

不同侧链三嗪类大分子成炭剂的合成 及阻燃聚乳酸体系的性能研究

许肖丽 齐家鹏 胡 爽*

(上海化工研究院有限公司,聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室,上海 200062)

摘 要 以三聚氯氰、乙醇胺、二乙醇胺、吗啡啉和乙二胺为原料,通过分子设计合成了不同侧链结构的三嗪类大分子成炭剂 CFA-e、CFA-d 和 CFA-m,采用傅里叶变换红外光谱仪、固体核磁共振碳谱仪、元素分析、热分析仪和扫描电子显微镜等分析方法对 3 种成炭剂的结构和性能进行表征。分别将 CFA-e、CFA-d、CFA-m 与次磷酸铝(AHP)复配,用于阻燃聚乳酸(PLA)。结果表明,CFA-m 的产物转化率和热性能明显优于 CFA-e、CFA-d,CFA-d 具有更规则的链式缠绕结构;CFA-e 与 AHP 存在较好的协效作用,复配后阻燃效果优于 CFA-d 和 CFA-m。

关键词 三聚氯氰,成炭剂,羟基,阻燃,聚乳酸

Synthesis of different side-chain triazine-based macromolecule and the property of flame retardant polylactic acid system

Xu Xiaoli Qi Jiapeng Hu Shuang

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry Limited Company, State Key Laboratory
of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062)

Abstract The triazine-based macromolecule charring agent with different side chain structure CFA-e, CFA-d and CFA-m were synthesized through molecular design, using cyanuric chloride, ethanol, diethanol amine, amine morpholine and ethylenediamine as raw material. The structure and properties of three kinds of carbon forming agents were characterized by FT-IR, ^{13}C -NMR, elemental analysis (EA), TGA and SEM. CFA-e, CFA-d, CFA-m and aluminum hypophosphite (AHP) were respectively used for flame retardant PLA. The results showed that the product conversion rate and thermal performance of CFA-m was better than that of CFA-e and CFA-d, but CFA-d had more regular chain winding structure. CFA-e and AHP had better synergistic effect, and the flame retardant effect was better than CFA-d and CFA-m.

Key words cyanuric chloride, charring agent, hydroxyl, flame retardant, polylactic acid

膨胀型阻燃剂(IFR)^[1]一般由酸源、碳源和气源组成,当材料受热时,三者之间相互作用在材料表面形成多孔膨胀碳层,从而有效隔绝氧气和热量,延缓并阻止材料降解燃烧,达到阻燃的目的。

对于 IFR 而言,成碳是决定阻燃效果的关键,传统的 IFR 体系碳源主要是含碳量高的小分子多羟基化合物,如季戊四醇、双季戊四醇、山梨醇等。三嗪类大分子成炭剂(CFA)作为碳源代替小分子多羟基化合物^[2-5],能够解决传统 IFR 体系相容性差、阻燃效率低、易迁移、耐水性差等缺点,并为阻燃剂配方研究提供更多、更好的选择。

传统观点认为,当 CFA 含有大量羟基结构时,其与酸源复配使用,在稍高的温度下,酸与多元醇(碳源)进行酯化反应,具有良好的协同阻燃效果^[6-7],会提高阻燃效率。Li 等^[8]使用乙醇胺、三聚氯氰、乙二胺首次合成出了一种线性 CFA,并迅速投入工业化生产中,但由于乙醇胺羟基的极性较大,在水溶液中发生反应时,最终产物 CFA 的收率并不高(90%左右),这造成了原料的大量浪费以及工业三废的处理问题。胡亚鹏等^[9]以二乙醇胺为侧链,三聚氯氰和哌嗪为主链,采用一锅法制备了一种多羟基三嗪成炭剂(CDP),当聚磷酸铵(APP)与 CDP

基金项目:上海市青年科技英才扬帆计划(15YF1405500)

作者简介:许肖丽(1987-),女,研究生,工程师,主要从事高分子材料合成的研究。

联系人:胡爽(1984-),男,高级工程师,主要从事高分子材料改性研究。

质量比为 2:1 时,对聚丙烯具有很好的协同阻燃效果。Yang 等^[10]以乙胺为侧链,三聚氯氰和哌嗪为主链,采用三步法合成了含疏水基团的三嗪衍生物 N-乙基三嗪-哌嗪共聚物(ETPC),产率在 95% 以上,将 ETPC 与 APP 和二氧化硅(SiO_2)进行复配,具有较好的阻燃效果。

CFA 引入合适的侧链结构,是一个很值得研究的问题^[11-12]。在上述成炭剂的基础上,本研究以乙二胺、三聚氯氰为分子主链,分别以乙醇胺、二乙醇胺、吗啡啉作为分子侧链,采用相似的乳液聚合方式,制备 3 种不同侧链结构的 CFA,以不易水解的次磷酸铝(AHP)为酸源,与 3 种成炭剂复配,研究不同侧链结构的 CFA 与 AHP 复配对聚乳酸(PLA)阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

三聚氯氰,工业级,北京百灵威科技有限公司;乙醇胺,分析纯,国药集团;二乙醇胺,分析纯,国药集团;吗啡啉,分析纯,北京百灵威科技有限公司;无水乙二胺,分析纯,上海展云化工有限公司;丙酮,分析纯,国药集团;氢氧化钠,分析纯,国药集团;去离子水,自制;AHP,工业级,湖北天湖化工有限公司;PLA,工业级,浙江海正生物材料股份有限公司。

低温冷却循环泵(DLSB-30/30 型),上海东玺制冷仪器设备有限公司;密炼机(SU-70 型),苏研科技有限公司;平板硫化机(XLB-350 型),上海第一橡胶机械制造厂;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),美国 Thermo Scientific 公司;固体核磁共振碳谱仪(^{13}C -NMR, Bruker AVANCE III 600 型),瑞士 Bruker 公司;元素分析仪(Elementar-vario EL III 型),德国 Elementar 公司;热失重分析仪(TGA, TG 209 F3 型),德国耐驰公司;扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Merlin Compac 型),德国卡尔蔡司。

1.2 不同侧链 CFA 的合成路线及工艺

1.2.1 用乙醇胺制备的成炭剂 CFA-e 的合成工艺

将 29.8g(0.16mol)三聚氯氰溶于 100g 丙酮,倒入 1L 三口烧瓶搅拌均匀,温度控制在 $0\sim 10^\circ\text{C}$;将 9.91g(0.16mol)乙醇胺溶于 20g 丙酮,逐滴滴入装有三聚氯氰和丙酮溶液的三口烧瓶中,反应 2h 后逐滴滴入含有 6.4g 氢氧化钠的水溶液,得到中间体 1。

升温至 50°C ,冷凝回流,滴加混有 12g(0.2mol)

乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 4h,抽滤、洗涤后得到白色粉末中间体 2。

将中间体 2 的水分散液加入到带有搅拌装置的 1L 三口烧瓶中,升温至 100°C ,滴加混有 12g(0.2mol)乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 8h,反应结束后抽滤、洗涤、干燥得到白色粉末 CFA-e,产率约为 89.5%,反应流程如图 1(a)所示。

1.2.2 用二乙醇胺制备的成炭剂 CFA-d 的合成工艺

将 29.8g(0.16mol)三聚氯氰溶于 100g 丙酮,倒入 1L 三口烧瓶搅拌均匀,温度控制在 $0\sim 10^\circ\text{C}$;将 17g(0.16mol)二乙醇胺溶于 20g 丙酮,逐滴滴入装有三聚氯氰和丙酮溶液的三口烧瓶中,反应 2h 后逐滴滴入含有 6.4g 氢氧化钠的水溶液,得到中间体 3。

升温至 50°C ,冷凝回流,滴加混有 12g(0.2mol)乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 4h,得到中间体 4。将中间体 4 的水分散液升温至 100°C ,滴加混有 12g(0.2mol)乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 8h,反应结束后抽滤、洗涤、干燥得到白色粉末 CFA-d,产率约为 62.5%,反应流程如图 1(b)所示。

1.2.3 用吗啡啉制备的成炭剂 CFA-m 的合成工艺

将 29.8g(0.16mol)三聚氯氰溶于 100g 丙酮,倒入 1L 三口烧瓶搅拌均匀,温度控制在 $0\sim 10^\circ\text{C}$;将 14.04g(0.16mol)吗啡啉溶于 20g 丙酮,逐滴滴入装有三聚氯氰和丙酮溶液的三口烧瓶中,反应 2h 后逐滴加入含有 6.4g 氢氧化钠的水溶液,得到中间体 5。

升温至 50°C ,冷凝回流,滴加混有 12g(0.2mol)乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 4h,得到中间体 6。将中间体 6 的水分散液升温至 100°C ,滴加混有 12g(0.2mol)乙二胺和 6.4g 氢氧化钠的水溶液,在此温度下反应 8h,反应结束后抽滤、洗涤、干燥得到白色粉末 CFA-m,产率约为 97%,反应流程如图 1(c)所示。

在相似的合成路线下,侧链不含羟基结构的 CFA-m 的产率>乙醇胺为侧链的 CFA-e 的产率>二乙醇胺为侧链的 CFA-d 的产率,此结果说明在乳液聚合反应合成三嗪类成炭剂的实验中,引入含有羟基的侧链结构,反应产物转化率较低。

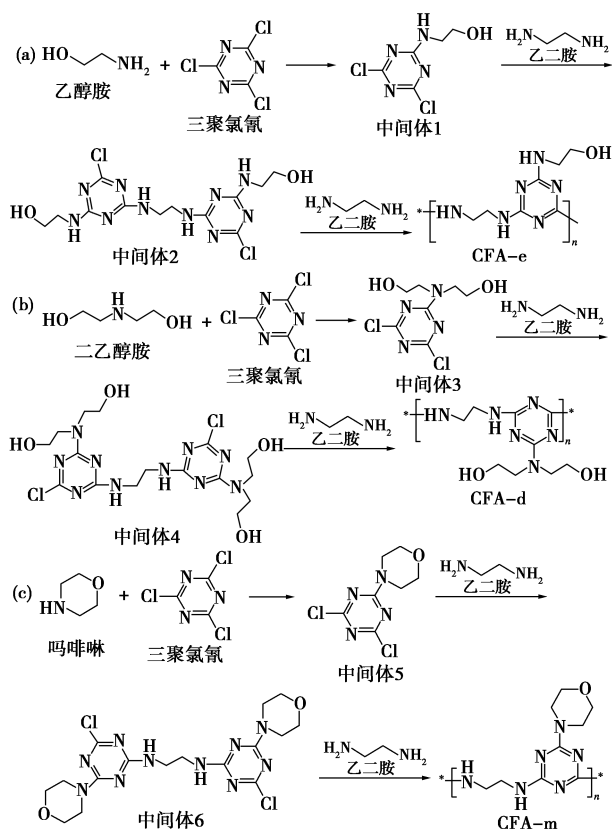


图 1 不同侧链 CFA 合成路线图

[(a) CFA-e; (b) CFA-d; (c) CFA-m]

2 结果与讨论

2.1 不同侧链 CFA 的结构分析

2.1.1 FT-IR 表征

图 2(a) 为乙醇胺制备的成炭剂 CFA-e 的 FT-IR 谱图。由图可知: 3129cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰; 1400cm^{-1} 处为 —OH 的弯曲振动峰; 1584cm^{-1} 和 810cm^{-1} 附近分别为三嗪环骨架伸缩振动峰和变形振动峰; 1505cm^{-1} 处为三嗪环 —N=C— 振动峰, 此结果说明三聚氯氰与乙醇胺发生反应, 与 CFA-e 结构一致。

图 2(b) 为二乙醇胺制备的成炭剂 CFA-d 的 FT-IR 谱图。由图可知: 3140cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰; 1400cm^{-1} 处为 —OH 的弯曲振动峰; 1580cm^{-1} 和 810cm^{-1} 附近分别为三嗪环骨架伸缩振动峰和变形振动峰; 1510cm^{-1} 处为三嗪环 —N=C— 振动峰, 此结果说明三聚氯氰与二乙醇胺发生反应, 与 CFA-d 结构一致。

图 2(c) 为吗啡啉制备的成炭剂 CFA-m 的 FT-IR 谱图。由图可知: 3320cm^{-1} 处为 N—H 的伸缩振动峰; 3130cm^{-1} 处为吗啡啉骨架 C—H 的伸缩

振动峰; 1110cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰; 1584cm^{-1} 和 810cm^{-1} 附近分别为三嗪环骨架伸缩振动峰和变形振动峰, 此结果说明三聚氯氰与吗啡啉发生反应, 与 CFA-m 结构一致。

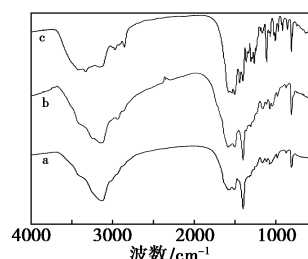


图 2 不同侧链 CFA 的 FT-IR 谱图

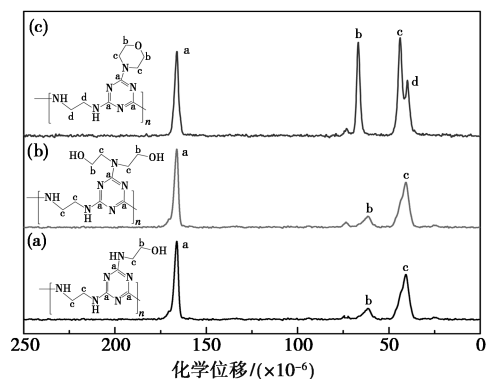
[(a) CFA-e; (b) CFA-d; (c) CFA-m]

2.1.2 ^{13}C -NMR 分析

图 3(a) 为成炭剂 CFA-e 的 ^{13}C -NMR 谱图。从图可以看出, 化学位移 $\delta = 166.1$ 附近是属于三嗪环骨架上的碳; 化学位移 $\delta = 61.9$ 附近是属于 —CH₂OH 的碳; 化学位移 $\delta = 40.5$ 附近是属于 —NHCH₂— 的碳。由此推断, CFA-e 为图 3(a) 所示结构。

图 3(b) 为成炭剂 CFA-d 的 ^{13}C -NMR 谱图。从图可以看出, 化学位移 $\delta = 166.1$ 附近是属于三嗪环骨架上的碳; 化学位移 $\delta = 61.9$ 附近是属于 —N(CH₂OH)₂ 的碳; 化学位移 $\delta = 40.5$ 附近是属于 —NHCH₂— 的碳。由此推断, CFA-d 为图 3(b) 所示结构。

图 3(c) 为成炭剂 CFA-m 的 ^{13}C -NMR 谱图。从图可以看出, 化学位移 $\delta = 166.3$ 附近是属于三嗪环骨架上的碳; 化学位移 $\delta = 66.9$ 附近是属于 —CH₂—O—CH₂— 的碳; 化学位移 $\delta = 44.0$ 附近是属于 —CH₂—N—CH₂— 的碳; 化学位移 $\delta = 39.7$ 附近是属于 —NH—CH₂—CH₂—NH— 的碳。由此推断, CFA-m 为图 3(c) 所示结构。

图 3 不同侧链 CFA 的 ^{13}C -NMR 谱图

[(a) CFA-e; (b) CFA-d; (c) CFA-m]

2.1.3 元素分析

成炭剂 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的元素分析结果如表 1 所示。由表 1 可知,测得的 C、N、H 元素理论值与测试值存在偏差,但基本一致。其中 CFA-d 的 N 含量测试值明显高于理论值,这主要是二乙醇胺上的叔氮原子位阻较大,二乙醇胺反应不完全导致的。

表 1 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的元素分析数据

样品	测试值			理论值		
	w(C)/	w(N)/	w(H)/	w(C)/	w(N)/	w(H)/
	%	%	%	%	%	%
CFA-e	40.74	38.40	5.58	42.85	42.85	6.12
CFA-d	40.80	44.42	5.48	45.00	35.00	6.67
CFA-m	46.10	33.86	5.74	48.64	37.80	6.30

2.1.4 成炭剂的 TG 和 TGA 分析

图 4 为成炭剂样品的热失重(TG)曲线,表 2 为样品的 TGA 测试数据。由图 4 和表 2 可知,在氮气氛围、热失重率为 5% 条件下,成炭剂 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的初始分解温度分别为 292.2、339.2、355.7℃,能满足大部分聚合物的加工要求,其中 CFA-m 在氮气中的初始分解温度最高。

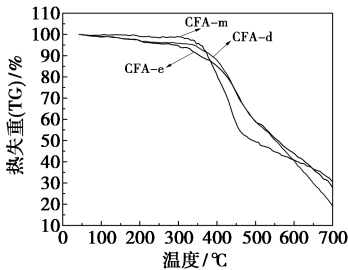


图 4 氮气气氛条件下 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的 TG 曲线图

表 2 氮气气氛条件下 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的 TGA 测试数据

项目	CFA-e	CFA-d	CFA-m
起始分解温度*/℃	292.2	339.2	355.7
最大热分解温度/℃	452.0	455.8	436.0
600℃ 残炭量/%	43.9	40.5	40.8
700℃ 残炭量/%	27.7	19.2	30.6

注:热失重率为 5%。

氮气气氛中,成炭剂 CFA-e、CFA-d、CFA-m 的最大 TGA 峰分别出现在 452.0、455.8、436.0℃;在 600℃ 时,残炭量分别为 43.9%、40.5%、40.8% (质量分数,下同);温度升高到 700℃,残炭量分别降为 27.7%、19.2%、30.6%。

2.1.5 SEM 分析

图 5 为成炭剂样品的 SEM 图,其中 CFA-e、

CFA-d、CFA-m 分别放大了 500 倍和 2000 倍。由图可以看出:CFA-e、CFA-d、CFA-m 颗粒大小类似,均在几十 μm 左右,但表面观貌完全不同。由图 5(a)可以看出,成炭剂 CFA-e 呈团聚在一起的囊泡状结构,这主要是因为乙醇胺分子侧链具有一定的乳化作用,在丙酮和水的混合溶剂中聚合后粘连在一起形成的。由图 5(b)可知,成炭剂 CFA-d 具有链式缠绕式结构,且缠绕结构大小均一,这主要是因为二乙醇胺分子侧链形成的高分子具有很好的乳化性能。由图 5(c)可知,成炭剂 CFA-m 具有不规则的颗粒状结构,这主要是吗啡啉分子侧链聚合形成的大分子不亲水,乳化效果不好导致的。结果表明,在不添加乳化剂的情况下,当侧链含有羟基结构时,产物乳化效果好,结构更加规整;3 种侧链结构 CFA 规整程度为:CFA-d>CFA-e>CFA-m。

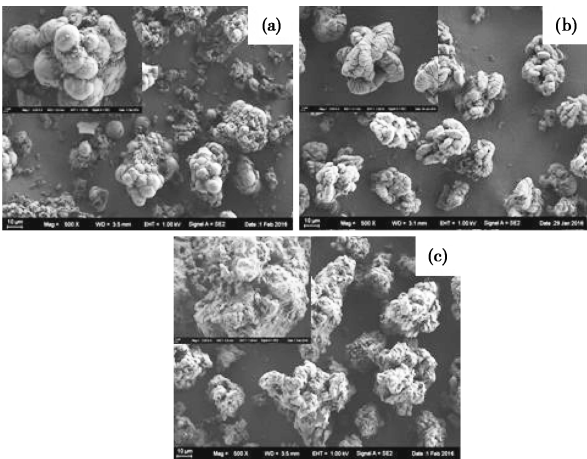


图 5 不同侧链 CFA 的 SEM 图
[(a)CFA-e;(b)CFA-d;(c)CFA-m]

2.2 阻燃性能分析

分别将 CFA-e、CFA-d、CFA-m 与 AHP 按照碳源:酸源质量比为 1:2 进行复配,混合均匀得到 IFR,将质量分数 20% 的 IFR 添加到 PLA 中,得到 PLA/IFR 阻燃复合物,具体配方及阻燃测试结果见表 3。对比阻燃复合物 PLA1、PLA2 和 PLA3 的极限氧指数(LOI)发现,PLA1 和 PLA2 的阻燃效果

表 3 PLA/IFR 阻燃复合物配方及阻燃测试结果

项目	PLA1	PLA2	PLA3
w(PLA)/%	80	80	80
w(AHP)/%	13.3	13.3	13.3
w(CFA-e)/%	6.7	0	0
w(CFA-d)/%	0	6.7	0
w(CFA-m)/%	0	0	6.7
LOI/%	29.0	29.0	28.0
UL94(3.2mm)	V-0	V-0	V-0

要优于 PLA3,此结果说明成炭剂 CFA-e 和 CFA-d 与 AHP 复配的阻燃效果优于 AHP 与 CFA-m 复配的阻燃效果。

2.3 燃烧性能分析

微型燃烧量热仪(MCC)是评价材料潜在火灾危险性的一种简单方法。热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)是最常用的两个参数,被广泛应用于评价火灾的危害性。HRR 的增加不仅会加快火灾的蔓延,而且会造成氧气浓度下降,并由此造成材料的不完全燃烧,导致材料在燃烧过程中生成更多的烟气,而 THR 则决定火灾的大小以及潜在的危害。材料的热释放量(HRC)由材料热释放速率峰值(PHRR)与材料升温速率的比值得到,是评价材料火灾危险性的重要指标。

图 6 为阻燃复合物 PLA1、PLA2 和 PLA3 的 MCC 谱图,相关数据列于表 4。如图 6 所示,PLA1、PLA2 和 PLA3 的峰型类似,都有一个明显的热释放峰。从表 4 可以看出:PLA1、PLA2 和 PLA3 的 PHRR 分别为 260.0,287.9,261.4 W/g; PLA1、PLA2 和 PLA3 的 THR 分别为 262.1,290.3,262.9 kJ/g;其中添加 CFA-d 和 AHP 复配阻燃剂后,PLA2 的 PHRR 和 THR 均最高。从测试结果可知,经过阻燃改性后 PLA1 和 PLA3 的阻燃性能优于 PLA2,这与成炭剂 TGA 分析结果一致。CFA-e 和 CFA-m 的成炭性能优于 CFA-d,说明经过阻燃处理后,样品在热解燃烧过程中的成炭量上升,从而起到保护层的作用,阻碍了氧气、可燃物和热量的流通,从而导致 HRR 下降。

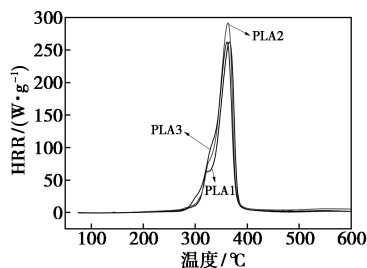


图 6 样品的 MCC 谱图

表 4 样品的 MCC 测试数据

项目	PLA1	PLA2	PLA3
PHRR/(W·g ⁻¹)	260.0	287.9	261.4
THR/(kJ·g ⁻¹)	262.1	290.3	262.9
HRC/[W·(g·s) ⁻¹]	9.9	11.0	10.7
起燃温度/°C	365.8	362.6	360.7

2.4 阻燃复合物的 TG 分析

图 7 为阻燃复合物样品的 TG 曲线图。对比样

品 PLA1、PLA2 和 PLA3 的 TG 曲线发现,在热失重率为 5% 条件下,PLA1 的起始分解温度为 332.8°C,远高于 PLA2 的起始分解温度 289.0°C 和 PLA3 的起始分解温度 307.1°C,此结果说明当 AHP 与 CFA-e 作为阻燃剂复配使用时,CFA-e 独特的羟基结构能够减小 PLA 在加工时的热降解;在 700°C 时,PLA1、PLA2 和 PLA3 的残炭量分别为 38.7%、32.1% 和 28.4%,说明 PLA1 和 PLA2 的成炭效果优于 PLA3,具有羟基结构的成炭剂 CFA-e、CFA-d 与 AHP 复配使用时,能够促进 PLA 成炭。

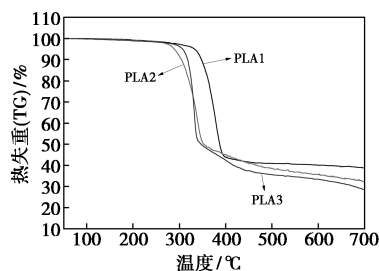


图 7 阻燃复合物样品的 TG 曲线图

3 结论

(1)以三聚氯氰、乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺和吗啡啉为原料,经过分子设计合成了不同侧链的三嗪类成炭剂 CFA-e、CFA-d、CFA-m,对比后发现不含羟基结构的 CFA-m 的产物转化率和热性能明显优于 CFA-e、CFA-d。

(2)通过 SEM 观察成炭剂的表现形貌,发现 CFA-e、CFA-d、CFA-m 颗粒大小类似,侧链含有 2 个羟基结构的 CFA-d 具有更规则的链式缠绕结构。

(3)在无卤阻燃体系中,将合成的成炭剂 CFA-e、CFA-d、CFA-m 与 AHP 复配,用于阻燃 PLA; CFA-e 与 AHP 复配后阻燃效果优于 CFA-d 和 CFA-m。

参考文献

- [1] 汤朔,靳玉娟,钱立军.膨胀型阻燃剂的研究进展[J].中国塑料,2012,6(8):1-8.
- [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] 刘杰,许家友.季戊四醇基成炭剂对 PP 阻燃效果的分析[J].塑料,2013,42(1):18-21.
- [4] Yang L,Cheng W,Zhou J,et al.Effects of microencapsulated APP-II on the microstructure and flame retardancy of PP/APP-II/PER composites[J].Polymer Degradation & Stability,2014,105(1):150-159.

(下转第 186 页)