

耐熔滴性阻燃聚酯的制备及性能研究

靳昕怡 朱志国* 王颖 王锐 刘彦麟

(北京服装学院材料科学与工程学院,服装材料研究开发与评价重点实验室,
北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心,北京 100029)

摘要 以三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC)和对苯二甲酸(PTA)为原料合成三(2-羟乙基)异氰尿酸对苯二甲酸酯(T-ester),将 T-ester 与聚磷酸铵(APP)复配形成膨胀型阻燃剂(IFR)。将 IFR 与抗熔滴剂聚四氟乙烯(PTFE)、含磷聚对苯二甲酸乙二醇酯(FRPET)按不同比例熔融共混制备阻燃抗熔滴聚酯共混物。通过差示扫描量热(DSC)、热重(TG)、极限氧指数(LOI)、水平燃烧、锥形量热测试及流变测试表征系列共混物的性能与结构变化。研究表明,IFR 和 PTFE 共同作用于 FRPET,在促进成炭方面,具有协同作用且 PTFE 具有明显减弱熔滴的作用。IFR 和 PTFE 质量比为 1:2 的 FRPET/IFR/PTFE 共混物 LOI 为 30%,1min 内熔滴数为 21 滴,总燃烧释放热和总烟释放量明显降低。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯,膨胀型阻燃剂,三(2-羟乙基)异氰尿酸酯,聚四氟乙烯

Study on preparation and property of flame retardant PET with dripping resistance

Jin Xinyi Zhu Zhiguo Wang Ying Wang Rui Liu Yanlin

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing Engineering
Research Center of Textile Nanofiber, Beijing 100029)

Abstract A charring agent tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate terephthalic acid ester (T-ester) was synthesized using tris(2-hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC) and purified terephthalic acid (PTA) as raw materials. Intumescent flame retardant (IFR) was prepared via combination of T-ester and ammonium polyphosphate (APP). The preformed IFR was melt blended into phosphorus-containing flame retardant polyethylene terephthalate (FRPET), along with PTFE as additive anti-dropping agent. The properties and structural change were characterized by means of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), limiting oxygen index (LOI), cone calorimetry (CONE), horizontal flame test and dynamic rheometer. It can be concluded that IFR/PTFE system had obviously synergistic effect to improve the formation of residue char. Moreover, PTFE played an important role of decreasing dripping. The sample can achieve the optimal performance when IFR and PTFE were used in ration of 1 to 2 in the blends. The LOI value increased to 30% and the numbers of melt drops fell to 21/min. The total heat release and total smoke release decreased significantly.

Key words polyethylene terephthalate, intumescent flame retardant, tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, polytetrafluoroethylene

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有高模量、高强度、高弹性、保形性和耐热性等优点,广泛应用于化学纤维、饮料瓶、薄膜等领域^[1]。但是 PET 极限氧指数(LOI)只有 1%左右,属于典型的可燃性聚合物,而且热量释放时产生明显的烟雾和熔体滴落现

象,容易造成火灾的进一步恶化^[2-3]。抑制熔滴的方法主要有共混、共聚、后整理 3 种,现阶段常用的方法是通过共混法在聚合物中添加抗熔滴剂,改善燃烧层结构达到抑制熔滴的效果^[4-5]。膨胀型阻燃剂(IFR)是近几年来国内外阻燃领域广泛关注的一种

基金项目:国家科技重点专项子课题(2016YFB0302700);北京市教委科研计划(KYTG02170206/009);北京服装学院科研创新(120301990122/005)资助

作者简介:靳昕怡(1992-),女,硕士,研究方向为阻燃聚酯材料。

联系人:朱志国(1976-),男,博士研究生,教授,从事功能高分子材料研究工作。

新型复合阻燃剂,以磷、氮为主要成分^[6-7]。IFR 一般由酸源、炭源和气源组成^[8-9],阻燃机理主要是凝聚相机理,受热时表面形成膨胀型泡沫状炭层,既可阻止内层高聚物的进一步降解,又可阻止热源向高聚物传递以及隔绝氧源,从而阻止火焰的蔓延和传播^[10-12]。

本研究以三(2-羟乙基)异氰尿酸酯(THEIC)为基础成炭剂,将对苯二甲酸部分酯化得到三(2-羟乙基)异氰尿酸对苯二甲酸酯(T-ester),然后将 T-ester 与聚磷酸铵(APP)复配形成 IFR,同时添加少量聚四氟乙烯(PTFE)微粉作为抗熔滴剂,熔融共混后添加到磷改性阻燃 PET 中。根据前期的实验探索,将 IFR 和 PTFE 总添加量固定为 15%,改变 IFR 和 PTFE 的添加比例(用 InFm 表示,n 和 m 分别为 IFR 和 PTFE 的相对比例,I 表示仅添加 IFR, F 表示仅添加 PTFE),得到 5 种共混阻燃 PET。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

THEIC(分析纯),常州蓝天化工有限公司;精对苯二甲酸(PTA),纤维级,中国石油化工股份有限公司;APP(分析纯),山东世安化工有限公司;含磷聚对苯二甲酸乙二醇酯(FRPET),工业级,杭州真北集团;PTFE 微粉,工业级,沈阳市天宇祥微粉材料厂。

差示扫描量热仪(DSC,Seiko DSC-6200 型),Seiko Instruments Inc;热重分析仪(TG,Seiko-6300 型),德国 NETZSCH;极限氧指数分析仪,美国 Dynisco;标准锥形量热仪,英国 Fire Testing Technology Ltd;溶液旋转流变仪,英国马尔文公司。

1.2 测试与表征

热性能测试:采用 Seiko DSC-6200 型差示扫描量热仪,氮气氛围下测试,升温速率 20℃/min,温度范围 30~300℃。

热稳定性测试:使用 Seiko-6300 型热重分析仪,氮气氛围下测试,升温速率 10℃/min,温度范围 30~700℃。记录热失重行为及 700℃时残炭量。

LOI 测试:利用极限氧指数分析仪测试。在 Haake Minilab II 微量试样注射机上制备样条,样条规格 80mm×6.5mm×3mm。

熔滴测试:水平夹住样条,保证火焰长度为 2cm,使样条持续燃烧。记录持续点燃(燃烧)60s 内样条的熔滴数。样条尺寸与 LOI 测试样条尺寸相同。

燃烧性能测试:采用标准锥形量热仪进行测试。

样品规格 100mm×100mm×3mm,由 KT-0704 型压膜机制得。

动态流变性能测试:在溶液旋转流变仪上采用平行板方式测试,测试过程中使用应变控制模式,扫描频率 0.1~100Hz,应变量为 3%,测试温度 280℃。

1.3 IFR 的制备

将 THEIC 和 PTA 按摩尔比 4:3 放入三颈烧瓶中,逐渐升温至 190℃,搅拌反应 3h,冷却至室温,得到白色粉末状酯化物 T-ester 样品。将所制 T-ester 与 APP 按固定比例复配,得到 IFR。

1.4 阻燃抗熔滴 PET 的制备

将 IFR、PTFE 与 FRPET 切片按不同质量比混合,在双螺杆挤出机中以 20r/min 转速于 260℃熔融共混,所得 FRPET/IFR/PTFE 共混物经 100℃真空干燥 12h,然后进行性能分析和阻燃测试。共混物配方如表 1 所示。

表 1 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物配方

样品名称	IFR 质量/g	PTFE 质量/g	FRPET 质量/g
FRPET-F	0	30	170
FRPET-I1F2	7.5	22.5	170
FRPET-I1F1	15	15	170
FRPET-I2F1	22.5	7.5	170
FRPET-I	30	0	170

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

图 1 为 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物 DSC 曲线。从图可以看出:无论是单独加入 IFR 或者 PTFE,还是加入二者的混合物,均使 FRPET 冷结晶温度明显降低,并且结晶峰变得更加尖锐,说明添加剂具有明显的异相成核作用,诱导聚合物链结晶。玻璃化转变温度有小幅度下降但变化不明显,熔点则无明显变化,说明添加剂对链段运动能力和晶体结构影响不大。

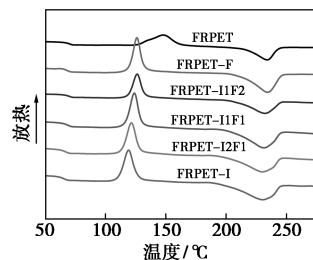


图 1 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物 DSC 曲线图

2.2 TG 及成炭情况分析

图 2 是样品在氮气气氛下的 TG 曲线图。图 2 (a)及表 2 中共混物初始分解温度及最大速率分解温度数据显示,单独添加 PTFE 时,FRPET-F 共混物的初始分解温度为 391℃,比纯 FRPET 初始分解温度高。这是由于 PTFE 增强了分子链间的交联缠结,使聚合物变得更加稳定,而且 PTFE 本身的热稳定性比 FRPET 高,因此 PTFE 的加入提高了共混物初始分解温度。FRPET 及 FRPET-F 共混物的初始分解温度均明显高于添加 IFR 的 FRPET-I 系列共混物。不同的是,FRPET-F 共混物的降解过程出现了明显的两步分解。与 PTFE 降解曲线相比,可以确认在 FRPET-F 样品中出现的第 2 个质量平台是 PTFE 的降解过程,其初始分解温度在 500℃ 附近,说明单独加入 PTFE 并没有影响 FRPET 的降解模式。

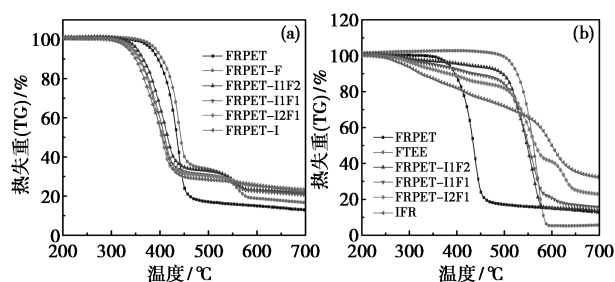


图 2 样品 TG 曲线图

[(a)FRPET 及其系列共混物;

(b)添加剂及不同比例 FRPET 共混物]

表 2 FRPET、FRPET 系列共混物 TG 数据及 700℃ 时的残炭量

样品	$T_{d,5\%}$ / ℃	T_{max} / ℃	700℃ 时 样品理论 残炭量/%	700℃ 时 共混物 残炭量/%	残炭量 增加 比例/%
FRPET	382	434	—	12.90	—
FRPET-F	391	442	11.83	16.63	40.57
FRPET-I1F2	352	415	12.97	21.89	68.77
FRPET-I1F1	346	409	13.31	20.68	55.37
FRPET-I2F1	342	406	14.41	23.30	61.69
FRPET-I	335	405	15.83	22.08	39.48

注: $T_{d,5\%}$ 为初始分解温度; T_{max} 为最大速率分解温度。理论残炭量采用物理加和方式计算得到; 残炭量增加比例 = (实测残炭量 - 理论残炭量) / 理论残炭量。

图 2(b)为 IFR、PTFE 及其不同比例 FRPET/IFR/PTFE 共混物的 TG 曲线图。根据图中 IFR 和 PTFE 热降解后 700℃ 时的残余质量, 计算出不同比例共混物 FRPET-I1F2、FRPET-I1F1 和

FRPET-I2F1 的理论残炭量(质量分数), 理论残炭量与实测值非常接近(结果见表 2), 说明单独复配 IFR 和 PTFE, 在热降解过程中, 两组分的降解均分别进行, 没有出现协同促炭作用。

从表 2 可知, 对于阻燃聚合物体系 (FRPET/IFR/PTFE) 而言, 无论是单独添加 IFR 和 PTFE, 还是添加二者的共混物, 残炭量实测值均明显增加, 尤其是同时添加 IFR 和 PTFE 时, 残炭量明显增加; IFR 与 PTFE 质量比不同时, 残炭量增加的比例也有差异; 当 IFR 与 PTFE 质量比为 1:2 时, 残炭量增加最多, 增加了 68.77%。结果表明 IFR 和 PTFE 之间存在协同作用, 能够促进聚合物生成膨胀型炭层, 覆盖在聚合物表面, 起到凝聚相阻燃作用。

2.3 阻燃性能测试

2.3.1 LOI 及熔滴测试

图 3 为 LOI 及共混物样品在 1min 内的熔滴数测试结果。FRPET 的 LOI 在 25% 左右, 1min 内滴落的熔滴数为 46 滴。在此基础上, 加入 IFR 后, FRPET-I 的 LOI 提高到 31%, 熔滴数量略有减少, 为 38 滴。再加入 PTFE, 样品 FRPET/IFR/PTFE 的 LOI 变化并不明显, 保持在 29%~30%, 但熔滴数变化比较明显。随着 PTFE 含量增加, 熔滴数量逐渐减少, 当 IFR 与 PTFE 质量比为 1:2 时[此时样品 PTFE 含量为 10% (质量分数)], 样品熔滴数可以减少至 21 滴, LOI 也保持在 30%, 较 FRPET 有很大程度改善。

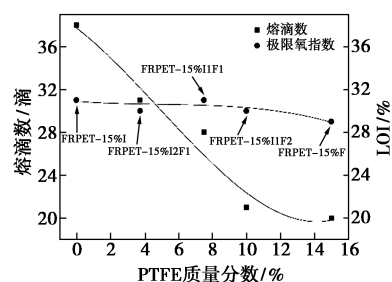


图 3 FRPET 系列共混物 LOI 及熔滴数曲线图

2.3.2 锥形量热测试

图 4 为 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物锥形量热曲线图, 表 3 为 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物的燃烧参数。由表 3 点燃时间 (TTI) 和持续燃烧时间 (TTF) 数据看出, 单独添加 PTFE 时, 引燃时间由 46s 延长到 58s, 同时加入阻燃剂 IFR 和 PTFE 时, 对 FRPET 系列共混物的点燃过程影响不大, 甚至只添加阻燃剂时 (FRPET-I), 引燃时间比 FRPET 还短, 可能是由于阻燃分子促进了

FRPET 提前分解,因此引燃时间缩短。另外,FRPET 的 TTF 为 638s,加入添加剂后,燃烧时间明显缩短。

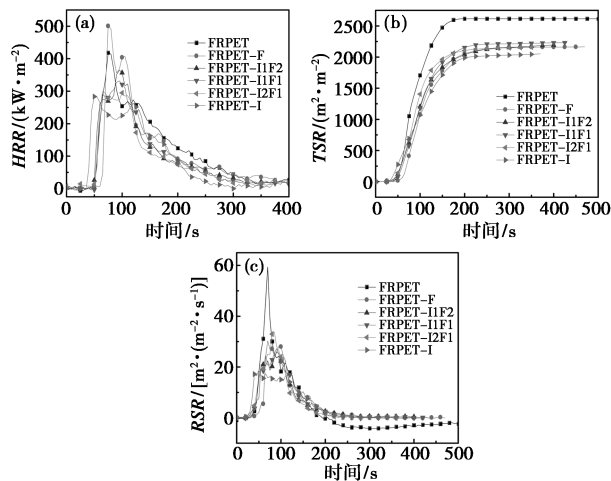


图 4 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物锥形量热曲线图
[(a)热释放速率(HRR);(b)总烟释放量(TSR);
(c)烟释放速率(RSR)]

表 3 FRPET 及 FRPET/IFR/PTFE 系列共混物锥形量热数据

样品	TTI/ s	TTF/ s	PHRR/ (kW· m ⁻²)	PEHC/ (MJ· kg ⁻¹)	THR/ (MJ· m ⁻²)	RSR/[m ² · s ⁻¹]	TSR/ (m ² · m ⁻²)
FRPET	46	638	417.00	70.39	49.11	59.38	2582.21
FRPET-F	58	483	500.51	63.56	43.78	28.20	2163.48
FRPET-IIF2	45	408	364.48	53.44	37.47	25.82	2193.97
FRPET-IIF1	41	442	331.82	51.18	37.29	27.29	2232.42
FRPET-I2F1	46	350	300.17	48.72	33.65	33.69	2159.56
FRPET-I	36	368	283.37	43.17	34.81	18.70	2052.06

注:TTI 为点燃时间;TTF 为持续燃烧时间;PHRR 为热释放速率峰值;PEHC 为有效燃烧热峰值;THR 为总热释放量;RSR 为烟释放速率;TSR 为总烟释放量。

将热释放速率(HRR)和有效燃烧热(EHC)结合可以研究阻燃剂对聚合物阻燃是气相机理还是凝聚相机理。根据图 4(a)及表 3 中所列出的数据,FRPET 的热释放速率峰值(PHRR)为 417kW/m²,加入 PTFE 后,PHRR 升高到 500.51kW/m²。但在添加 IFR 后,随着 IFR 含量的增加,共混物的 PHRR 也逐渐降低,FRPET-I 的 PHRR 减少到 283.37kW/m²,较 FRPET 降低了 32%。同样,EHC 也随着 IFR 添加量增加而降低,FRPET-I 的有效燃烧热峰值(PEHC)为 43.17MJ/kg,相比于 FRPET 的 PEHC(70.39MJ/kg),减少了 38.7%。

IFR 可以有效减缓火焰传播速率,根据上述残炭量的分析,证明 IFR 同时起到气相和凝聚相阻燃作用。

总烟释放量(TSR)和烟释放速率(RSR)随时间变化如图 4(b)和 4(c)所示。从图可以看出,加入添加剂后 TSR 和 RSR 都有所减低,最低减少到 2052.06m²/m² 和 18.70m²/(m²·s),比 FRPET 有明显的改善,有效控制了 FRPET 燃烧过程中的烟释放。

2.4 动态流变性能测试

图 5 为 FRPET 及其系列共混物的动态流变(模量-频率)曲线,揭示了储能模量(G')及损耗模量(G'')与剪切频率(ω)的关系。从图可以看出,由于 PTFE 具有增强分子链缠结的作用,使分子链流动阻力变大。很明显,在 FRPET 中加入 PTFE,在谱图的低频区出现平台模量,表示共混物熔体的模量松弛变得更加缓慢,说明此时熔体的黏度和强度趋于增加,且 PTFEF 含量越多,这种效应越明显,有助于减缓聚合物燃烧时熔体滴落的产生,与熔滴测试中 PEFE 的熔滴抑制作用一致。

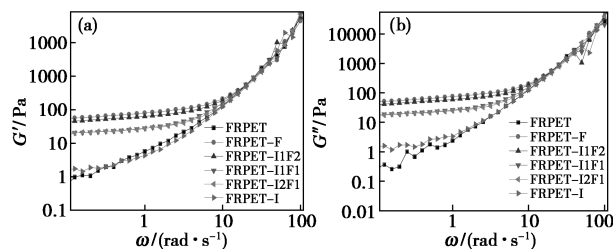


图 5 FRPET 及其系列共混物的模量-频率曲线图

3 结论

制备的新型膨胀型阻燃剂(IFR)可以促进聚合物表面形成膨胀炭层,能够有效地抑制热传递,起到阻燃作用。添加剂 PTFE 能够增加熔体强度,减小聚合物流动性,能抑制燃烧过程中烟释放和熔体滴落。IFR 和 PTFE 协同作用可以达到改善阻燃效果,减弱熔滴的作用。综合来看,IFR 和 PTFE 质量比为 1:2 时阻燃且抑制熔滴的效果较好。

参考文献

- [1] 刘玉栓.聚酯发展历史与趋势[J].山东化工,2013,42(8):53-57.
- [2] Shi Y C, Wang G J. Progress on synthesis of organophosphorus flame retardant and application in polymer materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 5: 167-175.

(下转第 151 页)