

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.04.018

有机硅阻燃环氧树脂体系的热降解动力学分析^{*}

李永优, 黄梦娇, 方佳琳, 王诚伟, 王江波

(宁波工程学院化工学院, 浙江宁波 315016)

摘要: 为获得有机硅阻燃环氧树脂体系在热降解过程中的动力学数据, 并阐明有机硅阻燃剂的作用机理, 使用 Change 法对该体系的热降解动力学进行分析, 结果发现该体系的热降解过程为一级反应。相比于空白体系, 阻燃体系的平均热降解活化能更高, 成炭性能更好, 这表明有机硅阻燃剂在材料热降解过程中起到了较好的稳定作用, 最终达到了提高阻燃体系成炭率和阻燃性的目的。

关键词: 有机硅; 环氧树脂; 阻燃; 热降解动力学; 活化能

中图分类号: O634.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)04-0078-04

Thermal Decomposition Kinetics Analyses of Epoxy Resin / Silicone Flame-Retardant System

Li Yongyou, Huang Mengjiao, Fang Jialin, Wang Chengwei, Wang Jiangbo

(School of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: In order to obtain the kinetic data of epoxy resin / silicon flame-retardant system in the process of thermal decomposition, and understand the flame-retardant mechanism of the silicone. The thermal decomposition kinetics of the flame-retardant system was focused. The results show that the thermal decomposition process is a first order reaction. Compared to the pure epoxy resin, the average activity energy and the char yeild of the flame-retardant system are both higher. It indicates that the silicone flame retardant enhances the thermal stability of epoxy resin, finally improves the char yeild and flame retardancy of the system.

Keywords: silicone ; epoxy resin ; flame retardant ; thermal decomposition kinetics ; activity energy

环氧树脂 (EP) 具有优异的粘接性能、耐磨性能、力学性能、电绝缘性能、化学稳定性能, 以及收缩率低、易加工成型和成本低等优点, 在粘合剂、电子仪表、航空航天、涂料及电子电气绝缘材料等领域得到广泛的应用^[1]。但是 EP 的极限氧指数相当低 (20% 左右), 易燃烧, 特别是在空气条件下就能支持燃烧, 这大大限制了其在某些领域的应用, 因此对 EP 进行阻燃改性非常必要^[2-3]。

阻燃 EP 的开发通常是使用各种阻燃剂^[4], 以前用量最大的是卤素阻燃剂, 但由于二恶英的存在, 人们开始将重点投向了无机物、磷酸酯、有机硅等无卤阻燃剂。其中, 有机硅阻燃剂是一类无卤环保的阻燃剂, 不但具有优异的阻燃性能, 还能改善材料的其它性能, 成为无卤阻燃研究发展的主要方向之一。特别是近几年比较流行的聚甲基苯基倍半硅氧烷 (PMPSQ), 与以往的聚二甲基硅氧烷相比, 其具有更大的相容性和成炭性能, 在不损害基体力学性能、加工性能的前提下, 大大提高了聚合物的阻燃性^[5]。

聚合物的阻燃性能与热降解行为密切相关, 热降解动力学可以帮助分析聚合物的分解过程, 进而

阐明阻燃剂的作用机理^[6]。故笔者采用非定温法中的 Change 法研究了聚甲基苯基硅氧烷阻燃 EP 体系 (FREP) 的热降解反应动力学, 计算出 EP 和 FREP 的反应级数、活化能、指前因子等动力学参数, 并对阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA): 环氧值为 0.53, 上海树脂厂有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷 (DDM): 上海树脂厂有限公司;

PMPSQ: 自制^[7], 包含摩尔分数 81.5 % 和 18.5 % 的苯基三甲氧基硅烷和甲基苯基二甲氧基硅烷, 分子量为 4.968×10^4 g/mol。

^{*} 浙江省自然科学基金项目 (LQ13E030002), 宁波市自然科学基金项目 (2013A610037), 浙江省科技创新活动计划资助项目 (2013R422013), 宁波市有机高分子材料与工程创新团队项目 (2011B82002), 宁波工程学院王宽诚教育基金项目

联系人: 王江波, 博士, 副教授, 主要研究功能高分子材料

收稿日期: 2014-01-19

1.2 仪器

热失重(TG)分析仪: TGA/DSC1 型, Mettler Toledo 公司。

1.3 样品制备

将 PMPSQ 在 DGEBA 中分散均匀, 加入交联剂 DDM, 混合物在 100℃ 下交联 2 h, 在 150℃ 烘箱中固化 2 h, 制得 FREP 的固化样品, PMPSQ 的质量分数为 10%。

1.4 TG 测试

在 TG 分析仪上, 研究体系的非等温热降解行为, 以 5℃/min 的升温速率从 50℃ 升温至 700℃, 并记录过程的热重变化。气氛为氮气, 载气流量 80 mL/min。

1.5 Change 法

Change 法是一种典型的微分处理方法^[6], 它利用单一升温速率下 TG 分析曲线对应不同的温度来计算活化能和指前因子。其方程可表示如下:

$$\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \left[\frac{-E}{R} \right] \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (1)$$

式中: α ——转化率;

t ——热降解时间;

$f(\alpha)$ ——转化率函数的微分形式;

E ——平均热降解活化能;

R ——普适气体常数;

T ——绝对温度;

A ——指前因子。

根据方程(1), 用 $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图, 可得到一条直线, 从直线的斜率和截距求出 E 和 A , 这时的活化能代表整个反应阶段的平均活化能。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 是 EP 和 FREP 在 5℃/min 升温速率下的 TG 曲线, 可以看出 EP 和 FREP 都具有较好的热稳定性, 在 200℃ 的质量保持率分别为 98.54% 和 99.05%, 随着热降解温度的升高, 两者的失重速率都逐渐加快, 热降解过程主要发生在 250℃ 到 500℃ 之间, 但从整体看, FREP 的热稳定性略优于 EP。在 700℃ 时, EP 的质量保持率为 15.67%, FREP 为 22.10%, 表明 FREP 的最终质量保持率要远高于 EP。

2.2 动力学分析

在升温速率(β)设定为 5℃/min 时, 根据公式

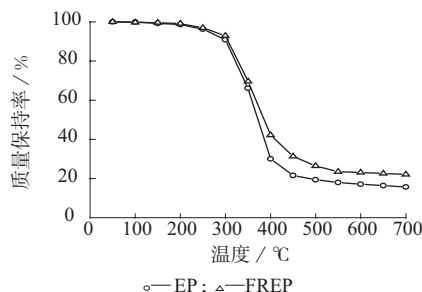


图 1 EP 和 FREP 的 TG 曲线

$\Delta t = \frac{\Delta T}{\beta}$, 将图 1 中的 EP 和 FREP 质量保持率对温度的曲线转化为质量保持率对 t 的曲线, 如图 2 所示。根据时温等效性, EP 和 FREP 的曲线形状保持不变, 热降解总时间为 130 min。

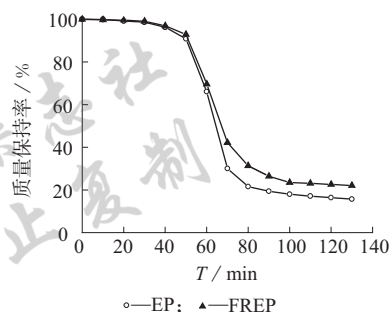


图 2 EP 和 FREP 的质量保持率-时间曲线

再通过 α 与 m 之间的关系式如下式:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \times 100\%$$

式中: m_0 ——样品的初始质量;

m_t —— t 时的样品质量;

m_∞ —— t 无穷大时样品的质量, 即反应的残留物的质量。

可以得到 EP 和 FREP 的 α 与 t 之间的曲线如图 3 所示。

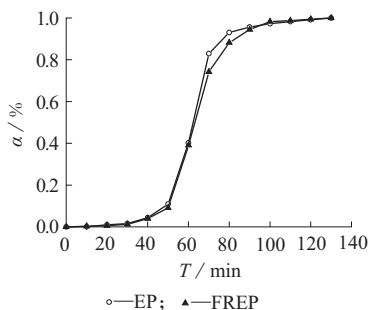


图 3 EP 和 FREP 的转化率-时间曲线

根据基本动力学方程 $da/dt = Ae^{-E/RT}f(\alpha)$ 。假设 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ (其中 n 代表反应级数, $-3 \leq n \leq 3$), 可

以将图3转化为 $\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}$ 对 $1/T$ 的关系图,如图4

所示,分别对应 n 为 $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ 时的情况。

对图4中的EP和FREP体系在不同 η 下的离

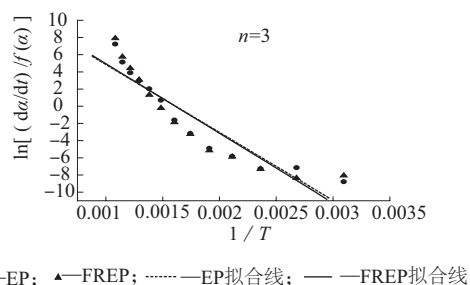
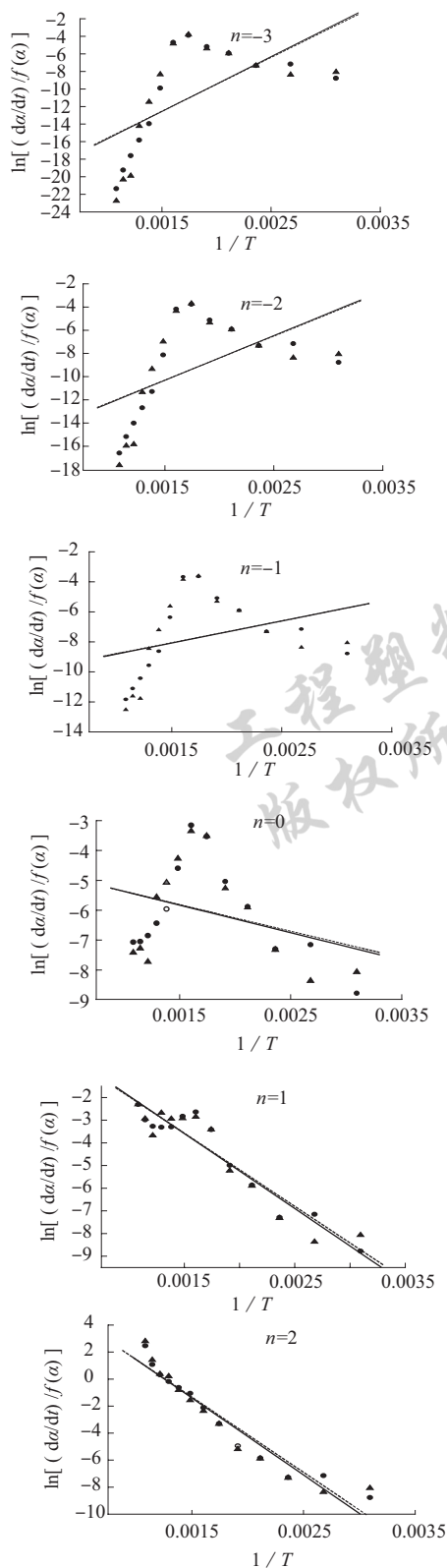


图4 $\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}$ 对 $1/T$ 的拟合图

散点分别进行线性拟合,并求取其截距和斜率,如表1所示。通过对比可以看出,当 $n=1$ 时,其拟合直线的标准差最小,表明该反应级数最符合模型实际,从而确定了EP阻燃体系的 n 为1。

表1 EP和FREP不同反应级数的拟合数据

n	截距		斜率		标准差/%	
	EP	FREP	EP	FREP	EP	FREP
-3	-21.73	-21.93	6133.21	6245.82	4.83	5.33
-2	-15.98	-16.10	3792.95	3856.37	3.73	4.10
-1	-10.23	-10.27	1452.69	1466.91	2.64	2.88
0	-4.48	-4.44	-887.56	-922.55	1.57	1.70
1	1.27	1.38	-3227.82	-3312.01	0.67	0.76
2	7.02	7.21	-5568.08	-5701.47	0.94	1.15
3	12.77	13.04	-7908.34	-8090.93	1.95	2.27

当 $n=1$ 时,由表1可知EP的截距为1.27,斜率为-3227.82,FREP的截距为1.38,斜率为-3312.01。将数据代入式(1),计算得到EP和FREP体系的热降解动力学参数如表2所示。

表2 EP和FREP的热降解动力学参数

材料	n	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	A/s^{-1}
EP	1	26.84	3.56
FREP	1	27.54	3.97

由表2可以看出,EP,FREP在热降解过程中的 E 分别为 $26.84 kJ/mol$ 和 $27.54 kJ/mol$ 。相比于空白EP,FREP的 E 更高,表明该阻燃体系的热降解反应发生相对更困难。在前面的TG分析中,已经发现阻燃体系的热稳定性要略优于空白EP,成炭性能(成炭率)也更好。上述研究数据都表明,有机硅阻燃剂在EP热降解过程中较好地起到了稳定作用,最终达到提高体系成炭率和阻燃性的目的。

3 结论

(1) 当 $n=1$ 时,Change法计算得到的标准差最小,表明有机硅阻燃EP体系的热降解反应为一级反应。

(2) 空白和阻燃EP的 E 分别为 $26.84 kJ/mol$ 和 $27.54 kJ/mol$,表明有机硅阻燃剂的加入提高了EP的热稳定性,最终提高了成炭性能和阻燃性能。

参考文献

- [1] 蔡辉, 闫逢元, 薛群基. 环氧树脂研究与应用进展 [J]. 材料导报, 2003, 17(2):37-46.
Cai Hui, Yan Fengyuan, Xue Qunji. Recent advances in epoxy resin research and application[J]. Materials Review, 2003, 17(2):37-46.
- [2] Levchik S, Weil E. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—A review of the recent literature[J]. Polymer International, 2004, 53:1 901-1 929.
- [3] Levchik S, Piotrowski A, Weil E, et al. New developments in flame retardancy of epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1):57-62.
- [4] 班大明, 赵欧, 刘春丽. 几种常用阻燃剂对环氧树脂的阻燃效果研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(7):138-141.
Ban Daming, Zhao Ou, Liu Chunli. Study on flame retardancy of epoxy resin modified by several commercial flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(7):138-141.
- [5] 王江波, 辛忠. 聚甲基苯基硅氧烷微球对聚碳酸酯性能影响 [J]. 中国塑料, 2008, 22(1):25-28.
Wang Jiangbo, Xin Zhong. Effect of poly(methylphenyl-silsesquioxane) microspheres on properties of polycarbonate[J]. China Plastics, 2008, 22(1):25-28.
- [6] 刘元俊, 贺传兰, 邓建国, 等. 热重法测定聚合物热降解反应动力学参数进展 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(6):70-72.
Liu Yuanjun, He Chuanlan, Deng Jianguo, et al. Advance of measuring reaction kinetics parameters by TG method[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(6):70-72.
- [7] 王江波, 辛忠, 陆馨. 微米级共聚有机硅球的制备工艺研究 [J]. 华东理工大学学报, 2008, 34(5):694-698.
Wang Jiangbo, Xin Zhong, Lu Xin. Synthesis and characterization of copolymer silicone microspheres in micron size[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2008, 34(5):694-698.

科莱恩 Exolit 阻燃剂应对交通运输行业的趋势和挑战

全球领先的特种化学品制造商科莱恩以其极具成本效益的无卤阻燃解决方案令消防安全和可持续性的交通应用这一目标变得切实可行。科莱恩于 2014 年现身巴黎, 出席 JEC 欧洲复合材料展览及会议, 展示其基于聚磷酸铵的 Exolit® AP 和基于次膦酸盐的 Exolit OP 这两款应用于热固性系统的高性能无卤阻燃剂, 致力于解决现代汽车制造业随着轻质结构组件这一趋势日益流行而面临的主要挑战。

应用于不饱和聚酯和环氧树脂的 Exolit 阻燃剂支持航空、公路、铁路和海上运输, 满足如今日趋严格的阻燃要求; 通过使用符合相应健康和环境要求的材质, 满足环境目标; 并不影响相应防火和危险水平的情况下, 实现更高的成本效益。Exolit 阻燃剂的优势在于使用极低浓度的剂量便可保证复合材料和层压材料的有效性, 同时满足严格的耐燃性要求。

Exolit® AP 可单独使用或添加氢氧化铝协效配方使用。Exolit® AP 促使在玻璃纤维增强复合材料中使用的热固性树脂达到高阻燃要求和消防标准, 例如其符合最新适用于内饰材料的欧洲铁路标准 EN 45545-2。在 Exolit 阻燃剂的帮助下, 客户的复合材料和层压板均可符合 EN 45545-2 的火灾危险等级二 (HL2) 和火灾危险等级三 (HL3) 的要求。含无卤 Exolit 阻燃剂的复合材料在烟雾毒性测试 (EN ISO 5659-2) 中更占优势, 热释放率较低。如果在 ISO 5660-1 标准的锥形量热仪下进行测试, 该复合材料可达到 HL2 和 HL3 要求的最大平均放热速率低值。

对于电气市场, 所有 Exolit 产品完全符合当前的《欧洲电子电气设备废置指令》(WEEE) 和《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》(RoHS) 法规。对于热固性系统而言, Exolit AP 品级可实现低烟密度, 且不会释放腐蚀性气体。

科莱恩阻燃剂营销总监表示, 随着耐燃性和排放要求日益严格, 同时满足轻质结构组件的趋势以及制造成本效益的需求, 交通运输行业面临着越来越严峻的挑战。科莱恩无卤、可持续发展的阻燃剂能够帮助材料实现高耐燃性的要求, 因此是目前应用于车辆、飞机及其它交通工具的十溴双酚醚的有效替代材料。
(工程塑料网)

东丽公司开发超低压耐久性聚酰胺反渗透膜

近日, 日本东丽公司成功开发出超低压耐久性反渗透膜。新款膜可在 1.0 MPa 下低压运行, 节约能源约 30%, 主要用于苦咸水淡化、污水再利用等领域。东丽计划在 2014 年年中将该膜推向市场, 并将向我国、印度等亚洲国家以及欧美地区推广。新产品通过控制交联聚酰胺分子间的相互作用, 扩大了聚酰胺分子间的细微空隙, 并增加了透水性的细孔数, 以此实现了反渗透膜在低压运行时的高透水性。由于进一步缩小了用于保持耐久性和去除性能的细孔孔径, 该膜不仅对酸碱、微量氯等化学药剂有高耐久性, 且透水性能指标提高了 1.5 倍。
(环球聚氨酯网)

道达尔新型生物基乙烯生产技术问世

能源大亨道达尔集团日前宣布, 该公司已携手 IFPEN 及 Axens 两大战略合作伙伴成功研发出一种新型生物基乙烯生产技术。这项名为 Atol 的生产技术能够成功从生物乙醇中制取乙烯。该技术的最大亮点在于其高性能催化配方, 能够适用于多种不同的生物基原材料。这在很大程度上降低了成本。

该新型技术可与下游现有聚合设备完美结合, 在无需改性的情况下生产出聚乙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氯乙烯等塑料。据悉, 道达尔和 IFPEN 公司是这一先进技术的共同持有者。而 Axens 公司则主要负责采用这一技术将乙烯进行商业化生产。Atol 技术的成功问世将会更好地满足塑料市场对可再生原料日益增长的需求。同时将有效提高乙烯行业生产速度。
(工程塑料网)