

三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性

张冰 杨素洁 杨亚东 刘新亮 刘梦茹 唐刚 刘秀玉

Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites

ZHANG Bing, YANG Sujie, YANG Yadong, LIU Xinliang, LIU Mengru, TANG Gang, LIU Xiuyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites

复合材料学报. 2020, 37(9): 2094–2104 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.002>

木质素磺酸钠/三聚氰胺甲醛微球泡沫的制备及表征

Preparation and properties of lignosulfonate/melamine formaldehyde microsphere foam

复合材料学报. 2018, 35(9): 2362–2368 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171201.002>

三聚氰胺聚磷酸盐对竹纤维/聚丙烯复合材料力学及阻燃性能的影响

Effects of melamine pyrophosphate on mechanical and flame retardant properties of bamboo fiber/polypropylene composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 553–561 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190611.006>

基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite

复合材料学报. 2021, 38(5): 1387–1397 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.003>

用于低温贮箱的铝合金-硬质聚氨酯泡沫夹芯共底设计与分析

Design and analysis of aluminum alloy-rigid polyurethane foam-cored common bulkhead for cryogenic tanks

复合材料学报. 2021, 38(3): 911–919 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200714.002>

苯基-低聚倍半硅氧烷和氨基-低聚倍半硅氧烷对左旋聚乳酸结晶行为及热稳定性的影响

Effect of phenyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane and amino-polyhedral oligomeric silsesquioxane on crystallization behavior and thermal stability of ploy(L-Lactic acid)

复合材料学报. 2018, 35(11): 3051–3061 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180404.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性



分享本文

张冰¹, 杨素洁¹, 杨亚东¹, 刘新亮¹, 刘梦茹¹, 唐刚^{1,2}, 刘秀玉^{* 1,2}

(1. 安徽工业大学 建筑工程学院, 马鞍山 243032; 2. 南京工大开元环保科技有限公司(滁州)有限公司, 滁州 239000)

摘要: 以实验室自制的三聚氰胺植酸 (MEL-PA) 为阻燃剂, 采用一步法全水发泡工艺制备一系列三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫 (MEL-PA/RPUF) 复合材料。采用热重分析 (TG) 与热分析动力学研究复合材料热稳定性, 揭示其降解机制。研究表明, 随着 MEL-PA 负载量的增加, MEL-PA/RPUF 在 700 °C 的残炭率逐渐提升。结合 TGA 数据, 通过 Coats-Redfern 和 Horowitz-Metzger 积分法计算复合材料主要降解阶段的反应等级 n 、活化能 E 及指前因子 A 。结果表明, 空气氛围中 MEL-PA 促进了复合材料的初始降解, 而在高温阶段使复合材料具有更高的热稳定性, 并且两种计算方法具有相同规律。N₂ 氛围中, MEL-PA30/RPUF (MEL-PA 质量分数为 10.3wt%) 与 RPUF 相比, n 增大, E 升高。表明 MEL-PA30/RPUF 的反应更为复杂, 热稳定性更高。通过 Criado 法进行数学模型与实验分析, 验证了 Coats-Redfern 法的可行性。MEL-PA/RPUF 复合材料的热氧化降解动力学研究结果为分析不同阻燃体系的 RPUF 的阻燃性能提供参考依据。

关键词: 硬质聚氨酯泡沫; 三聚氰胺植酸; 复合材料; 热稳定性; 热解动力学

中图分类号: TB332; TQ328.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)08-2505-12

Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites

ZHANG Bing¹, YANG Sujie¹, YANG Yadong¹, LIU Xinliang¹, LIU Mengru¹, TANG Gang^{1,2}, LIU Xiuyu^{*1,2}

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China; 2. Nanjing Gongda Kaiyuan Environmental Protection Technology (Chuzhou) CO. LTD., Chuzhou 239000, China)

Abstract: A series of melamine phytates/rigid polyurethane foam (MEL-PA/RPUF) composites were prepared by one-step water-blown method with MEL-PA as flame retardant. Thermogravimetric analysis (TG) and thermal analysis kinetics were used to study the thermal stability of the composites and reveal its degradation mechanism. The results show that the char residues of MEL-PA/RPUF gradually increases at 700 °C with the increase of MEL-PA loading. Based on TGA data, the reaction grade n , activation energy E and pre exponential factor A of the main degradation stage for the composites were calculated by the Coats-Redfern and Horowitz-Metzger integration methods. The results show that MEL-PA promotes the initial degradation of the composites in air atmosphere, while the MEL-PA/RPUF composites have higher thermal stability in the high temperature stage, and the two calculation methods have the same law. In N₂ atmosphere, MEL-PA30/RPUF (mass fraction of MEL-PA is 10.3wt%) has higher n and E compared with RPUF. The results indicate that the reaction of MEL-PA30/RPUF is more complex and the thermal stability is higher. The mathematical model and experimental analysis by Criado method verify the feasibility of the Coats-Redfern method. The results of thermal degradation kinetics of MEL-PA/RPUF composites provide reference for the analysis of flame retardation performance of RPUF with different flame retardation systems.

Keywords: rigid polyurethane foam; melamine phytates; composites; thermal stability; pyrolysis kinetics

收稿日期: 2020-09-03; 录用日期: 2020-10-27; 网络首发时间: 2020-11-10 13:50:13

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201110.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51403004); 中国博士后科学基金面上项目 (2017M610399)

通信作者: 刘秀玉, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为有机建筑保温材料、阻燃聚合物复合材料 E-mail: cristalliu@163.com

引用格式: 张冰, 杨素洁, 杨亚东, 等. 三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及其热解动力学特性 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2505-2516.
ZHANG Bing, YANG Sujie, YANG Yadong, et al. Preparation and pyrolysis kinetics of melamine phytates/rigid polyurethane foam composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2505-2516(in Chinese).

硬质聚氨酯泡沫 (RPUF) 是一种重要的高分子多孔材料, 由于其闭孔率高、导热系数低、密度小、减震性能好等优点, 被广泛应用于包装材料、交通、建筑保温、家用电器及汽车工业等领域^[1-4]。然而, RPUF 作为有机材料, 高度易燃, 并在燃烧过程中释放大量有毒烟气, 为 RPUF 的安全使用埋下隐患。2017 年 11 月 18 日, 北京市大兴区西红门镇新建村发生火灾, 共造成 19 人死亡, 8 人受伤, 起火原因系埋在聚氨酯保温材料内的电气线路故障所致。为此, 人们做了大量的研究来阻燃 RPUF, 抑制烟雾毒气的释放, 以减少对人类社会的影响^[5]。

膨胀型阻燃剂 (IFRs) 主要包含三部分, 即炭化剂 (炭源)、炭化催化剂 (酸源) 和膨胀剂 (气源)。IFRs 的阻燃机制为: 在酸性催化剂的作用下, 炭化剂脱水形成炭化层, 同时膨胀剂在加热时释放出惰性气体使其膨胀, 形成的膨胀炭层作为底层聚合物的屏障, 阻止与火焰和 O_2 的直接接触, 并抑制传热传质^[6]。目前, IFRs 作为无卤阻燃剂已成为阻燃聚合物领域最热门的研究方向之一, 具有广阔的发展前景^[7]。其中, IFRs 在 RPUF 中的阻燃应用较多^[8-12]。但传统的 IFRs 水溶性差, 与 RPUF 基体不相容, 很大程度上影响了复合材料的阻燃效率和力学性能^[13-15]。因此, 本研究合成三源一体的膨胀型阻燃剂三聚氰胺植酸 (MEL-PA), 在此基础上制备一系列三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫 (MEL-PA/RPUF) 复合材料。

材料的阻燃性能不仅取决于其残炭量, 还取决于分解速率、成炭速率及热稳定性^[6]。此前, TANG 等^[16]采用二乙基次磷酸铝 (ADP) 阻燃 RPUF, 随着 ADP 负载量的增加, 复合材料残炭量逐渐降低, 但阻燃性能逐渐提升, 其原因在于 ADP 提高了复合材料高温稳定性, 使复合材料具有更好的阻燃性能。因此, 材料的具体分解历程在很大程度上影响其阻燃性能, 值得深入研究。TG 可以研究材料的热降解行为, 通过 TG、DTG 数据, 根据不同热解动力学分析方法计算材料的反应级数 n 、表观活化能 E 及指前因子 A , 定量分析材料的热降解过程, 从动力学角度揭示阻燃机制^[17-19]。Nie 等^[7]通过 Kissinger 法、Flynn Wall Ozawa 法和 Coats Redfern 法研究了纯聚丙烯及阻燃聚丙烯复合材料的热氧化降解动力学, 发现纯聚丙烯的活化能最低且三种方法所得的复合材料活化能变化具有相同的规律。Lin 等^[20]研究了聚乳酸/聚 (1,2-

丙二醇-2-羧乙基苯基膦酸酯)(PCPP) 共混物的热降解行为, 并通过 Criado 法对比复合材料实验曲线与各降解机制模型的理论曲线, 得出了聚乳酸及聚乳酸/PCPP 复合材料的热降解机制模型。

本文采用一步法全水发泡工艺制备一系列 MEL-PA/RPUF 复合材料, 采用 TG 测试分析复合材料的热稳定性, 并结合 TG 和 DTG 数据, 运用 Coats-Redfern 和 Horowitz-Metzger 积分法计算复合材料的反应级数 n 、表观活化能 E 及指前因子 A 。通过 Criado 法确定了复合材料主要降解阶段的热降解机制模型。

1 实验

1.1 原材料

聚醚多元醇 (LY-4110: 黏度 2 500 mPa·s, 羟基数 430 mg KOH/g)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯 PAPI(PM-200)、三乙烯二胺 (A33, 33%)、硅油泡沫稳定剂 (AK-8805)、二月桂酸二丁基锡 (LC)、三乙醇胺 (TEOA) 由江苏绿源新材料科技有限公司提供, 三聚氰胺 (MEL) 购自中国国药集团化学试剂有限公司, 植酸 (PA, 纯度为 70wt% 的水溶液) 购自阿拉丁生化试剂有限公司, 蒸馏水为实验室自制。

1.2 MEL-PA 的合成

MEL-PA 的制备如文献^[21]所述。首先, 将 25.2 g (0.2 mol) MEL 通过 400 mL 去离子水分散到 1 000 mL 的三颈烧瓶中。将烧瓶放入 85℃ 的水浴锅, 同时将回流冷凝器连接到烧瓶上, 在 300 r/min 的搅拌速率下搅拌 10 min, 使之得到稳定分散均匀的 MEL 悬浊液。其次, 将 31.4 g (0.033 mol) PA 水溶液加入 50 mL 去离子水中, 然后通过恒压漏斗以每秒 1~2 滴滴加速度加入烧瓶中。滴加完毕后, 将混合物保持在 85℃ 搅拌 40 min。然后, 将所得产物过滤, 并用去离子水洗涤 3~5 次。最后, 将产物放到 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 12 h 即得 MEL-PA 白色粉末。

1.3 MEL-PA/RPUF 复合材料的制备

采用一步法全水发泡工艺制备一系列 MEL-PA/RPUF 复合材料。按表 1 配比, 除 PM-200 外, 将所有材料放入 1 000 mL 塑料烧杯中并以 2 000 r/min 搅拌速度充分搅拌。然后将 PM-200 迅速倒入混合物体系, 继续搅拌约 10 s, 当混合物中有气泡冒出时, 快速将其倒入准备好的模具中, 自然发泡。然后将所得泡沫放入 80℃ 的鼓风干燥箱中熟化 6 h 以完成聚合反应, 最后按实验所需进行切

表 1 硬质聚氨酯泡沫 (RPUF) 及三聚氰胺植酸/硬质聚氨酯泡沫 (MEL-PA/RPUF) 复合材料组成

Table 1 Composition of rigid polyurethane foam (RPUF) and melamine phytates/ rigid polyurethane foam (MEL-PA/RPUF) composites									
Sample	LY-4110/g	PM-200/g	A33/g	AK-8805/g	LC/g	TEOA/g	Water/g	MEL-PA/g	MEL-PA/wt%
RPUF	100	150	1	2	0.5	3	2	0	0
MEL-PA10/RPUF	100	150	1	2	0.5	3	2	10	3.7
MEL-PA20/RPUF	100	150	1	2	0.5	3	2	20	7.1
MEL-PA30/RPUF	100	150	1	2	0.5	3	2	30	10.3

Notes: LY-4110—Polyether polyol; PM-200—Polyaryl polymethylene isocyanate; A33—Triethylene diamine; AK-8805—Silicone surfactant; LC—Dibutyltin dilaurate; TEOA—Triethanolamine.

割裁样。

1.4 测试表征

采用 Q5000IR 热分析仪 (美国 TA 公司) 研究 MEL-PA/RPUF 复合材料热稳定性。温度范围: 室温至 800℃, 升温速率 20℃/min。结合空气/N₂ 条件下的 TG/DTG 数据, 运用 Coats-Redfern 和 Horowitz-Metzger 积分法计算复合材料热解动力学参数, 通过 Criado 法分析理论降解模型与实验曲线, 确定复合材料的热降解机制。

2 结果与讨论

2.1 MEL-PA/RPUF 复合材料热稳定性

通过 TG 和 DTG 可以揭示样品的热氧化稳定性^[22]。图 1(a) 和图 1(b) 分别为 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料在空气条件下的 TG 与 DTG 曲线, 相应数据列于表 2。从 TG 曲线得到样品初始降解温度 $T_{-5\%}$ 、降解中点温度 $T_{-50\%}$ 及 700℃ 时的残炭率, 从 DTG 曲线获得各降解阶段最大失重速率 $V_{\max}$ 及其对应的最大分解温度 $T_{\max}$ 。由图 1 可知, 复合材料分别呈现两个降解阶段, 第一阶段在 210~400℃, 对应硬段的降解, 聚氨酯降解为异氰酸酯和多元醇, 并伴随着醛、醇、伯或仲胺、烯烃、H₂O 及 CO₂ 等产物释放。第二阶段在 420~650℃, 归结为软段的热降解^[23-24]。RPUF 的 $T_{-5\%}$ 为 271℃, 两降解阶段对应的最大分解温度为 312℃ 和 569℃, 700℃ 时的残炭率为 1.2wt%。随着 MEL-PA 负载量的增加, 样品的 $T_{-5\%}$ 逐渐降低, 第一阶段对应的最大降解速率 $V_{\max1}$ 在逐渐增加, 可能由于 MEL-PA 分解产生焦磷酸盐和多磷酸盐, 促进聚氨酯基体的降解。700℃ 时 MEL-PA10/RPUF、MEL-PA20/RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的残炭率分别为 4.2wt%、4.4wt% 和 4.8wt%, 相比于 RPUF 有了明显提高, 表明 MEL-PA 的加入可以提高复合材料的高温热稳定性。与此同时, 复合材料的高温热稳定性。与此同时, 复合材料的高温热稳定性。与此同时, 复合材料的高温热稳定性。 $V_{\max2}$ 逐渐减小, 这是由于高温阶段焦磷酸盐和多

磷酸盐会产生支化和交联反应, 并催化聚氨酯分子链脱水碳化, 从而形成稳定的保护性炭层。同时, MEL-PA 分解产生的 NH₃ 和 H₂O 可稀释可燃气体并促进形成膨胀炭层, 从而保护底层基质。并且, PA 可以在燃烧过程中充当自由基捕获剂, 捕获硬质聚氨酯产生的活性自由基, 从而中断燃烧反应^[25]。

聚合物在火灾期间的热解是厌氧分解, 因此研究复合材料在 N₂ 条件下的热解过程尤为必要^[26]。图 1(c) 和图 1(d) 为 RPUF 和 MEL-PA/RPUF30 复合材料在 N₂ 氛围下的 TG 及 DTG 曲线, 相应数据列于表 3。可以看出, RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的裂解也分为两个阶段, MEL-PA 的加入促使了复合材料的初始降解。700℃ 时 MEL-PA30/RPUF 的残炭率为 20.6wt%, 远高于 RPUF 的 12.4wt%, 这些与空气中的规律保持一致。

2.2 MEL-PA/RPUF 复合材料热解动力学

由于阻燃剂的加入, RPUF 复合材料的热解变得更复杂。热解动力学的主要任务是研究物质热解反应过程中伴随的宏观现象探索并揭示反应机制, 了解反应物结构与反应能力之间的关系, 从而有效控制热解反应^[18, 27]。根据非等温动力学理论, 可以得到热降解的简化动力学方程, 分解速率 $d\alpha/dt$ 有以下函数关系式^[28]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$

(1)

式中: $f(\alpha)$ 为微分机制函数; α 是反应转化率, 可写为

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$$

(2)

其中: W_0 为样品的初始质量; W_t 为样品的实际质量; W_∞ 为样品的最终质量。

k 为反应速率常数, 与反应温度 T 之间的关系可用阿伦尼乌斯方程表示:

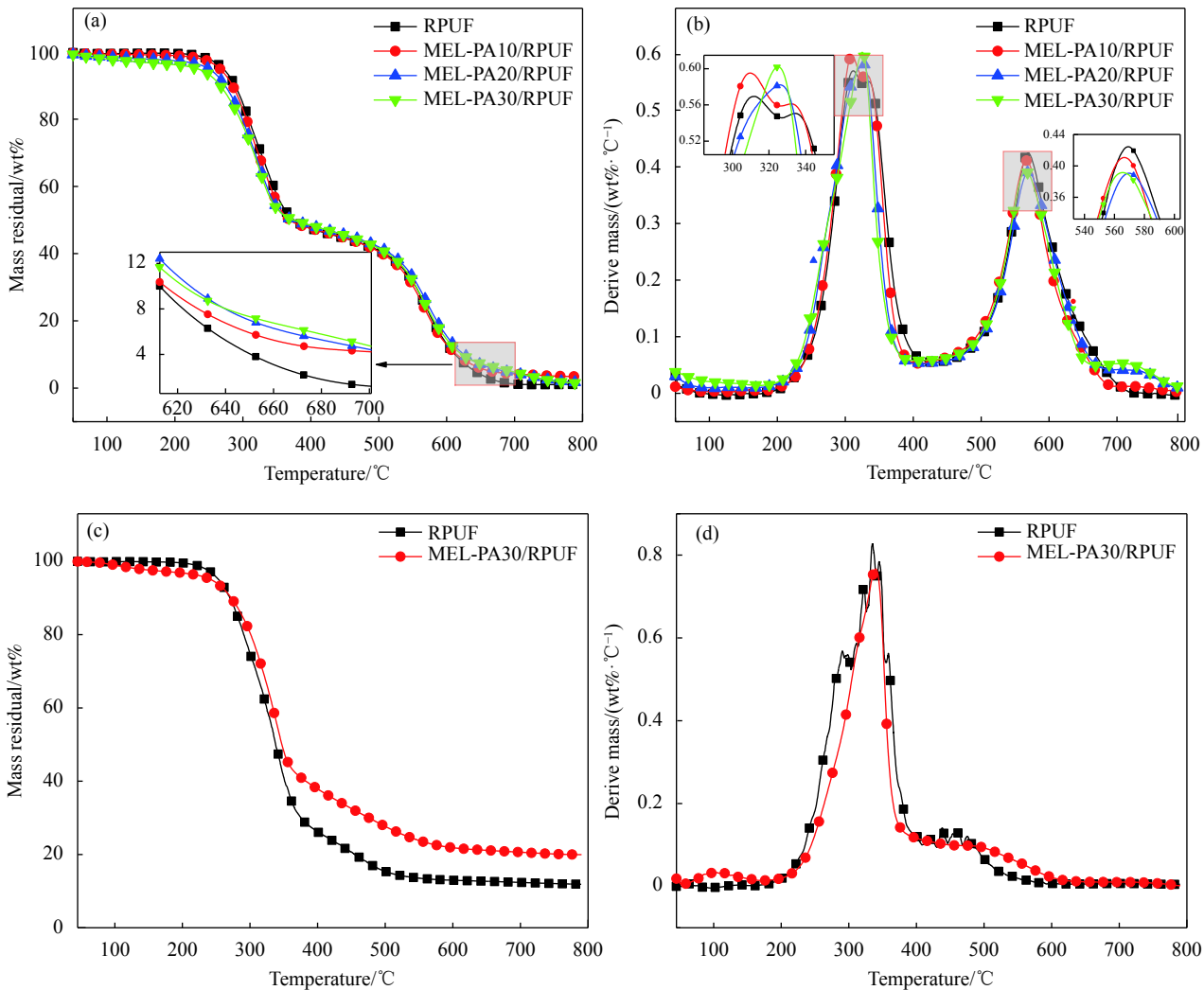


图1 RPUF 及 MEL-PA/RPUF 复合材料在空气 ((a)、(b)) 和 N₂((c)、(d)) 条件下的 TG 及 DTG 曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of RPUF and MEL-PA/RPUF composites under air ((a), (b)) and N₂ ((c), (d)) conditions

表 2 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 在空气条件下的 TGA 结果

Table 2 TGA results of RPUF and MEL-PA/RPUF under air condition

Sample	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$		$V_{\text{max}}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$		Char residueat 700 $^{\circ}\text{C}$ /wt%
			Step 1	Step 2	Step 1	Step 2	
RPUF	271	376	312	569	0.569	0.425	1.2
MEL-PA10/RPUF	266	370	310	567	0.595	0.411	4.2
MEL-PA20/RPUF	250	373	326	570	0.582	0.391	4.4
MEL-PA30/RPUF	233	375	325	566	0.602	0.392	4.8

Notes: $T_{-5\%}$ —Onset degradation temperature; $T_{-50\%}$ —Midpoint temperature of the degradation; T_{max} —Maximum decomposition temperature; V_{max} —Maximum decomposition rate.

表 3 RPUF 和 MEL-PA/RPUF30 在 N₂ 条件下的 TGA 结果

Table 3 TGA results of RPUF and MEL-PA/RPUF30 under N₂ condition

Sample	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$		Char residueat 700 $^{\circ}\text{C}$ /wt%
			Step 1	Step 2	
RPUF	254	338	335	463	12.4
MEL-PA30/ RPUF	242	347	340	487	20.6

$$k = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right)$$

(3)

由式 (1) 与式 (3) 可得：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = A \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) f(\alpha)$$

(4)

将升温速率 $\beta = \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 代入式 (4) 得：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) f(\alpha)$$

(5)

与 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 等方法相比 Coats-Redfern 及 Horowitz-Metzger 法的局限性小，可以用于材料的主要降解阶段，且可通过单一加热速率计算出活化能、反应等级、指前因子等动力学参数^[7,19]。因此，对式 (5) 采用 Coats-Redfern 法处理，这里 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ ，两边取对数，得^[6]：

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT}\tag{6}$$

其中： $g(\alpha)$ 为积分机制函数； β 为 TG 的加热速率 ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)； T 为绝对温度 (K)； E 为活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)， A 为指前因子 (min^{-1})； R 为摩尔气体常量，值为 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

通常， $g(\alpha)$ 可以由下式表示：

$$g(\alpha)=-\ln(1-\alpha),\ n=1\tag{7a}$$

$$g(\alpha)=\frac{1}{1-n}\left[1-(1-\alpha)^{1-n}\right],\ n\neq 1\tag{7b}$$

联立式 (7a)、式 (7b) 和式 (6) 可得：

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)-\frac{E}{RT}\right],\ n=1\tag{8a}$$

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]=\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT},\ n\neq 1\tag{8b}$$

由于对一般的反应温区和大部分的 E 值而言， $E/RT\gg 1$ ， $(1-2RT/E)\approx 1$ ，因此，式 (8a) 和式 (8b) 中右边的对数相 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]$ 可近似视为常数

$\ln\left(\frac{AR}{\beta T}\right)$ 。因此，当 $n\neq 1$ 时， $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right]$ 对 $1/T$ 作图；当 $n=1$ 时， $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 对 $1/T$ 作图。通过线性拟合来确定真实反应级数 n ，进而求出活化能 E 和指前因子 A 。

Horowitz-Metzger 法通过引入特征温度 T_S 和参数 θ 来计算 E 和 A ^[29]：

$$\ln g(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]=\ln\frac{ART_S^2}{\beta E}-\frac{E}{RT_S}+\frac{E\theta}{RT_S^2},\ n=1\tag{9a}$$

$$\ln g(\alpha)=\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right]=\ln\frac{ART_S^2}{\beta E}-\frac{E}{RT_S}+\frac{E\theta}{RT_S^2},\ n\neq 1\tag{9b}$$

其中， $\theta=T-T_S$ ， T_S 被定义为最大降解速率时的温度 (T_{max})。

在 Criado 方法中，将实验曲线与通过反应机制函数计算的理论模型进行比较，从而可以确定热解过程的动力学反应机制。此方法的表达式由式 (5) 和式 (6) 得^[17]：

$$\frac{z(\alpha)}{z(0.5)}=\left[\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)}\right]=(T_{\alpha}/T_{0.5})^2\left(\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t}\right)_{\alpha}\bigg/\left(\frac{\text{d}\alpha}{\text{d}t}\right)_{0.5}\tag{10}$$

式中，0.5 对应 $\alpha=0.5$ ，等式左侧 $\left[\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)}\right]$ 是简化的理论曲线，与表 4 中的每一个反应机制相

表 4 Criado 法的积分机理函数 $g(\alpha)$ 和微分机制函数 $f(\alpha)$ 表达式

Reaction mechanism	Code	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
Random nucleation and nuclei growth			
Two-dimensional	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Three-dimensional	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Four-dimensional	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Limiting surface reaction between both phases			
One-dimensional	R1	1	α
Contracting sphere	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Contracting cylinder	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Diffusion			
One-way transport	D1	$1/(2\alpha)$	α^2
Two-way transport	D2	$[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Three-way transport	D3	$3/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein equation	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$
Order of reaction			
First order	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Second order	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Third order	F3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$
Exponential nucleation			
Power law, $n=1/2$	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Power law, $n=1/2$	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Power law, $n=1/4$	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$

对应, 右侧为实验曲线, 可以由 TGA 实验数据获得。通过理论曲线与实验曲线的对比, 可以确定最合适的反应机制。

加热速率不会改变材料反应等级, 因此本研究取 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率进行分析^[7]。图 2、图 3 为空气氛围下 α 在两个主要降解阶段不同反应级数 n 下的 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料的 $\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $1/T$ 的关系, 相应数据见表 5。由图 2、图 3 可以看出, 经过多次迭代, 可以获得最佳确定系数 R^2 。 α 在 0.05~0.45 范围时, 对于 RPUF, 当 $n=5.5$ 时, R^2 值最大, 此时 E 值为 $126.15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 值为 25.03。与未经处理的 RPUF 相比, 添加 3.7wt% 的 MEL-PA 时, MEL-PA10/RPUF 的 $n=4$, E 值降低为 $107.65\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 值降低为 21.02, 随着 MEL-

PA 负载量的进一步增加, MEL-PA20/RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的 E 值逐渐降低。上述结果表明, MEL-PA 的添加促进了 MEL-PA/RPUF 复合材料的初始降解, 使复合材料在第一阶段的热稳定性显著降低。当 α 在 0.65~0.9 范围时 (对应第二个降解阶段), RPUF 的 E 值为 $25.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln A$ 值为 1.13。当添加 3.7wt% 的 MEL-PA 时, MEL-PA10/RPUF 的 E 值为 $17.30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。然而, MEL-PA 负载量的进一步增加使 MEL-PA20/RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的 E 值显著提高。表明 MEL-PA 的高负载量可以提升 MEL-PA/RPUF 复合材料在高温下的热稳定性。

图 4 和图 5 为 Horowitz-Metzger 法获得的不同 n 值的 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料的 $\ln g(\alpha)-\theta$ 曲线, 根据最佳拟合曲线可以计算出活化能 E 和

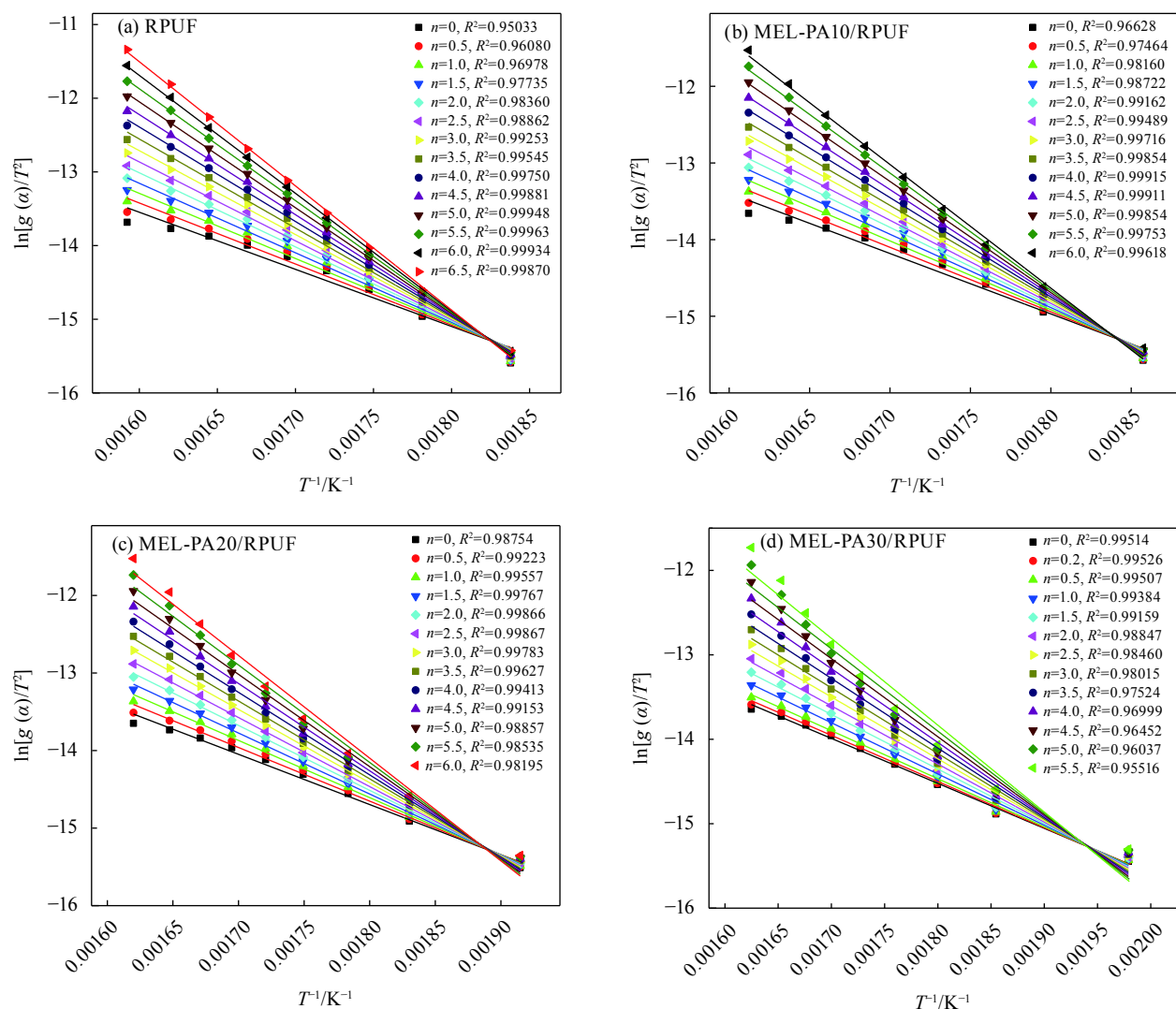


图 2 空气氛围下 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料在 α 为 0.05~0.45 范围内的 Coats-Redfern 分析结果

Fig. 2 Results of Coats-Redfern method for RPUF and RPUF/MEL-PA composites with α of 0.05~0.45 under air condition

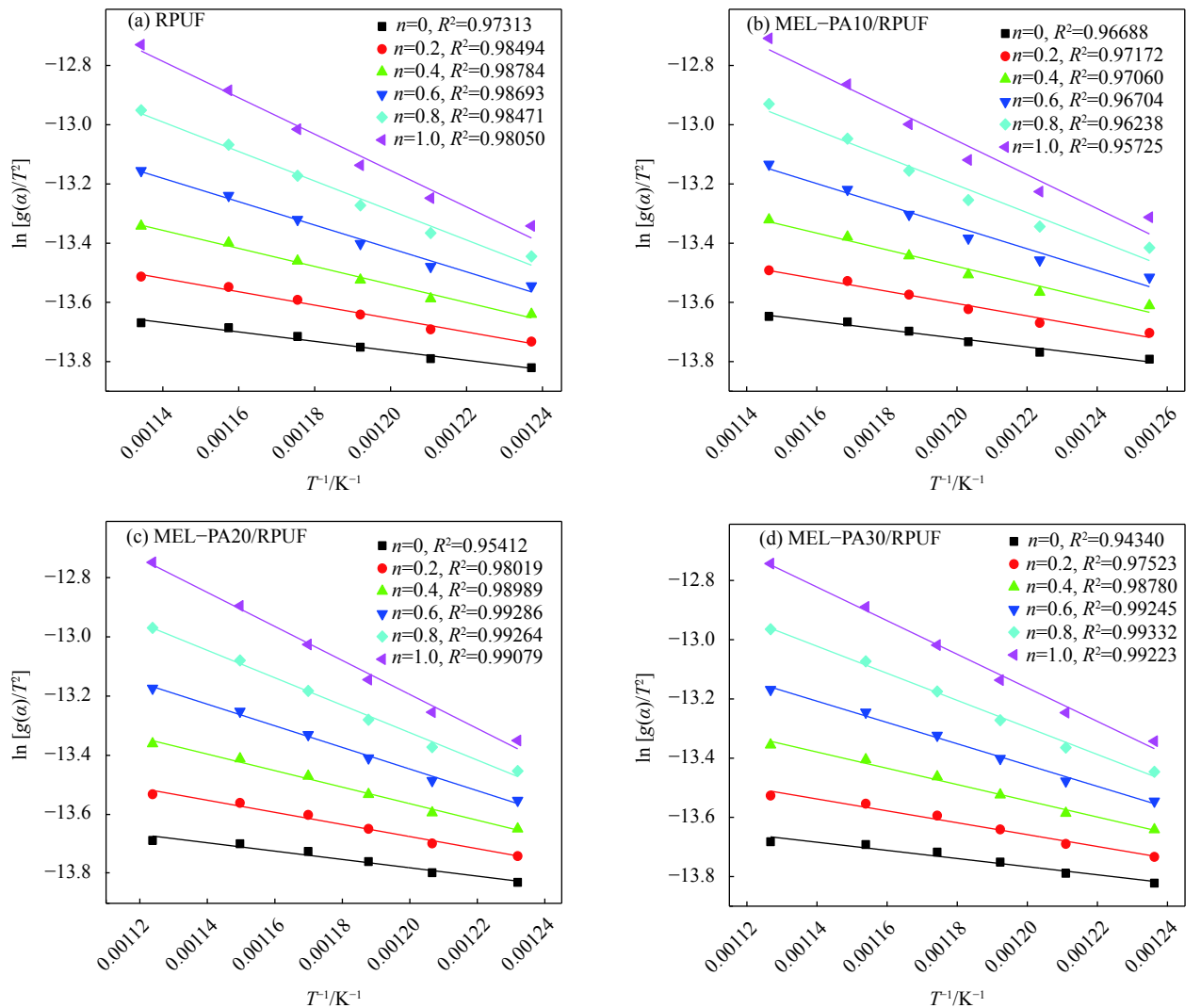


图3 空气氛围下 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料在 α 为 0.65~0.90 范围内的 Coats-Redfern 分析结果

Fig. 3 Results of Coats-Redfern method for RPUF and RPUF/MEL-PA composites with α of 0.65~0.90 under air condition

表 5 空气氛围下加热速率为 20℃/min 的 Coats-Redfern 法获得的 RPUF 及 MEL-PA/RPUF 复合材料动力学参数
Table 5 Kinetic parameters of RPUF and MEL-PA/RPUF composites obtained by Coats-Redfern method with heating rates of 20℃/min in air atmosphere

α	Sample	n	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A$	R^2
0.05-0.45	RPUF	5.5	126.15	25.03	0.99963
	MEL-PA10/RPUF	4	107.65	21.02	0.99915
	MEL-PA20/RPUF	2.5	70.07	13.66	0.99867
	MEL-PA30/RPUF	0.2	45.45	6.94	0.99526
0.65-0.90	RPUF	0.4	25.33	1.13	0.98784
	MEL-PA10/RPUF	0.2	17.30	-0.47	0.97172
	MEL-PA20/RPUF	0.6	30.36	2.13	0.99286
	MEL-PA30/RPUF	0.8	38.00	3.61	0.99332

Notes: α —Conversion rate; n —Reaction grade; E —Activation energy; A —Pre exponential factor.

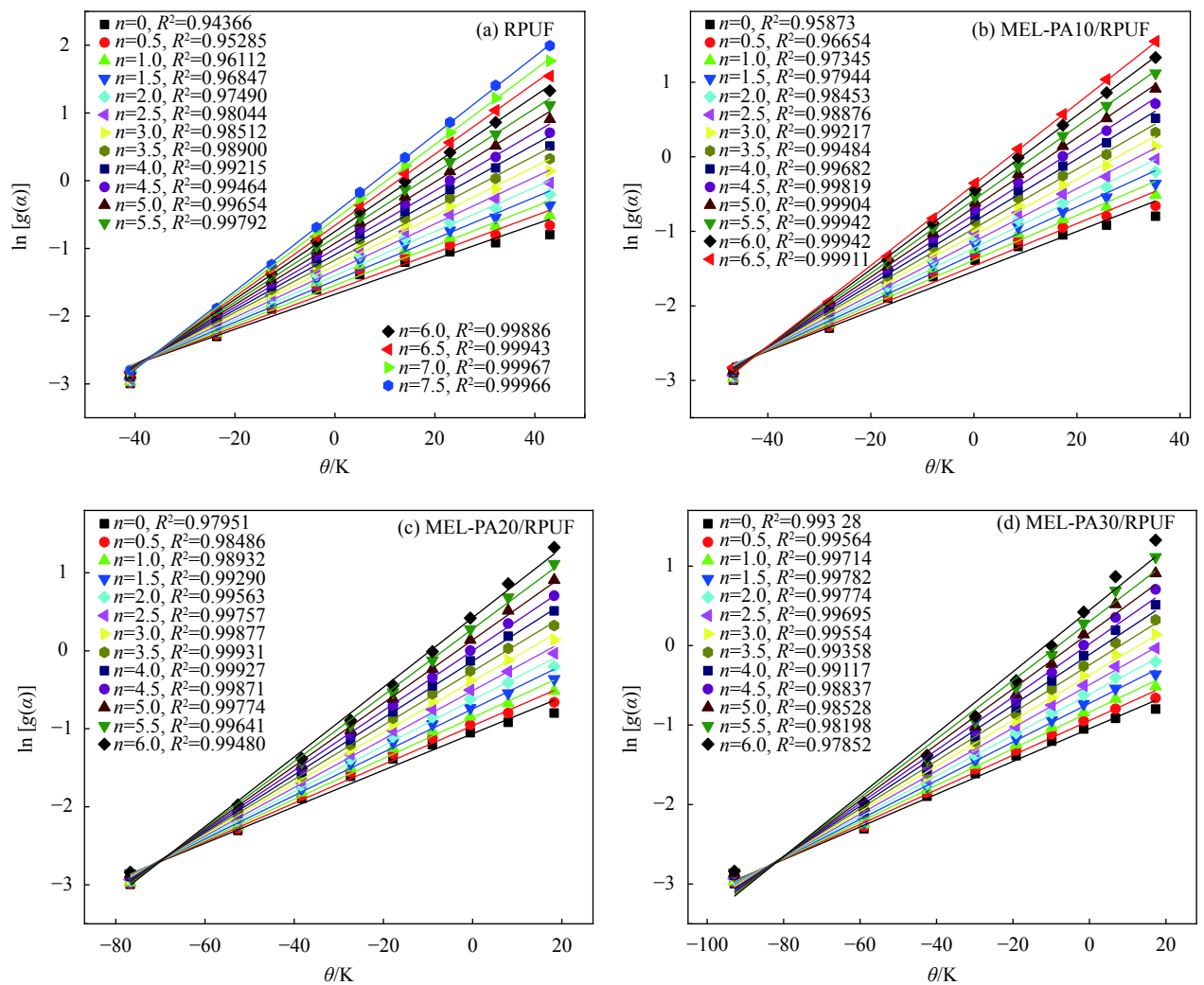


图4 空气氛围下 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料在 α 为 0.05~0.45 范围内 Horowitz-Metzger 分析结果
Fig. 4 Results of Horowitz-Metzger method for RPUF and MEL-PA/RPUF composites with α of 0.05~0.45 under air condition

指前因子 A ，相应数据见表 6。 α 在 0.05~0.45 范围内，RPUF 的 E 值为 $157.06\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\ln A$ 为 31.82。随着 MEL-PA 负载量的增加，MEL-PA10/RPUF、MEL-PA20/RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的 E 值与 $\ln A$ 也呈降低趋势，证实 MEL-PA/RPUF 复合材料在第一阶段的热稳定性显著降低。当 α 在 0.65~0.9 范围时，随着 MEL-PA 负载量的增加，复合材料的 E 和 $\ln A$ 逐渐增大，表明 MEL-PA 可以提高 MEL-PA/RPUF 复合材料在高温下的热稳定性。这与 Coats-Redfern 法的规律保持一致。

图 6 为 N_2 氛围、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下，使用 Coats-Redfern 和 Horowitz-Metzger 积分法对 RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 主要热降解阶段的分析结果，相应数据列于表 7。Coats-Redfern 分析 RPUF 的 n 在 0.5~1.0 范围内，进一步计算， n 为 0.8， E 为 $61.14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\ln A$ 为 10.75，当加入 10.3wt% 的

MEL-PA 时，MEL-PA30/RPUF 的 n 为 1.8， E 和 $\ln A$ 显著升高到 $80.93\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 15.46，表明 MEL-PA 的加入使 MEL-PA30/RPUF 复合材料的热降解过程变得更复杂，Horowitz-Metzger 法分析结果呈现类似规律。同时发现，由于空气中的复杂环境，复合材料的 n 值在同等条件下大于 N_2 。

用 Criado 法分析对比 N_2 氛围加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 时理论曲线与实验曲线，以获取材料最佳的反应机制模型。图 7 为 RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的 $\frac{z(\alpha)}{z(0.5)} - \alpha$ 的理论曲线与实验曲线。图 7(a) 中，RPUF 的实验曲线与 F(随机成核反应) 理论模型较符合， α 在 0~0.6 范围内 (裂解反应的主要阶段)，实验曲线几乎与 F1 反应机制 (单核粒子随机成核) 重合，由于遵循 F1 机制的固相反应通常具有一级动力学特征，故 RPUF 的热降解为一级动力学反

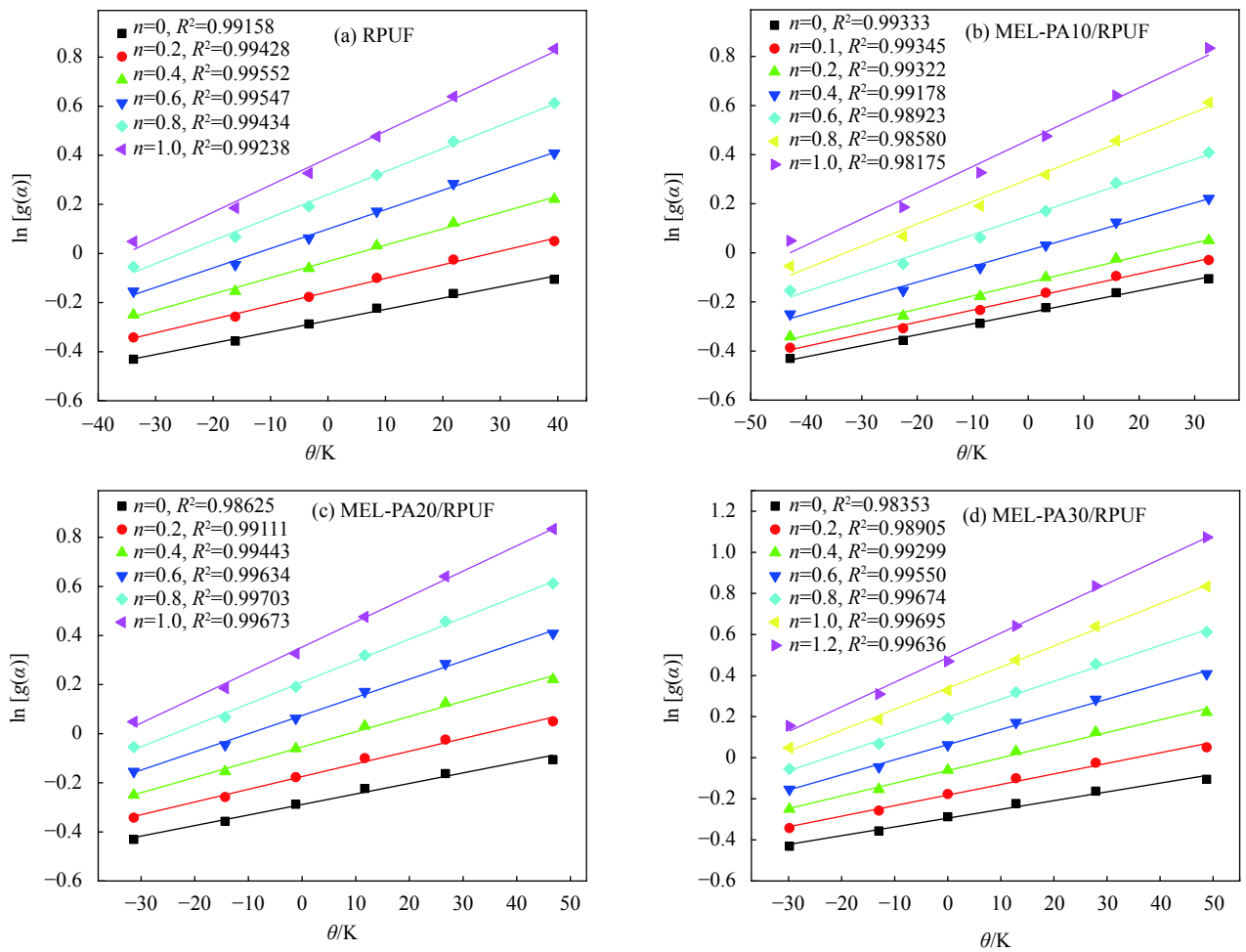


图5 空气氛围下 RPUF 和 MEL-PA/RPUF 复合材料在 α 为 0.65~0.90 范围内 Horowitz-Metzger 分析结果

Fig. 5 Results of Horowitz-Metzger method for RPUF and MEL-PA/RPUF composites with α of 0.65~0.90 under air condition

表 6 空气氛围下加热速率为 20℃/min 的 Horowitz-Metzger 法获得的 RPUF 及 MEL-PA/RPUF 复合材料动力学参数					
Table 6 Kinetic parameters of RPUF and MEL-PA/RPUF composites obtained by Horowitz-Metzger method with heating rates of 20℃/min in air atmosphere					
α	Sample	n	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A$	R^2
0.05-0.45	RPUF	7	157.06	31.82	0.99967
	MEL-PA10/RPUF	5.5	139.87	28.16	0.99942
	MEL-PA20/RPUF	3.5	103.21	20.09	0.99931
	MEL-PA30/RPUF	1.5	72.35	13.10	0.99782
0.65-0.90	RPUF	0.4	39.22	3.55	0.99552
	MEL-PA10/RPUF	0.1	28.85	1.63	0.99345
	MEL-PA20/RPUF	0.8	51.83	5.86	0.99703
	MEL-PA30/RPUF	1	60.01	7.36	0.99695

应，这与 Coats-Redfern 法的分析结果较一致。图 7(b) 中，MEL-PA30/RPUF 的实验曲线与 F2 (双核粒子随机成核) 较吻合。但在热解后期，RPUF 与 MEL-PA30/RPUF 的实验曲线都在渐渐偏离 F1、F2 机制，向更复杂的反应机制过渡，表明在后期阶段，材料的热降解反应变得更复杂。

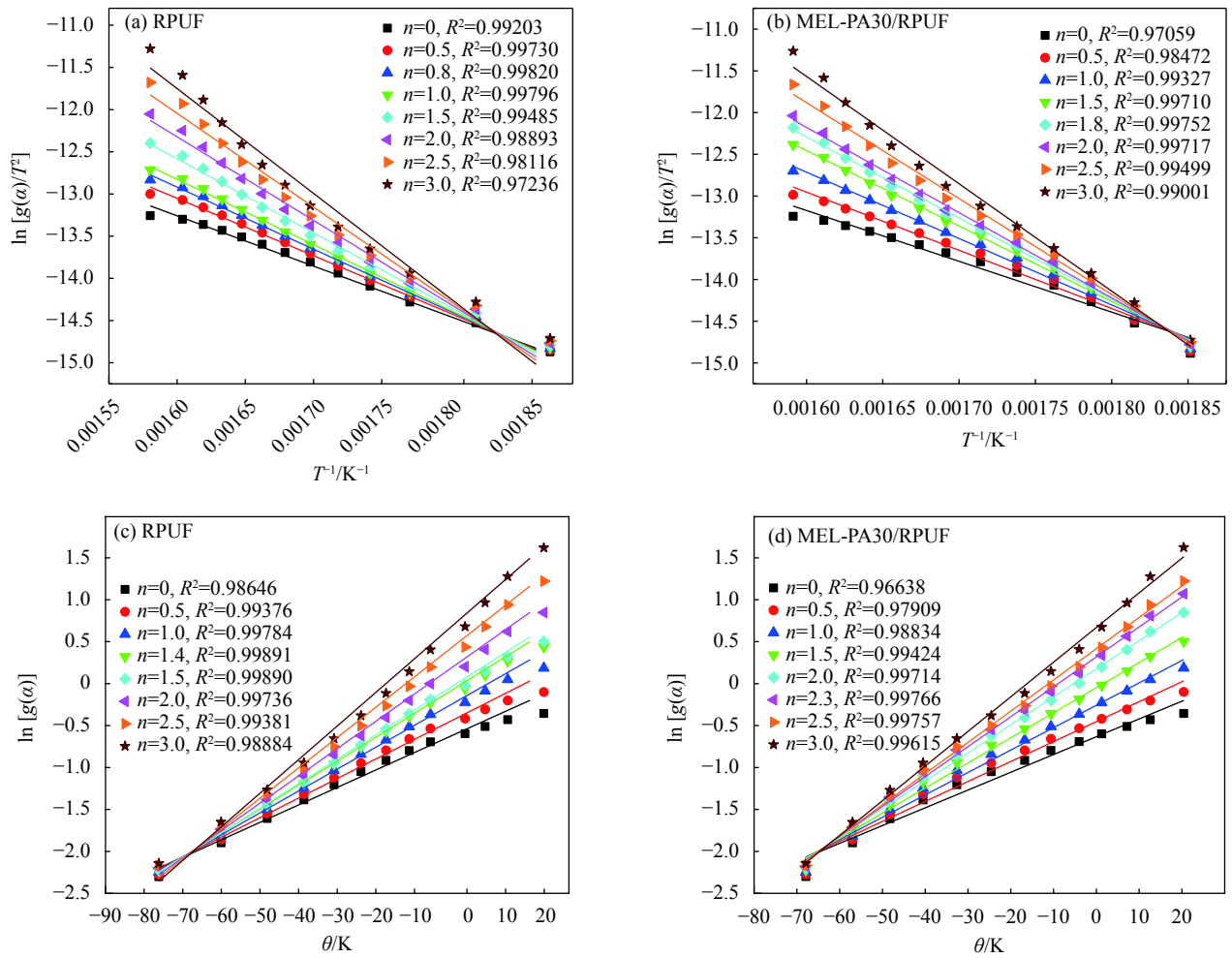


图6 N₂ 氛围下 RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 在 α 为 0.1~0.7 范围内 Coats-Redfern 法 ((a)、(b)) 和 Horowitz-Metzger 法 ((c)、(d)) 分析结果

Fig. 6 Results of Coats-Redfern ((a), (b)) and Horowitz-Metzger ((c), (d)) methods for RPUF and MEL-PA30/RPUF with α of 0.1~0.7 under N₂ condition

表 7 N₂ 氛围下加热速率为 20℃/min 的 Coats-Redfern 和 Horowitz-Metzger 法获得的 RPUF 及 MEL-PA30/RPUF 复合材料动力学参数

Table 7 Kinetic parameters of RPUF and MEL-PA30/RPUF composites obtained by Coats-Redfern and Horowitz-Metzger methods with heating rate of 20℃/min in N₂ atmosphere

Method	Sample	n	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\ln A$	R^2
Coats-Redfern	RPUF	0.8	61.14	10.75	0.99820
	MEL-PA30/RPUF	1.8	80.93	15.46	0.99752
Horowitz-Metzger	RPUF	1.4	89.13	16.86	0.99891
	MEL-PA30/RPUF	2.3	109.66	21.67	0.99766

3 结论

(1) 三聚氰胺植酸 (MEL-PA) 的添加可以提升复合材料的高温热稳定性, 700℃ 时, 在空气和 N₂ 条件下, 相较于硬质聚氨酯泡沫 (RPUF) 的 1.2wt% 和 12.4wt%, MEL-PA30/RPUF 的残炭率分别提升至 4.8wt%、20.6wt%。

(2) 空气氛围下, 在前期降解阶段, 活化能 E 随着 MEL-PA 负载量的增加而降低, 表现为促进降解, 后期表现为抑制降解。N₂ 氛围下, 通过 Criado 法进行数学模型分析, 表明 RPUF 及 MEL-PA30/RPUF 的反应机制模型为 F 型, 与 Coats-Redfern 法的分析结果较温和, Coats-Redfern 法分析

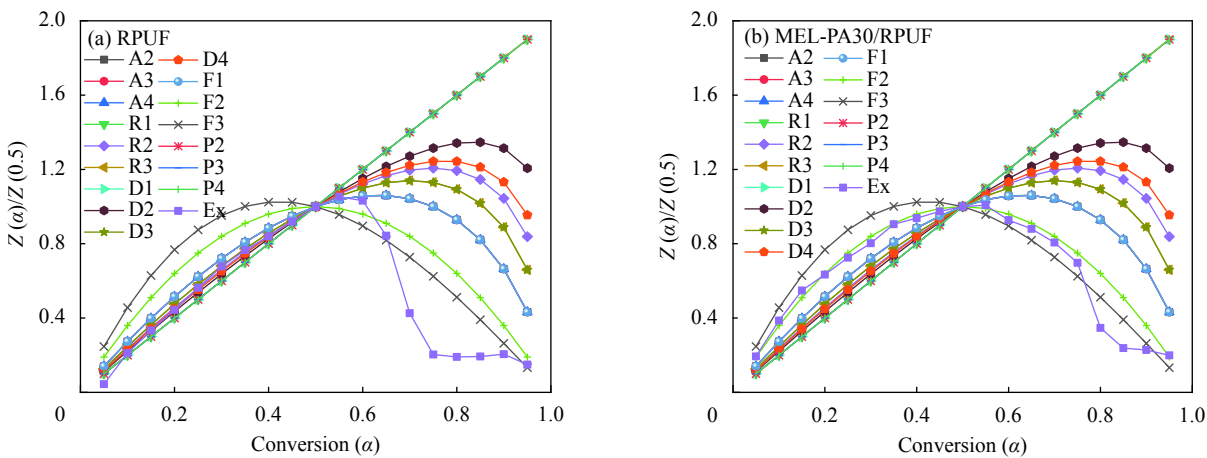


图 7 Criado 法获得的固相反应机制的理论曲线与 RPUF 和 MEL-PA30/RPUF 的实验曲线

Fig. 7 Theoretical curves of solid-phase reaction mechanism and experimental curves of RPUF and MEL-PA30/RPUF obtained by Criado method

表明, RPUF 的反应级数 n 为 0.8, E 为 $61.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, MEL-PA30/RPUF 的 n 为 1.8, E 为 $80.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。表明 MEL-PA 的加入提升了 MEL-PA30/RPUF 的热稳定性, 使其热降解过程更复杂。

参考文献:

[1] AKDOGAN E, ERDEM M, UREYEN M E, et al. Rigid polyurethane foams with halogen-free flame retardants: Thermal insulation, mechanical, and flame retardant properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1): 47611.

[2] XU W Z, WANG G S, XU J Y, et al. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120819.

[3] LIU X, HAO J W, GAAN S, et al. Recent studies on the decomposition and strategies of smoke and toxicity suppression for polyurethane based materials[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(78): 74742-74756.

[4] 韦兴文, 李明, 周筱雨, 等. 湿度对玻璃微珠增强硬质聚氨酯复合泡沫塑料黏弹力学性能影响[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 218-222.

WEI X W, LI M, ZHOU X Y, et al. Influence of humidity on viscoelastic behavior of glass microsphere reinforced rigid polyurethane syntactic foams[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 218-222(in Chinese).

[5] YUAN Y, WANG W, SHI Y Q, et al. The influence of highly dispersed Cu_2O -anchored MoS_2 hybrids on reducing smoke toxicity and fire hazards for rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121028.

[6] CHEN Y H, WANG Q. Thermal oxidative degradation kinet-

ics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(2): 280-291.

[7] NIE S B, ZHOU C, PENG C, et al. Thermal oxidative degradation kinetics of novel intumescent flame-retardant polypropylene composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(2): 1183-1191.

[8] MENG X Y, YE L, ZHANG X G, et al. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(2): 853-863.

[9] GAO L P, ZHENG G Y, ZHONG Y H, et al. Synergistic effect of expandable graphite, melamine polyphosphate and layered double hydroxide on improving the fire behavior of rosin-based rigid polyurethane foam[J]. *Industrial Crops and Products*, 2013, 50: 638-647.

[10] DENG H W, ZHAO P H, LIU Y Q, et al. Halogen Free flame retardant rigid polyurethane foam with a novel phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(11): 39581.

[11] ZHANG M, ZHANG J W, CHEN S G, et al. Synthesis and fire properties of rigid polyurethane foams made from a polyol derived from melamine and cardanol[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 27-34.

[12] YANG H Y, WANG X, SONG L, et al. Aluminum hypophosphite in combination with expandable graphite as a novel flame retardant system for rigid polyurethane foams[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(9): 1034-1043.

[13] WU D H, ZHAO P H, ZHANG M, et al. Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam with phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant[J]. *High Per-*

- formance Polymers, 2013, 25(7): 868-875.
- [14] THIRUMAL M, KHAHGIR D, NANDO G B, et al. Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1138-1145.
- [15] WANG C, WU Y C, LI Y C, et al. Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(1): 668-676.
- [16] TANG G, ZHOU L, ZHANG P, et al. Effect of aluminum diethylphosphinate on flame retardant and thermal properties of rigid polyurethane foam composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(2): 625-636.
- [17] XU F F, WANG B, YANG D, et al. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviors and kinetic analysis[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 171: 1106-1115.
- [18] MISHRA R K, MOHANTY K. Kinetic analysis and pyrolysis behaviour of waste biomass towards its bioenergy potential[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123480.
- [19] WANG J, CAI X F. Kinetics study of thermal oxidative degradation of ABS containing flame retardant components[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 107(2): 725-732.
- [20] LIN H J, HAN L J, DONG, L S. Thermal degradation behavior and gas phase flame-retardant mechanism of polylactide/PCPP blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(13): 378-387.
- [21] SHANG S, YUAN B H, SUN Y R, et al. Facile preparation of layered melamine-phytate flame retardant via supramolecular self-assembly technology[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 364-371.
- [22] CHEN G Q, YUAN B H, WANG Y, et al. Inhibited combustion of graphene paper by in situ phosphorus doping and its application for fire early-warning sensor[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, 312: 112111.
- [23] XU, Z M, DUAN L Q, HOU Y B, et al. The influence of carbon-encapsulated transition metal oxide microparticles on reducing toxic gases release and smoke suppression of rigid polyurethane foam composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 131: 105815.
- [24] WANG S H, WANG X G, WANG X, et al. Surface coated rigid polyurethane foam with durable flame retardancy and improved mechanical property[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020: 385: 123755.
- [25] JIANG Z L, WANG C S, FANG S Y, et al. Durable flame-retardant and antidroplet finishing of polyester fabrics with flexible polysiloxane and phytic acid through layer-by-layer assembly and sol-gel process[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46414.
- [26] 袁尧. 反应型磷氮化合物及其阻燃硬质聚氨酯泡沫设计与抑烟减毒的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- YUAN Y. Design of reactive-type phosphorus and nitrogen-containing compounds and study on the smoke toxicity suppression of rigid polyurethane foam[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019(in Chinese).
- [27] LI W X, LI S X, CHENG Z, et al. The effect of flame retardant-modified sepiolite nanofibers on thermal degradation and fire retardancy of low-density polyethylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(2): 1011-1019.
- [28] 李紫璇, 丁克, 郝留成, 等. 特高压气体绝缘金属封闭开关设备用 Al_2O_3 /环氧树脂复合材料的非等温固化动力学及蠕变性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(3): 562-572.
- LI Z X, DING K, HAO L C, et al. Non-isothermal curing kinetics and creep behavior of Al_2O_3 /epoxy composites for extra-high voltage gas insulated switchgear[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2020, 37(3): 562-572(in Chinese).
- [29] HOROWITZ H H, METEGER G. A new analysis of thermogravimetric traces[J]. *Analytical Chemistry*, 1963, 35(10): 1464-1468.