



## 聚磷酸铵/水性环氧形状记忆阻燃 复合材料制备及其性能

朱善文, 陈帅杰, 王恩亮, 黄云峰, 董余兵  
(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

**摘要:** 以水性环氧树脂(Waterborne epoxy, WEP)为基体, 聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)为阻燃剂, 采用机械共混、冷冻干燥和热压成型工艺制备 APP/WEP 形状记忆阻燃复合材料, 期望获得一种兼具优良形状记忆性能和阻燃性能的复合材料。通过 SEM、TGA、DSC、TMA、万能试验机、极限氧指数测试仪分别对 APP/WEP 复合材料进行了表征与分析。结果表明: 与 WEP 相比, APP/WEP 复合材料的阻燃性能得到了显著提高。WEP 的极限氧指数(Limited oxygen index, LOI)为 18.2%, 当 APP 质量分数为 20.0% 时, APP/WEP 复合材料的 LOI 值高达 27.6%; 另外, APP/WEP 复合材料仍保持较好的形状记忆性能, 即使 APP 质量分数增至 50.0% 时, 其形状固定率和形状回复率仍分别高达 90.5% 和 97.0%。因此, 其复合材料是一种兼具阻燃和形状记忆多功能复合材料, 该复合材料的制备工艺可为拓宽 WEP 及其复合材料的应用奠定材料基础和实验参考。

**关键词:** 水性环氧树脂; 聚磷酸铵; 形状记忆性能; 阻燃性能

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2019)11-0786-07

## Preparation and properties of ammonium polyphosphate/waterborne epoxy shape memory and flame retardant composites

ZHU Shanwen, CHEN Shuaijie, WANG Enliang, HUANG Yunfeng, DONG Yubing

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this study, waterborne epoxy (WEP) was used as the matrix and ammonium polyphosphate (APP) was used as the flame retardant to prepare ammonium polyphosphate (APP)/waterborne epoxy (WEP) shape memory and flame retardant composites by mechanical mixing, freeze-drying and hot-press forming method, in the hope of gaining a composite with good shape memory property and flame retardant property. The APP/WEP composites were characterized and analyzed by SEM, TGA, DSC, TMA, universal testing machine and limited oxygen index tester, respectively. The results showed that compared with WEP, flame retardant property of APP/WEP composites improved significantly. Limited oxygen index (LOI) of WEP was 18.2%. When the mass fraction of APP was 20.0%, the LOI value of APP/WEP composites reached 27.6%. In addition, when the mass fraction of APP increased to 50.0%, the APP/WEP composite still maintained good shape memory performance, and its shape memory fixity ratio and recovery ratio were as high as 90.5% and 97.0%, respectively. Therefore, the APP/WEP composite is a multifunctional composite with both shape memory property and flameretardantproperty. The preparation process of the composite can lay the material foundation and provide experimental reference for broadening the application fields of WEP and its composite materials.

收稿日期: 2018-10-29 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703204, 51473147)

作者简介: 朱善文(1995-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事形状记忆聚合物复合材料方面的研究。

通信作者: 董余兵, E-mail: dyb19831120@zstu.edu.cn

Key words: waterborne epoxy; ammonium polyphosphate; shape memory performance; flame retardant performance

## 0 引言

形状记忆聚合物(Shape memory polymer, SMP)是一类新型智能高分子材料,能响应环境变化(如温度、力、电、磁、pH 等)的刺激,从临时赋形形态回复至初始形态<sup>[1]</sup>。因其优异的形状记忆性能,SMP 近年来受到了广泛的关注,在日常用品、医疗设备、智能器件和航天航空等领域具有十分广泛的应用前景<sup>[2-5]</sup>。但绝大多数 SMP 属于易燃高分子材料,极大地限制了它的应用范围。为此,提高 SMP 的阻燃性能具有重要的现实意义和研究价值。

水性环氧树脂(Waterborne epoxy, WEP)以水为溶剂,是一种新型环保材料,具有价格低廉、使用安全性高等优点,广泛应用于涂料、胶黏剂等场所<sup>[6-7]</sup>。相关研究发现,WEP 具有优异的形状记忆性能,其形状固定率和回复率均高于 90.0%<sup>[8-10]</sup>。但是,固化后的 WEP 极易燃烧,其极限氧指数(Limited oxygen index, LOI)小于 20.0%,一定程度上限制了它的应用领域。目前,研究者主要通过添加阻燃剂或改性环氧分子结构引入阻燃元素来改善环氧树脂的阻燃性能<sup>[11-12]</sup>。因多数阻燃剂<sup>[13-15]</sup>(如氢氧化镁、氢氧化铝、三聚氰胺磷酸盐等)水分散性较差,在以水为溶剂的 WEP 中难以均匀分散,无法获得有效的阻燃效果。聚磷酸铵(Ammonium polyphosphate, APP)属于膨胀型阻燃剂,具有抑烟、无毒、易自熄和水分散性好等优点。因此,本文通过添加 APP 来改善 WEP 的阻燃性能,并采用机械共混、冷冻干燥和热压成型的方法制备了一种具有形状记忆和阻燃性能的复合材料,并研究了 APP 对 APP/WEP 复合材料结构、力学性能、热稳定性、形状记忆性能及阻燃性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:APP(阿拉丁试剂有限公司);水性环氧树脂 EP-20,固含量为 50%(浙江安邦新材料有限公司);室温水性固化剂(AB-HGF,浙江安邦新材料有限公司);去离子水(实验室自制)。

实验仪器:电子天平(YP1201 N 型,上海精密科学仪器有限公司);真空冷冻干燥机(美国 Labconco 公司);OA2000Plus 型电动搅拌器(欧河

科技);平板硫化机(XLB25-D 型,湖州星力橡胶机械制造有限公司)。

### 1.2 APP/WEP 复合材料的制备

采用三步法制备 APP/WEP 复合材料。第一步,将 APP 加入到 WEP 中,加入适量的去离子水,室温下磁力搅拌 30 min,然后将 AB-HGF 加入混合乳液中继续磁力搅拌 5 min( $M_{\text{WEP}}:M_{\text{AB-HGF}}=4:1$ );第二步,将混合乳液导入液氮中冻结,使用真空冷冻干燥机在 10 Pa 和  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下冷冻干燥 7 d,得到白色复合粉末;第三步,采用平板硫化机将白色复合粉末在 10 MPa,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下热压 2 h 得到 APP/WEP 的复合材料。各组分质量分数如表 1 所示。

表 1 阻燃剂的添加量

样品	APP/g	WEP/g	AB-HGF/g	APP 的质量分数/%
APP-0	0.00	20.00	5.00	0.0
APP-1	1.39	20.00	5.00	10.0
APP-2	3.13	20.00	5.00	20.0
APP-3	5.36	20.00	5.00	30.0
APP-4	8.33	20.00	5.00	40.0
APP-5	12.50	20.00	5.00	50.0

### 1.3 APP/WEP 复合材料的测试与表征

采用扫描电子显微镜观察 APP/WEP 复合材料的微观形貌。采用万能材料试验机对 APP/WEP 复合材料的力学性能进行测试,试样长 15.0 mm,宽 4.0 mm。测试环境相对湿度为  $(65\pm3)\%$ ,环境温度为  $(22.0\pm2.0)^{\circ}\text{C}$ ,拉伸速率为 5.0 mm/min,夹头间距为 10.0 mm。采用热重分析仪测定 APP/WEP 复合材料的热失重曲线,通  $\text{N}_2$  保护,通气速率 40 mL/min,升温范围  $10\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,样品质量约 3.5 mg。采用差示扫描量热仪测试 APP/WEP 复合材料的玻璃化转变温度,测试温度范围  $10\sim80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,通  $\text{N}_2$  保护,通气速率 50 mL/min,铝样品池。采用热机械分析仪测试样品的形状记忆性能,模式为 Dynamic TMA。采用极限氧指数仪测定复合材料的 LOI。测试标准:按照 GB/T 2406—1993《塑料燃烧性能试验方法》要求操作;样条规格,长 120.0 mm,宽 6.5 mm,高 3.0 mm。采用扫描电子显微镜观察极限氧指数仪测试后的 APP/WEP 复合材料残炭的微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 APP/WEP 复合材料形貌结构分析

图1为APP/WEP复合材料脆断面的SEM照片。由图1可见,与纯WEP相比,APP/WEP复合材料的断面相对粗糙,且随着APP含量的增加,可

以明显看到一部分APP镶嵌在WEP基体中,另一部分APP突出于断面之上,表明APP与WEP之间相容性不好。但都无明显裂痕和孔洞的存在,这有利于提高WEP的阻燃效果<sup>[16]</sup>。图1(c)中黑色标记框标出了复合材料中的APP。

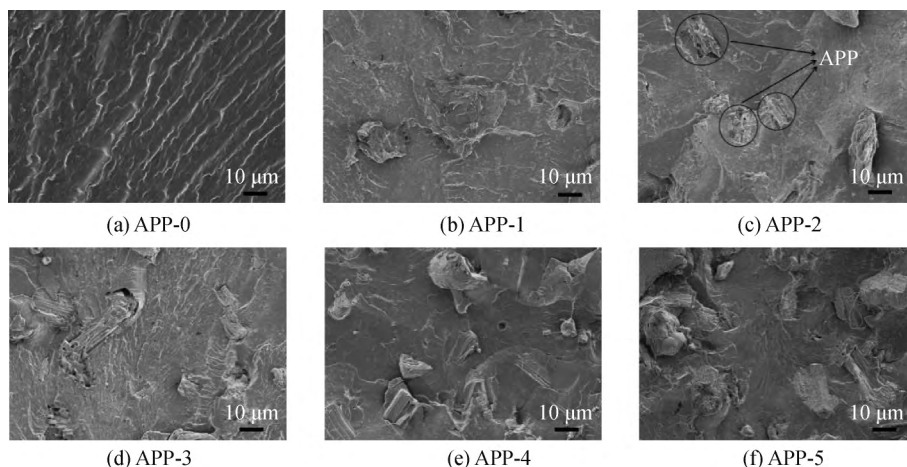


图1 APP/WEP 复合材料脆断面的 SEM 照片

### 2.2 APP/WEP 复合材料力学性能分析

APP/WEP 复合材料的力学性能如图2所示,纯WEP的断裂强度约为27.5 MPa,断裂伸长率约为105.6%,APP/WEP复合材料的断裂强度随着APP添加量的增加而逐渐降低,且APP/WEP复合材料的断裂伸长率也呈现逐渐减小的趋势,其中APP-5复合材料的断裂强度和断裂伸长率与纯WEP相比下降较为明显,归因于APP是一种似蜡状低强度无机高分子化合物,而且APP与WEP基体的匹配性不好,导致APP与WEP基体之间的界面结合力较差<sup>[17]</sup>。另外,高含量的APP不易均匀分散,在基体中会出现团聚的现象,如图1(f)所示。

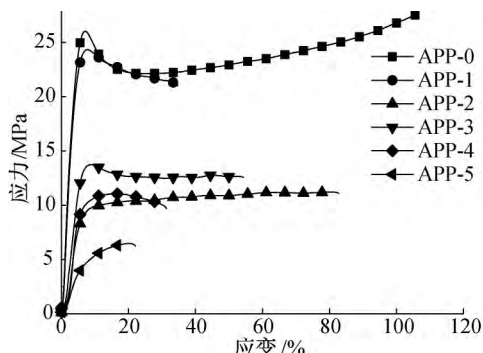


图2 APP/WEP 复合材料的应力-应变曲线

### 2.3 APP/WEP 复合材料的热稳定性及热力学性能分析

图3分别为APP/WEP复合材料的TGA和DTG曲线。纯WEP初始降解温度为318.8℃,对

于APP/WEP复合材料,初始热降解温度均有所提前,这个阶段热解产物主要是氨气和水,伴随生成聚磷酸<sup>[18]</sup>。且前期降解阶段,APP/WEP复合材料的热失重速率大于纯WEP,主要归因于前期聚磷酸分解产物PPA会促使WEP降解成炭。当温度达到420.0℃以上,APP/WEP复合材料的热稳定性反而会优于WEP,主要归因于APP已经促使WEP形成较好的稳定性炭层。当温度达到800.0℃时,样品残炭量随着APP含量增加而增加,APP-5的残炭量约为WEP的4倍。此时的炭层为稳定隔热、隔氧屏蔽层<sup>[19]</sup>。稳定残炭含量的增加有助于改善APP/WEP复合材料的阻燃性能。图4是APP/WEP复合材料的DSC谱图。从图4中可以看出纯WEP的 $T_g$ 为46.4℃,APP/WEP复合材料的 $T_g$ 随着APP含量的增加而降低,主要由于APP在基体中起到增塑剂的作用。而且,APP含量的增加使得聚合物中的自由体积也得到增加,提供了链段的活动范围,有助于调整链段的构象。

### 2.4 APP/WEP 复合材料的形状记忆性能分析

APP/WEP复合材料的形状记忆性能如图5所示。APP/WEP复合材料的形状记忆性能是由聚合物链段的熵变驱动引起的。在 $T_g$ 以下,聚合物链段无法发生构象变化,链段被冻结。在 $T_g$ 以上时,外力的作用下,聚合物部分链段沿受力方向择优排列,发生形状改变。赋形的形状经冷却,去除外力

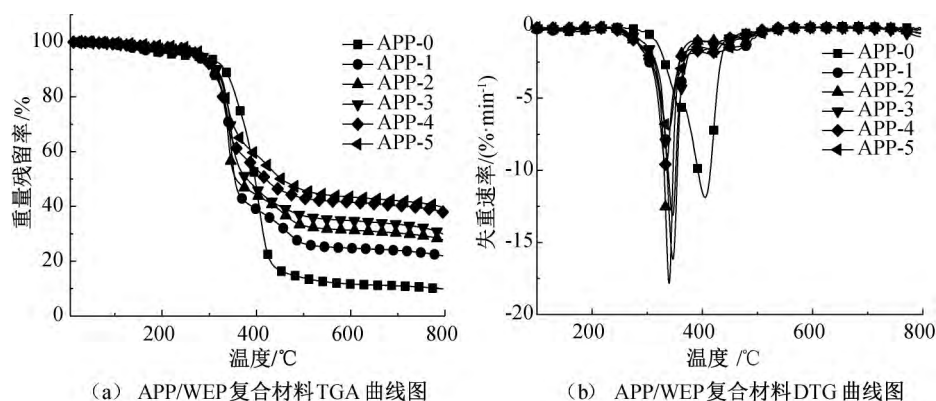
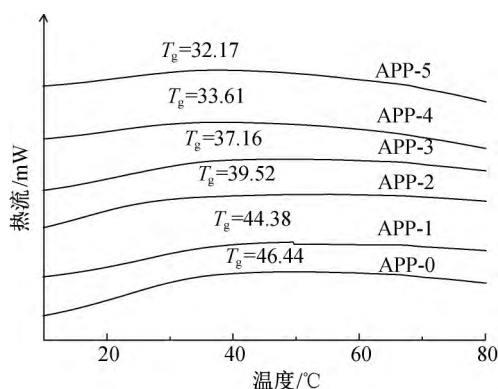
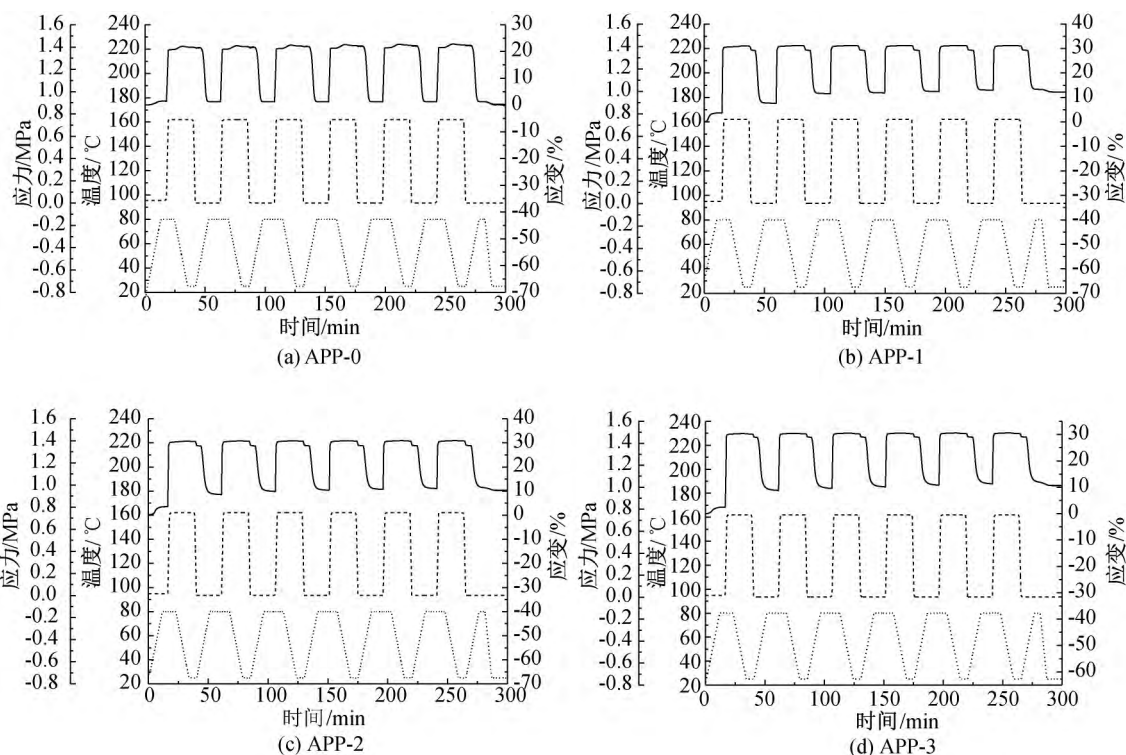
图 3 APP/WEP 复合材料在  $N_2$  氛围下的 TGA 和 DTG 曲线

图 4 APP/WEP 复合材料 DSC 曲线

后,分子链依然保持取向后的构象,临时形状得以固定。当在无应力条件加热至  $T_g$  以上时,分子链段的运动能力被激活,APP/WEP 复合材料回复至初

始形态<sup>[20]</sup>。表 2 和表 3 为 APP/WEP 复合材料的形状固定率和回复率。由于初始阶段热历史的缘故,第一个热机械循环阶段的形状固定率和回复率与后续差异较大,而后续热循环阶段的形状固定率和形状回复率逐渐趋于稳定,称之为“训练效应”<sup>[21]</sup>,对于 APP 含量增加的各个组分,热循环稳定后的 APP/WEP 复合材料形状固定率和回复率仍保持在 90.5% 和 97.0% 以上。因此,APP 含量的增加对 WEP 的形状记忆性能无显著影响。图 6 为 APP/WEP 复合材料形状记忆行为的数码照片,厚度约为 0.3 mm 的 WEP 与 APP/WEP 复合材料在 65.0 °C 的热水中 10 s 内均可完成形状回复,即使在 APP 添加含量高的情况下复合材料仍具有较为优异的形状记忆性能。



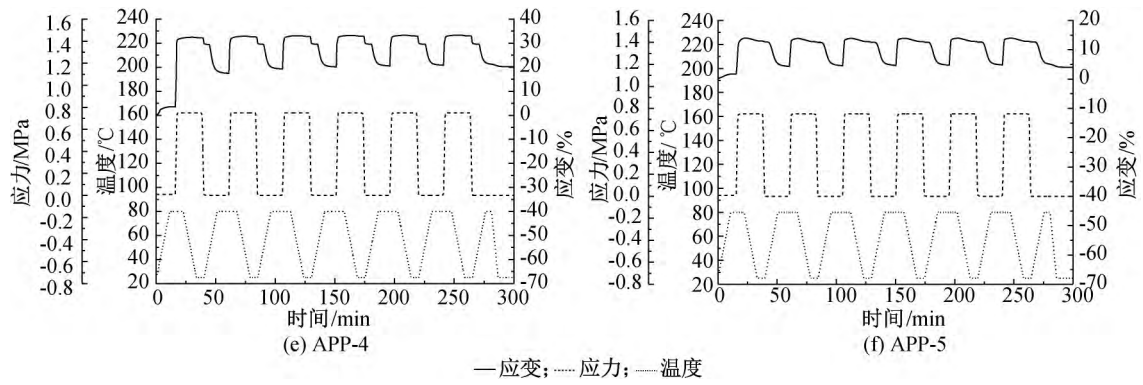


图 5 APP/WEP 复合材料形状记忆曲线

表 2 APP/WEP 复合材料的形状固定率 %

热循环次数	复合材料					
	APP-0	APP-1	APP-2	APP-3	APP-4	APP-5
1	98.9	96.3	95.8	96.2	93.7	90.7
2	98.7	95.8	95.3	96.0	92.6	90.5
3	98.6	95.6	95.2	96.3	92.0	90.4
4	98.8	95.5	95.2	96.3	91.9	90.3
5	98.7	95.4	95.3	96.2	91.6	90.5

表 3 APP/WEP 复合材料的形状回复率 %

热循环次数	复合材料					
	APP-0	APP-1	APP-2	APP-3	APP-4	APP-5
1	94.5	84.6	80.1	76.3	72.2	76.4
2	99.6	96.2	94.0	96.0	92.1	96.8
3	99.9	98.2	97.5	97.2	92.3	98.5
4	99.8	98.9	98.1	96.6	96.0	99.5
5	99.9	98.7	98.2	97.2	97.0	98.9

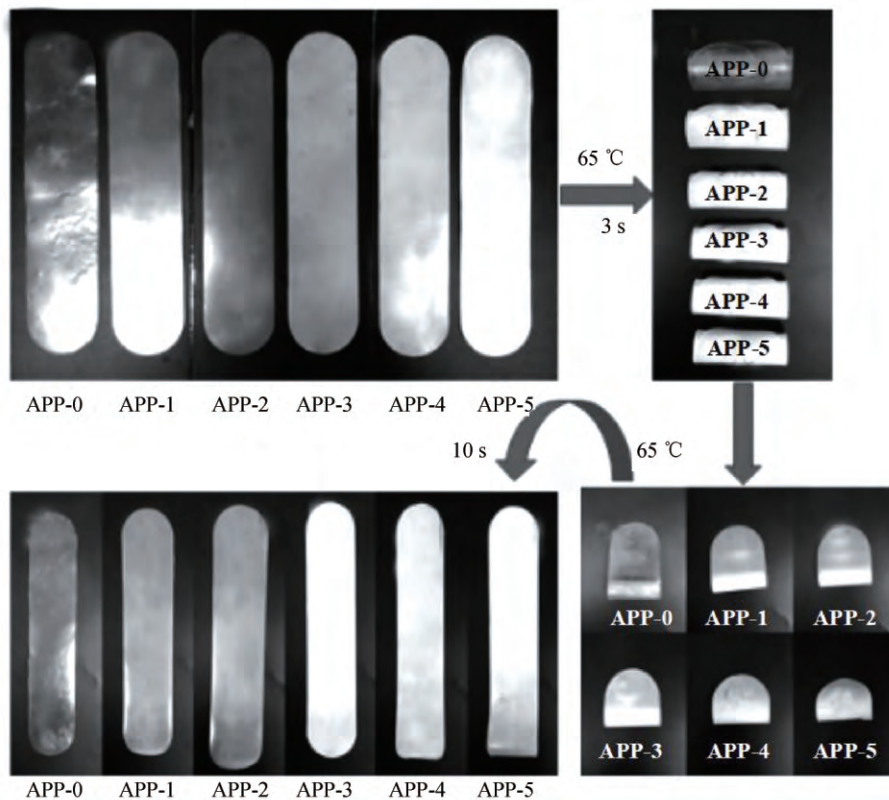


图 6 APP/WEP 复合材料形状记忆过程

### 2.5 APP/WEP 复合材料的阻燃性能分析

APP/WEP 复合材料的 LOI 如图 7 所示。纯 WEP 的 LOI 较低,仅为 18.2%。当 APP 的质量分数为 20.0%时,LOI 达到 27.6%。APP 的加入明显提高了复合材料的 LOI,主要是因为 APP/WEP

复合材料燃烧过程中,APP 充当膨胀阻燃体系中的酸源能够催化 WEP 成炭,形成了稳定的膨胀炭层,起到隔氧隔热的作用。图 8 为 WEP 和不同 APP 质量比的 APP/WEP 复合材料进行 LOI 测试后残炭的 SEM 照片,从照片中可以看出,纯 WEP 的炭



层无致密的网状结构且出现裂纹,加入 10%、20%、30% APP 的 APP/WEP 复合材料后燃烧后的炭层呈现出蜂窝状与孔道结构,此炭层结构能够隔绝热源和火焰向基体内部传热,也隔绝了可燃气体与基体的进一步接触,从而阻止了内部基体的进一步降解,起到凝聚相和气相阻燃的双重效果<sup>[22]</sup>。综合力学性能、形状记忆性能和阻燃性能,得出 APP/WEP 复合材料中 APP 质量分数最佳为 20.0%~30.0%,如图 7 中虚线框所示。

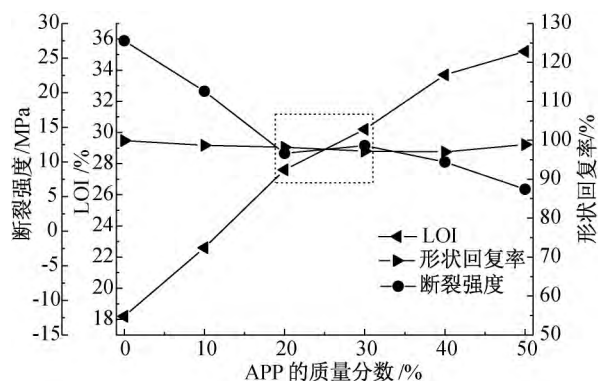


图 7 不同质量分数的 APP/WEP 复合材料的 LOI、断裂强度和形状回复率

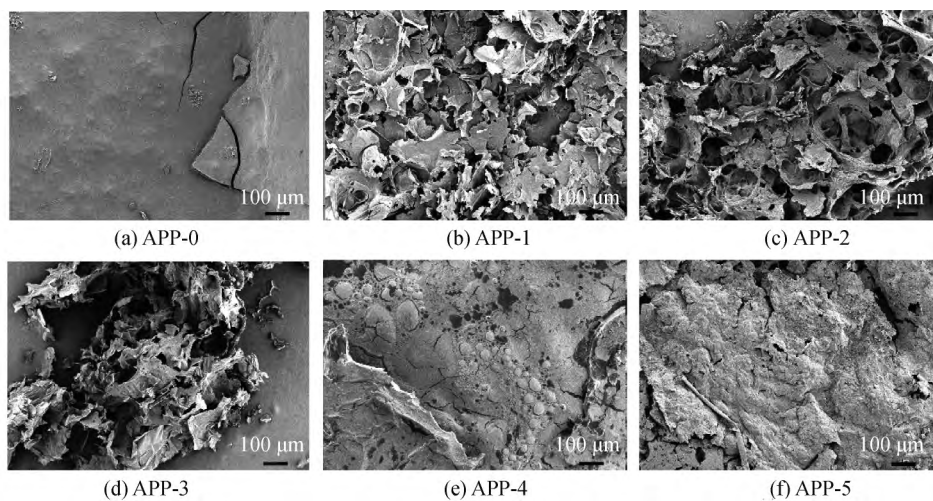


图 8 APP/WEP 复合材料残炭的 SEM 照片

#### 参考文献:

- [1] 魏堃, 朱光明, 唐玉生, 等. 热固性环氧树脂形状记忆聚合物的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(8): 183-186.
- [2] Jozsef K K, Sandor K K. Review of progress in shape memory epoxies and their composites[J]. Polymers, 2018, 10(1): 2-38.
- [3] 王恩亮, 董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(1): 31-36.
- [4] Cheng Y, Ben B Z, Xiao Y Y. Study on preparation and properties for epoxy shape memory polymer [J]. Advanced Materials Research, 2013, 18(6): 463-466.
- [5] Wang Y K, Tian W C, Liu X H, et al. Thermal sensitive shape memory behavior of epoxy composites reinforced with silicon carbide whiskers [J]. Applied Sciences, 2017, 7(1): 4-10.
- [6] 郭何云, 王煦. 水性环氧树脂制备方法的研究进展[J]. 合成化学, 2017, 25(5): 457-460.
- [7] 赵建国, 杨利嫻, 陈晓珊, 等. 美国涂料行业 VOC 污染控制政策与技术研究[J]. 涂料工业, 2012, 42(2): 44-52.
- [8] Dong Y, Ni Q Q, Fu Y. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica [J]. Composites Part A:

- Applied Science and Manufacturing, 2014, 72(12): 1-10.
- [9] Dong Y, Ding J, Wang J, et al. Synthesis and properties of the vapour-grown carbon nanofiber/epoxy shapememory and conductive foams prepared via latex technology[J]. Composites Science and Technology, 2013, 76(34): 8-13.
- [10] Dong Y, Ni Q Q, Li L, et al. Novel vapor-grown carbon nanofiber/epoxy shape memory nanocomposites prepared via latex technology[J]. Materials Letters, 2014, 132(25): 206-209.
- [11] Huo S Q, Wang J, Yang S, et al. Synthesis of a novel reactive flame retardant containing phosphaphenanthrene and piperidine groups and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 250-259.
- [12] Wang G Y, Nie Z B. Synthesis of a novel phosphorus-containing epoxy curing agent and the thermal, mechanical and flame-retardant properties of the cured products[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 130: 143-154.
- [13] Lu Y H, Wu C F, Xu S A, et al. Mechanical, thermal and flame retardant properties of magnesium hydroxide filled poly(vinyl chloride) composites: The effect of filler shape[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018, 113(8): 1-11.
- [14] 方雷, 石光, 李国明, 等. 环氧树脂的阻燃性研究进展[J]. 化工新型材料, 2005, 33(7): 53-55.
- [15] Wang X, Hu Y, Song L, et al. Comparative study on the synergistic effect of POSS and graphene with melamine phosphate on the flame retardance of poly(butylene succinate)[J]. Thermochimica Acta, 2012, 543(10): 156-164.
- [16] 王正洲, 隋孝禹, 揭敢新, 等. 聚磷酸铵微胶囊对环氧树脂阻燃性能和力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4): 40-42.
- [17] Zhang Q, Hoa S V. Toughening mechanism of epoxy resins with micro/nano particles [J]. Journal of Composite Materials, 2007, 41(2): 486-491.
- [18] Zhang Y, Wang B B, Yuan B H, et al. Preparation of large-size reduced graphene oxide-wrapped ammonium polyphosphate and its enhancement of the mechanical and flame retardant properties of thermoplastic polyurethane [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(12): 7468-7477.
- [19] Shui L Q, Ma C, Wang X, et al. Melamine-containing polyphosphazene wrapped ammonium polyphosphate: A novel multifunctional organic-inorganic hybrid flame retardant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344(17): 839-848.
- [20] Yu K, Xie T, Leng J S, et al. Mechanisms of multi-shape memory effects and associated energy release in shape memory polymers[J]. Soft Matter, 2012, 65(8): 5687-5695.
- [21] Ni Q Q, Zhang C, Fu Y, et al. Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites [J]. Composite Structures, 2007, 81(2): 176-184.
- [22] Zhu B S, Deng C, Tan Y, et al. Ammonium polyphosphate chemically-modified with ethanolamine as an efficient intumescent flame retardant for polypropylene[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 12(2): 13955-1396.

(责任编辑:唐志荣)