

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.022

甲基三硼硅烷对 PET 热性能和阻燃性能的影响

汪娇宁, 苏兴勇, 雅兰, 陆雯婷, 陈飞, 陈樱, 毛志平

(东华大学化学化工与生物工程学院, 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要:以硼酸和甲基三甲氧基硅烷为原料合成一种硼硅化合物甲基三硼硅烷,通过傅立叶变换红外光谱和热重(TG)分析确定其化学结构和热性能。TG分析数据表明,新型阻燃剂甲基三硼硅烷在氮气气氛和空气气氛中都有很好的热稳定性。将其以熔融共混的方法应用于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的阻燃研究,通过TG分析阻燃PET的热性能,实验表明,阻燃剂甲基三硼硅烷的加入可使PET的失重过程向高温推移,提高质量保持率。采用极限氧指数(LOI)和垂直燃烧测试(UL94)判定阻燃剂对PET的阻燃效果。当阻燃剂的质量分数仅为3%时,阻燃PET的LOI能达34.3%,UL94等级可达V-0级,自熄能力较好。

关键词: 甲基三硼硅烷; 聚对苯二甲酸乙二酯; 热性能; 阻燃性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0102-05

Effect of Methyltriboronsilane on Thermal and Flame Retardant Properties of PET

Wang Jiaoning, Su Xingyong, Ya Lan, Lu Wenting, Chen Fei, Chen Ying, Mao Zhiping

(College of Chemistry, Chemical Engineering & Biotechnology; Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: A boron-silicon compound methyltriboronsilane was prepared by boric acid and methyltrimethoxysilane(MTMS) in diglyme. The chemical structure and thermal property of it were characterized by Fourier transform infrared(FTIR) and thermogravimetric(TG) analysis respectively. TG analysis results indicate that the new flame retardant methyltriboronsilane possesses good thermal stability both in nitrogen and air atmosphere. Melting blending was used to prepare flame retardant poly(ethylene terephthalate)(PET) by pure PET and methyltriboronsilane. The thermal properties of the flame retardant PET was studied by TG analysis, and the experiments show that the addition of methyltriboronsilane could make the weightlessness process of the flame retardant PET move to high temperature and increase the carbon residue rate. The application for improving flame retardant properties of PET was investigated by means of limiting oxygen index(LOI) and vertical burning test(UL94). The results show that the flame retardant methyltriboronsilane has excellent fire retardancy. When the mass fraction of methyltriboronsilane is 3%, the flame retardant PET achieves UL94 V-0 rating and LOI value of 34.3%, and self-extinguishing ability is good.

Keywords: methyltriboronsilane; poly(ethylene terephthalate); thermal property; flame property

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有很好的力学性能和耐疲劳性能,刚性高,成本低,是制备高性能工程塑料的一种重要聚合物,但其易燃性却是其致命的缺点。随着聚酯材料在民用及工业用建筑、电子电器、家纺等领域中的应用越来越广泛,对其安全性特别是阻燃性能的要求也越来越高^[1]。虽然在过去几十年里,卤系阻燃剂一直用于聚酯的阻燃,但是卤系类阻燃剂对容器的腐蚀性和燃烧过程中所产生的有毒卤化氢气体都是此种阻燃剂致命的缺点,已在很大程度上限制了其使用且逐渐被淘汰^[2],同时多溴联苯醚等已被欧盟委员会颁布的《关于电子设备中禁止使用某些有害物质指令》列为禁品。因此卤系阻燃剂正面临着环境保护方面的严峻挑

战,同时也为其研究发展带来了一定的障碍。

自聚酯合成以来,鉴于其本身的特殊性,人们一直致力于研究其阻燃的方法,主要包括添加法和共聚法两种,如 Du Xiaohua 等^[3]合成了一种含磷的热致液晶共聚酯,将其与 PET 共混,可大大提高 PET 的阻燃性和抗熔滴性; F. Laoutid 等^[4]将 PET 与红磷、氧化铁和氧化镁共混,制备了阻燃 PET,其极限氧指数、自熄能力和热释放速率都得到提高。虽然阻燃剂的阻燃效果都很好,但阻燃剂的合成工艺复杂,而无机添加剂的含量又很高,极大地影响了

联系人: 毛志平, 研究员, 博士生导师, 主要从事纺织品功能性整理及绿色环保助剂开发

收稿日期: 2014-09-05

聚酯的其它性能。目前,人们致力于研究某些有阻燃协同效应的物质的阻燃性能,如磷与氮、磷与硅等的协同阻燃效应^[5-6]。随着人们环保意识的增强,一些其它的阻燃体系如硼、硅类阻燃剂以其优良的阻燃效果、低毒和抑烟等特性正引起人们的注意,并符合阻燃剂的无卤化、无毒化的发展趋势。笔者将硼酸作为硼元素来源,甲基三甲氧基硅烷(MTMS)作为硅元素来源,合成新型阻燃剂硼硅化合物甲基三硼硅烷,并以 PET 为基材,熔融共混制备了阻燃 PET,探讨了阻燃 PET 的热性能和阻燃性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: 中石化仪征化纤股份有限公司;

MTMS: 上海源叶生物科技有限公司;

硼酸、二乙二醇二甲醚: 分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Varian 640 型, 安捷伦公司;

扭矩流变仪: HAAKE RC90 型, 德国哈克公司;

微型注塑机: SZ-S-C 型, 上海德弘橡塑机械有限公司;

热失重(TG)分析仪: TG209F1 型, 德国施耐公司;

垂直燃烧测定仪: XMC-2 型, 承德鑫马测试仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪: ATS1004050 型, 意大利 ATSFAAR 公司。

1.3 硼硅化合物甲基三硼硅烷的制备

在 250 mL 三口烧瓶中加入 150 mL 二乙二醇二甲醚和 6.2 g 硼酸, 开启搅拌器, 升温, 直至硼酸完全溶解。升温至 95℃, 滴加适量(硅与硼的物质的量之比为 0.5)的 MTMS, 在 95℃ 下强力搅拌 12 h 后, 冷却至室温, 蒸馏除去副产物甲醇, 旋转蒸发, 产物在 80℃ 时真空干燥, 过夜, 得无色透明固体甲基三硼硅烷, 其结构式如图 1 所示。

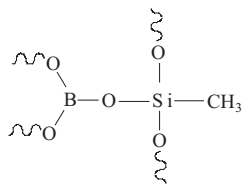


图 1 甲基三硼硅烷的结构式

经 FTIR 分析可知, 在 1050 cm^{-1} 处为 Si—O

的伸缩振动峰, 1375 cm^{-1} 处为 B—O 的伸缩振动峰, 1272 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 伸缩振动峰, 677 cm^{-1} 和 893 cm^{-1} 处为 Si—O—B 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[7]。Si—O—B 振动峰的存在表明硼酸和 MTMS 已经成功地结合在一起。

1.4 阻燃 PET 的制备

将 PET 切片和阻燃剂甲基三硼硅烷分别于 120℃ 和 80℃ 下真空干燥 24 h, 备用; 将不同质量分数的甲基三硼硅烷(1%, 3%, 5%) 加入到 PET 中, 采用扭矩流变仪, 在 280℃ 下密炼 8 min, 转速为 80 r/min; 熔融共混后, 挤出、造粒, 制备测试试样, 分别编号为 1[#], 2[#], 3[#]。

1.5 性能测试与结构表征

(1) FTIR 分析。

采用固体溴化钾压片法, 室温下将适量的甲基三硼硅烷与溴化钾晶体压片, 用 FTIR 仪进行分析, 扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) TG 分析。

采用 TG 分析仪对合成的甲基三硼硅烷以及阻燃 PET 进行 TG 分析, 称取试样质量为 3 ~ 5 mg, 测试范围为室温 ~ 900℃, 氮气氛围中的升温速率为 5℃/min, 空气氛围中的升温速率为 10℃/min, 气体流速为 30 mL/min。

(3) LOI 测试。

在室温下, 按 ASTM D2863-2000 测试。测试前所有试样均在室温、相对湿度为 (15 ± 5)% 下平衡 48 h。

(4) 垂直燃烧测试。

按美国 UL94 标准在垂直燃烧测定仪进行测试。测试前所有试样均在室温、相对湿度为 (15 ± 5)% 下平衡 48 h。

2 结果与讨论

2.1 甲基三硼硅烷和阻燃 PET 的 TG 分析

图 2 为甲基三硼硅烷在氮气气氛和空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。

由图 2a 可以看出, 在氮气气氛下, 阻燃剂甲基三硼硅烷主要有三个热降解过程。第一个阶段是在 200℃ 之前, 失重大约为 2.5%, 这主要是阻燃剂中所吸附的水分和空气中的水分所致。第二个阶段是在 200 ~ 460℃ 之间, 失重过程相对较平缓, 只是阻燃剂中少量有机小分子的降解, 体系处于相对热稳定状态。第三个阶段是在 460 ~ 700℃ 之间, 主要是阻燃

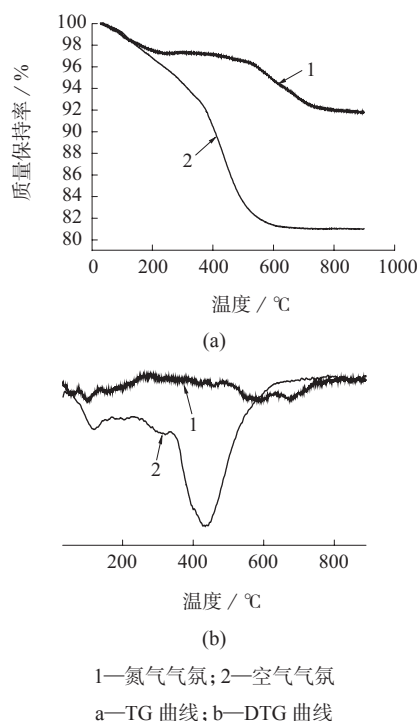


图2 甲基三硼硅烷在氮气气氛和空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线

剂中羟基的热降解。在空气气氛下,由于氧气的存在,阻燃剂甲基三硼硅烷的热降解较氮气气氛中严重。由图 2a 还可以看出,当温度达到 900℃时,甲基三硼硅烷在氮气气氛和空气气氛中的质量保持率都很高,分别可达 91.7% 和 81.0%,如此高的质量保持率表明甲基三硼硅烷是一种潜在的效果很好的阻燃剂。

图3 为不同甲基三硼硅烷含量的阻燃 PET 在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。

由图3可以看出,在惰性气氛中, PET 在阻燃前后的热降解过程相似,起始热降解温度相差很小,表明阻燃剂甲基三硼硅烷的加入并没有改变材料固有的热降解过程,但随着甲基三硼硅烷含量的逐渐增加,快速失重过程有向高温方向推移的趋势,即甲基三硼硅烷的加入提高了材料的热稳定性。从成炭效果上看,900℃时纯 PET 的质量保持率约为 3%,而阻燃 PET 的质量保持率随着甲基三硼硅烷的加入逐渐增加,当甲基三硼硅烷含量分别为 1%、3% 和 5% 时,质量保持率分别为 7.6%、9.5% 和 12.4%,意味着甲基三硼硅烷阻燃剂更大程度地发挥了凝聚相阻燃作用,促进了体系残炭的形成,提高了聚合物的热稳定性。

图4 为不同甲基三硼硅烷含量的阻燃 PET 在空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。

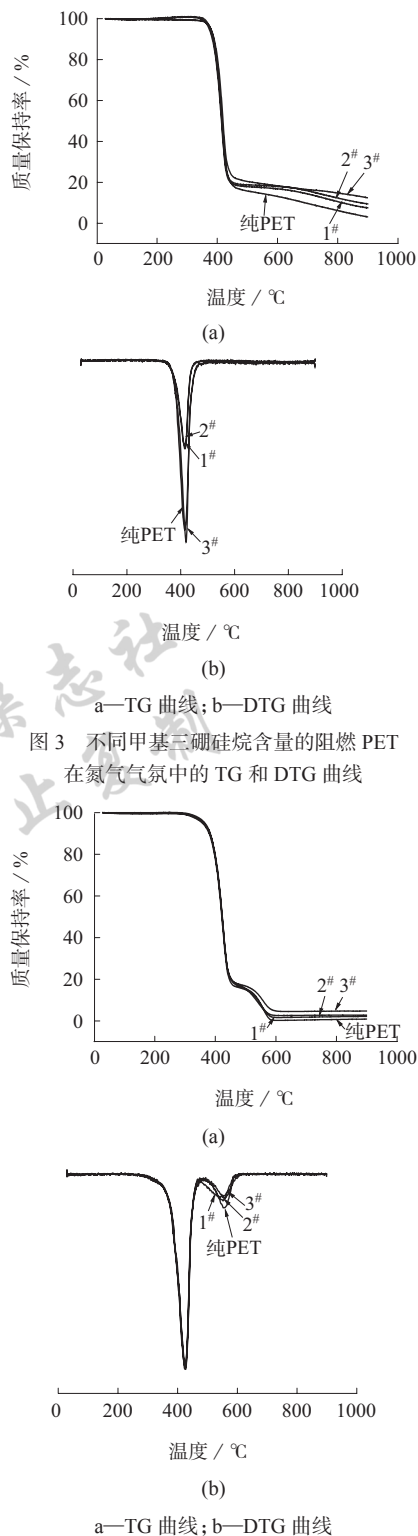


图3 不同甲基三硼硅烷含量的阻燃 PET 在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线

图4 不同甲基三硼硅烷含量的阻燃 PET 在空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线

由图4a可以看出,与在氮气气氛下的热降解过程有所不同,在氮气气氛中,纯 PET 和阻燃 PET 的热降解过程只有一个阶段,而在空气气氛中却存在两个阶段。第一个阶段与在氮气气氛中相似,在

360 ~ 460℃之间,主要是聚合物链的断裂,这也是主要的热降解过程。第二个阶段在 460 ~ 600℃之间,在这个阶段,由于氧气的存在,聚合物链段会进一步裂解,直至完全降解为小分子,同时第一个阶段所产生的炭层由于其高温不稳定性而导致二次降解的发生^[8]。由图 4b 可以看出,阻燃剂甲基三硼硅烷对第一个热降解过程没有太大的影响,但是会降低第二个热降解过程的速率,表明阻燃剂的加入阻止了 PET 进一步裂解,降低了再次氧化的程度,提高了炭层的稳定性。另外可以发现,在空气气氛中,当燃烧温度高达 900℃时,纯 PET 几乎燃烧殆尽,而加入阻燃剂后, PET 的质量保持率得到提高,并随着甲基三硼硅烷含量的增加而增加。当甲基三硼硅烷的质量分数分别为 1%,3% 和 5% 时,质量保持率分别为 2.2%,3.0% 和 4.9%。

2.2 阻燃 PET 的 LOI 和垂直燃烧性能测试

表 1 给出了纯 PET 和阻燃 PET 的 LOI 和垂直燃烧性能参数。

表 1 纯 PET 和阻燃 PET 的 LOI 和垂直燃烧性能参数

材料	LOI/ %	第一次 余焰时 间 /s	5 个试样 10 次有焰 燃烧时间 总和 /s	燃烧 是否 达到 夹具处	脱脂棉 是否 着火	第二次 无焰燃 烧时间 /s	UL94 等级
纯 PET	24.0	烧尽		烧尽	是		
1 [#]	33.0	9 s	55	否	否	0	V-1
2 [#]	34.3	3 s	17	否	否	0	V-0
3 [#]	26.0	3 s	15	否	否	0	V-0

由表 1 可以看出,纯 PET 是易燃物质,其 LOI 值很小,当加入质量分数分别为 1%,3% 的甲基三硼硅烷时,就能使阻燃 PET 的 LOI 升至 33.0%,34.3%,表明合成的甲基三硼硅烷对被阻燃的 PET 的 LOI 有明显的提升作用。但是当继续提高甲基三硼硅烷的加入量(5%)时,LOI 下降很快。这主要是因为采用熔融共混方法制备的材料,当添加剂含量过大时,会引起共混不均,从而影响材料的性质。

由表 1 还可以看出,当加入质量分数为 3% 的甲基三硼硅烷时,阻燃 PET 的 UL94 等级就达到 V-0 级,且第二次无焰燃烧时间为零,移除火源后能瞬间熄灭,无阴燃,熔滴较少。这可能与阻燃剂本身的结构有关,当阻燃 PET 燃烧时,开始熔融的阻燃剂迁移到基材表面,生成含有 Si—O、B—O 和 Si—C 等键的燃烧残渣,这些残渣与 PET 的碳化物复合形成致密稳定的含硅硼焦化炭保护层,这层有机硅硼炭层与常规炭层相比,更加致密稳定,具有良好的隔热、阻氧效果,能够有效地阻止 PET 热降解挥发

物的逸出和防止熔滴滴落^[9-10]。同时燃烧过程中产生的硼酸盐能够形成稳定的玻璃纸阻隔层附于 PET 的表面,起到隔绝作用,抑制可燃性气体的生成,有效地防止了熔滴,提高了材料的阻燃性^[11-13]。

3 结论

(1) 合成了阻燃剂甲基三硼硅烷,并确定了其结构;并以熔融共混方法制备了不同甲基三硼硅烷含量的阻燃 PET。

(2) 阻燃剂的加入可使阻燃 PET 的失重过程向高温推移,质量保持率提高。

(3) 阻燃剂对 PET 有良好的阻燃效果。当阻燃剂甲基三硼硅烷的质量分数仅为 3% 时,阻燃 PET 的 LOI 能达 34.3%, UL94 等级可达 V-0 级水平,自熄能力较好。

参考文献

- [1] 魏雪梅,朱志国,刘培培,等.阻燃聚酯的研制及其结构和性能[J].纺织学报,2008,29(8):1-5.
Wei Xuemei, Zhu Zhiguo, Liu Peipei, et al. Studies on preparation of flame-retardant ploy(ethylene terephthalate) and its structures and properties[J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(8):1-5.
- [2] Li Shumao, Yuan Hua, Yu Tao, et al. Flame-retardancy and anti-dripping effects of intumescent flame retardant incorporating montmorillonite on poly (lactic acid)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20(12):1 114-1 120.
- [3] Du Xiaohua, Zhao Chengshou, Wang Yuzhong, et al. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant thermotropic liquid crystal copolyester / PET blends[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(1):172-177.
- [4] Laoutid F, Ferry L, Lopez-Cuesta J M, et al. Flame-retardant action of red phosphorus / magnesium oxide and red phosphorus / iron oxide compositions in recycled PET[J]. Fire and Materials, 2005, 30(5):343-358.
- [5] Yu Youming, Fu Shenyuan, Song Pingan, et al. Functionalized lignin by grafting phosphorus-nitrogen improves the thermal stability and flame retardancy of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):541-546.
- [6] Gaan S, Sun Gang, Hutches K, et al. Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate:Phosphorus-nitrogen synergism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1):99-108.
- [7] Schiavona M A, Armelinb N A, Yoshida I V P. Novel poly(borosiloxane) precursors to amorphous SiBCO ceramics[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3):1 047-1 054.
- [8] 陈曦,于钦学,任文娥,等.聚酯的热分析与热分解动力学研究[J].绝缘材料,2009,42 (3):52-55.
Chen Xi, Yu Qinxue, Ren Wen'e, et al. Thermal analysis and

- thermal decomposition kinetics of polyester[J]. *Insulating Materials*, 2009, 42(3):52-55.
- [9] 张敏,李如钢. 有机硅阻燃剂的研究进展[J]. *有机硅材料*, 2009, 23(1):51-54.
- Zhang Min, Li Rugang. Research progress on silicone flame retardants[J]. *Silicone Material*, 2009, 23(1):51-54.
- [10] 易岚,陈俊,叶华. 含硅阻燃剂的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2009, 37(1):8-10.
- Yi Lan, Chen Jun, Ye Hua. Silicon-containing flame retardants[J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(1):8-10.
- [11] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers:Recent developments and opportunities [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(22):2283-2300.
- [12] Spontón M, Mercado L A, Ronda J C, et al. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus-and silicon-containing epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(11):2025-2031.
- [13] Zhou Wenjun, Chen Ke, Yang Hui, et al. Preparation and flame retardancy of polyborosiloxane[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(Suppl. 2):211-214.

德瑞克微控 30 t 液压万能试验机在邯郸埃斯尔调试成功

近日,德瑞克售后人员向公司反馈信息,历经 2 天时间,邯郸埃斯尔雾化粉末有限公司定制的 0.5 级微机控制 30 t WAW300 液压电子万能试验机调试成功,产品各项技术指标完全符合定制要求,定制的特殊型号粉末专用压缩实验辅具亦试用成功。

为确保产品的高质量和稳定性,邯郸埃斯尔此次决定配置一流的检测设备,并以此为基础,覆盖从选购精料进厂,到合格产品出厂,建立完整的质量保证体系。

能承担高强度粉末压缩的液压万能试验机目前有数显液压万能试验机、微机屏显液压万能试验机、微机控制液压万能试验机三种规格,邯郸埃斯尔选择了国内目前规格最高的微机控制液压万能试验机,并且附加要求:一是精度达到 0.5 级;二是定做不锈钢粉末专用压缩实验辅具;三是提供该产品的计量院 0.5 级检定证书。

三个附加要求之中不锈钢粉末专用压缩实验辅具困难最大,邯郸埃斯尔提供过来的辅具图纸对不锈钢材质型号、加工精度、热处理后的硬度等都做了较为苛刻的要求,邯郸埃斯尔也明确说明很多公司就是因为该项而放弃合作。

德瑞克召开专门技术会议,缜密分析邯郸埃斯尔提出的要求,随后提供给邯郸埃斯尔一份解决方案,并提供德瑞克为山东科力、河南安阳中盈、澳大利亚 Autofab 公司、英国 Intertek 集团等国内外多家客户定做专用产品的案列,最终,埃斯尔与德瑞克签署合作协议。

该 WAW300 液压电子万能试验机配置日本松下伺服电机和系统,美国荃力进口传感器,测量范围是满量程的 0.4%~100%。经计量院检测,精度指标均达到 0.5 级标准。

(李宝志)

EVAC 生产企业现多足鼎立,高端产品自供能力增强

目前,国内仅有扬巴石化、北京东方石化、燕山石化及北京华美聚合 4 家企业正常生产乙烯-乙酸乙烯酯(EVAC),全国有效产能总数为 50 万 t。其中燕山石化及北京华美聚合产能分别为 20 万 t/a 及 6 万 t/a,此两套装置为低密度聚乙烯(PE-LD)/EVAC 可切换装置,企业根据利润及设备状况可随时调整产品。北京东方石化的装置虽一直生产 EVAC 产品,但其产能仅为 4 万 t。扬巴石化以 20 万 t 的产

能占据了我国 EVAC 市场举足轻重的位置,而燕山石化因为 20 万 t 的产能可根据 EVAC 及 PE-LD 市场行情来调整生产,所以对 EVAC 市场行情影响而言具有较大的不确定。

从企业性质来看,国内 EVAC 生产格局较为单一,中石化及合资企业各占半壁江山。从生产工艺看,目前国内 EVAC 主要生产工艺有釜式及管式两种,其中产能较大的扬巴石化及燕山石化均为管式工艺,管式工艺约占国内 80% 的份额。从所产产品类型看,目前国内石化主要产品仍集中在发泡、电缆料方面,高 VA 含量和高 MI 产品稀少,仅有华美聚合占据国内少量市场,多数高含量产品仍依赖于进口。

在未来 1~2 年内,国内将有包括宁波台塑、昊达化学、江苏斯尔邦等至少 60 万 t EVAC 产能投产,合资及中石化平分天下的局面将终结,外资、民营将纷纷介入, EVAC 生产企业将呈现多足鼎立的局面。从新增产能生产工艺上看,其中釜式工艺占据新增产能 65% 的份额。新增产能多数意向生产高 VA 含量产品,随着后续新增产能相继投产,将大大增强我国光伏、涂覆、热熔胶等下游行业所需高含量 EVAC 的自供能力。

(中国色母粒网)

巴斯夫推出裸纱编织工艺用 PUR-T 弹性体

10 月 22 日,巴斯夫在上海举行了巴斯夫纺织行业创新会,并推出了用于熔纺弹性纤维生产的创新产品 Elastollan 热塑性聚氨酯(PUR-T)弹性体。该产品无需使用聚对苯二甲酸乙二酯(涤纶)或聚酰胺(锦纶)纱线包覆即可直接用于裸纱编织工艺,从而提高了纺织品的生产效率。

此外,与普通熔纺弹性纤维相比,采用 Elastollan PUR-T 弹性体生产的新一代弹性纤维提高了耐热性能,因此最终面料可在温度更高的热定型和染色条件下进行加工。采用熔纺工艺生产弹性纤维不需要使用任何有机溶剂,因此有助于节约能源和资源。采用 Elastollan PUR-T 弹性体生产的熔纺弹性纤维具有优异的舒适性。熔纺弹性纤维主要用于生产对舒适性和相容性有较高要求的服装,如运动装、长筒袜和内衣等。

巴斯夫亚太区特性材料部全球高级副总裁表示,采用 Elastollan PUR-T 弹性体生产的熔纺弹性纤维拥有巨大的市场潜力,已经被广泛用于纺织、包装和医疗等领域。

(工程塑料网)