

一种含硅、氮成炭剂的合成及其阻燃聚丙烯的研究

张乃恩^{1,2} 靳 晴^{1,2} 郭晓荣^{1,2} 孙 强^{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 以超支化聚酯(HBPE)与 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)为原料制备了一种含硅、氮的新型阻燃剂(K-HBPE)。傅里叶红外光谱(FT-IR)和扫描电子显微镜(SEM)结果证明其已成功制备,然后将其与聚磷酸铵(APP)复配添加入聚丙烯(PP)中。在 30%(K-HBPE:APP=1:1)的添加质量下,阻燃 PP 的极限氧指数(LOI)增加到了 33.2%,且成功通过了 UL-94 的 V-0 级别。实验表明 K-HBPE 与 APP 有优异的协同阻燃效应。

关键词 聚磷酸铵,膨胀型阻燃剂,协同效应,聚丙烯

Synthesis of a char-forming agent containing silicon and nitrogen and its application to polypropylene

Zhang Naien^{1,2} Jin Qing^{1,2} Guo Xiaorong^{1,2} Sun Qiang^{1,2} Yan Hong^{1,2}

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

Abstract A novel flame retardant (K-HBPE) containing silicon and nitrogen was prepared from hyperbranched polyester (HBPE) and γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550). FT-IR and SEM confirmed the synthesis of K-HBPE, which was then blended with ammonium polyphosphate (APP) into polypropylene (PP). With 30% (K-HBPE:APP=1:1) of the intumescent flame retardant, the limiting oxygen index (LOI) of PP composite was increased to 33.2% and the UL-94 test achieved V-0 rating. The results showed that K-HBPE with APP had an excellent synergistic flame retardant effect.

Key words ammonium polyphosphate, intumescent flame retardant, synergistic effect, polypropylene

聚丙烯(PP)是 5 种通用塑料之一,由于其具有良好的加工性能,优异的机械性能,高耐热性和介电常数,已渗透到工业、农业、运输、国防和民用塑料制品中,并已成为国民经济发展和科技进步不可或缺的基本原料和重要物质^[1-2]。然而,由于 PP 产品所固有的可燃性,在燃烧过程中容易产生液滴,烟雾和有毒气体被释放^[3]。因此,有必要通过开发新的阻燃材料来挽救生命和保护财产并降低火灾风险,但所选择的阻燃剂必须符合各种安全标准,以降低对环境或人类健康的不利影响。

常规的阻燃剂包括卤素、有机卤素和有机磷化

合物、金属氢氧化物、硼酸盐添加剂及蒙脱石^[4-11]。近年来,研究较多的阻燃剂是含磷膨胀型阻燃剂。其中,聚磷酸铵(APP)是一种尤为重要的阻燃剂,由于其低毒、低烟、无卤和高磷氮比等优点而受到广泛关注。但是仅单独添加 APP 在 PP 时,往往存在着所需 APP 的添加量过高、阻燃效果低下等问题,因此亟需找到一种合适的协同阻燃剂以弥补此类缺点^[12-13]。

因此,本研究选用了一种超支化聚酯(HBPE),其通常用作流变剂以及粘结剂,尚未发现有人将其使用在阻燃领域内。同时还选用了 γ -氨基丙基三乙

基金项目:国家青年科学基金(51703152);山西省自然科学基金(201701D121044)

作者简介:张乃恩(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物基阻燃材料。

联系人:晏泓(1973-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要从事功能复合材料等研究工作。

氧基硅烷(KH550),通过酰胺化反应,成功制备了一种含硅、氮阻燃剂(K-HBPE)。在熔融状态下将K-HBPE/APP复配添加到PP中,明显地提升了PP的阻燃性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

超支化聚酯(HBPE),中国武汉超支化树脂科技有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、二环己基碳二亚胺(DCC)、4-二甲氨基吡啶(DMAP)、上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),天津市致远化学试剂有限公司;去离子水,自制;粉料聚丙烯(PP),宁波甬兴化工有限公司;聚磷酸铵(APP),皖燃新材料科技有限

公司。

微型注射机(SZS-20型)、微型锥形双螺杆挤出机(SJZS-10CG型),武汉市汉阳区瑞鸣塑料机械制造有限公司。

1.2 K-HBPE 的制备

首先,将2.3g HBPE加入到含有50mL DMF的三口烧瓶中,在30℃充分溶解之后,取0.25g DCC和0.05g DMAP加入到上述的三口烧瓶中,恒温搅拌0.2h;之后将2.5mL KH550加入到上述的三口烧瓶中,在300r/min的转速下反应2h;然后冷却至室温,过滤后将产物先用无水乙醇清洗3遍,再用去离子水洗涤3遍除去未反应的原料;之后淡黄色粉末在85℃下烘干24h,便得到K-HBPE。合成路线图见图1。

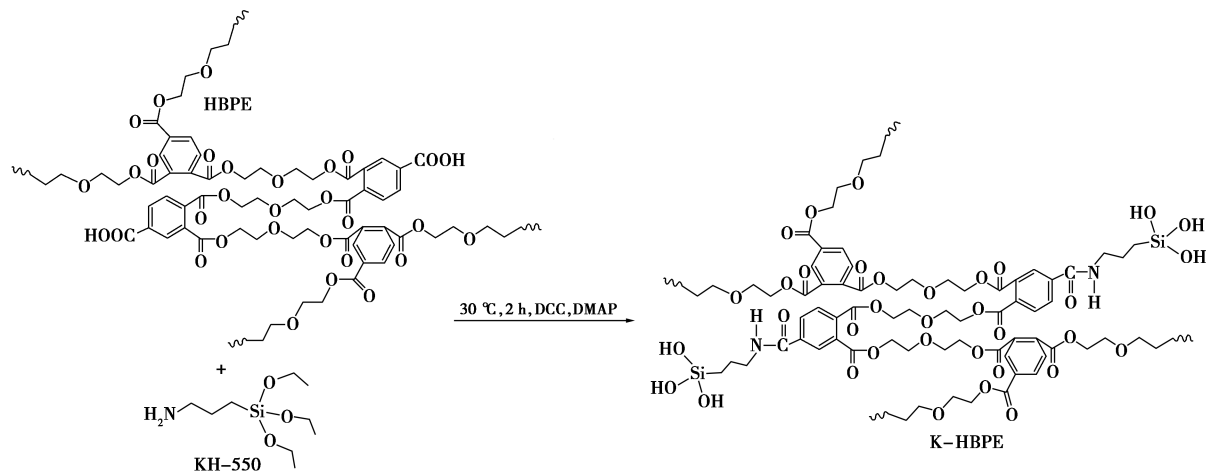


图1 K-HBPE的合成路线图

1.3 性能测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 710型, Bruker公司)测试K-HBPE的结构,波数范围为400~4000 cm^{-1} ;采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F型,日本电子株式会社)测试K-HBPE的形貌,电压10kV;采用同步热分析仪(TG, STA-409 PC型, NETZSCA公司)测试K-HBPE的热稳定性,气氛为空气,加热速率为10℃/min,加热范围为99~800℃;采用智能氧指数仪(LOI, ZR-01型)测试K-HBPE的LOI,样条(青岛山纺仪器有限公司)尺寸为80mm×10mm×4mm;采用水平垂直燃烧分析仪(UL-94, JR-SSC-A型,沈阳紫薇机电设备有限公司)进行垂直燃烧测试,样条尺寸为130mm×13mm×3.2mm。

2 结果与讨论

2.1 K-HBPE 的 FT-IR 分析

为了验证K-HBPE是否成功合成,进行了FT-IR测试。K-HBPE、HBPE和KH550的FT-IR谱图见图2。由图可见,在K-HBPE的FT-IR谱图中,KH550位于767 cm^{-1} 处的 $-\text{NH}_2$ 键吸收峰消

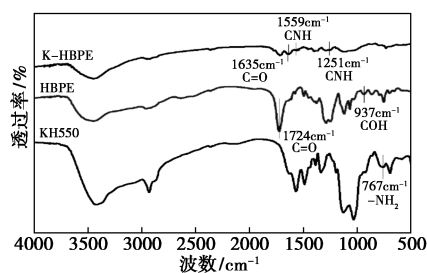


图2 KH550、HBPE和K-HBPE的FT-IR谱图

失,且在 1251cm^{-1} 、 1559cm^{-1} 和 1635cm^{-1} 位置出现了新的吸收峰,该峰是由于 KH550 中的 $-\text{NH}_2$ 键与 HBPE 的 $-\text{COOH}$ 键反应后得到的 $-\text{CONH}$ 的特征吸收峰,证明已成功制备了 K-HBPE^[14-15]。

2.2 K-HBPE 的 SEM 分析

通过 SEM 测试,可以进一步分析 K-HBPE 的形貌变化情况,结果见图 3。由图可见,HBPE 的表面比较光滑且大小不一,而 K-HBPE 的表面粗糙,这是因为接枝的 KH550 附着在其表面上导致的。

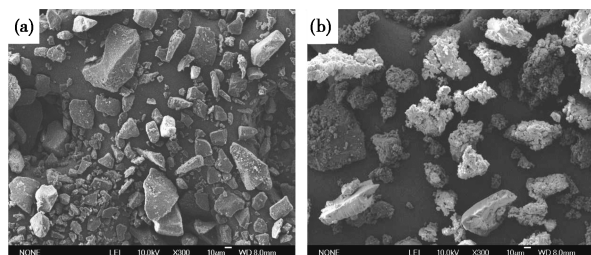


图 3 HBPE(a)与 K-HBPE(b)的 SEM 图

2.3 K-HBPE 的热稳定性分析

K-HBPE、KH550 和 HBPE 的 TG/DTG 曲线见图 4, TG/DTG 分析得到的数据见表 1。由图 4 可知, KH550 的分解是一个阶段,在 800°C 时残余量为 58.78% 。而 HBPE 分三步分解,在 800°C 时,其残重仅为 2.04% 。合成的 K-HBPE 的质量损失 5% 对应的温度 ($T_{5\%}$) 为 217°C , 低于 HBPE 的 $T_{5\%}$ 与 KH550 的 $T_{5\%}$, 主要是由于 K-HBPE 中含有不稳定的酰氨键,在受热时释放出 NH_3 。当填充到 PP 后,受热燃烧的过程中,可以达到稀释氧气和可燃气体浓度的作用; K-HBPE 最终的残重为 27.23% 。从 DTG 曲线中可以看出, K-HBPE 相对于 HBPE

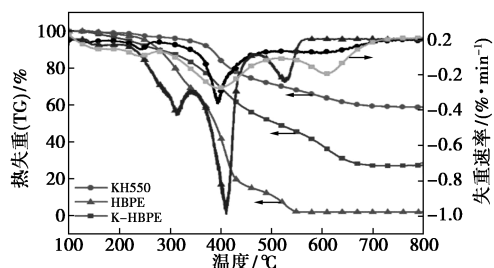


图 4 KH550、HBPE 和 K-HBPE 的 TG/DTG 曲线图

表 1 K-HBPE 与原料的热重数据

试样	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	残炭	
			$800^\circ\text{C}/\%$	
KH550	335	393	58.78	
HBPE	251	312 411 525	2.04	
K-HBPE	217	401 608	27.23	

的热失重速率有明显降低,说明 K-HBPE 的热稳定性有了明显提高。

2.4 PP 复合材料的阻燃分析

将 K-HBPE/APP 以 30% 添加质量加入到 PP 中,来提升 PP 的阻燃性,阻燃测试数据见表 2。纯 PP 的 LOI 仅为 18.2% ,在 UL-94 测试中没有级别。当 K-HBPE 添加质量为 30% 时, PP2 的 LOI 仅达到 22.6% ,仍有大量熔融滴落现象,没有 UL-94 评别。在 PP3—PP5 中,随着 APP 含量的增大, PP 复合材料的 LOI 呈现先增大后降低的趋势。当 K-HBPE: APP = $1:1$ 时, PP 复合材料的 LOI 可达 33.2% ,并且通过 UL-94 V-0 级别,无熔融滴落现象。这也证明了 K-HBPE 与 APP 有着优异的协同作用。

表 2 PP 复合材料的阻燃测试结果

样品 编号	复合材料组成/ $\%$			LOI/ $\%$	UL-94 级	熔融 滴落
	K-HBPE	APP	PP			
PP0	0	0	100	18.2	失败	是
PP1	0	30	70	24.1	失败	是
PP2	30	0	70	22.6	失败	是
PP3	10	20	70	29.3	V-1	否
PP4	15	15	70	33.2	V-0	否
PP5	20	10	70	30.4	V-0	否

2.5 阻燃机理分析

在 K-HBPE 与 APP 构成的阻燃体系中, K-HBPE 兼具碳源与气源的作用, APP 起到酸源作用。图 5 为 PP 复合材料阻燃体系在受热时可能的阻燃机理示意图。在 PP 复合材料受热时, K-HBPE 与 APP 先会释放出大量的 NH_3 与 CO_2 , 充分地稀释了氧气浓度并带走大量热量; APP 热降解产生的多磷酸、偏磷酸、焦磷酸与 K-HBPE 裂解产生的小分子结构,形成交联点,产生不燃气体,从而形成膨胀炭层,起到隔绝氧气和热量的作用,从而达到阻燃目的。

3 结论

K-HBPE 是一种兼具碳源与气源作用的新型阻燃剂,有着较高的热稳定性,与 APP 一同添加到 PP 中有着优异的协同阻燃效应,当二者复配添加质量为 30% (K-HBPE: APP = $1:1$) 时, PP 复合材料的极限氧指数达到 33.2% ,并通过 UL-94 V-0 级别。重要的是 K-HBPE 的合成制备简单,可以大规模制备,并可以作为原材料,开发出更多不同的阻燃剂。

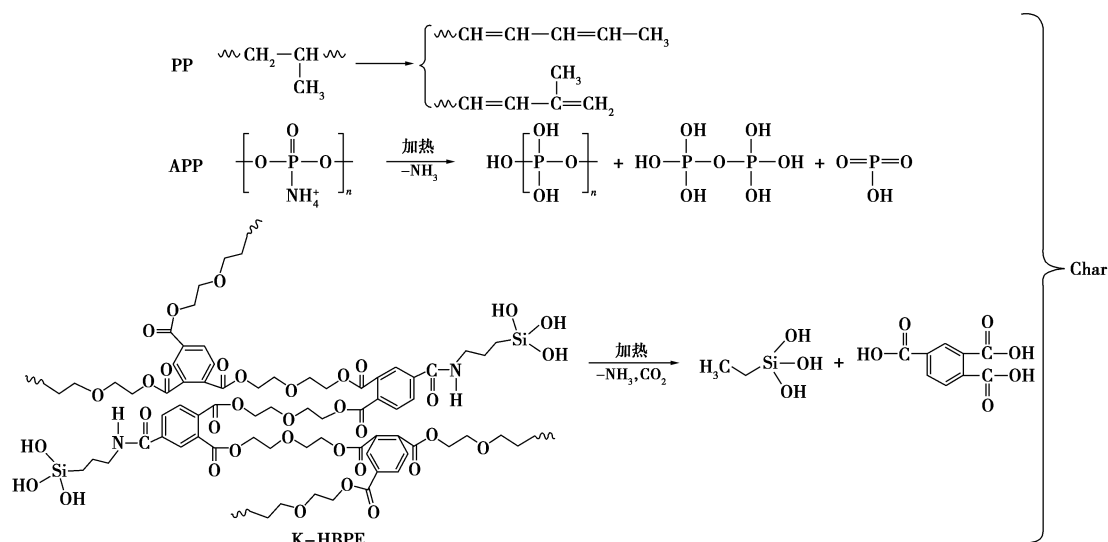


图5 PP复合材料阻燃体系的阻燃机理示意图

参考文献

- [1] Bourbigot S, Le Bras M, Duquesne S, et al. Recent advances for intumescent polymers[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(6): 499-511.
- [2] Li X, Zhao Z, Wang Y, et al. Highly efficient flame retardant, flexible, and strong adhesive intumescent coating on polypropylene using hyperbranched polyamide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 324: 237-250.
- [3] Zhao Z, Jin Q, Zhang N, et al. Preparation of a novel polysiloxane and its synergistic effect with ammonium polyphosphate on the flame retardancy of polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 150: 73-85.
- [4] Gaan S, Sun G, Hutches K, et al. Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: phosphorus-nitrogen synergism[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(1): 99-108.
- [5] Jin W, Yuan L, Liang G, et al. Multifunctional cyclotriphosphazene/hexagonal boron nitride hybrids and their flame retarding bismaleimide resins with high thermal conductivity and thermal stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(17): 14931-14944.
- [6] Chen S, Li X, Li Y, et al. Intumescent flame-retardant and self-healing superhydrophobic coatings on cotton fabric[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4070-4076.
- [7] Liang S, Neisius N M, Gaan S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(11): 1642-1665.
- [8] Sain M, Park S H, Suhara F, et al. Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(2): 363-367.
- [9] Gao Y, Wu J, Wang Q, et al. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 10996-11016.
- [10] Wang Q, Undrell J P, Gao Y, et al. Synthesis of flame-retardant polypropylene/LDH-borate nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(15): 6145-6150.
- [11] Shen K K, Kochesfahani S, Jouffret F. Zinc borates as multifunctional polymer additives[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6): 469-474.
- [12] Ge H, Tang G, Hu W Z, et al. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 186-194.
- [13] Shao Z B, Deng C, Tan Y, et al. An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: preparation and application[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7363-7370.
- [14] Lin H, Yan H, Liu B, et al. The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(7): 1382-1388.
- [15] Li W, Dobraszczyk B J, Dias A, et al. Polymer conformation structure of wheat proteins and gluten subfractions revealed by ATR-FTIR[J]. *Cereal Chemistry*, 2006, 83(4): 407-410.

收稿日期: 2018-12-14