

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.018

二乙基次磷酸铝协同含磷有机硅 阻燃 PA66 热分解动力学

邹梦浩, 罗钟琳, 乔艺卉, 王标兵
(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213100)

摘要:以聚酰胺 66 (PA66) 为基体, 二乙基次磷酸铝 (AlPi) 和多聚苯磷酰硅油 (PPSO) 为阻燃剂, 在密炼机上通过熔融共混制备了阻燃 PA66, 采用热重分析表征了阻燃 PA66 的热稳定性, 通过 Kissinger 法 (K 法) 和 Flynn-Wall-Ozawa 法 (FWO) 法分析了阻燃剂对材料热分解活化能的影响, 并通过 Coats-Redfern 法进一步分析了材料的热分解机理和反应级数。实验结果表明, 单独加入 AlPi 时, 降低了材料的热分解活化能, 使材料的分解提前, 随着 PPSO 的加入, 后期热分解活化能增加, 提高了材料的热稳定性。纯 PA66 的机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$), 反应级数为 $1/4$, 其为相边界反应分解机理; 10% AlPi 阻燃 PA66 的机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35, \alpha \geq 0.70$) 和 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$), 反应级数分别为 2 和 $3/2$, 整个分解过程均为相边界反应分解机理; 6% AlPi+2% PPSO 阻燃 PA66 的机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.50$) 和 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.50$), 反应级数分别为 1 和 3, 其分解机理分别为二维扩散的分解机理、随机成核和随后生长分解机理。

关键词: 聚酰胺; 二乙基次磷酸铝; 硅; 热分解动力学

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0105-07

Thermal Degradation Kinetics of Aluminum Diethylphosphinate in Synchronizing Phosphorous Silicone Flame-retarded PA66

Zou Menghao, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, Wang Biaobing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

Abstract : Flame-retard polyamide-66 (PA66) were prepared by melt blending on an internal mixer using PA66 as matrix, aluminum diethylphosphinate (AlPi) and polyphenylphosphoryl silicone oil (PPSO) as flame retardants. The thermal stabilities of the flame-retard PA66 were characterized by thermogravimetric analysis, the effects of flame retardants on the thermal decomposition activation energy of the flame-retard PA66 were analyzed by Kissinger method and Flynn-Wall-Ozawa method, and the thermal decomposition mechanism and reaction order of the flame-retard PA66 were analyzed by Coats-Redfern method. The incorporation of AlPi alone reduces the thermal decomposition activation energy, it advances the decomposition of materials, while the addition of PPSO increases the activation energy of the thermal decomposition in the later period, which improves the thermal stabilities of the flame-retard PA66. Additionally, the kinetic mechanism functions of thermolysis of composites are listed as following : $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$), the reaction mechanism is phase-boundary reaction for pure PA66. $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35, \alpha \geq 0.70$) and $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$), the reaction mechanism of the whole process is phase-boundary reaction for 10% AlPi flame-retard PA66. $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.50$), the reaction mechanism is two-dimensional diffusion and $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.5$), the reaction mechanism is random nucleation and subsequent growth for 6% AlPi and 2% PPSO flame-retard PA66.

Keywords : polyamide ; diethylaluminum hypophosphite ; silicon ; thermal decomposition kinetics

聚酰胺 66 (PA66) 是一种重要的工程塑料, 其具有许多优异的性能, 比如较高的拉伸强度, 高延展

性, 低摩擦系数, 良好的耐化学药品性、耐磨性和电绝缘性, 以及易加工性等^[1]。但是纯 PA66 材料非

通讯作者: 王标兵, 教授, 主要从事高性能和功能化高分子材料的研究 E-mail : biaobing@cczu.edu.cn

收稿日期: 2020-01-16

引用格式: 邹梦浩, 罗钟琳, 乔艺卉, 等. 二乙基次磷酸铝协同含磷有机硅阻燃 PA66 热分解动力学 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4) : 105-111.

Zou Menghao, Luo Zhonglin, Qiao Yihui, et al. Thermal degradation kinetic of aluminum diethylphosphinate in synchronizing phosphorous silicone flame-retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4) : 105-111.

常易燃并且在燃烧过程中产生大量滴落,因此,其应用领域受到很大的限制。通过加入含磷阻燃剂,如磷酸酯、缩聚磷酸酯、有机膦酸盐等^[2]或协效^[3]可以有效地提高材料的阻燃性能^[4]。

聚合物的燃烧行为在加入阻燃剂后往往会发生改变,其燃烧行为与热分解反应密切相关,研究聚合物及其阻燃复合材料的热分解动力学对理解其热分解行为和分解机理有重要意义^[5-7]。宁娟霞等^[8]研究了自制含磷氮及磺酸盐集于一体的 SNP 阻燃剂对聚碳酸酯(PC)热分解影响,通过 Kissinger 法(K法)和 Flynn-Wall-Ozawa 法(FWO法)计算,其分解活化能相对纯 PC 分别降低 9.9% 和 9.0%,而且促进了氮气氛围下的成炭,成炭量增加 28%,提高了 PC 的阻燃性能。对聚合物热分解动力学研究有许多方法,比如 K 法^[9-11],FWO 法^[12],Coats-Redfern 法^[4,13]和 Freeman-Carroll 法^[14]等。

笔者利用热失重(TG)分析仪研究了阻燃 PA66 在 N₂ 氛围下的热稳定性,采用 K 法和 FWO 法计算了阻燃 PA66 的热分解活化能等参数,并进一步采用 Coats-Redfern 法研究了材料的热分解动力学函数和机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66 粒料: Zytel 101L NC010, 美国杜邦公司;

二乙基次膦酸铝(AlPi): OP1240, 白色粉末, 粒径为 10~20 μm, 磷质量分数为 23%~24%, 德国科莱恩公司;

多聚苯磷酰硅油(PPSO): 双羟丙基硅油与苯基磷酰二氯反应产物, 透明油状液体, 自制。

1.2 主要设备与仪器

密炼机: US-70C 型, 常州苏研科技有限公司;

TG 分析仪: TGA 4000 型, 英国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

将 PA66 粒料、阻燃剂 AlPi 和 PPSO 于 100℃ 真空烘箱中干燥 12 h, 将各组分按照表 1 配方均匀混合, 密炼 6~8 min, 得到不同阻燃剂含量的阻燃 PA66, 密炼温度为 260℃, 转子转速为 60 r/min。

表 1 阻燃 PA66 配方

材料	试样编号			%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
PA66	100	90	92	
AlPi	0	10	6	
PPSO	0	0	2	

1.4 性能测试

对不同升温速率下的阻燃 PA66 进行 TG 分析, 升温速率为 10, 20, 30, 40℃/min, 气氛为 N₂, 气体流速为 20 mL/min, 试样质量为 (10.00 ± 0.50) mg, 升温区间为 30~850℃。

1.5 热分解动力学基础

由非等温动力学方程 $da/dt = kf(a)$ 和热力学 Arrhenius 方程 $k = A \exp(-E/RT)$ 相互结合并分别通过微分和积分转换变形, 可得到热分解动力学 Kissinger 方程和 Flynn-Wall-Ozawa 方程, 分别如式 (1)、式 (2) 所示:

$$\ln(\beta/T^2) = \ln(AR/E) - E/RT \quad (1)$$

$$\lg \beta = \lg[AE/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (2)$$

式中: α ——分解率;

t ——时间;

k ——Arrhenius 速率常数;

T ——温度;

A ——指前因子;

β ——升温速率;

E ——活化能;

R ——气体常数, 其值为 8.314 J/(K·mol);

$f(\alpha)$ ——尚未分解部分的指数函数, 与分解率有关;

$G(\alpha)$ ——反应机理函数。

假设 $2RT/E$ 趋近 0, 对式 (1) 和式 (2) 进行一系列数学变换, 得 Coats-Redfern 方程, 如式 (3) 所示:

$$\ln[G(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT \quad (3)$$

采用三种动力学方法对阻燃 PA66 进行热分解动力学分析, 其中以 K 法和 FWO 法作图求得不同分解率下的热分解活化能, 以 Coats-Redfern 法作图计算的热分解活化能与 K 法和 FWO 法作比较, 确定反应机理函数和反应级数。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PA66 的热稳定性

图 1 给出了阻燃 PA66 在 N₂ 氛围下的 TG 和微商热重 (DTG) 曲线, 升温速率为 10℃/min, 相关测试数据列于表 2。

由图 1 和表 2 可以看出, 在 N₂ 氛围下, 纯 PA66 (1[#] 试样) 的分解为一段分解, 初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 413℃。随着 AlPi 的加入, 2[#] 试样的初始分解温度出现了较大幅度的下降, 这主要是加入的 AlPi 受热分解产生的物质会促进 PA66 基体的分解。与 1[#] 试样相比, 2[#] 试样和 3[#] 试样的热分解均分为两步,

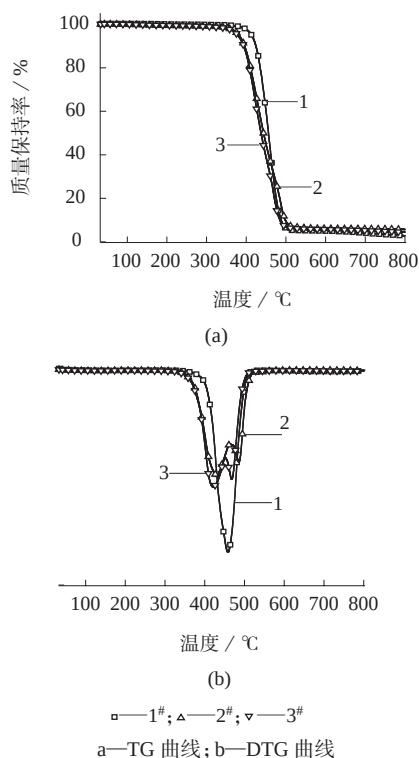

 图1 N_2 氛围下阻燃 PA66 的 TG 和 DTG 曲线

表2 阻燃 PA66 的 TG 测试数据

试样 编号	$T_{5\%}/$ $^{\circ}C$	$T_{max1}/$ $^{\circ}C$	$T_{max2}/$ $^{\circ}C$	800 $^{\circ}C$ 时的 残炭率/%
1 $^{\#}$	413	458	-	2.9
2 $^{\#}$	381	430	486	5.7
3 $^{\#}$	378	421	468	4.5

注: $T_{5\%}$ 表示初始分解温度, T_{max1} 表示第一步热分解时的最大分解速率温度, T_{max2} 表示第二步分解时的最大分解速率温度。

第一步热分解时的最大分解速率温度为 $430^{\circ}C$, 这是由于 $AlPi$ 的热分解与基体发生相互作用, 促进基体的分解; 第二步热分解时的最大分解速率温度为 $486^{\circ}C$, 这主要是 PA66 材料骨架的进一步分解。在 $800^{\circ}C$ 下, 与 1 $^{\#}$ 试样的残炭率 2.9% 相比, 2 $^{\#}$ 试样的残炭率仅为 5.7%, 说明 $AlPi$ 对 PA66 的阻燃效果主要是 $AlPi$ 受热分解, 产生较多的可挥发性含磷自由基小分子气相物质, 阻止了 PA66 基体燃烧产生的可燃性气体的链式燃烧反应; 部分 $AlPi$ 受热分解, 产生磷酸, 在持续高温下继续脱水生成焦磷酸, 导致残炭略微升高。随着 PPSO 的加入, 3 $^{\#}$ 试样的初始分解温度并未发生明显的变化, 且在 N_2 氛围下的热分解行为未发生明显变化。在 N_2 氛围下, 3 $^{\#}$ 试样在 $800^{\circ}C$ 下的残炭率 (4.5%) 低于 2 $^{\#}$ 试样的残炭率 (5.7%), 这可能归因于 $AlPi$ 含量的降低^[15]。

2.2 阻燃剂对阻燃 PA66 热分解活化能的影响

图2和图3分别给出了阻燃 PA66 在不同分解

率下 $\ln\beta/T^2$ 与 $1000/T$ (K 法) 的关系曲线和 $\ln\beta$ 与 $1000/T$ (FWO 法) 的关系曲线, 并对曲线进行最小二乘法非线性拟合, 由拟合直线的斜率求得阻燃 PA66 在不同热分解阶段的热分解活化能和相关系数, 数据列于表3和表4。

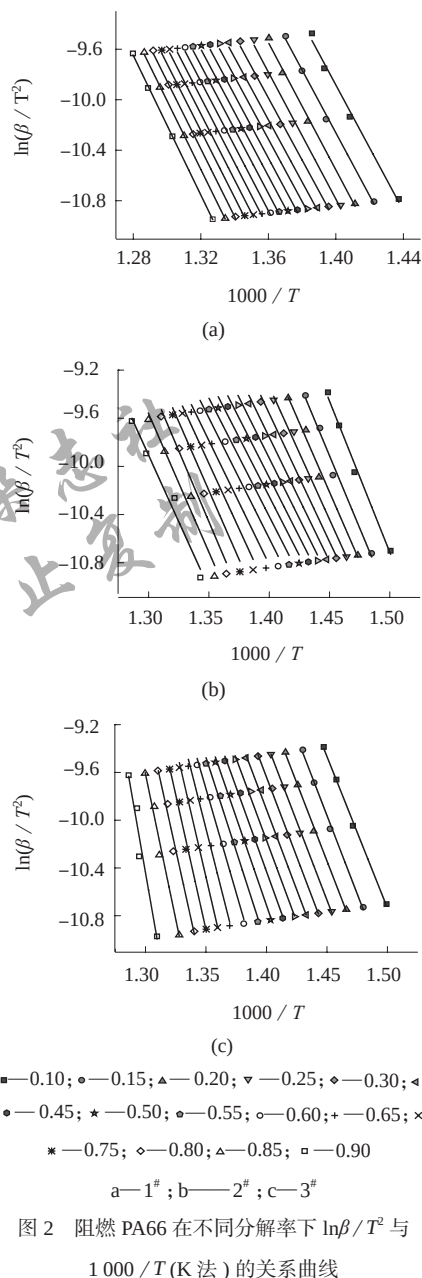


图2 阻燃 PA66 在不同分解率下 $\ln\beta/T^2$ 与 $1000/T$ (K 法) 的关系曲线

由表3和表4可以看出, 各数据的相关系数较高^[16], 说明实验数据可靠性较高, K 法和 FWO 法能够用于阻燃 PA66 的热分解动力学研究。

不同分解率下 K 法和 FWO 法的活化能与分解率的关系曲线如图4所示。比较两种方法的计算结果可知, 用 FWO 法计算的活化能和 K 法的活化能较为接近, 两种方法所呈现的趋势一致。热分解活

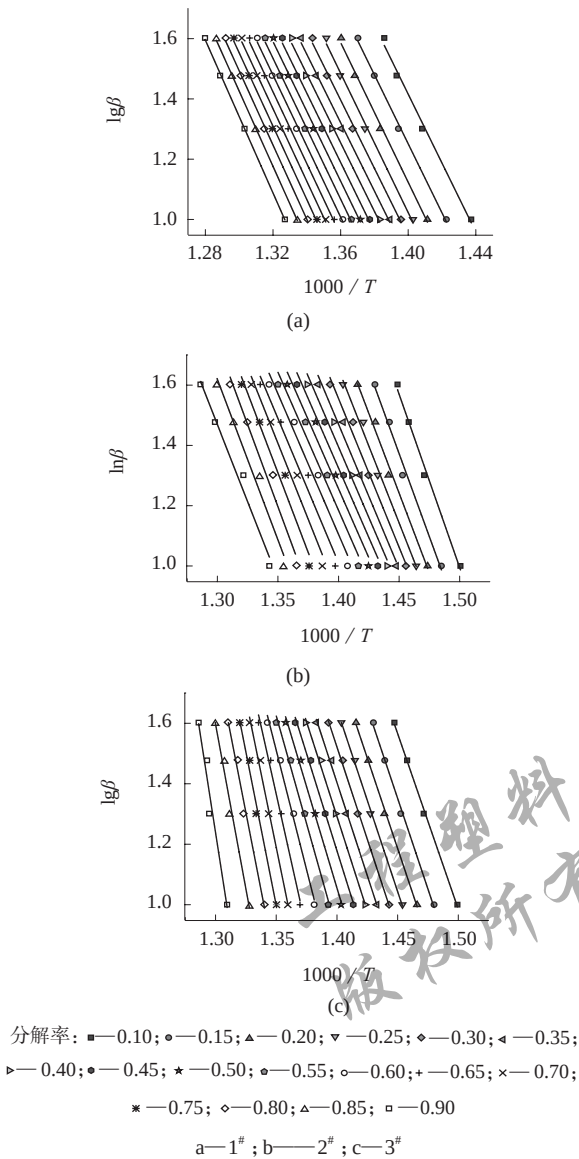


图3 阻燃PA66在不同分解率下 $\ln\beta$ 与
 $1000/T$ (FWO法)的关系曲线

化能在整个分解过程都会发生变化,因此阻燃PA66的热分解无法通过简单过程进行。对于1[#]试样,随着分解率的升高,活化能的变化较小,基本保持在一个较为稳定的水平;对于2[#]试样,随着分解率的升高,活化能呈现先减小后增大,然后再减小的趋势,且活化能均小于1[#]试样,这一现象可归因于AlPi的加入,促进了基体材料的提前分解,导致前期的热分解活化能降低,而在燃烧分解时AlPi主要起到气相阻燃作用,部分AlPi分解产生的含磷自由基与PA66杂化裂解产物发生反应形成次磷酸偶联产物,高温下稳定性较差,进一步分解成以铝离子为交联点的交联物质和磷酸铝、焦磷酸铝的炭状残留物,较多磷酸铝、焦磷酸铝稳定性高的产物的存在导致活

表3 K法计算的阻燃PA66的热分解活化能及相关系数

分解率	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	活化能	相关系数	活化能	相关系数	活化能	相关系数
0.10	207.1	0.992	208.7	0.993	195.9	0.997
0.15	207.4	0.998	199.6	0.988	197.6	0.995
0.20	210.0	0.995	190.9	0.989	200.0	0.997
0.25	209.4	0.995	183.6	0.990	206.5	0.998
0.30	204.9	0.996	177.0	0.987	221.6	0.997
0.35	205.0	0.996	171.3	0.983	223.6	0.995
0.40	205.8	0.996	167.1	0.978	227.2	0.994
0.45	207.5	0.996	164.2	0.973	233.5	0.993
0.50	209.2	0.997	163.0	0.970	244.1	0.992
0.55	211.2	0.997	163.3	0.969	260.6	0.990
0.60	213.0	0.997	166.2	0.970	289.8	0.987
0.65	215.2	0.997	171.0	0.973	331.7	0.986
0.70	217.8	0.997	180.5	0.971	362.1	0.988
0.75	220.3	0.998	189.9	0.971	375.6	0.982
0.80	223.1	0.999	195.8	0.968	380.7	0.974
0.85	226.2	0.999	191.2	0.973	403.8	0.970
0.90	229.9	0.999	183.4	0.979	481.4	0.929

表4 FWO法计算的阻燃PA66的热分解活化能及相关系数

分解率	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
	活化能	相关系数	活化能	相关系数	活化能	相关系数
0.10	208.2	0.993	209.2	0.993	196.9	0.998
0.15	208.5	0.998	200.7	0.990	198.7	0.997
0.20	211.1	0.996	192.5	0.990	201.1	0.998
0.25	210.6	0.995	185.6	0.991	207.4	0.999
0.30	206.4	0.996	181.2	0.959	221.9	0.998
0.35	206.5	0.997	174.1	0.985	223.8	0.997
0.40	207.3	0.996	170.2	0.981	227.3	0.996
0.45	209.0	0.996	167.4	0.977	233.4	0.996
0.50	210.7	0.997	166.4	0.974	243.5	0.995
0.55	212.6	0.998	166.7	0.973	259.4	0.994
0.60	214.3	0.998	169.6	0.974	287.2	0.992
0.65	216.5	0.997	174.2	0.977	327.1	0.991
0.70	219.0	0.997	183.3	0.975	356.1	0.992
0.75	221.4	0.998	192.3	0.975	369.0	0.989
0.80	224.2	0.999	198.0	0.972	373.9	0.984
0.85	227.2	0.999	193.8	0.977	396.0	0.981
0.90	230.7	0.999	186.5	0.981	470.0	0.955

化能的增加,在后期以铝离子为交联点的交联物质继续分解,导致活化能降低^[17],所以2[#]试样的热分解活化能随着分解率的升高呈现先减小后增加,然后再减小的趋势;对于3[#]试样,在分解率<0.25时,3[#]试样的活化能小于1[#]试样,在分解率≥0.25时,随着分解率的增加,活化能升高。3[#]试样前期(分解率<0.25)的活化能偏小,是因为AlPi的加入,促进了基体材料的提前分解,导致前期的热分解活化能低于1[#]试样,但是当分解率≥0.25时,含磷有机硅阻燃剂PPSO与前期AlPi产生的磷酸类相互作用于基体,在基体表面产生P—Si—C致密交联炭层,对基体有一定的保护作用,导致活化能增大,分解后期,产生的P—Si—C炭层增多,炭层具有较好的稳定性,所以活化能迅速升高。

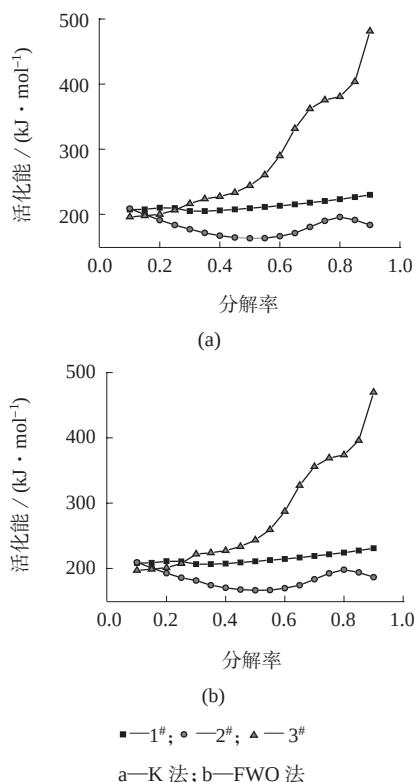


图4 不同分解率下K法和FWO法的活化能与分解率的关系曲线

2.3 热分解机理和反应级数

Coats-Redfern 法是研究聚合物热分解机理和动力学模型的有效方法^[14]。为了研究活化能对分解率的依赖性和在不同机制参与下的复杂反应,选用 Coats-Redfern 法进一步研究阻燃 PA66 热分解机理和反应级数。由图 4 可知,阻燃 PA66 随着温度的变化有不同的分解过程,根据不同的分解过程,可以从 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1000/T$ 的拟合曲线获得直线斜率,计算出活化能。

比较表 3 和表 4 可知, K 法和 FWO 法计算的活化能相差较小,基本一致。在整个分解过程 ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$) 中, 1[#] 试样的活化能变化较小,基本不变,采用 K 法计算的活化能平均值为 213.1 kJ/mol,采用 FWO 法计算的活化能平均值为 214.4 kJ/mol。将 35 个常用动力学机理函数 $G(\alpha)$ 与不同分解率对应的温度分别代入式 (3) 并作图拟合求出直线斜率^[18],从而可求得不同升温速率下的热分解活化能。图 5 是机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$) 时, 1[#] 试样的 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线,相关数据列于表 5。当机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$) 时,采用 Coats-Redfern 法计算的不同升温速率下 1[#] 试样的热分解活化能平均值为 207.9 kJ/mol,与采

用 K 法计算的活化能平均值 (213.1 kJ/mol) 和 FWO 法计算的活化能平均值 (214.4 kJ/mol) 最为接近,所以 1[#] 试样为相边界反应分解机理,反应级数为 $1/4$,其分解机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$)。

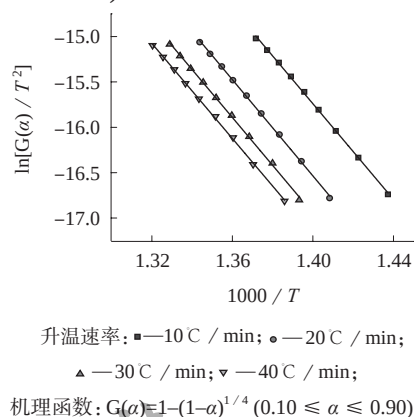
图5 1[#]试样的 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1000/T$ 的拟合曲线

表5 Coats-Redfern 法计算的不同升温速率下

升温速率 / (°C · min ⁻¹)	阻燃 PA66 对应 $G(\alpha)$ 的热分解活化能 / kJ · mol ⁻¹				
	1 [#] E_1	2 [#] E_{2a}	2 [#] E_{2b}	3 [#] E_{3a}	3 [#] E_{3b}
10	201.0	151.6	206.0	194.7	381.7
20	209.4	169.3	229.7	213.1	416.9
30	211.6	152.8	207.6	230.8	449.6
40	209.6	156.0	212.1	237.6	461.1
平均值	207.9	157.5	206.8	218.9	428.9

注: E_1 为机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$) 对应的活化能, E_{2a} 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$) 对应的活化能, E_{2b} 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35$ 和 $\alpha \geq 0.70$) 对应的活化能; E_{3a} 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.50$) 对应的活化能, E_{3b} 为机理函数 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.50$) 对应的活化能。

对于 2[#] 试样,整个分解过程可分为三段,当 $\alpha \leq 0.35$ 时,活化能随 α 的升高慢慢降低,采用 K 法计算的活化能平均值为 188.5 kJ/mol,采用 FWO 法计算的活化能平均值为 190.5 kJ/mol; 当 $0.40 \leq \alpha \leq 0.65$ 时,活化能随 α 的升高基本保持不变,采用 K 法计算的活化能平均值为 165.8 kJ/mol,采用 FWO 法计算的活化能平均值为 169.1 kJ/mol; 当 $\alpha \geq 0.70$ 时,活化能随 α 的升高慢慢升高后有所减小,采用 K 法计算的活化能平均值为 188.2 kJ/mol,采用 FWO 法计算的活化能平均值为 190.8 kJ/mol。经 Coats-Redfern 法获得活化能的计算过程与 1[#] 试样一致。其中,图 6a 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35$, $\alpha \geq 0.70$) 时, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线,相关数据列于表 5。当机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35$, $\alpha \geq 0.70$) 时,采用 Coats-Redfern 法计算不同升温速率下 2[#] 试样的热分解活

化能平均值为 206.8 kJ/mol,与 2[#] 试样采用 K 法计算的活化能平均值 [188.5 kJ/mol ($\alpha \leq 0.35$), 188.2 kJ/mol ($\alpha \geq 0.70$)] 和 FWO 法计算的活化能平均值 [190.5 kJ/mol ($\alpha \leq 0.35$), 190.8 kJ/mol ($\alpha \geq 0.70$)] 最为接近;图 6b 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$) 时, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线,当机理函数 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$) 时,采用 Coats-Redfern 法计算的不同升温速率下 2[#] 试样的热分解活化能平均值为 157.5 kJ/mol,与 2[#] 试样采用 K 法计算的活化能平均值 (165.8 kJ/mol ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$)) 和 FWO 法计算的活化能平均值 [169.1 kJ/mol ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$)] 最为接近。所以 2[#] 试样在分解率 $\alpha \leq 0.35$ 和 $\alpha \geq 0.70$ 时,分解机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$,反应级数为 2;在 $0.40 \leq \alpha \leq 0.65$ 时,分解机理函数 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$,反应级数为 3/2。在整个分解阶段均属于相边界反应分解机理。

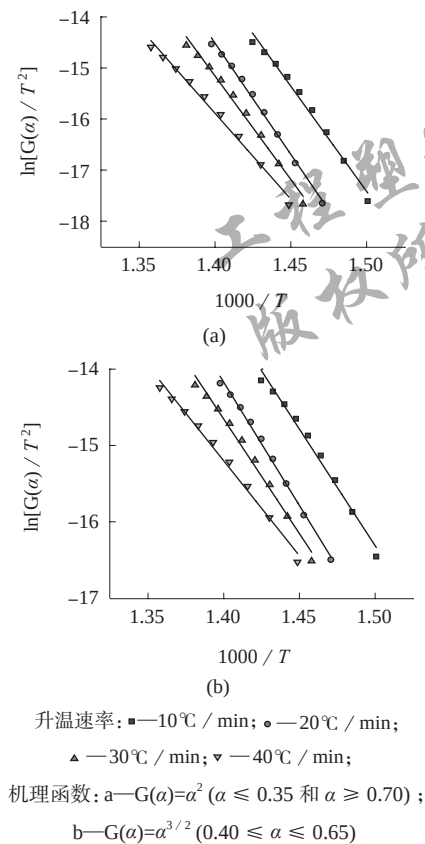


图6 2[#] 试样的 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1000/T$ 的拟合曲线

对于 3[#] 试样,整个分解过程可分为两段,当 $\alpha \leq 0.50$ 时,活化能随 α 的升高缓慢增加,采用 K 法计算的活化能平均值为 216.7 kJ/mol,采用 FWO 法计算的活化能平均值为 217.1 kJ/mol;当 $\alpha \geq 0.50$ 时,活化能随 α 的升高迅速增大,采用 K 法计算的活化能平均值为 360.7 kJ/mol,采

用 FWO 法计算的活化能平均值为 354.8 kJ/mol。采用 Coats-Redfern 法获得活化能的计算过程与 1[#] 试样一致。其中,图 7a 为机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.5$) 时, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线,经过计算,当机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.5$) 时,采用 Coats-Redfern 法计算的不同升温速率下 3[#] 试样的热分解活化能平均值为 218.9 kJ/mol,与 3[#] 试样采用 K 法计算的活化能平均值 [216.7 kJ/mol ($\alpha \leq 0.50$)] 和采用 FWO 法计算的活化能平均值 [217.1 kJ/mol ($\alpha \leq 0.50$)] 最为接近;图 7b 为机理函数 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.5$) 时, $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线,当 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.50$) 时,采用 Coats-Redfern 法计算的不同升温速率下 3[#] 试样的热分解活化能平均值为 428.9 kJ/mol,与 3[#] 试样采用 K 法计算的活化能平均值 [360.7 kJ/mol ($\alpha \geq 0.50$)] 和采用 FWO 法计算的活化能平均值 [354.8 kJ/mol ($\alpha \geq 0.50$)] 最为接近。所以 3[#] 试样在 $\alpha \leq 0.50$ 为二维扩散的分解机理,反应级数为 1,其分解机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$;在 $\alpha \geq 0.50$ 时为随机成核和随后生长分解机理,反应级数为 3,其分解机理函数 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ 。

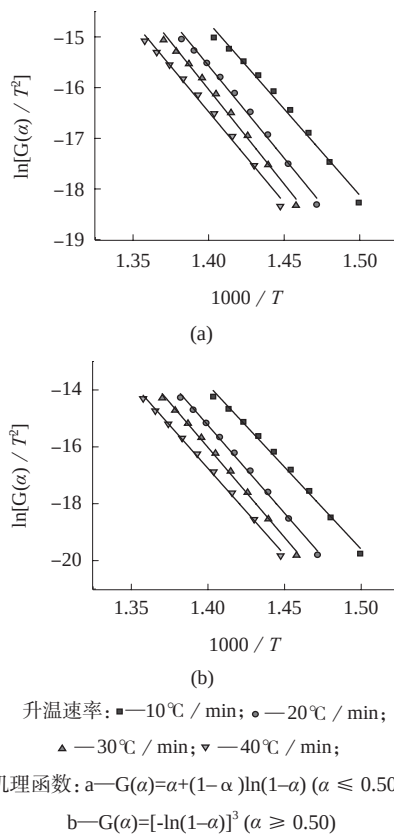


图7 3[#] 试样的 $\ln[G(\alpha)/T^2]$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线

3 结论

对于 PA66 基体,阻燃剂 AlPi 与 PPSO 之间存在协效阻燃作用, TG 分析表明,阻燃剂的加入,降低了阻燃 PA66 的初始分解温度,材料的热分解行为也发生了改变;经计算拟合, K 法和 FWO 法较适用于分析热分解过程的活化能的变化, Coats-Redfern 法能很好地推测出材料的分解机理及其方程, 1[#] 试样的机理函数 $G(\alpha)=1-(1-\alpha)^{1/4}$ ($0.10 \leq \alpha \leq 0.90$), 反应级数为 $1/4$, 分解机理为相边界反应分解机理; 2[#] 试样的机理函数 $G(\alpha)=\alpha^2$ ($\alpha \leq 0.35, \alpha \geq 0.70$) 和 $G(\alpha)=\alpha^{3/2}$ ($0.40 \leq \alpha \leq 0.65$), 反应级数分别为 2 和 $3/2$, 整个分解过程均为相边界反应分解机理; 3[#] 试样的机理函数 $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ($\alpha \leq 0.50$) 和 $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^3$ ($\alpha \geq 0.50$), 反应级数分别为 1 和 3, 分解机理分别为二维扩散的分解机理、随机成核和随后生长分解机理。

参考文献

- [1] Mohaddes F, Wang L, Shanks R A, et al. Elevation of charring level of polyamide-6,6 films via ionic introduction of phosphoric acid and boric acid esters[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2014, 7(2):184-190.
- [2] 石延超, 王国建. 有机磷阻燃剂的合成及在阻燃高分子材料中的应用研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2016(5):167-175.
Shi Yanchao, Wang Guojian. Research progress in synthesis of organic phosphorus flame retardants and application in flame retardant polymer materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016(5):167-175.
- [3] 徐晓楠, 王芳, 华菲. 溴化聚苯乙烯协同三氧化二锑阻燃 PA66 热分解动力学研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2):55-58.
Xu Xiaonan, Wang Fang, Hua Fei. Study on thermal degradation kinetic of brominated polystyrene in synchronizing antimony trioxide flame-retarded PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):55-58.
- [4] Huang Weijiang, He Wentao, Long Lijuan, et al. Thermal degradation kinetics of flame-retardant glass-fiber-reinforced polyamide 6T composites based on bridged DOPO derivatives[J]. Polymer Bulletin, 2019, 76(4): 2 061-2 080.
- [5] Chen Yinghong, Wang Qi. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(2):280-291.
- [6] Liang Hongbo, Ding Jun, Shi Wenfang. Kinetics and mechanism of thermal oxidative degradation of UV cured epoxy acrylate / phosphate triacrylate blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2):217-223.
- [7] Hamciuc C, Vlad-Bubulac T, Petreus O, et al. Kinetics of thermal degradation in non-isothermal conditions of some phosphorus-containing polyesters and polyesterimides[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(3):980-988.
- [8] 宁娟霞, 蒋俊奎, 张旭东, 等. SNP 阻燃剂对聚碳酸酯热分解与老化寿命的影响 [J]. 工程塑料应用, 2017, 45(3):102-106, 133.
Ning Juanxia, Jiang Junkui, Zhang Xudong, et al. Effect of SNP Flame Retardant on Thermal Degradation and Aging Lifetime of Polycarbonate[J]. Application of Engineering Plastics, 2017, 45(3):102-106, 133.
- [9] Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Zhang Daohai, et al. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability and thermal-oxidative degradation kinetics of tris(tribromophenyl) cyanurate flame retardant PA6 / LGF composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12):2 774-2 783.
- [10] Blaine R, Kissinger H E. Homer Kissinger and the Kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(20):1-6.
- [11] Feng Caimin, Zhang Yi, Liang Dong, et al. Flame retardancy and thermal degradation behaviors of polypropylene composites with novel intumescent flame retardant and manganese dioxide[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104:59-67.
- [12] Majoni S, Su S, Hossenlopp J M. The effect of boron-containing layered hydroxy salt (LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9):1 593-1 604.
- [13] Zhang Heng, Yang Hongyan, Yang Heng, et al. Pyrolysis dynamics of dicyclohexyl phosphonic acid aluminium flame retardant polyamide[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2019, 48(6):240-247.
- [14] 孔祥建, 张之鹤, 陈红. 苯氧基环三磷腈及其 PE-LLD 共混物热分解反应的热重分析 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(3):80-85.
Kong Xiangjian, Zhang Zhihe, Chen Hong. Thermogravimetric analysis on thermal decomposition of phenoxy cyclotriphosphazene and its' PE-LLD blends[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):80-85.
- [15] 罗典, 范敬辉, 黄浩, 等. 三聚氰胺脲酸酯阻燃尼龙 66 热降解行为及动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019(6):35-39.
Luo Dian, Fan Jinghui, Huang Hao, et al. Thermal degradation dynamic model of melamine cyanurate flame retardant nylon 66[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2019(6):35-39.
- [16] Tan Shenglong, Ma Lianxin, Sun Xiaoguang, et al. Thermolysis parameter and kinetic research in copolyamide 66 containing 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid[J]. High Performance Polymers, 2015, 27(1):67-73.
- [17] Zhao Bin, Chen Li, Long Jiawei, et al. Aluminum hypophosphite versus alkyl-substituted phosphinate in polyamide 6: Flame retardance, thermal degradation, and pyrolysis behavior[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(8):2 875-2 886.
- [18] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学 [D]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2016:151-155.
Hu Rongzu, Gao Shengli, Zhao Fengqi, et al. Kinetics of thermal analysis. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2016:151-155.