

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.022

多羟基结构三嗪成炭剂在膨胀阻燃 PP 中的应用^{*}

胡亚鹏^{1,2}, 王香梅¹, 李娟²

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中国科学院宁波工业技术研究院, 宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 以二乙醇胺为侧链, 三聚氰氨和哌嗪为主链, 采用一锅法制备了一种多羟基三嗪成炭剂 (CDP), 将其与聚磷酸铵 (APP) 复配成膨胀阻燃剂 (IFR) 用于阻燃聚丙烯 (PP)。采用垂直燃烧、极限氧指数、热失重分析等手段研究了阻燃 PP 的阻燃性能和热稳定性, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 对炭层形貌进行了研究。结果表明, APP 和 CDP 具有良好的协同阻燃效果, 当 APP 与 CDP 质量比为 2:1 时, 协同阻燃效果最优, 仅添加 20% IFR, 即可使 PP 达到 UL94 V-0 级别, LOI 为 29.5%。热失重分析表明该复合材料在 800℃ 具有最高的残炭量, SEM 也显示形成了连续致密的炭层。

关键词: 多羟基; 三嗪成炭剂; 膨胀阻燃; 协同; 聚丙烯

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0099-05

Application of Triazine-Based Charring Agent with Multi-Hydroxyl Group in Intumescent Flame Retardant Polypropylene

Hu Yapeng^{1,2}, Wang Xiangmei¹, Li Juan²

(1. Department of Chemical Industry and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Ningbo Institute of Industrial Technology, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: A triazine-based charring agent (CDP) with multi-hydroxyl group was synthesized by using cyanuric chloride, piperazine as backbone and diethanol amine as side chain through one-spot reaction. CDP and ammonium polyphosphate (APP) were used as intumescent flame retardant (IFR) into polypropylene. The flammability and thermal stability of PP/IFR composites were investigated by UL94 vertical burning, limiting oxygen index (LOI) and thermogravimetric analysis tests (TGA). Scanning electron microscope (SEM) was used to study the morphology of char layer. The results suggest that good synergistic effect exists between APP and CDP. When the mass ratio of APP and CDP is 2:1 and the total addition is 20%, the PP composite achieves the UL94 V-0 and has a LOI value of 29.5%. TGA results indicate that the PP composite has the highest char residues at 800℃ in nitrogen atmosphere and SEM shows a continuous and dense char layer is formed.

Keywords: multi-hydroxyl group; triazine-based charring agent; intumescent flame retardant; synergism; polypropylene

聚丙烯 (PP) 是五大通用塑料之一, 因其综合性能优良而广泛应用于日常生活各领域。但是 PP 的极限氧指数 (LOI) 约为 17%, 属易燃材料, 在许多领域应用时存在火灾隐患, 因此提高 PP 的阻燃性能对其安全使用非常重要^[1-3]。

膨胀型阻燃剂 (IFR) 是一种无卤、低烟、低毒的绿色阻燃剂^[4-6], 其组成一般包括酸源、碳源、气源^[7-9]三部分, 三者在燃烧过程中相互反应, 在材料表面形成多孔膨胀炭层, 发挥隔热隔氧作用, 从而减缓基体的降解和燃烧, 实现阻燃。传统的 IFR 多以聚磷酸铵 (APP) 为酸源和气源、多元醇为碳源构成, 但该体系存在一定的不足, 如水溶性大、易迁移、热稳定性差、阻燃效率低等^[10-12]。对于 IFR 而言, 成炭

是阻燃效率优劣的关键, 开发新型高效成炭剂是获得优良炭层的重要途径之一。研究表明, 三嗪类化合物与 APP 复合显示了良好的阻燃效果, 相关的报道较多^[12-17]。三嗪成炭剂的阻燃效果与结构密切相关。考虑到传统多羟基碳源和三嗪成炭剂的特点, 笔者以二乙醇胺为侧链, 三聚氰氨和哌嗪为主链, 制备了一种多羟基三嗪成炭剂 (CDP), 期望能结合两类成炭剂的优点, 发挥更好的膨胀阻燃效果。

^{*} 国家自然科学基金项目 (21274159, 51473178), 宁波市科技创新团队项目 (2015B11005)

联系人: 李娟, 博士, 研究员, 主要研究方向为环保型阻燃高分子材料、纳米复合材料、多相多组分复合材料和复合材料的绿色回收等

收稿日期: 2016-03-15

1 实验部分

1.1 主要原材料

三聚氯氰、二乙醇胺、哌嗪、丙酮、氢氧化钠:阿拉丁试剂(上海)有限公司;

PP:F401,中国石化扬子石油化工有限公司;

APP:APP231,聚合度大于1500,广东普赛呋阻燃剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

平板硫化机:SZT-2型,湖州双力自动化科技装备公司;

LOI测定仪:5801型,昆山阳旭检测仪器有限公司;

垂直燃烧试验箱:AG5100B型,珠海市安规测试设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S4800型,日本日立公司;

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolette 6700型,美国热电公司;

热失重分析(TGA)仪:TGA/DCS1型,梅特勒-托利多有限公司;

1.3 试样制备

(1) 成炭剂的合成。

图1为CDP的合成路线图。称取18.4 g三聚氯氰,溶于300 mL丙酮/水的混合溶液中,将上述溶液加入到500 mL三口烧瓶中,控制温度在0~5℃,随后滴加10.5 g二乙醇胺,滴加完毕后缓慢滴加4 g氢氧化钠水溶液,反应4 h后升温至50℃,接着滴加8.6 g哌嗪丙酮溶液,滴加完毕后再滴加8 g氢氧化钠水溶液,然后升温至80℃,蒸出丙酮,反应6 h,冷却过滤,并依次用丙酮和水洗涤2次,最后将产品干燥,粉碎,得到白色粉末。

(2) PP复合材料的制备。

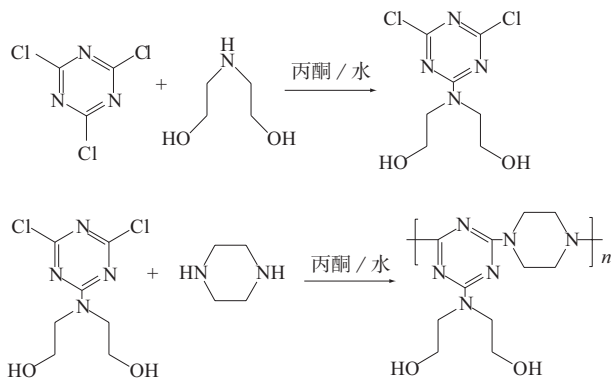


图1 成炭剂CDP合成路线图

在200℃,转速为50 r/min的密炼机中加入原材料,配方见表1,共混8 min。然后将所得样品在平板硫化机上于200℃,10 MPa条件下热压3 min,制备成尺寸为100.0 mm×100.0 mm×3.2 mm的板材,并按照UL94和LOI标准切割成样条以供测试。

表1 PP复合材料的质量配方

样品编号	PP	APP	CDP
PP0	100		
PP1	80	10	10
PP2	80	13.3	6.7
PP3	80	15	5
PP4	80	16	4
PP5	82	12	6
PP6	78	14.7	7.3
PP7	80	20	
PP8	80		20

1.4 测试与表征

UL94垂直燃烧测试按GB 4943.1-2011进行,样条尺寸为100.0 mm×13.0 mm×3.2 mm;

LOI测试按GB 2406.2-2009进行,样条尺寸为100.0 mm×6.5 mm×3.2 mm;

TGA测试在氮气条件下进行,温度范围为50~800℃,升温速率为10℃/min;

SEM分析:取LOI测试后的炭层进行喷金处理,采用SEM对炭层的形貌进行表征,加速电压为20.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 成炭剂的结构表征

图2为三聚氯氰和成炭剂CDP的红外光谱图。从图中可以看出,3315,1429 cm⁻¹处分别对应的是—OH的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰,2932,2858 cm⁻¹处为亚甲基的伸缩振动吸收峰,1532,1485 cm⁻¹处为三嗪环的面内弯曲振动吸收峰,806 cm⁻¹处为三嗪环的面外弯曲振动吸收峰,1175 cm⁻¹处为C—N的伸缩振动吸收峰。对比三聚氯氰的图谱可以发现,三聚氯氰在848 cm⁻¹处的

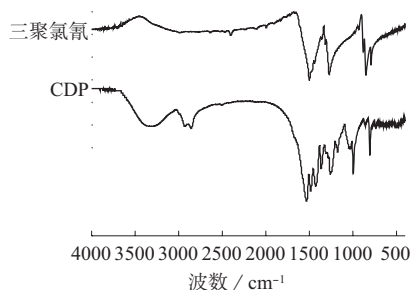


图2 三聚氯氰和成炭剂CDP红外光谱图

C—Cl 特征吸收峰在 CDP 中完全消失,说明三聚氯氰的三嗪环上的氯原子被取代,且其对应的三嗪环的吸收峰在 CDP 中都存在,说明成功合成了目标产物。

图 3 为 CDP 在氮气中的 TGA 曲线。从图 3 可以看出,CDP 在 150℃之前有 1% 的质量损失,这应该是吸附水的逸出引起的。由于多羟基的引入使 CDP 有一定的吸水率。2% 分解温度(表示为 $T_{2\%}$,下同)为 277.8℃,说明其具有良好的热稳定性,可以满足 PP 加工工艺的要求。另外,在 800℃ 仍有 14.4% 残留,说明 CDP 具有良好的成炭能力。

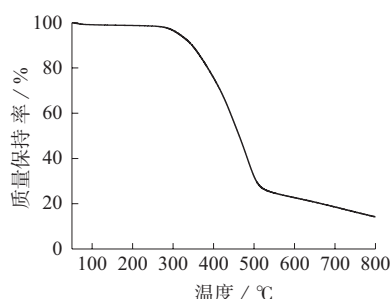


图 3 CDP 的 TGA 曲线

2.2 阻燃性能研究

表 2 为 PP 复合材料阻燃性能测试结果。由表 2 可知,PP 极易燃,单独添加 20% APP 或 CDP 对 PP 阻燃性能基本没改善。然而将 APP 和 CDP 按质量比 1 : 1 添加到 PP 中之后,可以使 LOI 值从 17.5% 提高到 27.7%,但是在 UL94 测试中仍没有级别。保持阻燃剂总添加量为 20%,调控 APP / CDP 的比例,结果发现 APP / CDP 为 2 : 1 和 3 : 1 时,样条均能达到 UL94 V-0 级,且 LOI 分别提高至 29.5% 和 29.2%。然而当 APP / CDP 比例提高至 4 : 1 时,样条的阻燃性能又降低。这表明 APP 和 CDP 具有良好的协同阻燃效果,两者发挥最佳阻燃作用的质量比范围为 (2 : 1)~(3 : 1)。

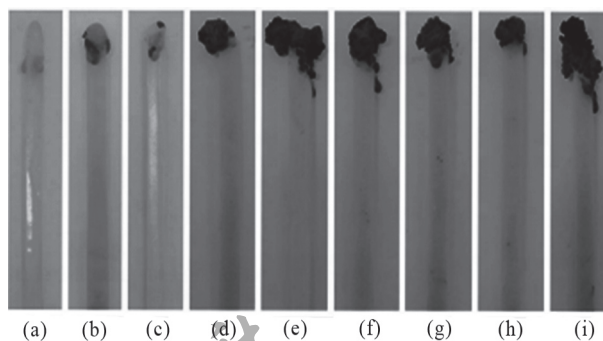
表 2 PP 复合材料的阻燃性能¹⁾

样品编号	t_1 / s	t_2 / s	LOI / %	滴落	UL94 等级
PP0	>30		17.5	有	无级别
PP1	0	>30	27.7	有	无级别
PP2	0	6	29.5	无	V-0
PP3	0	7	29.2	无	V-0
PP4	0	12	28.9	无	V-1
PP5	0	>30	27.3	有	无级别
PP6	0	2	30.1	无	V-0
PP7	>30		18.4	有	无级别
PP8	>30		18.0	有	无级别

注: 1) t_1 , t_2 分别为第一次和第二次点燃后的余焰时间。

图 4 为 LOI 测试后样条的残炭照片。从图中

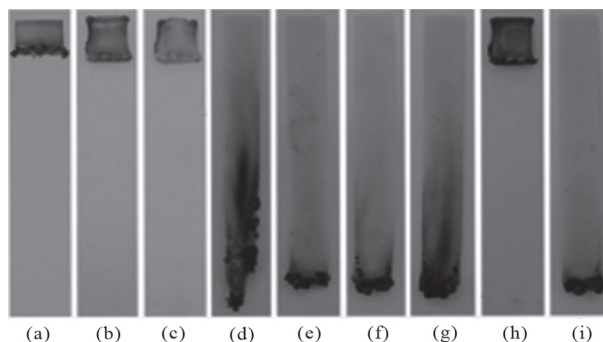
可以看出,纯 PP 燃烧后基本没有炭层生成,并且伴随着严重的熔滴。单独添加 20% APP 和 CDP 后,PP7 和 PP8 有炭层出现,但是量非常少。当二者复配使用时(PP1 ~ PP6),样条表面产生大量的膨胀炭层,且 PP2 表层的炭层体积明显高于其它样品。优质的膨胀炭层覆盖在基体表面,抑制了热和质的交换,从而获得了更好的阻燃性能。



a—PP0 ; b—PP7 ; c—PP8 ; d—i—PP1 ~ PP6

图 4 LOI 测试后的样条照片

图 5 为 UL94 垂直燃烧测试后样条的照片。从图中可以看出,样条 PP0, PP7, PP8 无法生成稳定的炭层而致燃烧至夹具。PP1 燃烧过程中伴随着严重的熔滴,带走部分热量而使样条自熄,但是由于燃烧时间过长,最终样条变形严重,表面覆盖着不连续的炭层。PP2, PP3 和 PP6 保持了良好的形状,并且在底部覆盖了一层膨胀炭层,样条燃烧几秒后即自熄。PP4 也有一定程度的变形,也是由于燃烧时间过长引起的,因而只通过了 UL94 V-1 级别的测试。PP5 无法形成好的炭层,同样烧至夹具。



a—PP0 ; b—PP7 ; c—PP8 ; d—i—PP1 ~ PP6

图 5 UL94 垂直燃烧测试后样条的照片

2.3 热分解行为研究

图 6 为 PP 复合材料在氮气条件下的 TGA 曲线,相关数据列于表 3 中。从图中可以看出,PP1 的 $T_{5\%}$ 为 381℃,比 PP0 降低 28℃,而 APP / CDP 比例提高时, $T_{5\%}$ 先提高,随后又降下来。阻燃 PP 的

$T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 差别不大,但是 $T_{50\%}$ 均比 PP0 高。这说明 IFR 体系先于 PP 分解,所以在分解初期复合材料分解温度降低,而 APP 和 CDP 的反应使复合材料高温下的热稳定性得到提高。另外,随着 APP 含量的提高,残炭量也呈现先提高后降低的趋势,PP2 在 800℃ 的残炭率达到 4.0%,得到了最多的残炭。

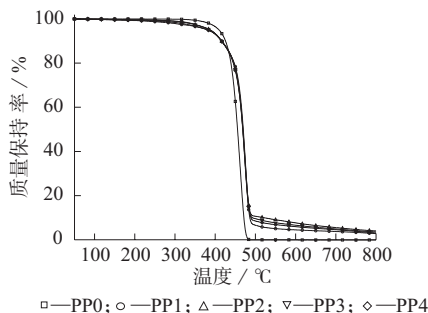


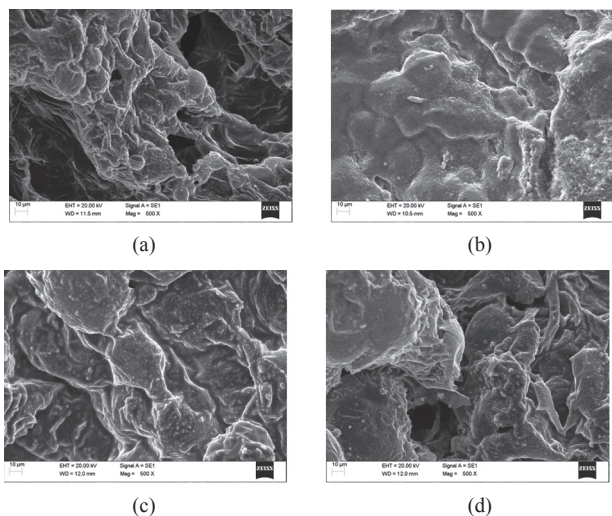
图6 PP复合材料在氮气气氛中的TGA曲线

表3 PP复合材料在氮气气氛中的TGA数据

样品 编号	$T_{1\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	600℃残 炭率/%	800℃残 炭率/%
PP0	364	409	425	455	0	0
PP1	232	381	415	469	4.5	2.8
PP2	299	387	415	468	7.6	4.0
PP3	295	387	416	468	6.6	3.6
PP4	254	382	416	468	5.9	3.1

2.4 炭层形貌分析

图7为不同复合材料 LOI 测试后残炭的 SEM 照片。由图中可以看出, PP1 表面形成的炭层不连续且孔洞较大,未能有效阻隔热量的传播和可燃气体的逸出。然而, PP2 和 PP3 表层形成的炭层连续致密,其对内层基体具有较好的保护作用,因而样条获得了较为理想的阻燃效果。当进一步提高 APP



a—PP1 ; b—PP2 ; c—PP3 ; d—PP4

图7 PP复合材料 LOI 测试后残炭的 SEM 照片

含量时,发现 PP4 炭层又有孔洞出现,说明此时二者之间协同作用减弱,阻燃性能也变差。

3 结论

合成了一种多羟基结构的三嗪成炭剂 CDP,与 APP 复配成 IFR 用于 PP 阻燃。结果表明,在 APP 和 CDP 质量比为 2 : 1 时,协同阻燃效果最好,添加 20% IFR 即可使 PP 达到 UL94 V-0 级别,SEM 分析表明,此时形成的炭层连续致密,从而较好地保护基体,获得了比较理想的阻燃性能。

参考文献

- [1] Chen Shaohua, Wang Bin, Kang Jian, et al. Synergistic Effect of organic vermiculite on the flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2013, 52(9):1 212-1 225.
- [2] Enescu D, Frache A, Lavaselli M, et al. Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system: Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(1):297-305.
- [3] Qian Y, Wei P, Jiang P, et al. Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP / IFR[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(6):1 134-1 140.
- [4] Wang Jianjun, Wang Li, Xiao Anguo. Recent research progress on the flame-retardant mechanism of halogen-free flame retardant polypropylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(3):297-302.
- [5] Liu Y, Wang Q. Synthesis of in situ encapsulated intumescent flame retardant and the flame retardancy in polypropylene[J]. Polymer Composites, 2007, 28(2):163-167.
- [6] Zhou S, Wang Z, Gui Z, et al. Flammability and thermal degradation of flame retarded PP composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives[J]. Polymer Degradation & Stability, 2005, 90(3):523-534.
- [7] Su X, Yi Y, Tao J, et al. Synergistic effect between a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 105(1):12-20.
- [8] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(6):499-511.
- [9] Du B, Fang Z. Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(10):1 725-1 731.
- [10] Gong J, Tian N, Liu J, et al. Synergistic effect of activated carbon and N_2O_3 in promoting the thermal stability and flame retardancy of polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014,

- 99(1):18–26.
- [11] Chen Y, Liu Y, Wang Q, et al. Performance of intumescent flame retardant master batch synthesized through twin-screw reactively extruding technology:effect of component ratio[J]. Polymer Degradation & Stability,2003,81(2):215–224.
- [12] Li B, Xu M J. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability,2006,91(6):1380–1386.
- [13] Bao W, Xu M, Jia H, et al. Triazine macromolecule containing intumescent flame retardant polyolefin[C]//Properties and applications of dielectric materials. IEEE 9th International Conference,2009:1207–1210.
- [14] Ke C H, Li J, Fang K Y, et al. Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide[J]. Polymer Degradation & Stability,2010,95(5):763–770.
- [15] Ke C, Li J, Fang K, et al. Enhancement of a hyperbranched charring and foaming agent on flame retardancy of polyamide 6[J]. Polymers for Advanced Technologies,2011,22(12):2237–2243.
- [16] Mahapatra S S, Karak N. s-Triazine containing flame retardant hyperbranched polyamines:synthesis, characterization and properties evaluation[J]. Polymer Degradation & Stability,2007,92(6):947–955.
- [17] Dai J, Li B. Synthesis, thermal degradation, and flame retardance of novel triazine ring-containing macromolecules for intumescent flame retardant polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,116(4):2157–2165.

索尔维工程塑料 PA 产品应用于水暖行业

全球聚酰胺基高性能材料供应商索尔维工程塑料宣布旗下用于水暖行业应用的 Technyl®PA66 和 Technyl®eXten PA610 全系列产品已经全面获得权威认证机构的饮用水接触许可,其中包括: NSF-61(美国); WRAS(英国); ACS(法国); KTW and W270(德国)。

这一系列许可使得索尔维成为全球少数可以提供欧洲和美国全面认证的材料供应商之一,为需要进入欧美饮用水接触部件市场的客户提供强而有力的支持。该市场的典型终端应用包括水泵、水表、分/混水器、管道接头、阀门、锅炉、过滤器和其它管道组件。此外, Technyl® PA66 材料已通过美国食品药品监督管理局的审批,并且用于水暖行业应用的所有 Technyl® 产品均满足欧盟条例 (EU)10 / 2011 修订案的要求,可与食品接触。

“在选择材料方面,很少其他行业需要像水暖行业这样设立严苛的安全和健康标准,尤其是在与水直接接触的产品和配件方面。我们致力于与客户密切协作,设计出能够保护终端用户免受饮用水系统中的潜在有害物质危害的解决方案。”索尔维工程塑料部门全球消费和电气市场总监 Wilson Chan 表示,“选择我们的 Technyl® 材料可以显著缩短水暖行业制造商的产品设计和审批时间。”

水暖行业的客户正越来越多地寻求能够帮助他们在严格的水质安全监控下应对成本和性能挑战的解决方案。索尔维工程塑料部门生产的聚酰胺基 Technyl® 产品利用了该公司在金属替代方面的先进技术,可提供优于黄铜、铜、碳素钢和铝等传统管道材料的诸多优势。Technyl® 产品可消除与上述金属相关的电化学腐蚀风险,降低成本,并让用户更容易符合日益严苛的饮用水铅含量规定。

除了全面通过认证外,凭借以创新型解决方案帮助客户的不懈努力,索尔维工程塑料还实现了另一个针对水暖行业的重要里程碑,成为了首批专为该行业提供创新 PA610 材料的公司。索尔维的 Technyl® eXten (PA610) 材料可提供与

PA66 相同的所有优点,还可提供更低的吸水率、出众的尺寸稳定性和耐氯性,同时保持出色的力学性能。PA610 的额外优势使该类聚酰胺能够运用于比标准 PA66 材料要求更严苛的应用,尤其是更高的温度和更长的产品寿命。

索尔维可为客户提供从材料选择、先进的设计模拟到样件生产性能测试的全套服务支持。公司投入大量资源建立了专门的研究和开发实验室,旨在加快产品上市,满足全球水暖行业不断提升的性能要求。(环塑网)

SABIC 推出高性能、易加工 C8 茂金属聚乙烯及聚烯烃塑性体

SABIC 提供的新产品 C8 茂金属聚乙烯、聚烯烃塑性体 POP 和聚烯烃弹性体 POE 均是采用领先的 Nexlene™ 技术——溶液法工艺和专有的茂金属催化剂相结合所生产。提供的一系列 C8 茂金属聚乙烯和聚烯烃塑性体 POP 产品组合,为客户提供了详尽的“一站式”解决方案,帮助客户应对包装、卫生、农业和工业用薄膜、建筑和施工及消费品领域的严峻挑战。

用茂金属线型低密度聚乙烯生产的食品软包装及包装材料,具有力学强度高、热封性和感官性良好及易于加工的高性能特性,整个包装行业都将因此收益。

聚烯烃塑性体 POP 极佳的热封性能将会极大地改善各种要求需要低温热封、粘合及光学性能的包装制品。

SABIC C8 茂金属聚乙烯和聚烯烃塑性体 POP 有以下主要优点:

- (1) 最新分子设计技术。辛烯共聚单体,溶液法工艺。
- (2) 优良的加工性能。膜泡的稳定性增大、电机负荷及挤出压力减小。
- (3) 优越的力学性能。抗撕裂强度增大、抗穿刺及抗挤压性好、拉伸强度高。
- (4) 出色的热封性能。起始热封温度低,包装速度快。
- (5) 优异的光学性能:透明度高、雾度低。
- (6) 极佳的卫生性能:析出物少、感官品质佳。(工塑)