

含磷阻燃共聚酯的热降解动力学及耐热性能研究

黄年华 张 强 李治华

(武汉科技学院纺织与材料学院高分子科学与工程系, 武汉 430073)

摘要 采用不同的升温速率, 用 Kissinger 法研究了聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和侧基含磷共聚酯 (FR-PET) 在氮气气氛中的热降解动力学; 采用时-温等效原理对其耐热性能进行了深入研究, 确定了动力学参数与材料寿命方程之间的关系, 为直接估算材料的使用寿命提供了捷径。结果表明, 阻燃剂的引入降低了 PET 整个热降解过程的平均活化能、指前因子及反应级数, 并使 PET 的不同失重率所对应的时间延长, 即 FR-PET 的耐热性能有所提高; 在同一温度下, 360℃ 以前 FR-PET 失重一半的时间要短于纯 PET, 在 360℃ 以后则长于纯 PET, 说明在高温下相对于纯 PET 要难于点燃。利用 Kissinger 法确定的寿命与动力学关系式可较准确地预测材料的寿命。

关键词 含磷共聚酯 热降解动力学 耐热性 寿命方程

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 以其多种优良的性能而已被广泛应用于电子、电器、汽车和机械等工业^[1]。但它存在可燃的缺陷, 随着消防法规的日趋完善, 其应用领域受到了一定的限制, 因此 PET 的阻燃化研究已成为当前 PET 改性中一个非常活跃的领域。含磷阻燃 PET 在燃烧过程中具有低毒、低烟的特点, 符合当今环保的时代潮流, 因而成为国内外阻燃 PET 研发者关注的热点之一^[2-5]。热降解动力学 (活化能、指前因子和最概然机理函数) 研究不仅对了解阻燃材料热降解行为及其阻燃机理具有重要的意义, 而且还可为新型材料的加工成型、耐热性能及材料寿命的预测提供科学依据。目前, 国内外对含磷共混型阻燃 PET 和主链含磷共聚酯的热降解动力学研究较多, 但对侧基含磷共聚酯 (FR-PET) 的热降解动力学研究较少, 尤其对 FR-PET 的耐热性能及寿命的研究更是鲜见报道。笔者采用不同的升温速率, 用 Kissinger 法研究了 FR-PET 在氮气气氛中热降解动力学参数, 并且对其耐热性能和寿命方程进行了深入探讨。采用时-温等效原理将材料的寿命方程及其动力学参数联系起来, 确定了它们之间的关系, 为预测材料寿命提供了捷径。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: 特性粘度为 0.6 dL/g, 中国石化仪征化纤股份有限公司;

FR-PET: 特性粘度为 0.72 dL/g, 磷含量为 0.65% (采用氧瓶燃烧法测定), 其结构式见图 1, 自制。

1.2 实验仪器

热重 (TG) 分析仪: TG 209F1 型, 德国 Netzsch

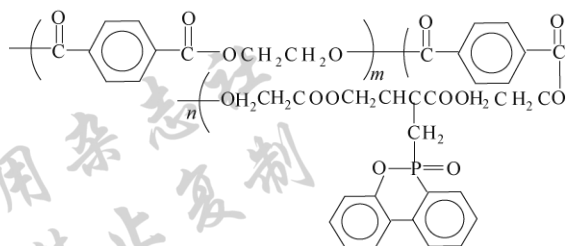


图 1 含磷阻燃共聚酯 (FR-PET) 的结构式

公司。

1.3 TG 分析

将纯 PET 和 FR-PET 样品切片剪碎、烘干, 采用 TG 分析仪进行测试, 条件为 Al₂O₃ 坩锅, 样品量约 5 mg, 升温速率分别为 5、10、20、40℃/min, 升温范围从室温 ~650℃, 高纯氮气保护, 气体流速 20 mL/min。

1.4 动力学研究方法

研究热降解动力学的方法一般分为单加热速率法和多加热速率法^[6], 而采用较多的是多加热速率法, 它包括 Kissinger 法^[7]、Flynn-Wall-Ozawa 法^[8]等, 且各有优缺点。其中 Kissinger 法是最大热失重速率法, 它避开了转化率函数的选择而直接求出活化能, 不仅得到的结果较可靠, 而且计算简便, 同时能够求得指前因子。本研究采用此法对材料的热降解动力学进行研究。Kissinger 法^[7]的基本方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp(-E/RT) (1 - \alpha)^n \quad (1)$$

式中: α ——分解率;

T ——绝对温度;

A ——指前因子;

β ——升温速率;

E ——表观活化能;
 R ——普适气体常数;
 n ——反应级数。

因为在 $T_{\max}$ 处有 $\frac{d}{dt} \frac{d\alpha}{dt} = 0$ (t 为时间), 将 (1) 式代入, 展开整理后得到:

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{An}{\beta} (1 - \alpha_{\max})^{n-1} \exp - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (2)$$

一般将 $n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}$ 近似为 1 处理, 便可得到 Kissinger 经验方程: $\ln(\beta/T_{\max}^2) = -ER/T_{\max} + \ln(AR/E)$, 用 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 对 $1000/T_{\max}$ 作图可以得到一条直线, 从直线斜率和截距求出活化能及指前因子, 此时的活化能所反映的是整个降解阶段的平均活化能。活化能是表示反应初始态和活化态之间的势垒, 表征反应进行难易的一个量度。其中, $T_{\max}$ 为最大热失重速率下的绝对温度, $\alpha_{\max}$ 为最大热失重速率下的分解率。

另外, 根据 Kissinger 经验方程可以求出热降解反应的反应级数, n 与呈现最大热失重速率时分解率 $\alpha_{\max}$ 之间的关系式为^[9]:

$$1 - \alpha_{\max} = 1.062n^{1/(1-n)} \quad (3)$$

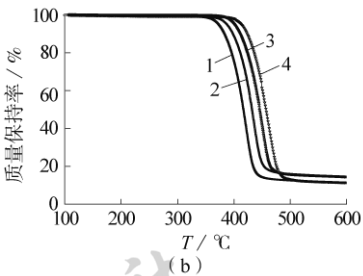
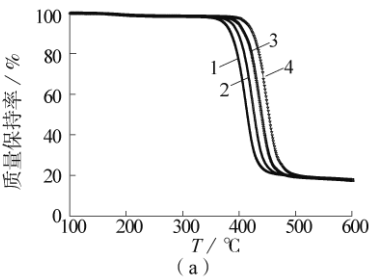
在 (3) 式中, 根据最大反应速率下的 $\alpha_{\max}$ 就可求得反应级数 n 。

2 结果与讨论

2.1 纯 PET 和 FR-PET 的热降解动力学研究

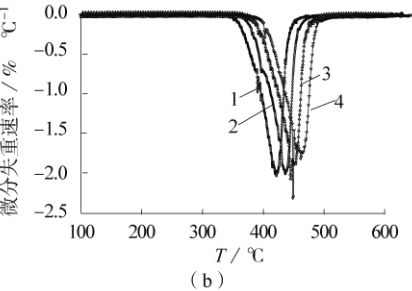
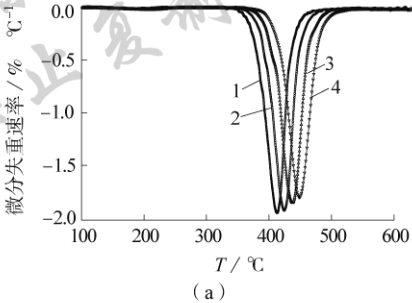
纯 PET 和 FR-PET 在不同升温速率 (5、10、20、40 °C/min) 下的 TG 和 DTG 曲线见图 2、图 3。根据图 3 中最大热失重速率下的温度值, 采用 Kissinger 法 $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 对 $1/T_{\max}$ 作图, 可以得到一条直线 (见图 4), 从直线斜率和截距可求出活化能 E 、指前因子 A 及其相关系数 (见表 1)。由表 1 可以看出, 在整个降解过程中, FR-PET 的活化能和指前因子均小于纯 PET, 这是因为 FR-PET 的含磷单元位于大分子链的侧基, P—O、P—C 键的热稳定性较差^[10], 在热的作用下, 很容易从主链上断裂, 然后其大分子主链发生无规断裂, 这在一定程度上降低了 FR-PET 整个热降解过程的平均活化能。尤其值得注意的是, 纯 PET 和 FR-PET 体系的相关系数 R 都很高, 表明此实验的相对误差较小, 所得的数据与结果是很可靠的。

根据 Kissinger 的方程所求得的 PET 和 FR-PET 的反应级数有较大的区别 (见表 1), 纯 PET 的反应级数与其它文献报道吻合得较好^[11], 这也说明了采



1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—20 °C/min; 4—40 °C/min
a—PET; b—FR-PET

图 2 纯 PET 和 FR-PET 在不同升温速率下的 TG 曲线



1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—20 °C/min; 4—40 °C/min
a—PET; b—FR-PET

图 3 纯 PET 和 FR-PET 在不同升温速率下的 DTG 曲线

用此方法所求得反应级数是有效的。

表 1 用 Kissinger 法求得纯 PET 和 FR-PET 的活化能、指前因子、反应级数和相关系数

样品	活化能 E / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	指前因子 $\ln A$	相关系数 R	反应级数 n
纯 PET	224	38.0	0.9997	1.50
FR-PET	213	35.5	0.9887	1.05

2.2 耐热性能研究

研究材料的耐热性能可以为材料的加工条件和使用条件提供科学依据。耐热性如何通常是根据材

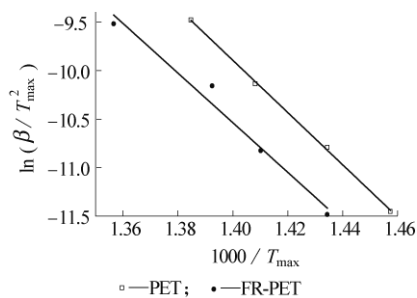


图 4 纯 PET 和 FR-PET 在不同的升温速率下的 Kissinger 图

料在某温度下达到相同的失重率所需要的时间长短,或者在某一时间内达到同一失重率所需温度的高低来评定^[12]。笔者分别采用 5、10、20、40℃/min 4 个升温速率对纯 PET 和 FR-PET 的耐热性能进行了研究。根据时-温等效原理,从图 2 中的曲线计算出不同失重率所对应的温度和时间参数,绘出材料不同失重率的时间-温度关系曲线,见图 5。

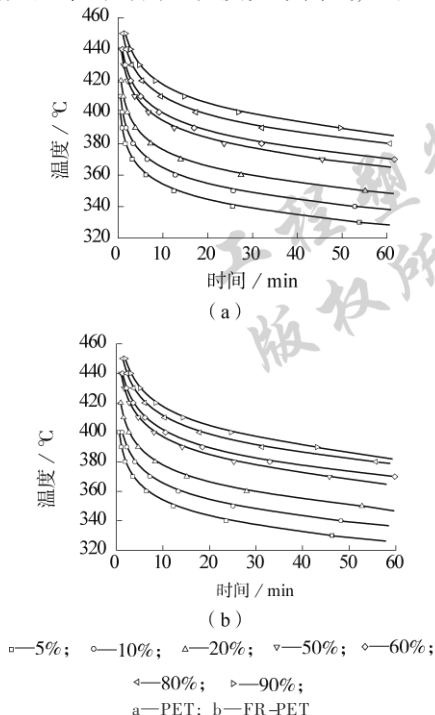


图 5 纯 PET 和 FR-PET 不同失重率的时-温曲线

根据图 2 计算出纯 PET 和 FR-PET 在 380℃ (起始热分解温度) 不同失重率所需的时间数据,见表 2。从表 2 可知,在 380℃下,侧基含磷单元的引入使得 FR-PET 在不同失重率下所对应的时间不仅没有缩短,反而稍微延长,即 FR-PET 的耐热性能有所增加,这正是此种 FR-PET 的又一优异之处。

为了比较材料的耐热性能,人们也常以相同温度下达到同一失重率所需要的时间作为评判的标准。笔者研究了不同温度下失重 50% 所需要的时间,

数据见表 3。由表 3 可知,在 360℃之前 FR-PET 失重一半所需要的时间要短于纯 PET;但在 360℃以后 FR-PET 失重一半所需要的时间则要长于纯 PET。这说明了 FR-PET 在高温下相对于纯 PET 要难于点燃,这也是有利于阻燃的。

表 2 PET 和 FR-PET 在 380℃不同失重率所需要的时间 min

材料	失重率/%						
	5	10	20	50	60	80	90
纯 PET	1.64	3.38	7.25	23.66	32.03	60.64	94.4
FR-PET	1.93	3.96	8.34	25.23	32.95	55.73	76.8

表 3 PET 和 FR-PET 不同温度下失重 50% 所需要的时间 min

材料	温度/℃							
	300	320	340	360	380	400	420	440
纯 PET	8 649.2	1705.8	374.1	90.3	23.8	6.8	2.1	0.7
FR-PET	5 314.3	1218.5	307.6	84.7	25.2	8.1	2.8	1.0

2.3 动力学参数与材料寿命的关系

高分子材料都有其寿命,材料的寿命包括功能性、时间和温度 3 个指标。一般而言,都是将功能性指标固定,研究时间和温度的对应关系。寿命的测定往往需要花费很长的时间,而实验证明了材料寿命的对数与使用温度的倒数成直线关系^[9],即:

$$\ln \tau = a \cdot \frac{1}{T} + b \tag{4}$$

式中: τ ——寿命;

T ——使用的绝对温度;

a, b ——常数。

依据该方程不仅可以推算出在其它温度条件下的使用寿命,而且还可以根据使用时间来确定最高的使用温度。这为合理地选用材料和确定材料的使用年限提供了科学的理论依据。

现将失重 50% (可以根据材料的具体用途而确定) 作为材料的寿终指标。可根据 360℃和 400℃下恒温热失重 50% 的数据求得 a 分别为 27.541×10^3 和 24.998×10^3 ; b 分别为 39.0 和 35.1,得出纯 PET 和 FR-PET 的寿命方程为:

$$\text{纯 PET: } \ln \tau = 27.541 \times 10^3 / T - 39.0$$

$$\text{FR-PET: } \ln \tau = 24.998 \times 10^3 / T - 35.1$$

鉴于采用(4)式求解寿命方程需要等温热失重的数据,计算过程也较繁琐,为此尝试从动力学参数角度来求解寿命方程。

联系动力学表达式,对(1)式积分,当 $n=1$ 时,

$$\ln \tau = \frac{E}{RT} + \ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln A \tag{5}$$

当 $n \neq 1$ 时,

$$\ln \tau = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{1 - n} - \ln A \quad (6)$$

将 Kissinger 法求得的 PET 和 FR-PET 的活化能 E 、指前因子 A 和反应级数 n 代入(5)式和(6)式,可分别求得纯 PET 和 FR-PET 的寿命方程为:

$$\text{纯 PET: } \ln \tau = 26.941 \times 10^3 / T - 38.8$$

$$\text{FR-PET: } \ln \tau = 25.618 \times 10^3 / T - 35.8$$

分别比较由等温热失重法和 Kissinger 法所求得的纯 PET 和 FR-PET 的寿命方程,可以发现采用这两种方法所求得的结果较为接近,但 Kissinger 法更为简便和快捷。因此,在需要准确计算材料寿命时,只需将采用 Kissinger 法求得的动力学参数代入式(5)或式(6)即可。这为计算和评定材料寿命提供了较为准确和快捷的方法,不需要等温曲线,完全可以利用热降解动力学参数来计算其寿命。

3 结论

侧基含磷单元的引入对 PET 在整个热降解过程的活化能影响不大,但使得反应级数有所降低,并改变了 PET 的热降解机理。与纯 PET 相比,在 380℃ 时侧基含磷单元的引入使得 PET 的不同失重率所对应的时间延长;在同一温度下,360℃ 之前 FR-PET 失重一半的时间要短于纯 PET,而在 360℃ 以后则长于纯 PET,这说明 FR-PET 的耐热性能有所提高,在高温下比纯 PET 要难于点燃。用 Kissinger 法和等温热失重法所求得的纯 PET 和 FR-PET 的寿命方程结果比较接近,因此材料寿命可直接通过寿命与动力学参数的关系式来进行预测,为计算和评定材料寿命提供了较为准确和快捷的方法。

参考文献

- [1] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 322.
- [2] Wang Deyi, Ge Xinguo, Wang Yuzhong, et al. A novel phosphorus-containing poly(ethylene terephthalate) nanocomposite with both flame retardancy and anti-dripping effects[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(6): 638-645.
- [3] Wang Lisheng, Wang Xinlan, Yan Guilin. Synthesis characterization and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(1): 127-130.
- [4] Petreus O, Vlad T, Hamciuc C. Synthesis and characterization of new polyesters with enhanced phosphorus content[J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2663-2670.
- [5] Chang Yulong, Wang Yuzhong, Ban Daming, et al. A novel phosphorus-containing polymer as a highly effective flame retardant[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(8): 703-707.
- [6] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国, 等. 热重法测定聚合物热降解反应动力学参数进展[J]. *工程塑料应用*, 2005, 33(6): 70-72.
- [7] Kissinger H E. Reaction kinetics in different thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [8] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [9] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [10] Chang S J, Sheen Y C, Chang R S. The thermal degradation of phosphorus containing copolyesters[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54(2): 365-371.
- [11] Wang Xuesong, Li Xingui. Thermal decomposition kinetics of poly(trimethylene terephthalate)[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3): 361-372.
- [12] 刘振海. 热分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.

STUDY ON THE THERMAL DEGRADATION KINETICS AND HEAT RESISTANCE OF PHOSPHORUS CONTAINING FLAME RETARDANT COPOLYESTER

Huang Nianhua, Zhang Qiang, Li Zhihua

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Textile and Materials, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan 430073, China)

ABSTRACT Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) (PET) and phosphorus containing flame retardant copolyester (FR-PET) were determined by Kissinger method using a non-isothermal thermogravimetric technique under highly purity N_2 at different heating rates between 10 and 40 K/min. The heat resistance and relation between kinetics parameters and life equations were investigated by time-temperature curves, which offers a fast way to assess the life of materials. The results indicated that the incorporation of phosphorus unit linked pendent groups improved heat resistance of PET, and decreased the average activation energy, pre-exponential factor and reaction order of PET during the thermal decomposition process. The incorporation of phosphorus unit prolonged the corresponding times of different weight loss under the same temperature, which improved thermal stability of PET. Time of weight loss 50% of FR-PET was more shorter than that of PET before 360℃, and it was contrast after 360℃. The life equation determined by the Kissinger method was expediently used to predict the lifetime of FR-PET.

KEYWORDS phosphorus-containing copolyester, thermal degradation kinetics, heat resistance, life equation