

交联三嗪类聚合物的制备及其成炭性研究*

王宇旋 姜宏伟**

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 通过异氰尿酸三缩水甘油酯与三聚氰胺的本体熔融聚合反应,合成了一种交联结构的三嗪类聚合物成炭剂,它显示出良好的热稳定性和耐水性,其制备过程不需溶剂,简单易行,且无有害物质排放.这种新型交联聚合物与聚磷酸铵复配(质量比1:5)而组成的膨胀型阻燃剂,应用于聚丙烯阻燃.当膨胀阻燃剂用量为阻燃聚丙烯的32%时,燃烧测试分析表明,所获得的炭层展现出致密连续的结构,其阻燃氧指数达到32,垂直燃烧FV-0,热释放速率峰值为486 kJ/m²,比纯PP降低了47.5%,而有焰燃烧时间为714 s,比纯聚丙烯增加54.9%.

关键词 交联三嗪聚合物,成炭剂,膨胀阻燃剂

膨胀型阻燃剂具有无卤低毒、阻燃效率高和树脂相容性好等特点,在高聚物的阻燃改性中备受关注^[1].膨胀型阻燃剂一般由成炭剂、酸源(通常为多聚磷酸铵,APP)和气源(如含氮化合物)3种成分组成,在高温条件下,APP转化为多聚偏磷酸(酸源),并与炭源发生酯化反应,分解形成的烯烃类化合物环化成多核芳香环炭结构,最后在材料表面形成炭层,起到阻隔热量和氧气的作用而实现材料的阻燃^[2].传统的成炭剂多为含羟基化合物,虽然具有良好的成炭性,但其热稳定性和耐水性差,在与树脂的高温复合中以及所制备的阻燃材料在潮湿环境中使用均受到很大限制^[3].三嗪类化合物是近年广受关注的成炭剂,它不但具有良好的成炭效果和耐水性,而且集炭源和气源一体,所设计和合成三嗪类化合物的种类从小分子化合物^[4]到耐水性和耐热性更佳的高分子化合物^[5,6],特别是近来Karak等设计和合成的超支化三嗪衍生物,更在一定程度上改善了在树脂中的分散性^[7,8].

然而,目前研究报道的三嗪类化合物合成均采用三聚氰氨为起始剂,涉及废弃溶剂和腐蚀性氯化氢的处理问题,对环境有一定污染且成本较高.本文通过异氰尿酸三缩水甘油酯在熔融状态与三聚氰胺本体聚合反应,设计合成了一种交联三嗪类化合物(triazine based cross-linked polymer, TCLP).这种新型三嗪类成炭剂具有良好热稳定性和耐水性,同时制备简单且过程为零有机物

排放.将其与多聚磷酸铵配合构成膨胀型阻燃剂,用于聚丙烯阻燃改性,所制备的阻燃聚丙烯复合材料表现出良好的成炭效果、致密连续的炭膜层,以及优异的耐水性.

1 实验部分

1.1 原料

异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC),湖南新晨化工有限公司;三聚氰胺(MEL),深圳市安正化工有限公司;聚丙烯,T30S,广州石化;多聚磷酸铵(APP),聚合度大于1000,青岛市海大化工有限公司.

1.2 性能测试

红外光谱分析(FTIR)在美国Leco公司ESP型傅里叶变换红外光谱仪中采用KBr压片观察.热重分析在德国Netzsch公司TG209F1型热重分析仪中测试,氮气气氛,气流速度20 mL/min,升温速率10 K/min. DSC分析在德国Netzsch公司DSC204型示差扫描量热仪中测试,氮气气氛,气流速度为10 mL/min,升温速率10 K/min.垂直燃烧实验按照GB/T2408-96在江苏江宁分析仪器厂CZF-2型垂直燃烧仪中进行测试,样品尺寸125 mm×12.5 mm×1.6 mm.氧指数按照GB/T2406-93在江苏江宁分析仪器厂HC-2型氧指数仪中进行测试,样品尺寸85 mm×10 mm×3.2 mm.热释放速率及有焰燃烧时间在英国FTT公司RHR型锥形量热仪上进行,辐射量热35 kW/m²,样品尺寸

* 2008-07-08 收稿,2008-09-22 修稿;** 通讯联系人,E-mail: hongwei_jiang@126.com

100 mm × 100 mm × 4 mm 扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 在荷兰菲利普公司 Sirion20 型上进行,炭层表面喷金,放大倍数 200.

1.3 交联三嗪聚合物 TCLP 的制备

将 Rheomix3000 型 Haake 流变仪温度设置为 130℃,待温度达到设定值,开启转子,转速为 60 r/min.将 TGIC 放入流变仪腔室,待 TGIC 完全熔融后,MEL 分 3 次加入,在 5 min 加完.反应进行 20 min 后,转子的扭矩开始缓慢增大,当扭矩为 60

N·m 时取出白色膏状物料,放入 130℃ 的鼓风干燥箱中熟化 5 h.将熟化产物冷却到室温后,经高速粉碎机粉碎,再用行星式球磨机磨成细粉,过 200 目过滤筛备用.产率为 99.5%;FTIR (KBr 片, cm^{-1}) 3469、3420、3340 (OH、NH、 NH_2),1693 ($\text{C}=\text{N}$),1253 ($\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动),1079 ($\text{C}-\text{OH}$ 伸缩振动),1021 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$);元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_{15}\text{O}_{18}$, TGIC/MEL 摩尔比为 1 : 2),计算值 C 39.34%,N 38.25%,H 4.92% 测量值 C 38.98%,

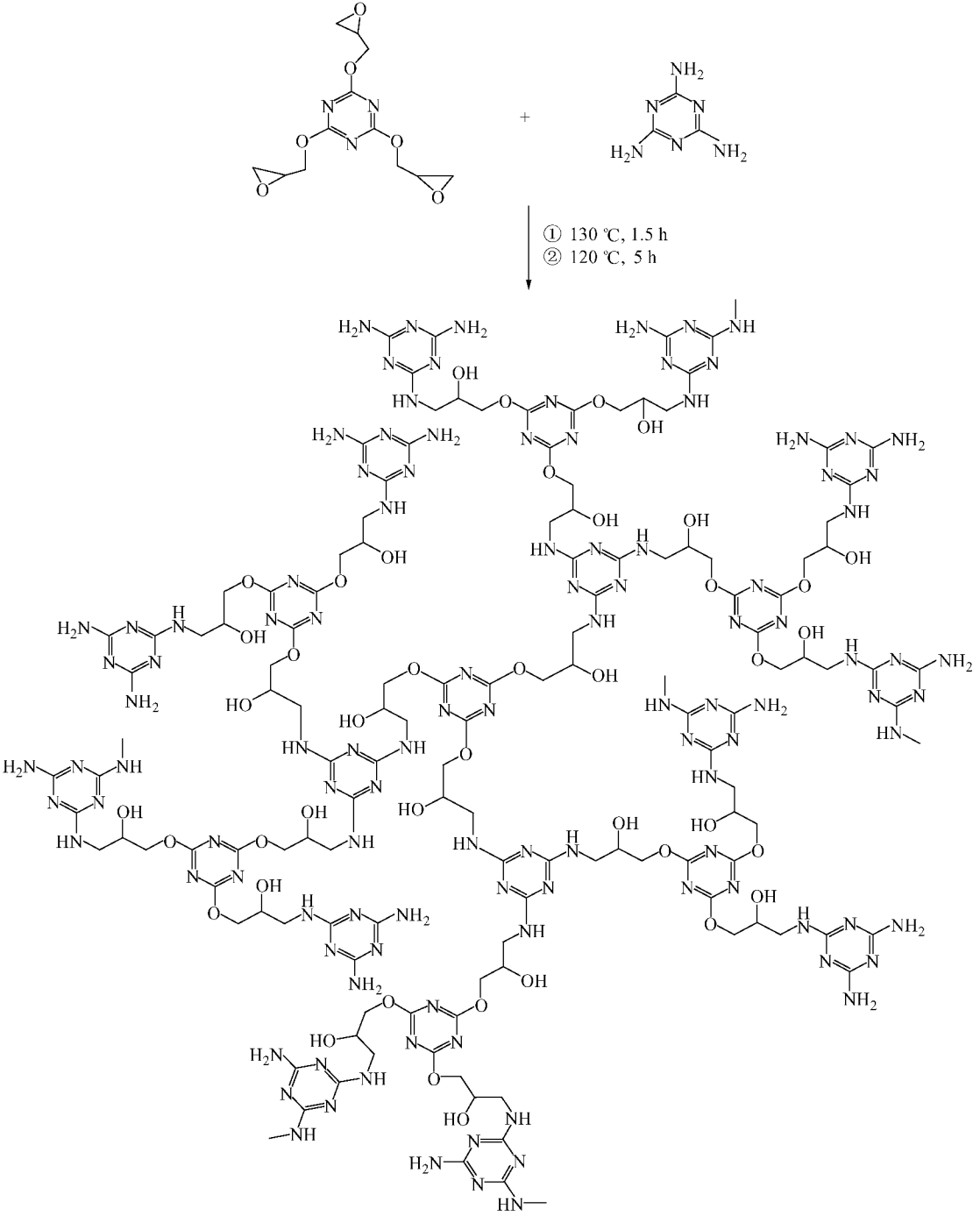


Fig. 1 Chemical reaction scheme of TGIC and MEL

N 37.96%, H 4.87%; 分解温度 (1% 失重), 255℃ 密度(g/cm^3), 0.731(堆积), 1.156(真实).

1.4 样品制备

将制得的 TCLP 和 APP 按照一定的比例在高速混合机中混合 2 min, 制得膨胀型阻燃剂, 并与聚丙烯树脂在开放式热炼机中进行混炼 12 min, 然后在温度为 200℃ 的平板硫化机中模压成型. 炭层结构分析所用样品是将模压成型的阻燃材料放入温度为 700℃ 的马福炉中灼烧 30 min, 冷却后去除表面蠕虫状的灰.

2 结果与讨论

2.1 合成和表征

TCLP 合成在 Haake 流变仪的捏合室完成, 初始温度设为 130℃, 通过熔融态 TGIC 的 3 个环氧基团与固相 MEL 的 3 个氨基反应, 形成具有交联结构的三嗪聚合物, 其化学反应式见图 1.

TGIC/MEL 的摩尔比在 1:3 ~ 1:1 之间变化, 它在很大程度上确定了所获得聚合物的结构, 同时也影响成炭效果. 随着 TGIC 和 MEL 的反应时间增加, 捏合转子扭矩逐渐变大, 这意味着融体黏度增大, 分子量变大. 一个典型的转子扭矩和反应温度的变化情况 (TGIC/MEL 摩尔比为 1:2) 见图 2. 可以看出, 前 10 min 为加料过程, 转矩呈不规则变化, 扭矩变化范围不大. 随着反应的进行, 转矩缓慢增大, 当时间达到 30 min 时, 扭矩开始出现显著变大, 模腔内反应物黏度明显变大; 当时间达到 52 min 时, 扭矩出现急剧上升, 所观察到的融体黏度也迅速变大, 同时也观察到融体的温度开始快速升高, 降温设备连续工作, 表明反应过程中释放出大量的热. 当时间达到 65 min, 转矩达到 60 N·m, 温度为 140℃, 取出预产物, 置于 120℃ 的鼓风干燥箱中熟化. 否则物料黏度在室内的继续增大以及反应速率上升, 将导致散热不均, 温度急剧升高, 从而产生爆聚.

红外光谱被用来监测反应基团的变化, 其典型的图谱见图 3 (TGIC/MEL 摩尔比为 1:2), 图中也列出了 TGIC 和 MEL 的谱以方便比较. 反应 15 min 后, 环氧基团中环的对称伸缩振动、环的逆对称伸缩振动及变角振动 (分别为 1253, 927, 850 cm^{-1}), 并且仲胺的 N—H 弯曲振动 (1700 cm^{-1}) 在反应过程中减弱. 反应 30 min 后, 这些特征峰进一步减小, 以致难于观察到, 这与上述扭矩变化基本一致; 反应 45 min 后, 环氧特征峰由于本身较

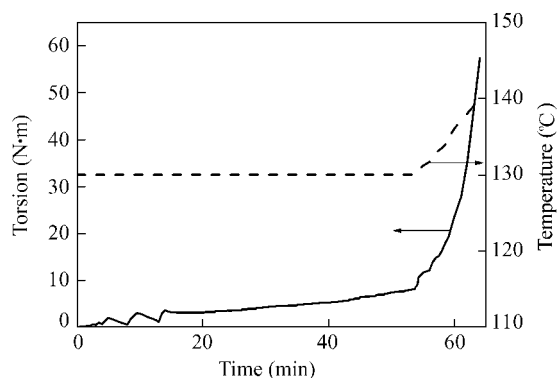


Fig. 2 Effect of reaction time on torsion and temperature

弱, 观察不到明显变化, 但在 1079 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 此峰为醇的 C—O 键的伸缩振动峰, 这是由于环氧基团开环所产生的 OH 基团量的增加所致; 同时 1253 cm^{-1} 的吸收峰加强, 此峰对应胺的 C—N 伸缩振动, 这也表明环氧与 MEL 上氨基的反应量增加. 熟化后, 醇的 C—O 振动峰进一步加强.

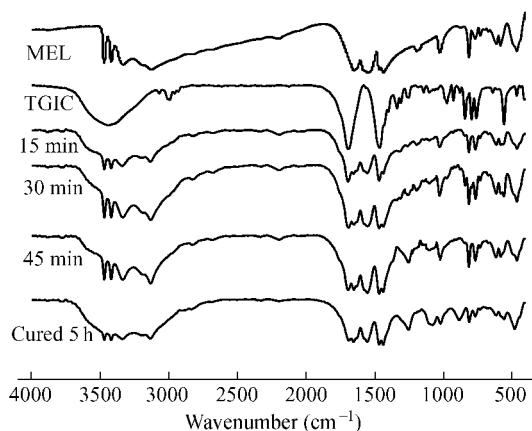


Fig. 3 FTIR spectra of mixture in the process of TCLP synthesis

反应产率接近理论值, 元素分析的结果也与反应前的计算值一致, 表明反应过程无挥发性物质产生. 所合成的超支化三嗪聚合物经粉碎后, 为白色流散性粉末, 完全不溶于水, 也不溶于任何有机溶剂. 当 TGIC/MEL 摩尔比为 1:2 时, 堆积密度为 0.731 g/cm^3 , 真实密度 1.156 g/cm^3 , 水悬浮液 (20 g/L) 的 pH 值 7.2, 显弱碱性, 这是由于 TCLP 分子结构中含有一定量的未反应—NH₂ 基团.

图 4 为 TCLP 的热失重和失重速率分析. 1% 和 5% 的热失重所对应的温度为 255℃ 和 282℃, 显示出具有较好的热稳定性能. 热分解主要经历了 3 个过程, 从 255℃ 至 353℃、353℃ 至 414℃、

414℃至 550℃. 其中第一阶段的失重速率最大, 最快失重速率为 8.62 %/min. 当温度达到 500℃时, TCLP 基本分解完毕, 最终所得残余率为 24.43 %.

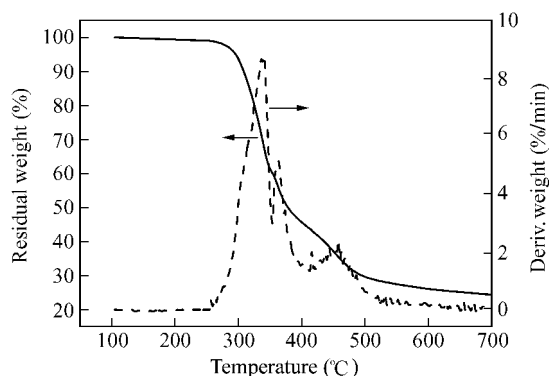


Fig. 4 TGA curves of TCLP

图 5 为 TCLP 的 DSC 分析, 为了便于分析, 图中也包括了 TGIC 及 MEL 的 DSC 数据. 可以看出 MEL 升温至 290℃时开始出现吸热, 375℃时吸热结束, 此峰为 MEL 的升华与受热分解吸热的叠加. TGIC 出现了二个吸热峰和一个放热峰, 其中 105℃所对应的吸热峰为 TGIC 的熔融过程; 从 165℃至 265℃开始 TGIC 有一放热吸收峰, 此峰为 TGIC 的环氧开环自聚而导致反应热的释放过程, 同时这一过程也伴随着有 TGIC 的分解吸热反应, 当 TGIC 的环氧反应殆尽, TGIC 仍继续分解, 因此在 295℃时出现吸热峰. 对比以上两种起始反应物的 DSC 曲线, TCLP 有明显的不同, 当温度升至 240℃, 开始出现吸热分解, 峰值分别为 318℃和 352℃, 这与热失重分析数据基本保持一致. 在 TCLP 的 DSC 曲线中没有观察到 TGIC 的熔融吸热峰及自聚放热峰, 说明反应产物中已不含有 TGIC.

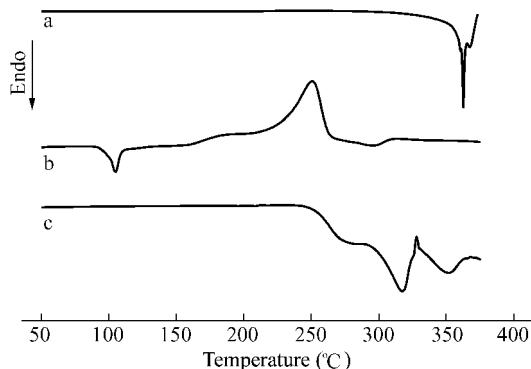


Fig. 5 DSC curves of TCLP

a) MEL ; b) TGIC ; c) TCLP

2.2 成炭性研究

2.2.1 阻燃性能 将 TCLP 与 APP 按一定比例均匀混合, 得到膨胀型阻燃剂, 将其添加到聚丙烯中, 制备阻燃聚丙烯复合材料. TCLP 的成炭性与合成中 TGIC/MEL 的摩尔比、TCLP 在膨胀型阻燃剂中所占的质量比、以及膨胀型阻燃剂在聚丙烯中的质量有关. TCLP 的成炭性决定复合材料的阻燃性能, 而阻燃复合材料的燃烧性能通常是通过氧指数和垂直燃烧测试来判定, 当 TGIC/MEL 摩尔比为 2, TCLP/APP 质量比为 1:5, 32% 质量比的膨胀型阻燃剂的添加量时, 获得 FV-0 (1.6 mm), 氧指数 32, 达到难燃级别. 如果减少 TCLP 用量, 成炭量不足, 阻燃效果变差; 增大 TCLP 用量, 阻燃性能也略有下降, 这可能是因为燃烧过程中生成的炭过多, APP 在高温下分解成的胶状多聚磷酸不足于封闭胶合所有炭层间隙, 影响炭层的致密连续性, 从而降低对氧气的阻隔.

阻燃复合材料随温度增加引的热失重, 以及分解成炭过程的测试由热分析失重仪进行 (见图 6). 纯聚丙烯树脂起始失重温度和最大失重温度分别为 320℃和 395℃, 最大热失重速率为 27.2 %/min. 当温度达到 421℃时, 树脂基本分解完毕, 所得的残余率仅为 2.5%. 阻燃复合材料的失重过程首先发生在 240℃, 相对于纯树脂体系提前了 90℃, 这对应于 APP 的脱 NH_3 过程, 最大失重温度和对应的热失重速率分别为 413℃和 12.1 %/min. 温度达到 432℃失重结束, 残余率为 28.99%, 大于 APP 经高温分解后形成的多聚磷酸 (22.26%)、聚丙烯分解后的残余质量 (1.72%) 与 TCLP 的残余质量 (1.71%) 三者之和, 其中 TCLP 残余质量是以 TCLP 在 432℃的热失重的值 33% (图 4) 来计算的. 可见, 成炭剂的加入, 增加了残

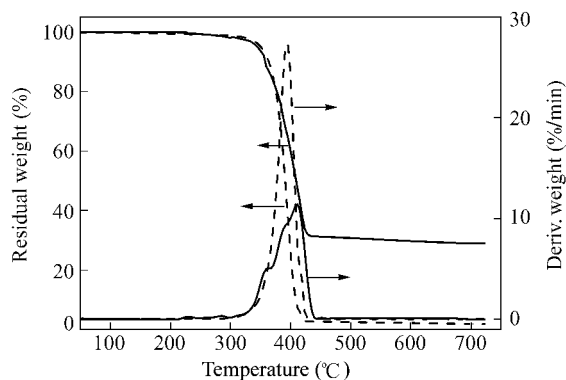


Fig. 6 TGA curves of materials (solid line: intumescent flame retardant polypropylene; dashed line: polypropylene)

余物的含量,这些残余物阻隔了热量的传递和氧气的输送,减缓了阻燃材料的降解速率,提高残余质量,有利于阻燃性能的提高.

锥形量热仪被用来研究阻燃复合材料的热释放速率、引燃时间及有焰燃烧时间的影响,其测量结果见图 7. 与纯聚丙烯树脂相比,添加阻燃体系的最大热释放速率从纯树脂的 716 kJ/m^2 降低到 486 kJ/m^2 ,并且达到最大热释放速率后,热释放速率显著减少,整个燃烧过程维持在较小的热释放速率范围内. 有火焰燃烧时间也从 415 s 提高到阻燃树脂的 714 s . 阻燃材料的引燃时间和达到最大热释放速率的时间比纯聚丙烯有所提前,这可能是阻燃材料在受热条件下,APP 分解,然后与成炭剂进行成炭反应,反应放出热量,当炭层快速形成后,炭层能阻隔热量和火焰的传递,使得燃烧材料的热释放速率降低,达到阻燃的目的. 因此,TCLP 为成炭剂的膨胀型阻燃体系具有明显的阻隔热量的传递,降低热释放速率,延长有焰燃烧时间,这有利于提高材料的阻燃性能.

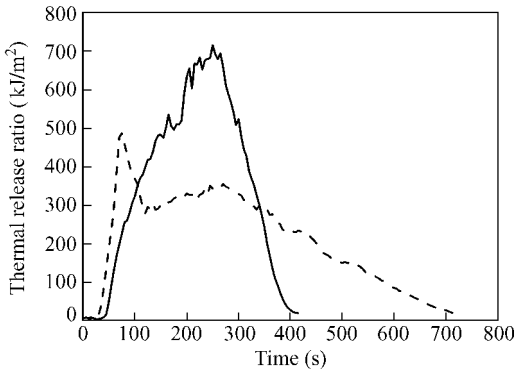


Fig. 7 Thermal release ratio curve of polypropylene (solid line) and intumescent flame retardant polypropylene (dashed line)

2.2.2 炭层分析 SEM 被分别用来观察阻燃材料燃烧后所得炭层的微细结构,其典型结果见图 8. 燃烧后的炭层外表面连续致密,呈片层状,可以起到阻隔空气和热量的传递的作用,从而达到提高了阻燃效果的目的.

炭层中的元素通过 EDX 进行分析(图 9). 炭层中主要含有炭、氮、氧和磷元素,其相对应含量分别为 C $22.76 \text{ wt}\%$ 、N $17.29 \text{ wt}\%$ 、O $29.78 \text{ wt}\%$ 和 P $30.17 \text{ wt}\%$. 实际残余物磷元素含量应为残余率与表中磷含量的乘积. 由前面 TG 分析可知,膨胀阻燃材料的残余率为 28.99% ,因此实际残余物磷元素含量为 8.48 . 对比阻燃材料燃烧前磷含

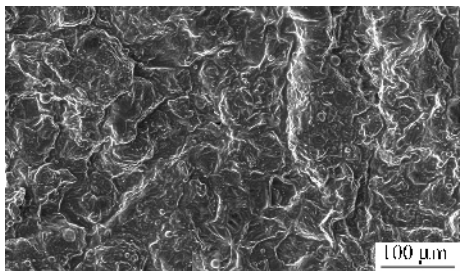


Fig. 8 SEM picture of the surface of char layer

量(8.51%),可见在燃烧前后磷的总量都基本保持不变. 这表明整个燃烧过程中磷元素基本没有挥发而保留在炭层中.

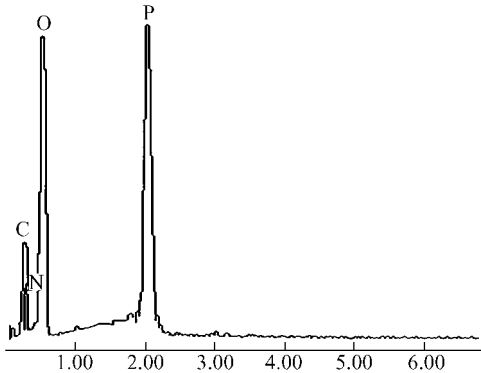


Fig. 9 EDX analysis of char layer

图 10 是炭层的 FTIR 谱图. 2376 cm^{-1} 对应于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 结构的伸缩振动峰, 1631 cm^{-1} 峰对应多核芳香环炭结构,为炭层的特征峰,而 $3030 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ 峰是 APP 高温下形成的磷酸或多聚磷酸化合物中的羟基形成氢键的吸收峰, 1145 cm^{-1} 对应于 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 995.12 cm^{-1} 处可见 $\text{P}(=\text{O})-\text{OH}$ 基团中的 $\text{P}-\text{OH}$ 的吸收峰, 1403 cm^{-1} 为含有氢键的 $\text{P}=\text{O}$ 振动吸收峰. 这些磷的含氧化合物(主要为磷酸和多聚磷酸等)形成酸性膜层,对空气有一定的阻隔,起到封闭炭层间孔隙

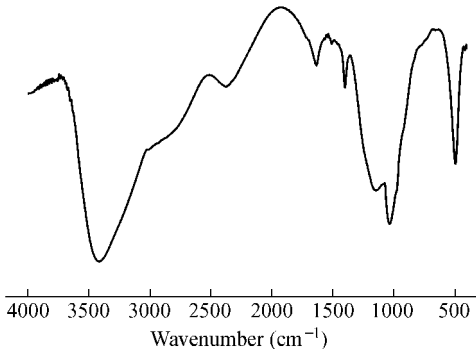


Fig. 10 FTIR spectrum of char layer

的作用,这对提高材料的阻燃性能有良好的作用.

2.3 力学性能测试

表 1 列出了纯聚丙烯及阻燃聚丙烯的力学性能.可以看出添加 32% 的膨胀阻燃剂后,材料的力学性能有所下降.阻燃聚丙烯的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度分别为 27.3 MPa、230% 和

11.33 kJ/m²,比纯聚丙烯分别降低了 16.8%、77.8%和 50.2% 而弯曲模量为 2.31 GPa,提高了 86.7%.阻燃剂的加入使得材料的熔融指数下降明显,从 2.7 g/10 min 降至 0.8 g/10 min,加工流动性性能有所下降.

Table 1 The mechanics properties of materials

	Tensile strength(MPa)	Elongation(%)	Impact strength(kJ/m ²)	Flexure(GPa)	Melt index(g/10 min)
PP resin	27.3	230	11.33	1.24	2.7
Flame retarded PP	22.7	55	5.64	2.31	0.8

3 结论

通过异氰尿酸三缩水甘油酯与三聚氰胺的本体熔融聚合反应,合成了一种新型交联结构的三嗪类聚合物成炭剂,其制备过程无污染,操作简

单.这种新的成炭剂具有良好的热稳定性和耐水性,与 APP 复配而组成的膨胀型阻燃剂能有效阻燃聚丙烯,并展现出良好的成炭效果和致密连续的炭膜.

REFERENCES

1 Levchik S V,Weil E D.Polym Adv Technol,2005,16(10) 707 ~ 716
2 Camino G,Casis L,Martinasso G.Polym Degrad Stab,1999,23(4) 359 ~ 376
3 Ou Yixiang(欧育湘),Li Jiangjun(李建军).Flame Retardants Property,Preparation and Application(阻燃剂——性能、制造及应用).Beijing(北京) :ChemicalIndustry Press(化学工业出版社),2006.38 ~ 45
4 Li B,Xu M J.Polym Degrad Stab,2006,91(6) 1380-1386
5 Borah J,Karak N.Journal of Fire Sciences,2007,104 648 ~ 654
6 Hu X P,Li W Y,Wang Y Z.J App Polym Sci,2004,94 1556 ~ 1561
7 Mahapatra S S,Karak N.Polym Degrad Stab,2007,92 947 ~ 955
8 Borah J,Karak N.J Applied Polym Sci,2007,104 648 ~ 654

PREPARATION OF TRIAZINE BASED CROSSLINKED POLYMERS AND THEIR CHARRING PROPERTIES

WANG Yuxuan, JIANG Hongwei

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract A new type of charring agents, triazine-based crosslinked polymers, was synthesized through a polymeric reaction of trisglycidylisocyanurate and melamine in a melt state, and displayed good thermal stability and water resistance. The preparation process was feasible at ease, free of solvents and harmful released materials. The generated polymer was combined with ammonium polyphosphate (mass ratio 1 : 5) to offer an intumescent flame retardant, which further was applied to polypropylene for flame retardant tests. When the intumescent flame retardant was loaded with 32% mass of the flame retarded polypropylene, burning tests and analysis showed that the resultant char layers exhibited continuous and compact structures, the oxygen limited index was 32, the vertical burning reached FV-0 level, and the peak heat release rate was 486 kJ/m², in comparison with pure polypropylene, decreased by 47.5%, while the burning time with flame 714 s increased by 54.9%.

Keywords Triazine based cross-linked polymer, Charring agent, Intumescent flame retardant