

橡塑助剂

# HKUST-1@APP 环氧树脂阻燃 复合材料的合成与性能

周靖恒, 林 建, 杨宕莎, 岳振青, 朱妍妍, 王新龙\*

(南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 使用溶剂热法将 HKUST-1 [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, BTC 为均苯三甲酸根离子] 负载到聚磷酸铵 (APP) 表面制得了 HKUST-1@APP, 然后将 HKUST-1@APP 与环氧树脂 (EP) 混合后固化制备了 HKUST-1@APP/EP 阻燃复合材料。采用 SEM、EDS、XRD、FTIR 对 HKUST-1@APP 进行了表征, 通过垂直燃烧测定仪、氧指数测定仪、TGA、电子拉力机对 HKUST-1@APP/EP 复合材料进行了性能测试。结果表明, 当 HKUST-1@APP 的添加量为总体系质量的 5% 时, 制得的 HKUST-1@APP/EP 复合材料的极限氧指数为 27.5%, 垂直燃烧测试 (UL-94) 通过 V-1 级, 样品残炭的  $A_D/A_G$  (拉曼光谱中无定形碳的碳原子与晶体碳中  $sp^2$  杂化的碳原子振动分别形成的 D 峰与 G 峰的峰面积比) 降至 0.043, 而添加总体系质量 5% APP 的 EP 复合材料的  $A_D/A_G$  为 0.3161, 说明 HKUST-1@APP 还可以改善 EP 燃烧过程中产生的炭层, 使炭层更连续、石墨化程度更高。

**关键词:** 聚磷酸铵; 金属有机框架; 环氧树脂; 阻燃性能; 橡塑助剂

**中图分类号:** TB332; TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1570-06

## Preparation and properties of HKUST-1@APP epoxy flame retardant composites

ZHOU Jingheng, LIN Jian, YANG Dangsha, YUE Zhenqing, ZHU Yanyan, WANG Xinlong\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China)

**Abstract:** HKUST-1[Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, BTC means trimesic acid ion]@ammonium polyphosphate (APP) was prepared by loading HKUST-1 onto the surface of APP via solvothermal method. Then, HKUST-1@APP/epoxy resin (EP) flame-retardant composites were synthesized by mixing HKUST-1@APP and EP. HKUST-1@APP was characterized by SEM, EDS, XRD and FTIR, while HKUST-1@APP/EP composites were analyzed via vertical combustion tester, oxygen index tester, TGA and electronic tensile machine. The results showed that when the HKUST-1@APP added was 5% of the total mass, the HKUST-1@APP/EP composite displayed a limiting oxygen index of 27.5%, the vertical combustion test (UL-94) of V-1 level and the  $A_D/A_G$  (the peak area ratio of D to G peaks formed by the vibration of carbon atoms in amorphous carbon and  $sp^2$  hybrid carbon atoms in graphite carbon in Raman spectrum) of the residual char reduced to 0.043, while the  $A_D/A_G$  of EP composite with only 5% addition of APP was 0.3161. This indicated that HKUST-1@APP also improved the carbon layer produced during EP combustion, making the carbon layer more continuous and graphitic.

**Key words:** ammonium polyphosphate; metal organic frameworks; epoxy resin; flame retardant properties; rubber and plastics auxiliaries

收稿日期: 2022-07-31; 定用日期: 2023-02-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220712

基金项目: 中国江苏省科技支撑计划项目 (社会发展) (BE 2013714); 江苏省高等学校优先学术计划项目

作者简介: 周靖恒 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 15082601129@163.com. 联系人: 王新龙 (1965—), 男, 博士, 教授, E-mail: wxlong@njust.edu.cn.

环氧树脂 (EP) 由于其优异的绝缘、电气、机械、热性能等, 在航空航天、电气油漆等领域被广泛应用<sup>[1-3]</sup>。但是环氧树脂固有的可燃性和较低的极限氧指数 (LOI=23%) 使得 EP 的应用受到影响。因此, 需要对其进行阻燃改性。添加阻燃剂是解决高分子材料易燃最有效的办法。

聚磷酸铵 (APP) 作为一种优良的无卤阻燃剂, 含氮、磷量高, 价格便宜, 可以在高分子材料燃烧过程中分解释放不可燃的气体 ( $\text{NH}_3$  等), 且自身可以分解产生磷酸、聚磷酸等作为酸源促进聚合物形成炭层<sup>[4-6]</sup>。然而, APP 存在与聚合物相容性差和阻燃效率不高等不足, 需要对其进行改性<sup>[7]</sup>。目前, 改性方法主要分为微胶囊化包覆改性<sup>[8-9]</sup>、表面偶联剂改性<sup>[10-11]</sup>。HUANG 等<sup>[12]</sup>用三聚氰胺-甲醛树脂 (MF) 和硅酸钠 (SS) 通过原位聚合形成 APP 微胶囊 (MCSF), 并使用聚酰胺-6 (PA-6) 作为成炭剂, 结果表明, 加入 MCSF 后, APP/MCSF-PA-6 的热稳定性显著提高, 当 MCSF 和 PA-6 分别加入复合材料总质量的 20% 和 10% 时, 极限氧指数达到 28.6%, UL-94 测试也达到 V-0 级。张权东等<sup>[13]</sup>通过共沉淀法制备锌铁层状双金属氢氧化物 ( $\text{Zn-Fe-LDH}$ ), 并将其与 APP 进行复配引入 EP 制备 ( $\text{Zn-Fe-LDH+APP}$ )/EP 复合材料, 结果表明, 复配物  $\text{Zn-Fe-LDH+APP}$  添加量为体系总质量的 5% 时, UL-94 可以通过 V-1 级, 极限氧指数可以达到 28.6%。

HKUST-1 [ $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , BTC 为均苯三甲酸根离子] 是一种重要的金属有机骨架材料 (MOFs), 具有高比表面积、多孔等特点, 同时又含有铜和有机骨架<sup>[14-15]</sup>, 铜化合物是重要的阻燃协效剂, 有机骨架的存在可以改善 APP 与环氧树脂的相容性。因此, 本文使用溶剂热法将 HKUST-1 负载到 APP 表面制备出 HKUST-1@APP, 并将 HKUST-1@APP 作为阻燃剂与 EP 混合制备出 HKUST-1@APP/EP 阻燃复合材料。对复合材料进行耐热、阻燃等性能测试, 研究 HKUST-1@APP 对 EP 性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

双酚 A 型 EP (E-51, 工业级), 上海奥电化工科技有限责任公司; APP (工业级), 广东温江化学试剂有限公司; 均苯三甲酸 ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), AR, 上海晶纯生化科技股份有限公司; 四乙烯五胺 (TEPA, CP)、三水合硝酸铜 [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲醇 (MeOH)、乙酸乙酯, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

ZK-82A 电热真空干燥箱, 上海实验仪器厂有限

公司; Quanta FEG 250 扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射光谱分析仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; FTIR-8400S 傅里叶变换红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Aramis 激光拉曼光谱仪 (Raman), 法国 HORIBA 公司; Discovery TGA 55 热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; JF-3 氧指数测定仪、CZF-3 垂直燃烧测定仪, 南京江宁分析仪器厂; TGA/DSC 3+热重/Nicolet iS50 红外联用仪, 美国 Mettler Toledo 公司/美国 Nicolet 公司; CMT 电子拉力机, 深圳 Sans 仪器有限公司。

### 1.2 HKUST-1@APP 的制备

称取 APP (3.888 g) 加入到装有 DMF (30 mL) 和 MeOH (30 mL) 的烧杯中, 在室温下搅拌 30 min, 称取  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5.25 g) 加入烧杯中继续搅拌 30 min。再称取均苯三甲酸 (2.525 g) 加入烧杯中, 搅拌 10 min, 最后将烧杯中悬浮液转移至聚四氟乙烯水热釜中, 75 °C 保温 24 h。反应结束并自然冷却后, 抽滤并用 DMF (10 mL) 和 MeOH (10 mL) 先后洗涤滤饼, 滤饼于 50 °C 真空干燥 24 h, 得到 HKUST-1@APP 粉末。依据文献通过溶剂诱导法制备出 HKUST-1 粉末<sup>[16]</sup>。

### 1.3 HKUST-1@APP/EP 复合材料的制备

称取 E-51 (30 g) 于烧杯中, 滴加乙酸乙酯 (4 mL) 并搅拌 15 min 使乙酸乙酯与 E-51 混合均匀。称取 HKUST-1@APP 加入上述烧杯中, 继续搅拌 2 h, 再将烧杯放入 85 °C 水浴锅中搅拌 1 h, 搅拌结束后放入电热真空干燥箱, 80 °C 真空处理 30 min, 除去残留的乙酸乙酯和体系中的气泡。搅拌下匀速滴加 TEPA (4.2 g), 滴加后继续搅拌 20 min。将混合物倒入聚四氟乙烯模具中, 静置 12 h, 再将模具放入 90 °C 烘箱中加热 2 h, 升温至 150 °C 加热 30 min 得到 HKUST-1@APP/EP 复合材料。具体配方见表 1。

### 1.4 表征与测试方法

使用 SEM 在加速电压 20 kV 下观察 APP、HKUST-1@APP 的形貌以及 EP、EA-5、EAC-5 的残炭形貌。

使用 XRD 对 HKUST-1、APP 和 HKUST-1@APP/EP 复合材料进行分析, 测试范围设置为  $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ , Cu 靶材, 管电流 40 mA, 管电压 40 kV。

使用傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测试, KBr 压片法, 样品和 KBr 质量比为 1:100, 扫描范围为  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数 20 次。

拉曼光谱通过拉曼光谱仪测得, 扫描范围设置为  $800\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ , 使用高斯拟合求解谱图中 D 峰与 G 峰的方程, 并计算对应的峰面积。

表 1 HKUST-1@APP/EP 复合材料的配方  
Table 1 Formulations of HKUST-1@APP/EP composites

样品	E-51		TEPA		APP		HKUST-1@APP	
	质量分数/%	m/g	质量分数/%	m/g	质量分数/%	m/g	质量分数/%	m/g
EP	87.72	30	12.28	4.2	0	0	0	0
EA-5	83.33	30	11.67	4.2	5.00	1.80	0	0
EAC-3	85.09	30	11.91	4.2	0	0	3.01	1.06
EAC-5	83.33	30	11.67	4.2	0	0	5.00	1.80
EAC-7	81.59	30	11.42	4.2	0	0	6.99	2.57
EAC-10	78.95	30	11.05	4.2	0	0	10.00	3.80

注：APP 与 HKUST-1@APP 的质量分数均为复合材料总质量的占比，下同。

热重分析 (TGA) 使用热重分析仪测得，在氮气下进行测试，样品质量为 2~3 mg，测试温度设置为室温~792 °C，升温速率为 10 °C/min，气体流速为 20 mL/min。

利用氧指数测定仪进行极限氧指数测试，参照 GB/T 2406.2—2009 标准进行测试，单组样品测量次数为 5 次，样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×3.2 mm。

利用垂直燃烧测定仪进行垂直燃烧测试 (UL-94)，根据 ASTM D3801 标准进行垂直燃烧测试。单组样品测量次数为 5 次，样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×3.2 mm。

利用热重/红外联用仪进行热重分析-红外光谱联用测试 (TGA-IR)。热重测试的温度范围为室温~800 °C，升温速率为 20 °C/min，氮气流量设置为 20 mL/min。热重过程产生气体的红外测试范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>，每 20 s 取样一次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HKUST-1@APP 的表征

#### 2.1.1 形貌表征

图 1 为 APP 和 HKUST-1@APP 的 SEM 图以及 HKUST-1@APP 的 Mapping 元素分布图。从图 1a 可以看到，未处理的 APP 表面光滑且较为平整。如图 1b、c 所示，经过改性的 HKUST-1@APP 表面附着微小的八面体形状 HKUST-1 颗粒，直径约为 1.6 μm，这使得改性后的 APP 表面粗糙度明显提升。表面粗糙的 HKUST-1@APP 可以提高 HKUST-1@APP 与 EP 的界面相容性。从图 1d~f 可以看到，HKUST-1@APP 的表面均匀分布有 C、Cu、P 元素。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 2 为 APP、HKUST-1@APP 和 HKUST-1 的 XRD 谱图。从图 2 可以看出，在 2θ=5.82°、6.72°、9.50°、11.63°、13.44°、17.50°、19.05°、20.23° 处衍射峰分别对应于 HKUST-1 的 (111)、(200)、(220)、(222)、(400)、(333)、(440)、(600) 晶面，与文

献中报道的 HKUST-1 特征峰一致<sup>[17-18]</sup>。从图 2 还可以看出，HKUST-1@APP 的衍射峰并不是 APP 和 HKUST-1 衍射峰的简单叠加，(220) 晶面处峰有所加强，有可能是在界面处相融合形成了新的晶型。

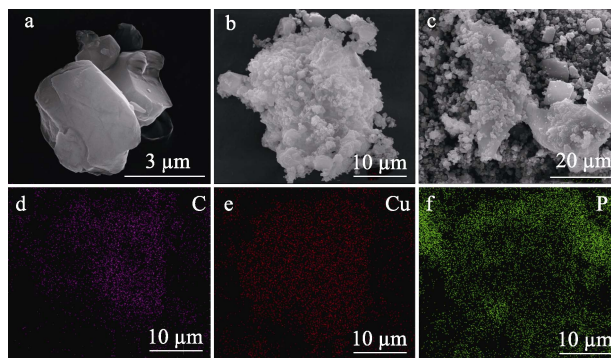


图 1 APP (a)、HKUST-1@APP (b、c) 的 SEM 图及 HKUST-1@APP 的元素 Mapping 图 (d~f)

Fig. 1 SEM images of APP (a), HKUST-1@APP (b, c) and mapping spectra of HKUST-1@APP (d~f)

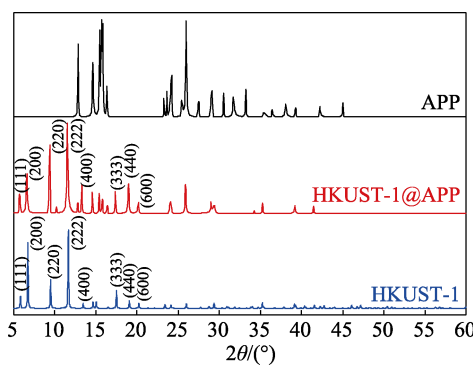


图 2 APP、HKUST-1@APP 和 HKUST-1 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of APP, HKUST-1@APP and HKUST-1

### 2.2 HKUST-1@APP/EP 复合材料的断面形貌表征

图 3 为 EAC-5 的 SEM 图以及 EAC-5 的 Mapping 元素 (P) 分布图。从图 3a 中没有发现明显的 HKUST-1@APP 粒子析出或聚集，说明其在 EP 中分散均匀。图 3b 中 P 元素的分布分散，也进一步证明 HKUST-1@APP 在 EP 中分散均匀。

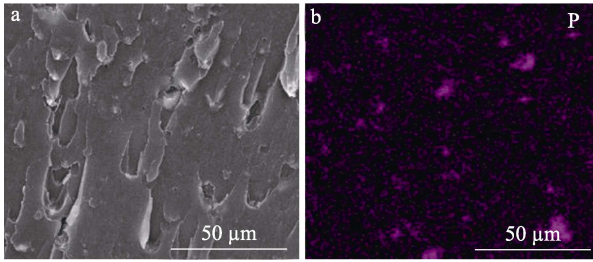


图 3 EAC-5 的 SEM 图 (a) 及其 Mapping 图 (b)  
Fig. 3 SEM image (a) and Mapping spectrum (b) of EAC-5

### 2.3 HKUST-1@APP/EP 复合材料的力学性能分析

图 4 是样品的拉伸强度、弯曲强度和弹性模量以及断裂伸长率的柱状图。

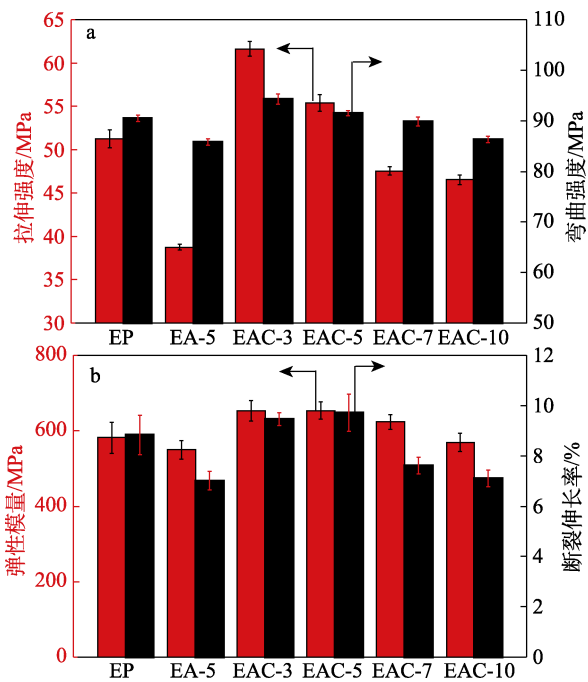


图 4 复合材料的拉伸、弯曲强度 (a) 和弹性模量以及断裂伸长率 (b)

Fig. 4 Tensile and flexural strength (a), elastic modulus and elongation at break (b) of composites

当加入 HKUST-1@APP 时, 从图 4 可以看到 EAC-3 的性能提升最大。EAC-5 的拉伸强度、弯曲强度、弹性模量和断裂伸长率分别为 55.38 MPa、91.45 MPa、653.5 MPa 和 9.73%, 比 EA-5 分别提高 42.9%、6.6%、19.03% 和 38.7%, EAC-3 与 EAC-5 的力学性能均优于纯 EP。HKUST-1 含有大量的苯环结构和大量的羧基, 可以与 EP 上的羟基和苯环产生较强的相互作用, 导致 APP 与 EP 材料的界面相容性得到明显提高。但是, 随着 HKUST-1@APP 添加量不断增大, 复合材料的力学性能出现了降低的现象, 这可能是 HKUST-1@APP 颗粒团聚所致。

### 2.4 HKUST-1@APP/EP 复合材料的耐热性能分析

图 5 为 EP、EA-5 及系列 EAC 的 TGA 曲线。

从图 5 可以看出, 添加 HKUST-1@APP 后, 相较于 EP, 复合材料在 792 °C 的残炭量有了明显提高, 且除 EAC-3 外, EAC-5、EAC-7、EAC-10 的残炭量均比 EA-5 高, 残炭量随着 HKUST-1@APP 添加量增加而增大。EAC-5 残炭量为 15.23%, 相比于 EA-5 的残炭量 (14.86%) 提高了 2.49%, 说明材料在热分解过程中形成了更多有利于阻燃的残炭。但添加 APP 会降低复合材料的起始分解温度。这是因为 APP 自身较低的初始分解温度所致。

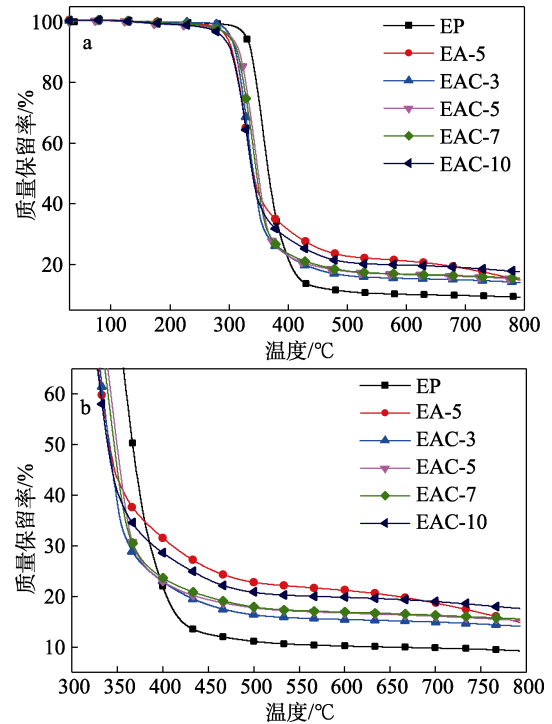


图 5 复合材料的 TGA (a) 及其放大曲线 (b)  
Fig. 5 TGA (a) and enhanced TGA (b) curves of composites

### 2.5 HKUST-1@APP/EP 复合材料的阻燃性能分析

图 6 为复合材料的极限氧指数和 UL-94 垂直燃烧测试结果; 图 7 为极限氧指数测试完毕后炭层的数码照片。

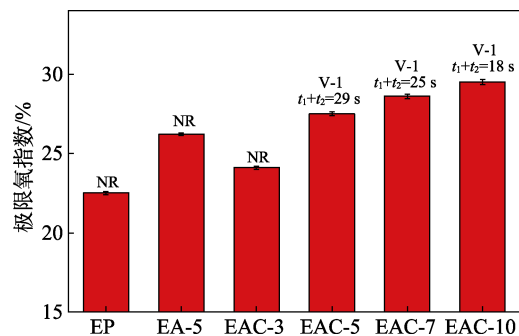
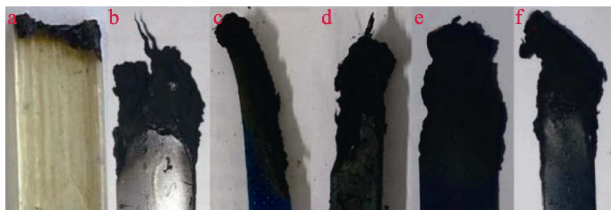


图 6 EP 复合材料的极限氧指数和 UL-94 垂直燃烧等级  
Fig. 6 LOI and UL-94 vertical combustion levels of composites

从图 6 可以看出, EP、EA-5、EAC-3 的 UL-94

测试均为无等级 (NR)。当 HKUST-1@APP 的添加量为体系总质量的 5% 时, EAC-5 的极限氧指数达到 27.5%, 而 UL-94 测试也能通过 V-1 等级, 两次点燃后燃烧的时间 ( $t_1+t_2$ ) 为 29 s, 阻燃效果好于仅添加 5% APP 的 EA-5。当 HKUST-1@APP 添加量继续提升时, 复合材料的极限氧指数也会继续提高, EAC-7 和 EAC-10 的极限氧指数分别为 28.6% 和 29.5%。从图 7 可以看出, 添加 HKUST-1@APP 可以生成更完整结实、不易脱落的炭层。



a—EP; b—EA-5; c—EAC-3; d—EAC-5; e—EAC-7; f—EAC-10

图 7 EP 复合材料燃烧后残炭数码照片

Fig. 7 Digital photos of residual char after combustion test of EP composites

## 2.6 HKUST-1@APP/EP 复合材料的热重-红外联用分析

图 8 是复合材料 EAC-5 利用热重-红外联用分析在 229、283、337、501、786 °C 下热重过程中的气相产物的 FTIR 谱图。

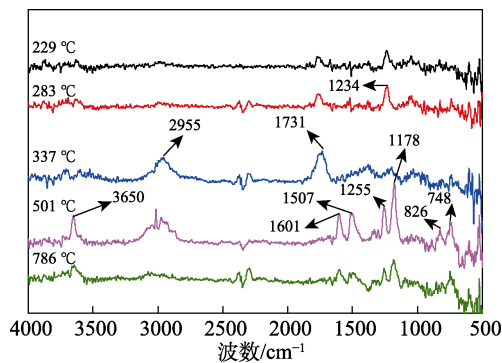


图 8 复合材料 EAC-5 分别在 229、283、337、501、786 °C 下的气相产物 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of gaseous products of EAC-5 composites at 229, 283, 337, 501, 786 °C

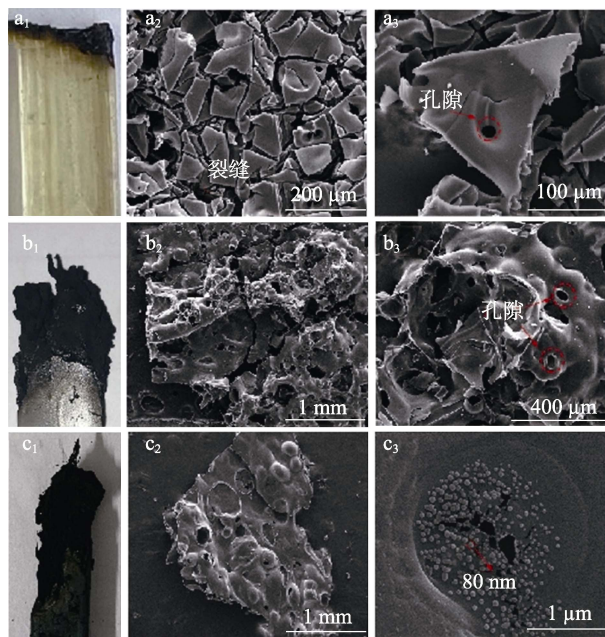
这 5 个温度涵盖材料热分解的初始分解、最快分解和分解结尾阶段。从图 8 可以看到, 1234  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是羧基 C—O 伸缩振动引起的, 2955  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是烷基中 C—H 的伸缩振动引起的, 826、748  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应于芳环的变形振动, 1601、1507  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应于芳环的环拉伸和骨架振动, 1255、1178  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰由酚的 C—O 伸缩振动引起, 3650  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应于酚羟基的伸缩振动, 1731  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应于 C=O 的伸缩振动<sup>[19]</sup>。

温度越高, 谱图中烷烃、芳香族化合物对应的特征峰越强。但温度到达 786 °C, 烷烃对应的吸收峰基本消失, 只剩下芳香族化合物对应的吸收峰。综上所述可知, 复合材料气相分解产物由烷基化合物、芳环、酚、水等组成。

## 2.7 复合材料的残炭分析和机理讨论

### 2.7.1 残炭的 SEM 分析

图 9 是复合材料燃烧后残炭的数码照片和对应的 SEM 图。从图 9a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub> 可以看到, EP 燃烧后残炭量很少, EP 的 SEM 图中可以看到残炭以小块状为主, 没有形成连片的炭层。由图 9b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub> 可以看出, 由于 APP 的存在, EA-5 燃烧后残炭量增多, 形成的炭层比较连续。由图 9c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub> 可知, 当添加 5% HKUST-1@APP 时, 残炭膨胀形成的炭层变得更为连续且致密, 而且炭层表面附着大量直径为 80 nm 的小球, 这些小球是 EAC-5 复合材料在燃烧过程中所含 HKUST-1 与 APP 相互作用产生。



a<sub>1</sub>~a<sub>3</sub>—EP; b<sub>1</sub>~b<sub>3</sub>—EA-5; c<sub>1</sub>~c<sub>3</sub>—EAC-5

图 9 复合材料残炭的数码照片和 SEM 图

Fig. 9 Carbon residue photos and SEM images of EP composites

### 2.7.2 残炭的 FTIR 分析

图 10 为 EP 复合材料残炭的 FTIR 谱图。图 10 中, 3475  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的伸缩振动吸收峰, 3413  $\text{cm}^{-1}$  处为 N—H 的伸缩振动吸收峰, 1639  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的面内弯曲振动吸收峰, 1508、1454  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰由苯环的骨架振动引起, 617、829、898  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应芳烃中 C—H 的面外弯曲振动, 1076  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰对应 P—O—P 的伸缩振动, 1242  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—O 的伸缩振动吸收峰<sup>[20]</sup>, 667  $\text{cm}^{-1}$

处为 Cu—O 的伸缩振动吸收峰。可以看出, EAC-5 的 FTIR 谱图中新出现了 Cu—O 与苯环的特征峰, 且由于 HKUST-1 配体中存在羧基, C—O 峰的峰强度更大。综上所述, 可以推测残炭中主要含有芳香族化合物、金属氧化物和含磷化合物。

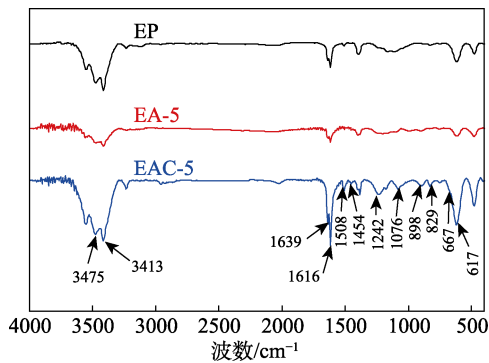


图 10 EP 复合材料残炭的 FTIR 谱图

Fig. 10 FTIR spectra of carbon residue of EP composites

### 2.7.3 残炭的拉曼光谱分析

图 11 为残炭的拉曼谱图。1335 和 1580  $\text{cm}^{-1}$  处分别对应无定形碳中的碳原子所形成 D 峰和石墨碳中  $sp^2$  杂化碳原子振动形成的 G 峰, 通常使用 D 峰的峰面积与 G 峰的峰面积比值 ( $A_D/A_G$ ) 表示炭材料的石墨化程度,  $A_D/A_G$  越大表明无定形碳的比重越多, 越小表明石墨碳的比重越大, 即石墨化程度越高。从图 11 可以看到, EAC-5 的  $A_D/A_G$  为 0.043, 低于 EA-5 的  $A_D/A_G$  (0.3161), 这说明 EAC-5 所形成的炭层石墨化程度较高, 这使炭层能更好地隔绝氧气和可燃性挥发产物, 起到提升材料阻燃性能的作用。

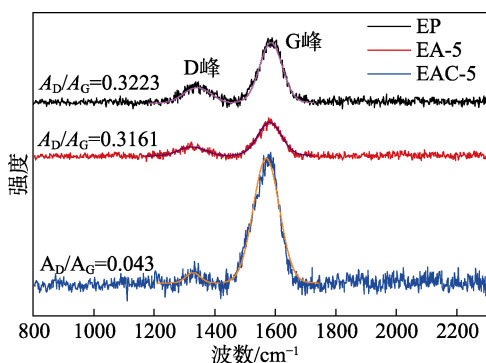


图 11 复合材料残炭的拉曼谱图

Fig. 11 Raman spectra of carbon residue of EP composites

残炭的 SEM、FTIR、拉曼谱图分析表明, 添加的 HKUST-1@APP 可以提高 EP 复合材料的阻燃性能。HKUST-1@APP 及其分解产物对残炭具有很好的修饰作用, 可促进其连续化、致密化。燃烧产生的气相, 如 APP 分解的  $\text{NH}_3$  和水等, 可以起到稀释可燃气体的作用; 另外, 复合材料分解产生的磷酸、

有机酸等酸类物质会附着在基体表面形成凝固相, 有效隔绝热量与氧气, 并促进 EP 脱水并成炭, 形成较厚的、可良好隔氧隔热的炭层<sup>[20]</sup>。

## 3 结论

通过溶剂热法用 HKUST-1 对 APP 进行包覆改性合成 HKUST-1@APP, 并将 HKUST-1@APP 加入 EP 中制备复合材料, 测试了复合材料的热稳定性、阻燃等性能。得到以下结论:

(1) HKUST-1@APP 的 SEM、EDS、XRD 测试表明, 成功制得 HKUST-1@APP。

(2) 相较于 EP, HKUST-1@APP 的添加量越多, 复合材料的残炭量越高, 在 792  $^{\circ}\text{C}$  时, EAC-5 样品残炭量为 15.23%, 相比于 EA-5 的残炭量提高了 2.49%。

(3) 添加 HKUST-1@APP 后, 材料的阻燃性能得到改善, 极限氧指数从 EA-5 的 26.2% 提高到 EAC-5 的 27.5%, EAC-5 的 UL-94 测试通过 V-1 级别。

(4) 残炭分析表明, 添加 HKUST-1@APP 可有效提高残炭石墨化程度, 形成稳定致密且连续性更好的炭层。

HKUST-1 具有 MOFs 高比表面积、多孔的特点, 铜又是重要的阻燃协助剂, 一系列实验结果表明, HKUST-1 包覆 APP 制备出的 HKUST-1@APP 能够有效地改善 EP 的阻燃性能, 使 EP 有更好的应用前景。但测试出 HKUST-1@APP/EP 复合材料弹性模量较低, 将在接下来工作中通过更换固化体系对此进行改进。

### 参考文献:

- [1] ZHANG X Y, YU M J, LAINE R M. An approach to epoxy resins: Oxylation of epoxides[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(6): 2249-2263.
- [2] LIN Z R, CONG Y H, ZHANG B Y, *et al.* Synthesis and characterisation of a novel Y-shaped liquid crystalline epoxy and its effect on isotropic epoxy resin[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 46(10): 1467-1477.
- [3] ZHONG L, ZHAO Y, TANG Q L, *et al.* Highly efficient flame-retardant and transparent epoxy resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8): 2940-2952.
- [4] WANG Y, JIA X N, SHI H, *et al.* Graphene nanoplatelets hybrid flame retardant containing ionic liquid and ammonium polyphosphate for modified bismaleimide resin: Excellent flame retardancy, thermal stability, water resistance and unique dielectric properties[J]. *Materials*, 2021, 14(21): 6406.
- [5] SHAO Z B, CUI J, LI X L, *et al.* Chemically inorganic modified ammonium polyphosphate as eco-friendly flame retardant and its high fire safety for epoxy resin[J]. *Composites Communications*, 2021, 28: 100959.
- [6] ZHANG B, FENG Z H, HAN X X, *et al.* Effect of ammonium polyphosphate/cobalt phytate system on flame retardancy and smoke & toxicity suppression of rigid polyurethane foam composites[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(11): 407.
- [7] WANG N (王娜), YOU J Q (尤家奇), BI Q Q (毕晴晴), *et al.* Enhancing the flame retardant and smoke suppression properties of waterborne epoxy resin by carrageenan coated APP and  $\text{MnO}_2$ [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2125-2131.

(下转第 1617 页)