

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.022

# 基于胞苷酸阻燃剂的制备及其对 PP 阻燃性能的影响

李一敏<sup>1</sup>, 于国星<sup>2</sup>, 李娟<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司, 浙江宁波 315207; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

**摘要:** 为了提高膨胀阻燃剂 (IFR) 对于聚丙烯 (PP) 的阻燃效率, 选择具有阻燃潜质的胞苷酸衍生物作为协效剂。胞苷酸与三缩水甘油基异氰尿酸酯反应形成阻燃微球, 同时引入镍离子与磷酸基团反应成盐, 以提高其热稳定性, 得到基于胞苷酸镍的阻燃微球 TC-Ni, 通过红外光谱研究了其结构。将 TC-Ni 与膨胀阻燃剂 (IFR) 复合, 通过熔融共混法制备阻燃 PP 复合材料。通过极限氧指数、垂直燃烧等研究了复合材料的阻燃性能, 通过热失重分析测试其热稳定性, 采用扫描电镜观察炭层结构。结果表明, 添加 17% IFR 和 1% TC-Ni 可以使样品通过 UL94 V-0 级别, 并且其 LOI 提高到 29.2%。TC-Ni 改善了 PP/IFR 形成的膨胀炭形态和完整性, 使炭层表层炭致密, 内层多孔, 从而有效地提高了 PP/IFR 体系的阻燃效率。

**关键词:** 胞苷酸; 膨胀阻燃; 成炭; 高效; 聚丙烯

**中图分类号:** TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0111-05

## Preparation of Flame Retardant Microsphere Based on Cytidine Monophosphate and Its Effect on Flame Retardancy of Polypropylene

Li Yimin<sup>1</sup>, Yu Guoxing<sup>2</sup>, Li Juan<sup>2</sup>

(1. Sinopec Zhenhai Refining & Chemical Company, Ningbo 315207, China; 2. Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract :** In order to improve the flame retardant efficiency of the intumescent flame retardant (IFR) for polypropylene (PP), a synergist derived from cytidine monophosphate (CMP) with of flame retardant was chosen to achieve the objective. A flame retardant microsphere was prepared by using CMP and 1,3,5-triglycidyl isocyanurate, and the phosphate group of CMP was reacted with nickel ions to improve its thermal stability. The microsphere based on CMP was marked as TC-Ni. The chemical structure of TC-Ni was researched by Fourier transform infrared spectroscopy. TC-Ni and IFR were used to improve the flame retardancy of PP. The PP compounds were prepared by melt-blending. The retardant properties were measured by limiting oxygen index (LOI), vertical burning. The thermal degradation behaviors of each ingredient were tested by thermal gravimetric analysis. The char morphology was observed by scanning electron microscopy. The results show the sample can pass the UL94 V-0 test at total addition of 17% IFR and 1% TC-Ni and obtain a LOI 29.2%. The TC-Ni promote the formation of an intumescent char layer without defects for PP/IFR during combustion. It makes the char has the structure with a dense surface and a porous inner, thus improves the flame retardant efficiency of IFR in PP.

**Keywords :** cytidine monophosphate ; intumescent flame retardant ; charring ; efficient ; polypropylene

聚丙烯 (PP) 作为通用大品种塑料, 用途非常广泛。由于 PP 是一种碳氢结构的大分子, 因而比较易燃, 造成了其使用过程的安全隐患<sup>[1-4]</sup>。随着人们对环境安全的重视, 消灭潜在火灾隐患变得尤为重要, 其中把易燃材料变成难燃材料是最常采用的方

法之一。因此开发高效阻燃 PP 具有重要意义。在现有的阻燃剂中, 膨胀型阻燃剂 (IFR) 是一种环保型阻燃剂, 能够满足绿色阻燃技术的主要要求<sup>[5-6]</sup>。IFR 一般由酸源、气源、碳源三部分组成, 燃烧时通过形成蓬松多孔的炭层, 该炭层可以有效隔绝热量、

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (51473178), 宁波市创新团队项目 (2015B11005)

**通讯作者:** 李娟, 研究员, 主要从事高分子材料阻燃研究 E-mail: lijuan@nimte.ac.cn

**收稿日期:** 2019-01-03

**引用格式:** 李一敏, 于国星, 李娟. 基于胞苷酸的阻燃剂的制备及其对 PP 阻燃性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):111-115.

Li Yimin, Yu Guoxing, Li Juan. Application of polyurethane foam in energy-saving building[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):111-115.

氧气和可燃性气体的传递,实现阻燃<sup>[7]</sup>。

随着人们环保意识的提高,生物基来源的阻燃剂越来越受到人们的重视,例如,环糊精、淀粉、纤维素、壳聚糖、植酸、核糖核酸等<sup>[8-15]</sup>。胞苷酸作为核糖核酸分子链的组成部分,具有来源广泛、可持续、不污染环境等特点。从结构上看,胞苷酸由磷酸、五碳糖、胞嘧啶三部分组成,这三部分可以分别作为 IFR 的酸源、碳源、和气源,具有一定的阻燃潜质。但是胞苷酸不耐热,无法直接作为阻燃剂使用,因此必须对其进行改性。由于胞苷酸含有氨基、羟基等基团,可以与环氧反应,因此笔者将胞苷酸与三缩水甘油基异氰尿酸酯反应,同时引入镍离子与磷酸基团成盐,提高其热稳定性,获得基于胞苷酸镍的阻燃微球。由于其磷含量比较低,因此笔者将其作为协同剂与 IFR 复合用于提高其在 PP 中的阻燃效率。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PP:F401,粒料,熔体流动速率为 2.0 g/(10 min),中国石化扬子石油化工有限公司;

聚磷酸铵(APP):聚合度>1500,TMEPFR-APP231,普塞味磷化工有限责任公司;

季戊四醇(PER)、乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{Ac})_2]$ 、N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

胞苷酸(CMP):食品级,湖北巨胜科技有限公司;

三缩水甘油基异氰尿酸酯(TGIC):分析纯,上海安耐吉化学技术有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

密炼机:M-TNI-55型,广州市普同实验分析仪器有限公司;

平板硫化机:ZG-60T型,东莞市正工机电设备有限公司;

氧指数测试仪:5801型,昆山阳屹测试仪器有限公司;

水平-垂直燃烧试验机:5400型,昆山万成测试仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国 Nicolet 公司;

同步热分析仪:TGA/DSC1型,梅特勒公司;

锥形量热仪:FTT型,英国 Fire Testing Technology 公司;

扫描电子显微镜(SEM):S4800型,日本日立公司。

### 1.3 胞苷酸基阻燃微球的制备

称取 0.02 mol  $\text{Ni}(\text{Ac})_2$  加入到烧杯中,加入 20 mL 的 DMF,加热搅拌至溶液为澄清溶液,备用。称取 0.04 mol TGIC 添加到 100 mL 三口烧瓶中,通氮气保护,升温至 120℃。随后缓慢加入 20 mL DMF,搅拌一段时间。然后将 0.04 mol CMP 加入到上述溶液,反应 6 h 后,滴乙酸镍溶液。滴加完毕后,继续反应 0.5 h,冷却至室温后取出固体产物,用 DMF、乙醇、去离子水洗涤,干燥得淡黄色粉末,记做 TC-Ni。未添加乙酸镍的产物记做 TC。

### 1.4 PP/IFR 试样制备

将 PP 与阻燃剂在 200℃、转速为 50 r/min 的密炼机中熔融共混 10 min,然后在平板硫化机上压制板材,并按测试标准裁切成所需样条。

### 1.5 性能测试

采用氧指数测试仪测试样品的极限氧指数(LOI),测试标准为 ASTM D2863-1997,样品尺寸为:100.0 mm×6.5 mm×3.2 mm。

采用水平-垂直燃烧试验机测试样品的燃烧性能,测试标准为 ASTM D3801-2010,样品尺寸为:100.0 mm×13.0 mm×3.2 mm。

采用 FTIR 仪测试样品的 FTIR 谱图:将样品和溴化钾烘干,用研钵研成粉末,通过压片机制成溴化钾片进行测试,扫描范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

采用同步热分析仪测试样品的热失重(TG)曲线,取约 4 mg 样品在 50 mL/min 的空气中测试,加热速率为 10℃/min,温度范围从 50~800℃。

采用 SEM 观察垂直燃烧所获炭层的表面形貌,所有样品在表征前进行喷金处理。

采用锥形量热仪测试 PP 复合材料的燃烧行为,测试标准为 ISO 5660-1-2016。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TC-Ni 的性能

图 1 是 CMP, TGIC,  $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ , TC-Ni 的 FTIR 谱图。

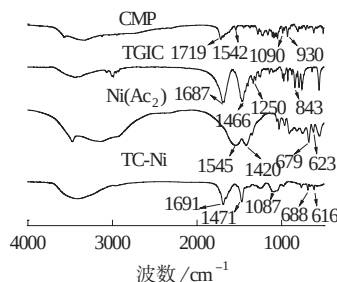


图 1 CMP, TGIC,  $\text{Ni}(\text{Ac})_2$  和 TC-Ni 的 FTIR 谱图

从图1可以看出,1719  $\text{cm}^{-1}$  和 1542  $\text{cm}^{-1}$  是CMP碱基上的 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动,1090  $\text{cm}^{-1}$  和 930  $\text{cm}^{-1}$  处分别是 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 和五碳糖环醚的伸缩振动。1687  $\text{cm}^{-1}$  为TGIC三嗪环上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动;1466  $\text{cm}^{-1}$  处为三嗪环上 $\text{C}-\text{N}-$ 的伸缩振动;1250  $\text{cm}^{-1}$  和 843  $\text{cm}^{-1}$  处为环醚的振动吸收。1545  $\text{cm}^{-1}$  和 1420  $\text{cm}^{-1}$  处为乙酸镍中 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-$ 的伸缩振动,679  $\text{cm}^{-1}$  和 623  $\text{cm}^{-1}$  处为镍离子的伸缩振动。而反应之后,三嗪环的1687  $\text{cm}^{-1}$  和 1466  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰平移到1691  $\text{cm}^{-1}$  和 1471  $\text{cm}^{-1}$ ,在1087  $\text{cm}^{-1}$  处发现 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动。此外,在688  $\text{cm}^{-1}$  和 616  $\text{cm}^{-1}$  处出现镍离子的吸收峰。从红外光谱可以说明成功制备了TC-Ni。

图2是CMP和TC-Ni的TG曲线。从图2可以看出,CMP在200℃前有大约4%的热失重,应该是胞苷酸脱水造成的。而在200~250℃之间有一段明显的失重,应该是胞苷酸中五碳糖脱水造成的。TC-Ni的TG曲线向高温方向平移,且在220~400℃之间分解速度变缓,说明其热稳定性比CMP好,在800℃时的质量保持率为25.9%,也明显高于CMP。这说明TC-Ni的热稳定性和成炭能力都得到了改善。

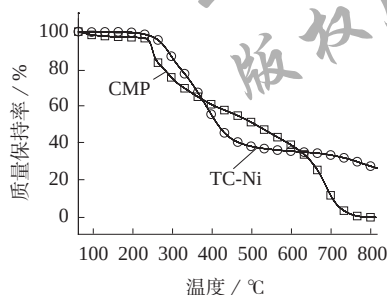


图2 CMP和TC-Ni在氮气中的TG曲线

## 2.2 PP复合材料的阻燃性能

表1为PP复合材料的UL94和LOI测试结果。 $t_1$ 和 $t_2$ 分别指UL-94测试中两次离开火焰后燃烧时间。结果表明,纯PP的LOI为18.2%,添加18% IFR后LOI提高到27.6%,但是在UL94测试中无级别;将1% TC-Ni与17% IFR复合可以使样品达到UL94 V-0级别,但是过多的TC-Ni可能破坏了其与IFR协效作用,导致燃烧时间变长。降低IFR和TC-Ni的总添加量也无法通过UL94 V-0级别测试,故18%是可达到UL94 V-0级别的最低添加量。这个结果说明,17% TC-Ni/1% IFR和16% TC-Ni/2% IFR具有良好的协同阻燃效果。

表1 PP复合材料的配方及阻燃性能

| 编号  | PP/<br>% | IFR/<br>% | TC-Ni/<br>% | $t_1, t_2$ /s | 融滴<br>产生 | 引燃<br>脱脂棉 | UL94<br>(3.2mm) | LOI/<br>% |
|-----|----------|-----------|-------------|---------------|----------|-----------|-----------------|-----------|
| PP1 | 100      | 0         | 0           | $t_1 > 30$    | Y        | Y         | NC              | 18.2      |
| PP2 | 75       | 25        | 0           | 0.8, 0.8      | N        | N         | V-0             | 30.5      |
| PP3 | 82       | 18        | 0           | 0.7, > 30     | Y        | Y         | NC              | 27.6      |
| PP4 | 82       | 17.5      | 0.5         | 0.6, > 30     | Y        | Y         | NC              | 27.9      |
| PP5 | 82       | 17        | 1           | 0.7, 1.2      | N        | N         | V-0             | 29.2      |
| PP6 | 82       | 16        | 2           | 0.8, 1.4      | N        | N         | V-0             | 30.1      |
| PP7 | 82       | 15        | 3           | 0.6, 18.4     | N        | N         | V-1             | 30.3      |
| PP8 | 83       | 16        | 1           | 0.7, > 30     | Y        | Y         | NC              | 27.9      |
| PP9 | 82       | 17        | 1 TC        | 0.8, > 30     | Y        | Y         | NC              | 27.7      |

图3为UL94测试后的样条图片。从图3可以看出,纯PP, PP4和PP8一直燃烧到夹具,而PP2, PP5, PP6样条点燃后很快在底部形成炭并自熄,燃烧后样条形状没有明显变化,说明IFR/TC-Ni体系对PP具有优异的阻燃效果。

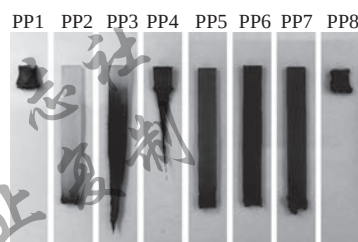
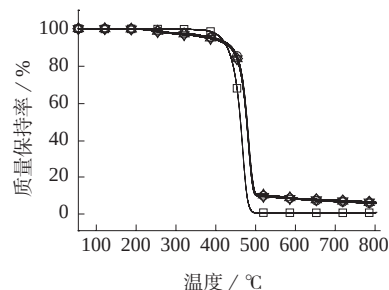


图3 UL94测试后样条的照片

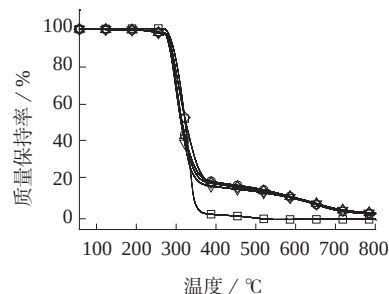
## 2.3 热分解行为分析

图4为PP复合材料在氮气和空气中的TG图。



□-PP1; ○-PP3; △-PP5; ▽-PP6; ◇-PP7

(a)



□-PP1; ○-PP3; △-PP5; ▽-PP6; ◇-PP7

(b)

a—氮气; b—空气

图4 PP复合材料在氮气和空气中的TG曲线

在氮气中,所有的样品均为一步降解。加入 IFR 之后, TG 曲线均向高温方向平移,但是在低温区的热稳定性变差。添加 IFR 以及 TC-Ni 的样品略有不同,但是差别不大,曲线几乎重合。在空气中,所有的样品呈现两步降解。其中添加了 IFR 之后第二个降解台阶比较明显。TC-Ni 的加入使降解略提前,但是影响不大。总之, TC-Ni 的加入对 PP/IFR 的热分解行为影响不大。

#### 2.4 炭层形貌分析

图 5 是 PP 复合材料的炭层形貌照片。炭层是样条在氧指数测试后取下所得,所拍的形貌为炭层表面形貌。从图 5 可以看出,添加 18% IFR 的 PP3 样品表面有明显的裂纹和孔洞。而添加了 17% IFR 和 1% TC-Ni 的 PP 复合材料所形成的炭层表面呈蜂窝状结构,还覆盖了许多类似绒毛的蓬松炭。而添加了 15% IFR 和 3% TC-Ni 的炭层表面也出现大的空隙。蓬松且无缺陷的炭层能起到良好的阻隔作用,既可以减少可燃气体的溢出,也可以减少热量的传递,对基体起到了良好的保护作用。

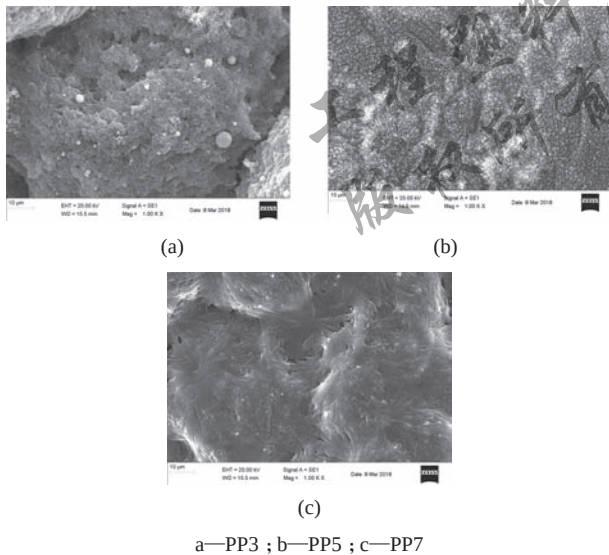
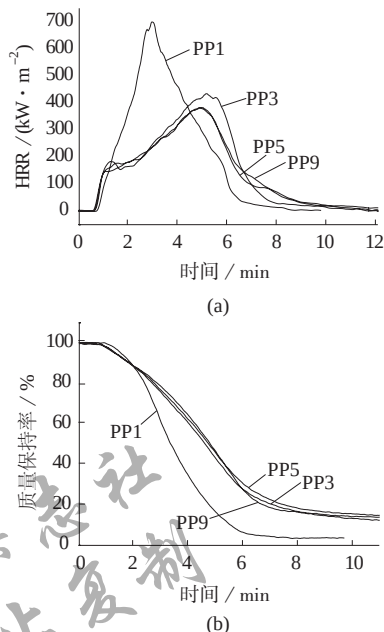


图 5 PP 复合材料的电镜照片

#### 2.5 锥形量热分析

通过仪对 PP 复合材料的燃烧行为进行了进一步分析,测试所用的热辐射功率为  $35 \text{ kW/m}^2$ 。实验测得的热释放速率 (HRR)、质量损失 (ML) 曲线见图 6,其他数据如总热释放 (THR)、峰值热释放 (PHRR)、点燃时间 (TTI)、到达 PHRR 的时间 ( $t_{\text{PHRR}}$ ) 等列在表 2 中。从图 6 可以看出,纯 PP 的 HRR 峰值较高,呈现尖峰状,而加入阻燃剂的 PP 复合材料呈现平缓的宽峰,说明阻燃剂的加入使 PP 在燃

烧过程中的热释放得到了控制。PP5 的 PHRR 和 THR 都较小,但是与 PP3 和 PP9 比差别并不大,说明这并不是阻燃性能变好的主要原因。阻燃性能变化的主要原因应该还是炭层结构的完善。



a—HRR 曲线; b—ML 曲线

图 6 PP 复合材料在  $35 \text{ kW/m}^2$  热流量下的 HRR 和 ML 曲线

表 2 PP 复合材料的锥形量热数据

| 样品编号 | TTI/s | PHRR/( $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$ ) | THR/( $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ) | $t_{\text{PHRR}}$ |
|------|-------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
| PP1  | 48    | 730.8                                    | 120.9                                   | 177               |
| PP3  | 43    | 446.2                                    | 107.1                                   | 313               |
| PP5  | 39    | 388.0                                    | 101.6                                   | 293               |
| PP9  | 39    | 390.3                                    | 102.7                                   | 287               |

### 3 结论

采用三缩水甘油基异氰尿酸酯与胞苷酸,并引入具有催化活性的镍离子,成功制备了阻燃微球 TC-Ni; TC-Ni 与 IFR 具有良好的协同作用,仅添加 17% IFR 和 1% TC-Ni,就可以使 PP 达到 UL94 V-0 级别。TC-Ni 主要通过提高表面炭层的质量,使炭层更加完整,从而提高阻燃效率。

#### 参考文献

- [1] Jha N, Misra A, Bajaj P. Flame-retardant additives for polypropylene[J]. Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 1984, 24(1): 69–116.
- [2] Gao Shang, Liu Gousheng. Synthesis of amino trimethylene phosphonic acid melamine salt and its application in flame-retarded polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(22), 46 274.
- [3] Xie Fie, Wang Yuzhong, Yang Bing, et al. A novel intumescent flame-retardant polyethylene system[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(3), 247–253.

- [4] Xiao Dan, Li Zhi, Gohs U, et al. Functionalized allylamine polyphosphate as a novel multifunctional highly efficient fire retardant for polypropylene[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8(40), 6309–6318.
- [5] Wang Jincheng, Chen Yuehui. Flame-retardant mechanism resulting from an intumescent system[J]. Journal of Fire Sciences, 2005, 23(1), 55–74.
- [6] Camino G, Costa L, Martinasso G. Intumescent fire-retardant systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 1989, 23(4), 359–376.
- [7] Alongi J, Han Z D, Bourbigot S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51, 28–73.
- [8] Ma Dong, Zhao Peihua, Li Juan. Effects of zinc phytate on flame retardancy and thermal degradation behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 56(11):1167–1176.
- [9] Kalali E N, Montes A, Wang X, et al. Effect of phytic acid-modified layered double hydroxide on flammability and mechanical properties of intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Fire and Materials, 2018, 42(2):213–220.
- [10] Alongi J, Blasio AD, Cuttica F, et al. Bulk or surface treatments of ethylene vinyl acetate copolymers with DNA: Investigation on the flame retardant properties[J]. European Polymer Journal, 2014, 51(1):112–119.
- [11] Wang Huanfeng, Li Bin. Synergistic effects of  $\beta$ -cyclodextrin containing silicone oligomer on intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(10):691–697.
- [12] Liu Xiaodong, Gu Xiaoyu, Sun Jun, et al. Preparation and characterization of chitosan derivatives and their application as flame retardants in thermoplastic polyurethane[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167:356–363.
- [13] Kim N K, Lin R J T, Bhattacharyya D. Flammability and mechanical behaviour of polypropylene composites filled with cellulose and protein based fibres: A comparative study[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 100:215–226.
- [14] Wang Zhijing, Liu Yinfeng, Li Juan. Regulating effects of nitrogenous bases on the char structure and flame retardancy of polypropylene/intumescent flame retardant composites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(3):2375–2383.
- [15] Wang Zhijing, Liu Yinfeng, Li Juan. Preparation of nucleotide-based microspheres and its application in intumescent flame retardant polypropylene[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2016, 121:394–402.

### 为 PE-UHMW 纤维增“色”,中石化开发 高性能纤维配色技术

不久前,高性能聚乙烯纤维有色纤维配色技术应用研究项目通过了中石化科技部组织的科技成果鉴定。鉴定专家组认为,该项目的研发为超高相对分子质量聚乙烯(PE-UHMW)有色纤维配色提供了新的技术和产品方案,拥有广阔的前景及应用推广价值,项目整体技术及产品达到国际先进水平,具有推广应用价值。

该项目由中石化南京化工研究院有限公司、中国纺织科学研究院有限公司和中国石化仪征化纤股份公司三家单位合作完成。鉴定专家组由中国石化科技部材料处处长、教授级高工庄毅,中国纺织科学研究院有限公司院长李鑫博士,北京化工研究院总工程师张师军等组成。

专家组出具的鉴定意见显示:该项目系统研究了添加颜料及其助剂体系在 PE-UHMW 纺丝原液中的分散性能,开发了高均匀性的高浓度颜料浆液配制、均匀添加技术;研究了复配颜料的纺丝原液干法纺丝、牵伸工艺对纤维颜色 and 性能的影响,建立了高性能聚乙烯纤维主流产品色系,开发了 40 余种产品的标准色卡,形成了原液着色高性能聚乙烯干法纺丝技术,溶剂回收率大于 98%;实现了 7 种色号的稳定生产,纤维满足市场需求,取得了良好的经济效益和社会效益。该项目已申请发明专利 3 件,其中 1 件已授权,具有创新性,整体

技术和产品达到国际先进水平。专家组认为其拥有广阔的前景及应用推广价值,建议加快市场推广。

PE-UHMW 纤维是世界三大高新材料之一,以质量轻、强度高、耐腐蚀等特点广泛应用于国防、军工以及民用领域。目前,仪征化纤生产的 PE-UHMW 纤维由中国石化南京化工研究院有限公司和中国纺织科学研究院历经 10 多年研发,产出的高性能吊绳曾用于吊装港珠澳大桥。此前生产该类产品的干法纺丝工艺比较稳定,得到的纤维性能指标在同类产品中具有显著优势,但存在产品颜色单一,不能够满足市场对色丝的需求。

此次由三家单位合作完成的 PE-UHMW 有色纤维配色技术应用研究及系列品种开发项目,开发出系列 PE-UHMW 有色纤维,建立了较为完善的主流色系,提高了产品的附加值和竞争力,为开拓有色纤维市场提供技术支持。(中国纺织网)

### 丙烯酸酯绿色制备工艺问世

来自康涅狄格大学和埃克森美孚的研究人员公开了一种制作丙烯酸酯的新方法,这种新方法可以提高能源效率并减少有毒副产品。

康涅狄格材料科学研究所所长 Steve Suib 以及埃克森美孚的研究人员设计了一种在温和温度下制造丙烯酸酯的新方法,该技术可以精细调整,以避免产生不需要的化学物质。

(中国化工报)