

含单羟乙基蜜胺的阻燃剂的碳化及阻燃作用^{*}

廖凯荣 刘 军 卢泽俭 吕永松
(中山大学高分子研究所, 广州 510275) (广东省造纸研究所)

摘 要 用热重分析法研究了以多聚磷酸铵和单羟乙基蜜胺复配的膨胀型阻燃剂 (IFR) 的碳化及其对聚丙烯 (PP) 的阻燃作用. 结果表明, IFR 和空气中的氧参与了 PP 的热分解反应, 促进其生成了对热比较稳定的富碳物质, 使热重残余率增加. 但燃烧结果指出, IFR-PP 阻燃体系的阻燃性能主要取决于 IFR 的组成, IFR 中单羟乙基蜜胺与多聚磷酸铵之比为 1/5 时对 PP 的阻燃作用最好.

关键词 膨胀型阻燃剂, 单羟乙基蜜胺, 多聚磷酸铵, 阻燃作用, 聚丙烯

分类号 TQ 314. 248

在以多聚磷酸铵 (APP) 为基础的膨胀型阻燃剂 (IFR) 中, 三嗪衍生物及含三嗪环的聚合物由于其优良的阻燃协效作用而受到人们的重视, 是目前塑料阻燃技术研究开发的一个热点^[1-4]. 我们的研究表明, 在聚丙烯 (PP) 中添加含少量三嗪衍生物 [分别为单羟甲基蜜胺、单羟乙基蜜胺 (MHEM)、N, N-二羟乙基蜜胺、N, N'-二蜜胺基乙二胺、N, N'-二蜜胺基己二胺] 的 IFR, 可以大幅度提高其阻燃性能, 其中以 MHEM 与 APP 复配组成的 IFR 效果最好. IFR 对塑料的阻燃作用主要是基于其受热燃烧时在燃烧端面形成膨胀焦化炭层. 因此, 研究不同组成和性质的 IFR 及其对塑料在受热燃烧过程中的碳化作用, 对研制阻燃性能优异的 IFR 具有重要的指导意义. 为此, 本文考察了含 MHEM 的阻燃体系的热失重行为和成炭规律, 讨论了含 MHEM 的 IFR 对 PP 的阻燃作用.

1 实验部分

1.1 原 料

PP 粉料, $MI = 3.50 \text{ g} / (10 \text{ min})$, 茂名石油化工公司实华公司生产, 使用前加入抗氧剂 KY-7910 [$m(\text{KY-7910}) : m(\text{PP}) = 0.3 : 100$]. IFR 由 APP 与 MHEM 按一定比例混配而成, 其中的 MHEM 自合成, APP (≤ 180 目, 聚合度 > 20) 为浙江省海宁丰士阻燃化工厂生产.

1.2 IFR-PP 的制备

按设定配方使 IFR 与 PP 粉充分混合后, 于 $200 \sim 220^\circ\text{C}$ 热台上塑化混炼 10 min 后取出, 再在 200°C 模压成块, 厚度 3 mm.

^{*} 广东省自然科学基金 (930216) 资助项目

1.3 氧指数 (OI) 测定

按 GB2406-80规定进行, HC-2型氧指数测定仪 (江宁仪器厂生产)。

1.4 热重 (TG) 分析

岛津 TG-50 H热重分析仪, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

1.5 燃烧残余物分析

用干净的镊子夹住 1块准确称量的 IFR-PP (约 0.3 g) 置于酒精灯的内焰中加热使其燃烧, 然后移出, 待其自熄后再移入酒精灯的内焰点燃, 再移出。如此反复, 直至移出后无焰为止。小心收集燃烧残余物, 称量。重复 3次, 取其平均值。将 3次制得的燃烧残余物混合均匀后用 Perkin-Elmer 240元素分析仪测 C, H, N含量。

2 结果与讨论

2.1 IFR-PP的热失重行为

IFR-PP在空气气氛下的热失重行为如图 1曲线 a所示, 图 1中曲线 b是根据 IFR(曲线 c)和 PP(曲线 d)各自在不同温度下的失重率和它们在 IFR-PP的相对含质量计算的。从图 1可见, 空气气氛下 PP的热分解反应最剧烈的温度范围在 $280\sim 350^{\circ}\text{C}$, 而 IFR-PP从约 280°C 开始, 其热重残余率即比计算的大, 表明 IFR参与了 PP的热分解反应, 生成了对热比较稳定的物质。图 2是在氮气气氛下相应的有关曲线, 可以看到 IFR-PP的 TG曲线和计算曲线十分接近, 说明在无氧的气氛下 IFR-PP中的 IFR和 PP在受热时倾向于以各自的方式分解。由此可见, 在空气气氛下空气中的氧也参与了 IFR-PP的碳化作用。研究^[5]认为: PP在空气中受热燃烧时, 其分子链被空气中的氧氧化分解生成大量含有羟基或羧基结构的链段。在受热过程中, 它们易与 IFR生成的磷酸或焦磷酸反应生成磷酸酯, 磷酸酯再进一步脱水形成不饱和结构, 再经环化形成富碳的聚芳环产物。因此, 在空气气氛下 IFR-PP的 TG残余率比计算的大, 除了 IFR本身的碳化作用外, 还有 PP在 IFR和氧的共同作用下生成对热比较稳定的富碳产物的结果。高于 550°C 后碳化产物逐步形成对热更稳定的游离炭, 因此其 TG残余率要比计算的大。

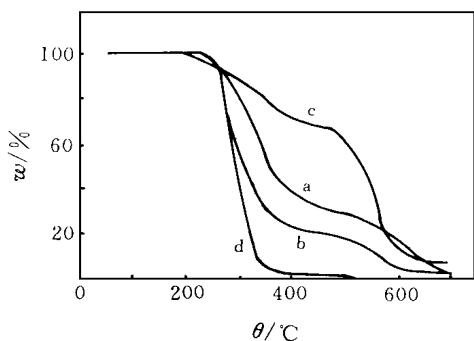


图 1 空气中 IFR-PP的 TG曲线

Fig. 1 TG curves of IFR-PP in air
空气流速 $45\text{ mL}/\text{min}$

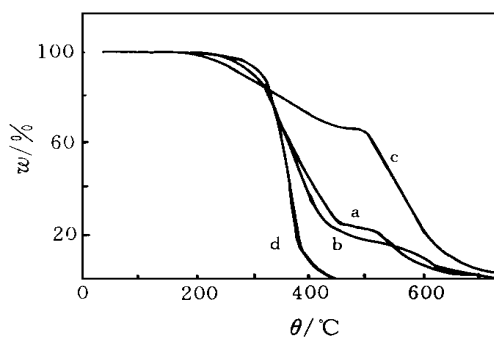


图 2 氮气中 IFR-PP的 TG曲线

Fig. 2 TG curves of IFR-PP in N_2
氮气流速 $45\text{ mL}/\text{min}$

上述 IFR-PP 的热失重行为, 与其实际上在空气中受热燃烧时成炭速度快、成炭效率高和阻燃性能好的结果 (见表 1) 一致。

2.2 IFR-PP 受热燃烧过程中的成炭规律及其对阻燃性能的影响

IFR 含量相同的 IFR-PP 的燃烧残余率及残余物的元素分析结果见表 1。从表 1 数据可以看到: 随 IFR 中 MHEM 含量的增加, IFR-PP 的燃烧残余率 ($R\%$) 及残余物中的碳含量近乎线性增加, 说明 MHEM 在 IFR 中主要起成炭剂的作用。从 P 和 O 含量之和可看到, 燃烧残余物中大部分是磷的含氧化合物。它们主要是 IFR 中 APP 在受热燃烧过程中变化的结果。因此, 在通常情况下, R 应随 IFR 中 APP 含量的增加而增加。但实验结果与此相反, 说明 IFR-PP 的燃烧残余物不仅仅是 MHEM 与 APP 作用的结果, 还有在空气中的氧的参与下 IFR (主要是 APP) 与 PP 作用的贡献。这些结果与它表现出来的热失重行为是一致的。由于这种作用是随 IFR 中 MHEM 含量的增加而增加的, 表明 MHEM 在 IFR 中不仅起到碳源的作用, 同时也在一定程度上也起到碳化促进剂的作用。

表 1 IFR-PP 的燃烧残余率及残余物的元素分析结果

Tab. 1 Residual ratio, elemental content in the residues of IFR-PPs after burning and OI values of the IFR-PPs [$m(\text{IFR})/m(\text{PP})=30/70$]

$\frac{m(\text{MHEM})}{m(\text{APP})}$	$w(\text{MHEM})\%$	OI	$R\%$	$w\%$			
				C	H	N	(P+O)
1:6	4.2	31.0	16.5	8.18	3.03	3.23	86.56
1:5	5.0	33.5	22.1	11.59	3.29	2.93	83.09
1:4	6.0	33.0	26.5	13.84	3.89	2.27	81.68
1:3	7.5	32.0	28.4	16.53	2.85	1.60	79.02
1:2	10.0	31.0	30.5	18.35	3.84	2.91	74.90

如表 1 所示, IFR-PP 的阻燃性能 (OI 值) 并不是随 R 增大而变好, 而主要取决于 IFR 的组成。这是因为阻燃性能除了与 R 和成炭量有关外, 还与其它因素如焦炭层的形态结构等有关。在 IFR 中, MHEM 既是碳源, 也充当发泡剂。燃烧试验表明, IFR 中 MHEM 含量过低, IFR-PP 受热燃烧时成炭速度较慢, 形成的炭层的膨胀性和封闭性都较差, 因而阻燃性能也差些。但 MHEM 含量过高, 虽然成炭速度和成炭量都较大, 但炭层明显膨胀过度, 封闭性也较差, 同样导致 IFR-PP 的阻燃性能降低。因此, MHEM 与 APP 应有一个最佳比例。实验表明, $m(\text{MHEM})/m(\text{APP})$ 为 1/5 时, 对 PP 的阻燃效果最好。按此比例制备的 IFR-PP, 受热燃烧时成炭速度和炭层的膨胀性和封闭性都较好, 因而阻燃效果较好。表 2 是该组成的 IFR 对 PP 的阻燃及有关测试结果, 可见不但其燃烧残余率随 IFR 的添加量的增加而增加, 阻燃性能也随 R 的增加而提高。虽然 IFR 的添加量增加, 但由于 IFR 的组成相同, 对 IFR-PP 受热燃烧时形成的焦炭层的形态结构的影响较小, 因此其阻燃性能随 R 的增加而提高, 符合通常的阻燃规律。

表 2 IFR[m(M HEM) /m(APP)= 1/5]含量对 IFR-PP的燃烧
残余率、残余物的元素含量及氧指数的影响

Tab. 2 Effect of IFR[m(M HEM) /m(APP)= 1/5] content on the residual ratio, elemental content in the residues of IFR-PPs after burning and *OI* values of the IFR-PPs

<i>w</i> (IFR) %	<i>OI</i>	<i>R</i> %	<i>w</i> %			
			C	H	N	(P O)
20	29.0	16.4	4.04	2.26	2.61	91.09
30	33.5	22.1	11.59	3.29	2.93	83.09
40	36.0	27.8	15.31	3.87	3.42	77.40

参 考 文 献

- 1 张培成,孙剑飞,李颖,等. 新型氮系阻燃剂——三嗪衍生物的合成. 精细石油化工, 1994(5): 37
- 2 张培成,张俊甫. N-P系阻燃剂. 精细石油化工, 1994(4): 71
- 3 Cipolli R, Nucida G, Masarati E, et al. Preparation of diamino-s-triazinones as polymer flame retardants. EP 475 364, 1992
- 4 Cipolli R, Oriani R, Masarati E, et al. Ammonium polyphosphate microencapsulated with amino-plast resin. EP 542 373, 1993
- 5 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学与应用. 北京: 国防工业出版社, 1988. 74

Carbonization and Flame Retardation of A Flame Retardant Containing Monohydroxyethyl Melamine

Liao Kairong* Liu Jun Lu Zejian Lu Yongsong

Abstract Thermogravimetric analysis was used to study the carbonization and flame retardation of an intumescent flame retardant (IFR) containing monohydroxyethyl melamine. Results showed that the IFR and the oxygen in air took part in the decomposition reaction of polypropylene and promoted it to form more thermostable carbon-rich materials, leading to the increase of thermogravimetric residual ratio. However, burning tests showed that higher residual ratio and char yield did not mean better flame retardation for the IFR-PPs with the same IFR content but different IFR composition. The flame retardation of the IFR-PPs depended mainly on the composition of the IFR. It was found that the optimum composition of the IFR for flame retardation of PP was 1: 5 by mass for monohydroxyethyl melamine and ammonium polyphosphate.

Keywords intumescent flame retardant, monohydroxyethyl melamine, ammonium polyphosphate, polypropylene, flame retardation

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China