

六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈的制备及其在膨胀阻燃聚丙烯中的应用

李雄杰, 何英杰, 邹国享, 屈鑫, 杨荣, 李锦春*

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛及 γ -氨丙基硅烷三醇(KH553)为反应原料, 合成了具有席夫碱结构的有机硅型成炭剂六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)。以HKHPCP与聚磷酸铵(APP)的复配物为抗熔滴剂, 以N-烷氧基受阻胺(NOR116)为阻燃协效剂, 通过熔融共混技术制备了膨胀阻燃聚丙烯(PP)基复合材料(APP-HKHPCP-NOR116/PP)。利用FTIR、核磁共振(1 H和 31 P NMR)对HKHPCP的化学结构进行了表征。采用热失重、极限氧指数、垂直燃烧、锥形量热、拉曼光谱和SEM研究了阻燃体系的热降解行为、阻燃性能及炭层的石墨化程度和致密性。HKHPCP的热失重结果表明, 其在氧气氛围下的初始分解温度为300.2°C, 1000°C时残余率为34.8%。当添加量为30wt%的阻燃剂时, APP-HKHPCP-NOR116/PP复合材料的极限氧指数(LOI)达到43%, 且能通过UL-94 V-0级, 其热释放速率(HRR)、总热释放速率(THR)及烟释放速率(SPR)、总烟释放量(TSP)相比于纯PP分别降低了75.0%、50.5%和88.0%、80.8%, 表现出显著的隔热、抑烟性能。APP-HKHPCP-NOR116/PP复合材料燃烧后形成了高石墨化、致密的炭层。

关键词: 聚丙烯; 受阻胺; 有机硅; 席夫碱; 熔滴; 膨胀阻燃体系

中图分类号: TB332; TQ323.8 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2017)06-1221-09

Synthesis of hexakis (γ -aminopropylsilanetriol) cyclotriphosphazene and application in intumescent flame retardant polypropylene

LI Xiongjie, HE Yingjie, ZOU Guoxiang, QU Xin, YANG Rong, LI Jinchun*

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000, Jiangsu, China)

Abstract: A novel charring agent named as hexakis (γ -aminopropylsilanetriol) cyclotriphosphazene (HKHPCP) was synthesized by using hexachlorocyclotriphosphazene (HCCP), p-hydroxy benzaldehyde and γ -aminopropylsilanetriol (KH553). The intumescent flame retardant polypropylene (PP) matrix composites (APP-HKHPCP-NOR116/PP) was prepared using HKHPCP and ammonium polyphosphate (APP) as the anti-dripping agent and N-alkoxy hindered amine (NOR116) as the synergistic agent by the melt-compounding method. The chemical structures of intermediate and HKHPCP were characterized by FTIR, 1 H nuclear magnetic resonance (1 H NMR) and 31 P NMR. The effects of the flame retardant APP-HKHPCP-NOR116/PP on the thermal degradation, flame retardancy and char layer structure were investigated by thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI), vertical burning test (UL-94), cone calorimetric test, SEM and laser Raman spectroscopy, respectively. The TGA results show that the temperature of 5% mass loss of HKHPCP in oxygen is 300.2°C, and the residues at 1000°C of HKHPCP in oxygen is 34.8%. The results show that the LOI value of APP-HKHPCP-NOR116/PP is 43%, while the intumescent flame retardant loading is 30wt%. The APP-HKHPCP-NOR116/PP could reach a V-0 rating in the UL-94 tests. The cone calorimetry results indicate that heat release rate (HRR), total heat release

收稿日期: 2016-07-12; 录用日期: 2016-09-08; 网络出版时间: 2016-09-19 16:21

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160919.1621.006.html

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51473024)

通讯作者: 李锦春, 硕士, 教授, 研究方向为聚合物基复合材料阻燃与改性 E-mail: lijinchun88@163.com

引用格式: 李雄杰, 何英杰, 邹国享, 等. 六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈的制备及其在膨胀阻燃聚丙烯中的应用[J]. 复合材料学报, 2017, 34(6): 1221-1229.

LI Xiongjie, HE Yingjie, ZOU Guoxiang, et al. Synthesis of hexakis (γ -aminopropylsilanetriol) cyclotriphosphazene and application in intumescent flame retardant polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(6): 1221-1229 (in Chinese).

(THR), smoke produce rate (SPR) and total smoke production (TSP) are reduced by 75.0%, 50.5%, 88.0% and 80.8%, respectively. In addition, the APP-HKHPCP-NOR116/PP can form a compact and more graphitic carbon char layer during combustion.

Keywords: polypropylene; hindered amine; silicone; Schiff base; molten drops; intumescence flame retardant

传统聚烯烃的膨胀阻燃体系存在着热稳定性差、阻燃效率较低以及易迁移等缺陷^[1-2]，尤其以聚磷酸铵(APP)/季戊四醇(PER)/三聚氰胺(MEL)为代表的阻燃体系中的碳源炭化效果差，燃烧过程中成炭速度慢、炭层强度及致密性较差、与基材相容性差，且易迁移^[3-4]，从而制约了传统的膨胀阻燃体系的进一步推广应用。

磷腈类化合物具有稳定的P—N共轭骨架结构，具有良好的成炭性和较高的热稳定性^[5]，另外，以六氯环三磷腈为代表的反应型阻燃剂单体上具有高活性的P—Cl键，通过亲核取代的方式易衍生得到所需的功能化产物^[6]。N-烷氧基受阻胺(NOR116)作为聚烯烃(PP)膨胀阻燃体系的高效复配剂，仅添加质量分数为0.5wt%的NOR116时，LOI从31%上升至35%^[7]，但NOR116在发挥高效阻燃功效的同时，也促进了PP分子链的 β 断裂^[8]，从而加重了熔滴的产生，导致PP无法通过UL-94 V-0级。硅烷类偶联剂不仅能增加填料与聚合物基体间的相容性，而且能促进阻燃材料燃烧时形成坚固密实的炭层^[9-10]，此外，有机硅能迁移至炭层表面，在其表面富集Si—C和Si—O键的无机阻隔层^[11]，能有效地抑制熔滴的产生，稳定炭层。

基于传统的膨胀型阻燃体系的不足，本文以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛以及 γ -氨丙基硅烷三醇(KH553)为原料，通过分子设计合成了六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)，将其与APP复配形成抗滴落剂，以NOR116为阻燃协效剂，制备了一种低烟、无卤、环保及高阻燃效率的APP-HKHPCP-NOR116/PP复合材料，并研究了该复合阻燃体系的热降解行为及阻燃性能。

1 实验材料及方法

1.1 主要原料

聚丙烯(PP):T30S，粒料，中国陕西延长石油(集团)有限责任公司；聚磷酸铵(APP):工业级，江门市高端化工科技有限公司；六氯环三磷腈(HC-CP):淄博蓝印化工有限公司，纯度93.81%，熔点112℃，使用前用正庚烷重结晶以及减压升华的方式进行精制；对羟基苯甲醛:化学纯；无水碳酸钾、

乙酸乙酯、四氢呋喃、丙酮均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司； γ -氨丙基硅烷三醇(KH553):分析纯，杭州杰西卡化工有限公司；N-烷氧基受阻胺(NOR116):分析纯，瑞士汽巴(巴斯夫)精化有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 中间体六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)的制备

在带有磁力搅拌、温度计、冷凝装置的500 mL四口烧瓶中依次加入17.7 g对羟基苯甲醛、33 g无水碳酸钾以及250 mL四氢呋喃，在30℃下搅拌1.5 h，之后称取6.95 g六氯环三磷腈，并用50 mL四氢呋喃溶解，在30℃下滴加到上述反应体系中，滴加时间为1 h；恒温反应1 h后，将反应体系的温度升至65℃，并在该温度下冷凝回流24 h后，用旋转蒸发仪将反应液浓缩，将浓缩液缓慢倒入大量去离子水中并用玻璃棒快速搅拌，搅拌过程中析出大量的淡黄色的固状物，抽滤，再次用去离子水洗涤数次；烘干，将粗产物倒入过量的无水乙醇中洗涤，以除去未完全反应的对羟基苯甲醛，再将产物用乙酸乙酯重结晶数次，放入50℃的真空干燥箱中干燥8小时，得到精制的淡黄色中间体六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)。

1.2.2 六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)的制备

在250 mL四口烧瓶中依次加入6 g六(4-醛基苯氧基)环三磷腈和80 mL丙酮，在50℃下搅拌溶解，待HAPCP溶解后，量取12.05 mL的KH553和30 mL丙酮，混匀后装入恒压漏斗中缓慢滴加30 min，滴加完毕后恒温反应7 h，然后用旋转蒸发仪对反应液浓缩，将浓缩后的反应液缓慢倒入过量的去离子水中，边倒边快速搅拌，并伴随着大量淡黄色固状物产生，搅拌半小时后抽滤，用去离子水洗涤多遍，直至滤液变澄清，然后用乙酸乙酯重结晶数遍，将产物在50℃的真空干燥箱中烘干至恒重。HKHPCP合成路线如图1所示。

1.2.3 APP-HKHPCP-NOR116/PP的制备

将PP、APP、HKHPCP、NOR116按表1配方比例混合，在密炼机(US-70C型，常州苏研科技有

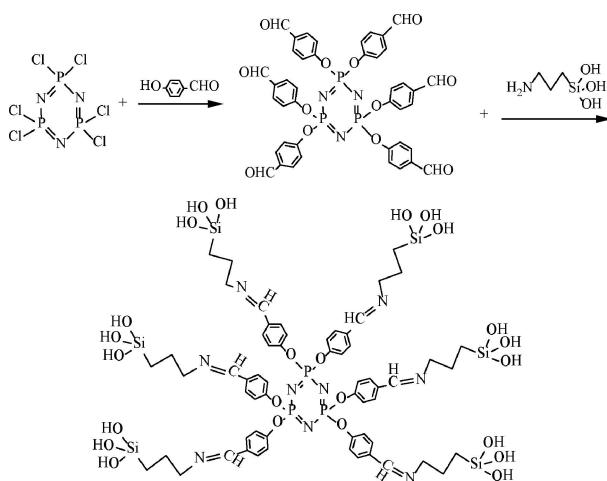


图 1 六(γ-氨基丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)的合成

Fig. 1 Synthesis of hexakis(γ-aminopropylsilanetriol) cyclotriphosphazene (HKHPCP)

限公司)中密炼 5 min, 温度 190℃, 转速 70 r/min。将密炼产物置于 190℃ 平板硫化机(XLB 型, 常州市第一橡塑设备厂)中压制成型, 待测试用。

1.3 性能测试

采用 Avatar 370 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet Corporation), 扫描范围为 500~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 16, 光谱分辨率为 2 cm⁻¹; 采用 AVANCE III 400 MHz 型核磁共振仪(瑞士 BRUKER 公司)测试产物的¹H 和³¹P 核磁谱图。极限氧指数(LOI)测试: 采用南京江宁分析仪器厂的 HC-2 型氧指数测定仪测定 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的极限氧指数, 试样尺寸^[12]: 130 mm × 6.5 mm × 3 mm; 垂直燃烧(UL-94)测试: 采用南京江宁分析仪器厂的 CZF-3 型水平垂直燃烧测定仪测定 PP 及 APP-HKHPCP-

NOR116/PP 的垂直燃烧, 试样尺寸^[13]: 130 mm × 13 mm × 3 mm。热失重分析: 采用美国 TA 公司的 SDT-Q600 型热重分析仪测试样品的热稳定性, 温度范围 30~700℃, 升温速率为 10℃/min, 氧气气氛。锥形量热分析: 采用英国 FTT 型锥形量热仪测定 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的燃烧性能, 试样尺寸: 100 mm × 100 mm × 3 mm, 热流辐射强度 35 kW/m²; 拉曼光谱分析: 采用美国赛默飞世尔公司 DXR 型拉曼光谱仪对 APP-HKHPCP-NOR116/PP 锥形量热后的残炭石墨化程度进行分析; 扫描电镜分析(SEM): 采用日本电子株式会社 JSM-6360 型 SEM 对锥形量热后残炭表面进行研究。

2 结果与讨论

2.1 中间体及目标产物的结构表征

图 2 为中间体六(4-醛基苯氧基)环三磷腈(HAPCP)和目标产物六(γ-氨基丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)的红外光谱图。在 HAPCP 谱图中 961 cm⁻¹ 处出现了 P—O—C 的特征吸收峰, 表明六氯环三磷腈上的 P—Cl 键与对羟基苯甲醛上的酚羟基发生了亲核取代反应, 并形成了 P—O—C 键, 与文献的报道一致^[14]。另外, 595、1 500 cm⁻¹ 处归属于苯环骨架的变形振动峰, 3 060 cm⁻¹ 波数处归属于苯环骨架上 C—H 的伸缩振动峰, 1 706 cm⁻¹ 处归属于醛基的 C=O 键伸缩振动吸收峰, 2 823、2 730 cm⁻¹ 处归属于醛基的 C—H 键的特征吸收峰, 以上表明成功制备了中间体 HAPCP。

目标产物 HKHPCP 在 1705 cm⁻¹ 处的醛基的 C=O 键伸缩振动吸收峰完全消失, 同时在 1 647 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 且该峰归属于席夫

表 1 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的极限氧指数和垂直燃烧测试数据

Table 1 LOI and UL-94 test data of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP

| Sample | Mass fraction/% | | | | LOI/% | UL-94 (3.0 mm) |
|--------|-----------------|-------|--------|--------|-------|-------------------|
| | PP | APP | HKHPCP | NOR116 | | |
| PP-1 | 100.0 | — | — | — | 18.0 | N. R. |
| PP-2 | 99.5 | — | — | 0.5 | 19.5 | N. R. |
| PP-3 | 70.0 | 29.50 | — | 0.5 | 22.0 | N. R. |
| PP-4 | 70.0 | — | 29.50 | 0.5 | 23.0 | N. R. |
| PP-5 | 70.0 | 22.50 | 7.50 | — | 29.0 | V-0 |
| PP-6 | 70.0 | 9.83 | 19.67 | 0.5 | 33.0 | V-0 |
| PP-7 | 70.0 | 14.75 | 14.75 | 0.5 | 38.0 | V-0 |
| PP-8 | 70.0 | 19.67 | 9.83 | 0.5 | 41.5 | V-0 |
| PP-9 | 70.0 | 22.12 | 7.38 | 0.5 | 43.0 | V-0 |
| PP-10 | 70.0 | 23.60 | 5.90 | 0.5 | 40.0 | V-0 |

Notes: APP—Ammonium polyphosphate; HKHPCP—Hexakis(γ-aminopropylsilanetriol) cyclotriphosphazene; NOR116—N-alkoxy hindered amine; N. R.—No rank.

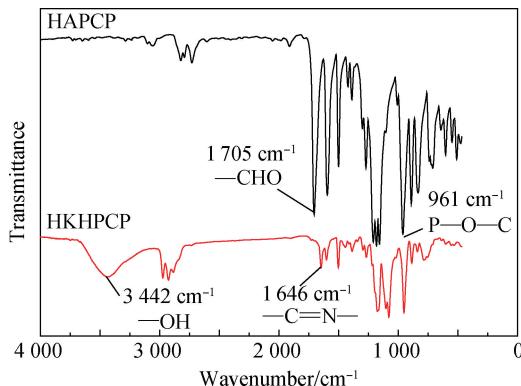


图 2 HAPCP 和 HKHPCP 的红外光谱图
Fig. 2 FTIR spectra of HAPCP and HKHPCP

碱 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰, 表明醛基与 KH553 上胺基发生了反应, 生成了席夫碱。此外, 3442 cm^{-1} 处归属于 KH553 结构上羟基的峰, 以上综合表明, 本实验成功制备了目标产物 HKHPCP。

图 3 为中间体 HAPCP 和目标产物 HKHPCP 的核磁谱图。中间体 HAPCP 的 ^1H NMR 谱图中有三种 H 原子, $\delta=9.94$ 处的峰为醛基—CHO 的质子峰, $\delta=7.75$ 、 $\delta=7.16$ 处的两个双峰分别为苯环上的两个不同质子峰, 三种质子的峰面积与质子数之比基本一致(约为 1:2:2); 另外, 中间体的 ^{31}P NMR 谱图中, 只有在 $\delta=6.88$ 出现单峰, 说明产物中磷原子处于相同的化学环境中, 符合 HAPCP 分子结构特征, 与文献[14]的结果一致。

目标产物 HKHPCP 的 ^1H NMR 谱图中位于 $\delta=7.01$ 、 $\delta=7.57$ 处的双峰分别为苯环上两个不同位置的质子峰, $\delta=8.19$ 处的峰为席夫碱结构中碳氮双键叔碳上质子峰, $\delta=0.70$ 、 $\delta=1.23$ 、 $\delta=1.84$ 处的双峰为碳链上的质子峰, $\delta=3.76$ 及 $\delta=3.84$ 处峰为硅原子相连的羟基质子峰, 五种质子的峰面积与质子数之比基本一致(约为 1:2:2:2:3)。此外, 目标产物的 ^{31}P NMR 谱图中仅在 $\delta=7.00$ 处出现单峰, 基本符合 HKHPCP 分子结构特征。

2.2 HKHPCP 热稳定性

图 4 为六(γ-氨基丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)在 O_2 气氛下的热失重曲线。HKHPCP 的初始分解温度为 300.2°C , 因此, 完全符合在 PP 中应用时的加工温度。DTG 曲线上主要存在着三种分解行为, 第一个最大分解速率峰, 即在 378.6°C 附近所对应的分解行为可能是有机硅成炭剂 HKHPCP 中的 P—O—C、P—N 键断裂, 分解生成磷酸、偏磷酸和不燃性气体产生的过程,

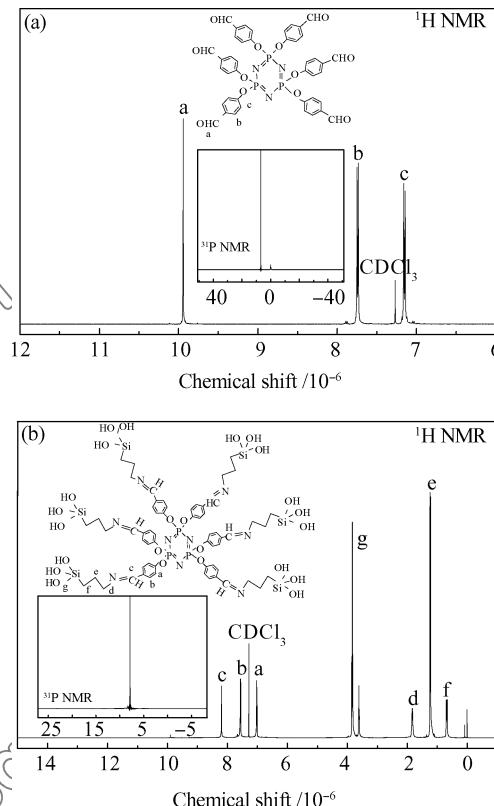


图 3 HAPCP(a) 和 HKHPCP(b) 的核磁谱图
Fig. 3 ^1H NMR and ^{31}P NMR spectra of HAPCP (a) and HKHPCP (b)

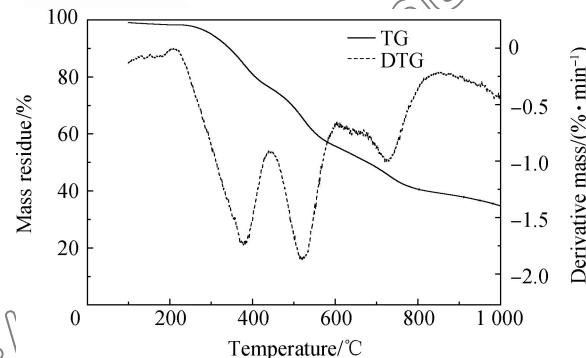


图 4 HKHPCP 在 O_2 气氛下的热失重曲线

Fig. 4 TGA curves of HKHPCP in O_2

其最大分解速率为 $1.9\text{ wt\%}/\text{min}$; 第二个最大分解速率峰, 即在 519.7°C 附近所对应的分解行为可能是有机硅成炭剂 HKHPCP 在磷酸及偏磷酸的作用下发生脱水成炭的过程, 其最大分解速率为 $2.0\text{ wt\%}/\text{min}$; 在第三个最大分解速率峰值的后期, 即在 728.0°C 向高温区偏移过程中, HKHPCP 所形成炭层在氧气氛围下发生分解, 产生微小的失重行为, 甚至当体系温度升至 1000°C 时, 仍有约 34.8% 的残余。以上结果表明, 有机硅成炭剂 HKHPCP 不

仅具有较高的热稳定性, 而且具有良好的成炭性, 且能形成耐高温的炭层。

2.3 APP-HKHPCP-NOR116/PP 阻燃性能及热稳定性

2.3.1 阻燃性能

表 1 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的极限氧指数和垂直燃烧测试值。可知, PP-2 的极限氧指数为 19.5%, 这表明 N-烷氧基受阻胺(NOR116)对 PP 具有一定的阻燃作用, 这可能由于 NOR116 在受热分解过程中产生了具有捕捉活性自由基的氮氧自由基和烷基自由基^[15], 有效延缓了链式反应的发生。另外, 聚磷酸铵(APP)或六(γ -氨基丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP)单独作用时, 即 PP-3 和 PP-4 的极限氧指数并未显著提升, 且无法通过 UL-94 V-0 级, 可能由于阻燃体系的酸源、碳源及气源不匹配所致。基于此, 将 APP 与 HKHPCP 以一定梯度配比进行复配, 发现 APP 与 HKHPCP 以质量比为 3:1 复配时, PP-5 的极限氧指数上升至 29.0%, 且能通过 UL-94 V-0 级。此外, 在 PP-5 的组分中仅添加 0.5wt% 的 NOR116, PP-9 的极限氧指数上升至 43.0%。一方面, 合适的 APP/HKHPCP 配比使成炭及气体释放更加匹配, APP 受热分解不仅能产生足够的酸源, 使 HKHPCP 脱水及成炭更为彻底, 同时也能产生充足的不燃性气体, 增加炭化层内部的疏松多孔结构, 形成了具有隔热隔氧的阻隔层, 另一方面, NOR116 在受热分解过程中易产生氨基自由基、烷氧自由基^[16], 从而产生熔滴现象, 而本实验中有机硅成炭剂 HKHPCP 受热分解产生的 Si—C 和 Si—O 键易迁移至炭层表面, 在其表面形成的无机阻隔层, 有效抑制熔滴的产生, 进一步强化了炭层的稳定性。

2.3.2 热稳定性

图 5 和表 2 分别为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 在 O₂ 氛围中 TG、DTG 曲线及 TGA 结果。可知, PP-9 相对于 PP-5, 其初始分解温度向高温区偏移了 12°C。这表明, PP-5 在燃烧的初期, N-烷氧基受阻胺(NOR116)受热分解形成氮氧自由基和烷基自由基, 能在燃烧初期有效捕捉活性自由基、延缓链式反应的进行。在 230~300°C 温度区间内 PP-5 的最大分解速率峰值大于 PP-9, 分别为 4.5%/min 和 5.7%/min, 可能是 NOR116 受热分解所产生的氮氧自由基在燃烧的凝聚相捕获活性

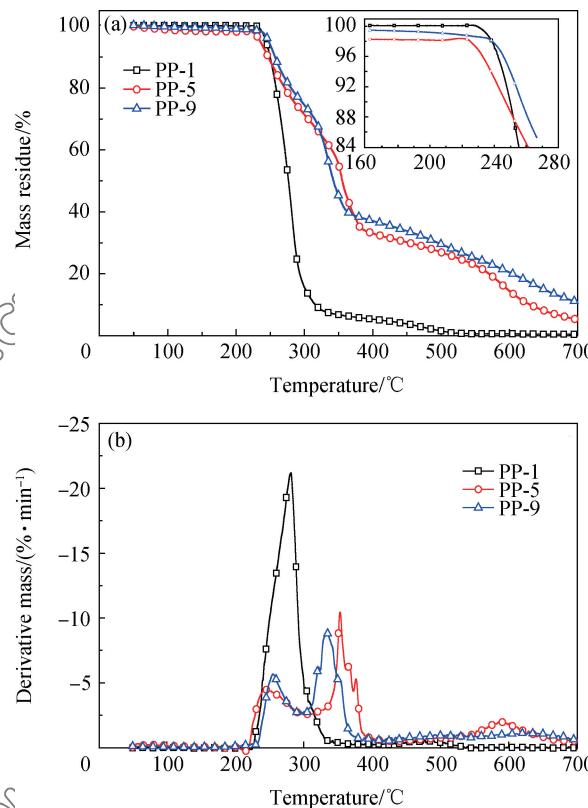


图 5 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 在 O₂ 氛围下的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 5 TG (a) and DTG (b) curves of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP in O₂

表 2 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的热失重数据

Table 2 TGA data of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP

| Sample | T _{5%} / °C | T _{max} / °C | | | Residue at 700°C / % |
|--------|----------------------|-----------------------|---------|---------|----------------------|
| | | Stage 1 | Stage 2 | Stage 3 | |
| PP-1 | 243.8 | 281.5 | — | — | — |
| PP-5 | 235.4 | 245.8 | 353.3 | 589.5 | 4.7 |
| PP-9 | 247.9 | 255.4 | 333.6 | — | 10.8 |

Notes: T_{5%}—Initial thermal degradation temperatures; T_{max}—Temperatures of maximum thermal degradation rate in the whole process; Stage 1, Stage 2 and Stage 3—Maximum thermal degradation rate in the first, second and third stage, respectively.

自由基, 并促进了有机硅成炭剂在 APP 的作用下快速成炭, 形成稳定致密的炭层。在 300~400°C 温度区间内 PP-5 的降解速率大于 PP-9, 可能是在 300~400°C 温度区间内 PP-9 中的有机硅型膨胀阻燃体系的酯化交联成炭过程中的不燃性气体释放速率变缓, 气体释放与有机硅型膨胀阻燃体系的酯化交联成炭速率更加匹配, 避免了由于气体产生过快而导致炭层被气流冲破, 有利于形成致密的炭层。在 600°C 附近, PP-5 产生了微弱的分解, 这可能主要是炭层的分解产生的, 而 PP-9 未出现明显的失

重行为, 且从各个组分在 700℃ 时的残炭量可以看出, PP-9 的残炭量比 PP-5 增加了 129.8%。以上表明, NOR116 与有机硅型膨胀阻燃体系在调控成炭和稳定炭层方面具有良好的协同效果。

2.3.3 燃烧性能

图 6 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 燃烧过程中的热释放速率及总热释放量的变化曲线, 表 3 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的锥形量热结果。可知, 相比于 PP-1, PP-5 的热释放速率峰值、总热释放量分别降低了 66.0% 和 35.9%, 这是由于有机硅成炭剂在酸源的催化下脱水成炭, 形成了具有隔热隔氧的炭层, 有效抑制了燃烧面的界面更新^[17], 同时也阻隔了外界氧气的进入, 阻止火焰进一步蔓延, 表明有机硅成炭剂显著提高了 PP 的阻燃性能。另外, PP-9 的热释放速率峰值、总热释放量相对于 PP-1, 分别降低了 75.0% 和 50.5%, 达到最大释热速率峰值时间比 PP-5 延后了 15 s, 可能是 N-烷氧基受阻胺(NOR116)受热分解时产生了氮氧自由基, 有效捕捉 PP 燃烧过程中的活性自由基, 延缓了 PP 的降解, 使后期阻燃剂

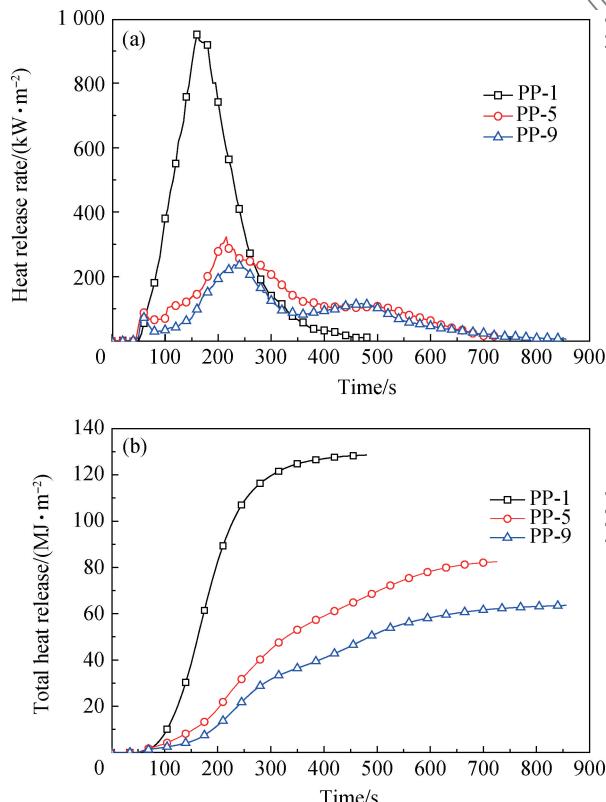


图 6 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 热释放速率(a)和总热释放量(b)曲线

Fig. 6 Heat release rate(a) and total heat release curves(b) of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP

的酯化交联成炭及气体释放更加匹配, 且残炭量为 PP-5 的 2 倍左右。以上表明, NOR116 促进了凝聚相的成炭、改善了炭层的质量, 从而进一步降低了 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的热释放速率峰值及总热释放量。

图 7 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 燃烧过程中烟释放速率及总烟释放量的变化曲线, 表 3 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的锥形量热结果。可知, 相对于 PP-1, PP-5 的烟释放速率及总烟释放量分别降低了 72.0% 和 49.6%, 表明有机硅成炭剂在酸源的作用下脱水成炭, 在 PP 的燃烧面形成具有阻隔效果的炭层, 有效抑制了 APP-HKHPCP-NOR116/PP 在燃烧过程中烟释放速率及释放量。PP-9 相对于 PP-1, 其烟释放速率及总烟释放量进一步降低, 分别为 88.0% 和 80.8%, 一方面, 可能是 N-烷氧基受阻胺(NOR116)受热分解产生氮氧自由基捕获 PP 在燃烧过程中产生的大量活性自由基的同时, 也形成大量的醇类和酮类物质^[18], 降低了烟的释放; 另一方面, 可能是 NOR116 与凝聚相的有机硅成炭剂产生了良好的协

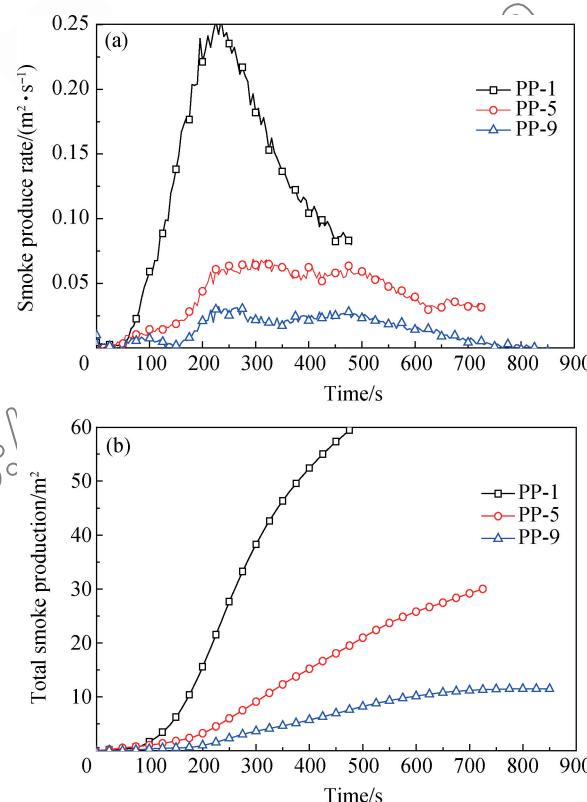


图 7 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 烟释放速率(a)和总烟释放量(b)曲线

Fig. 7 Smoke produce rate(a) and total smoke production(b) curves of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP

同作用, 促进了凝聚相形成更加坚实、热稳定更高的炭层, 有效束缚了炭层表面未完全燃烧的炭颗粒, 亦能减少烟的释放量。

图 8 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的质量损失速率曲线, 表 3 为 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的锥形量热结果。可知, PP-1、PP-5 及 PP-9 燃烧到 690 s 时的残炭量依次为 0%、19.3% 和 38.4%, 这与 TGA 结果的变化趋势具有一致性。相对于 PP-1, PP-5 的残炭率明显增加, APP-HKHPCP-NOR116/PP 在燃烧时形成具有隔热隔氧的炭层, 表明有机硅型成炭剂具有良好的成炭性。此外, PP-9 相对于 PP-5, 残炭率显著增加, 可能是 N-烷氧基受阻胺 (NOR116) 在高温下分解产生氮氧自由基, 捕获 PP 燃烧过程中的活性自由基, 并与凝聚相中的有机硅成炭剂产生协同作用, 促进成炭, 并有效抑制了残炭在高温下的氧化分解。残炭率的增加, 一方面坚固的炭层抑制了炭层以下聚合物的氧化分解所产生的热量, 另一方面, 稳定的炭层也阻隔了外部热源的反馈, 这一结果与图 6 的分析一致。另外, 燃烧时烟的释放量也是造成失重的主导因素之一, 烟的主要成分为未完全燃烧的固态颗粒, 残炭越多, 扩散到空气中的固态颗粒越少, 烟的释放量就越少, 这与图 7 的结果一致。

以上结果表明, APP-HKHPCP-NOR116/PP 复合

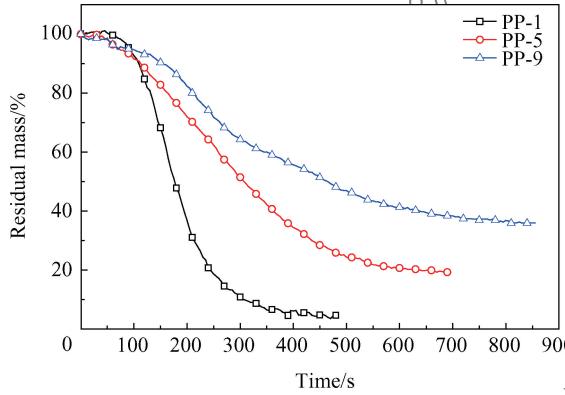


图 8 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的失重速率曲线

Fig. 8 Mass loss rate curves of PP and APP-HKHPCP-NOR116/PP

表 3 PP 及 APP-HKHPCP-NOR116/PP 锥形量热测试结果

Table 3 Cone calorimetry results for PP and

APP-HKHPCP-NOR116/PP

| No. | PHRR/ (kW·m ⁻²) | THR/ (MJ·m ⁻²) | PSPR/ (m ² ·s ⁻¹) | TSP/ m ² | Residue at 690 s/% |
|------|--------------------------------|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
| PP-1 | 950.4 | 128.6 | 0.25 | 59.5 | 0 |
| PP-5 | 323.0 | 82.4 | 0.07 | 30.0 | 19.3 |
| PP-9 | 237.3 | 63.6 | 0.03 | 11.4 | 38.4 |

材料在燃烧时具有良好的协同阻燃作用。

2.4 APP-HKHPCP-NOR116/PP 的炭层结构

2.4.1 炭层石墨化

炭层石墨化程度越高, 其炭层强度越高。拉曼光谱能灵敏反映出碳晶体结构的变化^[19]。图 9 及表 4 分别为 APP-HKHPCP-NOR116/PP 复合材料锥形量热测试后残炭的拉曼谱图及石墨化程度的分析结果。在残炭的拉曼谱图中, 1350 cm⁻¹ 处对应着无定形碳 sp³ 振动的 D 峰, 1580 cm⁻¹ 处对应着完整石墨化结构的 sp² 振动的 G 峰, 通常用它们峰面积的比值来表征炭层的石墨化程度^[20]。通过对拉曼谱图进行高斯分峰及峰面积的计算, 发现 PP-9 炭层的石墨化程度最高, 表明 APP-HKHPCP-NOR116/PP 复合材料形成了更多聚芳香族型石墨

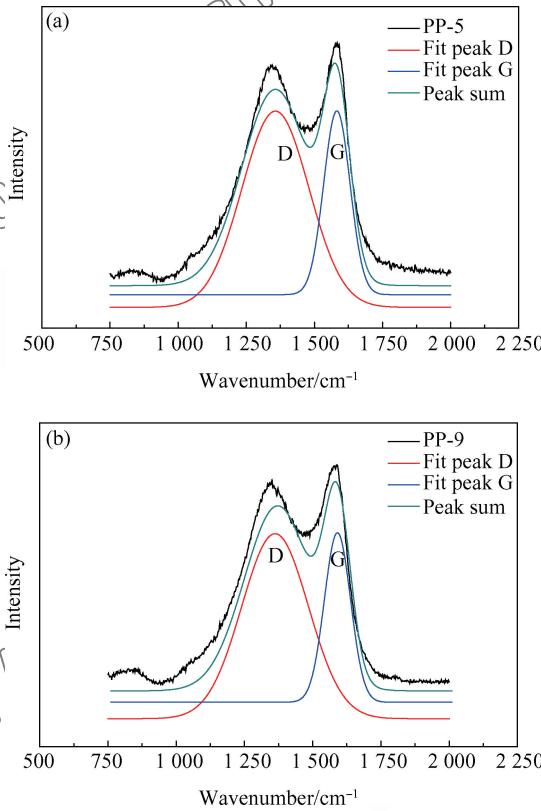


图 9 PP-5(a) 和 PP-9(b) 残炭的拉曼光谱曲线

Fig. 9 Raman spectra of char residues for PP-5(a) and PP-9(b)

表 4 APP-HKHPCP-NOR116/PP 残炭的拉曼光谱分析结果

Table 4 Laser Raman spectroscopy analysis results of char layers for APP-HKHPCP-NOR116/PP

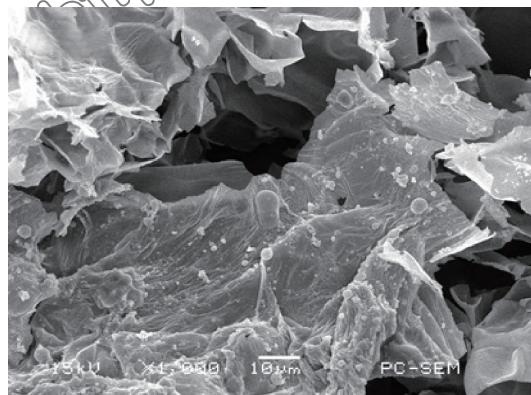
| Sample | A _D | A _G | R |
|--------|----------------|----------------|------|
| PP-5 | 78 215 | 36 405 | 2.15 |
| PP-9 | 64 625 | 33 716 | 1.92 |

Notes: A_D, A_G—Area of D or G band; R = A_D/A_G

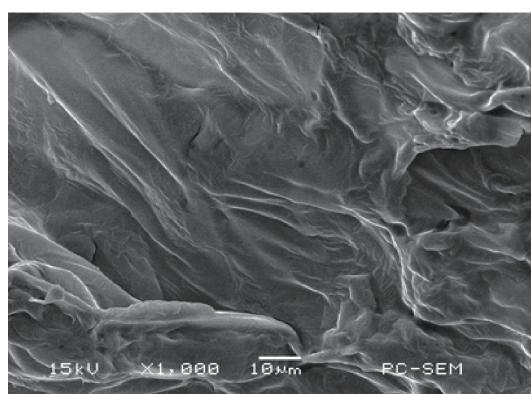
化碳,提高了炭层强度,坚固的炭层能有效提高其对热和氧的阻隔性能。

2.4.2 微观形貌

炭层表面的致密性及完整程度直接影响着阻燃材料的阻燃性能,炭层表面越致密,抵御外界热和氧的能力越强。图10为APP-HKHPCP-NOR116/PP锥形量热测试后残炭表面的SEM图像。可知,PP-5炭层表面由具有不连续的“囊泡”构成,燃烧过程中难以有效阻隔热量和气体的传递,因而阻燃性能不佳;PP-9炭层表面的致密性及完整程度明显优于PP-5,一方面,这样的结构能有效阻隔外界热量的反馈以及氧气的进入,另一方面,APP-HKHPCP-NOR116/PP残炭的拉曼光谱的分析也证实了PP-9炭层石墨化程度最高,强化了PP-5的炭层强度,所产生的气体不易将其冲破。其原因在于,N-烷氧基受阻胺(NOR116)在高温下分解形成氮氧自由基,通过捕获PP燃烧过程中所产生的活性自由基,使后续的有机硅成炭剂在APP的作用下脱水成炭及气体释放更加匹配,以形成更



(a) PP-5



(b) PP-9

图10 APP-HKHPCP-NOR116/PP 锥形量热测试后残炭的SEM图像

Fig. 10 SEM images of APP-HKHPCP-NOR116/PP char layers after cone calorimetry

加致密的炭层。

3 结论

(1) 成功制备了一种抗熔滴、具有席夫碱结构的有机硅型成炭剂六(γ -氨丙基硅烷三醇)环三磷腈(HKHPCP),通过FTIR、NMR表征了HKHPCP的化学结构。TGA结果表明, HKHPCP在氧气氛围下的初始分解温度为300.2°C, 1 000°C时的残重率为34.8%, 表明HKHPCP具有良好的热稳定性和成炭性。

(2) 聚磷酸铵(APP)与HKHPCP以质量比3:1复配形成抗滴落剂,以N-烷氧基受阻胺(NOR116)为阻燃协效剂,制备了阻燃效果优异的APP-HKHPCP-NOR116/PP复合材料。0.5 wt%的NOR116与29.5 wt%的阻燃剂(APP:HKHPCP质量比为3:1)复配,即可使APP-HKHPCP-NOR116/PP的极限氧指数达到43%,并通过UL-94 V-0级。NOR116的加入,不仅将PP的初始分解温度提高12°C,并将APP-HKHPCP-NOR116/PP的第一个最大分解速率峰向高温区偏移10°C,第二个最大分解速率峰向低温区偏移20°C,使APP-HKHPCP-NOR116/PP在后续的酯化交联成炭及气体释放更加匹配。APP-HKHPCP-NOR116/PP的热释放速率、烟释放速率均显著降低。这表明,APP与HKHPCP复配所形成的抗滴落体系,有效抑制了阻燃协效剂NOR116所带来的熔滴缺陷,减少了燃烧过程中的热量反馈、抑制了烟雾的产生,提高了炭层的稳定性。

参考文献:

- [1] ZHOU J D, LIU S M, SHENG Q. Synthesis and application in polypropylene of a novel of phosphorus containing intumescence flame retardant [J]. Molecules, 2010, 15 (11): 7593-7602.
- [2] 刘玉桂,任元林. 阻燃协效剂与膨胀型阻燃剂在木粉/聚丙烯复合材料中的阻燃协效性[J]. 复合材料学报, 2012, 29 (2): 53-58.
- [3] LIU Yugui, REN Yuanlin. Flame retardant synergistic effect of the fire retarded synergistic agent and the intumescence fire retardant in wood flour/polypropylene composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29 (2): 53-58 (in Chinese).
- [4] 吴娜,杨荣杰,郝建薇. 金属氧化物对聚丙烯膨胀阻燃体系阻燃性能的影响[J]. 高分子学报, 2009(12): 1205-1210.
- [5] WU Na, YANG Rongjie, HAO Jianwei. Synergistic effect of metal oxides on intumescence flame-retardant PP systems [J].

- Acta Polymerica Sinica, 2009(12): 1205-1210 (in Chinese).
- [4] BOURBIGOT S, DUQUESNE S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(22): 2283-2300.
- [5] HOANG D Q, KIM J, JANG B N. Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93 (11): 2042-2047.
- [6] 高岩立, 冀克俭, 刘元俊. 环三磷腈衍生物的合成及其阻燃环氧树脂应用研究[J]. 化工新型材料, 2015(10): 226-228. GAO Yanli, JI Kejian, LIU Yuanjun. Study on preparation of cyclotriphosphazene derivatives application as flame retardant in EP[J]. New Chemical Materials, 2015(10): 226-228 (in Chinese).
- [7] XIE H L, LAI X J, ZHOU R M, et al. Effect and mechanism of N-alkoxy hindered amine on the flame retardancy, UV aging resistance and thermal degradation of intumescence flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 108: 167-177.
- [8] AUBERT M, WILÉN C E, PFAENDNER R. Bis(1-propoxy-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazene: An innovative multifunctional radical generator providing flame retardancy to polypropylene even after extended artificial weathering[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 (3): 328-333.
- [9] WANG B, TAI Q, NIE S, et al. Electron beam irradiation cross linking of halogen-free flame-retardant ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer by silica gel microencapsulated ammonium polyphosphate and char-forming agent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (9): 5596-5605.
- [10] QIAN Y, WEI P, JIANG P, et al. Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(6): 1134-1140.
- [11] 欧育湘. 阻燃剂性能、制造与应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997: 140-146.
- OU Yuxiang. Flame retardant manufacture, performance and application[M]. Beijing: Weapon Industry Publisher, 1997: 140-146 (in Chinese).
- [12] 中华人民共和国化学工业部. 氧指数法—塑料燃烧性能试验方法: GB/T 2406—93[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993. The Ministry of Chemical Industry of the People's Republic of China. Plastics determination of flammability by oxygen index: GB/T 2406—93[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).
- [13] 石油和化学工业学会. 塑料燃烧性能的测定: GB/T 2408—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. Petroleum and Chemical Industry Association. Plastics determination of burning characteristics: GB/T 2408—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008 (in Chinese).
- [14] 胡文田, 杨荣, 李锦春. 基于环三磷腈/磷酸酯反应型磷-氮阻燃剂的合成、热降解及应用[J]. 化工学报, 2015, 66(5): 1976-1982. HU Wentian, YANG Rong, LI Jinchun. Synthesis, properties and application of reactive nitrogen-phosphorus flame retardant[J]. CIESC Journal, 2015, 66 (5): 1976-1982 (in Chinese).
- [15] MARNEY D C O, RUSSELL L J, SOEGENG T M, et al. Mechanistic analysis of the fire performance of a fire retardant system [J]. Journal of Fire Sciences, 2007, 25 (25): 471-497.
- [16] AUBERT M, TIRRI T, WILÉN C E, et al. Versatile bis(1-alkoxy-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin-4-yl)-diazenes (AZONORS) and related structures and their utilization as flame retardants in polypropylene, low density polyethylene and high-impact polystyrene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97 (8): 1438-1446.
- [17] YANG R, CHEN L, ZHANG W Q, et al. In situ, reinforced and flame-retarded polycarbonate by a novel phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyester[J]. Polymer, 2011, 52(18): 4150-4157.
- [18] 周日敏. N-烷氧基受阻胺与膨胀型阻燃剂协同阻燃聚丙烯的性能及机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014. ZHOU Rimin. Synergistic effects of N-alkoxy hindered amine and IFR on flame-retarding polypropylene and its mechanism [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [19] SONG P A, FANG Z P, TONG L F, et al. Effects of metal chelates on a novel oligomeric intumescence flame retardant system for polypropylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(2): 286-291.
- [20] FENG C, ZHANG Y, LIU S, et al. Synergistic effect of La_2O_3 on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP/IFR system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5): 707-714.