

# 阻燃环氧树脂复合材料烟密度影响因素

王 筠 左小彪 李 杰 冯志海

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 采用阻燃改性环氧树脂为基体、玻璃纤维布为增强体的预浸料,制备层压板复合材料,研究环氧树脂复合材料烟密度的影响因素。结果表明,复合材料烟密度与树脂含量、溴锑协效阻燃体系以及基体环氧树脂的固化剂和环氧值相关。

**关键词** 环氧树脂,复合材料,烟密度,阻燃

## Effect of Smoke Density of Flame-Retardant Epoxy Composite

Wang Yun Zuo Xiaobiao Li Jie Feng Zhihai

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The smoke density of laminates made of flame-retardant epoxy/glass fiber prepreg have been measured by NBS chamber. The effect of smoke density of laminates has been investigated. The results indicate that smoke density relates with resin content of composite, bromine-antimony cooperative flame-resistor, dosage of hardener, and epoxy value of the resin.

**Key words** Epoxy resin, Composite, Smoke density, Flame-retardant

### 0 引言

环氧树脂工艺适应性强,固化收缩率小,黏附力强,具有优良的力学性能、电性能和化学稳定性,其纤维增强的复合材料具有质量轻、可设计、耐腐蚀、降低噪音污染、制造成本低等优点,在航天航空领域取代金属材料制造承力构件及次承力构件,如机身、机翼等,实现结构减重及多功能化<sup>[1-4]</sup>。而环氧树脂属于易燃聚合物,在燃烧过程中不仅产生热量,同时也生成大量燃烧不完全的黑烟和有毒的腐蚀性气体,严重危害人们的生命财产安全。

目前,主要通过添加阻燃剂来提高聚合物材料的阻燃性能<sup>[5-7]</sup>。使用较多的是卤系阻燃剂,其中溴系阻燃剂阻燃效率高、适用面宽、水解稳定,能满足材料加工工艺及阻燃产品的使用要求,但其燃烧时发烟量大,产生腐蚀性和有毒气体,因此,受到越来越多的限制。不过,溴系阻燃剂生产商会(BFRIP)等完成的研究显示,溴系阻燃剂能显著减少阻燃高聚物燃烧时有毒气体的排放<sup>[8-9]</sup>。特别是聚合型溴系阻燃剂,属于结构型(反应性)添加剂,在材料制备过程中以

化学键与基体环氧树脂相结合,在生命周期中不发生迁移。四溴双酚 A(TBA)是用量最大的反应型阻燃剂,经证实没有健康危害<sup>[10]</sup>。大量的测试结果也表明,从生产到最终焚烧,此类阻燃剂不会产生多溴二苯并二恶英/呋喃,无毒<sup>[11]</sup>。

聚合物燃烧时产生的烟是火灾中致死的首要危险因素之一,抑烟已成为对阻燃材料的重要要求之一<sup>[12-13]</sup>。国内外对环氧树脂进行阻燃改性方面的研究已有大量报道,通过添加结构型(反应性)阻燃剂或填料型(非反应性)阻燃剂能够赋予环氧树脂优异的阻燃性能<sup>[14-17]</sup>,而针对纤维增强环氧复合材料的抑烟性研究却鲜见报道。本文采用经 TBA 阻燃改性的环氧树脂为基体、无碱玻璃布为增强体的预浸料<sup>[18]</sup>,制备层压板复合材料,研究环氧树脂复合材料烟密度的影响因素。

### 1 实验

#### 1.1 原料

KHFR-A 环氧树脂;中国科学院化学所研制。

EW250F-12 玻璃布;中材科技股份有限公司生

收稿日期:2011-09-30

作者简介:王筠,1980 年出生,博士,主要从事多功能树脂基复合材料研究。E-mail: yw693@hotmail.com

产,1581 规格 8 枚缎纹无碱玻璃布。

环氧/玻纤复合材料:按 BMS 8—79 制备环氧/玻纤层合板,铺层数为 3 层。

## 1.2 测试

复合材料烟密度测试按 HB/Z 227—1995 要求对复合材料层压板进行烟密度测试(中国民航局测试中心),试样尺寸为 76 mm×76 mm×25 mm(最大厚度)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂含量的影响

树脂基体在燃烧过程中形成不饱和碳氢分子,它们作为中间体形成不饱和分子碎片或环化形成多苯环结构,导致炭黑形成,这些炭黑以及其他悬浮固体粒子、液体粒子和气体物质一起,卷吸、混合大量空气后形成烟。因此,复合材料的树脂含量会对其烟密度有明显影响。使用相同环氧/玻纤预浸料,采用不同工艺制备了树脂含量不同的层压板试样,进行烟密度测试,结果见图 1。

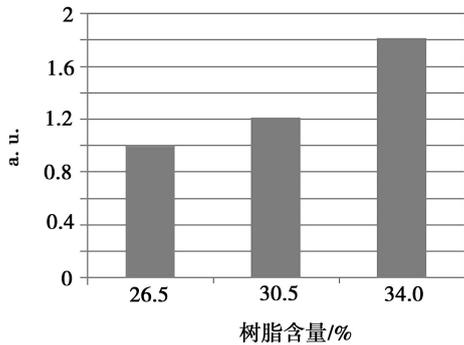


图 1 复合材料烟密度随树脂含量的变化

Fig. 1 Effect of resin content on smoking density of composite

可以看到,复合材料的烟密度随树脂含量的增加而急剧升高。当树脂含量从 26.5wt% 增加到 30.5wt% 时,烟密度数值上升了 22%;当树脂含量增加到 34.0wt% 时,烟密度数值上升至 82%。

### 2.2 阻燃剂用量的影响

环氧树脂属于易燃热固型聚合物。采用卤系阻燃剂是制备阻燃环氧树脂的主要方法之一,溴系阻燃剂是常用的含卤阻燃剂<sup>[12]</sup>。选用 TBA 为阻燃剂,并加入  $Sb_2O_3$  作为协效剂。对于玻璃纤维增强的复合材料,一般 Br 含量为 8% ~ 15%,即可达到阻燃要求,如结合使用  $Sb_2O_3$ ,则 Br 含量可适当降低<sup>[19]</sup>。以 KHFR-A 中各物质的含量为基准<sup>[18]</sup>,我们研究了溴系阻燃剂 TBA 和  $Sb_2O_3$  的含量对复合材料烟密度的影响,如图 2、图 3 所示(化合物的相对含量为 1 表示其绝对含量与 KHFR-A 相同,下同)。由图 2 可

知,当树脂基体中 TBA 的用量不变,而减少  $Sb_2O_3$  的用量时,复合材料烟密度数值明显增加。图 3 所示,当树脂基体中  $Sb_2O_3$  含量不变时,复合材料烟密度数值随 TBA 的含量增加而略有上升。

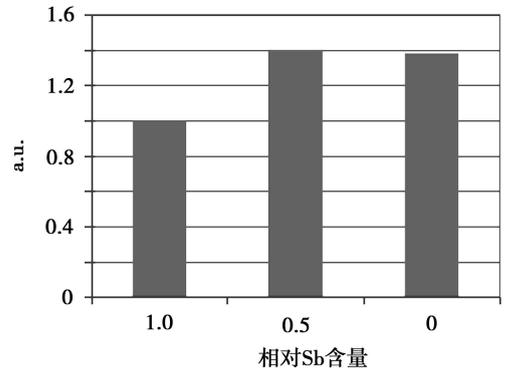


图 2 复合材料烟密度随 Sb 含量的变化

Fig. 2 Effect of Sb content on smoking density of composite

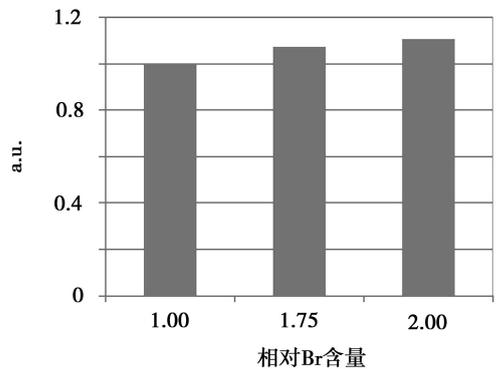
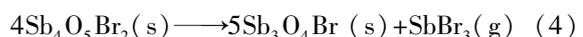
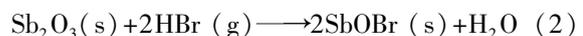


图 3 复合材料烟密度随 Br 含量的变化

Fig. 3 Effect of Br content on smoking density of composite

Sb-Br 协同阻燃机理是,在高温下  $Sb_2O_3$  能与溴系阻燃剂分解生成的 HBr 反应,生成  $SbBr_3$  或  $Sb_xO_yBr_z$ ,而  $Sb_xO_yBr_z$  又可在很宽温度范围内继续分解为  $SbBr_3$ ,反应式如下:



$SbBr_3$  在燃烧区内可与气相中的自由基反应,改变气相中的反应方式,减少反应放热量而使火焰淬灭;密度大的  $SbBr_3$  蒸气能较长时间停留在燃烧区,具有稀释和覆盖作用; $Sb_xO_yBr_z$  的分解为吸热反应,可有效地降低阻燃材料的温度和分解速率;液态及固态锑溴化合物微粒的表面效应可降低火焰能量<sup>[20]</sup>。

当环氧树脂中只添加 TBA 时,该树脂的 LOI 为 31.3,已满足高难燃聚合物材料对 LOI 的要求( $LOI >$  宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 2 期

27), 但该复合材料的烟密度较高。其阻燃机理为溴化物受热分解产生  $\text{Br}\cdot$ , 活泼  $\text{Br}\cdot$  通过反应生成  $\text{HBr}$ ,  $\text{HBr}$  通过消耗  $\text{HO}\cdot$  抑制燃烧连锁反应, 同时燃烧物表面的  $\text{HBr}$  气体具有排氧作用, 使燃烧区内树脂热解产物燃烧不完全, 形成碳或炭黑。也就是说, 气相阻燃能抑制氧化而促进生烟。添加  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  后, 复合材料的烟密度明显降低, 这是由于  $\text{Sb}-\text{Br}$  协同作用改变了  $\text{HBr}$  气相阻燃方式, 增加了阻燃效率, 从而起到抑烟作用。然而,  $\text{TBA}$  用量的增加会导致复合材料烟密度增加(图 3), 表明  $\text{TBA}$  与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的比例对复合材料烟密度有影响。图 2 中, 相对  $\text{Br}$  含量为 1.0 时, 树脂基体的  $\text{Sb}/\text{Br}$  原子比为 1/3, 此时复合材料的烟密度数值最小; 当  $\text{Sb}/\text{Br}$  原子比降至 1/6 (即相对  $\text{Br}$  含量为 0.5), 复合材料的烟密度数值增大。根据  $\text{Sb}-\text{Br}$  阻燃机理, 当  $\text{Sb}/\text{Br}$  为 1/3 时, 起主要作用的  $\text{SbBr}_3$  的理论生成量最大, 能够充分发挥  $\text{Sb}-\text{Br}$  协同效应, 上述结果验证了这一点。

当  $\text{Sb}/\text{Br}$  为 1/3 时, 阻燃剂总用量对复合材料烟密度的影响见图 4。复合材料烟密度数值随阻燃剂含量的减少而升高, 表明该树脂基体的阻燃剂需达到一定量时, 才能有效抑制复合材料的生烟量。

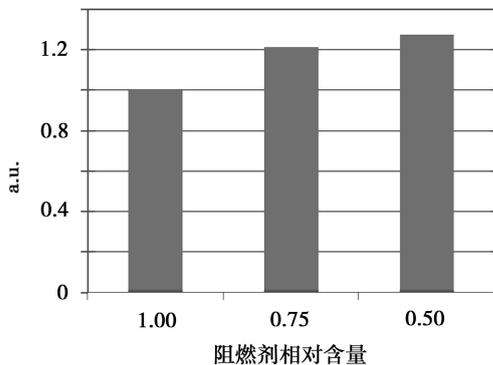


图 4 复合材料烟密度随阻燃剂含量的变化  
Fig. 4 Effect of flame-resistor content on smoking density of composite

### 2.3 固化剂用量的影响

聚合物燃烧时的生烟过程是聚合物首先发生热解, 形成不饱和碳氢分子, 这些不饱和碳氢分子经聚合、脱氢, 形成碳或炭黑而产生烟。热固型环氧树脂是通过添加固化剂经加热固化形成三维网状交联结构, 当树脂的环氧值不变时, 固化剂的用量与树脂固化程度相关, 固化剂用量过多或过少, 都会导致树脂交联程度降低, 使固化后树脂的耐热性下降<sup>[21]</sup>, 在热解时易形成不饱和碳氢分子中间体, 可能令复合材料的烟密度升高。通过实验验证了固化剂用量对复合材料烟密度有影响, 如图 5 所示, 固化剂用量减少

或增加都会导致复合材料的烟密度数值升高。

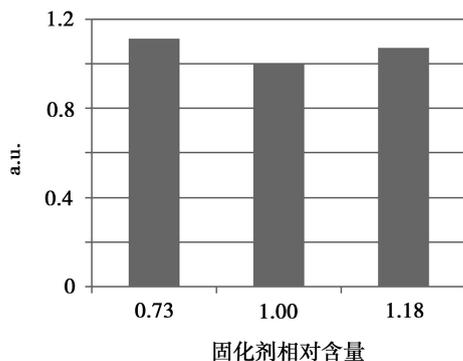


图 5 复合材料烟密度随固化剂含量的变化  
Fig. 5 Effect of hardener content on smoking density of composite

### 2.4 环氧值的影响

基于树脂交联结构对其燃烧生烟的影响, 热固树脂的交联密度增加有利于提高固化后树脂的耐热性<sup>[21]</sup>, 降低树脂生烟量。通过调整基体树脂的环氧值, 可以改变树脂的交联密度。在  $\text{KHFR}-\text{A}$  基础上, 降低环氧值, 并相应调整固化剂用量, 研究环氧值对复合材料烟密度的影响。结果如图 6 所示: 随着树脂环氧值的减少, 烟密度数值逐渐升高, 表明增加树脂交联密度能有效降低复合材料烟密度。

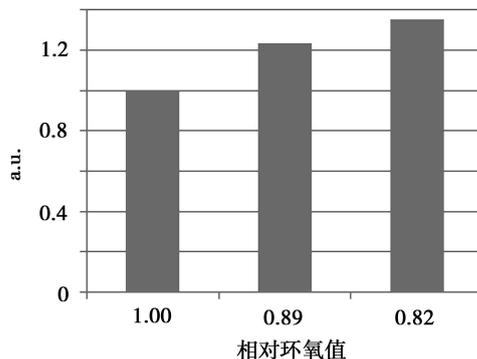


图 6 复合材料烟密度随环氧值的变化  
Fig. 6 Effect of epoxy value on smoking density of composite

## 3 结论

- (1) 阻燃环氧/玻纤复合材料的烟密度随树脂含量增加而升高。
- (2) 以  $\text{TBA}/\text{Sb}_2\text{O}_3$  为阻燃剂, 选择适宜的  $\text{Sb}/\text{Br}$  比率和阻燃剂用量, 能有效降低环氧复合材料的烟密度。
- (3) 增加树脂的环氧值、选择恰当的固化剂用量, 可降低环氧复合材料的烟密度。

(下转第 80 页)