

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.07.017

基于低温易膨胀石墨阻燃聚乳酸的热稳定性研究^{*}

王鹏,汪新平,姚冲冲,蔡再生

(东华大学化学化工与生物工程学院,上海 201620)

摘要:采用自制的低温易膨胀石墨与聚磷酸铵制备阻燃聚乳酸(FR-PLA)复合材料,研究了其在氮气气氛下的热稳定性;采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法分析了 PLA 和 FR-PLA 的热降解活化能,利用 Badia 法确定了 PLA 和 FR-PLA 的热降解反应机理。研究表明,低温易膨胀石墨和聚磷酸铵改变了 PLA 的热降解进程,提高了其高温下的热稳定性;FR-PLA 的表观活化能高于 PLA 的表观活化能,且表观活化能数值变化趋势符合 FR-PLA 的热降解进程;PLA 的热降解动力学模型为成核与生长模型,而 FR-PLA 的热降解动力学模型为扩散控制模型,即其热分解反应速率受扩散过程控制,符合膨胀阻燃机理。

关键词:聚乳酸;低温易膨胀石墨;阻燃;热降解动力学

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)07-0073-05

Study on Thermal Stability of Flame Retarding Polylactide Based on Low-temperature Expandable Graphite

Wang Peng, Wang Xinping, Yao Chongchong, Cai Zaisheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Biological Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Ammonium polyphosphate and self-made low-temperature expandable graphite were used to prepare flame retarding polylactide(FR-PLA) composites, and the thermal stability under nitrogen was investigated. The activation energies of PLA and FR-PLA were analyzed by Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa method. The actual reaction mechanisms of PLA and FR-PLA were determined by Badia method. The results show that the thermal degradation process of PLA is changed by low-temperature and ammonium polyphosphate, thus improving the thermal stability under high temperature. The activation energy of FR-PLA is higher than PLA, and the trend of changes on activation energy against conversion rate are in accordance with the thermal degradation behavior. The decomposition reaction of PLA follows an kinetic model, while those of FR-PLA follows kinetic model, which is in agreement with intumescent flame retardant mechanism of FR-PLA.

Keywords : polylactide ; low-temperature expandable graphite ; flame retardant ; thermal decomposition kinetics

聚乳酸(PLA)作为可生物降解高分子材料在电子电器、汽车、飞机等领域具有广阔的应用前景,但易燃及耐热性差是制约其应用的主要瓶颈。

可膨胀石墨作为一种性能优越的物理膨胀型阻燃剂,已广泛应用于塑料、泡沫、涂料等领域,尤其是与聚磷酸铵(APP)协同使用时,具有较好的阻燃效果^[1-2],但存在起始膨胀温度过高、膨胀倍率低的缺陷^[3],膨胀特性与聚合物的热降解行为很不匹配,影响了阻燃效率。目前对 PLA 及其阻燃的动力学研究大多停留在计算动力学参数的层面^[4],而对其热降解机理的研究鲜有报道,研究阻燃 PLA 的热稳定性及热降解行为,对研究材料的使用范围和成型加工具有重要意义^[5]。

笔者利用自制的低温易膨胀石墨(LEG)与 APP 通过熔融共混制备膨胀阻燃 PLA(FR-PLA)复

合材料,通过热重分析研究 PLA 和 FR-PLA 在氮气气氛下的热降解行为,采用非等温动力学方法计算动力学参数,确定 PLA 和 FR-PLA 的热降解反应机理,分析 APP 与 LEG 的协同阻燃性能,以探索 PLA 材料在电子电器、汽车和航空等领域的应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA : 2002D, 美国 NatureWorks ;

低温易膨胀石墨: 150 μm (100 目), 起始膨胀温度为 175℃, 250℃膨胀体积为 260 cm^3/g , 自制;

APP : II 型, 上海旭森非卤消烟阻燃剂有限公司。

^{*} 上海纺织控股(集团)公司技术创新计划项目(2012-ZX-10)

联系人: 蔡再生, 教授, 主要研究方向为功能材料合成及其改性

收稿日期: 2013-04-19

1.2 主要仪器及设备

双螺杆共混挤出机: TSE-18A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

热分析仪: TG 209 F1 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

按 PLA 85%, LEG 10%, APP 5% 的质量比进行混合, 置于双螺杆共混挤出机中, 挤出机各段温度范围为 145 ~ 160 °C, 熔融共混, 挤出造粒, 烘干, 得到 FR-PLA 材料。

1.4 性能测试

TG 分析气氛为氮气, 流速为 30 mL/min, 样品质量约 4 mg, 从室温升至 600 °C, 升温速率 β 分别为 5, 10, 20, 40 °C/min。

2 动力学方法

对于 $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ 类型的反应, 根据非等温动力学理论, 线性升温下非等温条件中热分解反应动力学方程有以下微分形式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: A ——指前因子;

E ——表观活化能;

R ——气体常数;

α ——质量转化率;

T ——热力学温度;

β ——升温速率;

$f(\alpha)$ ——微分函数。

对式 (1) 进行不同的数学处理方法, 可得到不同的热降解动力学计算方法。

2.1 Kissinger 法

Kissinger 法是取微分曲线中的峰温 (T_p) 作为主要基础数据, 不需确切反应机理。根据 Kissinger 方程:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} + \ln [n(1 - \alpha_p)^{n-1}] - \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图, 根据拟合直线斜率得 E 。

2.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa 法是利用不同升温速率下的 TG 曲线, 读取相同失重率时的温度 T , 根据方程:

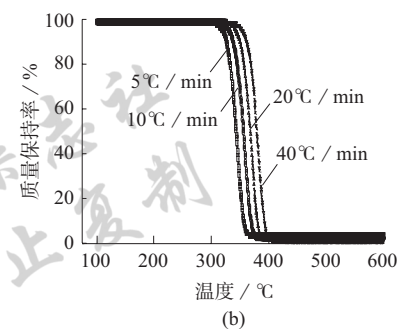
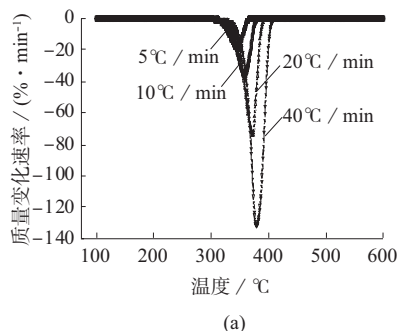
$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{R} - \ln F(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln \beta$ 对 $1000/T$ 作图, 由拟合直线斜率可求 E 。

3 结果与讨论

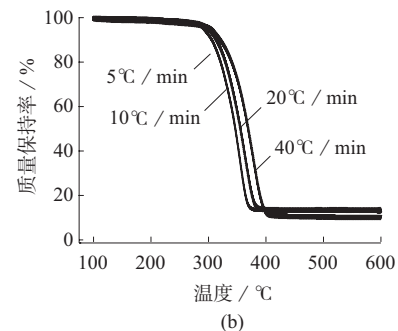
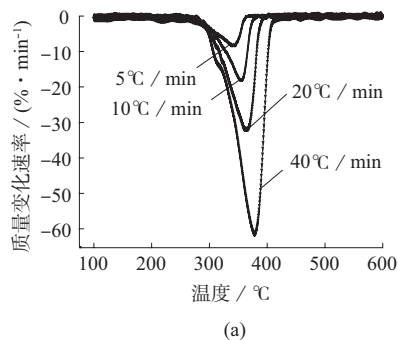
3.1 PLA 与 FR-PLA 的热降解行为

图 1、图 2 分别为 PLA 和 FR-PLA 在氮气气氛中不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线。



a—DTG 曲线; b—TG 曲线

图 1 PLA 的 TG 和 DTG 曲线



a—DTG 曲线; b—TG 曲线

图 2 FR-PLA 的 TG 和 DTG 曲线

由图 1、图 2 可见, 随着升温速率增加, TG 曲

线向高温方向移动,这是由于升温速率越快,样品对温度的滞后现象越明显所致。同一升温速率下,FR-PLA 的初始分解温度低于 PLA 的初始分解温度,这是因为 APP 和 LEG 的起始分解温度较低。此外,FR-PLA 的热降解曲线比 PLA 的要平缓,最终残炭量较 PLA 要高,说明阻燃剂改变了 PLA 的热降解进程,提高了 PLA 材料在高温下的热稳定性。

3.2 热降解表观活化能

(1) Kissenger 法。

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图得图 3。由图 3 可知,拟合直线的相关性较好。根据拟合直线的斜率可计算出 PLA 的活化能为 188.12 kJ/mol, FR-PLA 的表观活化能为 194.01 kJ/mol。

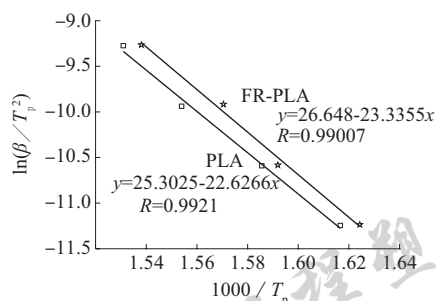
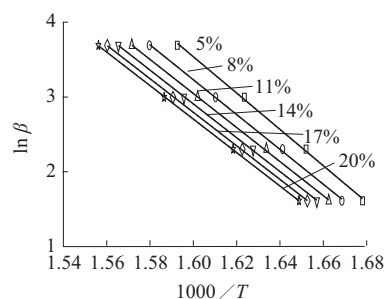


图 3 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1000/T_p$ 的拟合曲线

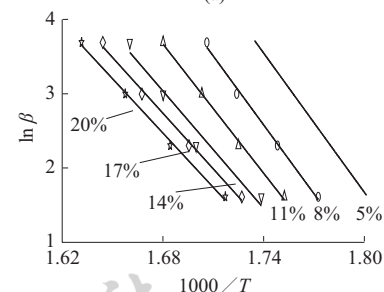
(2) Flynn-Wall-Ozawa 法。

Flynn-Wall-Ozawa 方程在推导的过程中使用了 Doyle 近似,故用此法求 E 时, α 应限定在 5%~20%, α 为 20%~80% 区间仅作为参考。选取 α 为 5%, 8%, 11%, 14%, 17%, 20%, 以 $\ln\beta$ 对 $1000/T$ 作图得图 4。

由图 4 可知,拟合后的直线几乎是平行的,说明此法适于求解 PLA 和 FR-PLA 的热降解活化能,根据拟合直线的斜率,可求出 PLA 在 α 为 5%~20% 时的平均表观活化能为 190.86 kJ/mol, FR-PLA 为 231.04 kJ/mol,说明 FR-PLA 的热稳定性要高于 PLA。比较 Kissenger 和 Flynn-Wall-Ozawa 法求得 FR-PLA 的表观活化能,可知两者的差异较大。这是因为, Kissenger 法以曲线中的峰温作为主要基础数据,而 Flynn-Wall-Ozawa 法求解表观活化能时, α 限定在 5%~20%,两者求解的温度区间不同。当 α 为 60%(对应 Kissenger 的求解区间)时,采用 Flynn-Wall-Ozawa 法,其值为 196.76 kJ/mol,与 Kissenger 法相比,数值很接近,说明两种方法在求解表观活化能时,没有本质差异。



(a)



(b)

a—PLA ; b—FR-PLA

图 4 $\ln\beta$ 与 $1000/T$ 的关系曲线

表 1 为当 α 为 5%~80% 时,采用 Flynn-Wall-Ozawa 法求得 PLA 和 FR-PLA 的表观活化能,以及升温速率为 10℃/min 时, FR-PLA 不同转化率对应的温度。

表 1 由 Flynn-Wall-Ozawa 法求得的表现活化能

$\alpha / \%$	PLA		FR-PLA		$T / ^\circ\text{C}$
	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R	
5	201.89	0.9977	259.64	0.9984	288.55
8	193.62	0.9989	256.70	0.9925	298.85
11	189.23	0.9995	240.89	0.9964	306.55
14	187.89	0.9997	218.77	0.9511	311.35
17	186.51	0.9998	207.65	0.9934	316.65
20	186.05	0.9999	202.55	0.9951	320.55
30	185.60	0.9999	193.04	0.9966	330.75
40	190.67	0.9987	194.58	0.9947	339.35
50	191.97	0.9986	196.22	0.9958	346.25
60	192.72	0.9987	196.76	0.9978	352.15
70	194.45	0.9986	198.04	0.9990	357.75
80	198.38	0.9997	203.31	0.9985	363.95

由表 1 可见, FR-PLA 的表观活化能始终要高于 PLA 的活化能,说明阻燃剂提高了 PLA 的热稳定性,对应阻燃性能提高。对于 FR-PLA,当 α 为 5%~30% 时,其表观活化能数值随着 α 增加而降低,可能是因此区间对应的温度为 288.55~330.75℃,而当温度超过 257℃ 时, APP 开始分解,释放出的酸可催化 PLA 分子中的 C—O 键发生断裂,生成低聚物和小分子物质^[6],从而使得表观活化能下降; α 超过 30% 时,对应温度超过 330℃, APP 分解生成黏度较大、高度交联的聚磷酸和磷酸类化

合物,一方面对由 LEG 受热分解生成的蠕虫状膨胀石墨炭层起到很好的黏结作用,增加了蠕虫状膨胀炭层的致密度和耐热性,起到隔热隔氧作用;另一方面催化 PLA 分子或分子间脱水,然后成炭,在此过程中,LEG 膨胀炭层的纳米石墨片层组成的多孔网状结构可改变 PLA 的热降解反应,LEG 膨胀炭层的负载催化作用可促进 PLA 热降解过程的交联成炭反应^[7],提高体系的热稳定性,因此表现为表观活化能数值增大。

3.3 PLA 和 FR-PLA 的热降解机理

表 2 为聚合物热降解过程中常见的反应机理,通过比较依不同反应机理求得的理论曲线与由 TG 实验数据得到的实验曲线的相符程度,可推测出其热降解机理。为了最大程度区别不同降解机理得到的理论曲线,以便准确得到 PLA 和 FR-PLA 的热降解反应机理,笔者在 Badia^[8] 推荐方法的基础上,对函数 $Z(\alpha)$ 进行以下定义:

$$Z(\alpha) = \frac{f(\alpha)}{f(0.5)} = Mp_i = Mp_e = \frac{\frac{d\alpha}{dt} \cdot e^x}{\left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{0.5} \cdot e^{x_{0.5}}} \quad \alpha \in (0, 0.5]$$

$$Z(\alpha) = \frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = Mp_i = Mp_e = \frac{\frac{e^{-x}}{x} \cdot \pi(x)}{\frac{e^{-x_{0.5}}}{x_{0.5}} \cdot \pi(x_{0.5})} \quad \alpha \in (0.5, 1)$$

式中: $x=E/RT$; $\pi(x)$ 为非收敛级数,无精确解,这里采用 Senum-Yang 近似处理^[9]。

表 2 固相反应中常见的的机理及函数表达式^[10-11]

动力学模型函数	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
成核与生长模型	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
		$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
边界控制模型	R1	常数
	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$
	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$
		$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
扩散控制模型	D1	$1/(2\alpha)$
	D2	$1/[- \ln(1-\alpha)]$
	D3	$3(1-\alpha)^{1/3} / [2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]]$
	D4	$3 / [2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]]$
普通反应模型	F1	$1-\alpha$
	F2	$(1-\alpha)^2$
	F3	$(1-\alpha)^3$
		$1/2[1/(1-\alpha)^2-1]$

图 5 为不同反应机理对应的理论曲线和升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时由 TG 数据得出的 PLA 和 FR-

PLA 实验曲线 $Z(\text{Exp})$ 。从图 5 可以看出,PLA 的实验曲线 $Z(\text{PLA-Exp})$ 与 $Z(\text{A2})$ 相符程度很高,表明其热降解动力学模型为成核与生长模型,说明 PLA 在热降解过程中,基材内部的化学反应活泼区域更易热降解,进而引发聚合物熔体中气泡的形成和生长^[8];FR-PLA 的实验曲线与 $Z(\text{D1})$ 相符程度很高,表明其热降解动力学模型为扩散控制模型,其热分解反应速率受扩散过程控制。这也很好地解释了阻燃 PLA 复合材料的膨胀阻燃机理:体系中阻燃剂 APP 和 LEG 受热释放出大量气体(如 NH_3 , CO_2 , H_2O)需从体系中扩散出去,气体扩散过程的快慢对阻燃 PLA 的热稳定性至关重要。FR-PLA 在受热过程中一方面由于 LEG 受热生成膨胀石墨炭层,另一方面由 APP 受热分解形成黏度较大的聚磷酸和磷酸类化合物,对膨胀石墨炭层起到很好的黏结作用,增加蠕虫状膨胀炭层的致密度和耐热性^[1],同时 APP 分解产生的聚磷酸可催化 PLA 分子内或分子间脱水,然后交联成炭,形成隔热、隔质的阻燃层,可阻止分解产物的扩散,从而获得好的阻燃效果。

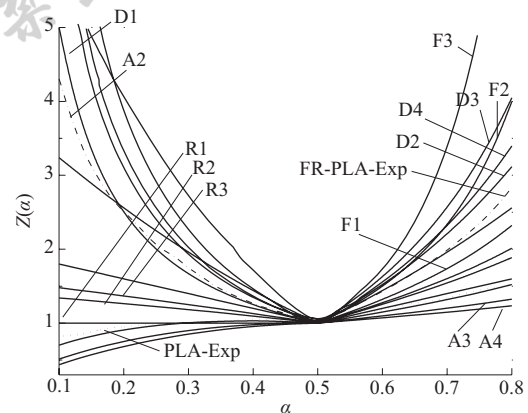


图 5 不同机理对应的理论曲线和实验曲线

4 结论

(1) 阻燃剂的加入,改变了 PLA 的热降解进程,使 PLA 材料在高温下的热稳定性能提高。

(2) 采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 法求得 FR-PLA 的表观活化能存在较大差异,主要在于求解的温度区间不同。以 Flynn-Wall-Ozawa 法求得 FR-PLA 在不同转化率下的表观活化能数值变化趋势符合阻燃 PLA 材料的热降解进程。

(3) PLA 在氮气气氛下的热降解反应模型为成核与生长模型,说明 PLA 在热降解过程中,基材内部的化学反应活泼区域易热降解,从而引发聚合物熔体中气泡的形成和生长。对于 FR-PLA,其热降

解反应模型为扩散控制模型,即热分解反应速率受扩散过程控制。这也较好地解释了膨胀阻燃 PLA 的阻燃机理,即膨胀阻燃 PLA 材料受热生成膨胀炭层,阻止分解产物的扩散,从而提高了 PLA 材料的热稳定性。

参考文献

- [1] Zhu Hongfang, Zhu Qiliang, Li Juan, et al. Synergistic effect between expandable graphite and ammonium polyphosphate on flame retarded polylactide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(2):183–189.
- [2] Awad W H, Wilkie C A. Investigation of the thermal degradation of polyurea: The effect of ammonium polyphosphate and expandable graphite[J]. Polymer, 2010, 51(11):2 277–2 285.
- [3] 林雪梅. 低温可膨胀石墨的结构与性能研究[J]. 火工品, 2007(5):1–4.
Lin Xuemei. The structure and properties of low-temperature expandable graphite[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2007(5):1–4.
- [4] Zou Hantao, Yi Changhai, Wang Luoxin, et al. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 97(3):929–935.
- [5] 夏延致, 王秀臻, 孔庆山, 等. 新型含磷阻燃共聚酯热降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1):88–90.
Xia Yanzhi, Wang Xiuzhen, Kong Qingshan, et al. Activation energy of thermal degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyester[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1):88–90.
- [6] Li Shumao, Ren Jie, Yuan Hua, et al. Influence of ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical properties of ramie fiber-reinforced poly(lactic acid) biocomposites[J]. Polymer International, 2010, 59(2):242–248.
- [7] 王志伟, 李荣勋, 周兵, 等. 可膨胀石墨阻燃 ABS 分解成炭性能研究[J]. 塑料科技, 2011, 39(2):43–47.
Wang Zhiwei, Li Rongxun, Zhou Bing, et al. Study on char forming properties of ABS flame retarded by EG[J]. Plastics Science and Technology, 2011, 39(2):43–47.
- [8] Badia J D, Santonja B L, Martinez F A, et al. A methodology to assess the energetic valorization of bio-based polymers from the packaging industry: Pyrolysis of reprocessed polylactide[J]. Bioresource Technology, 2012, 111:468–475.
- [9] Senum G I, Yang R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1977, 11(3):445–447.
- [10] Badia J D, Santonja B L, Moriana R, et al. Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: II. On the thermal stability and thermal decomposition kinetics[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11):2 192–2 199.
- [11] Gotor F J, Criado J M, Malek J, et al. Kinetic analysis of solid-state reactions: The universality of master plots for analyzing isothermal and nonisothermal experiments[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2000, 104(46):10 777–10 782.

低成本可降解聚合物提取成功

目前几乎所有的塑料制品都来自于石油制品,且无法降解,会对环境造成巨大危害。据报道,来自美国马萨诸塞州 Metabolix 公司的科学家开发出一种新方法,能够直接从植物中获取可降解高分子聚合物。研究人员称这种用“塑料草”生产可降解聚合物的方法,不但节能环保,而且成本不到目前普通可降解高分子聚合物的一半,具有极大的市场潜力。

该公司的研究人员用基因工程技术对美国本土的一种草本植物——柳枝稷进行了基因改造,从中可以直接提取到可生物降解的聚合物。

目前包括 Metabolix 公司在内的不少企业都在销售类似的聚合物材料,但大都通过细菌来合成,而非利用可以大规模种植的植物,因此成本较高。此次研究中所采用的柳枝稷是“能源草”的一种,具有耐干旱、耐盐碱、耐贫瘠、适应性强的特性,种植管理简单,在干旱、半干旱地区和低洼易涝、盐碱地区以及土壤贫瘠的山区、半山区均可种植。该公司估计,由于所需设备少,成本也更加低廉,这种聚合物的最终售价可能不到目前普通聚合物的一半。鉴于目前终端零售业中对可降解塑料包装制品有着广泛的市场需求,如果该产品得

以大规模推广,其成本还将有望进一步降低。

Metabolix 公司首席科学官奥利弗·皮帕斯十分看好这项技术。他此前曾任职于麻省理工学院,与同事麻省理工学院生物学教授安东尼·辛斯基在该领域进行了超过 20 年的研究,并发现了用细菌生产可降解高分子材料——聚羟基烷酸酯(PHA)的方法。之后两人成立了 Metabolix 公司,并用了 10 年时间优化技术,提高产量,降低成本。

皮帕斯说,与细菌合成相比,生长过程漫长的植物合成法将更为复杂和耗时。目前,该公司的科学家正在使用基因工程技术对包括柳枝稷、亚麻和甘蔗在内的植物进行基因改造,以调节其生长过程。在柳枝稷的研究中,他们使其能够生产并储存一种被称为聚-β-羟丁酸(PHB)的 PHA 物质。PHB 具有较好的生物相容性,可制成易降解且无毒的医用塑料器皿和外科用手术针和缝线。研究人员还开发出通过化学过程提取 PHB 并将 PHB 转化为丁烯酸的方法。

皮帕斯说,由于在种植和收获时仍然需要化肥以及用燃料驱动机器,该生产过程仍然会产生一些碳排放,但与其它生产合成方法相比,这种方法排放极少,环境上更为友好。

(科技世界网)