http://pmse.scu.edu.cn

聚吡咯微胶囊γ-Fe_2O_3的合成及在膨胀阻燃环氧树脂中的应用

张泽瑞，龙邈天，颜 龙，徐志胜
（中南大学 防灾科学与安全技术研究所，湖南 长沙 410075）

摘要：以聚吡咯(PPy)微胶囊γ-Fe_2O_3得到的PPy-Fe_2O_3为协效剂、二氨基二苯甲烷改性聚磷酸铵(DDP)为阻燃剂制备了膨胀阻燃环氧树脂(EP)复合材料。结合极限氧指数(LOI)、UL94、热重分析、锥形量热仪及扫描电镜探究PPy-Fe_2O_3对EP/DDP体系的阻燃性、热稳定性及成炭性能的影响。结果表明，PPy-Fe_2O_3的加入可增强EP/DDP体系的阻燃性能、抑烟性能及热稳定性。利用PPy-Fe_2O_3与DDP复配有助于形成更加致密和稳定的炭层结构以减少热释放和生烟量，其中添加0.2% PPy-Fe_2O_3与9.8% DDP可使EP复合材料的峰值热释放速率(PHRR)与峰值生烟速率(PSPR)分别下降12.3%与11.0%，并成功通过UL94 V-0级且具有35.5%的LOI值。热重分析表明，PPy-Fe_2O_3的加入显著提高了EP/DDP体系的热稳定性与成炭性能，其中含0.2% PPy-Fe_2O_3的EP复合材料在700 ℃时的残炭量达到32.0%。

关键词：γ-Fe_2O_3；聚吡咯；环氧树脂；阻燃性能；微胶囊
中图分类号：TQ323.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)05-0047-09

环氧树脂(EP)因其具有高绝缘性、耐腐蚀性等特点而被广泛应用于机械、化工等多个领域[1,2]。然而，未经改性的环氧树脂极易燃烧，且燃烧时会释放出大量热量和有毒气体，因此对环氧树脂进行改性处理以增强其阻燃性能尤为重要。膨胀型阻燃剂因其无卤、耐热及阻燃效率高等优点而受到广泛关注[3,4]。以二氨基二苯甲烷(DDM)和聚磷酸铵(APP)为原料合成的阻燃剂二氨基二苯甲烷改性聚磷酸铵(DDP)已被证实可有效提高环氧树脂的阻燃抑烟性能，但仍存在炭层结构不致密，阻燃效率低等缺点[5]。因此，使用协效剂替代部分DDP以提高EP复合材料阻燃效率、改善炭层结构是十分有必要的。

Fe_2O_3纳米填料作为协效剂与膨胀阻燃体系复配使用时表现出了优异的协同阻燃效果[6,7]。Zhao等[8]研究表明在膨胀阻燃体系中加入Fe_2O_3可以改善聚丙烯(PP)-APP复合材料的热稳定性，并显著提高PP复合材料的炭层致密性。Cong等[9]发现将Fe_2O_3掺入含有APP的木粉-聚氨酯复合材料中可以有效提高复合材料的抑烟性及成炭能力。但值得注意的是，纳米填料Fe_2O_3作为无机纳米粒子在聚合物之中易发生团聚，这将导致Fe_2O_3颗粒在合成过程中易从基体中析出，进而影响Fe_2O_3的阻燃效率[10,11]。为解决上述问题，许多研究集中于无机纳米粒子的改性技术，如微胶囊改性技术[12,13]、偶联剂改性技术[14]等。微胶囊改性技术可以有效屏蔽正常状态下外部环境对阻燃剂的负面影响，是提高阻燃剂与EP基体相容性的理想手段[3]。值得注意的是，杂环化合物因其独特的环状结构，可充分满足微胶囊改性Fe_2O_3的技术要求。

聚吡咯(PPy)是一种由多个五元杂环化合物聚合形成的高分子材料，主要由碳元素和氮元素构成，应用于膨胀型阻燃剂中可同时提供良好的碳源与气源，因此受到阻燃领域学者的广泛关注[12,15]。Wang等[12]将PPy包覆于MEL-APP上制成阻燃剂PPy-

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0095
收稿日期：2023-07-17
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52276143）
通讯联系人：颜龙，主要从事防火阻燃材料研究，E-mail: ylong015@163.com

MAPP并将其应用于EP中，发现PPy-MAPP提高了EP复合材料的抑烟率并使炭层结构更加致密。Yi等[15]将PPy作为薄膜材料制成了微胶囊尿素聚磷酸铵(PPy-UAPP)，发现PPy改善了EP基体与阻燃剂的相容性，使EP复合材料在力学性能和阻燃性能之间获得更好的平衡。Wang等[16]将植酸铜(PA)掺杂的PPy包裹在氮化硼纳米片表面制成CPBN，发现CPBN可以有效改善聚氨酯(TPU)材料的阻燃性能。由以上研究可知，利用PPy的微胶囊改性技术可有效提高填料的相容性并增强聚合物的阻燃性能，是实现提高Fe_2O_3与EP相容性的理想手段。

本文通过PPy微胶囊Fe_2O_3制备出PPy-Fe_2O_3，并利用红外光谱(FT-IR)对PPy-Fe_2O_3结构进行表征。随后，将PPy-Fe_2O_3作为协效剂、DDP作为膨胀型阻燃剂添加到EP基体中，制备了阻燃EP复合材料。通过LOI、UL94及热重分析等方法对阻燃EP复合材料的阻燃性、热稳定性、抑烟性能及成炭行为进行了评估。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧树脂：E-44，镇江丹宝树脂有限公司；聚磷酸铵：分析纯，杭州捷尔思阻燃化工有限公司；二氨基二苯甲烷(DDM)：分析纯，常舟润翔化工有限公司；无水乙醇：分析纯，天津市恒兴化学试剂制造有限公司；纳米γ-Fe_2O_3：分析纯，粒径20~30 nm，比表面积40 g/m^2，纯度99.9%，北京德科岛金科技有限公司；吡咯(Py)、三氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)：分析纯，上海阿拉丁生化技术有限公司。

1.2 阻燃剂与协效剂的制备

DDP的制备方法参照于文献[5]，产率为72.3%。

PPy-Fe_2O_3的制备方法如下。首先，在含有30 mL乙醇溶液(*V*(无水乙醇):*V*(水)=2:8)的烧杯中加入6 g γ-Fe_2O_3，超声分散0.5 h。待分散均匀后，将0.2 mL Py加入上述溶液继续超声分散0.5 h，得到溶液A。其次，向50 mL去离子水中加入1.8g六水氯化铁制得溶液B。将溶液A倒入三口烧瓶中后，缓慢滴加溶液B，25 ℃持续搅拌24 h。最后，将混合溶液过滤、60 ℃干燥6 h，研磨得到PPy-Fe_2O_3，产率68.3%。合成过程如Fig.1所示。

1.3 环氧树脂的制备

首先，将环氧树脂与DDM分别置于80 ℃和90 ℃的水浴锅中进行软化处理。随后，将环氧树脂和DDP按照一定比例混合，以400 r/min搅拌10 min。随后，向上述混合物中加入熔融的DDM及一定量的PPy-Fe_2O_3，以400 r/min搅拌2 min。最后，将

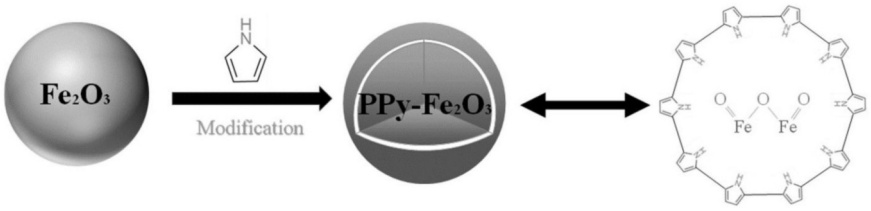


Fig. 1 Synthesis route of PPy-Fe_2O_3

Tab. 1 Formulation of EP composites

Sample	*w*(EP)/%	*w*(DDM)/%	*w*(DDP)/%	*w*(PPy-Fe_2O_3)/%
EP-0	80	20	0	0
EP-1	72	18	10	0
EP-2	72	18	9.9	0.1
EP-3	72	18	9.8	0.2
EP-4	72	18	9.7	0.3
EP-5	72	18	9.5	0.5

混合物快速倒入预热好的PTFE模具中,并置于电热鼓风干燥箱内以120 ℃预固化2 h,150 ℃高温固化1 h。样品具体组成见Tab.1。

1.4　测试与表征

1.4.1　傅里叶变换红外光谱分析:采用i-CAN9红外光谱仪(FT-IR,天津市能谱科技有限公司)获取PPy-Fe_2O_3的FT-IR光谱。测试过程中将样品与溴化钾按质量比1:100均匀混合分散,压片成剂进行表征,其中红外光谱记录的波数范围为500~4000 cm^{-1},扫描次数为16次,分辨率为4 cm^{-1}。

1.4.2　极限氧指数测试:根据ASTM D2863标准,采用HC-2CZ氧指数仪(南京上元分析仪器有限公司)测量样品的极限氧指数(LOI)值,样品尺寸为130 mm×6.5 mm×3 mm。

1.4.3　UL94测试:根据ASTM D3801标准,采用JL8333-3泡沫水平燃烧测定仪(南京炯雷仪器设备有限公司)测量样品的UL94等级,样品尺寸为130 mm×13 mm×3 mm。

1.4.4　锥形量热仪测试:根据ISO 5660-2002标准,采用VOUCH-681锥形量热仪(苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司)分析样品的燃烧性能,样品尺寸为100 mm×100 mm×3.5 mm。

1.4.5　扫描电镜分析:采用MIRA3 LMU电子显微镜(SEM,泰思肯贸易有限公司)获取样品的微观形貌。测试过程中使用导电胶带将样品黏结在样品底座上并进行喷金处理,其中所采用的加速电压为20 kV。使用X-Max20x射线探针(牛津仪器有限公司)分析样品的元素的分布情况。

1.4.6　热重分析:采用TGA/SD-TA851e热重分析仪(TG,瑞士梅特勒-托利多国际贸易有限公司)分析样品的热稳定性。测试过程中采用40 mL/min的氮气流量,10 ℃/min的升温速率,温度范围为30~700 ℃。

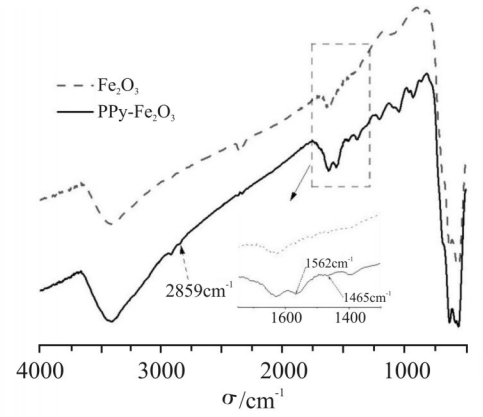


Fig. 2　FT-IR spectra of PPy-$Fe_2O_3$and Fe_2O_3

2　结果与讨论

2.1　PPy-Fe_2O_3的表征

Fig.2为PPy-Fe_2O_3与Fe_2O_3的FT-IR光谱图。PPy-Fe_2O_3与Fe_2O_3的吸收峰类似,说明经PPy包裹后的Fe_2O_3仍保留了原有官能团。与Fe_2O_3相比,PPy-Fe_2O_3在1465 cm^{-1},1562 cm^{-1}和2859 cm^{-1}处产生了3

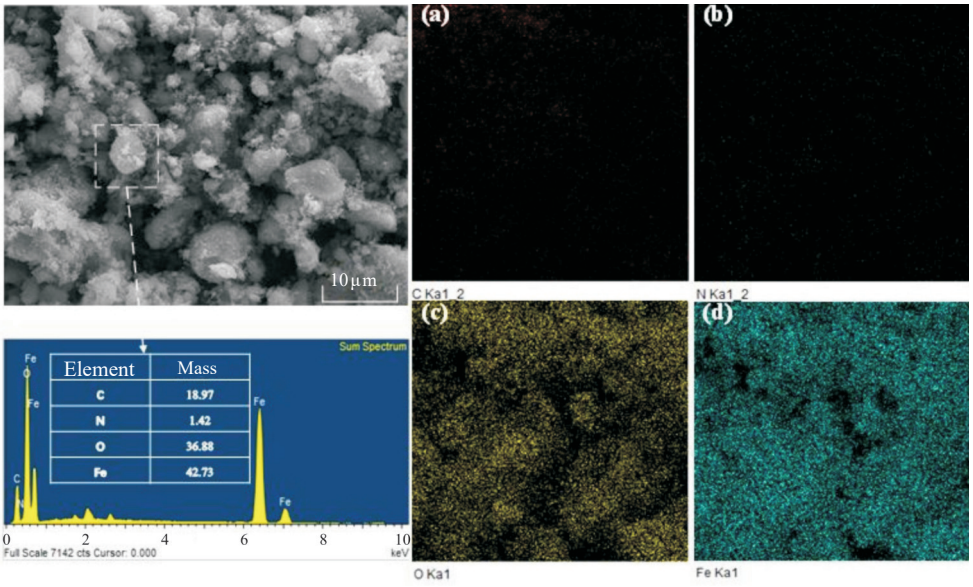


Fig. 3　SEM-EDS maps of PPy-Fe_2O_3:(a)carbon distribution; (b)nitrogen distribution; (c)oxygen distribution; (d)iron distribution

个新的特征峰。其中，1465 cm^{-1}处的特征峰与PPy的苯环振动有关[12]。1562 cm^{-1}处的特征峰是由PPy吡咯环中C—C和C=C键伸缩振动引起的[17]。2859 cm^{-1}处的特征峰则对应于PPy结构中的C—H键拉伸振动[18]。FT-IR结果初步证明PPy-Fe_2O_3成功合成。

SEM-EDS分析用于研究PPy-Fe_2O_3的微观形貌和元素组成，如Fig.3所示。相较于Fe_2O_3的光滑表面[19]，PPy-Fe_2O_3的表面不仅粗糙且呈现出核壳结构，而核壳结构主要由C，N，O及Fe元素组成，并得到EDS图的支持。这些结果进一步说明PPy如预期均匀地包裹在Fe_2O_3表面，与常培颖[20]的研究结果一致。

2.2 相容性分析

为探究PPy-Fe_2O_3在EP基体中的分散情况，对EP-3的断面结构进行了分析。如Fig.4所示，γ-Fe_2O_3颗粒在PPy的包覆下没有发生明显的团聚现象，同时均匀地嵌入EP基体之中。相比之下，纯Fe_2O_3颗粒在EP基质中会产生直径约100 μm的团聚体[10]。上述现象是由于PPy的微囊化改性，γ-Fe_2O_3表面的离子键被还原。同时，PPy上的N—H基团可以与EP的交联结构发生反应，使PPy-Fe_2O_3与EP基体的相容性增强。

2.3 热重分析

热重分析结果如Fig.5和Tab.2所示。相较于EP-1，EP-3的$T_{5\%}$与T_{max}出现了明显的上升，且EP-3的质量损失与PMLR均明显小于EP-1，表明PPy-Fe_2O_3增强了EP/DDP体系的热稳定性。此外，EP-3的残炭量为32.0%，较于EP-1提升了4.9%，意味着PPy-Fe_2O_3具有优异的促进成炭作用。综上所述，PPy-Fe_2O_3的加入有利于EP在热解过程中形成热稳定性更强的膨胀炭层以阻隔传热传质。

2.4 LOI和UL94分析

采用LOI和UL94测试了EP复合材料的阻燃性能，结果如Tab.3所示。纯EP的LOI值仅为26.5%，无法通过UL94测试。而添加10% DDP的EP-1达到了33.6%的LOI值且通过UL94 V-1级。值得注意的是，当使用PPy-Fe_2O_3取代等量DDP时，EP复合材料的阻燃性能进一步增强。其中，含0.2% PPy-Fe_2O_3的EP-3阻燃性能最好，LOI值为35.5%且轻松通过UL94 V-0级。但随着PPy-Fe_2O_3添加量增大，LOI值略微下降。这是因为PPy-Fe_2O_3添加量过高时，EP的

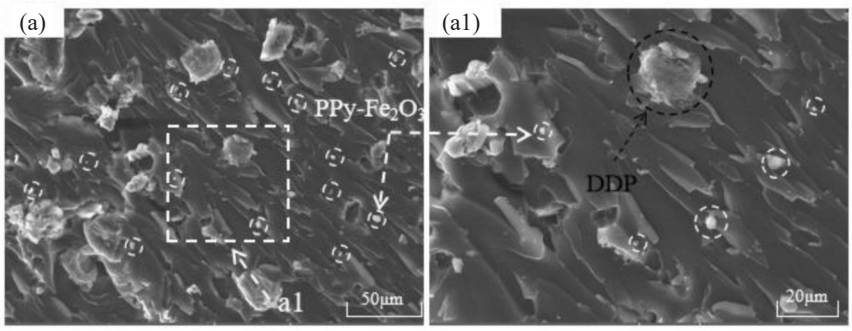


Fig. 4 SEM images of fracture morphology of EP-3

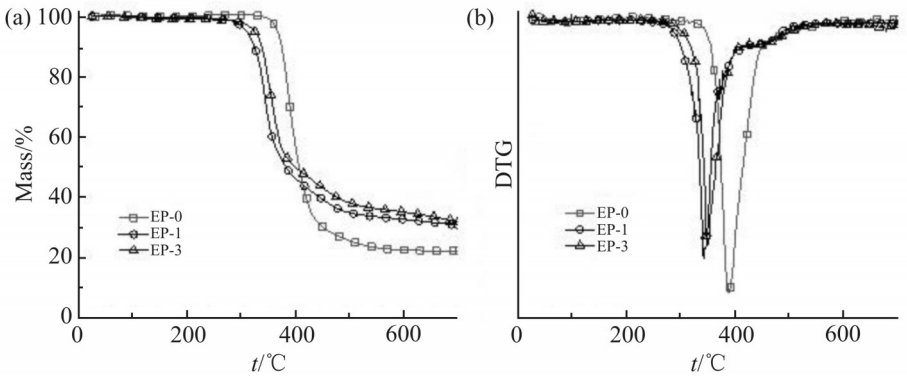


Fig. 5 (a) TG and (b) DTG curves of EP composites

Tab. 2 Thermal decomposition data of EP composites

Samples	$T_{5\%}$/°C	T_{max}/°C	PMLR/(%·min^{-1})	Residue/%
EP-0	367.0	387.2	14.7	21.9
EP-1	309.5	340.5	12.8	30.5
EP-3	324.4	347.4	12.2	32.0

$T_{5\%}$: initial decomposition temperature; T_{max}: the maximum decomposition rate temperature; PMLR: the maximum decomposition rate

Tab. 3 LOI values and UL-94 ratings of samples

Samples	LOI/%	UL-94		
		Rating	Dripping	Whether to ignite cotton
EP-0	26.6	NR	Yes	No
EP-1	33.6	V-1	No	No
EP-2	34.2	V-0	No	No
EP-3	35.5	V-0	No	No
EP-4	35.0	V-0	No	No
EP-5	34.6	V-0	No	No

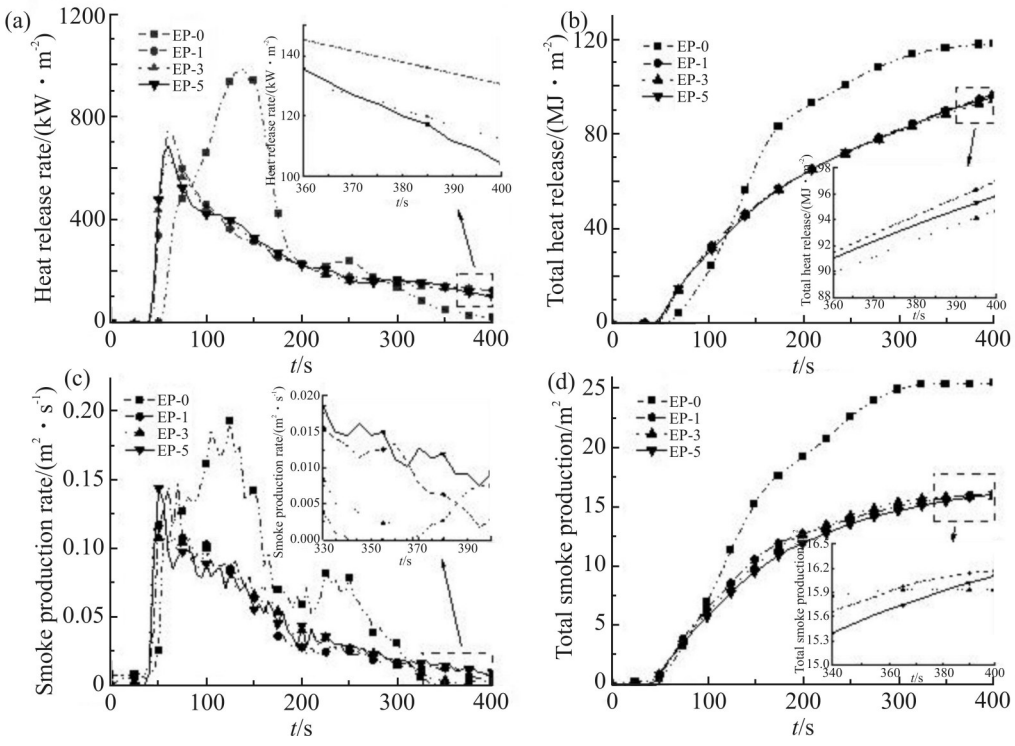


Fig. 6 (a) HRR, (b) THR, (c) SPR and (d) TSR curves of EP composites

成炭过程会被抑制，进而影响聚合物的阻燃性能[18]。

2.5 锥形量热分析

采用锥形量热仪测试分析了样品的放热和生烟情况，相关曲线如Fig.6所示，Tab.4记录了样品燃烧的关键参数。从Fig.6(a, b)可以看出，纯EP在点燃后迅速释放大量热量，其峰值热释放速率(PHRR)与总热释放(THR)分别达到了990.6 kW/m^{2}和118.3 MJ/m^2。随着DDP的加入，EP复合材料的PHRR与THR

Tab. 4 Typical combustion parameters of EP and composites

Samples	PHRR/(kW·m^{-2})	THR/(MJ·m^{-2})	PSPR/(m^2·s^{-1})	TSP/m^2	Residue/%
EP-0	990.6	118.3	0.192	25.5	12.1
EP-1	747.8	97.0	0.147	16.2	27.4
EP-3	655.9	94.7	0.130	15.9	28.9
EP-5	695.7	95.8	0.144	16.1	28.2

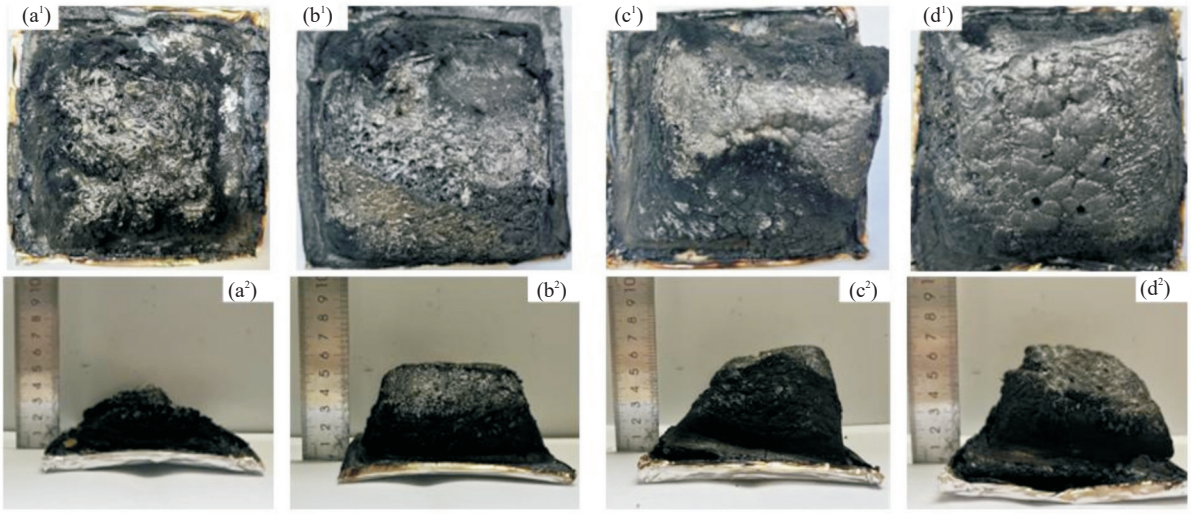


Fig. 7 Char layer morphology after cone calorimeter test: (a) EP-0; (b) EP-1; (c) EP-3; (d) EP-5

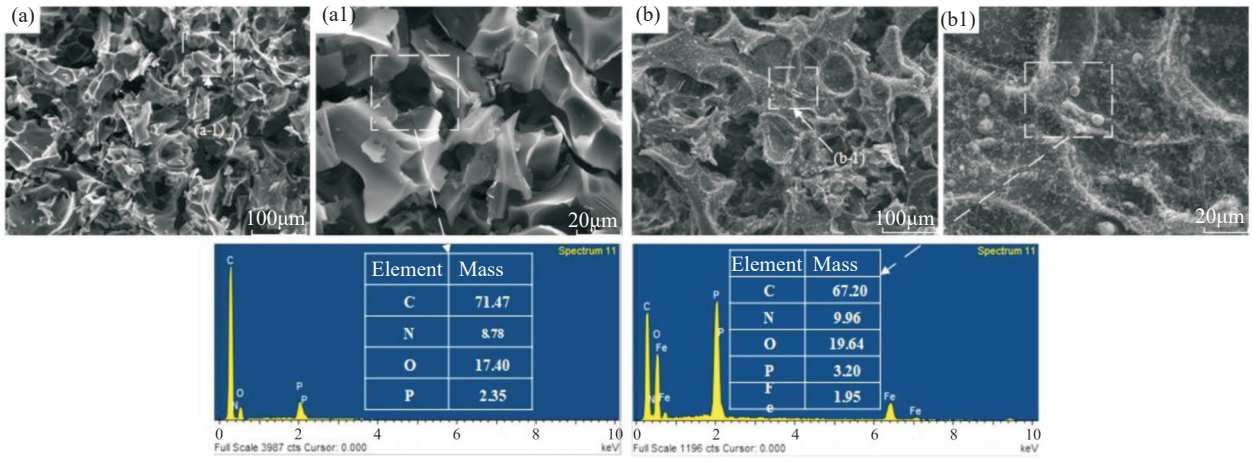


Fig. 8 SEM images and EDS maps of char residues after cone calorimeter test: (a) EP-1; (b) EP-3

降低。当用0.2% PPy-Fe_2O_3等量取代DDP时，样品EP-3的PHRR与THR达到最低，较EP-1分别降低了12.3%与2.4%，表明PPy-Fe_2O_3的加入可以提高EP/DDP体系的阻燃效率。

通过Fig.6(c, d)可以看出，纯EP的生烟速率(SPR)在点燃后迅速增大，其峰值达到了0.192 m^2/s。随着DDP的加入，EP复合材料的峰值生烟速率(PSPR)与总烟释放(TSP)降低。当用0.2% PPy-Fe_2O_3等量取代DDP时，样品EP-3的PSPR与TSP达到最低，较EP-1分别降低了11.0%与1.9%，表明PPy-Fe_2O_3的加入显著提高了EP/DDP体系的抑烟效率。

Fig.7为锥形量热仪测试后获得的炭层形貌。从

Fig.7(a)可以看出，纯EP的残炭高度仅为4 cm且结构破碎，意味着其阻燃和抑烟性能较差。仅添加了DDP的EP-1炭层高度为5.6 cm，而含PPy-Fe_2O_3的EP-3与EP-5的炭层高度均达到了6.6 cm。值得注意的是，添加0.2% PPy-Fe_2O_3的EP-3的炭层具有最优异的致密性。综上所述，适量PPy-Fe_2O_3的加入可以改善EP/DDP体系的成炭能力，这与TG测试结果一致。

EP复合材料残炭的SEM-EDS图如Fig.8所示。EP-1炭层表面有较多孔洞结构，不利于抑制热量的传递与气体的排放。相比之下，EP-3炭层表面更加致密，没有明显的孔洞，阻挡了传热传质。此外，与EP-1相比，EP-3具有更高的含磷量，表明EP-3的残炭中保留了更多耐热的富磷交联结构[21]。上述现象说明，PPy-Fe_2O_3有助于EP在燃烧过程中产生大量P—O—C，P—N—C等含磷、含氮基团，从而有效增强了残炭的阻隔效应和热稳定性并很好地抑制了有害气体的逸出[15]。总的来说，热重分析和锥形量热分析进一步证明PPy-Fe_2O_3的加入有助于EP膨胀阻燃体系在燃烧过程中形成热稳定性更强、结构更加致密、残炭量更高的膨胀炭层以阻隔传热传质。

3　结论

为同时增强膨胀阻燃EP体系的阻燃抑烟性能和热稳定性，以PPy和γ-Fe_2O_3为原料制成PPy-Fe_2O_3并应用于EP/DDP体系。结果表明，使用PPy进行微胶囊改性可以显著提升Fe_2O_3与EP基质的相容性，并与DDP表现出惊人的协同阻燃效率。与10% DDP的EP复合材料相比，用0.2% PPy-Fe_2O_3代替等量DDP的EP复合材料可成功通过UL94 V-0级，并达到35.5%的LOI值，且峰值热释放速率(PHRR)与峰值生烟速率(PSPR)分别降低12.3%%与11.0%。PPy-Fe_2O_3的加入有利于EP在热解过程中形成热稳定性更强的膨胀炭层以阻隔传热传质，其中含9.8% DDP和0.2% PPy-Fe_2O_3的EP复合材料的残炭量达到了32.0%。PPy-Fe_2O_3的加入有助于EP在燃烧过程中产生更多的富磷交联结构并保留于残炭中以阻隔热量的传递和烟气的逸出。综上，本研究所制备的PPy-Fe_2O_3在构建兼具优异阻燃抑烟性能和热稳定性的膨胀型阻燃EP方面具有很大的应用潜力。

参考文献：

[1] 张凯, 黄渝鸿, 郝晓东, 等. 环氧树脂改性技术研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004(1): 12-14.
Zhang K, Huang Y H, He X D, *et al*. Research progress in modification techniques of epoxy resin[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2004(1): 12-14.

[2] 徐志胜, 贾宏煜, 颜龙, 等. 三氧化钼与有机蒙脱土复配体系在膨胀阻燃环氧树脂中的应用[J]. 安全与环境学报, 2019, 19(3): 847-853.
Xu Z S, Jia H Y, Yan L, *et al.* Combined application effects of MoO_3 and OMMT on the flammability of the intumescent flame-retarded epoxy resins[J]. Journal of Safety and Environment, 2019,19(3): 847-853.

[3] Qiu S, 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: 839-848.

[4] 徐志胜, 谢晓江, 颜龙. 纳米粒子几何结构对膨胀型防火涂料阻燃和抑烟性能的影响[J]. 电镀与涂饰,2020, 39(10): 648-654.
Xu Z S, Xie X J, Yan L. Effect of nanoparticle geometry on flame retardancy and smoke suppression properties of intumescent fire-retardant coating[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(10): 648-654.

[5] Wang F, Liao J, Yan L, *et al*. Fabrication of diaminodiphenylmethane modified ammonium polyphosphate to remarkably reduce the fire hazard of epoxy resins[J]. Polymers, 2021, 13: 3221.

[6] Song Q, Wu H, Liu H, *et al.* Synergistic flame-retardant effects of ammonium polyphosphate and AC- Fe_2O_3 in epoxy resin[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138: 1259-1267.

[7] 陈红光, 颜龙, 徐志胜, 等. 纳米α－Fe_2O_3协同膨胀阻燃EP材料的阻燃和抑烟性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(12): 12-18.
Chen H G, Yan L, Xu Z S, *et al.* Flame retardant and smoke suppression of α－Fe_2O_3 nanoparticles in epoxy intumescent fire

retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(12): 12-18.

[8] Zhao W, Liu J P. Synergistic effect of nano Fe_2O_3 on intumescent flame retardant polypropylene systems[J]. Advanced Materials Research, 2013, 669: 233-238.

[9] Cong J, Yang G, Zhao L, *et al*. The Synergistic smoke suppression effect of ferric oxide on flame retardant wood- polyurethane composites[J]. Wood Research, 2018, 63: 305-320.

[10] Pour Z S, Ghaemy M. Fabrication and characterization of superparamagnetic nanocomposites based on epoxy resin and surface- modified γ- Fe_2O_3 by epoxide functionalization[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 4191-4201.

[11] 王云芳, 郭增昌, 王汝敏. 纳米二氧化硅的表面改性研究[J]. 化学研究与应用, 2007(4): 382-385.

Wang Y F, Guo Z C, Wang R M. Study on nano-silica colloidal particles surface modification[J]. Chemical Research and Application, 2007(4): 382-385.

[12] Wang F, Liao J, Yan L, *et al.* Facile construction of polypyrrole microencapsulated melamine-coated ammonium polyphosphate to simultaneously reduce flammability and smoke release of epoxy resin[J]. Polymers, 2022, 14:2375.

[13] Sun T, Wang Y, Yang Y, *et al.* A novel Fe_2O_3@ APFS/epoxy composite with enhanced mechanical and thermal properties[J]. Composites Science and Technology, 2020, 193: 108146.

[14] 刘筱. 含纳米氧化铁超疏水涂层的制备及性能研究[D]. 西安:西安工程大学,2020.

Liu X. Preparation and properties of nano iron oxide superhydrophobic coating[D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2020.

[15] Yi L, Long M, Yan L, *et al.* A facile strategy to construct multifunctional microencapsulated urea ammonium polyphosphate for epoxy resins towards satisfied fire safety, thermal stability and compatibility[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140: e53675.

[16] Wang J, Zhang D, Zhang Y, *et al*. Construction of multifunctional boron nitride nanosheet towards reducing toxic volatiles (CO and HCN) generation and fire hazard of thermoplastic polyurethane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 362: 482-494.

[17] Attia N F. Organic nanoparticles as promising flame retardant materials for thermoplastic polymers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 127: 2273-2282.

[18] Wang F, Liu H, Yan L. Fabrication of polypyrrole- decorated tungsten tailing particles for reinforcing flame retardancy and ageing resistance of intumescent fire- resistant coatings[J]. Polymers, 2022, 14: 1540.

[19] Umamaheswari G T, Surumbarkuzhali N, Kulathuraan K, *et al.* Influence of the cerium- doped Fe_2O_3 on structural and morphological properties for enhanced photocatalytic performance[J]. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB), 2022, 17: 1135-1149.

[20] 常培颖. 聚吡咯修饰酵母相变微胶囊及电磁防护相变石膏板的制备和性能研究[D]. 南京: 东南大学,2022.

Chang P Y. Preparation and performance research of polypyrrole-modified yeast phase- change microcapsules and phase- change gypsum board for electromagnetic protection[D]. Nanjing: Southeast University, 2022.

[21] Yan L, Xu Z, Wang X. Synergistic effects of organically modified montmorillonite on the flame- retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire- retardant coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122: 107-118.

Synthesis of Polypyrrole Microcapsules Encapsulating γ-Fe_2O_3 and Its Application in Intumescent Flame-Retardant Systems

Zerui Zhang, Miaotian Long, Long Yan, Zhisheng Xu

(*Institute of Disaster Prevention Science and Technology, Central South University, Changsha 410075, China*)

ABSTRACT: Intumescent flame-retardant epoxy resin (EP) composites were prepared by incorporating PPy-Fe_2O_3, derived from microencapsulated polypyrrole (PPy) coated with γ-Fe_2O_3, as co-enhancer and diamino diphenyl methane modified ammonium polyphosphate (DDP) as flame retardant. The effects of PPy-Fe_2O_3 on the flame retardancy, thermal stability, and carbon formation of the EP/DDP system were investigated through limiting oxygen index test (LOI), UL94, thermogravimetric analysis, cone calorimeter, and scanning electron microscope. Results demonstrate adding PPy-Fe_2O_3 improves the flame retardancy, smoke suppression, and thermal stability of the EP/DDP system. The combination of PPy-Fe_2O_3 with DDP forms a denser and more stable char layer structure, resulting in reduced heat release and smoke production. The incorporation of 0.2% PPy-Fe_2O_3 and 9.8% DDP in the EP composite leads to a 12.3% reduction in peak heat release rate (PHRR) and 11.0% reduction in peak smoke production rate (PSPR). Moreover, these composites achieve UL94 V-0 rating and LOI of 35.5%. TG analysis validates that the adding PPy-Fe_2O_3 significantly improves the thermal stability and char formation characteristics of the EP/DDP system. At 700 ℃, the EP composite containing 0.2% PPy-Fe_2O_3 exhibits a residual char content of 32.0%.

Keywords: γ-Fe_2O_3; polypyrrole; epoxy resin; flame-retardant properties; microencapsulation