the fire retardant and smoke inhibition properties of EP composites were studied. The results show that DMPN can be uniformly dispersed in EP matrix. When the addition of DMPN is 5 wt%, the thermal degradation rate of EP composites decreases and the carbon residue content increases. The peak heat release rate (pHRR), total heat release amount (THR), peak smoke release rate (pSPR) and total smoke release amount (TSR) of EP/DMPN 5 are reduced by 15.4%, 23.6%, 20.7% and 23.8%, respectively, compared to those of pure EP, which exhibits better fire safety. The improved fire safety is mainly attributed to the synergistic flame-retardant effects of magnesium metal compounds, nitrogen-phosphorus intumescent flame retardants, and clay mineral flame retardants in the EP matrix. This work provides a new research idea for the resource utilization of natural minerals.

Keywords: epoxy resin (EP); diatomite (DIA); flame retardant modification; synergistic flame retardancy; fire

基金项目: 国家自然科学基金项目(22005277, 52074247)

作者简介: 印恋(1999—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为多功能安全材料。E-mail: yinlian@cug.edu.cn

通讯作者: 周克清(1987—), 男, 博士, 教授, 主要从事火灾安全控制技术与方法研究。E-mail: zhoukq@cug.edu.cn

safety

环氧树脂(EP)作为热固型聚合物材料的典型代表,已被广泛应用于电子电器设备及航空航天等领域。但EP耐热性较差,极限氧指数仅为19.8左右,属于易燃材料,燃烧时释放出大量热量和毒性烟气,火灾隐患大,极易造成难以挽回的重大损失^[1-2]。目前,火灾安全问题已成为制约高性能环氧树脂复合材料开发应用的主要瓶颈之一。

对EP进行阻燃改性能够有效地降低其火灾危险性。其中,最常使用的EP阻燃改性手段是添加型阻燃和反应型阻燃。但是,相较于反应型阻燃改性,添加型阻燃改性凭借其加工技术简单、成本低廉等优点,更受广大学者的青睐。硅藻土(DIA)是一种硅质黏土,是古代硅藻经数万年的沉积和地质变化而形成的一种具有较高二氧化硅(SiO_2)含量的新型多孔材料^[3]。由于硅藻土具有表面多孔、孔隙率高、密度低、比表面积大、耐高温等优点,可作为多种聚合物的天然阻燃填料^[4]。然而,由于硅藻土的阻燃效率低,必须与其他阻燃剂联合使用,才能提高聚合物材料的防火安全性。此外,硅藻土与聚合物基体的相容性较差,必须对其进行表面改性。

硅酸镁是一种高效的膨胀阻燃协效剂,能够促进膨胀型阻燃剂成炭且对炭层具有稳定作用^[5],近年来常被用于聚合物阻燃研究^[6]。如高苏亮等^[7]选择硅酸镁作为协效剂,制备了膨胀阻燃聚丙烯(PP)材料,结果发现,在膨胀阻燃剂中加入硅酸镁后,PP复合材料的UL-94达到V-0等级,极限氧指数(LOI)值为34.5%。此外,硅酸镁还可以催化酯化反应,促进成炭,提高聚合物的热稳定性。如姜洪丽等^[8]以三嗪成炭发泡剂及聚磷酸铵复配组成膨胀型阻燃剂,以硅酸镁为协效剂添加到热塑性聚氨酯弹性体(TPU)中制备复合材料,当膨胀型阻燃剂添加量为28 wt%、硅酸镁添加量为5 wt%时,LOI值提高至37.1%,材料的UL-94达到V-0等级,表现出良好的阻燃效果。因此,在硅藻土上引入金属镁离子将有望提升硅藻土的阻燃效率。

聚苯胺(PANI)是一种导电聚合物,其骨架中含有丰富的胺基和亚胺基,可以与环氧树脂分子链发生反应形成强界面,从而增强界面的相互作用^[9]。此外,有研究表明,聚苯胺在高温下可自碳化,并参与保护炭层的形成^[10]。植酸(PA)是一种富磷的生物基有机磷酸^[11]。Liu等^[12]研究发现PA可与EP反应形成共价自适应网络,赋予热固型树脂延展性,使环氧树脂的UL-94达到V-0级,使LOI升至

31.2%~33.5%。因此,通过引入植酸和聚苯胺不仅可以有效改善硅藻土与EP之间的界面作用,而且是一种较好的阻燃增效选择。

为此,本文通过水热反应将硅藻土与金属镁元素相结合,制备形成硅藻土基硅酸镁,再利用黏结性良好的植酸掺杂聚苯胺在其表面聚合,得到硅藻土基一体化纳米阻燃剂(DMPN),并探究其在EP基体中的阻燃应用。通过一系列测试表征纳米阻燃剂的结构和微观形貌,并选取锥形量热仪研究改性硅藻土对EP复合材料的阻燃、抑烟减毒性能的影响,揭示其阻燃机理。

1 材料与方法

1.1 实验原料

硅藻土(DIA)购自西陇化工股份有限公司;氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 、4,4-二氨基二苯甲烷(DDM)和丙酮购自国药集团化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$, CTAB)、六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自上海麦克林生化科技股份有限公司;植酸($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$, PA)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)购自阿拉丁化学试剂有限公司;环氧树脂(EP, E-44)购自江西君正新材料有限公司。

1.2 硅藻土基一体化纳米阻燃剂(DMPN)制备

DMPN的合成路线如图1所示。首先,将2.5 g DIA溶解在30 mL去离子水中,添加5 mL氨水溶液和0.01 g CTAB,在室温下超声搅拌30 min,向其中滴加30 mL MgCl_2 水溶液(0.3 mol/L),继续超声搅拌30 min,待反应体系混合均匀后将其转移到高压釜中,180 °C水热反应5 h,反应结束后离心、洗涤、干燥得固体产物,随后放入500 °C马弗炉中煅烧3 h,得到 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ /硅藻土,标记为DM;然后,将9.9 g PA和3.0 g DM加入到450 mL去离子水中,磁力搅拌30 min以形成悬浮液,再称取2.95 g苯胺,溶解到20 mL无水乙醇中,并滴加至上述溶液中继续磁力搅拌1 h,接着向其中滴加溶解有5.1 g过硫酸铵的30 mL去离子水,并在0~4 °C冰浴下搅拌12 h,引发苯胺聚合,最后经离心、洗涤、干燥得到植酸掺杂聚苯胺/硅酸镁/硅藻土,标记为DMPN。在不添加硅藻土和金属氧化物的情况下,使用相同的方法制备植酸掺杂聚苯胺,标记为PN。

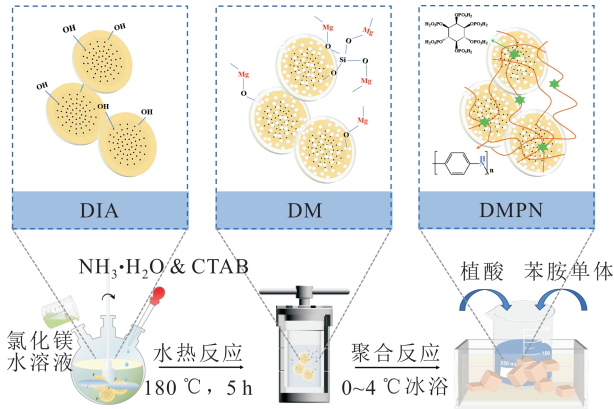


图1 硅藻土基一体化纳米阻燃剂(DMPN)合成示意图
Fig.1 Synthesis route of diatomite-based integrated nano flame retardants (DMPN)

1.3 环氧树脂复合材料制备

称取 3.0 g DMPN (5 wt%) 分散于 50 mL 丙酮中,经超声搅拌充分混合 2 h;再将 57.0 g 已完全熔化的 EP 倒入上述溶液中,持续搅拌 2 h 后,将混合溶液转移至 80 °C 油浴锅中,匀速搅拌 12 h;称取 12.0 g DDM 并将其置于 110 °C 烘箱中融化成液体,加入 EP 混合液后匀速搅拌 10 min,随后倒入聚四氟乙烯模具中,100 °C 和 150 °C 下分别固化 2 h,降温脱模后得到 EP/DMPN 5 复合材料。将不添加任何阻燃剂以及添加 5 wt% DIA 或 5 wt% DM 阻燃剂的 EP 复合材料分别标记为纯 EP、EP/DIA 5 和 EP/DM 5 复合材料。

1.4 样品表征

1) X 射线衍射(XRD)分析:采用德国布鲁克公司的 AXS D8-Focus 型 X 射线衍射仪测试粉末样品的晶体结构,测试范围为 5°~90°。

2) 傅里叶红外光谱(FTIR)分析:采用 Nicolet is50 型傅里叶红外光谱仪对样品进行测试,扫描波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。样品与溴化钾混合均匀后,压制成薄片进行测试。

3) 扫描电镜(SEM)分析:采用日本日立公司的 SU-8010 扫描电子显微镜观察粉末样品、EP 断裂面及炭渣表面的微观形貌,测试前均进行喷金处理。

4) 热重分析:采用美国热分析仪器公司的 TG Q5000 探究 EP 及其复合材料在氮气下的热分解行为。测试升温速率为 10 °C/min,测试温度从室温到 700 °C。

5) 锥形量热试验(CCT):根据 ISO 5660 标准,采用英国 Fire Testing Technology 公司的锥形量热仪测试 EP 复合材料样品的阻燃性能,测试仪器的辐射热通量设置为 35 kW/m^2 ,样品尺寸为 100

mm×100 mm×3 mm,材料测试前均用铝箔纸进行包裹。

6) 拉曼光谱测试(Raman):采用英国雷尼绍公司生产的 Renishaw 拉曼光谱仪测试 EP 复合材料燃烧后炭渣的石墨化程度。

2 结果与分析

2.1 硅藻土基一体化纳米阻燃剂的结构与微观形貌表征

通过 XRD 和 FTIR 对 DIA、DM、PN 和 DMPN 进行表征,如图 2 所示。

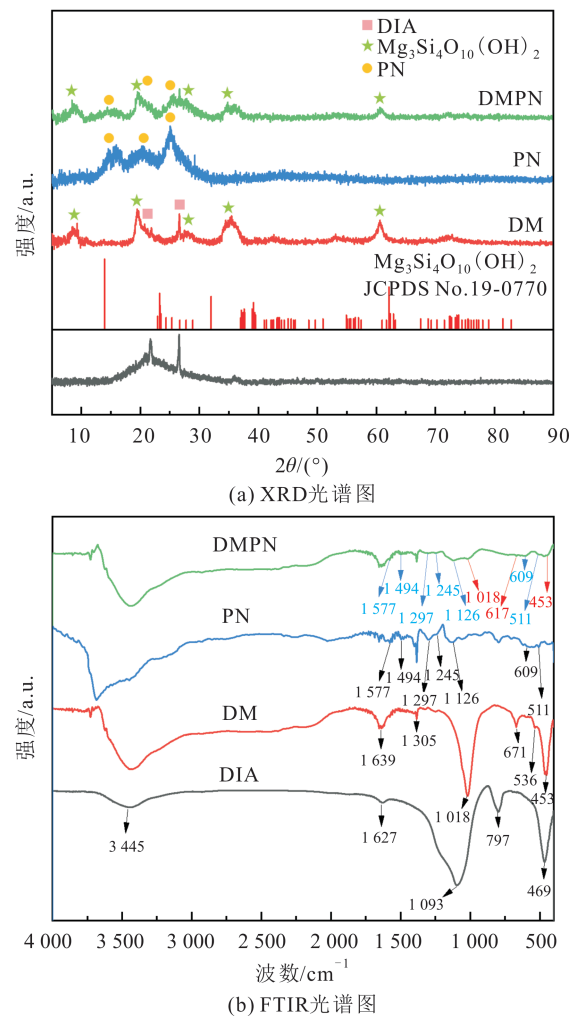


图2 DIA、DM、PN和DMPN样品的XRD和FTIR图谱
Fig.2 XRD and FTIR patterns of DIA, DM, PN and DMPN samples

由图2(a)可知:DIA的XRD曲线中特征峰在 21.8°和 26.6°处;而在DM的XRD曲线中 8.7°、19.3°、28.5°、34.5°、60.5°处的新衍射峰对应于单斜晶硅酸镁的(022)、(020)、(006)、(-132)、(060)晶面(JCPDS No. 19-0770),表明硅藻土的硅酸根与氢

氧化镁在水热条件下成功反应生成了片状单斜晶系 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ^[13];植酸掺杂聚苯胺为非晶型结构,PN的XRD曲线中 15.7° 、 20.2° 、 25.0° 处的衍射峰分别与其(100)、(110)和(111)平面相对应^[14];在DMPN的XRD曲线上,同时存在对应于DM与PN的衍射峰,表明实验成功利用植酸掺杂聚苯胺和硅酸镁对硅藻土进行了改性。

由图2(b)可知:对于DIA而言,在 $1\ 093\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的特征峰对应于Si—O键的弯曲振动,在 $3\ 445\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 637\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰归因于大量的表面羟基和无定形 SiO_2 的表面羟基^[15];DM在 $1\ 639\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于H—O—H和间隙水的伸缩振动, $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于Si—O—Si的伸缩振动^[16-17], 671 cm^{-1} 和 536 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于Si—O—Mg的伸缩振动和弯曲振动, 453 cm^{-1} 处的吸收峰则对应于 MgO_6 八面体的对称伸缩振动^[18],其中, Si—O—Mg键的存在表明 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 晶体通过化学键与硅藻土连接^[13],实现了对硅藻土的共价改性;在PN中, 511 cm^{-1} 处的吸收峰对应于芳香环上C—H的弯曲振动, $1\ 126\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $=N^+$ —的拉伸振动, $1\ 245\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 305\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于芳香共轭仲胺上的C=N和C—N拉伸振动, $1\ 494\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 577\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于苯环和醌式结构的拉伸振动,表明形成了聚苯胺链,且其处于中间氧化状态,以翠绿亚胺的形式存在^[19],此外, 609 cm^{-1} 处的吸收峰对应于P—O的弯曲振动^[20],表明PA成功掺杂到聚苯胺上;在DMPN中,同时存在对应于DM与PN的吸收峰,进一步验证了DMPN的成功制备。

DIA、DM、DMPN样品的SEM图像和DMPN的元素分布如图3所示。

由图3可以看出:DIA为圆饼状,表面形貌光滑,呈现出均匀有序的微孔分布[图3(a)];DM依旧为圆饼状,但表面附着了许多片状结构,这是由于硅酸镁与硅藻土之间主要通过共价键连接,从而覆盖在硅藻土表面[图3(b)];在DMPN的SEM图中,能观察到圆饼状结构整体被纳米物质包裹,表面更加粗糙[图3(c)~(d)];DMPN中含有的C、N、Mg、Si和P元素分布均匀,且元素分布范围与其结构高度重合[图3(e)~(j)]。

2.2 纳米阻燃剂在环氧树脂中的分散性分析

EP及其复合材料经液氮冷萃后的SEM图像如图4所示。

由图4可知:纯EP断裂面平整光滑,呈现典型的脆性断裂结构[图4(a)];EP/DIA 5的断裂面更加粗

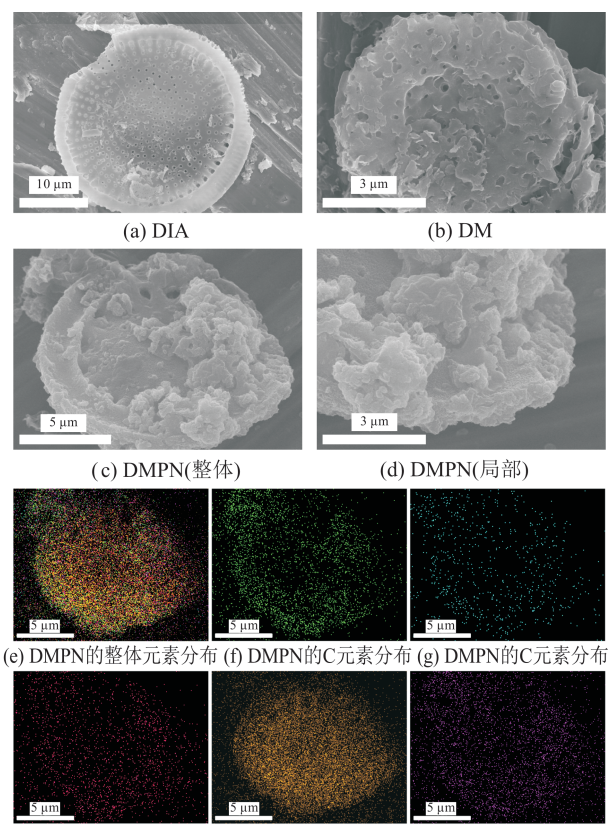


图3 DIA、DM、DMPN样品的SEM图像和DMPN的元素分布图

Fig. 3 SEM images of DIA, DM and DMPN samples and the element mapping of DMPN

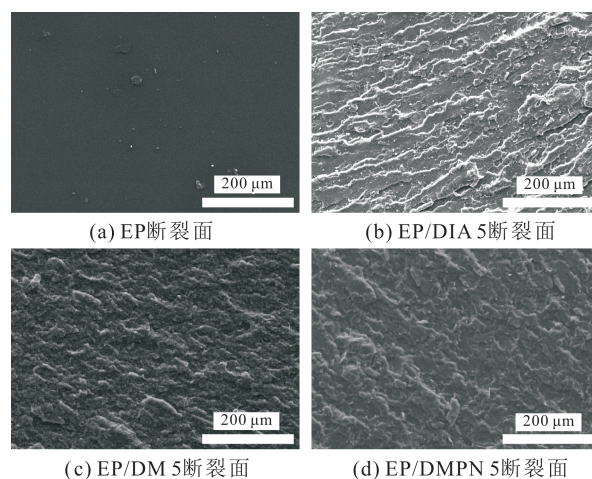


图4 EP及其复合材料断裂面的SEM图像

Fig. 4 SEM images of fracture surface of EP and its composites

糙,出现了许多褶皱,这是由于纳米阻燃剂对界面裂纹的扩展和推进有抑制作用^[21][图4(b)];EP/DM 5的断裂面由细碎的片状结构组成,但片层上分布有许多裂纹,且断面粗糙度更高,表明DM与EP基体间有一定的界面相互作用[图4(c)];DMPN的加入也改变了EP的断裂面结构,复合材料的断裂处更

加凹凸不平,基体中能观察到DMPN颗粒,但没有明显的团聚现象产生,表明DMPN与EP基体相容性较好[图4(d)]。

2.3 环氧树脂复合材料热稳定性分析

通过热重分析在氮气氛围下测试了EP及其复合材料的热降解行为,其热失重(TGA)与热分解速率(DTG)曲线如图5所示,相应的关键数据见表1。

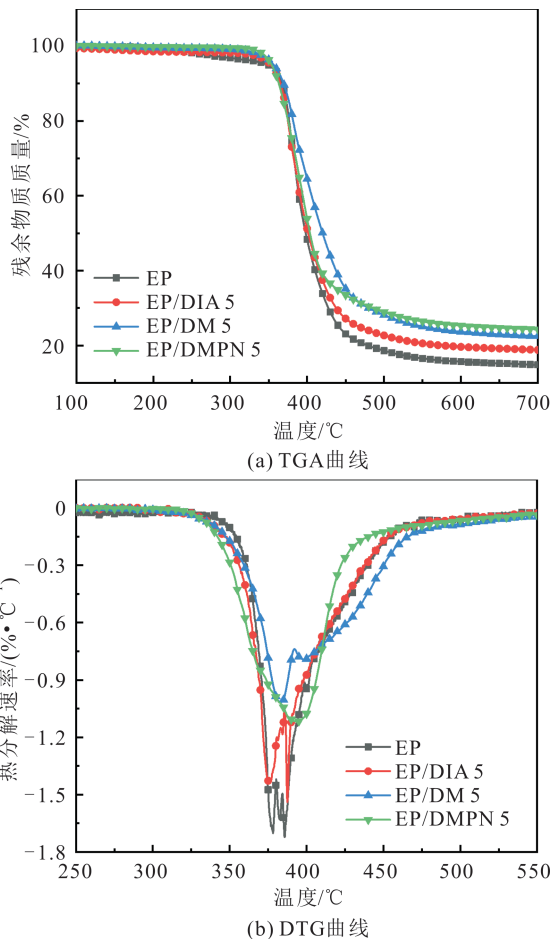


图5 EP及其复合材料的TGA和DTG曲线

Fig. 5 TGA and DTG curves of EP and their composites

由图5和表1可以看出,纯EP的 $T_{initial}$ 和 T_{max} 分别为348.7℃和385.7℃,在添加了DIA和DM后,EP/DIA 5和EP/DM 5的 $T_{initial}$ 和 T_{max} 均有所提高,表明DIA和DM的加入能在一定程度上抑制材料

表1 EP及其复合材料的热重数据

Table 1 Thermogravimetric data of EP and its composites

样品类别	$T_{initial}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$RT_{max}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	残炭量/ $wt\%$
EP	348.7	385.7	1.722	14.0
EP/DIA 5	352.8	387.7	1.538	17.8
EP/DM 5	356.3	383.3	1.015	21.4
EP/DMPN 5	353.8	393.8	1.117	23.4

注: $T_{initial}$ 为材料产生5 wt%质量损失时的温度,即初始分解温度(℃); T_{max} 为材料产生最大热分解速率时的温度(℃); RT_{max} 为热分解速率峰值($\%/^{\circ}\text{C}$)。

的热解,这与金属镁元素的催化成炭作用和二氧化硅炭层的屏蔽作用有关;在DM表面继续包裹植酸掺杂聚苯胺后,EP/DMPN 5的 $T_{initial}$ 和 T_{max} 分别达到353.8℃和293.8℃;EP复合材料的热分解速率峰值(RT_{max})与纯EP相比均有显著降低,表明纳米阻燃剂的加入抑制了EP复合材料的热分解速率;此外,EP、EP/DIA 5、EP/DM 5和EP/DMPN 5的残炭量分别为14.0 wt%、17.8 wt%、21.4 wt%和23.4 wt%,表明改性处理显著增强了硅藻土提升EP复合材料热稳定性的能力。

2.4 环氧树脂复合材料火灾安全性能分析

锥形量热仪被广泛运用于评价材料的燃烧行为和火灾危险性^[22]。本文利用锥形量热仪测试了DIA、DM、DMPN阻燃剂对EP及其复合材料阻燃性能的影响,测试结果如表2和图6所示。

由表2和图6可知:

1) 纯EP在点燃后释放出大量热量,其热释放速率峰值(pHRR)和总热释放量(THR)分别达到1 049 kW/m²和80.0 MJ/m²;加入5 wt%的DIA后,EP/DIA 5的pHRR和THR与纯EP相比有小幅降低,分别降低了6.9%和12.9%;EP/DM 5与EP/DIA 5在热释放性能上的表现比较接近,其pHRR和THR分别降低了5.1%和13.3%;而在添加5 wt%的DMPN后,EP复合材料的热释放得到有效抑制,EP/DMPN 5复合材料的pHRR和THR值出现明显下降,分别降低了15.4%和23.6%,这归因于

表2 EP及其复合材料的锥形量热试验数据

Table 2 CCT data of EP and its composites

样品类别	pHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	pSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSR/(m ² ·m ⁻²)	pCOP/(g·s ⁻¹)	pCO ₂ P/(g·s ⁻¹)
EP	1 049	80.0	0.560	4 491	0.021 4	0.551
EP/DIA 5	977	69.7	0.570	3 937	0.021 6	0.519
EP/DM 5	996	69.3	0.550	3 983	0.019 5	0.503
EP/DMPN 5	887	61.1	0.444	3 423	0.019 7	0.446

注:pHRR为样品的热释放速率峰值(kW/m²);THR为样品的总热释放量(MJ/m²);pSPR为样品的烟气释放速率峰值(m²/s);TSR为样品的总烟气释放量(m²/m²);pCOP为样品的CO释放速率峰值(g/s);pCO₂P为样品的CO₂释放速率峰值(g/s)。

DMPN 中金属化合物、磷氮膨胀阻燃和黏土矿物的协同阻燃作用,能在燃烧过程中捕获自由基、释放难燃气体,抑制燃烧扩散,同时促进 EP 复合材料形成致密的膨胀炭层,阻隔热量释放,保护底层基体^[23]。

2) 纯 EP 在燃烧后放出大量烟气,其烟气释放速率峰值(pSPR)达到 0.560 m²/s,总烟气释放量(TSR)高达 4 491 m²/m²;EP/DIA 5 和 EP/DM 5 在烟气释放上的表现较为接近,二者的 pSPR 与纯 EP 相比没有明显下降,但 TSR 分别降低了 12.3% 和 11.3%,这归因于硅藻土对烟气的吸附能力;加入 DMPN 后,EP 复合材料燃烧过程中释放大量烟气的缺点得到有效改善,EP/DMPN 5 的 pSPR 和 TSR 分别为 0.444 m²/s 和 3 424 m²/m²,与纯 EP 相比分别降低了 20.7% 和 23.8%,这是因为 DIA 多孔的特殊结构使 DMPN 对烟气具有较好的吸附作

用,加之 DMPN 具有催化成炭作用和膨胀阻燃作用,能促进致密连续炭层的形成,阻隔热质交换,抑制燃烧烟气的产生^[24]。

3) 纯 EP 材料的 CO 释放速率峰值(pCOP)和 CO₂ 释放速率峰值(pCO₂P)较高,分别达到 0.021 4 g/s 和 0.551 g/s,表明 EP 燃烧过程中释放的烟气毒性较强;DIA 在降低 EP 的烟气毒性上没有明显效果,EP/DIA 5 的 pCOP 与纯 EP 相当,且 pCO₂P 仅降低了 5.7%;而 EP/DM 5 的 pCOP 和 pCO₂P 分别为 0.019 5 g/s 和 0.503 g/s,与纯 EP 相比,分别降低了 8.9% 和 8.7%,表明 DM 对抑制 EP 复合材料的烟气毒性有一定的效果;当添加 5 wt% 的 DMPN 后,EP 复合材料的 pCOP 和 pCO₂P 分别下降了 7.9% 和 19.0%,这是因为 DMPN 具有一定的催化作用,在燃烧时能促进材料完全燃烧,减少 CO 的产生。

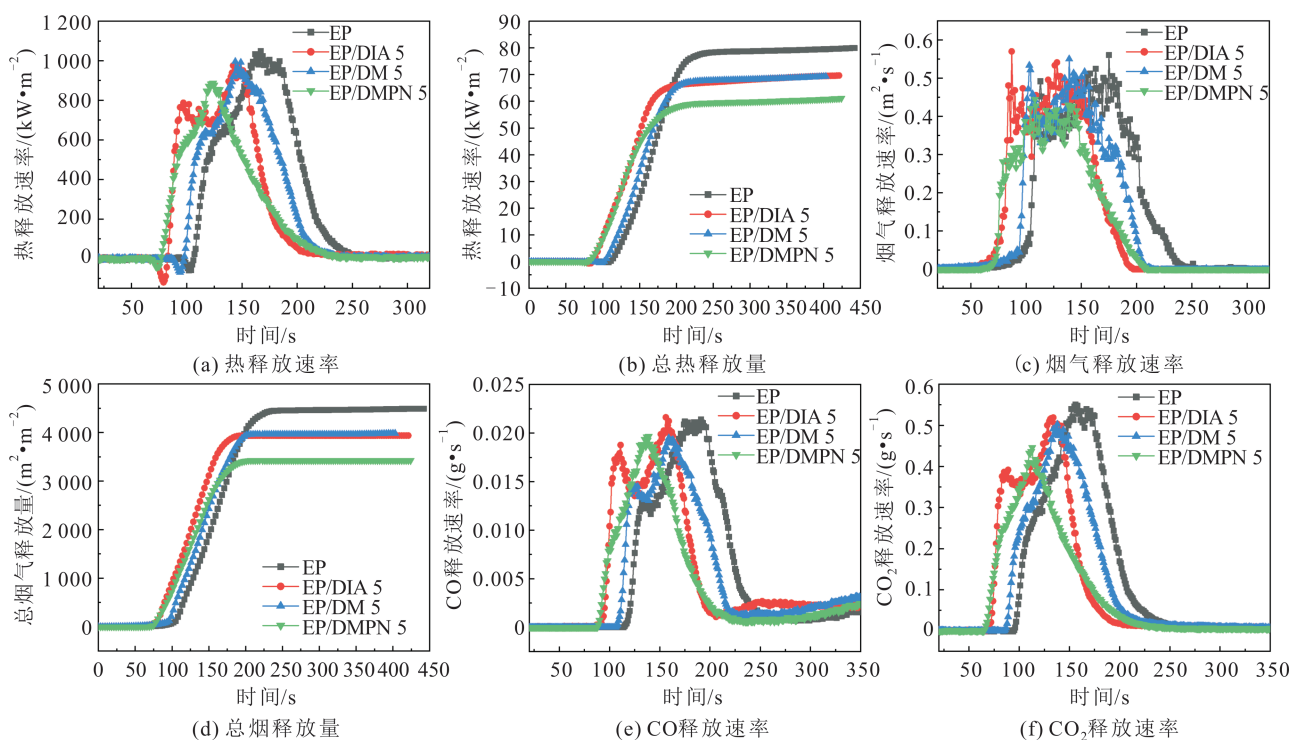


图6 EP及其复合材料的锥形量热试验结果

Fig. 6 CCT results of EP and its composites

2.5 环氧树脂复合材料的炭渣分析

EP 及 EP/DMPN 5 复合材料经锥形量热测试后得到的炭渣的数码照片、SEM 图像和拉曼图像,如图 7 所示。

由图 7 可以看出:纯 EP 在燃烧后残留的炭层较少,中间已出现烧穿现象,纯 EP 炭渣的 SEM 显示不连续的炭层,说明 EP 的炭渣不能保护底部的聚合物[图 7(a)、(c)];而加入 5 wt% 的 DMPN 后,由

于金属镁的催化成炭作用、植酸掺杂聚苯胺的膨胀阻燃作用和硅藻土的阻隔作用,EP 复合材料燃烧后的炭层完整且连续,同时 SEM 图显示其炭层更加紧凑致密,可有效阻碍燃烧过程中的热质交换,使得 EP 复合材料具有更好的阻燃效果[图 7(b)、(d)];拉曼光谱图表征复合材料炭渣的石墨化程度,在图中分别有两种不同的信号峰,分别对应于 D 波段和 G 波段,D 波段和 G 波段与无序和有序结构下碳原

子的振动有关,其强度比(I_D/I_G)表示碳的石墨化程度, I_D/I_G 的值与石墨化程度呈负相关,纯EP的 I_D/I_G 为 3.03,而 EP/DMPN 5 的 I_D/I_G 值为 2.51,表明 DMPN 的加入有效地促进了残炭的石墨化,这将有助于抑制燃烧过程中的放热和产烟[图 7(e)、(f)]。

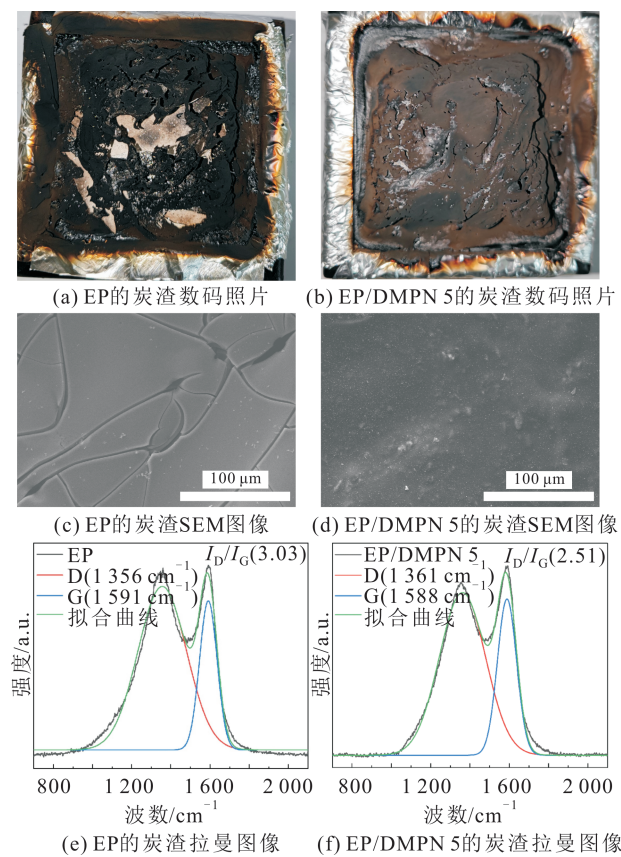


图 7 EP 及其复合材料的炭渣测试

Fig. 7 Char residues test of EP and its composites

3 结 论

1) XRD 和 FTIR 测试结果表明,采用水热法和原位聚合法可成功合成植酸掺杂聚苯胺/硅酸镁/硅藻土一体化纳米阻燃剂(DMPN);环氧树脂断裂面的 SEM 测试显示 DMPN 在 EP 基体中的相容性较好,无明显团聚现象。

2) 热重分析结果显示,掺入 DMPN 可延缓 EP 基体的热分解进程,降低其热分解速率,同时提升 EP 复合材料的残炭量。

3) 锥形量热测试分析表明,DMPN 的加入可以显著提高 EP 复合材料的阻燃性能。当添加 5 wt% 的 DMPN 时,EP 复合材料的 pHRR、THR、pSPR、TSR、pCOP 和 pCO₂P 与纯 EP 相比分别降低了 15.4%、23.6%、20.7%、23.8%、7.9% 和 19.0%,

说明 EP 复合材料具备良好的火灾安全性。

4) 炭渣数码照片、SEM 及拉曼测试表明,DMPN 具有多元协同阻燃作用,在燃烧时可促进致密连续炭层的形成,同时提高残炭的石墨化程度,从而有效阻碍燃烧进程,提高阻燃效果。

参考文献:

- [1] 李秀云, 马睿, 任彬. 香草醛衍生含磷席夫碱的合成及与 DOPO 协效阻燃环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(3): 76-86.
LI X Y, MA R, REN B. Application of vanillin-derived phosphorus-containing schiff base/DOPO compounding flame retardants in epoxy resins [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2024, 40(3): 76-86.
- [2] 罗舒娟, 邓玉媛, 徐新宇, 等. 改性六方氮化硼/环氧树脂复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(7): 1-6.
LUO S J, DENG Y Y, XU X Y, et al. Research progress on modified hexagonal boron nitride/epoxy resin composites [J]. *New Chemical Materials*, 2024, 52(7): 1-6.
- [3] 陈子豪, 黄子通, 雷丝雨, 等. 基于硅橡胶/硼酸锌可瓷化复合多孔材料的制备与阻燃性能[J]. 当代化工, 2024, 53(4): 831-835.
CHEN Z H, HUANG Z T, LEI S Y, et al. Preparation and flame retardant of porous composite materials based on silicone rubber/zinc borate porcelain [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024, 53(4): 831-835.
- [4] XU W, WANG G, XU J, et al. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120819.
- [5] KAZMINA O, LEBEDEVA E, MITINA N, et al. Fire-proof silicate coatings with magnesium-containing fire retardant [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, 15(3): 543-554.
- [6] 刘喜山, 谷晓昱, 赵斌, 等. 硅酸盐纳米短纤维增强 EVA 复合材料的阻燃和力学性能[J]. 中国塑料, 2012, 26(7): 34-38.
LIU X S, GU X Y, ZHAO B, et al. Flame retardancy and mechanical property of silicate nanofiber reinforced EVA composites [J]. *China Plastics*, 2012, 26(7): 34-38.
- [7] 高苏亮, 张惠, 鲍文波, 等. 硅酸镁(MgSiO₃)协效剂对膨胀阻燃聚丙烯材料性能影响[J]. 辽宁化工, 2019, 48(7): 622-624.
GAO S L, ZHANG H, BAO W B, et al. Effect of magnesium metasilicate synergist on the properties of intumescent flame retardant polypropylene material [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2019, 48(7): 622-624.
- [8] 姜洪丽, 董建. IFR/SiO₂ 和 IFR/MgSiO₃ 协效阻燃 TPU 材料的性能比较[J]. 中国塑料, 2019, 33(7): 38-43.
JIANG H L, DONG J. Comparative investigation on properties of synergistic flame-retardant TPU with IFR/SiO₂ and IFR/MgSiO₃ [J]. *China Plastics*, 2019, 33(7): 38-43.

- [9] 张佳乐, 魏琦, 谢哲涵, 等. MXene@PANI纳米杂化物对环氧树脂火灾安全性的影响[J]. 安全与环境工程, 2023, 30(6): 9-16.
ZHANG J L, WEI Q, XIE Z H, et al. Influences of MXene@PANI nanohybrids on fire safety properties of epoxy resin [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2023, 30(6): 9-16.
- [10] ZARRINTAJ P, YAZDI M K, VAHABI H, et al. Towards advanced flame retardant organic coatings: Expecting a new function from polyaniline [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 130: 144-148.
- [11] YIN L, GONG K, ZHOU K, et al. Flame-retardant activity of ternary integrated modified boron nitride nanosheets to epoxy resin [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 853-863.
- [12] LIU Y, WANG B, MA S, et al. Phosphate-based covalent adaptable networks with recyclability and flame retardancy from bioresources [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 144: 110236.
- [13] DU Y, WANG X, WU J, et al. $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ and $MgFe_2O_4$ in situ grown on diatomite: Highly efficient adsorbents for the removal of $Cr(VI)$ [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 271: 83-91.
- [14] MEGHA R, RAVIKIRAN Y T, KOTRESH S, et al. Carboxymethyl cellulose: An efficient material in enhancing alternating current conductivity of HCl doped polyaniline [J]. *Cellulose*, 2018, 25(2): 1147-1158.
- [15] 谢强, 魏刚, 刘燕, 等. 硅藻土/nano-MoS₂复合改性氟橡胶的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(1): 49-54, 84.
XIE Q, WEI G, LIU Y, et al. Research on friction and wear properties of fluorine rubber modified by diatomite/nano-MoS₂ [J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(1): 49-54, 84.
- [16] CALISKAN N, KUL A R, ALKAN S, et al. Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 27-36.
- [17] NIU L, XIAN G, LONG Z, et al. MnCeO_x/diatomite catalyst for persulfate activation to degrade organic pollutants [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 89: 206-217.
- [18] ZHANG T, ZHANG J, CHANG J, et al. Hydration and strength development in magnesium oxysulfate (MOS) cement incorporating silicic acid [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 268: 111081.
- [19] 魏治洋, 邹飞林, 赖竹林, 等. 植酸掺杂聚苯胺对水中Cr(VI)的去除研究[J]. 环境科学研究, 2021, 34(2): 337-345.
WEI Z Y, ZOU F L, LAI Z L, et al. Removal of $Cr(VI)$ in water using phytic acid doped polyaniline composite [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(2): 337-345.
- [20] SUN Y, YUAN B, SHANG S, et al. Surface modification of ammonium polyphosphate by supramolecular assembly for enhancing fire safety properties of polypropylene [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 181: 107588.
- [21] WANG J, WANG B, MA C, et al. Building of hierarchical structure of functionalized montmorillonite anchored with ZnO: Toward fabricating high-performance polyethylene composite [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 196: 105767.
- [22] 张俊, 奚望, 钱立军, 等. 氮化硼/磷杂菲三嗪化合物阻燃导热聚碳酸酯复合材料的制备及其性能研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(3): 31-37.
ZHANG J, XI W, QIAN L J, et al. Preparation and characterizations of flame-retardant and heat-conductive polycarbonate-based composites with boron nitride and phosphaphenanthrene [J]. *China Plastics*, 2024, 38(3): 31-37.
- [23] 贺春江, 党佳, 张国文, 等. 硅藻土对氢氧化镁/红磷协同阻燃三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(6): 463-465.
HE C J, DANG J, ZHANG G W, et al. Effect of diatomite on properties of ethylene-propylene-diene monomer with synergistic flame retardant of magnesium hydroxide and red phosphorus [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2012, 35(6): 463-465.
- [24] CAVODEAU F, OTAZAGHINE B, SONNIER R, et al. Fire retardancy of ethylene-vinyl acetate composites: Evaluation of synergistic effects between ATH and diatomite fillers [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 246-259.

责编:陈青莲