

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.019

S-N-P 阻燃剂对聚碳酸酯热分解与老化寿命的影响^{*}

张旭蕊,孙来来,孙建立,马雪梅,胡志勇

(中北大学化工与环境学院,太原 030051)

摘要:采用热重(TG)分析法研究了不同升温速率下, S-N-P 阻燃剂对聚碳酸酯(PC)热分解过程的影响。结果表明, S-N-P 阻燃剂的加入使 PC 的初始分解温度和失重速率最大时的温度降低,即 S-N-P 阻燃剂能促进 PC 提前分解成炭。通过 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 法对其热分解动力学进行了探讨,两种方法计算结果均表明 S-N-P 阻燃剂的加入使得 PC 的热分解活化能降低。采用时-温等效原理对阻燃 PC 老化寿命进行了预估,发现 S-N-P 阻燃剂的加入使 PC 老化寿命明显缩短,但也表明 S-N-P 阻燃剂加速了 PC 降解成炭的过程,从而更好地提高了 PC 的阻燃性能。

关键词:聚碳酸酯;阻燃性能;热分解;活化能;老化寿命

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0085-05

Effect of S-N-P Flame Retardant on Thermal Degradation and Aging Lifetime of Polycarbonate

Zhang Xurui, Sun Lailai, Sun Jianli, Ma Xuemei, Hu Zhiyong

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : The influence of S-N-P flame retardant on the thermal decomposition process of polycarbonate (PC) was studied by thermogravimetric analysis (TG) at different heating rates. The results show that after adding the flame retardant to PC, the initial decomposition temperature and the temperature at the maximum weight loss rate are reduced, which means that the flame retardant can make PC decompose early for forming char. The kinetics of thermal decomposition was discussed according to Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods. The calculate results of the two methods all indicate that the addition of the flame retardant decreases the activation energy of PC. The aging lifetime of PC was also investigated by time-temperature equivalent curves, the results show that after adding the flame retardant to PC, the aging lifetime of flame retarded PC is obviously shortened. But it again indicates that the addition of the flame retardant can accelerate the decomposition and char formation process of PC, which better improving the flame retardancy of PC.

Keywords : polycarbonate ; flame retardancy ; thermal decomposition ; activation energy ; aging lifetime

聚碳酸酯(PC)的极限氧指数为 25%~28%,本身阻燃性能较低,燃烧等级仅能通过 UL 94 V-2 级,在应用过程中往往需要添加一些阻燃剂以提高其阻燃性能^[1-3]。在关注提高阻燃性能的同时,对阻燃 PC 的热稳定性能的研究已经成为国内外研究学者关注的热点之一^[4-7]。目前,热重(TG)分析法是研究阻燃聚合物材料热分解过程的一种重要手段^[8-9]。在 TG 分析的基础上进行热分解动力学研究对了解阻燃聚合物材料热分解行为以及阻燃机理有重要的意义。

笔者采用实验室自制的 S-N-P 阻燃剂改性 PC,该阻燃剂在分子结构上具有无卤,相对分子质量大,集硫、氮、磷 3 种阻燃元素于一体的特点,是一种高效 PC 用阻燃剂,其结构式见图 1。为了研究其阻燃机理,在不同升温速率下对该阻燃剂阻燃

PC 的热稳定性能进行了研究,并选用两种不同的热分解动力学方法,即 Kissinger^[10-11] 和 Flynn-Wall-Ozawa^[12-15] 方法分析了阻燃剂的加入对 PC 热分解活化能和老化寿命的影响。

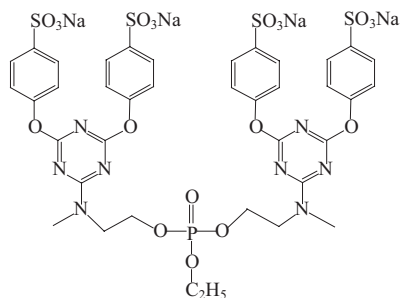


图 1 S-N-P 阻燃剂结构式

^{*} 山西省科技攻关项目(20130313011-2, 20130313006-3)

联系人: 胡志勇, 博士, 副教授, 主要研究精细化学品结构与性能

收稿日期: 2014-09-22

1 实验部分

1.1 原料

PC: Bayer 2805, 东莞联科塑料有限公司;

S-N-P 阻燃剂: 自制。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: CTE35 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

TG 分析仪: NETZSCH-4 型, 德国耐驰仪器公司。

1.3 阻燃 PC (FRPC) 的制备

将 PC 与 S-N-P 阻燃剂在真空 100 °C 的条件下干燥 12 h。按 PC 与 S-N-P 阻燃剂质量比 99.9:0.1 将两者混合均匀, 使用双螺杆挤出机挤出造粒制得 FRPC 粒料。

1.4 TG 分析

在氩气气氛下, 以 Al_2O_3 坩埚为样品盘, 取 FRPC 粒料约 5 mg, 分别为以 5, 10, 15, 20 K/min 的升温速率从 30 °C 升温至 700 °C, 气体流速为 20 mL/min。

1.5 动力学方法

Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法分别是两种广泛用于研究热分解动力学的微分和积分方法, 其突出的优点是能避开确切反应机理而直接求出活化能。

Kissinger 方法公式表达式为:

$$\ln(\beta/T_{\max}^2) = \{\ln(AR/E) + \ln[n(1 - \alpha_{\max})^{n-1}]\} - E/(RT_{\max}) \quad (1)$$

式中: β ——升温速率, K/min;

$T_{\max}$ ——最大失重速率时的绝对温度, K;

A ——指前因子;

R ——普适气体常数, J/(mol·K);

E ——活化能, kJ/mol;

n ——反应级数;

$\alpha_{\max}$ ——最大失重速率时的失重率, %。

Flynn-Wall-Ozawa 方法公式表达式为:

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

式中: $G(\alpha)$ ——热分解动力学机理函数的积分形式;

T_{α} ——不同 β 下某一失重率为 α 时所对应的绝对温度, K。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 2 为 PC 和 FRPC 在 β 为 5 K/min 时的 TG 和 DTG 曲线。由图 2 可以看出, PC 和 FRPC 均

只有一个显著的失重区域, 说明在惰性气氛下试样的分解是一个连续的过程。PC 的初始分解温度大约为 460 °C, 当温度高于 600 °C 时, PC 的失重速率较缓慢且趋于平缓, 在 700 °C 时其质量保持率为 26.3%。FRPC 在 350 °C 左右时开始分解, 与 PC 相比大约提前了 110 °C, 这主要是由于阻燃剂 S-N-P 分子中含有热稳定性较差的 P—O—C 键而引起的。FRPC 在 700 °C 时的质量保持率要低于 PC, 但是仍为 20.1%。另外, FRPC 在失重速率最大时的温度也低于 PC。阻燃剂 S-N-P 的加入使得 PC 初始分解温度和失重速率最大时的温度提前, 表明阻燃剂 S-N-P 能促进 PC 提前分解成炭, 从而在燃烧过程中保护其内部材料, 但是快速形成的炭层不稳定, 在更高温度时会发生氧化分解, 因此质量保持率相比纯 PC 降低。值得注意的是, 初始分解温度提前仍能满足 PC 的加工温度, 不影响 PC 的工业应用。

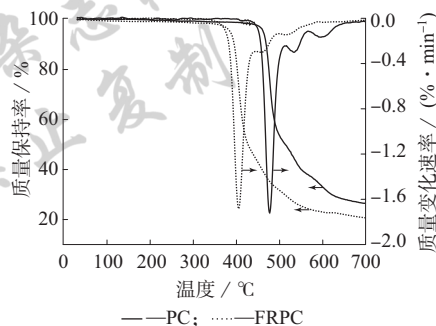


图 2 β 为 5 K/min 时 PC 和 FRPC 的 TG 和 DTG 曲线

2.2 热分解动力学研究

不同 β 下, PC 与 FRPC 的 TG 和 DTG 曲线如图 3 和图 4 所示。PC 与 FRPC 在失重率为 10%, 20%, 30%, 40% 和最大失重速率时所对应的分解温度见表 1。由表 1 可以看出, 随着升温速率的增加, 相同失重率下 PC 与 FRPC 相应的分解温度都呈现增加趋势, 且 FRPC 的分解温度比相应 PC 的要低, 再次表明阻燃剂 S-N-P 能促进 PC 的热分解。

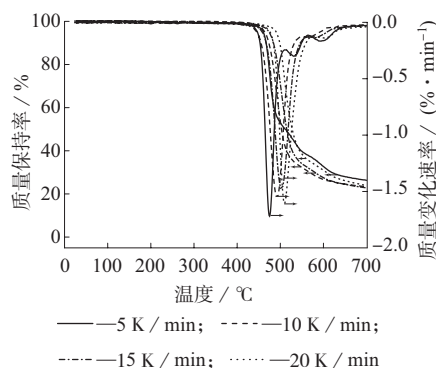
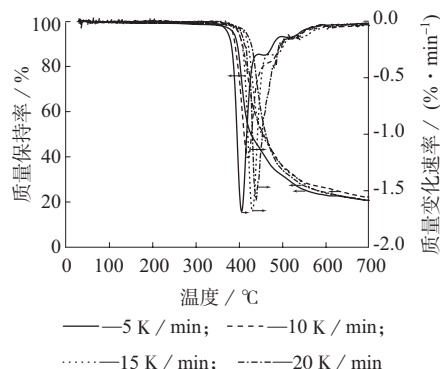


图 3 不同 β 下 PC 的 TG 和 DTG 曲线

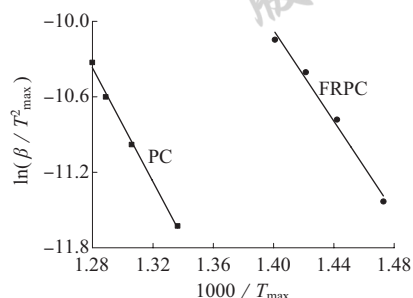
表 1 不同 β 下 PC 与 FRPC 在不同失重率及最大失重速率时对应的温度

$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	PC					FRPC				
	$T_{10\%} / \text{K}$	$T_{20\%} / \text{K}$	$T_{30\%} / \text{K}$	$T_{40\%} / \text{K}$	$T_{\max} / \text{K}$	$T_{10\%} / \text{K}$	$T_{20\%} / \text{K}$	$T_{30\%} / \text{K}$	$T_{40\%} / \text{K}$	$T_{\max} / \text{K}$
5	738.2	740.2	746.8	753.5	748.4	660.3	674.9	680.4	686.8	619.0
10	755.6	756.9	762.2	768.4	765.9	676.2	689.4	696.6	705.1	693.5
15	766.1	770.2	773.3	779.3	776.1	686.7	699.2	705.2	712.7	703.6
20	773.2	778.2	784.1	789.9	781.5	697.2	708.7	715.5	723.2	713.9

图 4 不同 β 下 FRPC 的 TG 和 DTG 曲线

(1) Kissinger 方法。

Kissinger 方法计算简单,但使用 Kissinger 方法计算的热分解动力学参数存在其局限性,该方法仅仅能反映最大失重速率时的热分解过程,并不能够全面的反映整个聚合物热分解过程。使用 Kissinger 方法,以 $\ln(\beta/T_{\max}^2) \sim 1000/T_{\max}$ 作图,用最小二乘法得到 PC 和 FRPC 的相关拟合直线,如图 5 所示,由此求出斜率从而求得材料热分解过程的热分解活化能 E 和线性相关系数 r 。详细数据见表 2。

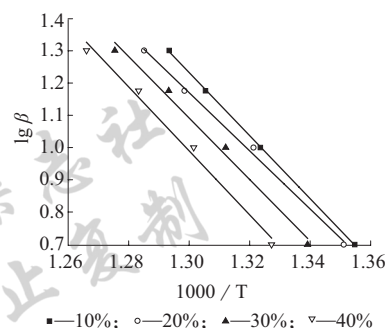
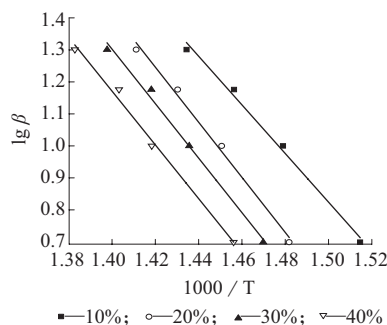
图 5 PC 与 FRPC 的 $\ln(\beta/T_{\max}^2) \sim 1000/T_{\max}$ 的线性拟合曲线表 2 基于 Kissinger 方法计算得到的 E 与 r

材 料	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
PC	187.4	0.994
FRPC	150.3	0.983

由图 5 可以看出,PC 与 FRPC 的 r 均接近于 1,表明拟合曲线显示了很高的线性相关性,说明 Kissinger 方法能用于 PC 与 FRPC 热分解动力学研究,且 FRPC 的 E 为 150.3 kJ/mol,比纯 PC 的 (187.4 kJ/mol) 要低,这表明 FRPC 易于热分解,阻燃剂 S-N-P 对 PC 的热分解起到了促进作用。

(2) Flynn-Wall-Ozawa 方法。

Flynn-Wall-Ozawa 方法可以计算出整个聚合物热分解过程中任意失重率下的 E ,由该方法计算的热分解动力学参数有一定的参考价值。使用 Flynn-Wall-Ozawa 方法,以 $\lg \beta \sim 1000/T$ 作图,同样用最小二乘法得到 PC 和 FRPC 的相关拟合直线,如图 6 和图 7 所示,由此求出斜率从而求得材料在不同失重率下的 E 和 r 。详细数据见表 3。

图 6 不同失重率下 PC 的 $\lg \beta \sim 1000/T$ 的线性拟合曲线图 7 不同失重率下 FRPC 数据 $\lg \beta \sim 1000/T$ 的线性拟合曲线表 3 基于 Flynn-Wall-Ozawa 方法不同失重率下相应的 E 与 r

失重率 / %	PC		FRPC	
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r
10	178.0	0.999	138.4	0.990
20	164.2	0.995	156.7	0.990
30	173.6	0.986	155.1	0.990
40	180.7	0.984	152.9	0.989
平均值	174.1	0.991	150.8	0.990

由表 3 可知,实验数据线性拟合情况良好,结果可靠。在不同的失重率下,PC 的 E 均高于 FRPC,PC 的 E 的平均值为 174.1 kJ/mol,FRPC 的 E 的平均值为 150.8 kJ/mol。

由上述结果可知,采用这两种方法计算 E 时,线性相关性均很好,且均得出 FRPC 的 E 低于 PC。综上所述,S-N-P 阻燃剂的加入能促进 PC 热分解,

有利于在 PC 表面快速地形成炭层,从而起到提高 PC 阻燃性能的作用。

2.3 老化寿命预估

材料的老化寿命与材料的热降解反应速率有直接的关系,通过对热分解动力学参数的计算可以预估材料的老化寿命。根据时-温等效原理,可以作出 PC 与 FRPC 不同失重率的温度-时间关系曲线,见图 8 和图 9。

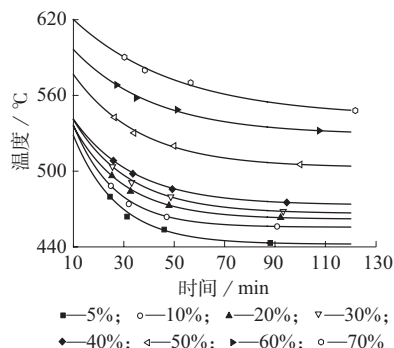


图 8 不同失重率下 PC 的温度-时间关系曲线

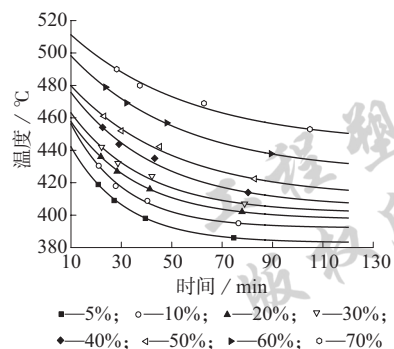


图 9 不同失重率下 FRPC 的温度-时间关系曲线

根据图 8 和图 9 温度-时间关系曲线可以计算出 PC 与 FRPC 在某一时刻达到某一失重率时所需要的温度。以失重率 50% 为例,发现在 120 min 下 FRPC 达到该失重率时所需的温度为 419.4℃,比 PC 所需的温度 (504.7℃) 低,说明 S-N-P 阻燃剂的加入使 PC 的热稳定性能降低,这与 TG 分析测试结果一致。这种现象与 FRPC 快速分解成炭有关。

另外,根据图 8 和图 9 的曲线还可以计算出某一固定温度下达到某一失重率所需要的时间,从而可以初步预估 PC 与 FRPC 在某一温度下的老化寿命长短。以失重率 5% 为例,发现在 420℃ 下 FRPC 达到该失重率时所需时间为 20.02 min,而相应 PC 所需的时间则远远高于 FRPC。由此可以推测, S-N-P 阻燃剂的加入使 PC 的老化寿命大幅缩短。但这也表明在燃烧过程中, S-N-P 阻燃剂可使 PC 在燃烧基材表面更快速地成炭,从而阻止内部基材

进一步燃烧、降解,更好地提高了 PC 的阻燃性能。

3 结论

(1) TG 分析研究结果表明, S-N-P 阻燃剂改变了 PC 的热分解过程,降低了 PC 的初始分解温度和失重速率最大时的温度,促进 PC 提前分解成炭。

(2) 热分解动力学 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算结果均表明 S-N-P 阻燃剂的加入使得 PC 的 E 降低。

(3) S-N-P 阻燃剂的加入,使 PC 的老化寿命大幅缩短,但也说明 S-N-P 阻燃剂的加入能加速 PC 的降解成炭过程,从而更好地提高了 PC 的阻燃性能。

参考文献

- [1] Levchik S V, Weil E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates[J]. Polymer International, 2005, 54(7):981-998.
- [2] Levchik S V, Weil E. D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends [J]. Journal of Fire Science, 2006, 24(2):137-151.
- [3] 欧育湘,李建军.阻燃剂:性能、制造及应用[M].北京:化学工业出版社,2007:237-238.
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame retardants: Performance, manufacture and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:237-238.
- [4] 谢飞,苏正良,文彦飞.聚碳酸酯热分解特性及其与热释放的关系[J].塑料工业,2014,42(1):55-58.
Xie Fei, Su Zhengliang, Wen Yanfei. The thermal decomposition characteristics of polycarbonate and its relationship with heat release[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1):55-58.
- [5] Feng Jie, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10):2 041-2 048.
- [6] Xia Lei, Li Feng, Shentu Baoqing, et al. Thermal degradation behavior and flame retardancy of polycarbonate containing poly[(phenylsilsesquioxane)-co-(dimethylsiloxane)] and potassium diphenyl sulfonate[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2013, 52(2):310-318.
- [7] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(2):1 531-1 537.
- [8] Dobkowski Z. Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(3):488-493.
- [9] 胡荣祖,史启祯.热分析动力学[M].北京:科学出版社,2008:

47-148.

Hu Rongzu, Shi Qizhen. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008: 47-148.

[10] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1 702-1 706.

[11] Blaine R L, Kissinger H E. Homer kissinger and the kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(20): 1-6.

[12] Flynn J H, Wall L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers[J]. Journal of Research of the National Bureau of

Standards. A: Physics and Chemistry, 1966, 70(6): 487-489.

[13] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(5): 323-328.

[14] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1 881-1 886.

[15] Ozawa T. Thermal analysis: Review and prospect[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2): 35-42.

塑料光纤通讯未来市场前景广阔

塑料光纤接口 Opto Lock B 已被摩托罗拉设计于其下一代机顶盒平台上,与此同时,思科和法国汤姆逊公司也在进行接口植入项目,将 Opto Lock B 收发器植入到主要设备提供商的每一个新机顶盒和家庭网关中。

美国方面,美国电话电报公司已于 2010 年 5 月完成关于塑料光纤在交互式网络电视 (IPTV) 中应用的实验,下一步是在 350 个单位多住户单元和 50 个家庭住房项目中做塑料光纤示范工程。

塑料光纤系统应用目前正成为一个全球课题。我国塑料光纤系统应用虽然起步较晚,但却迎来了一个最好的时机,同时,我国市场也是全球最大的市场。2010 年 6 月,中国“光纤之父”赵梓森表示:“塑料光纤的特性使得它具备取代五类线或者 Wi-Fi 的能力,也有助于运营商打造一个端到端的全光网络,实现家庭环境内的三网融合。”但他同时指出,塑料光纤市场仍需进一步培育,包括技术标准、市场需求、产业链协同等。

种种迹象表明,国际电信巨头及各大运营商正加大未来家庭网络及互联通讯中塑料光纤技术应用的力度与步伐。

早在 2003 年 11 月,日本中川公司与 NEC、索尼、东京电力、东芝、日本信号、松下电工等公司成立了“可视光通信联盟”。2007 年,日本塑料光纤布线标准出台。

国外研究塑料光纤系统的应用与国内有所不同,各发达国家都是由大公司或者政府部门直接介入塑料光纤的标准及应用研究,按步骤有序地推进塑料光纤通信的应用。

欧洲方面,目前瑞士电信正在家庭网关和机顶盒之间安装 Opto Lock B 接口作为其 IPTV 推广的一部分。带有 Opto Lock B 的以太网塑料光纤适配器被法国电信使用在他的客户群中。塑料光纤网络产品也已在葡萄牙电信公司、西班牙电信公司、意大利电信公司、奥地利电信公司进行试点项目或现场实验。(中报斥)

珠海西通发布 3D 高性能光固化树脂

知名 3D 打印机制造商珠海西通电子有限公司近日在珠海发布其首款 3D 高性能光固化树脂 CSLA72041。

CSLA72041 光敏树脂是一种用于 SLA 成型机的低黏度高性能液态光敏树脂,能制作耐用、坚硬、防水的功能零件。用此材料制作的样件呈半透明状。

该款光敏树脂性能优越,其材料类似于传统的工程塑料

(包括 ABS 和 PBT 等)。它能被理想地应用在汽车、医疗器械、日用电子产品的样件制作,还被应用到水流量分析、室温硫化硅橡胶模型、可存放的概念模型、风管测试、快速铸造模型等方面。(慧聪塑料网)

高性能特种塑料企业投产

“今年 6 月底,完成了一期项目生产设备的安装。7 月 5 日,聚芳酯合成首次投料试车基本成功。近日,我们将完成一期生产线全线试车,并投入正式生产。”汤原县海瑞特种工程塑料有限公司副经理艾利坡介绍道。

据了解,汤原县海瑞特种工程塑料有限公司是由山东浩然特塑有限公司与吉林大学高分子材料课题组共同投资组建,在国内外处于行业领先地位。主要生产聚芳酯特种工程塑料粉料、颗粒料、各种型材及特殊定制制品。项目总投资 1.1 亿元,占地面积 3.77 万 m²。项目全面建成后,将形成年产 500 t 高性能聚芳酯特种塑料颗粒和粉末能力及 500 t 型材加工能力,年可实现销售收入 2.5 亿元,税金 4 000 万元。

汤原县以农业生产为主,而工业是一块短板,目前,汤原县围绕经济发展这一主要工作,重点扶持和发展高科技企业。海瑞特项目的进入不仅填补了这项空白,而且对促进化工产业的跃进发展将起到深远影响。(慧聪塑料网)

Teknor Apex 高性能材料助力打造高质汽车外饰件

Teknor Apex 公司日前宣布,借助其性能更优的 Sarlink 17100, ME-2500 和 ME-2600 系列注射成型材料,公司为汽车窗户封装条和外饰品的注塑生产商开发出多种新的替代方案。

Sarlink 17100 系列热塑性硫化胶 (TPV) 是在 Sarlink 4700 系列基础上改进的配方,黏度更低,具有更高的流动性,对工艺变化的敏感性较低,可用于产生优质表面,并精确复制复杂的形状。与 TPV 类似, Sarlink 17100 系列材料可以在高温下保持完好的密封性,具有很高的耐油脂和耐溶剂能力,并且可产生低光泽或亚光表面。

Sarlink ME-2500 和 ME-2600 系列苯乙烯嵌段共聚物 (TPE-S) 展示出比标准 TPE-S 材料更优异的可加工性和最终使用性能,具有更高的流动性、更出色的表面性能和更优异的紫外线稳定性。ME-2500 系列材料具有与 EPDM 相当的密度,而 ME-2600 系列材料的密度更低,仅有 0.93 g/cm³,相比之下, EPDM 的最小密度为 1.1 g/cm³,而 PVC 的最小密度为 1.2 g/cm³。(中塑橡)