

新型超支化聚磷酰胺/聚磷酸铵协效阻燃聚丙烯的机理研究

叶新明^{1,2} 王远航^{1,2} 靳 晴^{1,2} 晏 泓^{1,2*}

(1.太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024;

2.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘 要 以三聚氰胺(MEL)和二氯磷酸苯酯(PDCP)为主要原料,通过一步法(A_2+B_3)制备出一种含磷、氮、三嗪环及苯环结构的超支化聚磷酰胺(HBPPA)成炭剂,运用X射线光电子能谱(XPS)、核磁($^1\text{H-NMR}$)对其化学结构进行了详细分析,并将其运用于阻燃聚磷酸铵(APP)/聚丙烯(PP)(APP/PP)复合材料。将25%(wt,质量分数)(APP:HBPPA=3:1)的膨胀型阻燃剂添加于PP时,制得的阻燃PP复合材料达到了UL-94的V0级别,极限氧指数达到30.6%。

关键词 超支化聚磷酰胺,聚磷酸铵,聚丙烯

Study on synergistic flame-retardant mechanism of novel hyperbranched polyphosphoramidate and ammonium polyphosphate for polypropylene

Ye Xinming^{1,2} Wang Yuanhang^{1,2} Jin Qing^{1,2} Yan Hong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A novel hyperbranched polyphosphoramidate (HBPPA) charring agent, containing P and N elements as well as triazine and benzene rings, was successfully prepared by one-pot method (A_2+B_3) from melamine (MEL) and phenyl dichlorophosphate (PDCP). XPS and $^1\text{H-NMR}$ were used to analyze the chemical structure of HBPPA. With the addition of 25wt% (APP:HBPPA=3:1) of intumescent flame retardant, PP composite passed V0 rating at UL-94 test and its limiting oxygen index was increased to 30.6%.

Key words hyperbranched polyphosphoramidate, ammonium polyphosphate, polypropylene

聚丙烯(PP)由于其优良的综合性能,在工业、商业领域应用广泛。然而,PP为易燃性物质,因此开发阻燃PP复合材料至关重要。用于阻燃PP的阻燃剂通常为膨胀型阻燃剂,包括酸源、气源和碳源。聚磷酸铵(APP)是应用最为广泛的酸源,但是将其单独添加到PP使用时,阻燃效果并不理想。传统的成炭剂(季戊四醇、双季戊四醇、淀粉、三梨糖醇)不仅成炭效率低而且添加量较大^[1-3]。

近年来,由于超支化聚合物的高度支化结构、低黏度、高溶解性及多种用途,吸引了科研人员更多的关注^[4]。与完美的树状聚合物不同,超支化聚合物

可以通过一步法来合成,不需要多步纯化过程^[5]。因此,更多的科研人员倾向于采用合成的超支化聚合物为阻燃添加剂来增强高分子复合材料的阻燃性能。施文芳等^[6-7]先通过一步法合成了一系列的超支化聚磷酸盐,然后将其作为膨胀型阻燃添加剂,并详细研究了其在不同基体中的热降解机制。胡源等^[8]合成了一种超支化膨胀成炭剂并含有大量的三嗪环,将其成功运用于阻燃PP,并研究了其耐水性能。

为了克服小分子成炭剂添加量大,成炭效率低而且在基体中易迁移的缺点,本研究从分子结构设

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(21306124);山西省自然科学基金(2015011035)

作者简介:叶新明(1988-),男,硕士,研究方向为阻燃聚丙烯材料。

联系人:晏泓,博士,副教授,硕士生导师,主要从事阻燃高分子材料方面的研究。

计出发,合成了一种超支化聚磷酰胺(HBPPA)成炭剂,显著提高了 APP 的阻燃效率,并详细研究了二者协效阻燃 PP 的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原料

二氯磷酸苯酯(PDCP),阿拉丁试剂有限公司;三聚氰胺(MEL),天津市恒兴化学试剂厂;三乙胺(TEA)、乙腈、乙醇、二甲基亚砜(DMSO),均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

1.2 HBPPA 的制备

在装有恒压滴液漏斗和机械搅拌器的四口烧瓶中,加入 100mL 乙腈溶液、5.04g MEL、0.12mol TEA。在氮气气氛保护下,加装冷凝回流装置,缓慢加热溶液至 80℃,30min 后,将溶有 0.06mol PDCP 的 30mL 乙腈溶液通过恒压漏斗缓慢逐滴加入混合溶液,滴加时间 2h 以内。混合溶液在 80℃ 下持续搅拌、反应 12h。反应完成后,通过梯度升温的方法除去溶剂,用 20mL 的 DMSO 将固体产物溶解,抽滤,除去不溶的三乙胺盐酸盐(白色固体),用 400mL 去离子水反析得淡黄色固体。最后,用去离子水和乙醇多次清洗产物,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)在 80℃ 条件下真空干燥 12h,即制得淡黄色固体产物 HBPPA,产率为 86.2%。

1.3 阻燃 PP 复合材料制备

将 HBPPA 与 APP 同时添加到 PP 时,添加量同样为 25%(wt,质量分数,下同),即制得阻燃 PP 复合材料(命名为 PP-4)。

1.4 样品测试

采用 X 射线光电子能谱分析(XPS, AXIS ULTRA DLD 型,英国 KRATOS 公司)对样品进行测试。采用核磁共振光谱仪($^1\text{H-NMR}$, Bruker AV-III 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试。采用极限氧指数测试仪(LOI, ZR-01 型,青岛山纺仪器有限公司)对样品进行测试,样条尺寸为 80mm×10mm×4mm。采用垂直燃烧测试仪(UL-94, JR-SSC-A 型,沈阳紫薇机电设备有限公司)对样品进行测试,样条尺寸为 130mm×13mm×1.6mm。

2 结果与讨论

2.1 XPS 分析

HBPPA 的 XPS 谱图见图 1。从图可以看出,134.8eV 处出现的峰值,证明了 $\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 官能

团的存在,132.8eV 处出现的峰值对应 $\text{N}-\text{P}=\text{O}$ 官能团的存在^[9-12]。产物中出现了 $\text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 等官能团,尤其是 $\text{N}-\text{P}=\text{O}$ 官能团的出现证明了 MEL 和 PDCP 发生了化学反应,并且有磷酰胺键的生成。

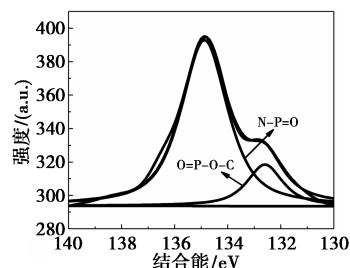


图1 HBPPA 的 XPS 谱图

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

HBPPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出,化学位移(δ)在 9.14×10^{-6} 、 9.28×10^{-6} 、 9.45×10^{-6} 处的峰归属于三种类型的 $\text{N}-\text{H}$ 质子峰,这三种类型分别为端基结构(三嗪环上含有 2 个氨基)、线形结构(三嗪环上含有 1 个氨基)和树状结构(三嗪环上没有氨基)^[13];其他重要的峰值位置如 $\delta=7.01 \sim 7.77 \times 10^{-6}$ 处,为苯环上的 ^1H 质子峰所在位置,伯胺基 $-\text{NH}_2$ 的 ^1H 质子峰在 $\delta=3.10 \times 10^{-6}$ 处^[14]。

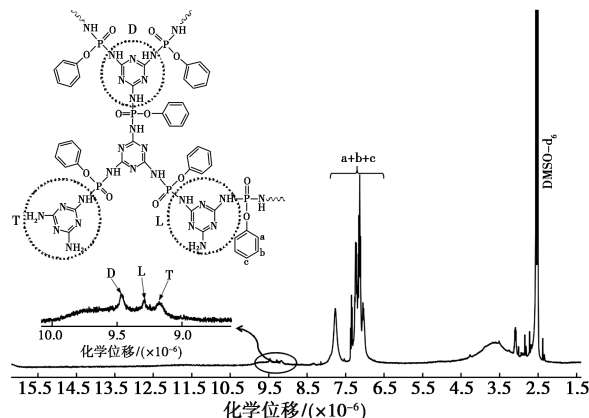


图2 HBPPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 阻燃性能分析

极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)测试被广泛用于评价材料的燃烧性能。PP 和阻燃 PP 复合材料的 LOI 和 UL-94 值见图 3。从图可以看出,纯 PP 是一种易燃的聚合物材料,并且它的氧指数只有 17.6%,而且没有阻燃级别并伴有严重的滴落现象;当将膨胀型阻燃剂(APP:HBPPA,质量配合比为 3:1)添加时,随着阻燃剂用量增加,阻燃 PP 复合材料的氧指数明显增加,当添加量为 25%(wt,质

量分数,下同)时,阻燃 PP 复合材料达到 UL-94 的 V0 级别,并且氧指数达 30.6%,为难燃材料;同时也表明 HBPPA 和 APP 在阻燃 PP 复合材料上有很好的协效效果。

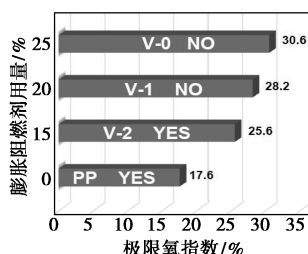


图 3 PP 和阻燃 PP 复合材料的 LOI 和 UL-94 值

2.4 SEM 分析

残炭的微观结构对高分子复合材料的阻燃性能起着关键的作用^[15]。燃烧后阻燃 PP 复合材料的 SEM 图见图 4。从图可以看出,燃烧后的阻燃 PP 复合材料的残炭炭层形貌光滑且致密,形成的优良残炭炭层正是其氧指数相对较高的原因,炭层有效阻止了基体和外部热量的传递,进而阻碍聚合物的进一步燃烧,达到很好的阻燃效果。

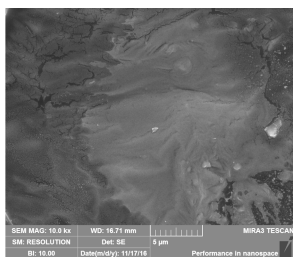


图 4 阻燃 PP 复合材料的 SEM 图

2.5 XPS 分析

阻燃 PP 复合材料的 XPS 谱图见图 5。从图可以看出,在 284.8eV、289.5eV 和 285.9eV 有 3 个峰值,分别对应苯环中的 C—C 键、苯环中的 C=C 键,证明残炭层主要由磷元素、氧元素与苯环相连形成的化学结构^[16-18],燃烧过程中 HBPPA 和 APP 发生了化学反应,在高温阶段,HBPPA 中的三嗪环可能发生分解产生 C—N 键或 C=N 键类衍生物,

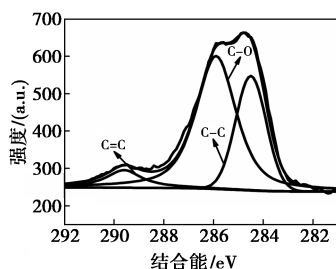


图 5 阻燃 PP 复合材料的 XPS 谱图

而且 APP 高温分解产生的物质可以减缓 C—N 键的断裂,并催化形成更多的苯环最终使阻燃 PP 复合材料的残炭量增加,进而形成更多的结构连接苯环更稳定的炭层,提高了阻燃 PP 复合材料的阻燃性能。

3 结论

通过一步法合成了一种新型 HBPPA,并将其运用于提高阻燃 PP 复合材料的阻燃性能,制得的阻燃 PP 复合材料的极限氧指数达到 30.6%,并成功通过 UL-94 的 V0 级别。HBPPA 能够显著提高阻燃 PP 复合材料的阻燃性能,这主要是 HBPPA 中的大量末端氨基受热分解产生 NH_3 ,促使基体膨胀,在气相发生阻燃效果。另外,APP 高温分解产生的物质可以减缓 C—N 键的断裂并形成更多的苯环,最终使残炭量增加而且产生更多的优质炭层,而且 APP 高温分解产生的多磷酸和 HBPPA 高温分解产生的 O—P=O 连接苯环结构的物质发生了交联反应,并形成了类似石墨结构的由 P—O—P 连接芳香环的高强度炭层结构,在凝聚相发挥阻燃效果。因此,通过 HBPPA 和 APP 在气相和凝聚相同时发生阻燃协效作用,使得阻燃 PP 复合材料具有很好的阻燃效果。

参考文献

- [1] Qin Z L, Li D H, Zhang W C, et al. Surface modification of ammonium polyphosphate with vinyltrimethoxysilane: preparation, characterization, and its flame retardancy in polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119: 139-150.
- [2] 葛维娟, 张金凯, 马丽, 等. 成炭剂及其膨胀阻燃体系的研究进展[J]. 塑料科技, 2014, 42(12): 119-125.
- [3] 邱桂花, 姜兴三, 于名讯. 含磷阻燃剂 PEPA 的结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(8): 55-57.
- [4] Carlmark A, Hawker C, Hult A, et al. New methodologies in the construction of dendritic materials[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 40(19): 352-362.
- [5] Konkolewicz D, Monteiro M J, Perrier S. Dendritic and hyperbranched polymers from macromolecular units: elegant approaches to the synthesis of functional polymers[J]. Macromolecules, 2011, 44(18): 7067-7087.
- [6] Huang Z, Shi W F. Thermal degradation behavior of hyperbranched polyphosphate acrylate/tri(acryloyloxyethyl) phosphate as an intumescent flame retardant system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(7): 1193-1198.

(下转第 176 页)