

溴化聚苯乙烯协同三氧化二锑阻燃 PA66 热分解动力学研究

徐晓楠 王 芳 华 菲

(中国人民武装警察部队学院消防工程系,廊坊 065000)

摘要 利用热失重分析法(TG)研究了聚酰胺(PA)66及溴化聚苯乙烯(BPS)、BPS协同 Sb_2O_3 阻燃PA66在不同升温速率下的热稳定性及热分解动力学,采用Kissinger及Flynn-Wall-Ozawa方法分析了PA66和阻燃PA66的热分解活化能;利用Coats-Redfern方法确定了PA66和阻燃PA66的热分解动力学机理及其模型,得出了聚合物主降解阶段的非等温动力学方程。结果表明,BPS协同 Sb_2O_3 阻燃体系阻燃PA66的效果最好,体系的降解模式发生了变化,PA66和BPS阻燃PA66的机理方程为 $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$,反应级数 $n=1$,而BPS协同 Sb_2O_3 阻燃PA66的机理方程为 $g(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} - 1$,反应级数 $n=2$ 。

关键词 溴化聚苯乙烯 聚酰胺 热分解动力学 阻燃机理

聚酰胺(PA)是重要的工程塑料之一,具有力学强度高、熔点高、耐磨、耐油和一般有机溶剂、耐热性能好等优良性能,广泛应用在电子、电气、仪表、汽车等行业,其中PA66是应用最广泛、产量最大的品种之一^[1]。PA66的氧指数在24%左右,燃烧时容易滴落、起泡,若在高温、高湿度、高电压等苛刻环境下使用时,需要进一步提高其阻燃性^[2]。

对PA66进行阻燃的阻燃剂有磷系、氮系、无机系等,但工业上生产的阻燃PA66大多使用十溴二苯醚,由于十溴二苯醚存在争议,因此相对分子质量大、热稳定性好、分散性和混容性好、易于加工、不起霜的溴化聚苯乙烯(BPS)作为十溴二苯醚的替代品用于商品化PA66的阻燃,在我国阻燃市场上占有较大的份额。

聚合物材料的燃烧行为与其热分解反应密切相关,开展阻燃PA66的热分解动力学(反应活化能、指前因子、机理函数)研究对理解其热分解行为及阻燃机理具有重要意义^[3-5]。笔者利用热失重分析(TG)仪对PA66、BPS阻燃PA66、BPS协同 Sb_2O_3 阻燃PA66的热稳定性进行了比较;用Kissinger法和Flynn-Wall-Ozawa法研究了PA66和阻燃PA66在 N_2 气氛中的热分解动力学参数,通过Coats-Redfern法确定了体系的热分解动力学机理,得出了主降解阶段的动力学方程,推测出其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 1013B, 日本宇部公司;

BPS: 工业级, 万达集团有限公司;

Sb_2O_3 : 工业级, 粒径1.0 μm , 广西华铋化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TSE-40B型, 南京瑞亚化工设备有限公司;

TG仪: TGA/SDTA857型, 瑞士Mettler Toledo公司。

1.3 试样制备

按表1配方将物料在双螺杆挤出机上共混挤出、造粒, 制成标准试样。

表1 阻燃PA66的配方 份

材 料	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PA66	100	100	100
抗滴落剂	0.8	0.8	0.8
BPS	0	25	25
Sb_2O_3	0	0	8

1.4 性能测试

(1) TG测试

对不同升温速率下的阻燃PA66进行TG分析, 升温速率为10、20、30、40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 气氛为 N_2 , 气体流速为40 mL/min , 升温范围30~700 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 热分解动力学分析

基于非等温动力学理论并结合Arrhenius方程, 热分解动力学方程通常可以表示为式(1)^[6]:

$$d\alpha/dT = (A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha) \quad (1)$$

式中: α ——反应度;

T ——温度, K;

A ——指前因子, s^{-1} ;

β ——升温速率, K/min;

E ——反应活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 值为8.314 J/(K·mol);

$f(\alpha)$ ——尚未降解部分的指数函数, 与反应度有关。

将式(1)经微分和积分后变形得 Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 法所对应的方程式(2)和(3); 对式(1)温度积分, 并在方程两边取对数可得到 Coats-Redfern 方法对应的式(4)^[6]:

$$\ln \beta / T_p^2 = \ln(AR/E) - E/RT_p \tag{2}$$

$$\lg \beta = \lg[AE/Rg(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E/RT \tag{3}$$

$$\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT \tag{4}$$

式中: T_p ——升温速率为 β 时试样的峰值温度;
 $g(\alpha)$ ——反应的机理函数。

不同的阻燃反应机理对应不同的 $g(\alpha)$ 方程式, 具体见文献[7], 笔者采用了按 Mampel power 法则、Parabola 法则、Valensi 方程、Ginstling-Broush tein 方程、随机成核和随后生长、相边界反应(收缩圆柱体、收缩球状)和化学反应机理得到的不同反应模型和不同反应级数的 15 种 $g(\alpha)$ 。

利用式(2), 以不同 β 下的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 通过直线斜率 $-E/R$ 求得 Kissinger 方法的 E ; 利用式(3), 在某 β 下以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率 $-0.4567E/R$ 求得 FWO 方法的 E ; 利用式(4), 由 TG 曲线求得不同 T 下的 α 以 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图拟合直线, 最大相关系数 r 值对应的 $g(\alpha)$ 即是试样热解所遵循的积分函数, 由确定的 $g(\alpha)$ 拟合出的直线的斜率 $-E/R$ 求得 Coats-Redfern 方法的 E 值。

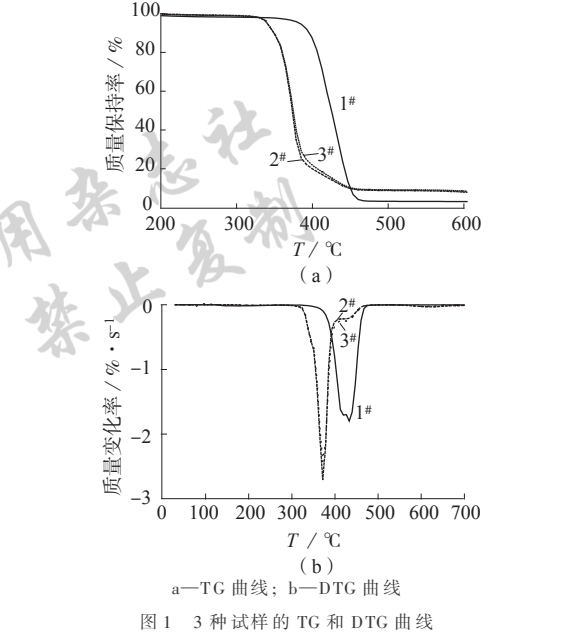
2 结果与讨论

2.1 TG 分析

通过 TG 分析可评价试样 1[#]、2[#]、3[#] 在 N₂ 气氛下的热稳定性, 表 2 示出不同升温速率下 3 种试样的 TG 数据。由表 2 可以看出, T_p 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{90\%}$ 均随升温速率的增加而升高, 说明升温速率对 PA66 的物理或化学变化有影响, 即对 PA66 热降解形成的炭层的厚度及质量有影响, 材料内部形成了温度梯度。因此, 测定时选择的升温速率不宜太快。采用升温速率 10℃/min 时 3 种试样的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。由图 1 可见, 1[#]、2[#]、3[#] 试样都只有一个失重阶段, 其 DTG 曲线上也只有一个热分解峰, 1[#] 试样的失重区域主要集中在 344 ~ 490℃, 成炭率为 2.99%; 2[#] 及 3[#] 试样的 TG 及 DTG 曲线形状相似, 失重区域在 306 ~ 467℃, 较 PA66 的起始分解温度提前约 38℃, 这说明阻燃剂先于 PA66 分解发挥阻燃作用。2[#] 试样的成炭率为 5.80%, 3[#] 试样的成炭率为 6.90%, 说明 BPS 协同 Sb₂O₃ 进一步提高了 PA66 的热稳定性。

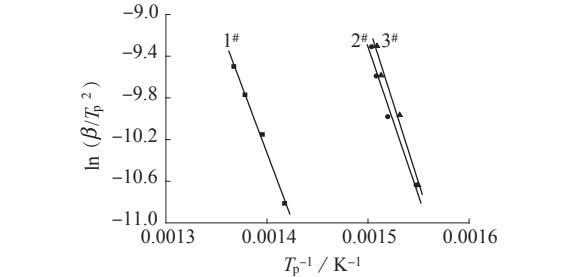
试样编号	$\beta / \text{℃} \cdot \text{min}^{-1}$	特征温度 / $\text{℃}^{1)}$			$\varepsilon^2) / \%$
		T_p	$T_{50\%}$	$T_{90\%}$	
1 [#]	10	432	427	451	2.99
2 [#]		373	373	451	5.80
3 [#]		374	375	451	6.90
1 [#]	20	443	439	463	2.12
2 [#]		385	386	451	6.17
3 [#]		384	384	458	7.07
1 [#]	30	452	447	472	2.56
2 [#]		390	390	456	6.68
3 [#]		385	386	461	6.69
1 [#]	40	458	454	478	3.40
2 [#]		392	391	454	6.47
3 [#]		389	389	469	7.04

注: 1) T_p 、 $T_{50\%}$ 、 $T_{90\%}$ 是对应 TG 曲线的质量损失速率峰、质量损失率为 50% 和 90% 时的温度; 2) ε 为成炭率。



2.2 动力学研究

(1) Kissinger 法
根据 Kissinger 方程, 利用 TG 测定并计算 1[#]、2[#]、3[#] 试样的动力学基础数据, 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, 如图 2 所示。



用最小二乘法得到线性拟合曲线, 可得到 1[#]、2[#]、3[#] 试样的直线斜率 r 、截距 SD 、指前因子的对数 $\lg A_k$ 和相对偏差等一系列参数, 然后可以计算出分

解反应活化能。图 2 中实验数据有一定的线性相关性,但 Kissinger 方法结果精度不高,求得的活化能 E_k 值误差可能很大,而采用迭代法可使 E_k 更加逼近真实值^[8],计算结果列于表 3。由表 3 可见,3[#]试样的分解活化能最高,与表 2 中得到的结论一致,热稳定性最好。

表 3 Kissinger 方法所得数据及求得的迭代 E_k

试样编号	r	SD	$\lg A_k$	$E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	迭代 $E_k / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1 [#]	-0.9976	0.04855	15.6758	215.3386	219.1580
2 [#]	-0.9863	0.1160	19.0242	237.5356	236.2508
3 [#]	-0.9885	0.1078	24.5467	304.5594	329.5110

(2) FWO 方法

应用 FWO 方程,以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图,如图 3 所示。

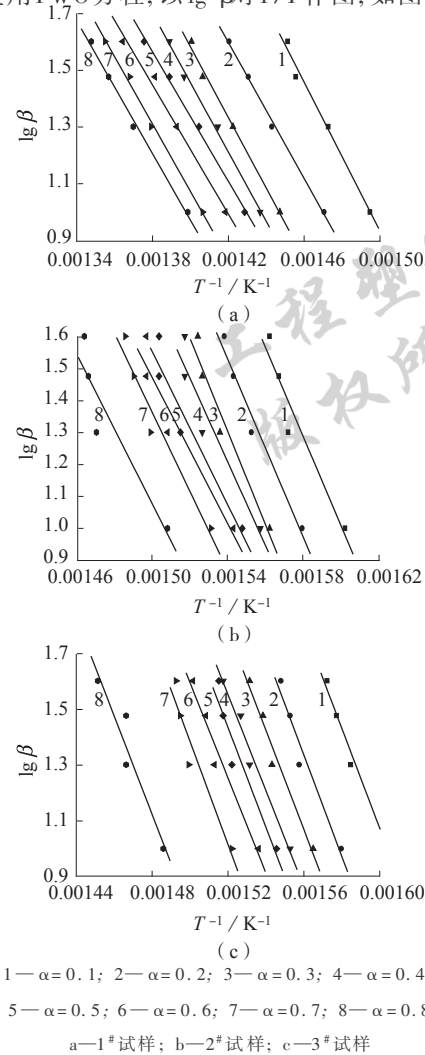


图 3 不同升温速率下 FWO 法得到的 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系曲线

由图 3 可以看出,在不同反应度下,直线斜率 r 均很高,线性拟合情况较好。根据图 3 中直线的斜率求出不同反应度下的活化能 E_0 及采用迭代法求

得的迭代 E_0 ,见表 4。由表 4 可以看出,迭代 E_0 与 E_0 接近,表明 FWO 方法较为精确。从表 4 还可以看出, $0.1 \leq \alpha \leq 0.5$ 时 2[#]试样的 E_0 明显高于 1[#]试样的 E_0 ,说明 BPS 在阻燃 PA66 的反应初期就发挥阻燃作用,但随着反应进程的进行阻燃作用逐步减弱; $0.1 \leq \alpha \leq 0.9$ 时 3[#]试样的 E_0 始终大幅度高于 1[#]的 E_0 ,说明 BPS 协同 Sb_2O_3 在整个分解阶段都发挥了自由基销毁和高密度蒸气覆盖的双重阻燃作用,使得 3[#]试样的阻燃效果更佳。

表 4 FWO 法求得的 E_0 及迭代 E_0

试样编号	α	$E_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	迭代 $E_0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1 [#]	0.1	239.42	240.73
	0.2	218.94	219.01
	0.3	227.31	227.64
	0.4	222.84	222.85
	0.5	208.20	207.38
	0.6	207.54	206.61
	0.7	216.58	216.02
	0.8	213.77	213.01
2 [#]	0.1	254.06	256.86
	0.2	254.04	256.38
	0.3	265.74	268.89
	0.4	238.56	241.77
	0.5	218.62	219.25
	0.6	208.43	208.51
	0.7	225.58	226.45
	0.8	213.29	213.38
3 [#]	0.1	326.36	332.89
	0.2	330.74	337.34
	0.3	323.67	329.80
	0.4	313.69	327.06
	0.5	325.97	332.10
	0.6	320.56	327.23
	0.7	336.03	342.50
	0.8	320.99	326.42

(3) 机理推测

应用 Coats-Redfern 方程,将不同升温速率下 1[#]、2[#]、3[#]试样所得到的 TG 数据进行处理后分别代入上述 15 种 $g(\alpha)$ 中,对数据处理计算后得到对应的活化能 E_c 和指前因子的对数 $\lg A_c$ 。然后按参考文献[9]的方法,找出满足条件 $0 < E_c < 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的 E_c 及相应的 $\lg A_c$,先将 E_c 与 FWO 法计算出的 E_0 相比较,找出满足条件 $|(E_0 - E_c)/E_0| \leq 0.3$ 的 E_0 ;再用 $\lg A_c$ 与 Kissinger 法求得的 $\lg A_k$ 相比较,找出满足 $|\lg A_c - \lg A_k| / \lg A_k \leq 0.3$ 的 $\lg A_c$ 。在此基础上,分别计算出不同升温速率下 $|(E_0 - E_c)/E_0|$ 的平均值和 $|\lg A_c - \lg A_k| / \lg A_k$ 的平均值,分别标示为 p 、 q 。满足上述条件的方程式及相应的 p 、 q 值如表 5 所示。 p 、 q 两者的值越小, Kissinger 法和 FWO 法计算结果越接近, r 越接近 1(均大于 0.98), SD 越小(均小于 0.2),线性关系也越好,据此由表 5 可以推测 1[#]、2[#]试样的热分解动力学机理方程为 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$,反应级数 $n = 1$; 3[#]试样的热分解动力学机理方程为 g

$(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1, n = 2, 3$ 种材料的热分解机理均为化学反应机理。

表 5 Coats-Redfern 法得到的 $p、q$ 值

试样编号	方程式	p	q
1 [#]	$-1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.1593	0.1755
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.1099	0.1330
	$-\ln(1 - \alpha)$	0.003700	0.01292
	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	0.1749	0.2060
2 [#]	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.1015	0.1426
	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.05267	0.1012
	$-\ln(1 - \alpha)$	0.05273	0.03289
	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	0.2305	0.2161
3 [#]	$\frac{\alpha^2}{-\ln(1 - \alpha)}$	0.1324	0.1748
	$2[(1 - \alpha)^{-1/2} - 1]$	0.2495	0.2123
	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	0.1268	0.07689
		0.009470	0.05306

(4) 几种方法分解活化能的比较

表 6 为 Kissinger 法、Kissinger 迭代法、FWO 法、FWO 迭代法及 Coats-Redfern 法求得的 1[#]、2[#]、3[#] 试样的分解活化能。由表 6 可见, FWO 法和 Coats-Redfern 法求得的分解活化能相差不大, 而 Kissinger 法的分解活化能与其它方法求得的分解活化能相差较多, 但迭代后的活化能与 FWO 法、FWO 迭代法求得的分解活化能接近。由此可以说明 FWO 法计算的分解活化能较为精确。

表 6 几种方法求得的分解活化能的比较 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

试样编号	E_K	迭代 E_K	E_0	迭代 E_0	E_C
1 [#]	215.339	219.158	219.326	219.157	218.514
2 [#]	237.536	237.940	234.794	236.437	247.176
3 [#]	304.560	329.511	327.251	329.512	320.437

3 结论

(1) TG 分析显示, BPS 协同 Sb₂O₃ 阻燃 PA66 后, 体系的热稳定性增强更明显, 升温速率对 PA66 炭层的生成量及质量有影响。

(2) Kissinger 法和 FWO 法表明, BPS 阻燃 PA66 主要在分解反应前半阶段发挥阻燃作用; BPS 协同

Sb₂O₃ 阻燃 PA66 在整个分解阶段都发挥了阻燃作用, 阻燃效果最佳, 采用 Kissinger 迭代法和 FWO、FWO 迭代法求得的分解活化能比较接近。

(3) 3 种 PA66 材料的热分解机理均为化学反应机理, PA66 和 BPS 阻燃 PA66 的热分解动力学机理方程为 $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$, 反应级数 $n = 1$; BPS 协同 Sb₂O₃ 阻燃 PA66 的热分解机理发生了改变, 其机理方程为 $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1, n = 2$ 。

参 考 文 献

[1] 韩红丽, 李巧玲, 崔丽丽. 尼龙-66 的无卤阻燃研究与进展 [J]. 合成技术与应用, 2007, 22(3): 34-36.

[2] 张士华, 熊党生, 崔崇. 国内尼龙 6 增强改性研究进展 [J]. 塑料科技, 2003(4): 57-59.

[3] Chen Yinghong, Wang Qi. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(2): 280-291.

[4] Liang Hongbo, Ding Jun, Shi Wenfang. Kinetics and mechanism of thermal oxidative degradation of UV cured epoxy acrylate/phosphate triacrylate blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(3): 217-223.

[5] Comeliu Hamciuc, Tachita Vlad-Bubulac, Oana Petreus, et al. Kinetics of thermal degradation in non-isothermal conditions of some phosphorus-containing polyesters and polyesterimides [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(3): 980-988.

[6] 胡国祖, 高胜利, 赵凤起. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 54-55, 57-58, 79-80.

[7] Koga N, M de K J, est de K J, et al. Data treatment in non-isothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological models [J]. Net-su Sokutei, 1993, 20(4): 210-223.

[8] 沈玉芳, 陈德华, 袁誉洪. 一种新的热分析动力学处理方法 [J]. 华中师范大学学报, 2003, 37(1): 75-79.

[9] 卢林刚, 张晴, 徐晓楠, 等. 新型膨胀阻燃聚丙烯的热分解动力学研究 [J]. 中国塑料, 2009, 23(5): 53-60.

STUDY ON THERMAL DEGRADATION KINETIC OF BROMINATED POLYSTYRENE IN SYNCHRONIZING ANTIMONY TRIOXIDE FLAME-RETARDED PA66

Xu Xiaonan, Wang Fang, Hua Fei

(Fire Protection Department, College of Chinese People Armed Police Force, Langfang 065000, China)

ABSTRACT Thermal stability and thermal degradation kinetic under different heating rates of PA66(1[#]), PA66 flame-retarded by brominated polystyrene(BPS)(2[#]) and PA66 flame-retarded by BPS and Sb₂O₃(3[#]) were investigated by thermogravimetric analysis(TG). The thermal degradation activation energies of PA66 and flame-retardant PA66 were analyzed by using Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa method. The thermal degradation kinetic mechanism and model of PA66 and flame-retardant PA66 were determined by Coats-Redfern method, then the non-isothermal kinetic equations of major degradation process were deduced. The results indicated that flame retardant effect of 3[#] was best and its degradation pattern changed. The mechanism equation of 1[#], 2[#] could be expressed as $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$ and the reaction order n was 1, and the mechanism equation of 3[#] could be expressed as $g(\alpha) = (1 - \alpha)^{-1} - 1, n = 2$.

KEYWORDS brominated polystyrene, polyamide, thermal degradation kinetic, flame retardant mechanism