

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.023

改性六氯环三聚磷腈在聚酯中的阻燃性能研究

苏兴勇,汪娇宁,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: 将六氯环三聚磷腈用季戊四醇改性后应用于聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的阻燃研究,通过极限氧指数 (LOI) 和垂直燃烧性能的测试判定其在 PET 中的阻燃效果,协同热失重分析和燃烧后炭渣的表面形貌探讨其阻燃机理。结果表明,在阻燃剂含量仅为 6% 时,试样的 LOI 达 35% 以上,而在阻燃剂含量仅为 3% 时试样的阻燃级别达到 UL94 V-0 级。材料燃烧后炭渣的扫描电镜图表明,内表面是多孔型的,而外表面是连续致密的,为改善材料的热性质和降低可燃气体的扩散提供了一层屏障。

关键词: 六氯环三聚磷腈; 改性; 聚酯; 阻燃复合材料

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0094-05

Modified Cyclotriphosphazene and Its Application as A Flame Retardant for Polyester

Su Xingyong, Wang Jiaoning, Mao Zhiping

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

Abstract: A novel flame retardant composed of hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP) modified by tetramethylolmethane had been prepared to modify poly(ethylene terephthalate)(PET). The preliminary application for improving flame retardancy of PET was investigated by limiting oxygen index (LOI), vertical burning test and thermo-gravimetric analysis. The retardant mechanism was discussed by scanning electron microscopy(SEM) used to investigate the morphology of char residue with thermal gravimetric analysis. The results show that the novel flame retardant has excellent fire retardancy, i.e. the sample achieve an increased UL94 V-0 rating with flame retardant content of 6% and LOI value more than 35%. SEM demonstrate that the char of blends with a continuous outer surface and porous internal structure provide a good barrier to improve the thermal behaviours and decrease thermal properties of the composites during burning.

Keywords: hexachlorocyclotriphosphazene; modification; polyester; flame composite

聚酯是现代工业中一种非常重要的热塑性树脂^[1],由于它具有优异的力学性能、超高的耐化学腐蚀性、超高的抗疲劳强度以及良好的加工性和低成本而受到关注,在纺织纤维、电化学、汽车、膜工程等行业都有广泛的应用^[2-5]。但是像其它热塑性树脂一样,聚酯有一个致命的弱点:易燃、其极限氧指数 (LOI) 一般仅为 21%~22%,属于熔融性易燃树脂,这限制了它在很多的领域的应用。因此具有阻燃性能的聚酯近年来成为了国内外科科研机构和生产企业的重点研究和关注对象^[6]。目前聚酯的阻燃方法主要有熔融共混和单体共聚两种,过去几十年里所得阻燃剂大多是一些含卤素的添加剂,主要是氯系和溴系的化合物或者与之协同阻燃的含磷、氮、锑类物质,这类阻燃剂的阻燃效果很好,但阻燃过程中释放出有毒卤化氢气体和浓烟是其致命的缺点,因

此寻求其它的阻燃体系势在必行。基于磷腈体系的阻燃剂因其低毒低烟特点,成为了近年来阻燃剂研究热点^[7]。六氯环三聚磷腈 (HCCP) 是一种磷、氮交替的环状物质,因为磷、氮良好的阻燃协同效应而被广泛关注。HCCP 结构中磷原子上的两个活泼氯原子可使磷腈被改性为含各种官能团的改性物,而被广泛应用于聚酯阻燃业、橡胶工业、生物医学业等^[8-10]。笔者用季戊四醇改性 HCCP,并将其用于聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的阻燃改性,以改善 PET 的燃烧性,并研究其热学性质和阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HCCP: 使用前用石油醚 (60~90℃) 重结晶两

联系人: 汪娇宁, 讲师, 主要从事纺织功能材料研究工作

收稿日期: 2014-01-03

次,山东淄博蓝印化学试剂公司;

PET 切片:中石油仪征化纤股份有限公司;

季戊四醇、四氢呋喃、氢氧化钠:AR,国药集团上海化学试剂公司。

1.2 主要设备及仪器

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;

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

热重(TG)分析仪:TG209F1 型,德国施耐公司;

LOI 测定仪:ATS1004050 型,意大利 ATSFAAR 公司;

垂直燃烧测定仪:XMC-2 型,山东鑫马分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):TM-1000 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 磷腈的改性

称取季戊四醇(54.4 g)、氢氧化钠(48 g)放入 500 mL 三口瓶中,再加入 200 mL 四氢呋喃作为溶剂,在 50℃下搅拌 30 min;然后升温至 62℃,滴加 150 mL 溶有磷腈(69.4 g)的四氢呋喃溶液,2 h 内滴加完成;升温至回流反应 16 h 后,停止反应。待反应液冷却到室温后,离心处理,得到白色固体,将其用水洗 3 次,乙醇洗 3 次,真空抽滤,得固体于 60℃真空干燥 24 h,得产率为 80% 的白色粉状固体阻燃剂,记为 FR-HCCP。FR-HCCP 的 FTIR 谱图如图 1 所示。FTIR 谱图表明:3401 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动;2963,2897,1470 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动;1228,846 cm^{-1} 处为磷腈环的骨架振动;1151,1001,923 cm^{-1} 处为 P—O—C 的伸缩振动;603,522 cm^{-1} 处 P—Cl 键的吸收峰完全消失,表明磷腈环上的氯原子已经被完全取代。

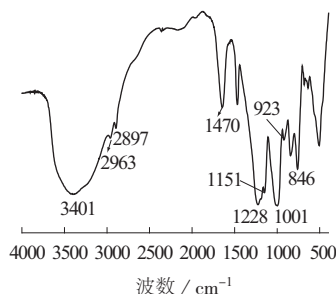


图1 FR-HCCP 的 FTIR 谱图

1.4 阻燃复合材料制备

阻燃复合材料用熔融共混的方法制得。制备

前,将 PET 切片和阻燃剂 FR-HCCP 分别于 120℃ 和 80℃ 下真空干燥 24 h 备用;不同阻燃剂含量(3%,6%,9%)的干燥料在转矩流变仪中,270℃ 下密炼 8 min,转速 80 r/min;熔融共混后,按标准挤出、造粒,得到用于测试的阻燃 PET 材料,记为 PET/FR-HCCP。

1.5 性能测试

(1) FTIR 测试。

FTIR 测试采用固体溴化钾压片法,室温下将适量的合成物质粉末与溴化钾晶体压片,在 FTIR 仪上测定,扫描次数 32 次,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} 。

(2) TG 分析。

采用 TG 仪对物质进行 TG 分析,称取质量为 3 ~ 5 mg,温度范围为室温 ~ 900℃,氮气氛围中升温速度为 5℃/min,空气氛围中升温速度为 10℃/min,气体流速为 30 mL/min。

(3) LOI 测试。

本实验参照 ISO 4589-1984 国际标准,室温下在 LOI 测定仪器上测试。测试前所有试样在相对湿度(15±5)%,室温下平衡 48 h。

(4) 垂直燃烧测试。

常用的阻燃测试方法有两种,除了 LOI 法,还有垂直燃烧法,其测试结果分 3 个等级:V-0, V-1, V-2,阻燃性能依次降低,V-0 级说明材料具有很好的阻燃性能。本实验的垂直燃烧性能根据美国 UL-94 标准在垂直燃烧仪上进行。测试前所有试样在相对湿度(15±5)%,室温下平衡 48 h。

(5) SEM 测试。

采用 SEM 对材料的表面形貌进行分析,测试前所有试样均通过喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 阻燃复合材料 PET/FR-HCCP 的 LOI 和垂直燃烧性能

表 1 分别列出了纯 PET 和 PET 阻燃复合材料的 LOI 和 UL-94 等级。从表 1 可以看出,与纯 PET 的 LOI 值(24%)相比,添加很少量的 FR-HCCP(3%)就能使阻燃后的 PET 的 LOI 值升至 32% 以上,当阻燃剂的添加量达 6% 时,更使 LOI 值高达 35% 以上,这一结果表明合成的 FR-HCCP 对被阻燃的 PET 基材的 LOI 值有明显的提升作用。

更值得注意的是 FR-HCCP 对 PET 基材的 UL 94 等级的影响,当添加量为 3% 时,阻燃 PET 的 UL

94 等级就达到了 V-0 级。在实验过程中发现阻燃材料的燃烧余焰时间几乎为 0,在移除火源之后能够瞬间熄灭,无阴燃,熔滴较少,且均不能点燃脱脂棉,这与阻燃剂本身的结构有关,多炭的季戊四醇燃烧时能生成膨胀多孔的炭层物质;而磷腈中磷、氮协同效应,一方面使基材脱水炭化,另一方面又生成氨气等稀释了可燃性气体的浓度,两者同时作用大幅度提高了 PET 基材的阻燃性能。

表 1 PET/FR-HCCP 阻燃复合材料的阻燃性能参数

材料类别	LOI/%	第一次余焰时间/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	脱脂棉是否着火	UL 94 等级
PET	24.0		烧完	是			
PET/ 3%FR-HCCP	32.2	1~2	否	否	0	否	V-0
PET/6% FR-HCCP	35.2	1	否	否	0	否	V-0
PET/9% FR-HCCP	35.4	1	否	否	0	否	V-0

2.2 阻燃复合材料 PET/FR-HCCP 的热分析

图 2、图 3 分别为 PET/FR-HCCP 阻燃复合材料与纯 PET 在氮气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。

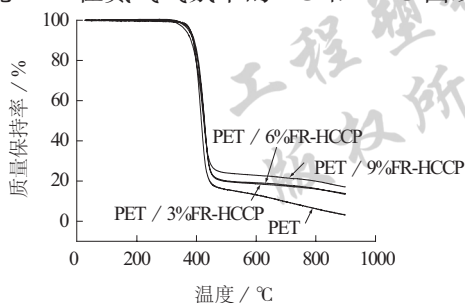


图 2 阻燃 PET 复合材料与纯 PET 在氮气气氛中的 TG 曲线

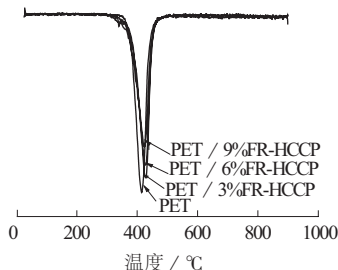


图 3 阻燃 PET 复合材料与纯 PET 在氮气气氛中的 DTG 曲线

由图 2、图 3 可以看出,阻燃 PET 与纯 PET 相比,其热降解过程与纯 PET 相似,起始的分解温度只有很小的区别,复合材料的这种热行为表明,在氮气气氛中阻燃剂的加入并没有改变材料固有的热降解过程。DTG 曲线表明,阻燃材料的快速失重过程向高温推移,降低了热降解的反应速率,即阻燃剂的加入提高了基材的热稳定性。从成炭的比例来看,

纯 PET 在燃烧结束后质量保持率大约为 6%,而阻燃基材的质量保持率随阻燃剂的加入依次增加,当 FR-HCCP 含量为 9% 时,质量保持率达 17%,意味着 FR-HCCP 更大程度地发挥了凝聚相阻燃作用。

图 4、图 5 为阻燃 PET 与纯 PET 在空气气氛中的 TG 和 DTG 曲线。

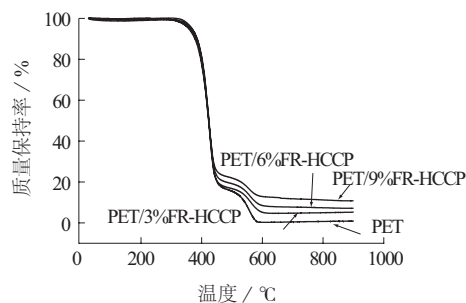


图 4 阻燃 PET 复合材料与纯 PET 在空气气氛中的 TG 曲线

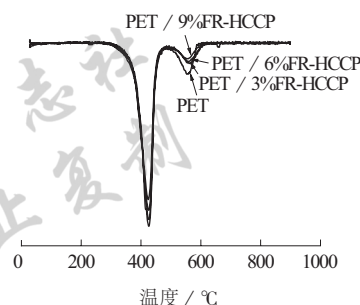


图 5 阻燃 PET 复合材料与纯 PET 在空气气氛中的 DTG 曲线

由图 4、图 5 可知,与在氮气气氛中的图谱相比, PET 阻燃复合材料在空气气氛中的热降解过程与在氮气气氛中的有所不同。在氮气气氛中的热降解过程只有一个,但在空气气氛下, PET 及其阻燃复合材料都有两个很明显的热降解过程,第一个过程与在氮气中相近,大概范围也在 360~460°C 之间,在这一活跃的热降解阶段中,主要是聚合物链断裂,其大部分化学键断裂^[11]。裂解为单体或无规则链段,反应所产生的水分再进一步引起链节上的化学键和官能团的水解等,生成大量的挥发性小分子物质如 CO₂, CO 等。所不同的是空气气氛中 460~600°C 之间还有一次降解的过程,这是因为第一个热降解阶段所产生的炭层由于其高温热稳定性不够还能导致二次氧化过程^[12]。而 DTG 曲线表明阻燃剂的加入降低了第二次热降解的速率,表明 FR-HCCP 阻止了炭层的二次氧化,提高了炭层的热稳定性。从成炭的比例来看,纯 PET 在空气气氛中燃烧结束后几乎燃烧殆尽,而阻燃基材的质量保持率随阻燃剂的加入依次增加,当阻燃剂含量为 9% 时,质量保持率还高达 11% 左右,极大提高了复合材料的成炭性。

2.3 阻燃复合材料 PET/FR-HCCP 炭渣形貌分析

为了更直观地表达材料在空气中燃烧后的炭层形貌,测试了材料炭渣的 SEM 图。图 6 是纯 PET 的炭渣形貌图。从图 6 可以看出,纯 PET 的炭渣形态是薄而脆型的,孔洞很大,线度大都在 150~500 μm 之间,这种薄而脆的炭渣使燃烧产生的可燃气分子很容易穿透聚合物到达聚合物外面,从而扩大燃烧范围。

图 7、图 8 分别给出了不同阻燃剂含量的 PET/FR-HCCP 复合材料在空气中燃烧后炭渣的内外表面的 SEM 图。

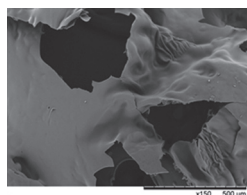
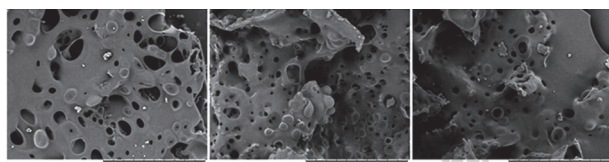
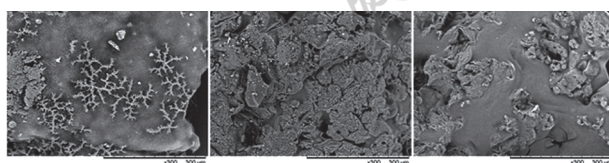


图 6 纯 PET 炭渣的 SEM 图



(a) PET/3%FR-HCCP; (b) PET/6%FR-HCCP;
(c) PET/9%FR-HCCP

图 7 阻燃复合材料的炭渣内表面 SEM 图



(a) PET/3%FR-HCCP; (b) PET/6%FR-HCCP;
(c) PET/9%FR-HCCP

图 8 阻燃复合材料的炭渣外表面 SEM 图

从图 7 的内表面 SEM 图可以很清晰地看到许多孔洞,但炭渣的外表面(见图 8)却很紧密厚实,内表面所见的孔洞似乎并未穿透炭渣的表层。这种类型的炭层结构不仅起到了降低挥发性可燃气体向外扩散的功能,同时为热和火焰向材料内部传播提供了一层优良的屏障,有利于阻隔燃烧时产生的可燃性气体,隔绝外界热源,减缓热分解反应。可以说 FR-HCCP 在聚合物基质中为阻止火焰的传播扮演了很重要的角色,同时体现出了 FR-HCCP 对 PET 的缩聚相和气相阻燃机理。

3 结论

改性 HCCP 并合成阻燃剂 FR-HCCP,将其应用于提升 PET 的阻燃性能。结果表明,当添加量仅为 3% 时就能使 PET 基材的 LOI 提升至 32% 以上,垂直燃烧性能达 UL94 V-0 级,当含量略增至 5% 时 LOI 达 35% 以上。PET/FR-HCCP 复合材料的阻燃性能提高的原因一方面在于磷腈本身的优良阻燃性能,它能使基材脱水炭化,同时生成的氨气可稀释可燃性气体的浓度;另一方面在于季戊四醇优良的成炭性,可形成多孔膨胀的炭渣形貌。凝聚相和气相阻燃机理的同时使用可很好地提高 PET 基材的热稳定性能。

参考文献

- [1] Zhu Xinsheng, Pan Qianqian, Xu Hansong, et al. Effects of coal and ammonium polyphosphate on thermal degradation and flame retardancy of polyethylene terephthalate [J]. J Polym Res, 2010, 17(5):621-629.
- [2] Li Jun, Zhu Hongfang, Li Juan, et al. Thermal degradation behaviours of phosphorus-silicon synergistic flame-retardant copolyester [J]. J Appl Polym Sci, 2011, 122(3):1993-2003.
- [3] Liu Haiming, Wang Rui, Xu Xi. Static and dynamic mechanical properties of flame retardant copolyester / nano-ZnCO₃ composites [J]. J Appl Polym Sci, 2011, 121(6):3131-3136.
- [4] Guo Wangyu, Chuan Keyang. Crystallization, dispersion behaviour and the induced properties through forming a controllable network in the crosslinked polyester-SiO₂ nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123(3):1773-1783.
- [5] Zhang Jianjun, Ji Quan, Zhang Ping, et al. Thermal stability and flame-retardancy mechanism of poly(ethyleneterephthalate) / boehmite nanocomposites[J]. Polym Degrad Stab, 2010, 95(7):1211-1218.
- [6] 杨忠兵,顾爱军,张宇航. 阻燃聚酯的现状与展望 [J]. 现代化工, 2012, 31(11):27-32.
Yang Zhongbing, Gu Aijun, Zhang Yuhang. The status and prospect of flame retardant polyester[J]. Modern chemical industry, 2012, 31(11):27-32.
- [7] Hoang D, Kim J. Synthesis and applications of bicyclic phosphorus flame retardants [J]. Polym Degrad Sta, 2008, 93(1):36-42.
- [8] Tao Kan, Li Juan, Xu Liang, et al. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: design, synthesis and application in flame retardant polylactide [J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96(7):1248-1254.
- [9] Bose S, Mukherjee M, Das C K, et al. Effect of polyphosphazene elastomer on the compatibility and properties of PES / TLCP composites [J]. Polym Composites, 2010, 31(3):543-552.
- [10] Chaubal M V, Sen Gupta A, Lopina S T, et al. Polyphosphates and other phosphorus-containing polymers for drug delivery applications [J]. Crit Rev Ther Drug, 2003, 20(4):295-315.

- [11] 欧育湘. 阻燃高分子材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
Ou Yuxiang. Flame-retarded polymeric materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001.
- [12] 陈曦, 于钦学, 任文娥, 等. 聚酯的热分析与热分解动力学的研

究 [J]. 绝缘材料, 2009, 42 (3): 52-55.

Chen Xi, Yu Qinxue, Ren Wene, et al. Thermal analysis and thermal decomposition kinetics study of polyester [J]. Insulating Materials, 2009, 42(3): 52-55.

2014年2月份塑料市场点评

回顾2月份,虽然欧元区经济有所好转,但是美国一系列疲弱的数据引发市场担忧,美国1月零售销售较前月下降0.4%,暗示经济增长放缓,且为连续第二个月下跌。美联储数据显示,经季节性因素调整后,1月份美国工业产值下降0.3%,受制造业产值下降0.8%拖累。分析师担心如果美国经济增速放缓,美联储可能选择停止缩减购债。国内经济方面,以中国为首的新兴经济体增速也处于下滑通道中。国家统计局、中国物流与采购联合会发布的数据显示,2014年1月份,中国制造业PMI为50.5%,比上月回落0.5个百分点,已连续16个月位于临界点以上。1月份中国非制造业PMI达到53.4%,环比回落1.2个百分点。随着去通胀压力增加,中国制造业增长的动能可能在放缓。伴随市场缓慢复苏,商品供需面将有所改善。

表1 2014年2月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	12 750	12 100	-5.1%
拉丝级 PP	11 150	10 650	-4.48%
注塑级 PP	11 350	10 900	-3.96%
通用塑料 注塑级 PE-HD	11 800	11 400	-3.39%
拉丝级 PE-HD	11 850	11 700	-1.27%
薄膜级 PE-LLD	11 400	11 000	-3.51%
电石法 5 型 PVC	6 197	6 145	-0.84%
ABS	14 300	14 200	-0.7%
PS	12 600	12 050	-4.37%
PA66	23 250	23 250	0
PMMA CM205	16 400	16 350	-0.3%
工程塑料 PA6	19 550	19 250	-1.53%
PC1100	17 100	17 050	-0.29%
POM M90	9 650	9 750	+1.04
PET	9 000	8 650	-3.89%

1 PVC

春节长假结束,国内PVC经销商陆续返市,积极出货。无奈下游企业启动较晚,需求迟迟难跟进,PVC社会库存有增无减,经销商出货压力较大,积极降价寻求成交。市场期待元宵节后能有所好转,然下游遭遇用工荒开工难提升,部分表示因宏观面平淡制品订单不理想,加之资金面偏紧,对原料补购意向淡薄,多是按需寻低价采购维持生产,整体成交偏差,PVC库存消化缓慢,贸易商不得已继续降价促成成交,PVC价格继续创新低。截止2月24日电石法SG-5均价6145元/吨,较月初跌52元/吨,跌幅0.8%,同比跌幅4.0%。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场走势先抑后扬。节后归来,石化库

存高企,而下游需求恢复缓慢,石化无奈频繁降价促销,但收效甚微。中旬多数石化低价结算后再次下调出厂价,市场恐慌心态蔓延,商家多数跟随石化指引,积极让利出货,但成交仍难放量。临近月底,在原油走高带动下,线性期货反弹上行,提振交投信心,而石化价格此时再次上调,市场炒作气氛渐浓。同时随着下游工厂陆续开工,需求缓慢回暖,成交较前期有所好转,市场逐步止跌反弹。

3 PET

春节后归来,上游PTA及乙二醇社会库存继续升高达较高水平,而下游聚酯行业开工恢复缓慢,对原料需求不佳,造成两产品现货价格不断下滑,达到近年来低点。瓶片成本大幅下滑,而终端瓶坯工厂对原料需求提升不明显,行情被看空下,买家多看少动,整个2月份,聚酯瓶片成交低迷,社会库存也在逐步增多。多重利空打压下,聚酯瓶片价格一路下滑,截至下旬已达到近四年来最低点,且下行趋势并未改变。截至发稿,华东地区水瓶料出厂价下滑至8650元/吨附近,较春节前下滑350~400元/吨。中短期来自原料方面利空仍较为显著,预计瓶片或继续探底之路。三月中下旬以后,需求迎来首次小高峰,瓶片或有望出现止跌反弹行情。

(卓创资讯)

科莱恩公司开发黑色色母粒用于地毯纺织

最近,全球领先的特种化学品制造商科莱恩公司推出一款全新的黑色色母粒。该新产品采用科莱恩Cool Black技术精心打造而成,具有优异的冷却功能,将在地毯纺织生产中得以广泛应用。

尽管外表黑色,但这款名为REMAFIN®Cool Black的色母能够吸收可见光,在色彩变化方面可与标准色母媲美。据悉,随着商业化的不断推进,这一新型色母将逐渐取代炭黑色母在众多领域中的应用。

科莱恩方面称,REMAFIN®Cool Black色母是生产户外及甲板地毯纱线的理想材料。与传统色母相比,这一新型黑色色母具有极强的冷却能力。因此,采用这一材料制作而成的地毯,即使被暴晒于烈日当中,其表面也不会十分滚烫。研究人员表示,这一色母还可与其它除PP之外的树脂如PA、聚酯等混合,生产衣物及纺织品。

REMAFIN®Cool Black色母将在科莱恩美国Dalton工厂内进行批量化生产。多年来,该工厂一直专注于纤维用色母粒的生产。为支持新型色母的研发工作,科莱恩特意在该工厂内新建了一个大型实验室。该实验室内设特殊纤维生产线,用于测试新开发的色母粒样品。

(慧聪网)