

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.019

卤-锑阻燃体系对热塑性聚酯弹性体性能的影响

奚溪, 张群朝, 赵辉, 蒋涛

(功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室; 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要: 采用高分子型溴系阻燃剂溴化环氧树脂 (EP-B)、溴化聚苯乙烯 (PS-B) 及小分子型溴系阻燃剂十溴二苯乙烷 (DBDPE) 协同 Sb_2O_3 作为卤-锑阻燃体系, 研究卤-锑阻燃体系对热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 性能的影响。研究表明, 当溴系阻燃剂的质量分数为 18% 时, 均能使 TPEE 达到 UL94 V-0 级别, 极限氧指数达到 27% 以上, EP-B, PS-B 分别与 DBDPE 复配使用时的阻燃效果优于 EP-B, PS-B 单独使用时的阻燃效果; EP-B 和 PS-B 与 TPEE 具有较好的相容性, 两者分别与 DBDPE 复配时可改善 DBDPE 与 TPEE 的相容性; 当溴系阻燃剂的质量分数为 18% 时, EP-B 和 PS-B 分别与 DBDPE 复配使用, 可减少单独使用 DBDPE 阻燃 TPEE 力学性能的下降程度; 添加阻燃剂改变了 TPEE 的热失重过程, 与 EP-B, PS-B 阻燃 TPEE 的残炭率相比, 两者分别与 DBDPE 复配后, 阻燃 TPEE 的残炭率下降约 20%。

关键词: 溴化环氧树脂; 溴化聚苯乙烯; 十溴二苯乙烷; Sb_2O_3 ; 热塑性聚酯弹性体; 阻燃性能

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0082-07

Effect of Halogen-antimony Flame Retardant System on Thermoplastic Polyester Elastomer

Xi Xi, Zhang Qunzhao, Zhao Hui, Jiang Tao

(Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials ;
Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract : With two polymeric brominated flame retardants brominated epoxy resin (EP-B) and brominated polystyrene (PS-B) and a new type of low molecular weight brominated flame retardant decabromodiphenyl ethane (DBDPE) synchronized with antimony trioxide (Sb_2O_3) respectively as three halogen-antimony flame retardant systems, the effects of halogen-antimony flame retardant systems on thermoplastic polyester elastomer (TPEE) were discussed. The results show that when the mass fraction of brominated flame retardants is 18%, UL94 vertical burning of TPEE could reach V-0 level, the limit oxygen index could reach more than 27%, when EP-B and PS-B were compound with DBDPE respectively, the flame retardant efficiencies are better than that of the systems when they were used in TPEE alone. EP-B and PS-B had preferable compatibility with TPEE, when they were compound with DBDPE, the compatibility of DBDPE and TPEE could be improved. When the mass fraction of brominated flame retardants is 18%, EP-B and PS-B were compound with DBDPE respectively, the decline degree of mechanical properties of flame retardant TPEE modified with DBDPE alone could be reduced. The process of thermal weightlessness was changed by adding flame retardant, compare to flame retardant TPEE modified with EP-B and PS-B respectively, the carbon residue rate of flame retardant TPEE modified with compound flame retardants declined nearly 20%.

Keywords : brominated epoxy resin ; brominated polystyrene ; decabromodiphenyl ethane ; Sb_2O_3 ; thermoplastic polyester elastomer ; retardant property

热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 是一类以聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 为硬段、聚醚或聚酯为软段的嵌段共聚物, 又称聚酯热塑性弹性体或聚酯橡胶^[1]。TPEE 硬段的刚性、极性和结晶性使其具有突出的强度、较好的耐高温、耐蠕变、耐溶剂性及抗冲击性; 软段聚醚或聚酯的低玻璃化转变温度和饱和性使其具有优良的耐低温性和抗老化性。TPEE 完美地结合了橡胶的弹性、工程塑料的强度及热塑性塑料的

加工特性^[2]。由于 TPEE 优异的性能及可循环使用性, 越来越受到人们的重视, TPEE 的快速发展和对其阻燃性能的要求, 使得阻燃 TPEE 成为材料领域研究的一个热点^[3]。

卤系阻燃剂是目前全球产量最大的有机阻燃

联系人: 奚溪, 硕士研究生, 主要从事高分子材料阻燃的研究与开发

收稿日期: 2013-03-11

剂之一,而在卤系阻燃剂中溴系阻燃剂已被证明是一类最有效的阻燃剂之一,并且卤系阻燃剂适用范围广,热稳定性高,水解稳定性优异,原料来源充足,制造工艺成熟,能满足各种聚合物加工工艺及阻燃产品的使用要求。将锑化合物(主要是 Sb_2O_3)与溴系阻燃剂协同使用,可大大提高卤系阻燃剂的阻燃效能^[4]。

聚合型溴系阻燃剂通常有一些共同的特点:首先,由于其本身也是聚合物,所以它们和需要阻燃的聚合物基材的相容性非常好,能够保持聚合物材料原有的物理、力学性能;其次,由于其所具有的长链大分子结构,使用此类阻燃剂的阻燃材料通常不会遇到阻燃剂表面迁移的情况;另外此类阻燃剂无毒,其阻燃制品不会生成多溴二苯并二噁英和多溴二苯并呋喃,且具有非常高的热稳定性,便于加工使用。具有代表性的两种此类阻燃剂为溴化环氧树脂(EP-B)、溴化聚苯乙烯(PS-B)^[5]。十溴二苯乙烷(DBDPE)作为一种新型小分子溴系阻燃剂,在保证阻燃性能的前提下,具有良好的热稳定性和低渗出性,而且其阻燃的塑料可以回收使用,这是众多溴系阻燃剂所不具备的特点^[6]。

传统溴系阻燃剂在聚合物中由于其分子量小、易产生表面迁移,其用量增加必然导致材料性能下降。笔者单一或复配使用 EP-B、PS-B、DBDPE 三种溴系阻燃剂,同时添加 Sb_2O_3 作为阻燃协效剂,分别对 TPEE 进行阻燃改性,研究其对 TPEE 阻燃性能、相容性、力学性能及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPEE: XT-1358, 武汉东南祥泰化工有限公司;

EP-B: 2000, 溴含量为 53%, 东莞市名品塑胶有限公司;

PS-B: SAYTEX 621, 溴含量为 64.4%, 美国雅宝公司;

DBDPE: RDT-3, 溴含量为 82.3%, 寿光卫东化工有限公司;

Sb_2O_3 : 粉末, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

聚四氟乙烯(PTFE): 平均粒径为 5 μm , 上海晶纯试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机式转矩流变仪: Finnigan 型, 德国哈克公司;

电子拉力机: CMT4140 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

动态力学分析(DMA)仪: MK III 型, 美国 TA 仪器公司;

平板硫化机: QLB350 $\times$ 350 $\times$ 2 型, 常州市武进协昌机械有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

数显氧指数测定仪: M606B 型, 青岛山纺仪器有限公司;

UL94 水平垂直燃烧试验仪: HVR-75 型, 苏州奇乐电子科技有限公司;

邵氏硬度计: XHS 型, 营口市材料试验机厂;

微型注射成型机: UM-80 III 型, 怡泰利机械有限公司;

行星式球磨机: QM-3SP2 型, 南京大学仪器厂;

电热鼓风干燥箱: DHG-9070A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪, Diamond TG 型, 美国 Perkins-Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM6510LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 阻燃 TPEE 的成分配比

以 EP-B、PS-B、DBDPE 作为单一阻燃剂阻燃 TPEE, 以 EP-B 和 PS-B 分别与 DBDPE 复配(其质量比均为 1:1)作为复合阻燃剂阻燃 TPEE; 加入 Sb_2O_3 作为阻燃协效剂, 阻燃剂与阻燃协效剂的质量比均为 3:1, 该比例下阻燃协效剂对阻燃体系的协效效果最好^[4]; 加入 PTFE 作为防滴落剂。阻燃 TPEE 试样的成分配比见表 1、表 2。

表 1 单一卤-锑阻燃体系制备阻燃 TPEE 的成分配比 %

试样	EP-B	PS-B	DBDPE	Sb_2O_3	PTFE	TPEE
A-1	9	0	0	3	1	87
A-2	14	0	0	4.67	1	80.33
A-3	18	0	0	6	1	75
A-4	21	0	0	7	1	71
A-5	24	0	0	8	1	67
B-1	0	9	0	3	1	87
B-2	0	14	0	4.67	1	80.33
B-3	0	18	0	6	1	75
B-4	0	21	0	7	1	71
B-5	0	24	0	8	1	67
C-1	0	0	9	3	1	87
C-2	0	0	14	4.67	1	80.33
C-3	0	0	18	6	1	75
C-4	0	0	21	7	1	71
C-5	0	0	24	8	1	67

表2 复合卤-锑阻燃体系制备阻燃 TPEE 的成分配比 %

试样	EP-B/DBDPE	PS-B/DBDPE	Sb ₂ O ₃	PTFE	TPEE
D-1	4.5 / 4.5	0 / 0	3	1	87
D-2	7 / 7	0 / 0	4.67	1	80.33
D-3	9 / 9	0 / 0	6	1	75
D-4	10.5 / 10.5	0 / 0	7	1	71
D-5	12 / 12	0 / 0	8	1	67
E-1	0 / 0	4.5 / 4.5	3	1	87
E-2	0 / 0	7 / 7	4.67	1	80.33
E-3	0 / 0	9 / 9	6	1	75
E-4	0 / 0	10.5 / 10.5	7	1	71
E-5	0 / 0	12 / 12	8	1	67

1.4 试样制备

使用行星式球磨机,选择正、反向交替间隔运行模式,将颗粒状阻燃剂进行研磨细化,所有原材料于 110℃ 下鼓风干燥 8 h。然后,按表 1、表 2 配比将 TPEE 和有机阻燃剂等原材料进行预混合,加入密炼机式转矩流变仪中,在加工温度 210℃、转子转速 80 r/min 下进行共混 5~8 min,再加入 Sb₂O₃, PTFE 共混 7~10 min,出料后造粒。粒料分别用微型注射成型机、平板硫化机和万能制样机制备标准试样。

1.5 性能测试与表征

(1) 相容性测试。

① DMA: 采用多频应变拉伸模式,频率为 1 Hz,升温速率为 3℃/min,温度范围为 -70~200℃;

② SEM 分析: 将各阻燃试样与纯 TPEE 在液氮中脆断,断面经镀金处理后,用 SEM 观察试样断面的形貌,放大倍数为 10 000 倍。

(2) 阻燃性能测试。

极限氧指数 (LOI) 按 GB/T 2406-2009 测试;垂直燃烧按 ANSI/UL94-2009 测试。

(3) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

硬度 (邵氏 D) 按 GB/T 2411-2008 测试。

(4) 热稳定性测试。

TG 分析及微商热重 (DTG) 分析: 升降温速率均为 10℃/min,温度范围为 30~600℃,氮气氛围。

2 结果与讨论

2.1 卤-锑阻燃体系对 TPEE 阻燃性能的影响

卤-锑阻燃体系阻燃 TPEE 的 UL94 垂直燃烧等级和 LOI 测试结果见表 3、表 4。

由表 3、表 4 可以看出,纯 TPEE 没有阻燃级别,LOI 只有 21%,遇火立即燃烧,离火不能自熄,且燃

表3 卤-锑阻燃体系阻燃 TPEE 的 UL94 垂直燃烧等级测试结果

试样	垂直燃烧等级	试样	垂直燃烧等级
纯 TPEE	无级别	C-3	V-0
A-1	V-2	C-4	V-0
A-2	V-1	C-5	V-0
A-3	V-0	D-1	V-2
A-4	V-0	D-2	V-0
A-5	V-0	D-3	V-0
B-1	V-2	D-4	V-0
B-2	V-0	D-5	V-0
B-3	V-0	E-1	V-1
B-4	V-0	E-2	V-0
B-5	V-0	E-3	V-0
C-1	V-0	E-4	V-0
C-2	V-0	E-5	V-0

表4 卤-锑阻燃体系阻燃 TPEE 的 LOI 测试结果 %

试样	LOI	试样	LOI
纯 TPEE	21	C-3	30.6
A-1	25	C-4	30.9
A-2	26.4	C-5	31.2
A-3	27.4	D-1	26.0
A-4	28.0	D-2	27.2
A-5	28.9	D-3	28.0
B-1	25.3	D-4	29.4
B-2	26.6	D-5	30.0
B-3	27.0	E-1	26.1
B-4	27.5	E-2	27.6
B-5	28.7	E-3	28.6
C-1	27.1	E-4	29.4
C-2	29.7	E-5	30.3

烧时熔滴严重,熔滴物能引燃脱脂棉。随着卤-锑阻燃体系质量分数的增加,阻燃 TPEE 的 UL94 垂直燃烧等级呈上升趋势,LOI 逐渐增大,阻燃性能得到提高。EP-B, PS-B 与 DBDPE 复配使用时的阻燃效果优于 EP-B, PS-B 单独使用时的阻燃效果。

依据卤-锑阻燃体系的阻燃机理可知,卤系阻燃剂主要是通过气相阻燃发挥作用的。阻燃剂的分解温度低于 TPEE,温度升高时首先是阻燃剂开始受热分解,释放出大量的 HBr, HBr 与 Sb₂O₃ 反应生成 SbBr₃, HBr 和 SbBr₃ 的蒸气密度较大,能够长时间覆盖在燃烧区,它们不仅可以稀释可燃气体,还能降低可燃气体的温度。当温度逐渐升高时, TPEE 开始分解,生成 H· 和 ·OH 两种高活性的自由基,此时 SbBr₃ 协同 HBr 捕捉气相中的 H· 和 ·OH,生成活性较低的自由基,从而抑制 TPEE 的热降解^[4]。此外,卤系阻燃剂还具有凝聚相阻燃作用,它们在高温热解放出卤和卤化氢后,在凝聚相中形成的剩余产物可环化和缩合为类焦残余物,防止下层材料的氧化裂解,促进成炭。因此,随着阻燃剂在卤-锑阻燃体系中添加量的增加,阻燃效果逐渐提高。

由表 3 可以看出,对于单一卤-锑阻燃体系阻

燃 TPEE, 当 EP-B, PS-B, DBDPE 的质量分数分别为 18%, 14%, 9% 时, 阻燃 TPEE 达到 UL94 V-0 级别, 说明达到同样垂直燃烧等级, 含溴量高的阻燃剂添加量较少。EP-B 的流动性较好, 燃烧时容易滴落, PS-B 的分子量与 TPEE 基体的分子量相当, 它们的分子链段可能互相缠绕, 在燃烧时不易滴落, 相比 EP-B 更易达到 V-0 级别; 复合卤-锑阻燃体系阻燃 TPEE 均在复配阻燃剂质量分数为 14% 时达到 V-0 级别。

由表 4 可以看出, 在单一卤-锑阻燃体系阻燃 TPEE 中, 当卤-锑阻燃体系的质量分数相同时, 添加 DBDPE 的 LOI 最高, 添加 EP-B 的 LOI 与添加 PS-B 的相当。当 EP-B, PS-B, DBDPE 的质量分数为 18% 时, 阻燃 TPEE 的 LOI 均达到 27% 以上; 与添加 EP-B, PS-B 的阻燃 TPEE 相比, 添加 EP-B/DBDPE, PS-B/DBDPE 复配阻燃剂的阻燃 TPEE 的 LOI 分别较单一添加 EP-B 和 PS-B 有所提高, 但依旧没有添加 DBDPE 的高, 说明 DBDPE 可以提高 EP-B 和 PS-B 的阻燃效果。当复配阻燃剂质量分数为 14% 时, 阻燃 TPEE 的 LOI 达到 27% 以上。

2.2 卤-锑阻燃体系与 TPEE 的相容性

(1) DMA。

图 1 为纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的损耗因子曲线。

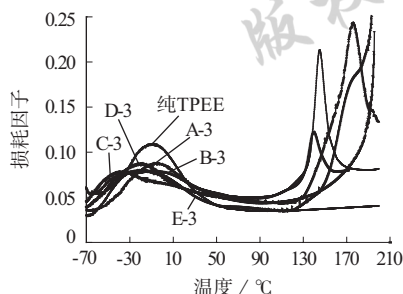


图 1 纯 TPEE 和几种阻燃 TPEE 试样的损耗因子曲线

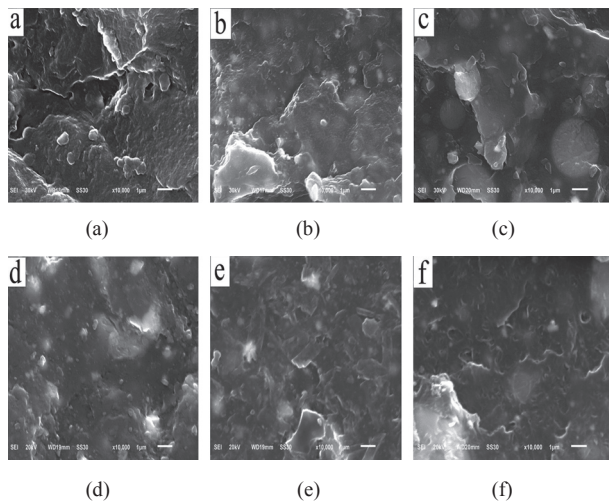
由图 1 可以看出, 纯 TPEE 只有一个玻璃化转变温度 (T_g), 其 T_g 为 -8.28°C ; A-3 有 2 个 T_g , 其中, TPEE 的 T_g 为 -3.178°C , EP-B 的 T_g 为 145.31°C ; B-3 同样有 2 个 T_g , 其中, TPEE 的 T_g 为 -5.03°C , PS-B 的 T_g 为 176.52°C 。高分子阻燃剂使得 TPEE 的 T_g 有所上升, 且 A-3 和 B-3 损耗因子曲线中 TPEE 的 T_g 峰宽比纯 TPEE 的宽; C-3 只有 TPEE 的 T_g , 为 -39.29°C , 较纯 TPEE 的 T_g 明显降低, 并在 200°C 左右时就已经发生屈服断裂; D-3, E-3 中 TPEE 的 T_g 分别为 -22.37°C 和 -18.22°C , 较 C-3 中的有所提高, D-3 中 EP-B 的 T_g 仍然存在, 但是却

变为 139.99°C , 比 A-3 的降低约 5°C , 而 E-3 中却没有出现 PS-B 的 T_g 峰, 最终发生屈服断裂。结果表明, 高分子阻燃剂与 TPEE 共混时, 其大分子链可与 TPEE 链段互相缠绕, 使分子链运动较为困难。此外, TPEE 和 EP-B 共混后, 其 T_g 的升高幅度略高于与 PS-B 共混时 TPEE 的 T_g , 且 EP-B 与 DBDPE 复配后, 共混体系达到 200°C 左右仍未屈服断裂。这主要是因为 EP-B 的环氧基与 TPEE 分子链端的羟基发生了醚化反应, 从而起到扩链作用^[7]; 小分子阻燃剂起到增塑作用, 其分子上的极性基团与 TPEE 分子链段相互吸引, 减少了 TPEE 分子间的相互作用, 同时也增加了大分子链段活动的空间, 从而使 TPEE 及 EP-B 的 T_g 下降, 说明 TPEE 和 EP-B, PS-B 具有较 DBDPE 更好的相容性^[8]。

A-3 和 B-3 中 TPEE 损耗因子的峰高比纯 TPEE 的低, 这是由于 TPEE 的分子链较大, 在玻璃化转变过程中, 链段运动的松弛过程比较困难, 需要消耗较多的能量, 而 A-3 和 B-3 中 TPEE 的用量减少, 且加入的 EP-B 和 PS-B 填充在 TPEE 分子链之间, 对 TPEE 分子链产生相互作用, 扩大了 TPEE 分子链之间的距离, 使得 TPEE 的链段运动相对容易, 链段运动所消耗的能量相对较少, 从而使其损耗因子的峰高较低。另外, A-3 中 TPEE 损耗因子的峰高于 B-3, 也是由于 EP-B 对 TPEE 的扩链作用造成 A-3 中 TPEE 链段运动所需能量较 B-3 稍有提高。

(2) SEM 分析。

图 2 为纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样断面的 SEM 照片。



a—纯 TPEE ; b—A-3 ; c—B-3 ; d—C-3 ; e—D-3 ; f—E-3

图 2 纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样断面的 SEM 照片

由图 2a 可以看出, 纯 TPEE 的断面有空穴和屈

服现象发生,为韧性断裂;加入卤-锑阻燃体系后,阻燃 TPEE 的相态均为两相结构,具有部分相容性,由图 2b、图 2c 可以看出,EP-B 和 PS-B 与 TPEE 均产生相界面,且 A-3 的相界面比 B-3 的模糊,说明 EP-B 与 TPEE 的两相粘结力较强,图 2c 中的椭圆形圆斑为包裹在 PS-B 里面的 Sb_2O_3 ,说明由于 PS-B 大分子链的缠结使 Sb_2O_3 分散得不太均匀,以致于产生团聚,这可能是导致 PS-B 和 Sb_2O_3 的阻燃协同效果没有 EP-B 和 Sb_2O_3 好的原因。由图 2d 可以看出, C-3 断面较平整光滑,为脆性断裂,且应力集中点较多,裂纹扩展遇到应力集中点加速了材料的破坏,说明 DBDPE 与 TPEE 的相容性较差。由图 2e、图 2f 可以看出,当 DBDPE 用量的一半用 EP-B 或 PS-B 代替时,相界面重新变得粗糙,形成塑性形变,说明 EP-B 和 PS-B 可改善两相的相容性。

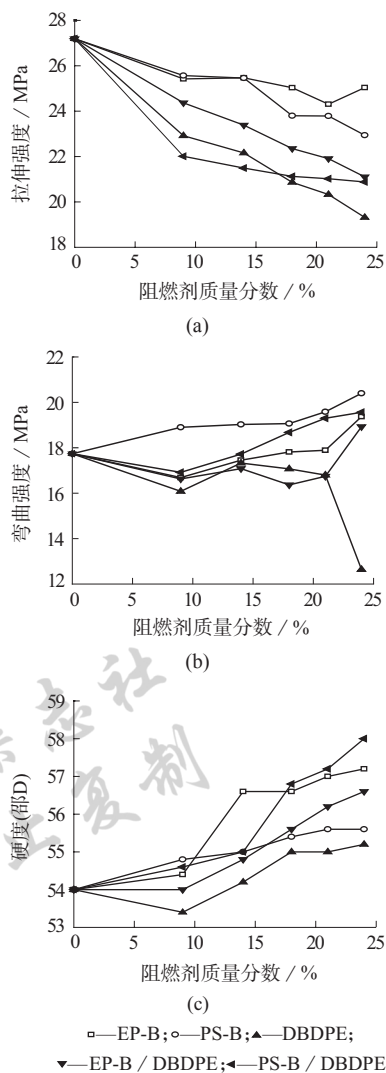
2.3 卤-锑阻燃体系对 TPEE 力学性能的影响

单一及复合卤-锑阻燃体系对 TPEE 力学性能的影响如图 3 所示(阻燃剂质量分数表示 EP-B, PS-B, DBDPE, EP-B/DBDPE 或 PS-B/DBDPE 的质量分数)。

由图 3a 可以看出,在单一卤-锑阻燃体系中,随着阻燃剂质量分数的增加,阻燃 TPEE 的拉伸强度呈下降趋势,其中,添加 EP-B 对 TPEE 拉伸强度的影响最小,添加 PS-B 的影响次之,添加 DBDPE 的影响最大;与纯 TPEE 相比,当 EP-B, PS-B, DBDPE 的质量分数为 18% 时,阻燃 TPEE 拉伸强度的下降幅度分别为 8%,12%,23%。由图 3b 可以看出,随着阻燃剂质量分数的增加,添加 EP-B 和 PS-B 均使 TPEE 的弯曲强度呈增大趋势,添加 DBDPE 则使 TPEE 的弯曲强度呈减小趋势;当 EP-B, PS-B, DBDPE 的质量分数分别为 18% 时,EP-B 及 PS-B 阻燃 TPEE 的弯曲强度高于 DBDPE。这是由于 EP-B 和 PS-B 与 TPEE 的相容性较 DBDPE 好,对其力学性能的影响较小。

由图 3a、图 3b 可以看出,在复合卤-锑阻燃体系中,随着阻燃剂质量分数的增加,阻燃 TPEE 的拉伸强度呈减小趋势,弯曲强度呈增大趋势。当复配阻燃剂 EP-B/DBDPE, PS-B/DBDPE 质量分数均为 18% 时,阻燃 TPEE 拉伸强度的下降幅度分别为 18%,22%,并且,EP-B/DBDPE, PS-B/DBDPE 阻燃 TPEE 的弯曲强度分别较 EP-B 和 PS-B 有所下降,而较 DBDPE 有所上升。

由图 3c 可以看出,硬度(邵 D)随阻燃剂质量



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—硬度(邵 D)

图3 卤-锑阻燃体系对 TPEE 力学性能的影响

分数的增加而增大。这是由于阻燃协效剂 Sb_2O_3 的加入起到了刚性填料的作用,另外, EP-B 和 PS-B 的分子结构中含有的位阻基团赋予其较大的刚度,使阻燃 TPEE 的硬度有不同程度的提高。EP-B 主链中含有不能内旋转的芳杂环结构,提高了其分子链的刚性,导致复合卤-锑阻燃体系 EP-B/DBDPE 阻燃 TPEE 中,由于 DBDPE 取代了部分 EP-B,减少了刚性大分子链的数量,使得其阻燃 TPEE 的硬度增幅同单一卤-锑阻燃体系 EP-B 阻燃 TPEE 相比有所下降; PS-B 侧基为大体积苯环,空间位阻大,分子链内旋转困难,在复合卤-锑阻燃体系 PS-B/DBDPE 阻燃 TPEE 中, DBDPE 取代了部分 PS-B, DBDPE 起到占据分子链间运动空间的作用,阻碍了 PS-B 侧基苯环的运动,使得其阻燃 TPEE 的硬度大幅提高。

2.4 卤-锑阻燃体系对 TPEE 热稳定性的影响

图 4、图 5 分别为纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的 TG, DTG 曲线, 表 5 列出了纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的 TG, DTG 分析数据。

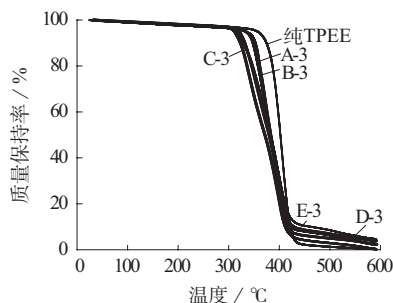


图 4 纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的 TG 曲线

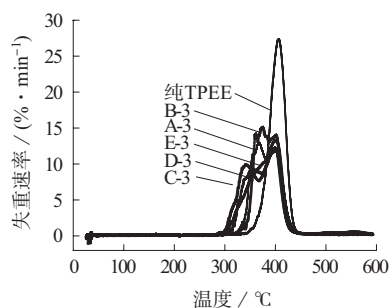


图 5 纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的 DTG 曲线

表 5 纯 TPEE 及几种阻燃 TPEE 试样的 TG, DTG 分析数据

试样	$T_1^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_2^{2)}/^{\circ}\text{C}$	$T_3^{3)}/^{\circ}\text{C}$	500℃残炭率/%	$D_{pk}^{4)}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$
纯 TPEE	370.4	427.2	357.0	1.27	27.44
A-3	339.9	420.0	332.6	8.51	11.78
B-3	350.3	415.1	334.0	6.31	14.08
C-3	315.9	414.4	310.9	3.00	13.33
D-3	324.7	419.3	320.1	6.86	12.31
E-3	316.4	417.5	313.0	4.94	12.23

注: 1) T_1 表示初始分解温度; 2) T_2 表示热降解终止温度; 3) T_3 表示质量损失 5% 时的温度; 4) D_{pk} 表示阻燃 TPEE 的最大失重速率。

由图 4、表 5 可以看出, 纯 TPEE 及阻燃 TPEE 试样的热分解过程在 310 ~ 430℃ 之间。与纯 TPEE 相比, 加入阻燃剂后的 TPEE 的初始分解温度及质量损失 5% 时的温度都有不同程度的降低, 结合热降解终止温度可知, 降解温度区间变宽, 500℃ 时的残炭率大幅提高。

由图 5、表 5 可以看出, 纯 TPEE 只有一个热失重峰, 代表其失重速率的最大值, 其余阻燃 TPEE 都出现了 2 个或变宽的热失重峰, 对应温度较低的热失重峰代表阻燃剂的分解速率最大值, 对应温度较高的热失重峰代表阻燃 TPEE 中 TPEE 分解速率的最大值。纯 TPEE 失重峰峰高明显高于阻燃 TPEE 失重峰峰高, 加入阻燃剂后, 阻燃 TPEE 的最大失重速率下降了约 50%, 证明卤-锑阻燃体系可提高 TPEE 的阻燃性能^[9]。

由表 5 还可以看出, 阻燃剂的阻燃效率与阻燃剂的初始分解温度有关, 初始分解温度越低, 产生抑制阻燃的分解产物越快, 阻燃效率越高。阻燃 TPEE 初始分解温度 T_1 从低到高的排列顺序为: C-3 < E-3 < D-3 < A-3 < B-3, 这与 LOI 的测试结果相一致, 且质量损失 5% 时的温度 T_3 排列规律与初始分解温度 T_1 相同, 表明提前分解的物质是阻燃剂, 而不是 TPEE。阻燃聚合物的成炭量与其阻燃性能密切相关, 表 5 中 500℃ 时的残炭率表明, EP-B 和 PS-B 本身作为高分子聚合物, 与 DBDPE 相比, 不易分解, 而且 EP-B 可在 TPEE 链端进行结合扩链增加链长, 促进 TPEE 成炭, 使其阻燃 TPEE 的残炭率最高, 与纯 TPEE 的残炭率相比, 提高 5.7 倍; PS-B 也因其分子量高, 易与 TPEE 分子链段缠绕, 使阻燃 TPEE 的残炭率提高, 与纯 TPEE 的残炭率相比, 提高近 4 倍; 与 EP-B, PS-B 阻燃 TPEE 的残炭率相比, 两者分别与 DBDPE 复配后, 阻燃 TPEE 的残炭率下降约 20%。比较阻燃 TPEE 的最大失重速率 D_{pk} 可知, EP-B 能最大程度低减缓 TPEE 的最大失重速率, 然后依次分别为 PS-B/DBDPE, EP-B/DBDPE, DBDPE 和 PS-B。

3 结论

(1) 增加阻燃剂在阻燃 TPEE 中的质量分数, 可提高阻燃 TPEE 的阻燃性能。当添加溴系阻燃剂的质量分数为 18% 时, 均能使 TPEE 达到 UL94 V-0 级别, LOI 达到 27% 以上。EP-B、PS-B 分别与 DBDPE 复配使用时的阻燃效果优于 EP-B, PS-B 单独使用时的阻燃效果。

(2) EP-B 和 PS-B 与 TPEE 有较好的相容性, 因而, 两者分别与 DBDPE 复配时可改善 DBDPE 与 TPEE 的相容性。当 EP-B 和 PS-B 的质量分数为 18% 时, EP-B 和 PS-B 阻燃 TPEE 的力学性能明显优于 DBDPE, 并且同样质量分数下, EP-B 和 PS-B 分别与 DBDPE 复配使用, 可减少单独使用 DBDPE 阻燃 TPEE 力学性能的下降低度。

(3) 添加阻燃剂改变了 TPEE 的热失重过程, 由一个热失重峰变为 2 个或变宽的热失重峰, 最大热失重速率减至纯 TPEE 的 50% 左右。当 EP-B 和 PS-B 的质量分数分别为 18% 时, 与纯 TPEE 的残炭率相比, 阻燃 TPEE 的残炭率分别提高 5.7 倍和近 4 倍; 与 EP-B, PS-B 阻燃 TPEE 的残炭率相比, 两者分别与 DBDPE 复配后, 阻燃 TPEE 的残炭率下降约 20%。EP-B 能最大程度地降低 TPEE 的最

大失重速率。

参考文献

- [1] 何晓东,余万能.热塑性聚酯弹性体[J].化工新型材料,2002(12):6-9.
He Xiaodong, She Wanneng. Thermoplastic polyester elastomers [J]. New Chemical Materials, 2002(12):6-9.
- [2] 刘丽华,张晓静.热塑性聚酯弹性体的发展现状和应用[J].纺织导报,2011(3):59-60.
Liu Lihua, Zhang Xiaojing. Development and application of thermoplastic polyester elastomer [J]. China Textile Leader, 2011(3):59-60.
- [3] 罗道友,朱笑初,景肃,等.高性能热塑性聚酯弹性体(TPEE)的研究开发与应用[J].化工新型材料,2007(S1):1-6.
Luo Daoyou, Zhu Xiaochu, Jing Su, et al. Research, development and applications of high performance thermoplastic polyester elastomers [J]. New Chemical Materials, 2007(S1):1-6.
- [4] 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,2005.
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame retardant——performance, manufacturing and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [5] 麻炳辉,李萌,王鹤童.阻燃剂的环保化发展趋势和聚合型溴系阻燃剂的应用[J].盐业与化工,2009(6):44-46.
Ma Binghui, Li Meng, Wang Hetong. Development trend of environment-friendly flame retardants and the application of polymeric brominated flame retardants [J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2009(6):44-46.
- [6] 张雨山,高春娟,蔡荣华.溴系阻燃剂的应用研究及发展趋势[J].化学工业与工程,2009(5):461-464.
Zhang Yushan, Gao Chunjuan, Cai Ronghua. Application of brominated flame retardants and its development [J]. Chemical Industry and Engineering, 2009(5):461-464.
- [7] 刘学习,雷长明,程振民,等.阻燃增强PET工程塑料的研制[J].工程塑料应用,2007,35(4):4-6.
Liu Xuexi, Lei Changming, Cheng Zhenmin, et al. Development of flame retardant PET engineering plastics [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(4):4-6.
- [8] 王国全,王秀芬.聚合物改性.北京:中国轻工业出版社,2000.
Wang Guoquan, Wang Xiufen. Polymer modification [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2000.
- [9] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part II—Mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures [J]. Polymer Degradation and Stability, 1984, 7(1):25-31.

苏州纳米所石墨烯三维神经支架研究取得进展

石墨烯为单层或少层碳原子组成的低维碳纳米材料,具有优异的理化性质,自2004年被发现以来,迅速成为材料科学与凝聚态物理等领域的研究前沿。同时,石墨烯展现出良好的生物相容性,在生物医学领域的应用近年来备受关注,已被成功用于细胞成像、药物输运、干细胞工程及肿瘤治疗方面。

中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所程国胜研究员课题组采用细胞生物学、材料学等手段,系统研究了二维石墨烯薄膜对海马神经元细胞发育的影响,发现石墨烯不仅对神经细胞具有良好的生物相容性,且对神经突起发生和生长具有显著促进作用。课题组同时开展了石墨烯表面生物活性分子的功能化修饰,并定量解析了活性分子的吸附对石墨烯片层相互作用的影响。

近期,程国胜研究团队同中科院遗传与发育研究所戴建武组合作,在中科院沈阳金属所成会明课题组报道的三维多孔状碳材料工作基础上,成功开发新型石墨烯泡沫(Graphene foam)用于神经干细胞支架材料,并系统研究了石墨烯支架与神经干细胞的相互作用。结果表明,三维石墨烯支架不仅能促进神经干细胞的增殖,还能够一定程度上诱导神经干细胞定向分化为功能神经元。进一步利用石墨烯碳材料良好的导电特性,对神经干细胞进行原位电刺激,诱导分化,获得了可逆特性的钙离子振荡响应。该工作最近发表在Scientific Reports上,重点报道了三维石墨烯结构在神经

组织工程及神经干细胞移植治疗领域的应用潜力。目前,正深入开展在体外与体内二个层次上,三维石墨烯支架上神经元突触形成、神经信号传递、受损神经细胞修复等研究。

该研究得到了科技部973项目、中科院干细胞与再生医学先导专项、国家自然科学基金委国际合作项目资助。

(慧聪网)

朗盛扩建德国离子交换树脂生产线

德国特殊化学品集团朗盛不久前宣布,朗盛将进一步投资约1千万欧元,在勒沃库森基地新建一条用于生产高品质弱酸性阳离子交换树脂生产线以及先进的食品级标准灌装和包装生产设施。

这种离子交换树脂的主要应用领域之一是生活用水过滤系统中的滤芯,它们能够去除自来水中有害的钙盐、镁盐、铅和铜离子,释放出其它无害物质,从而改善饮用水的品质和口感。朗盛表示,市场对特殊阳离子交换树脂的需求正在以每年3%~5%的速率增长,因而决定将勒沃库森基地产能提高30%。

朗盛还将新建一座面积达300 m²的产品灌装车间,服务于食品应用行业。生产设施和灌装车间已经开始建设,计划将于2014年年中竣工,以满足全球市场日益增长的需求。

自2013年4月1日起,离子交换树脂业务部已更名为液体净化技术业务部。液体净化技术业务部隶属于朗盛高性能化学品业务板块,该板块2012财年实现销售收入22亿欧元。

(中化新网)