

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.024

一种三嗪阻燃剂制备及其对聚碳酸酯性能影响

马悦^{1,2}, 李凯^{1,2}, 宁淑慧^{1,2}, 杨朝明^{1,2}, 胡志勇^{1,2}

(1. 中北大学化学工程与技术学院, 太原 030051; 2. 国家化工综合实验教学示范中心, 太原 030051)

摘要:以三聚氯氰、对氨基苯磺酸、三苯基氧磷为原料合成了一种三嗪衍生物 (PSNFR) 阻燃剂, 通过质谱和核磁共振氢谱对其结构进行表征。采用极限氧指数、垂直燃烧、超景深显微镜以及锥形量热等方法研究了 PSNFR 对聚碳酸酯 (PC) 阻燃性能的影响, 并通过热重分析、拉曼光谱和热重-质谱联用探究其阻燃机理。结果表明, PSNFR 的添加量为 0.1% 时, 复合材料的 LOI 值由纯 PC 的 25% 提高到 31.9%, 且达到 UL94 V-0 级, 残炭率由纯 PC 的 15.55% 提高到 18.20%, 同时有效延长了 PC 的点燃时间, 降低了热释放速率; PSNFR 阻燃 PC 存在凝聚相和气相双重阻燃作用。

关键词:三嗪衍生物; 聚碳酸酯; 阻燃机理

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0125-05

Preparation of Triazine Flame Retardant and Its Effect on Polycarbonate Properties

Ma Yue^{1,2}, Li Kai^{1,2}, Ning Shuhui^{1,2}, Yang Chaomin^{1,2}, Hu Zhiyong^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Center for Experimental Chemical Engineering Comprehensive, Taiyuan 030051, China)

Abstract : A flame retardant PSNFR was successfully synthesized by nucleophilic substitution reaction with cyanuric chloride, p-aminobenzenesulfonic acid and triphenylphosphine oxide as raw materials. The structure of PSNFR was characterized by using MS and ¹H-NMR. Polycarbonate (PC) was flame retarded with PSNFR to prepare new flame retardant composites PC/PSNFR. The flame retardant property of the composites was analyzed by limited oxygen index (LOI), horizontal vertical combustion, thermal gravimetric analysis, cone calorimetry test, digital microscope and raman spectroscopy. The results showed that the LOI of the composites reached 31.9% when the addition amount of PSNFR was 0.1%, the V-0 level was reached by the UL94 level, and the residual carbon ratio was increased from 15.55% of PC to 18.20% of composite. The adding of PSNFR effectively extended the ignition time of PC and reduced the heat release rate. In addition, the mechanism experiments showed that mechanism of PSNFR flame retardant PC included a cohesive phase and a gas phase flame retardant mechanism.

Keywords : triazine derivative ; polycarbonate ; flame retardant mechanism

聚碳酸酯 (PC) 是广泛应用的热塑性工程材料之一, 本身具有一定的阻燃性^[1], 但其阻燃级别低, 燃烧时有熔滴, 限制了其在电子、电气等多领域的应用^[2], 因此必须对其进行阻燃改性。三嗪阻燃剂具有阻燃效率高、毒性低、成炭性好等优点, 已用于环氧树脂^[3]、聚乳酸^[4]和聚丙烯^[5]等高分子材料的阻燃。在三嗪阻燃剂中引入多种阻燃元素可进一步提高阻燃剂的性能, 拓宽三嗪阻燃剂的应用领域。本

课题组合成的含硫三嗪阻燃剂, 可使 PC 的极限氧指数 (LOI) 达 31.9%^[6]; 合成的含氮磷硫膨胀型三嗪阻燃剂, 可使 PC 的 LOI 达到 34.25%, 残炭率增加^[7]。

笔者以三聚氯氰、对氨基苯磺酸、三苯基氧磷为原料合成了一种三嗪衍生物 (PSNFR), 对 PC 进行改性, 研究了其对 PC 阻燃性能及力学性能影响, 并探讨其阻燃机理。

基金项目: 山西省重点研发项目 (201603D121022)

通讯作者: 杨朝明, 副教授, 主要研究方向为高分子合金相容性及性能 E-mail: yzm@nuc.edu.cn

收稿日期: 2018-10-04

引用格式: 马悦, 李凯, 宁淑慧, 等. 一种三嗪阻燃剂制备及其对聚碳酸酯性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(12):125-129.

Ma Yue, Li Kai, Ning Shuhui, et al. Preparation of triazine flame retardant and its effect on polycarbonate properties[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):125-129.

1 实验部分

1.1 原材料

PC: Bayer 2805, 东莞联科塑料有限公司;

三聚氯氰: 分析纯, 河北诚信责任有限公司;

对氨基苯磺酸: 分析纯, 上海泰坦化学有限公司;

三苯基氧磷: 分析纯, 上海晶纯生化科技股份有限公司;

三-(3-胺基苯基)-氧化磷(TA), 4-(4,6-二氯-1,3,5-三嗪基氨基)-苯磺酸钠(TB): 自制。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE35型, 科倍隆科亚(南京)机械有限公司;

注塑机: SA900/260型, 宁波市海达塑料机械有限公司;

智能临界氧指数测试仪: TTech-GBT2406-1型, 泰斯泰克检测仪器科技有限公司;

水平垂直燃烧测试仪: TTech-GBT2408-002型, 泰斯泰克检测仪器科技有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA1型, 瑞士梅特勒公司;

锥形量热(CONE)仪: FTT0242型, 英国FTT公司;

超景深三维显微镜: VHX-2000型, 基恩士(中国)有限公司;

冲击强度试验机: XJU-22型, 承德试验机有限公司;

万能电子试验机: CMT6104型, 美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 试样制备

(1) PSNFR的合成。

将 3.57 g (0.01 mol) TB 溶于 400 mL 蒸馏水, 室温下缓慢加入溶于 300 mL 丙酮的 7.11 g (0.022 mol) TA, 反应过程中, 体系的 pH 维持在 8~9, TA 滴加完毕后升温至 40℃ 反应 3 h, 继续升温至 90℃ 反应 2 h, 用薄层色谱监测反应, 至 TB 消失时反应结束。反应液浓缩得红色黏稠状物质, 蒸馏水洗涤三次, 100℃ 真空干燥, 充分研磨后得红色粉末, 用丙酮充分浸取, 除去多余未反应完的 TA, 得淡黄色固体粉末 7.61 g, 产率 83.1%。PSNFR 的合成路线见图 1。

(2) 复合材料的制备。

在 120℃ 条件下真空干燥 PC 粒料 8 h, PSNFR 粉末在 120℃ 下真空干燥 6 h。然后将 PC 与

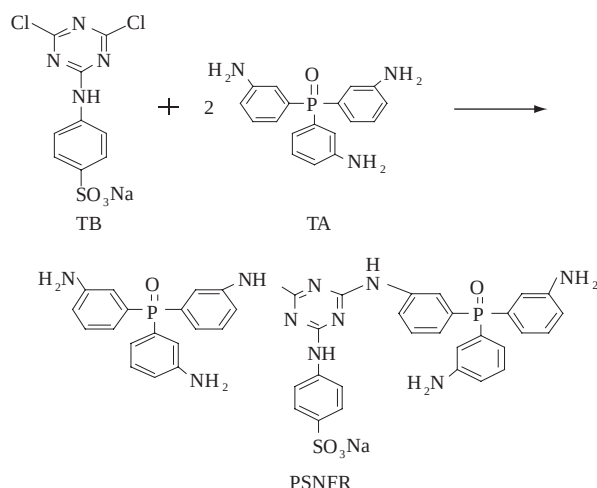


图1 PSNFR的合成路线

PSNFR 按不同比例通过双螺杆挤出机混合、挤出, 经造粒、干燥后用注塑机制得所需的标准样条。

1.4 性能测试

LOI 测试: 用智能临界氧指数测试仪按 ISO 4589-1996 标准进行, 样条规格 120 mm × 6 mm × 3.2 mm。

UL-94 测试: 用水平垂直燃烧测试仪按 UL-94 标准进行, 样条规格 120 mm × 12 mm × 3.2 mm。

CONE 测试: 用锥形量热仪按 ISO-5660-1 标准进行, 热辐射功率 35 kW/m², 样条规格 100 mm × 100 mm × 3.2 mm。

TG 分析: 样品重 3~5 mg, 升温速率 10℃/min, 氮气速率 20 mL/min, 升温范围为 25~900℃。

力学性能: 冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 冲击速度为 3.5 m/s; 弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试, 试验速率 2 mm/min; 拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PSNFR 的表征

(1) 质谱分析。

图 2 为 PSNFR 的质谱图。图中质荷比 895.4649 为 PSNFR 加两个氢减一个钠的分子量, 质荷比 917.4811 为 PSNFR 加一个氢的分子量, 939.4969 为 PSNFR 加一个钠的分子量, 证明所合成物质为 PSNFR。

(2) 核磁共振分析。

图 3 为 PSNFR 的 ¹H-NMR 谱图。图 3 中, δ=5.41 是与苯环相连的—NH₂上 H 的吸收峰,

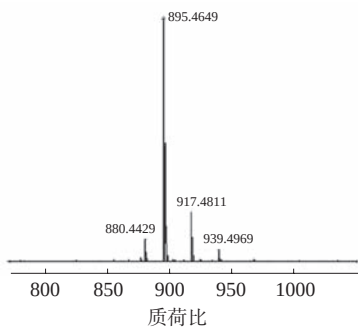


图2 PSNFR的质谱图

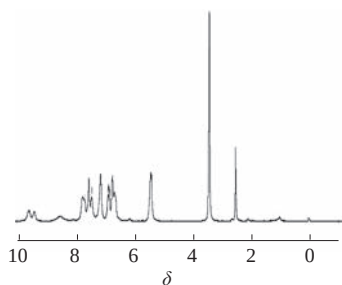


图3 PSNFR的¹H-NMR谱图

$\delta=6.65 \sim 8.55$ 是苯环上 H 的吸收峰, $\delta=9.39$ 是与苯磺酸钠相连的—NH—上 H 的吸收峰, $\delta=9.57$ 是与三嗪环相连的另外两个—NH—上 H 的吸收峰,说明合成产物有 PSNFR 的预期结构。

2.2 复合材料的燃烧性能

(1) 氧指数和水平垂直燃烧测试

PC 及 PC/PSNFR 复合材料的 LOI 和垂直燃烧等级测试数据见表 1。纯 PC 的 LOI 值为 25.0%, UL-94 级别为 V-2 级,产生熔滴现象。添加 PSNFR 0.1%,复合材料的 LOI 值提高到 31.9%,且无熔滴产生,阻燃等级达到 V-0 级。PSNFR 结构中三嗪环赋予其良好的成炭性,且分子中硫、磷元素起到协同作用。复合材料燃烧时 PSNFR 的含硫结构单元可使燃烧表面下层材料保持较低温度,受热分解产生 SO₂ 等硫氧化物会促使 PC 发生 Fries 重排反应,交联成炭^[8]; PSNFR 分解产生的聚磷酸及磷酸酐可促进 PC 脱水炭化形成一层粘性不具挥发性的薄膜状物质隔热隔氧和抗滴落^[9]。PSNFR 分解产生的 SO₂ 等不燃气体使得熔化的基体膨胀形成鼓泡,材料表面从凝胶状变为蓬松多孔炭层,将热和氧与环境隔离,阻止复合材料进一步分解,为凝聚相阻燃^[10];此外, PSNFR 分解生成不燃性气体和 PO·自由基,不燃性气体稀释气相燃烧产物, PO·自由基与燃烧过程中生成的 H·和 HO·自由基结合,阻断燃烧反应,为气相阻燃^[11]。

表 1 PC 及 PC/PSNFR 的阻燃性能测试结果

PSNFR 含量 / %	LOI / %	UL-94 阻燃等级	是否滴落
0	25.0	V-2	是
0.05	30.6	V-2	是
0.1	31.9	V-0	否
0.2	32	V-0	否
0.5	32.7	V-0	否
0.75	32.2	V-0	否
1	33.1	V-0	否

图 4 为采用超景深三维显微镜对 LOI 测试燃烧后炭层拍摄的形貌照片。图中 PC 燃烧后的炭层表面比较平整;复合材料炭层表面有密集的气泡呈蜂窝状结构,便于储存气体及热量,降低聚合物复合材料在燃烧过程中可燃气体及热量的释放,有助于提高材料的抗滴落性,从而起到有效的阻燃作用。

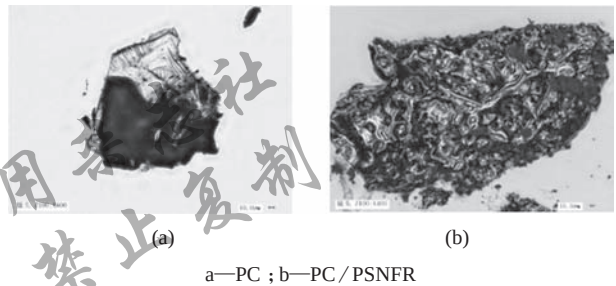


图 4 PC 及 PC/PSNFR 的炭层形貌照片

(2) CONE 测试。

PC 和 PC/PSNFR (PSNFR 含量 0.1%) 复合材料的 CONE 测试结果见表 2。与纯 PC 相比,复合材料的点燃时间延长了 36 s。推测是因为 PSNFR 中含较高能量的 C=N, P=O, P—C 等化学键,高键能化学键提高了 PSNFR 的分子稳定性,从而提高了复合材料的热稳定性,使得复合材料比纯 PC 较难引燃。由于复合材料燃烧时间延长,使得总热释放量增多;同时总烟释放量增多,而 CO₂ 释放量减少,复合材料燃烧不充分,故有效燃烧热减小,说明 PSNFR 可以降低挥发性气体在气相火焰中的燃烧程度,表明 PSNFR 阻燃 PC 存在着气相阻燃作用。

表 2 PC 和 PC/PSNFR 复合材料的锥形量热数据

项目	PC	PC / PSNFR
点燃时间 / s	60	96
总热释放量 / (MJ · m ⁻²)	76.4	81.8
总烟释放 / (m ² · kg ⁻¹)	9.1	10.9
有效燃烧热峰值 / (MJ · kg ⁻¹)	79.9	66.5
热释放率峰值 / (kW · m ⁻²)	429.6	330.3
二氧化碳峰值释放率 / (kg · kg ⁻¹)	559.3	333.1

图 5 为 PC 及 PC/PSNFR 的热释放速率 (HRR) 曲线,改性 PC 的最大热释放速率明显降低,且出现成炭所特有的两个峰,可能是因为 PSNFR 分

解产生的含磷、硫物质使 PC 复合材料表面形成大量结构致密的炭保护层,阻止热量及氧气向材料内部传递,燃烧速度减小,因此使热释放速率在达到第一个峰值后下降。随着燃烧进行,炭层下的热量增加,达到一定能量时,炭层会受热分解,同时燃烧产生的气体也会破坏炭层,使复合材料再次产生较强火焰,放出较多的热,出现第二个峰值。在燃烧过程中复合材料的 HRR 峰值降至 330.3 kW/m^2 , 相比 PC 减小了 23%, 且复合材料的点燃时间明显增长。图 5 可以看出 300 s 后 PC 有焰燃烧结束而复合材料继续放热,说明 PSNFR 可以延迟整个材料的燃烧时间,使热量缓慢释放出来,该结果与表 2 的总热释放量结果一致。

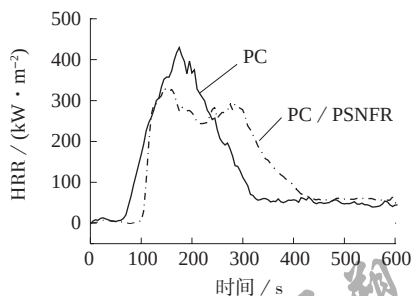


图 5 PC 和 PC/PSNFR 体系的 HRR 曲线

2.3 PSNFR 阻燃机理分析

(1) 热稳定性分析。

图 6 为纯 PC 和 PC/PSNFR (PSNFR 含量 0.1%) 复合材料在 N_2 气氛下的 TG 和 DTG 曲线。由图 6 可知,纯 PC 及 PC/PSNFR 体系在 N_2 气氛下均为一步降解,纯 PC 的初始分解温度为 432°C ,最大热降解温度为 450°C , 900°C 时的残炭率为 15.55%。复合材料的初始分解温度延迟 33°C ,到 465.2°C ,表明复合材料的热稳定性提高,这与 CONE 测试中点燃时间延长结果相一致。 900°C 时的残炭率增加到 18.20%,表明 PSNFR 可能通过促进成炭起到凝聚相阻燃的作用。

(2) 材料燃烧后气相成分分析。

图 7 为纯 PC 和 PC/PSNFR (PSNFR 含量 0.1%) 复合材料的热重-质谱联用分析谱图。由图 7 可知,PC 裂解会产生质荷比为 18,44,94 的物质,它们分别为水、二氧化碳、苯酚和甲基苯酚等物质;而 PC/PSNFR 的裂解质谱检测到质荷比为 78 的苯,93 的苯胺,48 的 PSNFR 分子在气相中产生的 $\text{PO}\cdot$ 与 $\text{H}\cdot$ 自由基结合的产物,质荷比 64 可能为 PSNFR 分解释放的 SO_2 或 $\text{PO}\cdot$ 与 $\text{OH}\cdot$ 自由基结

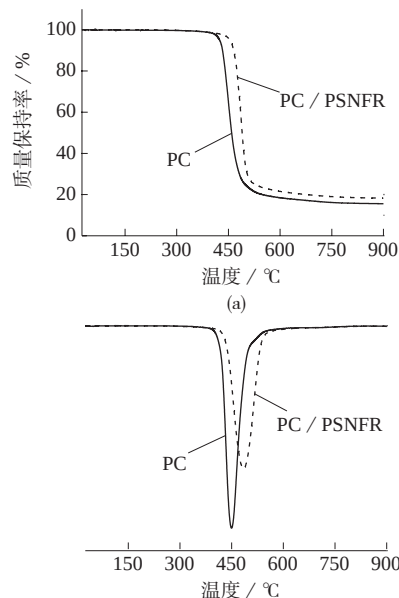


图 6 PC 和 PC/PSNFR 体系在 N_2 气氛下的 TG 和 DTG 曲线

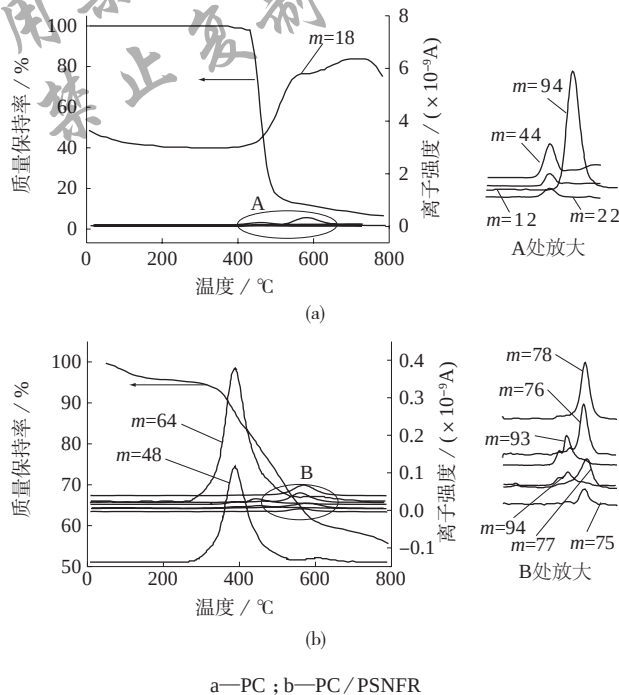


图 7 PC 和 PC/PSNFR 的热重-质谱联用分析谱图

合形成的 HPO_2 , 而上述这种自由基之间的结合进一步说明 PSNFR 对 PC 存在气相阻燃作用。

(3) 材料燃烧后凝聚相结构分析。

拉曼光谱具有很强的表征炭结构的能力,图 8 为 PC 及 PC/PSNFR (PSNFR 含量 0.1%) 残炭的拉曼谱图。残炭拉曼峰出现结构缺陷 (D 峰)、 sp^2 碳原子的面内振动 (G 峰) 等信息。 1580 cm^{-1} 附近

的 G 峰为单晶石墨的特征峰,由六方晶格石墨的 E_{2g} 振动模式产生;1360 cm⁻¹ 附近的峰为 D 峰,源于无定型炭或者玻璃态炭面内的炭悬键的振动^[12]。D 峰和 G 峰的强度比设为 R 值,这一强度比通常被用作表征炭层石墨化程度的重要参数。R 值越小,炭层的石墨化程度越高,代表其阻隔可燃性气体、氧气以及热量的能力就越好,有利于阻燃^[13]。由图 8 可知复合材料炭层的石墨化程度较高,能有效地起到凝聚相阻燃的作用,更有利于 PC 材料的阻燃。

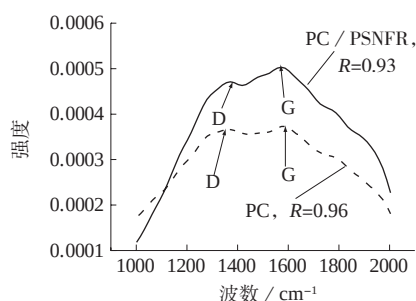


图 8 PC 及 PC/PSNFR 残炭的拉曼谱图

2.4 复合材料的力学性能

表 3 列出 PC 和 PC/PSNFR 的力学性能。PSNFR 添加量为 0.1% 时,PC/PSNFR 复合材料的力学性能几乎不受影响;当 PSNFR 添加量为 1% 时,复合材料的冲击强度由 68.93 kJ/m² 下降到 62.2 kJ/m²,下降了 6.57%。主要是因为 PSNFR 颗粒在 PC 中发生团聚,使得应力集中而产生缺陷,不利于能量的传递与扩散,导致材料的冲击强度下降。

表 3 PC 和 PC/PSNFR 复合材料的力学性能

PSNFR 含量 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
0	59.21	79.80	68.93
0.1	61.07	87.49	68.35
1	60.70	84.27	64.40

3 结论

以三聚氯氰、对氨基苯磺酸和三苯基氧磷为原料合成 PSNFR,并确定了其结构。当 PSNFR 的添加量为 0.1% 时,复合材料阻燃性及抗滴落性得到提高,力学性能几乎不受影响。PSNFR 阻燃 PC 具有凝聚相和气相双重阻燃作用。

参考文献

[1] 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.
Ning Juanxia, Jiang Junkui, Zhang Xudong, et al. Effect of SNP flame retardant on thermal degradation and aging lifetime of polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):102-106.

[2] Li L, Wei P, Li J, et al. Synthesis and characterization of a novel flame retardant and its application in polycarbonate[J]. Journal of Fire Sciences, 2010, 28(6):523-538.
[3] Huang Z Z. Novel halogen-free flame retardant thermoset from a hybrid hexakis (methoxymethyl) melamine / phosphorus-containing epoxy resin cured with phenol formaldehyde novolac[J]. Express Polymer Letters, 2009, 3(12):788-796.
[4] 齐家鹏,许肖丽,胡爽. 三嗪成炭剂的合成及在阻燃聚乳酸中的应用[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(9):13-17.
Qi Jiapeng, Xu Xiaoli, Hu Shuang. Synthesis of triazine charcoal and its application in flame retardant polylactic acid[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(9):13-17.
[5] Lai X, Tang S, Li H, et al. Flame-retardant mechanism of a novel polymeric intumescent flame retardant containing caged bicyclic phosphate for polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 113:22-31.
[6] 孙来来,张旭蕊,孙建立,等. 三嗪环类芳磺酸盐对聚碳酸酯的阻燃性能影响[J]. 塑料,2015,44(1):26-28.
Sun Lailai, Zhang Xurui, Sun Jianli, et al. Effect of aromatic sulfonate containing triazine ring on flame retardancy of polycarbonate[J]. Plastics, 2015, 44(1):26-28.
[7] 胡志勇,荆洁,刘书艳,等. 氮-磷-硫膨胀型阻燃剂在聚碳酸酯中的应用研究[J]. 中国塑料,2016,30(1):98-103.
Hu Zhiyong, Jing Jie, Liu Shuyan, et al. Application of N-P-S intumescent flame retardant in polycarbonate[J]. China Plastics, 2016, 30(1):98-103.
[8] Marney D C O, Russell L J, Mann R. Fire performance of wood (pinus radiata) treated with fire retardants and a wood preservative[J]. Fire and Materials, 2008, 32(6):357-370.
[9] Liang B, Hong X D, Zhu M, et al. Synthesis of novel intumescent flame retardant containing phosphorus, nitrogen and boron and its application in polyethylene[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72:2967-2978.
[10] Jang B N, Wilkie C A. The effects of triphenylphosphate and recorcinolbis (diphenyl -phosphate) on the thermal degradation of polycarbonate in air[J]. Thermochimica Acta, 2005, 433(1-2):1-12.
[11] Pawlowski K H, Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Polymer International, 2007, 56(11):1404-1414.
[12] Cai Y, Huang F, Wei Q, et al. Structure, morphology, thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6 / Fe-OMT nanocomposite fibers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93:2180-2185.
[13] 贺福. 用拉曼光谱研究碳纤维的结构[J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6):20-25.
He Fu. Study on the structure of carbon fiber by Raman spectroscopy[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2005, 30(6):20-25.