不饱和树脂中阻燃稀释交联剂替代挥发性苯乙烯

褚夫凯[†], 张圣贺[†], 周一帆, 徐周美, 朱雨露, 周侠, 宋磊, 胡伟兆^{*}, 胡源^{*}

中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026

[†]同等贡献

^{*}通讯作者, E-mail: h wz1988@ustc.edu.cn; yuanhu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2021-01-25; 接受日期: 2021-04-13; 网络版发表日期: 2021-11-18

国家自然科学基金(编号: 51991352, 51973203, 51874266)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: WK2320000043, WK2320000044)资助项目

摘要 不饱和树脂(UPR)的易燃性和其苯乙烯稀释剂的毒性、挥发性给其带来严重的安全隐患. 本文合成了三种不同含磷结构的非挥发性阻燃稀释交联剂(PBHA、POHA和PSHA), 在完全取代苯乙烯的同时为UPR带来极好的阻燃性能. 其结构通过FTIR和NMR(¹H, ³¹P)表征. 通过挥发性、黏度、固化动力学和凝胶含量测试, 评估其作为阻燃稀释交联剂的可能性. 同时, 比较不同磷结构对UPR阻燃性能的影响. 当使用PBHA时, UP/PBHA在UL-94测试中达到V0级别, 其LOI为28%. 与苯乙烯稀释的UPR材料相比, UP/PBHA的热释放速率峰值(PHRR)和总热释放(THR)分别降低64.06%和61.54%. 当PBHA稀释的UPR树脂用于玻纤增强复合材料时(GF/UP/PBHA), 其同样达到V0级别, 并且LOI高达38%. 同时, 通过热稳定性、热降解过程和燃烧过程研究发现PBHA阻燃稀释交联剂是以气相捕捉H·和HO·自由基为主, 以固相促进致密炭层形成隔绝氧与热辐射为辅的阻燃机理.

关键词 不饱和聚酯树脂, 阻燃稀释交联剂, 非挥发性, 可加工性能, 阻燃性能, 玻纤增强复合材料

1 引言

不饱和聚酯(UP)是一种含有酯键和不饱和碳碳双键(C=C)的线型聚合物, 在乙烯基稀释交联单体中形成不饱和树脂(UPR). UPR可通过自由基共聚以及交联反应固化成热固性材料^[1]. 玻纤增强UPR复合材料因具有耐化学腐蚀性能、高绝缘性能、高抗拉强度和低价格等优点而被广泛应用于化工、交通、建筑和电气等领域^[2,3]. 苯乙烯是UPR中最常用的交联稀释剂, 其在树脂中加入比例约为35%~40%^[4]. 苯乙烯活性稀释剂不仅可以降低树脂黏度使其满足加工需求, 还

可以作为交联剂使UPR固化材料产生交联网络结构^[5,6]. 此外, 苯乙烯中的芳香环结构赋予交联结构更好的刚性, 因而使得UPR固化材料表现出更好的力学性能.

然而, 苯乙烯作为稀释交联剂存在着巨大的缺陷, 这尤其表现在其高挥发性^[7]. 作为一种毒性气体, 当苯乙烯挥发到空气中时会对人体产生致癌作用^[8]. 在以环境保护为时代主题的当下, 各国普遍对苯乙烯的排放设定了最严格的限制. 这促使人们寻找苯乙烯的替代品以作为UPR树脂中更安全的活性稀释交联剂. 合适的苯乙烯稀释剂的替代物, 除了具有非挥发性以及

引用格式: Chu F, Zhang S, Zhou Y, Xu Z, Zhu Y, Zhou X, Song L, Hu W, Hu Y. Replacement of volatile styrene by flame retardant crosslinking diluents in unsaturated polyester resins. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1646–1659, doi: 10.1360/SSC-2021-0015

降低树脂黏度的作用外,还应具有与UP间良好的共聚反应活性和相容性.

丙烯酸酯结构化合物已广泛应用于涂料、黏合剂、两性表面活性剂和纤维等领域.同时,丙烯酸酯类化合物因其与UP间良好的相容性和共聚反应活性,在取代苯乙烯作为UP的活性稀释剂方面具有广阔的应用前景^[9].例如,基于索布瑞醇的丙烯酸酯化合物(SobAcr和SobMet)不仅可以作为苯乙烯的替代品以减少毒性苯乙烯造成的环境问题,而且可以提升UPR固化材料的热稳定性和储能模量^[5].有研究评估了丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)、甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)和甲基丙烯酸甲酯(MMA)四种丙烯酸酯结构化合物单独或混合作为苯乙烯替代物时对UPR固化材料热力学性能和力学性能的影响^[10].为了开发低黏度、高交联密度的丙烯酸环氧大豆油树脂,研究人员使用1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)和三甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)替代苯乙烯稀释剂,所制备的复合材料具有与苯乙烯稀释材料相当的力学性能^[11].

UPR材料的火灾危险性也是目前亟待解决的问题^[12].在UPR的热解和燃烧过程中,聚苯乙烯链段会降解产生大量的苯乙烯单体和低聚物,进一步增加了UPR的火灾危险性^[13].此外,由于烛芯效应,玻纤增强UPR复合材料的耐火性能会进一步恶化^[14].因此,制备具有火安全性和非挥发性的阻燃稀释交联剂,是同时改善UPR的易燃性和苯乙烯稀释交联剂的挥发性问题的一种有效方式.阻燃稀释交联剂(PBHA、POHA和PSHA)可以通过带有活性羟基的丙烯酸酯化合物与磷酸氯结构化合物间的反应成功制备.这种多功能稀释剂不仅能够降低UP的黏度,而且在加工过程中因其较大的分子量以及氢键作用而没有挥发现象的发生.此外,本征改性的方式将阻燃元素引入UPR的交联骨架中难以迁移,从而获得良好的阻燃性能.通过红外光谱(FTIR)和核磁共振(NMR)表征阻燃稀释交联剂的结构.通过挥发性、黏度、固化动力学和凝胶含量测试对树脂的可加工性进行评估.通过UL-94、LOI和锥形量热仪分析不同含磷结构对阻燃性能的影响.同时,通过热重分析(TGA)、热重分析-红外光谱法(TG-IR)、实时红外(RTIR)光谱和扫描电子显微镜(SEM)等表征手段对阻燃机理进行了分析.

2 实验部分

2.1 主要原料

二氯化磷酸苯酯、苯膦酰二氯、苯基二氯化磷、丙烯酸羟乙酯,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司(中国);二氯甲烷、三乙胺、无水氯化铝、硫磺,分析纯,国药化学试剂有限公司(中国);过氧化二苯甲酰(BPO)购自国药化学试剂有限公司,使用前重结晶;苯基硫代磷酸二氯使用苯基二氯化磷、无水氯化铝和硫磺制备^[15,16];UP预聚体,株洲华联高新技术有限公司(中国).

2.2 阻燃稀释交联剂的合成

双(2-丙烯酸乙基酯)苯基磷酸酯(PBHA)、双(2-丙烯酸乙基酯)苯基磷酸酯和双(2-丙烯酸乙基酯)苯基硫代磷酸酯(PSHA)的合成如图1所示.以PBHA的合成为例,首先在250 mL三口烧瓶中加入丙烯酸羟乙酯11.61 g (0.1 mol),三乙胺10.12 g (0.1 mol)和100 mL二氯甲烷,室温下磁力搅拌均匀.然后,称取苯膦酰二氯9.75 g (0.05 mol)和50 mL二氯甲烷并置于恒压滴液漏斗中,在室温下2 h内逐滴滴加到上述混合物溶液中.之后,将反应体系加热至50℃,在磁力搅拌下冷凝回流12 h.反应后首先通过抽滤除去三乙胺盐副产物,然后依次使用稀盐酸、碳酸氢钠和饱和氯化钠溶液洗涤滤液.最后,通过旋转蒸发仪除去二氯甲烷溶剂得到PBHA. POHA和PSHA使用同样的操作过程制备.

2.3 UPR复合材料的制备

首先将不同的阻燃稀释交联剂和UP预聚体以4:6的质量比充分混合均匀.然后在上述混合物中加入2 wt%的BPO引发剂并搅拌均匀,真空脱气后倒入相应尺寸的聚四氟乙烯模具中.在适当的固化温度(T_{cure})和

图1 POHA、PBHA和PSHA的合成路线
Figure 1 Synthetic route of POHA, PBHA and PSHA.

后处理温度(T_{post})下分别放置4和3 h后, 可以得到无苯乙烯稀释剂的UPR复合材料(UP/POHA、UP/PBHA和UP/PSHA)。同时制备含有传统苯乙烯稀释剂的UPR材料作为对照组(UP/St)。上述 T_{cure} 和 T_{post} 通过下文固化动力学分析获得。玻纤增强UPR复合材料采用手糊法和真空袋法制备。活性稀释剂、UP和BPO的均匀混合物通过手糊法均匀涂覆在玻纤表面, 并将5层玻纤层层堆叠。然后将其置于真空袋中并在相应 T_{cure} 和 T_{post} 温度下分别固化4和3 h。

2.4 测试与表征

通过傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet 6700, 美国)和核磁共振(^1H 和 ^{31}P NMR, Bruker AV400, 400 MHz, 德国)对阻燃稀释交联剂的结构进行表征。

稀释交联剂在变温下的挥发性行为在空气气氛下通过热重分析仪(TGA, Q5000型号)进行研究。升温速率是 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度区间为 $20\sim 120^\circ\text{C}$ 。常温下的挥发性行为研究是通过将10 g的苯乙烯、POHA、PBHA和PSHA分别置于 30°C 的恒温烘箱中, 每小时记录一次重量。

苯乙烯和阻燃稀释交联剂对UP的稀释效果通过流变仪表征(ARES G2, TA Instruments, 美国), 分析不同稀释剂稀释的UPR在 25°C 下的黏度变化。

差示扫描量热仪(DSC, TA Q2000, 美国)用于UPR的固化行为研究。实验在氮气气氛下分别以5、10、15和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行。固化动力学参数通过Kissinger、Ozawa和Crane方程计算。

UPR固化材料的交联度通过凝胶含量衡量。 80°C 下, 将一定重量的UPR材料置于装有丙酮的索氏提取器中18 h, 干燥后计算前后质量变化。凝胶含量通过式(1)计算:

$$c = (m_1 / m_2) \times 100\% \quad (1)$$

其中, m_1 和 m_2 分别为提取前后质量。

垂直燃烧测试(UL-94, CFZ-2, 江宁分析仪器厂, 中国)依据ASTM D3801-1996标准测试, 样品尺寸为 $130.0\text{ mm} \times 13.0\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。氧指数(LOI, HC-2)依据D2863-2010标准, 样品尺寸为 $130.0\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。锥形量热仪(TTech-GBT16172, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司)依据ASTM E1354/ISO 5660标准分析UPR的热释放行为, 样品尺寸为 100 mm

$\times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。

热重分析仪(TGA, Q5000型号, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, $20\sim 800^\circ\text{C}$)同样用于UPR材料的热稳定性分析。TG-IR用于UPR热解过程中的气相产物研究。RT-FTIR用于UPR热解过程中的固相产物研究。

扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-6700, 日本)用于UPR复合材料锥形量热仪燃烧测试后的炭渣微观结构分析。

3 结果与讨论

3.1 阻燃稀释交联剂的结构表征

通过FTIR和NMR对阻燃稀释交联剂的化学结构进行表征。图2为POHA、PBHA和PSHA的FTIR谱图。POHA和PBHA呈现相似的红外特征峰。1720和 1630 cm^{-1} 处的特征峰归属于 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 基团, 表明POHA和PBHA中丙烯酸酯结构的存在。1270和 760 cm^{-1} 处的信号归属于 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$, 表明丙烯酸羟乙酯和含磷化合物的成功反应。与POHA和PBHA相比, PSHA的特征峰出现一些变化, 这体现在 $\text{P}=\text{O}$ 峰的消失以及 $\text{P}=\text{S}$ 峰在 634 cm^{-1} 处的出现。

POHA、PBHA和PSHA的NMR谱图及特征峰的归属如图3所示。以PBHA为例, 3.87~4.07 ppm间的特征信号属于亚甲基结构, 5.46、5.71和5.97 ppm处的信号属于丙烯酸酯中的乙烯基结构, 6.94~7.52 ppm间的信号属于PBHA中的芳香族结构。同时, POHA、PBHA和PSHA的 ^{31}P NMR谱图中分别在-6.88、19.37和88.46 ppm位置呈现出一个明显的特征峰。

图2 活性稀释剂的FTIR谱图(网络版彩图)

Figure 2 The FTIR results of synthesized reactive diluents (color online).

图3 活性稀释剂的 ^1H NMR (a~c)和 ^{31}P NMR (d~f)谱图(网络版彩图)

Figure 3 The (a~c) ^1H and (d~f) ^{31}P NMR results of synthesized reactive diluents (color online).

3.2 阻燃稀释交联剂的挥发性和UPR可加工性能

为了研究合成的阻燃稀释交联剂的挥发性, 分别在变温和恒温条件下测试POHA、PBHA和PSHA的失重率, 并与苯乙烯的失重率进行比较. 图4a为活性稀释剂在变温环境下的质量变化曲线. 传统的苯乙烯稀释剂失重较快, 当温度升高到 120°C 时完全失重. 相比之下, 阻燃稀释交联剂只有少量失重, 这归因于丙烯酸酯结构的吸湿性^[9]. 恒温条件下活性稀释剂的质量变化证实了上述猜想. 图4b为活性稀释剂在 30°C 恒温无风环境下的质量变化. 苯乙烯的质量持续下降, 在13 h后下降了12.18 wt%, 表明其较高的挥发性. 然而, 因为阻燃稀释交联剂的丙烯酸酯结构具有吸湿性, 其质量随时间的增加呈上升趋势^[14]. 通过线性拟合发现POHA、PBHA和PSHA的拟合曲线斜率均为正值, 且POHA的斜率大于PBHA和PSHA.

这些结果表明, POHA的吸湿效应大于PBHA和PSHA, 这与图4a所示的失重大小相对应. 阻燃稀释交联剂与苯乙烯挥发性的显著差异归因于阻燃稀释交联剂较高的分子量 (St: 104.2 g/mol , POHA: 370.3 g/mol , PBHA: 354.3 g/mol , PSHA: 370.4 g/mol). 此外, 丙烯酸酯结构中的酯键之间形成氢键, 同样有助于降低阻燃稀释交联剂挥发性^[5,17].

理想的苯乙烯稀释剂替代物的另一个重要特点是能够完全溶解UP. 本文中三种阻燃稀释交联剂均能溶解UP. 当稀释剂与UP混合时, 未固化树脂的黏度决定其加工方式. UPR树脂的黏度在 25°C 等温环境下测定.

如图5所示, 单独UP的黏度随剪切速率的增加而降低, 表现出典型的剪切变稀现象^[18]. 对于稀释剂与UP的混合树脂, 其黏度远低于UP且未出现明显的剪切变稀现象. 这是因为稀释剂能够有效降低UP分子链的缠结, 并提高分子链的流动性. 这种树脂的低黏度有利于

图4 变温(a)和恒温(b)下稀释剂的质量变化曲线(网络版彩图)

Figure 4 Mass change curves at (a) varying temperature and (b) constant temperature (color online).

图5 不同稀释剂与UP混合树脂的黏度(网络版彩图)
Figure 5 Viscosity of different diluents mixed with UP (color online).

UPR在纤维增强复合材料制备过程中的渗透和流动。阻燃稀释交联剂与UP的混合树脂黏度略高于苯乙烯稀释树脂。这是因为阻燃稀释交联剂中丙烯酸酯结构具有较高的分子极性, 导致其稀释树脂黏度高于非极性苯乙烯稀释树脂。但POHA、PBHA和PSHA仍然能够有效降低UP黏度, 使其适用于手糊法/真空袋法制备纤维增强UPR复合材料。

3.3 固化动力学分析

不同升温速率(5、10、15、20 °C/min)下的DSC曲线用于研究稀释剂对UPR的固化行为的影响。如图6所示, 所有固化体系的非等温DSC曲线均出现一个放热峰, 这是UP与稀释剂中的C=C发生自由基共聚合反应放热引起的。同时, 随升温速率增加, DSC曲线逐渐向高温区域移动。这是因为在较高升温速率下UPR没有足够时间在特定温度完成聚合反应。根据DSC曲线上的峰起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)和峰终止温度(T_{end})与升温速率间的线性关系, 可以得到UPR的最佳固化条件。如图7所示, 对特征温度进行线性拟合并外推至升温速率为0, 即可得到UPR固化时的凝胶温度(T_{gel})、固化温度(T_{cure})和后处理温度(T_{post}), 这些数据总结在表1中并用于UPR固化材料的制备。

使用反应活化能(E_a)表征稀释剂与UP间聚合反应的活性, 活化能越高聚合反应活性越低^[19,20]。依据Kissinger (2)和Ozawa (3)方程, 对不同固化体系进行线性拟合, 如图8所示。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (2)$$

图6 UPR材料UP/St (a), UP/POHA (b), UP/PBHA (c)和UP/PSHA (d)在不同升温速率下的非等温DSC曲线(网络版彩图)
Figure 6 The non-isothermal DSC curves at various heating rates for (a) UP/St, (b) UP/POHA, (c) UP/PBHA and (d) UP/PSHA (color online).

图 7 DSC曲线上 T_g 、 T_p 和 T_{end} 等特征温度的线性拟合曲线(网络版彩图)

Figure 7 The linear fitting curves for T_g , T_p and T_{end} in DSC curves (color online).

表 1 固化温度、固化动力学参数和凝胶含量

Table 1 Curing temperatures, curing kinetics parameters and gel contents

样品	T_{gel} (°C)	T_{cure} (°C)	T_{post} (°C)	E_a (kJ/mol)		n	凝胶含量
				Kissinger	Ozawa		
UP/St	89.52	95.34	144.80	83.41	85.40	0.94	96.65
UP/POHA	69.51	108.08	146.69	155.36	152.54	0.93	91.83
UP/PBHA	71.71	102.64	146.50	126.03	126.83	0.95	94.83
UP/PSHA	77.20	105.32	121.21	132.11	132.06	0.95	88.39

$$\ln\beta = k_0 - \frac{1.052E_a}{RT_p} \quad (3)$$

其中, β 为升温速率, A 为指前因子, R 为气体常数, E_a 为体系活化能. 根据拟合曲线, 表 1 总结了 UP/St、UP/POHA、UP/PBHA 和 UP/PSHA 的 E_a . 同时, 反应级数 (n) 可以根据 Crane (4) 方程得到:

$$\frac{d(\ln\beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (4)$$

结果表明, UP/St 体系的 E_a 低于阻燃稀释交联剂体系, 表明苯乙烯与 UP 间的反应活性更高. 阻燃稀释交联剂与 UP 降低的聚合活性可以归因于混合树脂增加

的黏度. 然而, 即使阻燃活性稀释剂使得聚合体系的反应活性下降, 未固化树脂同样可以在适宜的固化工艺下固化. 采用索氏提取法, 通过凝胶含量测定 UPR 复合材料的固化交联反应程度^[5]. 在 80°C 的丙酮中放置 18 h 后, 测得的 UP/St、UP/POHA、UP/PBHA 和 UP/PSHA 的凝胶含量分别为 96.65%、91.83%、94.83% 和 88.39%. 结果表明, 使用苯乙烯和 PBHA 稀释交联剂得到的 UPR 凝胶含量较高, 这表示其固化材料中形成了较好的交联网络结构. UP/POHA 和 UP/PSHA 材料的凝胶含量较低, 表示其交联度和聚合反应活性较低, 这与 E_a 的结果一致.

图8 Kissinger(a)和Ozawa(b)方程的线性拟合曲线(网络版彩图)

Figure 8 The linear fitting curves of Kissinger (a) and Ozawa (b) equations (color online).

3.4 UPR的阻燃性能

首先通过LOI和UL-94分析UPR材料的阻燃性能。如表2所示, 经苯乙烯稀释的UPR固化材料的LOI值仅为23.5%, 表明其具有较高的可燃性。当使用阻燃稀释交联剂时, UPR的LOI值明显增加。UP/POHA和UP/PSHA的LOI分别增加到27%和26%, 而UP/PBHA达到最大值28%。对于玻纤增强UPR复合材料, 相比苯乙烯稀释剂, PBHA能够有效提高UPR复合材料的火安全

性能。GF/UP/PBHA的LOI值高达38%, 表明其优异的火安全性。图9为UL-94测试, UP/St持续剧烈燃烧并伴有熔融滴落。当使用阻燃稀释交联剂时, PBHA能使UPR达到最高的V0级别。其 t_1+t_2 时间仅为3 s, 表明其极高的火安全性能。当PBHA用于玻纤增强材料时, GF/UP/PBHA同样达到V0级别, 其 t_1+t_2 时间仅为1.5 s。

锥形量热仪同样用于分析不同稀释剂对UPR材料阻燃性能的影响, 结果如图10所示, 一些重要参数总结在表2中。相比UP/St, UP/POHA、UP/PBHA和UP/PSHA的PHRR值分别降低49.17%、64.06%和50.99% (图10a)。同时, 与UP/St相比, UP/PBHA的THR值下降了61.54% (图10b)。PBHA对UPR材料热释放行为的显著抑制与其在LOI和UL-94测试中表现出的最好的阻燃效果相互验证。虽然UP/PSHA的有效燃烧热(EHC)曲线具有最低的峰值, 但并不是因为PSHA对UPR良好的阻燃作用(图10c)。其过宽的峰表明UP/PSHA在燃烧过程中热量释放保持在较高水平, 这与其具有最大的THR值相对应。对于烟气释放行为, 与UP/St相比, UP/POHA表现出最好的烟气抑制效应(图10d~f)。这与UP/POHA较好的凝聚相催化成炭行为相关, 后面将详细讨论。火灾性能指数(FPI, TTI/PHRR)和火蔓延指数(FIG, PHRR/ t_{PHRR})等衍生数据对锥形量热仪数据进行简化, 并用于对材料的火灾危险性进行表征。FPI值越大或FIG值越小, 表示火灾增长越慢, 火灾安全性越高^[21]。与UPR/St相比, 使用阻燃稀释交联剂的UPR材料的FPI值均增加, FIG值均降低。特别是UP/PBHA, 其FPI值为最大的0.260 s/(kW/m²), 而FIG值为最小的2.30 kW/(m² s), 表明其极好的阻燃性能。对于玻纤增强UPR材料, GF/UP/PBHA表现出极低的热释放, 其PHRR和THR值分别为178.64 kW/m²和4.88 MJ/m²。同时, GF/UP/PBHA的生烟速率(PSPR)和总烟产量(TSP)

表2 UL-94、LOI和锥形量热仪结果总结

Table 2 The results of UL-94, LOI and some important parameters from cone calorimeter

样品	UL-94	LOI (%)	TTI ^{a)} (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	PSPR (m ² /s)	TSP (m ²)	t_{PHRR} ^{b)} (s)	FPI (s/(kW/m ²))	FIG (kW/(m ² s))
UP/St	No	23.5	53	705.91	27.98	0.23	15.04	103	0.075	6.85
UP/POHA	No	27	49	358.81	19.21	0.12	7.96	103	0.137	3.48
UP/PBHA	V0	28	66	253.67	10.76	0.29	15.06	110	0.260	2.30
UP/PSHA	No	26	44	345.94	29.34	0.20	16.20	104	0.127	3.33
GF/UP/PBHA	V0	38	51	178.64	4.88	0.13	2.53	67	0.285	2.67

a) TTI为样品点燃时间; b) t_{PHRR} 为样品PHRR值对应温度

图 9 UP/St (a), UP/PBHA (b), GF/UP/PBHA (c)的UL-94测试过程(网络版彩图)

Figure 9 The process of UL-94 test. (a) UP/St; (b) UP/PBHA; (c) GF/UP/PBHA (color online).

图 10 UPR材料的HRR (a), THR (b), EHC (c), SPR (d), TSP (e)和比消光面积 (SEA) (f)曲线(网络版彩图)

Figure 10 (a) HRR, (b) THR, (c) EHC, (d) SPR, (e) TSP and (f) specific extinction area (SEA) curves for UPR composites (color online).

分别为 $0.13 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 2.53 m^2 , 表明其烟气释放行为被抑制。值得注意的是, GF/UP/PBHA的热释放和烟释放行为的峰值出现时间均早于单独的UPR材料, 这是由玻纤较强的导热性导致的。

3.5 UPR的热稳定性和热降解

采用TGA分析UPR材料在空气和氮气条件下的热

降解过程, 如图11所示。空气条件下UPR材料的热降解分为分子链断裂和炭层高温氧化两个过程。在低温下, 材料的热稳定性与UPR的交联度正相关。阻燃稀释交联剂使UPR的热稳定性下降, 这一方面是因为降低的固化交联度减少了分子链的缠结, 不能有效限制链段运动; 另一方面, 阻燃稀释交联剂中热稳定性较差的P-O键会导致材料提前降解。高温下, UP/POHA和UP/

图 11 UPR材料在空气(a, b)和氮气(c, d)下的TGA (a, c)和DTG (b, d)曲线(网络版彩图)

Figure 11 (a, c) TGA and (b, d) DTG curves of UPR composites under (a, b) air and (c, d) N_2 atmosphere (color online).

PSHA的热稳定性高于UP/St, 这与POHA和PSHA在低温下的提前降解有关. 产生的酸性化合物催化材料形成更稳定的阻隔炭层, 减缓其在高温下的氧化^[22]. 对于UP/PBHA, 即使其同样提前热解, 但其高温下的热稳定性与UP/St相似, 说明PBHA对炭层的催化生成和稳定没有明显的影响. 氮气下, UPR材料仅出现一个热解阶段, 且其热稳定性与空气下相近. 在800℃下, UP/PSHA和UP/POHA的残炭量(Y_c)明显高于UP/St和UP/PBHA. 这是因为在UP/POHA热解过程中, POHA产生的磷酸和聚偏磷酸对含氧聚合物脱水碳化具有高效的催化作用^[23]. 相反, PSHA中P=S键的存在降低了生成的酸性化合物的催化脱水能力. 与此同时, PBHA中苯基磷酰结构的存在使得酸性化合物不易产生, 催化炭化能力减弱. 此外, 因为玻璃纤维的存在, GF/UP/PBHA表现出较高的热稳定性和 Y_c .

采用TG-IR联用技术, 通过热解气体特征红外峰对产物进行定性分析. 通过不同温度下的热解产物红外光谱分析UPR材料热解气相产物的变化^[24]. 如图12所示, UP/St和使用阻燃稀释交联剂的UPR材料的FTIR曲线上出现了许多相同的热解气相产物特征峰, 包括碳氢化合物(2900~3000 cm^{-1})、 CO_2 (2250~2360 cm^{-1})、CO (2180 cm^{-1})、羰基化合物(1700~

1800 cm^{-1})和芳香族化合物(840~940 cm^{-1})等^[25,26]. 同时, 与UP/St相比, UP/POHA、UP/PBHA和UP/PSHA在1250 cm^{-1} 处出现了属于含磷化合物的新峰. 虽然不同UPR材料的热解气相产物种类差异不大, 但其开始出现与消失温度不同. 与UP/St相比, 使用阻燃稀释交联剂的UPR材料的热解产物特征峰出现时间明显提前. 这与UP/POHA、UP/PBHA和UP/PSHA在TGA结果中的提前热降解相一致. 采用RT-FTIR分析UPR材料在不同温度下的凝聚相组分的变化. 如图13所示, 在低温阶段, UPR材料具有相似的特征峰. 然而, 随着温度的升高, 使用不同稀释剂的UPR材料的特征峰强度发生变化. 在400℃后, UP/St的光谱中几乎没有明显的特征峰, 而UP/POHA和UP/PBHA的特征峰仍然存在. 这表明阻燃稀释交联剂使得UPR凝聚相的质量损失减少.

3.6 阻燃机理分析

锥形量热仪测试中UPR的质量变化如图14a所示. UP/St、UP/POHA、UP/PBHA和UP/PSHA的残炭量分别为2.57%、19.13%、5.26%和6.45%. 结果与TGA相似, 证实了POHA的催化炭化能力大于PSHA和PBHA. 与苯乙烯稀释剂相比, 阻燃稀释交联剂能促进UPR燃烧过程中炭层的形成. 对质量变化曲线进行积分, 可

图 12 UP/St (a), UP/POHA (b), UP/PBHA (c)和UP/PSHA (d)在不同温度下热解气体的FTIR曲线(网络版彩图)

Figure 12 FTIR curves of pyrolysis gases at various temperatures for (a) UP/St, (b) UP/POHA, (c) UP/PBHA and (d) UP/PSHA (color online).

图 13 UP/St (a), UP/POHA (b)和UP/PBHA (c)的RT-FTIR光谱(网络版彩图)

Figure 13 RT-FTIR spectra of (a) UP/St, (b) UP/POHA and (c) UP/PBHA (color online).

以得到UPR材料燃烧过程中的质量损失率曲线(图14b)。UP/POHA的质量损失率最低,这是因为POHA产生的磷酸和聚偏磷酸对含氧聚合物具有高效的脱水炭化催化作用^[27,28]。结果表明POHA能有效减缓UPR燃烧过程中的失重速率,促进炭层的形成,发挥凝聚相机制。此外,可以通过THR与质量损失之间的关系分析阻燃机理^[29,30]。如图14c所示,斜率代表不同UPR材料的整体EHC。UP/PBHA与UP/St的最终失重率相近,说明PBHA在UPR材料燃烧过程中并没有表现出显著

的催化成炭作用。但是UP/PBHA的THR值相比UP/St明显下降,使得整体EHC也明显下降,这说明PBHA以气相阻燃机制为主。UP/POHA的斜率与UP/St相近,但其失重率和THR的降低表明POHA的凝聚相阻燃机制。

通过燃烧后残炭的照片,可以直观地观察残炭的生成情况。如图15所示,与UP/St相比,UP/POHA, UP/PBHA和UP/PSHA在燃烧后留下更多炭渣,其中以UP/POHA最为显著。采用SEM观察了残炭的微观表面形貌。如图16所示,UP/St的炭渣中有许多裂纹和孔洞,

图 14 (a) 燃烧过程中UPR的重量变化; (b) 质量损失速率曲线; (c) THR-失重率关系图(网络版彩图)

Figure 14 (a) The weight change of UPR during combustion; (b) the mass loss rate curves; (c) the relationship between THR and weight loss (color online).

图 15 锥形量热仪测试后UPR材料的残炭照片(网络版彩图)

Figure 15 The char residues of UPR composites after cone calorimeter (color online).

而UP/POHA具有连续且完整的结构. 这种完整的炭层可以有效抑制热量、热解气体产物和氧气的传递. 即使UP/PBHA的残炭量略高于UP/St, 但仍有一些裂纹和孔洞存在. 然而, UP/PBHA在燃烧测试中表现出最好的阻燃性能, 这进一步说明PBHA的气相阻燃机制. UP/PSHA的残炭量与UP/St相近, 这说明PSHA的阻燃性能较差. 其主要原因是较低的聚合反应活性以及由此带来的较低的UPR固化交联度.

3.7 力学性能

UPR复合材料的拉伸强度如图17所示. UP/St的拉伸强度为32.75 MPa, 这与以前的研究相符合. 然而, 当阻燃交联稀释剂取代苯乙烯时, UPR固化材料的拉伸强度显著下降. 一方面, 这与UPR复合材料的固化交联反应程度有关. 阻燃交联稀释剂与UP之间增加的固化反应活化能使得固化材料交联度降低, 进而减少材

图 16 UP/St (a, b), UP/POHA (c, d), UP/PBHA (e, f)和UP/PSHA (g, h)的残炭SEM图像(网络版彩图)

Figure 16 The SEM image of char residues for (a, b) UP/St, (c, d) UP/POHA, (e, f) UP/PBHA and (g, h) UP/PSHA (color online).

图 17 (a) 苯乙烯和阻燃稀释交联剂稀释的UPR固化材料的拉伸强度; (b) 玻纤增强UPR复合材料GF/UP/St和GF/UP/PBHA的拉伸强度(网络版彩图)

Figure 17 The tensile strengths of UPR composites with (a) styrene and synthesized diluents, (b) GF/UP/St and GF/UP/PBHA (color online).

料中分子链的缠结, 增加拉伸过程中分子链的移动. 另一方面, 丙烯酸酯结构的增塑作用也会降低UPR复合材料的拉伸强度^[31]. 然而, 当阻燃交联稀释剂稀释的UPR树脂通过手糊法和真空袋法用于制备玻纤增强UPR复合材料(GF/UP/PBHA)时, 与常规的苯乙烯稀释体系(GF/UP/St)相比, 阻燃交联稀释剂的使用对玻纤增强UPR复合材料的拉伸强度没有明显的消极影响.

4 结论

为同时改善UPR中传统苯乙烯稀释剂的挥发性和UPR固化材料的易燃性问题, 本文合成了不同含磷结构的阻燃稀释交联剂替代毒性苯乙烯. 因为较大的分子量和较强的极性, 合成的阻燃稀释交联剂表现

出非挥发性. 因此, 所合成的阻燃稀释交联剂可以改善树脂的加工性能, 适合于手糊法/真空袋法制备纤维增强UPR复合材料. 与苯乙烯稀释剂相比, 阻燃稀释交联剂的使用改变了UPR的固化反应活性和交联度. 通过比较不同含磷结构对UPR阻燃性能的影响, 发现UPR/PBHA具有最好的火安全性. 在UL-94测试中UP/PBHA达到V0等级, 并且其LOI由UP/St的23.5%提高到28%. 同时, 与UP/St相比, UP/PBHA的PHRR和THR分别降低了64.06%和61.54%. 对于玻纤增强UPR复合材料, GF/UP/PBHA同样达到了V0级别, 并且其LOI高达38%. 通过机理分析可以发现POHA和PBHA分别通过凝聚相和气相机制改善UPR的阻燃性能. 该研究为同时改善UPR的火灾隐患和苯乙烯稀释剂挥发性问题提供了一种有效的方法.

参考文献

- Malik M, Choudhary V, Varma IK. *J MacroMol Sci Part C-Polym Rev*, 2000, 40: 139–165
- Saba N, Paridah MT, Jawaid M. *Construct Build Mater*, 2015, 76: 87–96
- Chu F, Yu X, Hou Y, Mu X, Song L, Hu W. *Compos Part A-Appl Sci Manufact*, 2018, 115: 264–273
- Dai K, Song L, Jiang S, Yu B, Yang W, Yuen RKK, Hu Y. *Polym Degrad Stab*, 2013, 98: 2033–2040
- Lima MS, Costa CSMF, Coelho JFJ, Fonseca AC, Serra AC. *Green Chem*, 2018, 20: 4880–4890
- Panic VV, Seslija SI, Popovic IG, Spasojevic VD, Popovic AR, Nikolic VB, Spasojevic PM. *Biomacromolecules*, 2017, 18: 3881–3891
- Zhang C, Madbouly SA, Kessler MR. *Macromol Chem Phys*, 2015, 216: 1816–1822
- Mögel I, Baumann S, Böhme A, Kohajda T, von Bergen M, Simon JC, Lehmann I. *Toxicology*, 2011, 289: 28–37
- Wu Y, Fei M, Qiu R, Liu W, Qiu J. *Polymers*, 2019, 11: 1815
- Cousinet S, Ghadban A, Fleury E, Lortie F, Pascault JP, Portinha D. *Eur Polym J*, 2015, 67: 539–550
- Fei M, Liu W, Jia A, Ban Y, Qiu R. *Compos Part A-Appl Sci Manufact*, 2018, 114: 40–48
- Chu F, Hou Y, Liu L, Qiu S, Cai W, Xu Z, Song L, Hu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 29436–29447

- 13 Spasojevic PM. Thermal and rheological properties of unsaturated polyester resins-based composites. In: Thomas S, Hosur M and Chirayil CJ, Eds. *Unsaturated Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2019. 367–406
- 14 Wang ZT, Luo YK, Ding X, Xi GF. *Advanced Materials Research*. Princeton: Trans Tech Publications, 2012. 508–512
- 15 Liu P, Dong L, Wu L, Zeng L, Xu J. *RSC Adv*, 2019, 9: 7147–7155
- 16 Wang LS, Kang HB, Wang ZW, Wang CG. *Phosphorus Sulfur Silicon Related Elem*, 2007, 182: 227–236
- 17 Dai ZH, Yang ZW, Chen ZW, Zhao ZX, Lou YJ, Zhang YY, Liu TX, Fu FY, Fu YQ, Liu XD. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 15056–15063
- 18 Poslinski AJ, Ryan ME, Gupta RK, Seshadri SG, Frechette FJ. *J Rheology*, 1988, 32: 703–735
- 19 Gao J, Dong C, Du Y. *Int J Polymic Mater*, 2009, 59: 1–14
- 20 Vargas MA, Vázquez H, Guthausen G. *Thermochim Acta*, 2015, 611: 10–19
- 21 Chen X, Jiang Y, Jiao C. *J Hazard Mater*, 2014, 266: 114–121
- 22 Chu F, Ma C, Zhang T, Xu Z, Mu X, Cai W, Zhou X, Ma S, Zhou Y, Hu W, Song L. *Compos Part B-Eng*, 2020, 190: 107925
- 23 Chen L, Wang YZ. *Materials*, 2010, 3: 4746–4760
- 24 Hou Y, Hu W, Gui Z, Hu Y. *J Hazard Mater*, 2017, 334: 39–48
- 25 Hou Y, Qiu S, Hu Y, Kundu CK, Gui Z, Hu W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 18359–18371
- 26 Wang D, Kan Y, Yu X, Liu J, Song L, Hu Y. *J Hazard Mater*, 2016, 320: 504–512
- 27 Wen P, Wang X, Wang B, Yuan B, Zhou K, Song L, Hu Y, Yuen RKK. *Polym Degrad Stab*, 2014, 110: 165–174
- 28 Zhao D, Wang J, Wang XL, Wang YZ. *Chem Eng J*, 2018, 344: 419–430
- 29 Lyon RE. Ignition resistance of plastics. International SAMPE Symposium and Exhibition: SAMPE. 1999. 2003. 1441–1451
- 30 Van Krevelen DW, Te Nijenhuis K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Amsterdam: Elsevier. 2009
- 31 Meng B, Deng J, Liu Q, Wu Z, Yang W. *Eur Polym J*, 2012, 48: 127–135

Replacement of volatile styrene by flame retardant crosslinking diluents in unsaturated polyester resins

Fukai Chu[†], Shenghe Zhang[†], Yifan Zhou, Zhoumei Xu, Yulu Zhu, Xia Zhou, Lei Song, Weizhao Hu^{*}, Yuan Hu^{*}

State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

[†]These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding authors (email: hwz1988@ustc.edu.cn; yuanhu@ustc.edu.cn)

Abstract: The flammability of unsaturated polyester resins (UPR) and the volatility of their toxic styrene diluents pose serious safety risks. In this paper, three non-volatile flame retardant diluents (PBHA, POHA and PSHA) containing different phosphorus structures were synthesized, which can completely replace styrene and provide excellent flame retardant performance for UPR. Their structures were characterized by FTIR and NMR (^1H , ^{31}P). The potential of synthesized reactive diluents as substitutes in UPR and their glass fabric reinforced composites was assessed through volatility, processability, curing kinetics and gel contents. Meanwhile, by comparing the effects of different phosphorous structures, PBHA diluent can bring best flame retardant efficiency. UP/PBHA reached V0 in UL-94 and 28% of LOI. The PHRR and THR of UP/PBHA were decreased by 64.06% and 61.54% compared with neat UP/St. For glass fabric/UPR composites, GF/UP/PBHA also reached V0 rating, and LOI was as high as 38%. Meanwhile, through the study of thermal stability, thermal degradation and combustion process, it was found that PBHA mainly worked in gas phase to capture $\text{H}\cdot$ and $\text{HO}\cdot$, supplemented by promoting formation of dense carbon layer in condensed phase to isolate oxygen and thermal radiation.

Keywords: unsaturated polyester resin, flame retardant crosslinking diluents, non-volatile, processability, flame retardant, glass fiber reinforced composites

doi: [10.1360/SSC-2021-0015](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0015)