

纳米 Sb_2O_3 与次膦酸铝阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯 协同作用研究*

司明明¹ 丁 率^{1,2} 郝建薇^{1**} 徐利时³ 杜建新¹

(¹北京理工大学材料学院 阻燃材料研究国家专业实验室 北京 100081)

(²中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

(³湖南锡矿山闪星锑业有限责任公司 冷水江 417500)

摘 要 制备了浓度为 80% 的纳米三氧化二锑母粒 ($\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$), 以此母粒与二乙基次膦酸铝 (AlPi) 复合阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET). 氧指数、UL 94 垂直燃烧、锥形量热仪及扫描电镜研究表明, $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 和 AlPi 之间的协同阻燃作用导致 PET 的氧指数由 21.0% 提高到了 34.6%, UL 94 垂直燃烧达到 V-0 级, 热释放速率 (HRR)、总烟释放 (TSR) 和 CO 释放量均有所降低, 炭层的致密性显著变好. 热失重、傅里叶变换红外光谱及 X 射线光电子能谱分析指出, 协同作用增加了阻燃 PET 的残炭量及热稳定性, $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 表面的羟基与二乙基次膦酸发生缩合反应促进了成炭, 残炭结构主要由磷酸铝 (锑)、焦磷酸铝 (锑) 和共轭芳香环状物组成. 差示扫描量热研究显示, 协同作用有利于促进阻燃 PET 的结晶及增加熔融吸热量. 因此, $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 与 AlPi 协同阻燃 PET 是以凝聚相交联成炭及吸热作用为主, 兼有气相阻燃作用.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 次膦酸铝, 纳米三氧化二锑, 阻燃

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在较宽的温度范围内能够保持优良的物理和机械性能, 它的耐疲劳性、耐摩擦性优良, 耐老化性优异, 电绝缘性突出, 对大多数有机溶剂和无机酸稳定, 且加工性能良好, 被广泛应用于工程塑料、聚酯纤维和薄膜等领域^[1,2]. 但 PET 易燃, 极限氧指数仅为 21%, 因此 PET 的阻燃研究非常必要.

目前, 用于 PET 的添加型阻燃剂主要有卤锑协同体系和磷卤协同体系, 例如十溴二苯乙烷/三氧化二锑、三(二溴苯基)磷酸酯等. 这两类阻燃剂虽阻燃效率高, 但存在燃烧产烟量大及伴随 CO 及腐蚀性气体释放多的问题. 近年出现的烷基次膦酸盐^[3]被誉为是用于阻燃聚酯、聚酰胺等的新一代磷系阻燃剂, 其化学式为 $[\text{R}_1\text{R}_2\text{POO}]_n^- \text{M}^{n+}$, 其中 R_1 和 R_2 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的烷基或芳基, M^{n+} 为金属离子. 这类阻燃剂热稳定性优异, 含磷量较高, 在凝聚相发挥阻燃作用, 是有效的成炭促进剂^[4]; 可单独使用, 复配阻燃及抑烟效果更好. 如德国 Clariant 公司基于次膦酸盐复配的新型阻燃

剂 Exolit OP 1312M1 (TP) 应用于玻纤增强的尼龙 66 时, 与同样能够达到 UL 94 V-0 级的溴代聚苯乙烯/三氧化二锑、红磷体系比较, 其有焰燃烧最大烟密度下降了约 25%^[5].

纳米金属氧化物能够显著提高次膦酸盐的阻燃效率. Laachachi 等^[6]的研究指出, 纳米 Al_2O_3 较 TiO_2 协同 Exolit OP930 (二乙基次膦酸盐) 阻燃 PMMA 的效果更好. 材料的最大热释放速率和总的热释放值减少了大约 30%, 热解过程中 Al_2O_3 没有与 OP930 发生化学作用, 其协效作用的原因归结为 Al_2O_3 增加了凝聚相炭层的强度. Gallo 等^[7-9]研究了纳米 TiO_2 , Al_2O_3 , Sb_2O_3 , Fe_2O_3 分别协同 Exolit OP1240 (二乙基次膦酸铝) 在聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、羟基丁酯-羟基戊酯共聚物 (PHBV)、己二酸丁二醇酯-对苯二甲酸乙二醇酯共聚物 (PBAT) 中的阻燃作用. 当纳米填料的添加量在 2 wt% 时, 材料的垂直燃烧性能及热释放速率等均有所改善. 其中纳米 Sb_2O_3 协同 AlPi 阻燃 PHBV 的热释放速率峰值下降了约 28%, CO

* 2013-03-28 收稿, 2013-06-17 修稿; 湖南省战略性新兴产业科技攻关项目 (项目号 国家发改委 [2012] 989) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: hjw@bit.edu.cn

释放量降低了近 35%,且作者提出了 Sb_2O_3 在凝聚相催化交联的协同阻燃机理。

Sb_2O_3 作为阻燃协效剂与其他金属氧化物比较应用范围最为广泛,尤其用于含卤阻燃聚合物体系。目前,我国年产量 80% 的 Sb_2O_3 用于阻燃聚合物材料。虽然,我国锑资源位居世界之首,但过度开发已导致锑矿储量严重不足。因此,纳米 Sb_2O_3 协同无卤阻燃聚合物的研究不仅有利于发展含卤阻燃体系的替代技术,同时对于有效利用锑资源也有着重要的现实意义。

综上所述,深入纳米 Sb_2O_3 协同次膦酸盐阻燃聚合物的研究,丰富其协同阻燃机理是必要的。同时,纳米填料协同阻燃效率的实现与其在基材中的良好分散密切相关^[10],而母粒技术是纳米填料实现良好分散的方法之一^[11]。为此,本文制备了纳米 Sb_2O_3 母粒,比较了纳米 Sb_2O_3 粉体和母粒 Sb_2O_3 分别协同二乙基次膦酸铝 (AlPi) 阻燃 PET 燃烧性能、热分解、结晶和熔融行为的区别;在此基础上研究了纳米 Sb_2O_3 与 AlPi 之间的协同阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原料

PET 聚酯切片,上海金东聚酯化工公司;二乙基次膦酸铝 (AlPi),结构式^[12]如图 1 所示,天津市振兴化工有限责任公司,磷含量 23.0%~24.0%,1% 失重温度 320 °C,粒径小于 10 μm ;纳米三氧化二锑 (nano- Sb_2O_3),粒径约 38 nm,湖南锡矿山闪星锑业有限责任公司;乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA-18),VA 含量 18%,巴西 Braskem 公司。

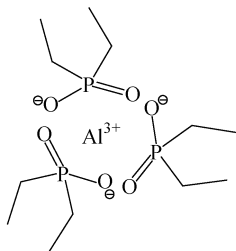


Fig. 1 Chemical structure of aluminium diethylphosphinate (AlPi)

1.2 纳米 Sb_2O_3 母粒的制备

以 10% 质量分数的 EVA-18 为载体树脂,将 80% 质量分数的 nano- Sb_2O_3 用硅烷偶联剂 KH550、聚乙烯蜡和硅酮润滑剂 (KH550、聚乙烯蜡和硅酮润滑剂总质量分数为 10%) 混合均匀处理后,在 SK-160B 型双辊混炼机上 120 °C 下混炼

约 8 min,经破碎机粉碎,制备浓度为 80% 的纳米三氧化二锑母粒 (M-nano- Sb_2O_3)。

1.3 阻燃 PET 的制备

将 PET 树脂于 100 °C 下烘干 24 h,分别与 AlPi、nano- Sb_2O_3 和 M-nano- Sb_2O_3 按照一定比例混合均匀,在 SHJ-20 型双螺杆挤出机上挤出造粒,螺杆各段的温度分别为 250,255,260,260 和 255 °C,机头温度为 250 °C,螺杆转速 22 r/min。阻燃 PET 粒子经真空干燥,采用 HTF80X1 型注塑机注塑成型。

1.4 测试与表征

极限氧指数 (LOI) 参照 GB/T 2406-93 标准,采用 HFTA II 型氧指数仪测定。垂直燃烧性能参照 ANSI/UL 94-2010 标准,采用 CZF-5A 型垂直燃烧仪测定。采用 FTT 0007 锥形量热仪 (CONE),参照 ISO 5660-1 标准测试样品的热释放速率等参数,辐射照度 35 kW/m^2 。试样的残炭形貌采用 TM3000 型扫描电子显微镜和数码相机拍摄。采用 TG 209F1 型热重分析仪在 N_2 气氛下对样品进行热分析,得到热失重 (TG) 及微分热失重 (DTG) 曲线,温度范围 40~800 °C,升温速率 20 K/min,气体流量 50 mL/min ,样品质量 2~3 mg。TG 曲线 800 °C 下的阻燃 PET 残炭量计算值 (CRcal) 由下述式 (1) 给出。其中 x_i 为组分 i 的添加质量百分数, W_i 为相应 TG 或 DTG 曲线中 i 组分的残余量,温度 T 为 800 °C。

$$W_{\text{cal}}(T) = \sum_{i=1}^n x_i W_i(T) \quad (1)$$

采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,溴化钾压片表征样品残炭的化学结构,光谱记录范围 2000~400 cm^{-1} ;采用 PHI QUANTERA-II SXM 能谱仪进行 X-射线光电子能谱分析 (XPS),光源 Al $\text{K}\alpha$ (1486.5 eV),功率 25 W,通能 26.0 eV,以 284.8 eV 为污染碳 C1s 定标,扣除荷电效应。采用 204 F1 型示差扫描量热仪 (DSC) 表征样品的结晶及熔融吸热行为,升温速率 20 K/min,温度范围 50~300 °C,保温 3 min,以 20 K/min 速率降到室温,再以 20 K/min 速率升到 300 °C,PET 及阻燃 PET 的结晶度 (x_c) 依照下述 (2) 式和 (3) 式计算^[13,14]。

PET 的结晶度:

$$x_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{\text{cc}}}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

阻燃 PET 的结晶度:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_0(1 - \Phi)} \times 100\% \quad (3)$$

其中 ΔH_{cc} 为冷结晶热, ΔH_m 为结晶熔融热, ΔH_0 为全结晶熔融热 (140 J/g), Φ 为阻燃填料的质量百分比。

2 结果与讨论

2.1 氧指数与垂直燃烧

表 1 给出了氧指数 (LOI) 及 UL 94 垂直燃烧测试结果。从中可见 PET 的 LOI 仅为 21%, 且有熔滴现象; 而 2 wt% nano- Sb_2O_3 或 M-nano- Sb_2O_3

与 8 wt% AlPi 复合后, 其 LOI 由 PET 的 21% 提高到 33.6% 和 34.6%, 实验增值 ($\Delta\text{LOI}_{\text{exp}}$) 分别为 12.6% 和 13.6%, 均高于采用 PET/nano- Sb_2O_3 和 PET/AlPi 的 $\Delta\text{LOI}_{\text{exp}}$ 加和所计算的 LOI 理论增值 ($\Delta\text{LOI}_{\text{the}} = 1.1\% + 9.1\% = 10.2\%$); 同时, 垂直燃烧无熔滴出现, 有焰燃烧时间 t_1, t_2 在缩短, 达到 UL 94 V-0 级。显然, Sb_2O_3 与 AlPi 间存在协同作用, 且 M-nano- Sb_2O_3 的协同阻燃效果更为突出。由此可见, 采用母粒分散技术是实现 nano- Sb_2O_3 良好协同作用的充分条件。

Table 1 LOI and UL-94 test results of the PET composites (mass ratio of AlPi and $\text{Sb}_2\text{O}_3 = 4:1$)

Sample	PET (wt%)	AlPi (wt%)	nano- Sb_2O_3 (wt%)	M-nano- Sb_2O_3 (wt%)	LOI (%)	$\Delta\text{LOI}_{\text{exp}}$ (%)	UL 94 ^a (3.2 mm)			
							Rating	t_1 (s)	t_2 (s)	Dripping
PET	100.0	—	—	—	21.0	—	NR	—	—	Yes
PET/nano- Sb_2O_3	98.0	—	2.0	—	22.1	1.1	NR	47.5	—	Yes
PET/AlPi	92.0	8.0	—	—	30.1	9.1	V-1	12.1	14.5	Yes
PET/AlPi/nano- Sb_2O_3	90.0	8.0	2.0	—	33.6	12.6	V-0	7.5	8.4	No
PET/AlPi/M-nano- Sb_2O_3	91.6	6.4	—	2.0	34.6	13.6	V-0	4.2	6.1	No

^a Results are reported as the average value of 5 test bars.

2.2 锥形量热仪燃烧测试

为了进一步说明 nano- Sb_2O_3 与 AlPi 的协同阻燃作用, 对 PET 及阻燃样品进行了锥形量热仪 (CONE) 燃烧测试。图 2(a) 和 2(b) 分别给出了热释放速率 (HRR) 和总的热释放 (THR) 曲线, 表 2 列出了相关数据。从中可见, 与纯 PET 相比, PET/AlPi 的热释放速率峰值 (PHRR) 及 THR 均有显著下降; 但燃烧至 600 s 以后出现了第二个热释放峰, THR 曲线也由此上升, 显然是炭层耐热性

不足所致; 同时, 总烟释放 (TSR) 和 CO 平均释放量 (av-CO) 分别上升了 63% 和 117%。然而, 将 nano- Sb_2O_3 与 AlPi 复合添加时, 不仅热释放有进一步的降低, 而且 PET/AlPi 体系的第二个热释放峰消失了, 600 s 后 THR 值也没有急剧上升。更值得关注的是与 PET/AlPi 相比, PET/AlPi/nano- Sb_2O_3 和 PET/AlPi/M-nano- Sb_2O_3 的 TSR 分别下降了 5% 和 14%; av-CO 下降的幅度更大, 分别为 25% 和 38%。这些结果表明, AlPi 单独使用气相

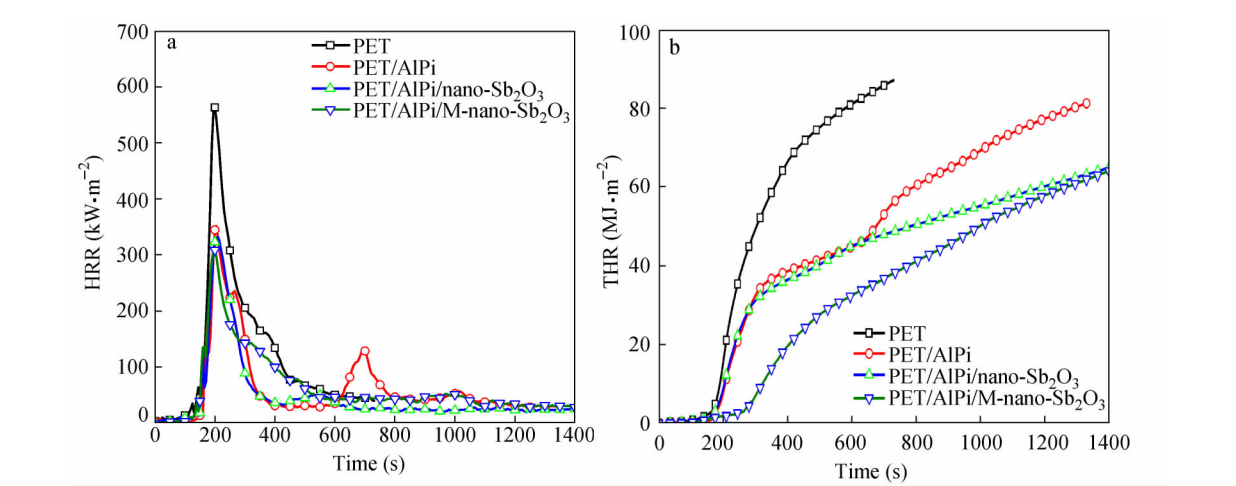


Fig. 2 Heat release rate (a) and total heat release (b) curves at a heat flux of 35 kW/m²

阻燃作用较为突出,而 Sb_2O_3 与 AlPi 复合,导致凝聚相交联成炭的作用有所增强;而 $\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$ 的协同阻燃、抑烟效果更好. 可以用总的热释放值 (THE) 和单位质量损失的热释放值 (THE/TML) 这些参数进一步证实 AlPi 单独添加及与 Sb_2O_3 复合使用时的阻燃机理.

Table 2 CONE test results for the PET composites (irradiance 35 kW/m²)

Sample	PET	PET/ AlPi	PET/ $\text{AlPi}/\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$	PET/ $\text{AlPi}/\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$
TTI (s)	160	158	151	150
PHRR (kW/m ²)	563	352 (- 38%) ^a	332 (- 6%) ^b	309 (- 12%) ^b
TSR (m ² /m ²)	1201	1960 (+ 63%) ^a	1872 (- 5%) ^b	1687 (- 14%) ^b
av-CO (kg/kg)	0. 066	0. 143 (+ 117%) ^a	0. 107 (- 25%) ^b	0. 089 (- 38%) ^b
THE (MJ/m ²)	75	59	58	57
THE/TML (MJ/m ² g)	2. 24	1. 78	1. 79	1. 88

^aIncreased percentage of the investigated parameters compared with PET;^bIncreased percentage of the investigated parameters compared with PET/ AlPi .

THE 是指火焰熄灭时的 THR 值,主要用来评价样品的火灾荷载程度. 其值取决于燃烧过程中可燃性气体挥发的总量、有效燃烧热和燃烧效率,炭层的生成和火焰的抑制作用都对该值有较大的影响^[9]. 而 THE/TML 是一个衡量气相挥发物燃烧放热程度的指标,其值越小说明火焰抑制和稀释作用越强. 由表 2 数据可见,与纯 PET 比较, PET/ AlPi 的 THE 有明显下降,同时 TSR 及 av-CO 有所增加,说明 AlPi 有气相阻燃作用,同时兼有凝聚相阻燃作用. 其原因与燃烧过程中二乙基次膦酸裂解产生了可以捕捉 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基的物种,抑制了气相燃烧反应有关^[8],也与二乙基次膦酸阴离子与 PET 热解产物对苯二甲酸相互作用在凝聚相形成了对苯二甲酸次膦酸铝和磷酸铝有关^[9]. 而当加入 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 后,各阻燃 PET 体系的 THE 和 THE/TML 值变化不大,但 PET/ $\text{AlPi}/\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$ 的 THE/TML 相对最大,说明

$\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 尤其是 $\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$ 复合阻燃 PET 的凝聚相阻燃作用进一步增强. 除此之外,阻燃 PET 的点燃时间 (TTI) 随 AlPi 及 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 的加入在逐渐缩短,这一规律与下述热分析结果中相应体系初始热分解温度降低是一致的.

2.3 炭层形貌分析

图 3 和图 4 分别给出了 CONE 测试 PET 及阻燃 PET 残炭的数码照片和 SEM 微观形貌图片. 从中可见,纯 PET 只在周边有少许的残炭,且缺陷较多;PET/ AlPi 的炭层比较疏松,表面裂缝较多,且泡孔破裂坍塌,易与外界发生热传导; $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 的加入使炭层结构更加致密完整,泡孔破裂现象减少,有利于阻隔传质传热;母粒体系的炭层致密性最好,泡孔明显减小. 说明 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 与 AlPi 的协同可以增强炭层的致密性和热稳定性,且 $\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$ 协同效果更好.

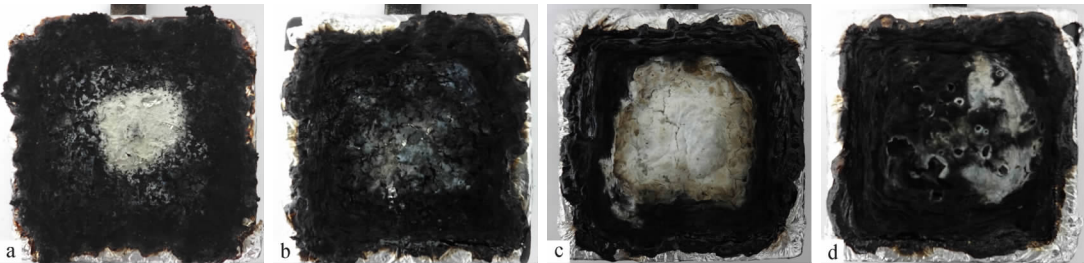


Fig. 3 Digital photographs of the char residue after CONE test for (a) PET, (b) PET/ AlPi , (c) PET/ $\text{AlPi}/\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ and (d) PET/ $\text{AlPi}/\text{M-nano-Sb}_2\text{O}_3$

2.4 热降解分析

热失重分析是研究物质热分解行为最直接的

方法之一. 图 5 (a) 和 5 (b) 分别给出了纯 PET、 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 、 AlPi 及阻燃 PET 样品的 TG 和 DTG

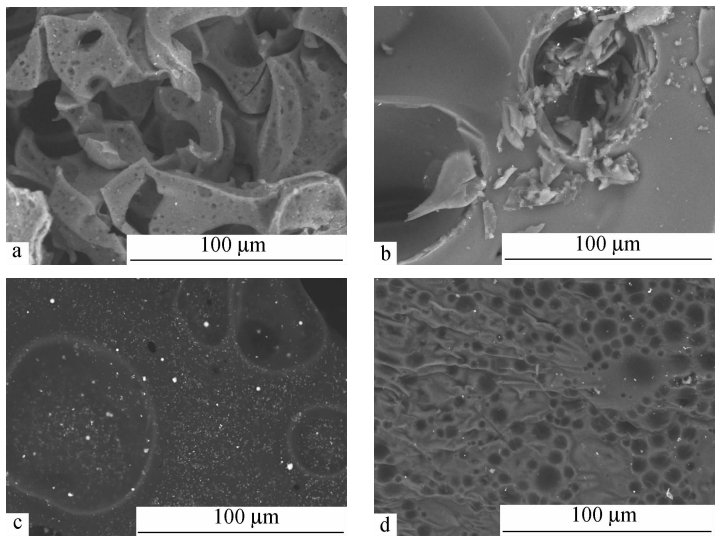


Fig. 4 SEM photographs of the char residue after CONE test for (a) PET, (b) PET/AlPi, (c) PET/AlPi/nano- Sb_2O_3 and (d) PET/AlPi/M-nano- Sb_2O_3

曲线,表 3 列出了相应的数据. 从中可见, AlPi、 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 及复合阻燃剂的加入降低了 PET 的起始分解温度 ($T_{2\%}$, 失重 2% 对应的温度)、最大失重速率 ($R_{\max}$) 及温度 ($T_{\max}$), 说明 AlPi 和 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 促进了 PET 的热降解过程, 这与 AlPi 的热降解及金属氧化物对 PET 链断裂的催化作用^[15] 有关. 值得关注的是各阻燃 PET 在 800°C 下的残炭量实验值 (CR_{exp}) 均高于计算值 (CR_{cal}), 这意

味着热降解过程中阻燃 PET 各组分之间存在相互作用. 可以用 CR_{exp} 与 CR_{cal} 差值 ΔCR 表示相互作用的强弱, ΔCR 越大, 相互作用越强, 残炭热稳定性越高. 比较 ΔCR 可见, PET/AlPi/ $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 和 PET/AlPi/M- $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 体系的 ΔCR 最大, 分别为 8.7% 和 10.2%, 说明 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 与 AlPi 复合阻燃 PET 可以产生强烈的协同成炭作用. 这些规律与 LOI 及 CONE 的测试结果一致.

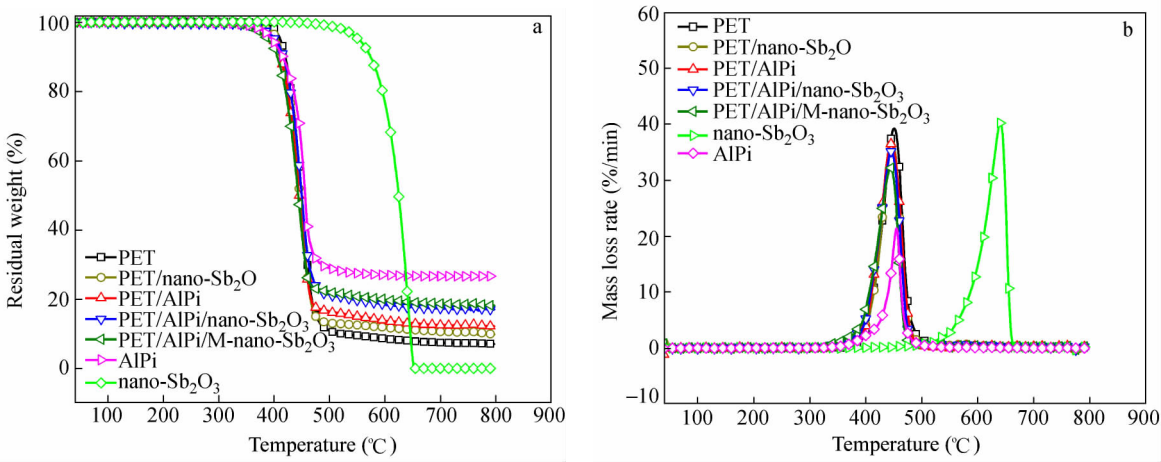


Fig. 5 TG (a) and DTG (b) curves of $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$, AlPi and PET composites in N_2

2.5 XPS 分析

为了证实 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 与 AlPi 的协同作用, 采用 X-射线光电子能谱 (XPS) 测试了 CONE 燃烧测试后样品残炭表面 Sb3d 和 P2p 谱图, 采取能够代表元素化学结合状态的 Sb3d5/2 和 P2p3/2 谱

图进一步拟合, 图 6、图 7 和表 4 分别给出了分析结果. 比较图 6(a)、6(b) 和表 4 给出的 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 和 PET/AlPi/ $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 残炭 Sb3d5/2 拟合曲线和数据可知, PET/AlPi/ $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$ 的曲线半峰宽 (FWHM) 远大于 $\text{nano-Sb}_2\text{O}_3$, 说明前者的

Table 3 TG data of nano-Sb₂O₃, AlPi and PET composites (error ±0.1 wt%, ±1 °C)

Sample	$T_{2\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	$R_{\max}$ (%/min)	$CR_{\exp}^a$ (%) (800 °C)	CR_{cal}^b (%) (800 °C)	ΔCR^c (%) (800 °C)
PET	400	451	39.2	6.9	—	—
nano-Sb ₂ O ₃	527	640	40.2	0	—	—
PET/nano-Sb ₂ O ₃	388	449	36.8	9.8	6.8	3.0
AlPi	375	455	21.4	26.6	—	—
PET/AlPi	384	447	36.3	12.2	8.5	3.7
PET/AlPi/nano-Sb ₂ O ₃	380	445	35.1	17.0	8.3	8.7
PET/AlPi/M-nano-Sb ₂ O ₃	364	444	32.2	18.2	8.0	10.2

^aCR_{exp} is the experimental value of char residue; ^bCR_{cal} is calculated value of char residue; ^cΔCR = CR_{exp} - CR_{cal}

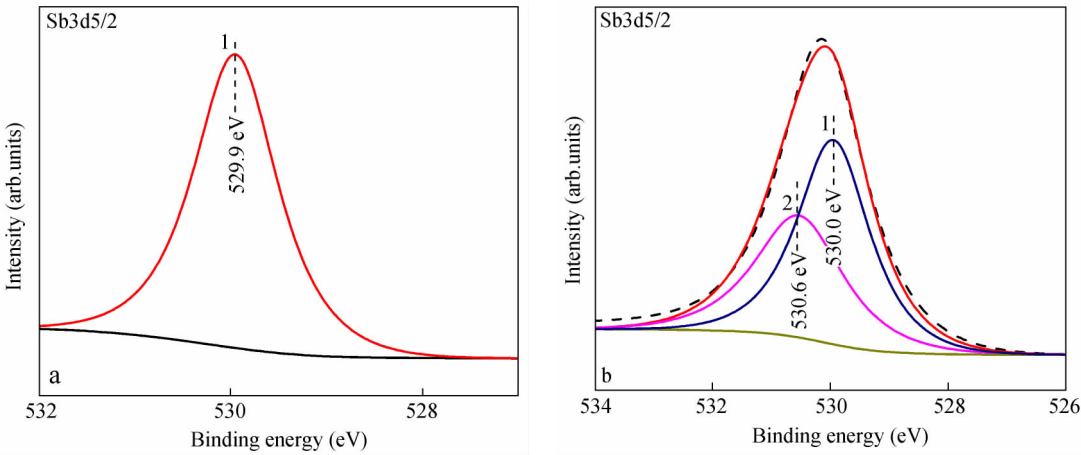


Fig. 6 XPS spectra of Sb3d5/2 for (a) nano-Sb₂O₃ and (b) char residue of PET/AlPi/nano-Sb₂O₃ after CONE test

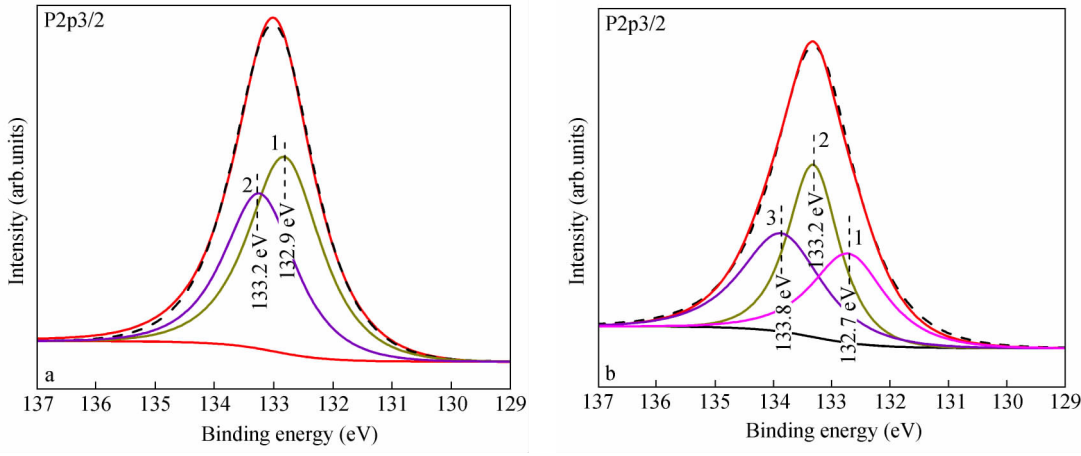


Fig. 7 XPS spectra of P2p3/2 for char residue of (a) PET/AlPi and (b) PET/AlPi/nano-Sb₂O₃ after CONE test

Table 4 XPS data of antimony and phosphorus for various samples

Region	Sample	Peak No.	Position (eV)	Assignment	Content (%)	FWHM (eV)
Sb3d5/2	nano-Sb ₂ O ₃	1	529.9	Sb-O-Sb ^[16]	—	1.0
	PET/AlPi/nano-Sb ₂ O ₃	1	530.0	Sb-O-Sb ^[16]	57.8	1.4
		2	530.6	Sb-O-P	42.2	1.7
P2p3/2	PET/AlPi	1	132.9	AlPO ₄ ^[16]	56.3	1.4
		2	133.2	Al ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^[17]	43.7	1.4
P2p3/2	PET/AlPi/nano-Sb ₂ O ₃	1	132.7	P-O-Al	28.2	1.4
		2	133.3	SbPO ₄ ^[17]	37.8	1.0
		3	133.8	Sb ₄ (P ₂ O ₇) ₃ ^[17]	34.0	1.6

Sb 存在一种以上的化学结合状态. 曲线拟合结果指出, 530.0 eV 和 530.6 eV 峰分别对应于 Sb-O-Sb 和 Sb-O-P, 二者相对含量分别为 57.8% 和 42.2%.

Sb-O-P 的生成是因为燃烧过程中 nano- Sb_2O_3 表面少量羟基与 AlPi 分解生成的二乙基次膦酸发生了缩合反应^[18], 促进了凝聚相成炭所致; 推测其作用机理如图 8 所示.

图 7 和表 4 给出的是 PET/AlPi 和 PET/AlPi/

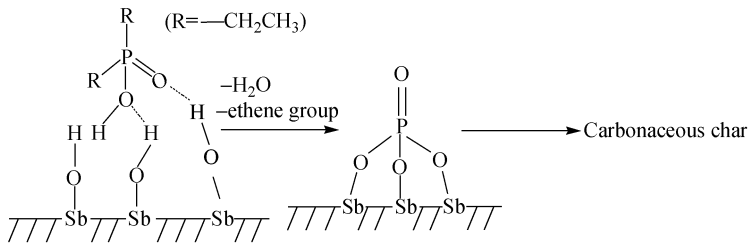


Fig. 8 Condensation of diethylphosphinic acid with the Sb-OH on the surface of nano- Sb_2O_3

2.6 红外光谱分析

为了进一步研究 nano- Sb_2O_3 与 AlPi 阻燃 PET 的协同作用, 采用傅立叶红外光谱 (FTIR) 对 CONE 测试阻燃 PET 的残炭进行了分析, 图 9 为相应的红外谱图. 由图 9 可知, 阻燃 PET 残炭中 1110 和 715 cm^{-1} 吸收峰源于燃烧生成的 AlPO_4 ^[19]. 950, 715 和 460 cm^{-1} 特征峰可指认为残炭中存在 P—O—P^[8] (反对称伸缩振动), P—O—P^[9] (对称伸缩振动) 和 O—P—O^[9] 结构. 460 cm^{-1} 等特征峰强度的变化说明 nano- Sb_2O_3 的存

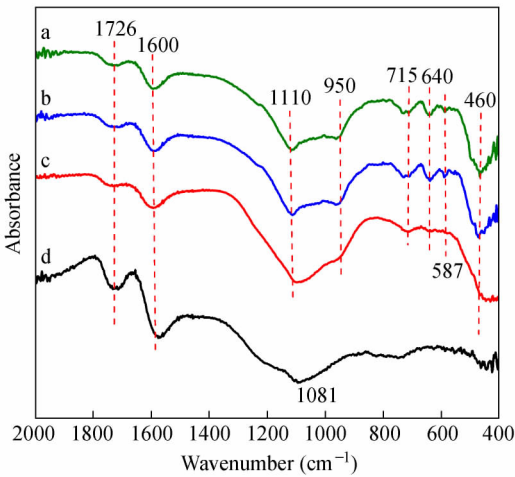


Fig. 9 FTIR spectra of the char residue after CONE test for (a) PET/AlPi/M-nano- Sb_2O_3 , (b) PET/AlPi/nano- Sb_2O_3 , (c) PET/AlPi and (d) PET

nano- Sb_2O_3 残炭 P2p3/2 拟合曲线, 其中 PET/AlPi 体系在 132.9 eV 和 133.2 eV 处的 2 个分峰可分别指认为 AlPO_4 和 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. 因为 Sb 的电负性大于 Al, 所以 PET/AlPi/nano- Sb_2O_3 的 2 个分峰 (133.3 eV 和 133.8 eV) 的结合能更大, 可分别指认为 SbPO_4 和 $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. 另外, 残炭中出现的 P-O-Al 源于 AlPO_4 和 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$; Sb-O-Sb 的存在可以说明 nano- Sb_2O_3 在阻燃 PET 燃烧过程中具有催化成炭作用^[7].

在导致更多的 PO 产物留在了凝聚相. 1726 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 对应于 C=O 结构和共轭芳香环状物的生成^[9]. 上述研究结果表明, nano- Sb_2O_3 与 AlPi 之间有相互作用, 同时也具有催化阻燃 PET 凝聚相交联成炭的作用.

2.7 熔融与结晶行为

图 10 和表 5 分别给出了 PET 和阻燃 PET 的 DSC 等速升温曲线图和相应数据. 由图可见, PET 和阻燃 PET 的 DSC 曲线均表现出一个单一的玻璃化转变拐点、1 个冷结晶峰和 2 个熔融峰的特征. 第一个熔融峰是因为 PET 结晶比较慢, 升温过程中 PET 形成的片晶部分热稳定性较差而融化造成的. 与纯 PET 相比, 阻燃 PET 的玻璃化温度 T_g 及熔融温度 (T_m) 稍有增大, 熔融吸热峰明

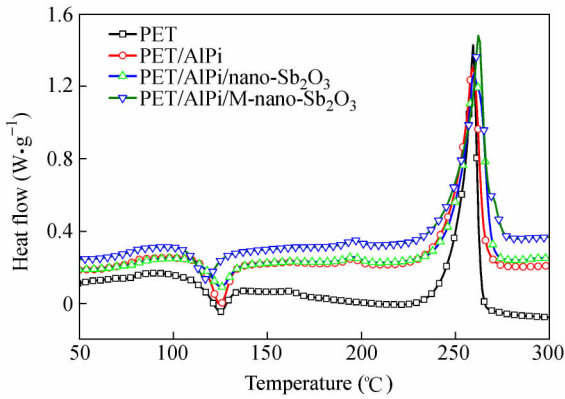


Fig. 10 DSC curves of the investigated samples

显变宽,这种吸热现象的出现对阻燃性能的提高是有利的. 另外,阻燃 PET 的结晶度(X_c)明显增加, PET/AlPi/M-nano-Sb₂O₃ 体系的冷结晶温度(T_{cc})降低. 说明 AlPi 的加入可促进 PET 结晶,

nano-Sb₂O₃ 对 PET 结晶起到了成核剂作用,导致 PET 异相成核作用增强,二者协同可提高 PET 的结晶能力,从而改善其加工性能.

Table 5 DSC data of PET composites (error $\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\pm 0.5\%$)

Sample	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{cc}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_{cc}(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c(\%)$
PET	77	126	1.0	161	259	13.3	8.8
PET/AlPi	79	125	3.0	195	259	24.3	16.6
PET/AlPi/nano-Sb ₂ O ₃	80	124	3.5	196	261	25.9	17.8
PET/AlPi/M-nano-Sb ₂ O ₃	81	118	5.3	196	263	33.3	21.4

3 结 论

纳米 Sb₂O₃ 与 AlPi 间存在显著的协同阻燃作用,母粒分散性好导致协同效果更佳. 纳米 Sb₂O₃ 和母粒纳米 Sb₂O₃ 协同作用导致阻燃 PET 的 LOI 由 PET/AlPi 的 30.1% 分别上升至 33.6% 和 34.6% ,UL 94 由 V-1 级提高到 V-0 级;且热释放、烟释放及 CO 释放也得到了有效抑制. 纳米

Sb₂O₃ 增加 AlPi 阻燃 PET 凝聚相的交联成炭量,与其表面羟基和二乙基次磷酸的缩合反应及催化共轭芳环残炭的生成有关. AlPi 可促进 PET 快速结晶,纳米 Sb₂O₃ 能增进 PET 异相成核,有利于阻燃 PET 加工性能的改善;同时,熔融吸热峰的加宽对阻燃性能的提高有利. 总之,纳米 Sb₂O₃ 协同 AlPi 阻燃 PET 以凝聚相交联成炭及吸热作用为主,兼有气相阻燃作用.

REFERENCES

1 Lei H, Michael G, Jin L, Alan E T. Polym Degrad Stab, 2001, 71(2): 279 ~ 284

2 Wang L S, Wang X L, Yan G L. Polym Degrad Stab, 2000, 69(1): 127 ~ 130

3 Duquesne S, Fontaine G, Oriane C D, Gardelle B, Tricot G, Bourbigot S. Thermochimica Acta, 2013, 551: 175 ~ 183

4 Chen Jia(陈佳), Liu Jiyan(刘继延), Liu Xueqing(刘学清). China Plastics(中国塑料), 2012, 26(2): 83 ~ 87

5 Hörold S, Naß B, Schacker O, Wanzke W. A new generation of flame retarded polyamides based on phosphinates. In: Proceeding of Flame Retardant 2004. London: Interscience Publisher, 2004. 109 ~ 116

6 Laachachi A, Cochez M, Ferriol M, Leroy E, Lopezcuesta J M, Oget N. Polym Degrad Stab, 2004, 85(1): 641 ~ 646

7 Gallo E, Braun U, Schartel B, Russo P, Acierno D. Polym Degrad Stab, 2009, 94(8): 1245 ~ 1253

8 Gallo E, Schartel B, Acierno D, Russo P. Eur Polym J, 2011, 47(7): 1390 ~ 1401

9 Gallo E, Schatel B, Braun U, Russo P, Acierno D. Polym Adv Technol, 2011, 22(12): 2382 ~ 2391

10 Rong M Z, Zhang M Q, Ruan W H. Mater Sci and Technol, 2006, 22(7): 787 ~ 796

11 Wu D Z, Wang X D, Song Y Z. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2714 ~ 2723

12 Braun U, Schartel B, Fichera M A, Jäger C. Polym Degrad Stab, 2007, 92(8): 1528 ~ 1545

13 Tjong S C, Bao S P. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42(15): 2878 ~ 2891

14 Alongi J, Frache A, Gioffredi E. Fire Mater, 2011, 35(6): 383 ~ 396

15 Abe H. Macromol Biosci, 2006, 6(7): 469 ~ 486

16 Wang Jianqi(王建琪), Wu Wenhui(吴文辉), Feng Daming(冯大明). Introduction of electron spectroscopy(XPS/XAES/UPS)(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论). Beijing(北京): National Defense Industry Press(国防工业出版社), 1992. 551

17 Puziy A M, Poddubnaya O I, Socha R P, Gurgul J, Wisniewski M. Carbon, 2008, 46(15): 2113 ~ 2123

18 Guerrero G, Mutin P H, Vioux A. Chem Mater, 2001, 13(11): 4367 ~ 4373

19 Braun U, Schartel B. Macromol Mater Eng, 2008, 293(3): 206 ~ 217

SYNERGISTIC EFFECT OF NANO- Sb_2O_3 AND ALUMINIUM PHOSPHINATE ON FLAME RETARDANCY OF PET

Ming-ming Si¹, Shuai Ding^{1,2}, Jian-wei Hao¹, Li-shi Xu³, Jian-xin Du¹

(¹ National Laboratory of Flame Retardant Materials, School of Materials Science and Engineering,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

(³ Hunan Shanxing Antimony Industry Limited Company, Lengshuijiang 417500)

Abstract A nano- Sb_2O_3 masterbatch (M-nano- Sb_2O_3) whose concentration was 80% was prepared. The masterbatch was added into poly(ethylene terephthalate) synchronized with aluminium diethylphosphinate (AlPi). Different test methods such as limiting oxygen index (LOI), vertical burning (UL 94), cone calorimeter (CONE), scanning electron microscope (SEM) demonstrated that the LOI of PET increased from 21.0% to 34.6% and the UL 94 vertical burning rating reached V-0; the heat release rate, total smoke release and CO production were reduced; the compact degree of the char residue was remarkably improved. All these phenomena were due to the synergism between nano- Sb_2O_3 and AlPi. Moreover, thermal gravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) pointed that the synergistic effect increased the char residue and its thermal stability, the char formation was promoted by the condensation of diethylphosphinic acid with the Sb-OH on the surface of nano- Sb_2O_3 , and the char residue was mainly consisted of aluminum (antimony) phosphates, aluminum (antimony) pyrophosphate and organic compounds containing aryl cyclic structure. Differential scanning calorimetry (DSC) showed that the synergistic effect facilitated the crystallization of PET and its melting endotherm. Therefore, flame retardancy mechanisms in PET for AlPi in combination with nano- Sb_2O_3 were primarily cross-linking reactions, char formation in condensed phase and endothermic effect, meanwhile, gas phase mechanism was also involved.

Keywords Poly(ethylene terephthalate), Aluminium diethylphosphinate, Nano- Sb_2O_3 , Flame retardancy