

三嗪类阻燃剂的热性能及成炭机理探索^{*}

郝冬梅 李 旭 林倬仕 陈 涛 尹 亮 陈崇伟 刘彦明

(上海化工研究院新技术室, 上海 200062)

摘要 合成了一种新型三嗪类成炭剂(CA), 并利用质量分数为 6.7% 的 CA、80.3% 的聚磷酸铵(APP) 和 13% 的三聚氰胺(MA) 复配而成的膨胀型阻燃剂(IFR) 对聚丙烯(PP) 进行阻燃。用热重分析仪研究了 IFR 及其阻燃 PP 体系的热性能, 并对其阻燃成炭机理进行了探索。结果表明, IFR 使 PP 的热降解行为发生了变化, PP/IFR 600℃ 时在氮气中的质量保持率达到 18.05%, 在空气中达到 13.43%。IFR、PP/IFR 的实际质量保持率比理论值高, 各组分间存在着协同阻燃作用。PP/IFR 在燃烧时可形成较好的膨胀炭层。

关键词 三嗪类阻燃剂 阻燃 成炭机理

热重(TG) 分析^[1] 常用于研究材料的热降解行为, 广泛应用于材料的可燃性与阻燃评价。TG 分析也常被用来研究膨胀型阻燃剂(IFR)^[2-6] 的降解难易程度、各组分间降解温度匹配及协同作用。由于 IFR 在燃烧时要经历一个热降解、成炭、发泡的过程, 各组分的降解温度匹配程度对其阻燃效果具有重要的影响, 因此 TG 分析对于预测膨胀型阻燃材料的可燃性、燃烧过程中的热稳定性、IFR 的分子设计和研究阻燃机理具有一定的指导意义。

最近, 三嗪及其衍生物由于其富氮性和具有三重氮结构而引起了学者们的关注^[6-7]。由于氮和磷的协同效应, 三嗪类化合物与聚磷酸铵(APP) 复配的 IFR 体系具有良好的成炭效应。

笔者合成了一种包含二羟乙基胺、三嗪环和乙基二胺基团的三嗪类成炭剂(CA), 并与 APP、三聚氰胺(MA) 复配成 IFR 对聚丙烯(PP) 进行阻燃, 并用 TG 分析仪研究 PP/IFR 的热性能, 分析了其阻燃机理及各阻燃组分间的协同效应。利用扫描电子显微镜(SEM) 研究了 PP/IFR 的残炭结构。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T300, 熔体流动速率(MFR) 为 3.0 g/(10 min), 中国石化上海石油化工股份有限公司;

APP: II 型产品, 聚合度为 1000 以上, 浙江龙游化工厂;

MA: 工业级, 河南金大地化工有限公司;

三聚氰胺: 工业级, 河北吴桥工贸合营化工厂;

乙二醇胺、乙二胺: 分析纯, 上海凌峰化工试剂有限公司;

丙酮: 分析纯, 上海试剂一厂;

NaOH: 分析纯, 上海新量化工试剂有限公司。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: TSE-20 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: 760K 型, 宁波市金星塑料机械有限公司;

TG 分析仪: TG 209 F3 型, 德国 Netzsch 公司;

SEM: S-2150 型, 日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

(1) CA 的合成^[8]

在装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的反应釜中加入三聚氰胺和丙酮, 充分搅拌, 缓慢滴加乙二醇胺和 NaOH 的水溶液, 在一定温度下反应一定时间, 开始滴加乙二胺和 NaOH 的水溶液, 反应回流、过滤、水洗和干燥, 得到白色粉末状的 CA。

(2) PP/IFR 试样的制备

将质量分数 6.7% 的 CA、80.3% 的 APP、13% 的 MA 复配得到 IFR, 然后利用双螺杆挤出机对 PP/IFR (IFR 质量分数为 30%) 进行混炼、造粒, 利用注塑机制备试样。

1.4 性能测试

TG 分析测试条件: 温度范围为室温 ~ 900℃, 升温速率为 20℃/min, 气体流速为 20 mL/min, 气氛分别为氮气和空气。

SEM 分析: 将 PP/IFR 的残炭在真空镀膜仪上镀金, 利用 SEM 观察残炭结构。

2 结果与讨论

2.1 PP/IFR 的 TG 分析

图 1 为纯 PP 及 PP/IFR 在氮气和空气气氛下的 TG 曲线, 图 2 为 PP 及 PP/IFR 在氮气和空气中

^{*} 上海市科研基金资助项目(09521101800)

收稿日期: 2010-09-20

的微分热失重 (DTG) 曲线,表 1 列出不同温度下 PP 和 PP/IFR 在氮气及空气中的质量保持率。

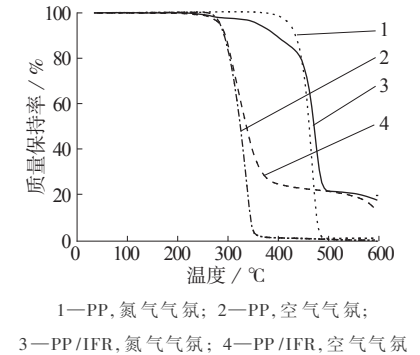


图 1 PP 和 PP/IFR 在氮气和空气中的 TG 曲线

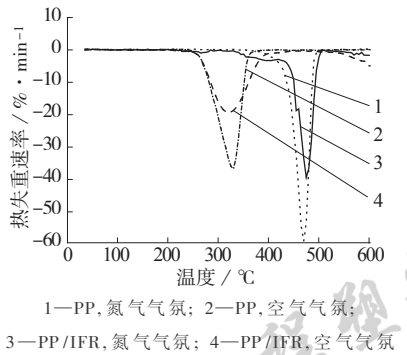


图 2 PP 和 PP/IFR 在氮气和空气中的 DTG 曲线

表 1 不同温度下 PP 和 PP/IFR 的质量保持率 %

材料	气氛	100℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
纯 PP	氮气	100	100	100	98.95	1.18	0
PP/IFR	氮气	100	100	97.74	89.84	22.06	18.05
纯 PP	空气	100	100	85.82	1.46	0.80	0
PP/IFR	空气	99.95	99.81	87.90	25.55	21.92	13.43

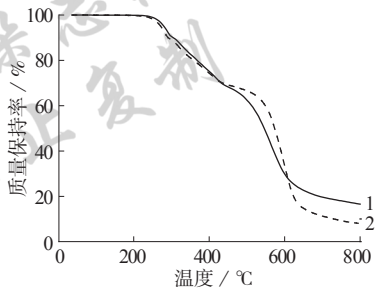
从图 1、图 2 及表 1 可以看出,在氮气或空气气氛下,添加 IFR 后,PP 的起始降解温度与纯 PP 的相比均有所降低,这有利于膨胀炭层的形成。在高温区(D 450℃),氮气气氛中 PP/IFR 的质量保持率一直大于纯 PP 的质量保持率;空气气氛中,当温度大于 320℃时,PP/IFR 的质量保持率也一直大于纯 PP 的质量保持率。从图 1、图 2 可以看出,加入 IFR 后,PP 出现了多重峰,PP/IFR 的热失重峰比纯 PP 的出现得早,这可能是由于 IFR 提前降解成炭所致。但是最大热失重峰却比纯 PP 的小得多,且有所延后,这说明 IFR 早期降解所形成的炭层起到了延缓内部 PP 基体进一步热降解的作用。在 PP 热降解速率最快的温度区间,PP/IFR 的质量保持率始终高于纯 PP 的质量保持率,而且 PP 在不到 500℃时就基本降解完毕,而 PP/IFR 500℃时在空气中和氮气中的质量保持率分别约为 21.92% 和 22.06%,

600℃时仍分别有 13.43% 和 18.05% 的质量保持率。说明 PP/IFR 在高温区的热稳定性比 PP 的高,IFR 对 PP 材料具有很好的促进成炭能力和阻燃效果。

由图 1、图 2 还可看出,在空气中,PP/IFR 的起始热失重比在氮气中出现得更早,这表明空气中的氧气促进了 PP/IFR 的热氧化降解。而在 500℃以后,空气气氛下的质量保持率与氮气气氛中的质量保持率相差不大。这也充分说明氧参与了体系的成炭反应,虽然加快了早期的热氧化降解,但同时也促进了膨胀炭层更快地形成,从而更早地对 PP 起到隔热、隔氧的保护作用。

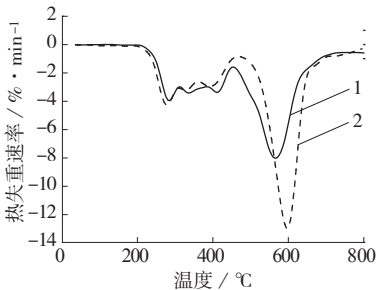
2.2 IFR 的 TG 分析

图 3 和图 4 分别为 IFR 在氮气和空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。



1—氮气气氛; 2—空气气氛

图 3 IFR 在氮气和空气中的 TG 曲线



1—氮气气氛; 2—空气气氛

图 4 IFR 在氮气和空气中的 DTG 曲线

从图 3、图 4 可以看出,IFR 在空气和氮气中的热失重行为都呈多重峰,但还是有所区别的: IFR 在空气气氛中比在氮气气氛中降解得更早,这可能由于空气中的氧气促进了 IFR 的降解;但随着温度的升高(425 ~ 600℃),空气中的 IFR 比氮气中的降解峰出现的晚,而质量保持率也比氮气中要高,此阶段正好是 CA 开始降解的温度,说明氧的参与促进了 IFR 的成炭;而在更高的温度(>600℃)时,氮气中 IFR 的失重速率较慢,趋于平缓,而空气中的 IFR 则继续失重。上述分析表明,在 IFR 失重最快的温度

区间, IFR 在空气中的降解峰较之在氮气中有所延后, 质量保持率比在氮气中的大得多。说明了虽然氧的参与使降解温度有所提前, 但也参与了成炭, 从而更早地保护 PP 基体。

2.3 PP/IFR 中各组分的协同效应

(1) IFR 中各组分的协同效应

图 5 为 APP、MA、CA 及其复配的 IFR 在氮气中的 TG 曲线。图 6 为 IFR 在氮气气氛中的实际质量保持率与理论计算值的对比, 其中理论计算值曲线是在假定 IFR 各组分间未发生化学反应的条件下, 根据各自的 TG 分析结果及其质量分数计算而得的, 其计算公式为:

IFR 的理论计算质量保持率 = APP 的质量保持率 $\times 80.3\%$ + MA 的质量保持率 $\times 13\%$ + CA 的质量保持率 $\times 6.7\%$

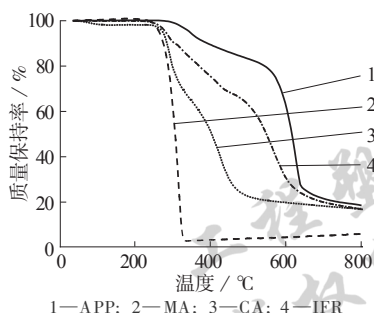


图 5 APP、MA、CA 和 IFR 在氮气中的 TG 曲线

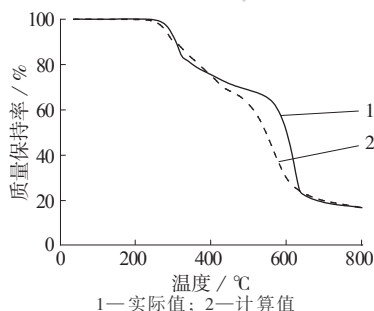


图 6 氮气气氛下 IFR 计算值与实际值的对比

由图 5 可知, 与 APP 相比, CA 降解得较早, 也有两个降解峰。整个降解过程可分为两个阶段。第二个阶段为 $350 \sim 500^\circ\text{C}$, 这也是 CA 失重率最大的一个温度区间, 对 PP/IFR 的最终成炭具有重要的意义。 425°C 左右 CA 出现最大降解峰, 在此温度之前, 基体 PP 已经熔融, 并开始发生降解; APP 发生降解生成酸源——多聚磷酸盐和焦磷酸, 起到脱水、酯化、交联及成炭的作用; 而 MA 降解生成大量的 NH_3 及不燃气体, 起到膨胀发泡的作用; 而 CA 降解生成含氮的不燃性气体产物和稳定的残炭物, 生成

致密、多孔的膨胀炭层, 从而有效地保护内部 PP 基体不再降解, 起到阻燃作用。从以上分析可知, IFR 的酸源、碳源和气源三者降解温度的匹配程度及相互作用, 是能否形成良好膨胀炭层的关键。

从图 6 可以看出, $370 \sim 630^\circ\text{C}$ 是热降解速度最快的区间, IFR 的实际质量保持率均高于计算值。这说明了 IFR 中的 APP、MA 和 CA 三组分在热降解过程中发生化学反应, 产生协同作用, 促进成炭, 使成炭率大大提高。在更高的温度 ($> 630^\circ\text{C}$) 时, 残炭物继续进一步降解, 此时的计算值与实际值基本相同。

(2) PP/IFR 中各组分的协同效应

图 7 为 PP/IFR 体系在氮气气氛中的实际质量保持率与理论计算值曲线的对比, 其中计算值曲线是在假定 IFR 各组分及 PP 之间未发生化学反应的条件下, 根据各自的 TG 分析结果及其质量分数计算而得到的 (PP/IFR 的理论计算质量保持率 = PP 的质量保持率 $\times 70\%$ + IFR 的质量保持率 $\times 30\%$)。

从图 7 可以看出, $300 \sim 420^\circ\text{C}$ 时, PP/IFR 的实际质量保持率与计算值相差不大。但 PP 降解速率最快的温度段 ($420 \sim 500^\circ\text{C}$), PP/IFR 的实际质量保持率均高于计算值。对阻燃过程来说, 真正起作用的是在材料降解速率最快的温度段抑制其热降解, 降低可燃性挥发物的产生。在高于 500°C 时, 实际值仍比计算值高许多, 这说明 PP/IFR 体系中各组分间发生了反应, PP 与 IFR 产生协同作用, 使得 PP 参与了体系的成炭。反应的起始温度为 300°C 左右, 表明体系的热稳定性提高。

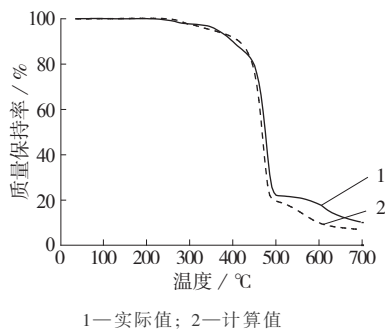
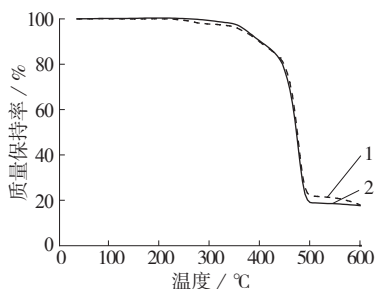


图 7 氮气气氛下 PP/IFR 体系质量保持率计算值与实际值的对比

2.4 CA 对 PP/APP/MA 热性能的影响

图 8 示出 CA 对 PP/APP/MA 热性能的影响。由图 8 可知, 在 IFR 总量及其组分 APP 与 MA 的比例相同的前提下, IFR 中仅仅加入 6.7% 的 CA (质量分数为整个阻燃 PP 体系的 2%) 时, 阻燃 PP 体系的热性能有很大改善。在大约 430°C 后, 也就是 CA

开始大量降解时,阻燃 PP 的质量保持率始终都比未加入 CA 时的大,这说明了 CA 的加入有效地促进了阻燃 PP 体系的成炭。研究发现,CA 的加入使阻燃体系的阻燃性能也得到很大的提高,阻燃体系的氧指数从 APP/MA 阻燃体系的 27% 提高到 35.5%,并且阻燃等级达到 UL 94 V-0 级。

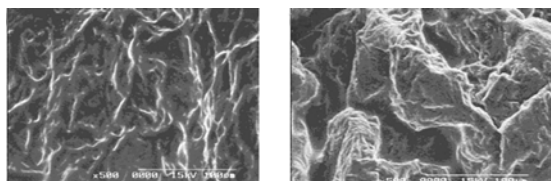


1—PP/IFR; 2—PP/APP/MA

图8 氮气气氛下 CA 对 PP/APP/MA 热性能的影响

2.5 PP/IFR 的 SEM 分析

膨胀型阻燃 PP 在燃烧或热降解过程中,能否生成有效的膨胀、均匀、致密的隔热炭层,是影响材料最终阻燃效果的关键。我们知道,膨胀是由降解产生的气体迁移造成的,如果脱水后膨胀成炭发生得太早,形成的炭层不致密,隔热性很差;如果发泡膨胀太晚,聚合物熔体交联,炭层则会变硬,形成的炭层不够厚,这样都不能很好地起到阻隔作用。图 9 示出 CA 对 PP 体系残炭结构的影响。从图 9 可以看出,PP/IFR 可以形成非常致密的膨胀炭层;而没



(a) (b)

a—PP/IFR; b—PP/APP/MA

图9 不同阻燃 PP 体系残炭结构的 SEM 照片 (×500)

有加 CA、仅利用 APP/MA 阻燃 PP 体系的炭层致密性要差些,气泡孔径偏大,隔热、隔质较差,其阻燃性能也较差。

3 结论

(1) CA 复配 IFR 的加入,使 PP 的热降解行为发生了变化。在空气气氛或氮气气氛中,阻燃 PP 体系的热降解温度均不同程度地降低,最终的质量保持率都远远大于纯 PP。

(2) IFR 和 PP/IFR 的实际质量保持率都比计算值高,表明各组元之间存在着协同阻燃作用。

(3) CA 对阻燃 PP 体系也有促进成炭的作用,CA 的加入使阻燃 PP 体系燃烧后的炭层更致密,能起到更好的隔热、隔质效果。

参考文献

- [1] Camino G, Martinasso G, Costa L. Thermal degradation of pentaerythritol diphosphate model compound for fire retardant intumescent system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1990, 27: 285 - 296.
- [2] 欧育湘,陈宇,王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 32 - 40.
- [3] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 59 - 86.
- [4] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 科学出版社, 2005.
- [5] Liu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27: 1 661 - 1 712.
- [6] Hu Xiaoping, Li Wei, Wang Yuzhong. Synthesis and characterization of a novel nitrogen-containing flame retardant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94(4): 1 556 - 1 561.
- [7] Li Bin, Xu Miaojun. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1 380 - 1 386.
- [8] 李旭,吴向阳,徐静安,等. 三类成炭剂的合成及对聚丙烯的阻燃[J]. *现代塑料加工应用*, 2009, 21(2): 49 - 52.

REACHER ON THERMAL BEHAVIOUR AND CHARRING MECHANISM OF TRIAZINE FLAME RETARANT

Hao Dongmei, Li Xu, Lin Zhuoshi, Chen Tao, Yin Liang, Chen Chongwei, Liu Yanming

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry Research & Development Department, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT A new triazine charring agent(CA) was synthesized. The intumescent flame retardant(IFR) consisting of 6.7% CA, 80.3% APP and 13% MA was used for the preparation of expansion flame retardant polypropylene(PP). Thermal degradation behaviors of IFR and PP/IFR systems were studied by TGA. The results of TGA proved that the thermal degradation behaviors of PP/IFR system were changed due to the addition of IFR. The char residue of PP/IFR system was 13.43% and 18.05% at 600°C in air and N₂ respectively. Because of the synergism, char residue of IFR and PP/IFR system was higher than the theoretical value. SEM photographs proved that an effective foam char layer could form while burning for PP/IFR.

KEYWORDS triazine flame retardant, flame retardancy, charring mechanism