



南京工业大学
NANJING TECH
UNIVERSITY

土木工程学院2022年度科学报告会

阻燃微胶囊改性复合材料构件的性能及 阻燃机理研究

汇报人：方园 副研究员

日期：2022年12月29日

目 录

1

课题背景

2

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

3

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

4

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

5

结论

课题背景

纤维增强复合材料（FRP）因具有**比强度高、可设计性强、耐腐蚀性好、结构形式多变、绿色环保**等优点而应用于**工程结构加固、建筑结构工程、桥梁工程**等土木工程领域。但是FRP的**阻燃性能较差**，建筑结构火灾事故和桥梁火灾事故也时有发生，限制了FRP在某些工程上的应用。



上海静安区11.15事件



2.9中央电视台火灾



美国海上平台火灾

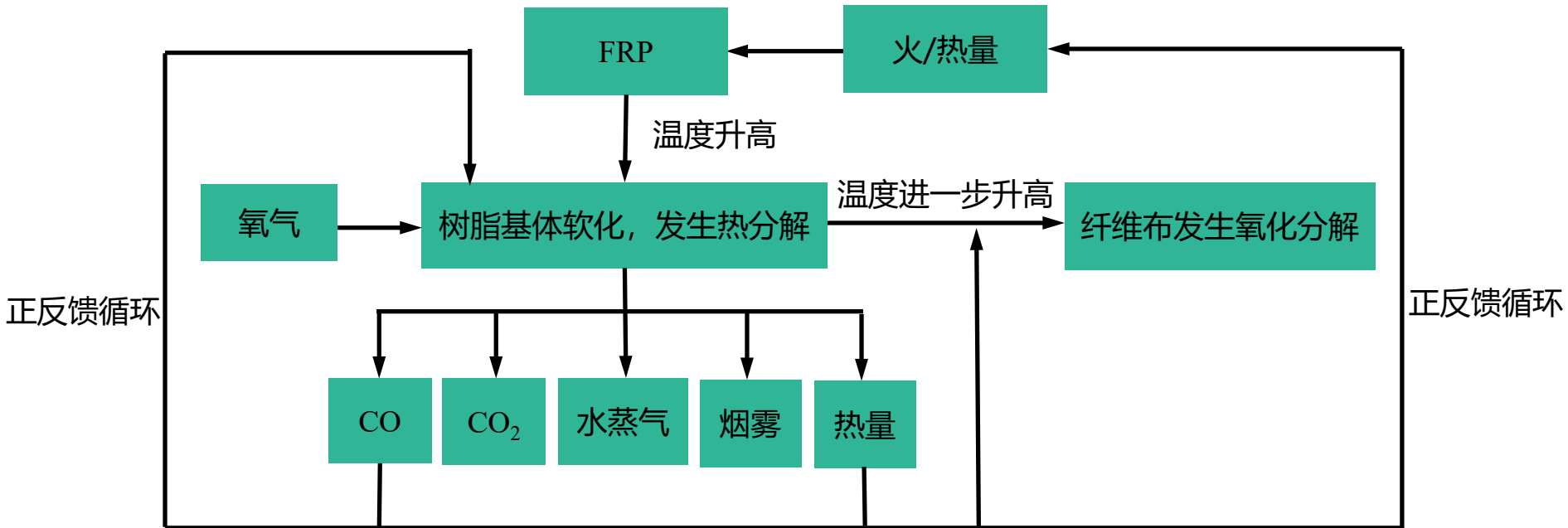


桥梁火灾

典型的建筑和桥梁火灾事故

课题背景

FRP的受热分解是一个**正反馈的循环**过程，FRP燃烧过程中树脂基体的热分解使得黏结纤维的树脂减少，**减弱了**纤维与树脂之间的**界面黏结作用**，**降低**FRP的**力学性能**。因此，**提高FRP阻燃性能**具有重要的研究意义。



纤维增强复合材料的燃烧过程示意图

课题背景和综述

□ 树脂基体阻燃方法的研究现状

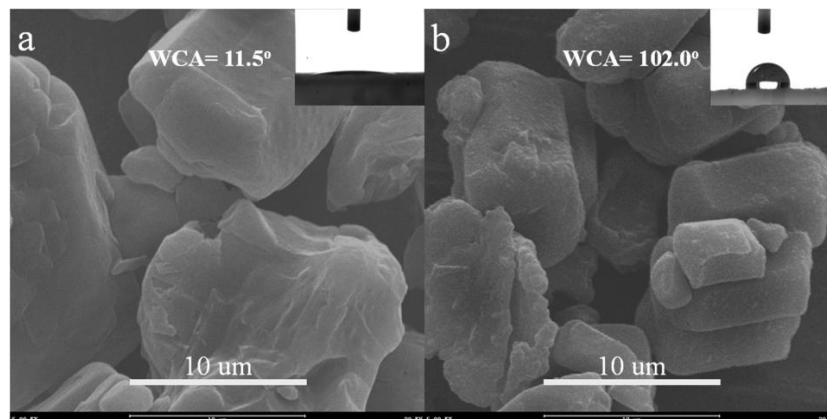
阻燃剂

阻燃剂	特点	主要代表
卤系阻燃剂	阻燃效率高，燃烧时会产生有毒烟雾和气体，污染环境，损害人体健康	十溴二苯醚、十溴二苯乙烷
磷系阻燃剂	含磷量较高，对环境污染小，但存在耐热性差、易挥发、与树脂基体相容性较差问题	氧化磷类、红磷、磷酸酯类、聚磷酸铵（APP）
硼系阻燃剂	热稳定性和抑烟性较好，燃烧不会释放有毒元素	硼酸锌
磷-氮系阻燃剂	阻燃效率高，热分解产生的难燃气体能稀释可燃气体，促进炭层的生成。但与树脂基体的相容性差、易团聚、迁移、添加量大、耐水性差	由炭源、酸源、气源三部分组成

课题背景和综述

阻燃剂微胶囊化

- Tang等采用**原位聚合技术**合成了一种以**聚磷酸铵（APP）**和**甲基丙烯酸缩水甘油酯**为核壳材料的新型微胶囊（MCAPP）。在APP被包覆后，**水接触角变大**，APP的疏水性得到改善。通过**极限氧指数、垂直燃烧测试和锥形量热法**研究发现，在相同的添加量下，EP/MCAPP复合材料的**阻燃性能**优于EP/APP复合材料。此外，由于壳材料稳定的成焦性能，使得EP/MCAPP具有较好的**热稳定性**。



APP和MCAPP颗粒的扫描电子显微镜图

目 录

1 课题背景

2 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

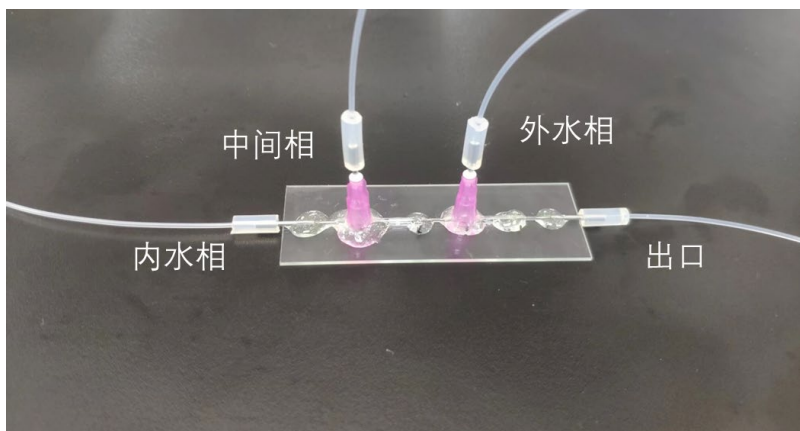
3 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

4 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

5 结论

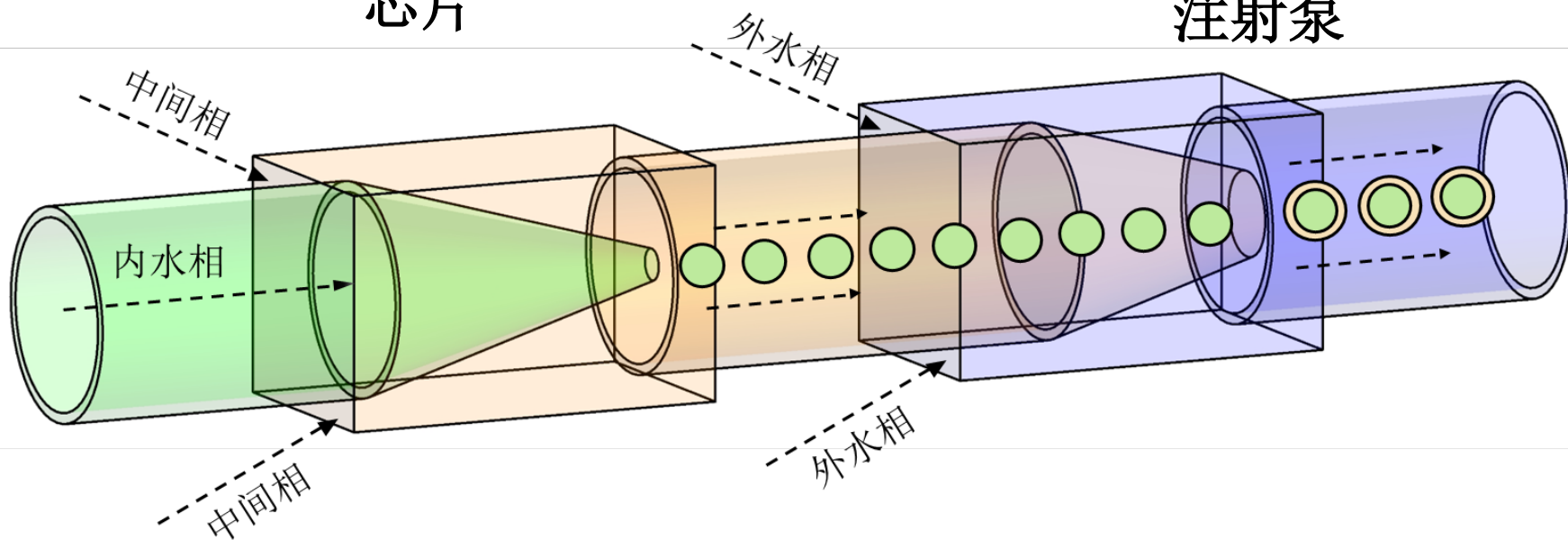
阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

□ FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊的制备与表征



芯片

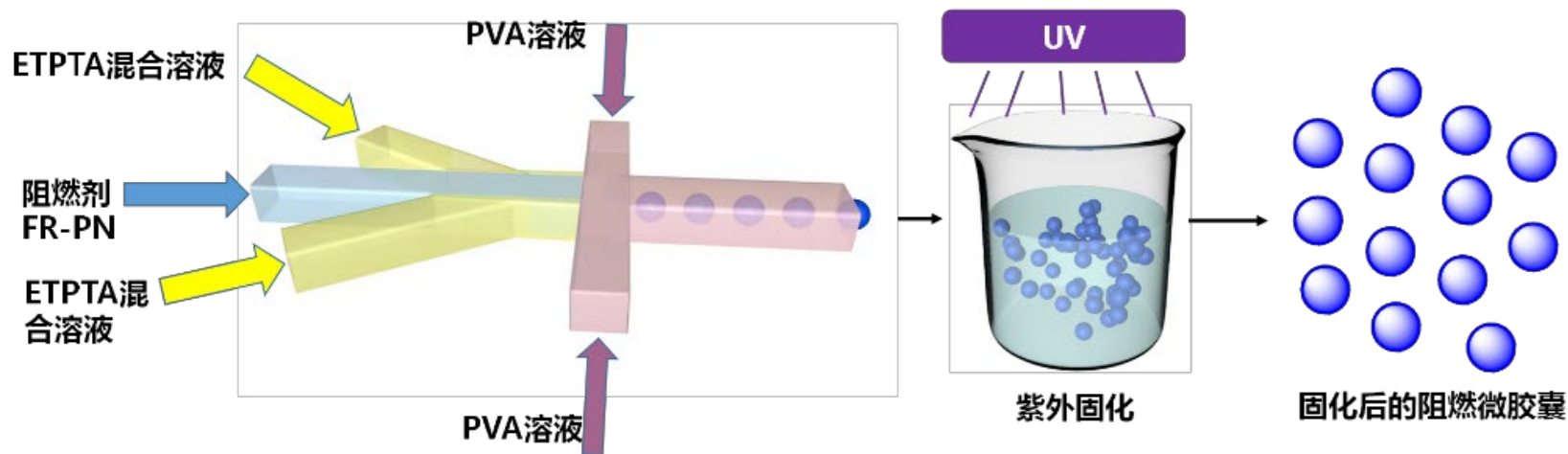
注射泵



阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

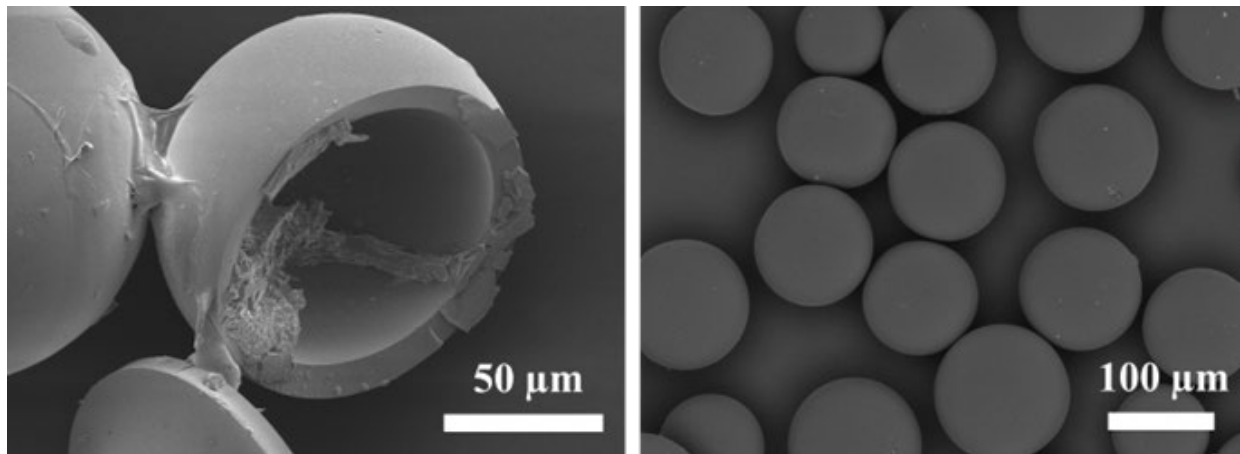
□ FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊的制备与表征

- 通过**微流控技术**，以**FR-PN阻燃剂**为内水相，**ETPTA**为中间油相，**2wt% PVA溶液**为外水相，且三相流速分别为**5 μ L/min**、**10 μ L/min**和**50 μ L/min**来制备FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊。

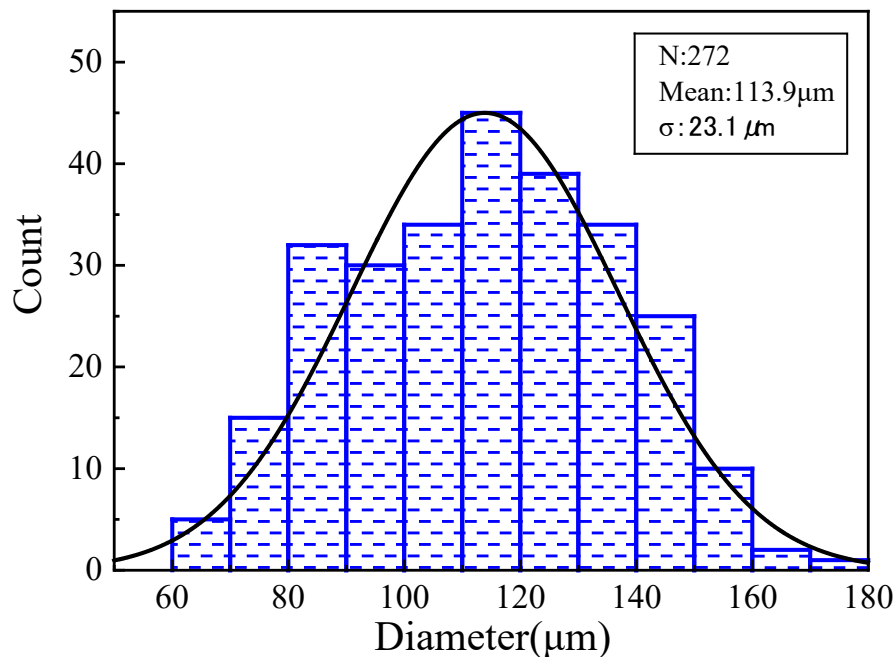


阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

□ FR-PN/ETPTA阻燃微胶囊的制备与表征



固化后阻燃微胶囊的扫描电子显微镜图

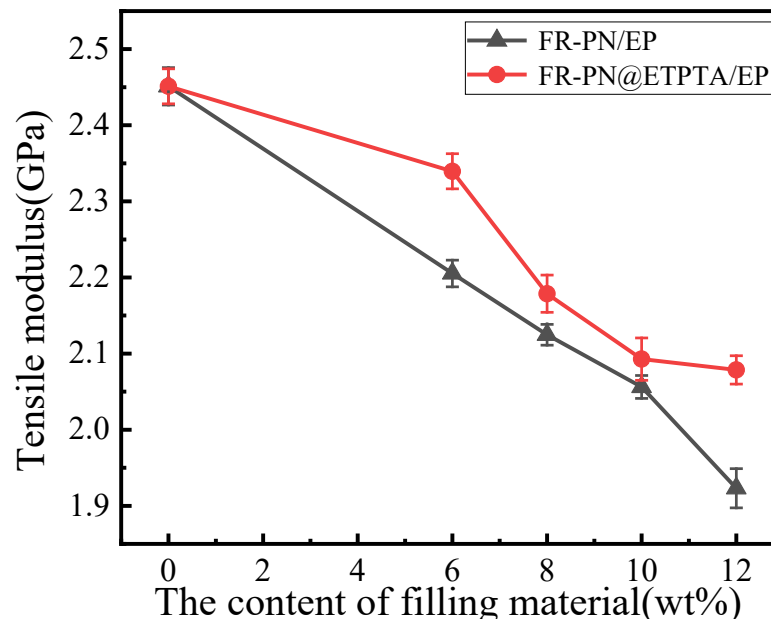
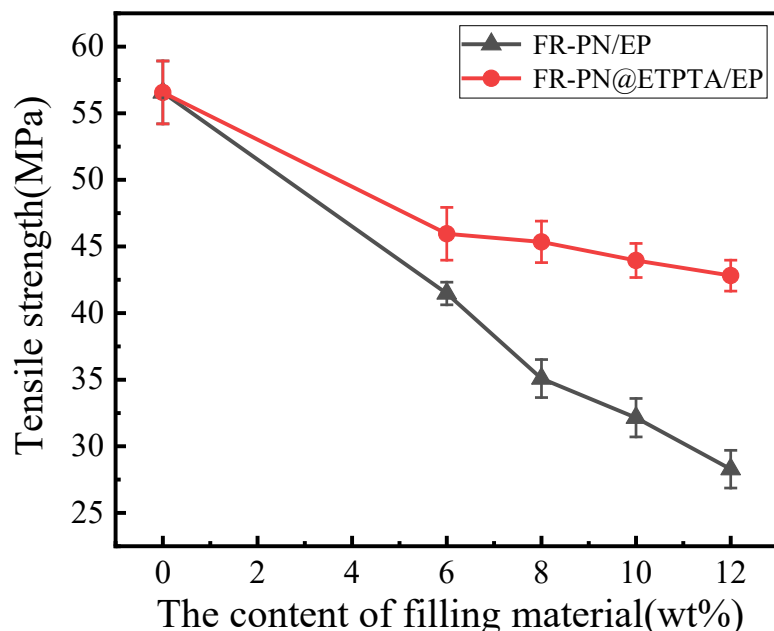


阻燃微胶囊粒径分布图

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

□ 阻燃环氧树脂的基本力学性能分析

• 阻燃环氧树脂试件的拉伸性能

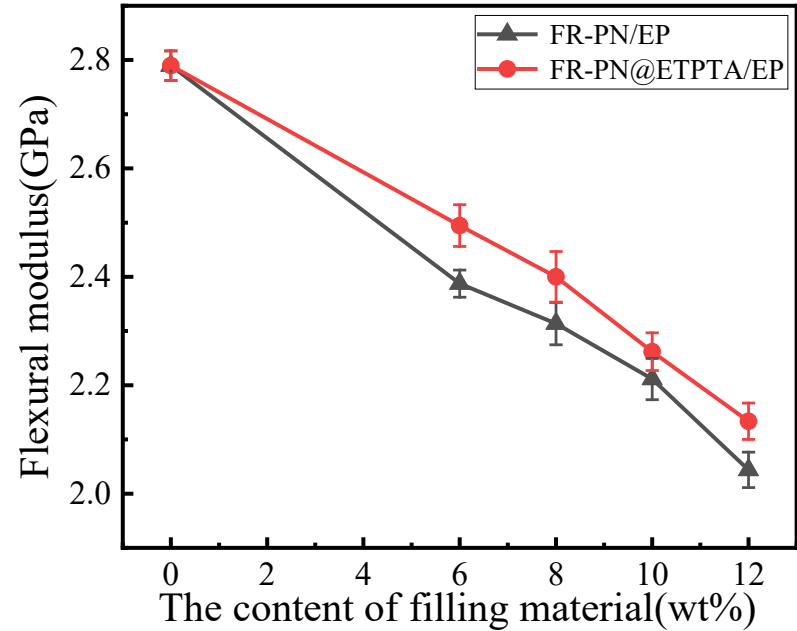
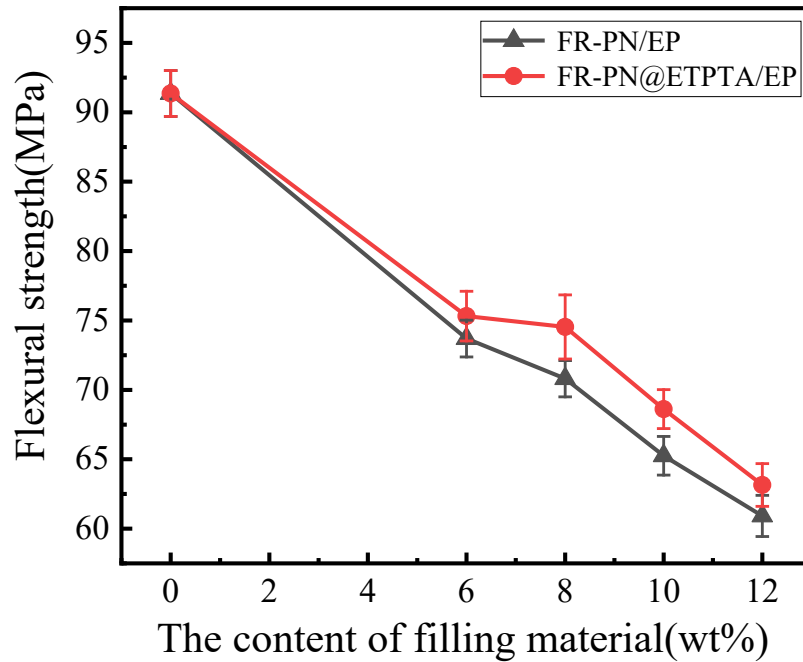


阻燃环氧树脂试件的拉伸强度和拉伸模量

- 纯EP试件的**拉伸强度**为**56.6MPa**，**拉伸模量**为**2.5GPa**；**FR-PN-3/EP**试件的拉伸强度降低为**32.2MPa**，拉伸模量降低为**2.1GPa**，分别比纯EP试件**降低了43.1%和16%**；**FR-PN@ETPTA-3/EP**试件的拉伸强度降低为**44MPa**，拉伸模量降低为**2.1GPa**，分别比纯EP试件**降低了22.3%和16%**。

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

• 阻燃环氧树脂试件的弯曲性能

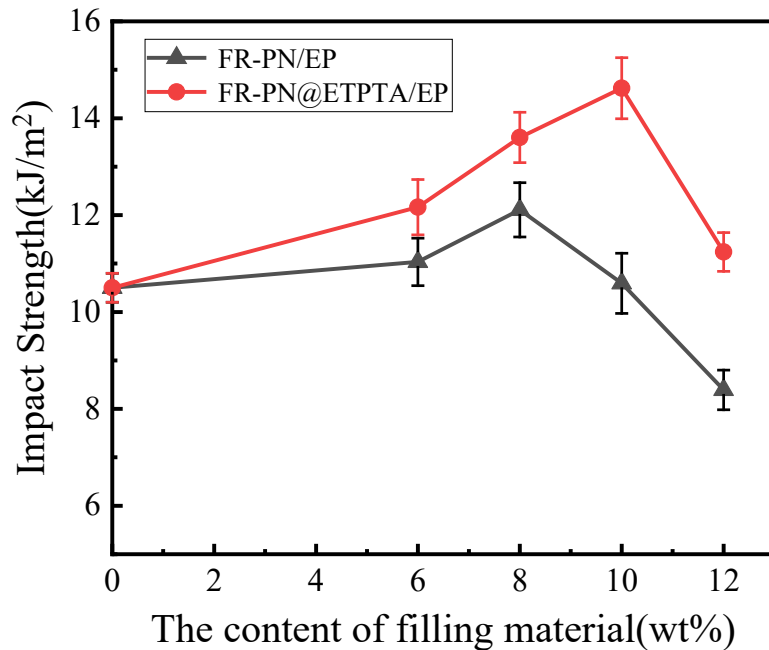


阻燃环氧树脂试件的弯曲强度和弯曲模量

- 纯EP试件的**弯曲强度**为**91.4MPa**，**弯曲模量**为**2.8GPa**。FR-PN-3/EP试件的弯曲强度降低为**65.3MPa**，弯曲模量降低为**2.2GPa**，比纯EP试件**降低了28.6%和21.4%**。FR-PN@ETPTA-3/EP试件的弯曲强度降低为**68.6MPa**，弯曲模量降低为**2.3MPa**，比纯EP试件**降低了24.9%和17.9%**。

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

• 阻燃环氧树脂试件的冲击性能



阻燃环氧树脂试件的冲击性能

- 纯EP试件的**冲击强度**为**10.5kJ/m²**；对于FR-PN/EP试件，**FR-PN-2/EP**试件的冲击强度最大，值为**12.1kJ/m²**，比纯EP试件**增加了15.2%**；对于FR-PN@ETPTA/EP试件，**FR-PN@ETPTA-3/EP**试件的冲击强度最大，值为**14.6kJ/m²**，分别比纯EP试件和FR-PN-2/EP试件**增加了39%和20.7%**。

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

□ 阻燃环氧树脂的阻燃性能分析

- 阻燃环氧树脂试件的垂直燃烧和极限氧指数测试



FR-PN/EP



FR-PN@ETPTA/EP

垂直燃烧测试后阻燃环氧树脂试件的形态

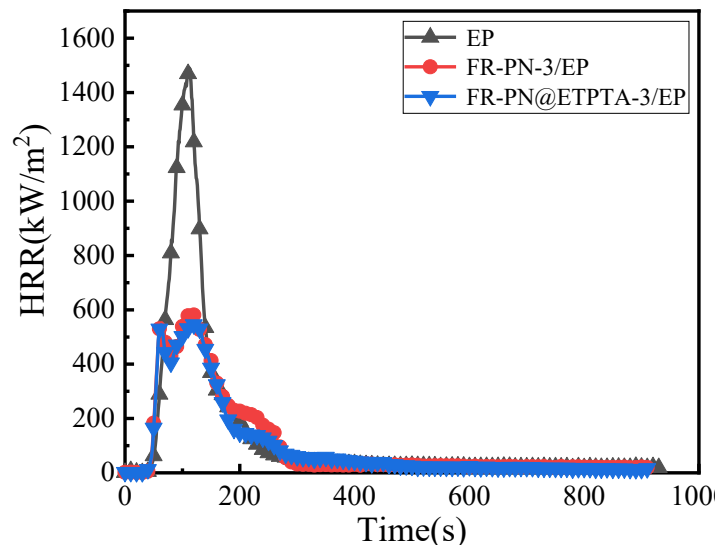
阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

阻燃环氧树脂试件的垂直燃烧和极限氧指数测试

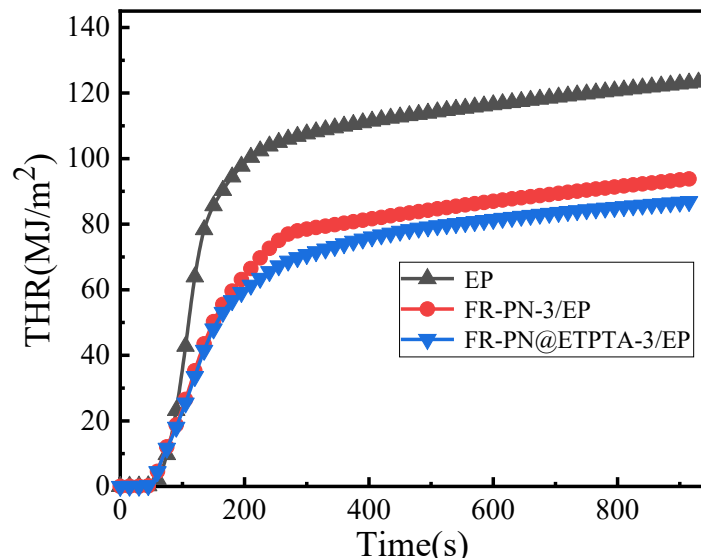
样品	t_1+t_2 (s)	t_f (s)	燃烧是否蔓延至夹具	滴落物是否引燃脱脂棉	UL-94	LOI值
EP	>30	>250	是	是	无等级	21%
FR-PN-1/EP	>30	>250	是	否	无等级	23.5%
FR-PN-2/EP	>30	>250	是	否	无等级	25.3%
FR-PN-3/EP	6.5	32.5	否	否	V-0	33.7%
FR-PN-4/EP	5.8	28.8	否	否	V-0	38.8%
FR-PN@ETPTA-1/EP	>30	>250	是	否	无等级	23.5%
FR-PN@ETPTA-2/EP	16.4	82	否	否	V-1	30.6%
FR-PN@ETPTA-3/EP	5.4	26.8	否	否	V-0	37.3%
FR-PN@ETPTA-4/EP	4.2	21.1	否	否	V-0	39.6%

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

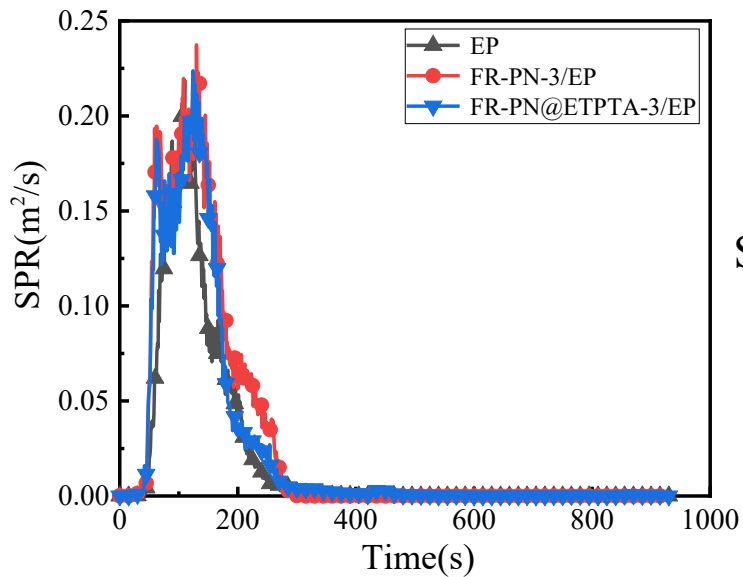
• 阻燃环氧树脂试件的锥形量热测试



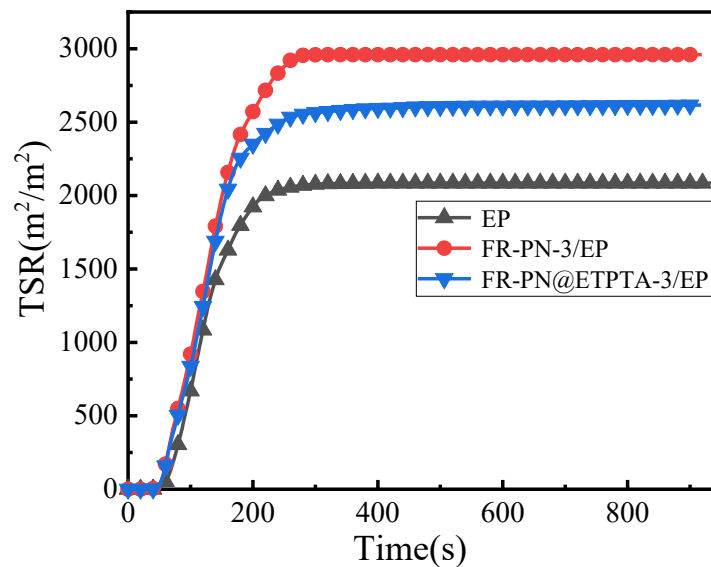
HRR曲线



THR曲线



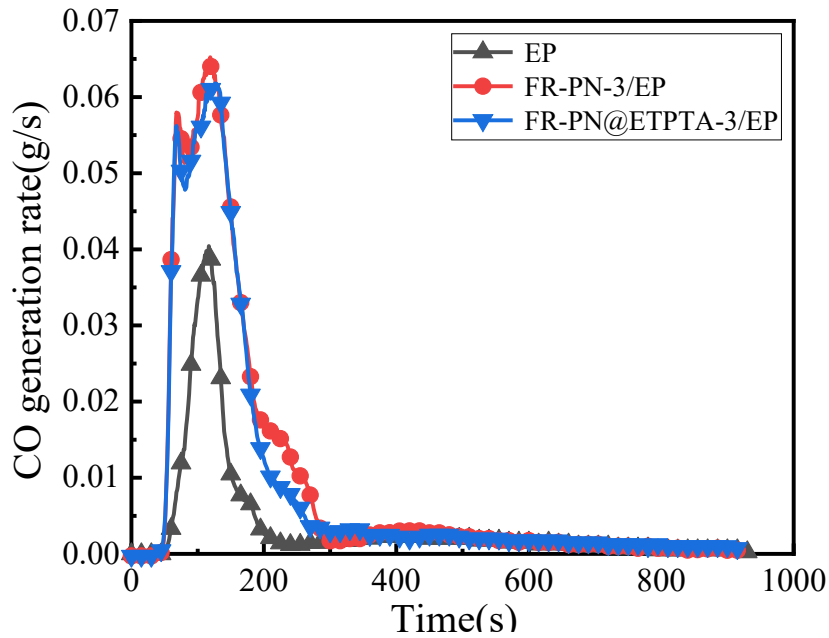
SPR曲线



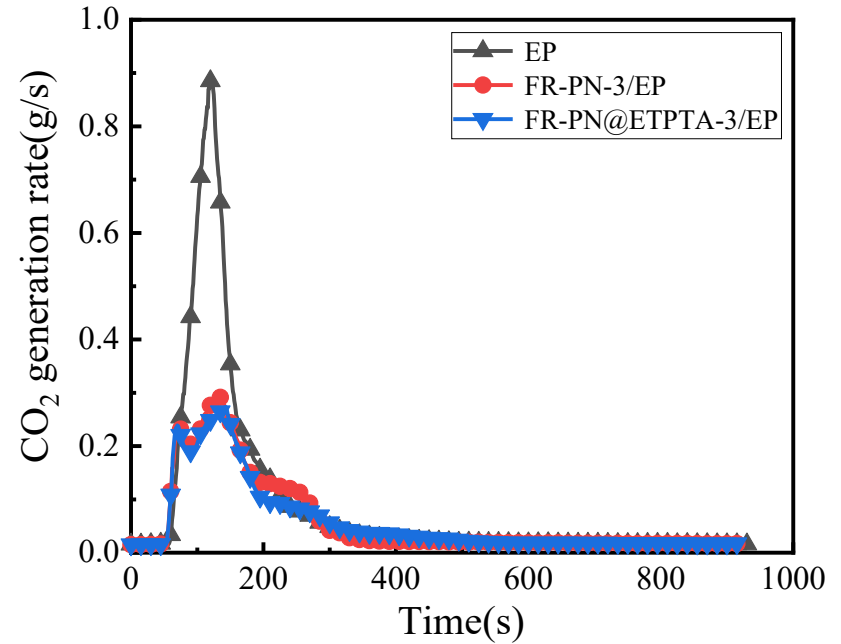
TSR曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

- 阻燃环氧树脂试件的锥形量热测试



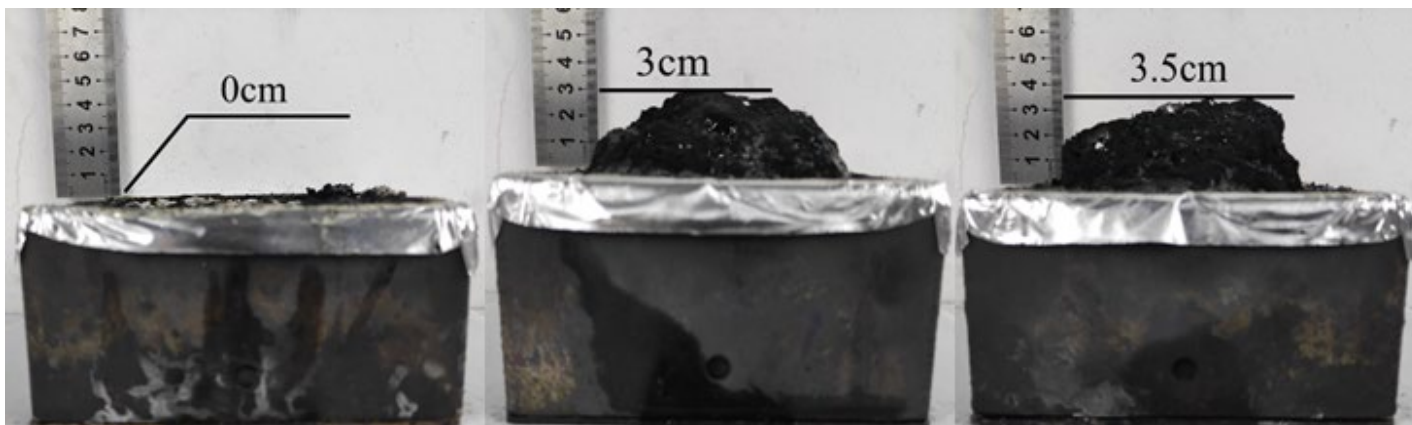
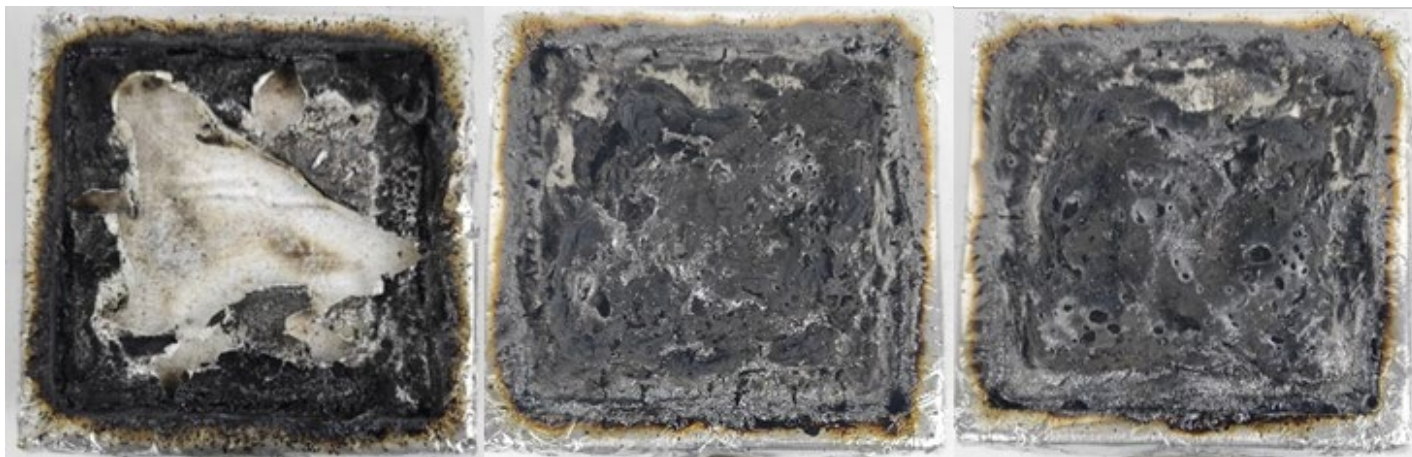
CO释放速率曲线



CO₂释放速率曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

- 阻燃环氧树脂试件的锥形量热测试



EP

FR-PN-3/EP

FR-PN@ETPTA-3/EP

环氧树脂试件锥形量热测试后炭层图

阻燃微胶囊改性环氧树脂的力学和阻燃性能

- 阻燃环氧树脂试件的固化度测试

样品	ΔH_p (J/g)	ΔH_R (J/g)	ΔH_T (J/g)	γ
EP	156.7	61.6	218.3	0.72
FR-PN-1/EP	137.6	69.0	206.6	0.67
FR-PN-2/EP	127.7	76.4	204.1	0.63
FR-PN-3/EP	122.7	88.1	210.8	0.58
FR-PN-4/EP	108.6	95.9	204.5	0.53
FR-PN@ETPTA-1/EP	150.1	60.5	210.6	0.71
FR-PN@ETPTA-2/EP	153.9	70.6	224.5	0.69
FR-PN@ETPTA-3/EP	150.3	65.8	216.1	0.70
FR-PN@ETPTA-4/EP	146.8	66.3	213.1	0.69

目 录

1 课题背景

2 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

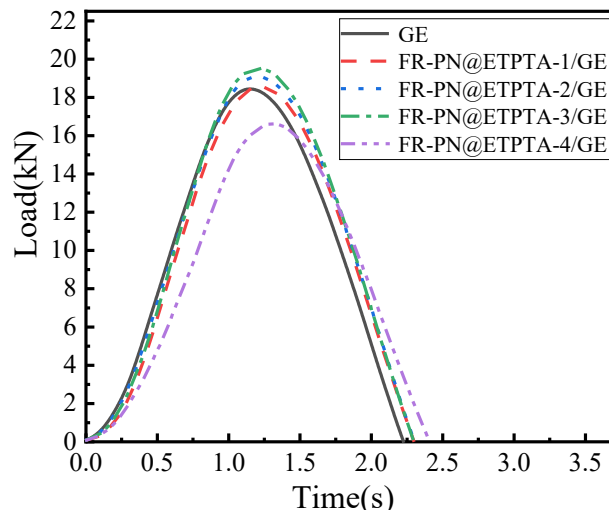
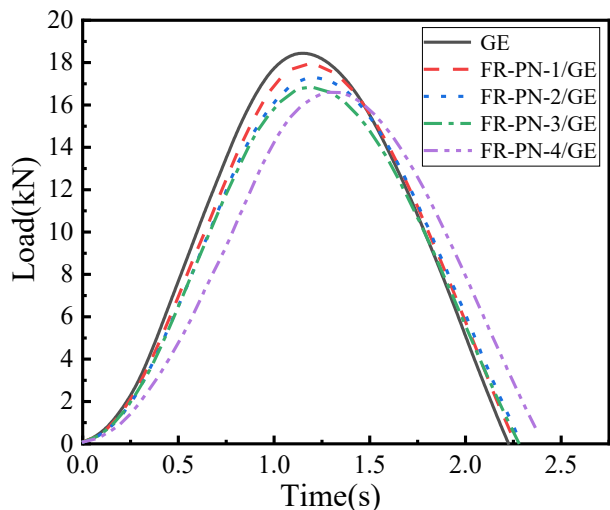
3 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

4 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

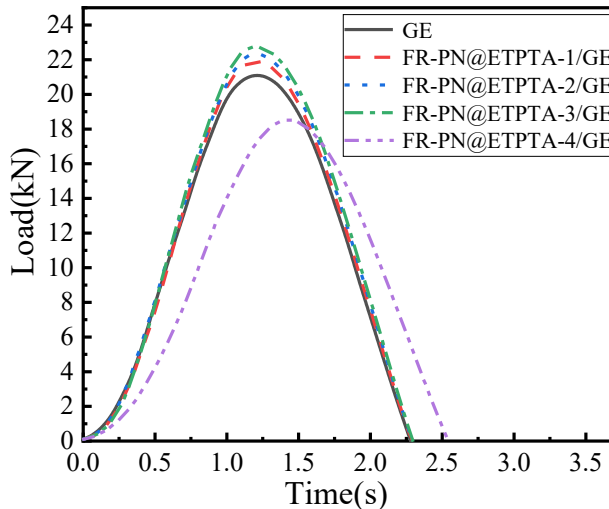
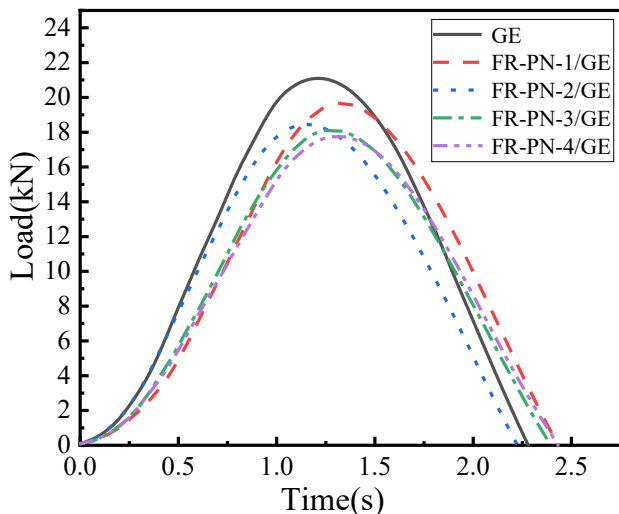
5 结论

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP冲击性能分析



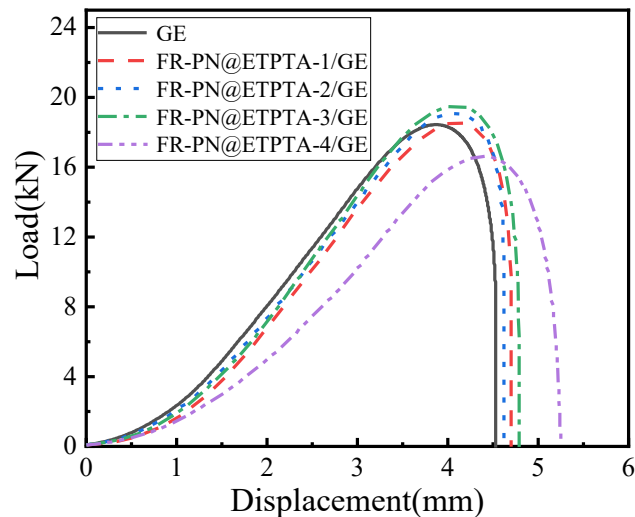
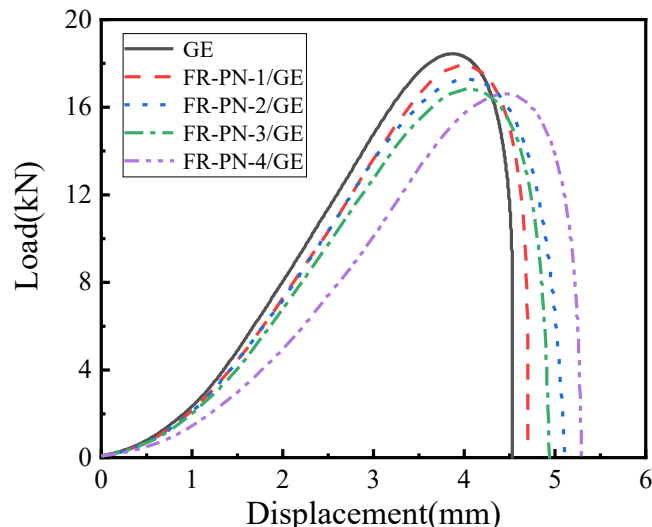
43J冲击能量下GFRP试件荷载-时程曲线



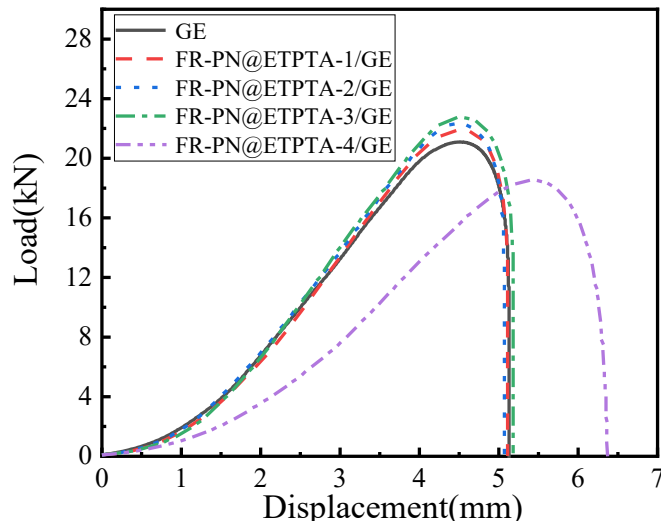
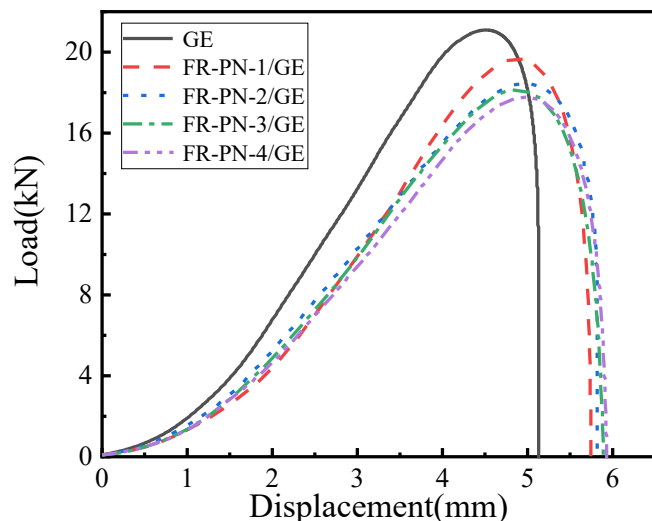
54J冲击能量下GFRP试件荷载-时程曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP冲击性能分析



43J冲击能量下GFRP试件荷载-位移曲线

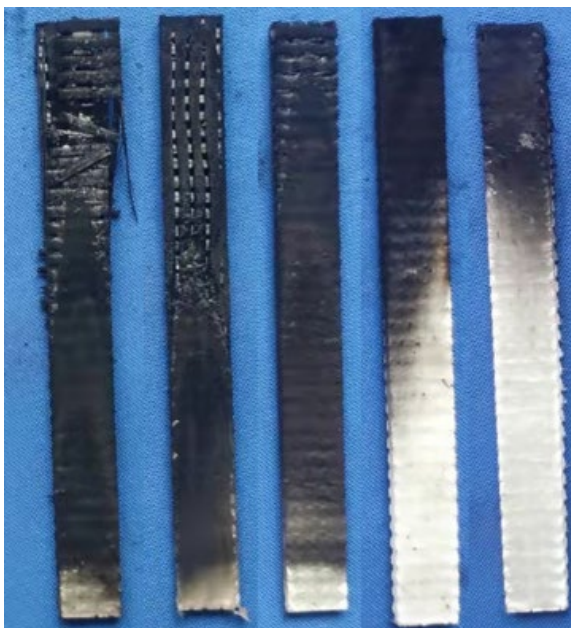


54J冲击能量下GFRP试件荷载-位移曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

□ 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP阻燃性能分析

• 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP垂直燃烧测试



FR-PN/GE



FR-PN@ETPTA/GE

垂直燃烧测试后环氧树脂基GFRP试件的形态

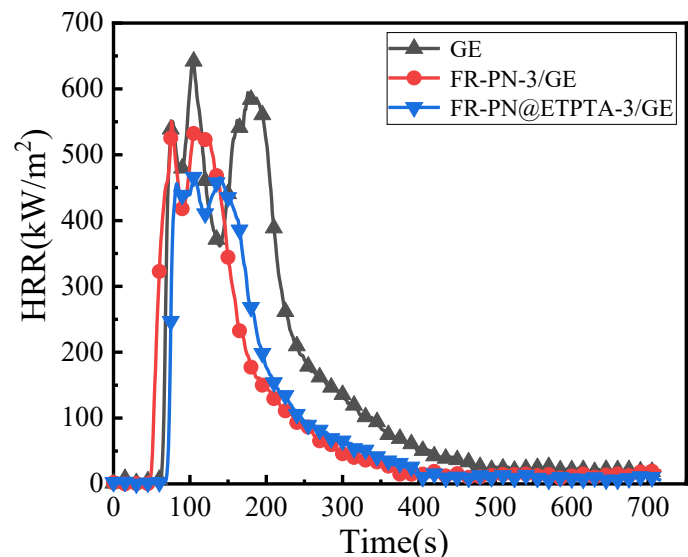
阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP垂直燃烧测试

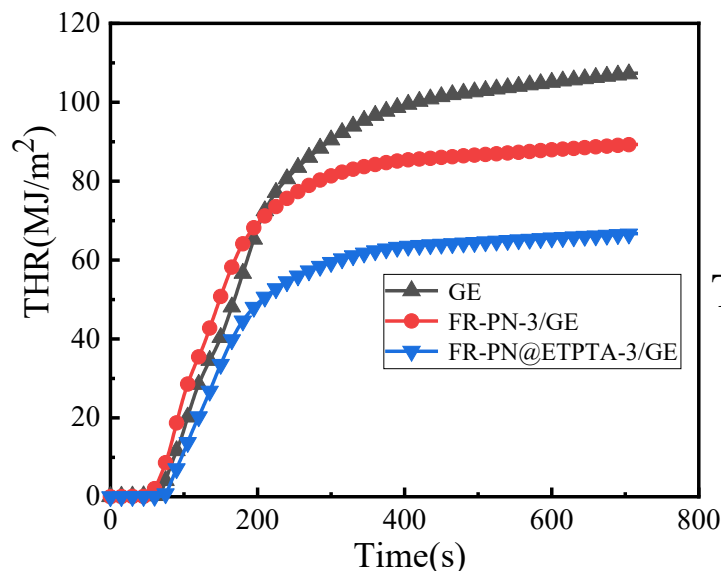
样品	t_1+t_2 (s)	t_f (s)	燃烧是否蔓延至夹具	滴落物是否引燃脱脂棉	UL-94
GE	>30	>250	是	否	无等级
FR-PN-1/GE	>30	>250	是	否	无等级
FR-PN-2/GE	>30	>250	是	否	无等级
FR-PN-3/GE	7.4	37.2	否	否	V-0
FR-PN-4/GE	6.0	30.2	否	否	V-0
FR-PN@ETPTA-1/GE	>30	>250	是	否	无等级
FR-PN@ETPTA-2/GE	27.1	135.4	否	否	V-1
FR-PN@ETPTA-3/GE	7.5	37.7	否	否	V-0
FR-PN@ETPTA-4/GE	6.2	31.2	否	否	V-0

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

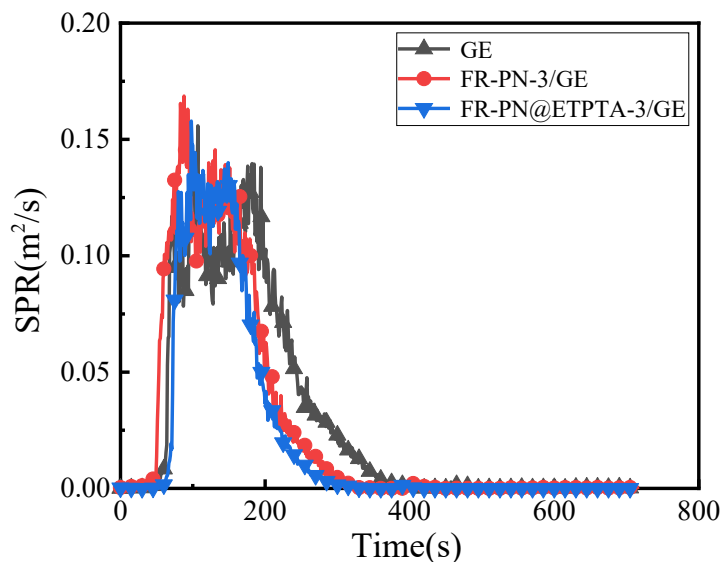
阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP锥形量热测试



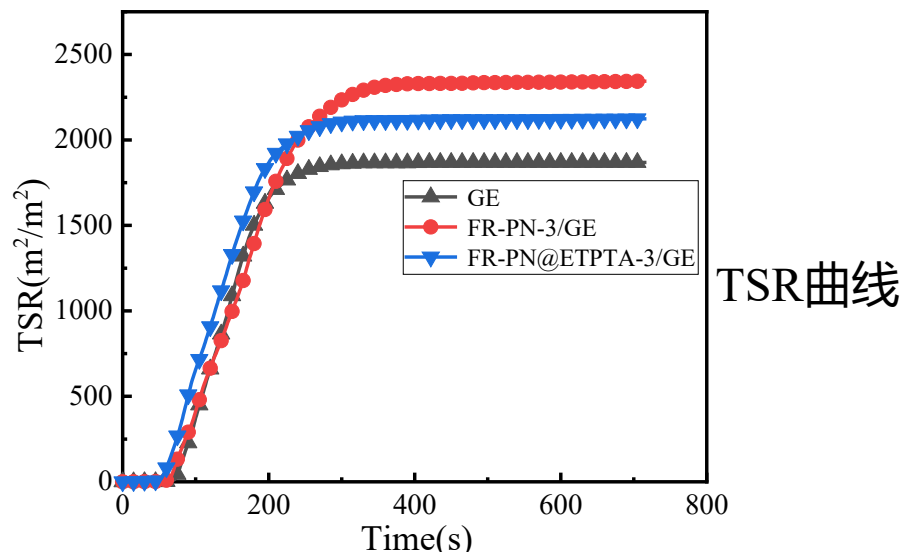
HRR曲线



THR曲线



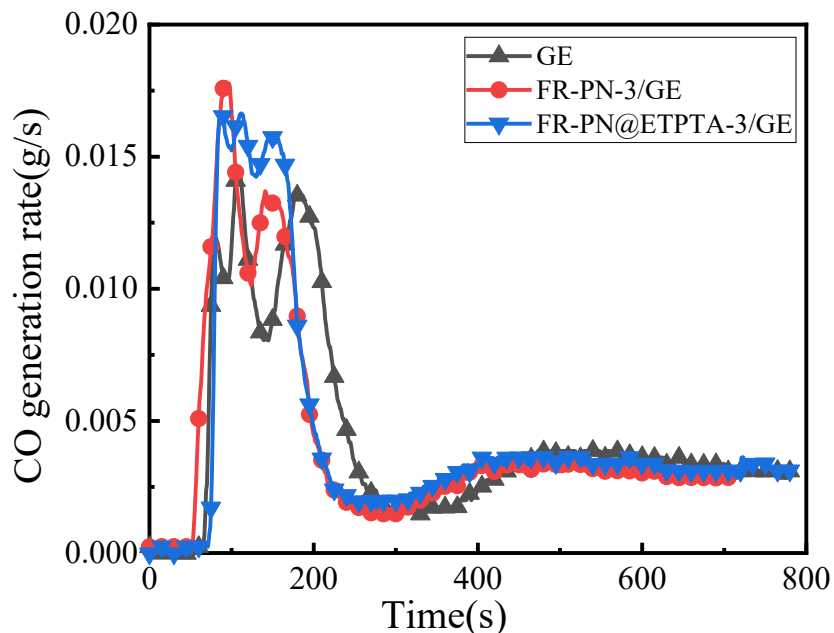
SPR曲线



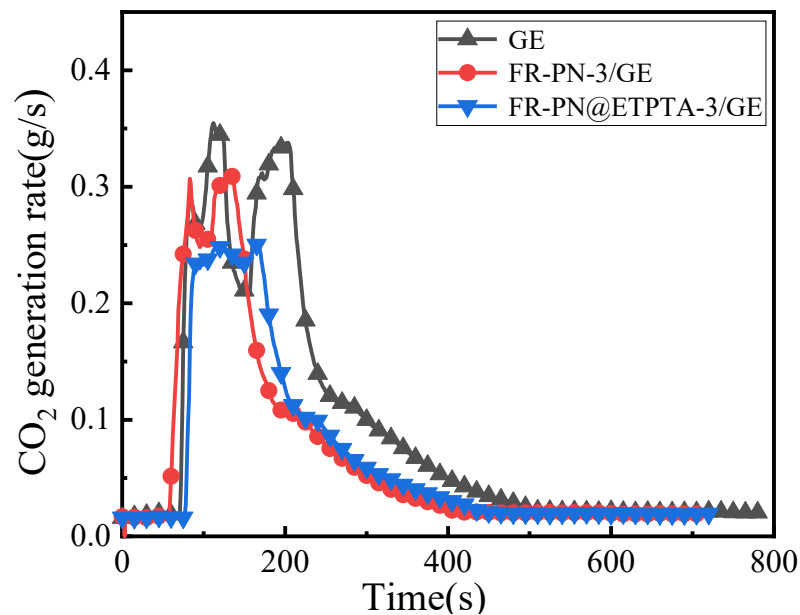
TSR曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP锥形量热测试



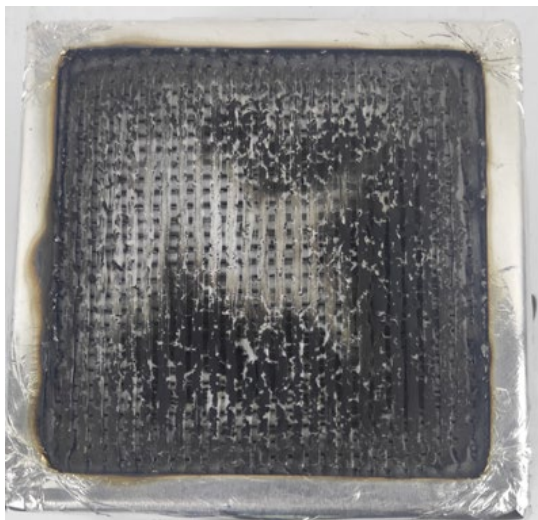
CO释放速率曲线



CO₂释放速率曲线

阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

- 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP锥形量热测试



GE



FR-PN-3/GE



FR-PN@ETPTA-3/GE

环氧树脂基GFRP试件锥形量热测试后炭层图

目 录

1 课题背景

2 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

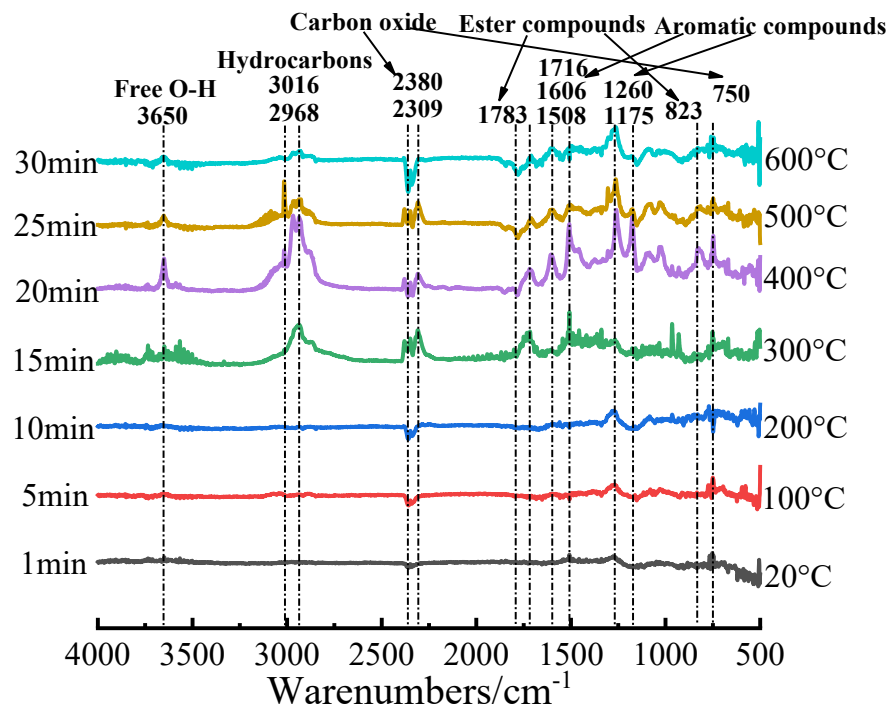
3 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

4 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

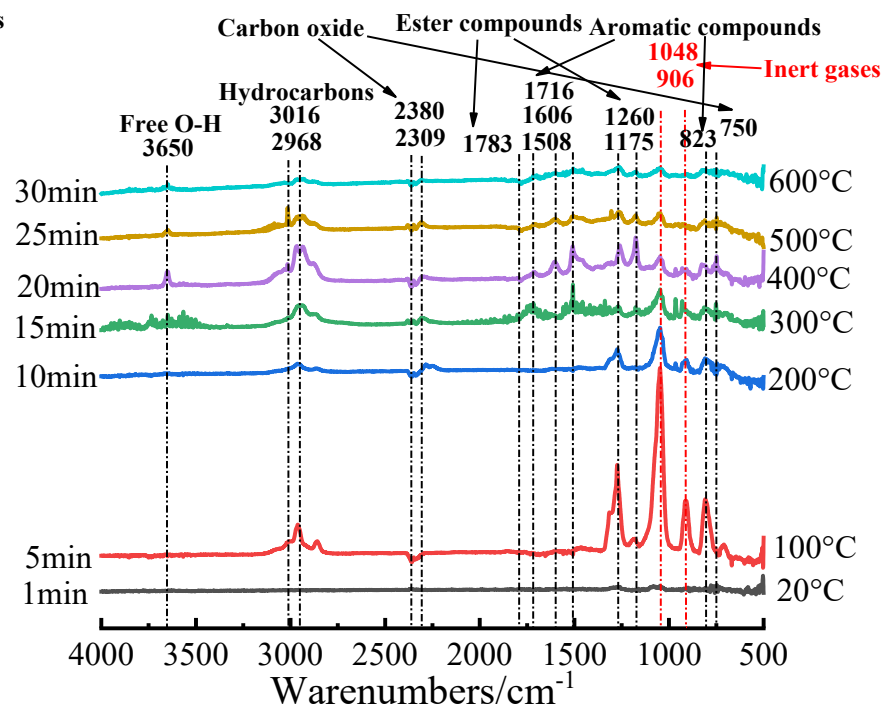
5 结论

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

□ 环氧树脂燃烧后气相挥发物质分析



EP

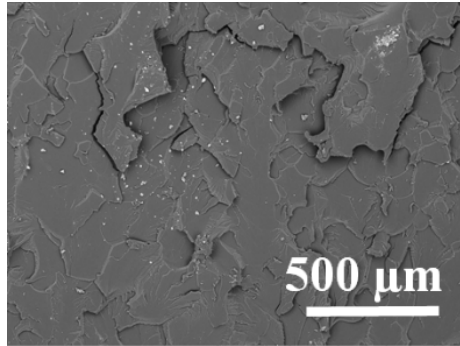


FR-PN@ETPTA-3/EP

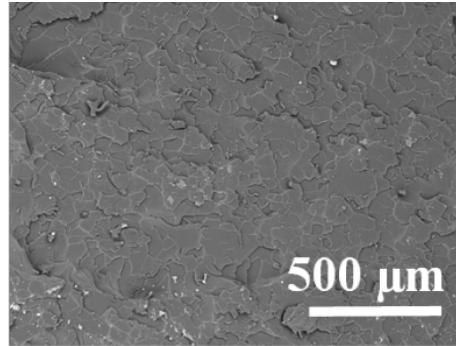
环氧树脂试件的热重-红外联用分析谱图

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

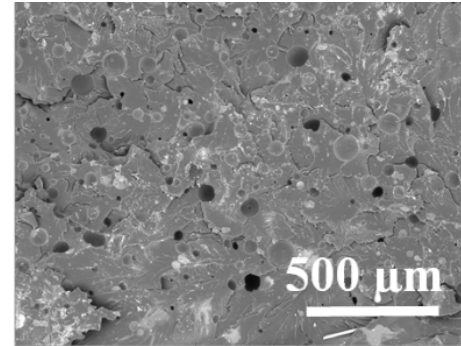
□ 环氧树脂燃烧后炭层微观分析



EP

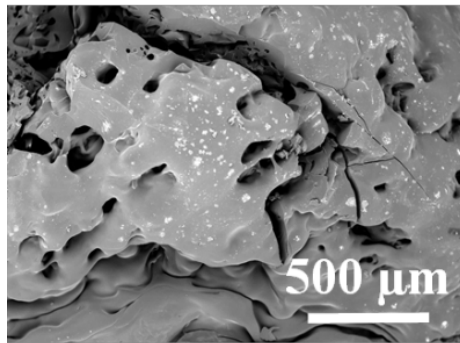


FR-PN-3/EP

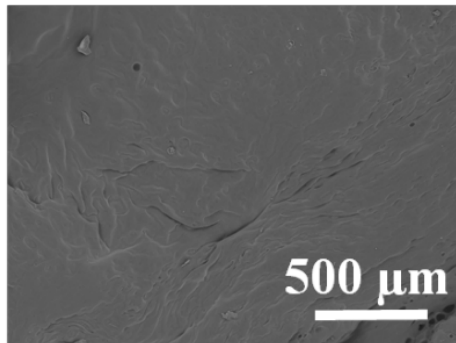


FR-PN@ETPTA-3/EP

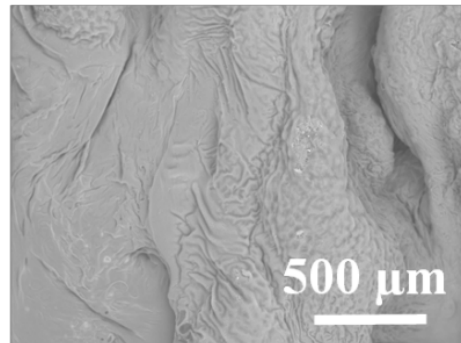
环氧树脂样品燃烧测试前的SEM图



EP



FR-PN-3/EP

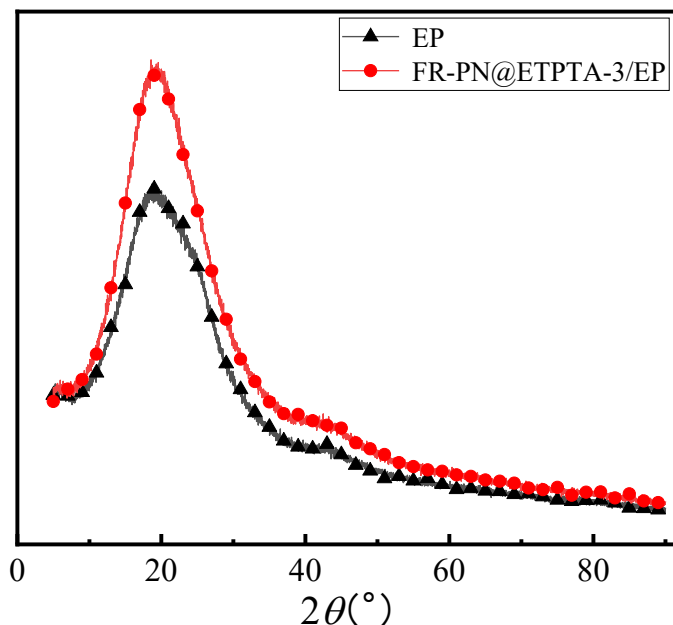


FR-PN@ETPTA-3/EP

环氧树脂样品炭层的SEM图

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

□ 环氧树脂燃烧后炭层微观分析

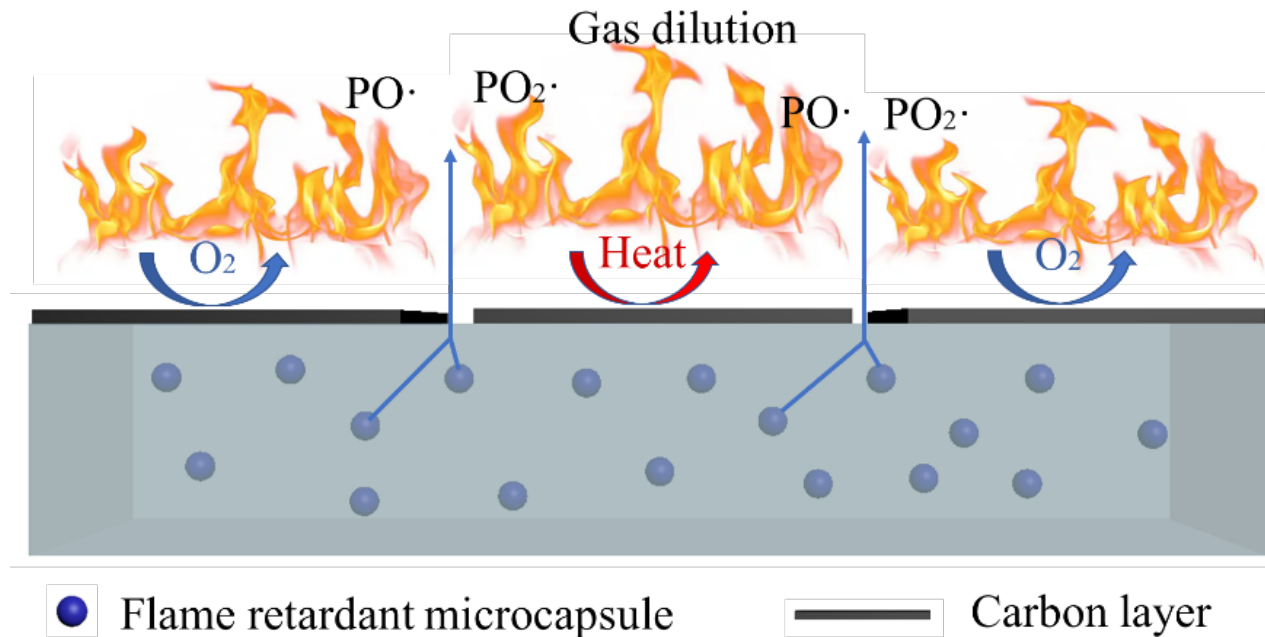


环氧树脂试件炭层的XRD谱图

当 2θ 约为**20.26°**和**18.56°**时，EP试件和FR-PN@ETPTA-3/EP试件分别出现了**碳的特征衍射峰**，且FR-PN@ETPTA-3/EP试件的衍射峰的**强度增加**，峰形明显。

阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

□ 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理



阻燃微胶囊在环氧树脂中的阻燃机理

目 录

1 课题背景

2 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃和力学性能

3 阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP的阻燃和冲击性能

4 阻燃微胶囊改性环氧树脂的阻燃机理

5 结论

结论

- 采用**微流控**制备的FR-PN/ETPTA阻燃微胶囊**颗粒均匀、外表光洁**，平均粒径约为**113.9 μm** ，且**囊壁较薄**，更大程度地包覆FR-PN阻燃剂。
- 添加FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊能够有限**减弱**FR-PN对环氧树脂**拉伸性能**和**弯曲性能**的**不利影响**。并且添加10wt%FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊试件的**冲击强度**也**高于**纯EP试件。
- 10wt%FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊改性环氧树脂试件可通过**垂直燃烧V-0级**，**极限氧指数**达到**37.3%**。同时有效**提升**环氧树脂的**阻燃性能**和**燃烧性能**，**减弱**FR-PN阻燃剂对环氧树脂**固化度**的影响。
- 10wt%FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊改性环氧树脂基GFRP试件可通过**V-0级**，**提升**GFRP试件的**燃烧性能**。同时，添加10wt%FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊也能**小幅提升**GFRP**冲击性能**。
- FR-PN@ETPTA阻燃微胶囊改性环氧树脂的**阻燃机理**是**气相**和**凝聚相**相结合。



南京工業大學
NANJING TECH
UNIVERSITY

敬請各位專家和老師批評指正！

謝 謝！