

文章编号:1009-3087(2013)03-0133-07

两段膨缩型阻燃剂对 ABS 材料的应用

殷海青¹,杨雨林¹,曾梦琪¹,周声结²,戚 蒿²,蔡绪福^{1*}

(1. 四川大学 高分子科学与工程学院,四川 成都 610065;2. 中海石油(中国)有限公司 湛江分公司,广东 湛江 516036)

摘 要:聚磷酸铵-聚对苯二甲酰乙二胺(APP-PETA),聚磷酸铵-聚对苯二甲酰己二胺(APP-PA6T)和聚磷酸铵-聚对苯二甲酰对苯二胺(APP-PPTA)膨胀阻燃体系在添加量为30%或者更多的时候,对ABS材料有良好的阻燃效果,但是一旦添加量少于30%,这3个体系就无法使ABS保持良好的阻燃性。为了提高这类膨胀阻燃剂的阻燃效率,在这类阻燃体系中引入第二酸源红磷,通过分析其阻燃效果和残炭红外后,选择PETA和PPTA 2种酰胺作为成炭剂,APP和红磷作为酸源,组成双阶膨胀阻燃剂。双阶阻燃剂对ABS有良好的阻燃效果,30%的添加量能使树脂氧指数达到34并通过V-0级测试,20%时仍可以使材料保持27的氧指数并通过V-0级测试。残炭红外分析显示,双阶阻燃剂内部有协同反应,可以使得阻燃作用时间延长。碳层宏观形貌显示阻燃剂有膨胀和收缩过程两段,第二段能使碳层更致密。阻燃ABS完全燃烧残留层SEM图显示,30%和20%的共混阻燃剂可以形成均匀致密的碳层保护层,给予ABS良好的阻燃性能。

关键词: ABS;两阶段;膨缩型阻燃剂;成炭剂

中图分类号: TQ324

文献标志码: A

Two Stage Intumescent-contractive Flame Retardant on ABS

YIN Hai-qing¹, YANG Yu-lin¹, ZENG Meng-qi¹, ZHOU Sheng-jie², QI Gao², CAI Xu-fu^{1*}

(1. College of Polymer Sci. and Eng., Sichuan Univ., Chengdu 610065, China;

2. Branch office of Zhanjiang, China Oilfield Services Limited, Zhanjiang 516036, China)

Abstract: In order to improve the flame retardant efficiency of APP-PETA, APP-PA6T and APP-PPTA system on acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin, red phosphorus was introduced to play as the second acid source. The effect and FTIR spectrum of flame retardant residue of these systems were analyzed, and PETA and PPTA were chosen as char agent, APP and red phosphorus as acid source to form the flame retardant. When the mass fraction of two-stage flame retardant was 30%, the LOI of flame retardant ABS was 34 and UL-94 vertical burning test reached V-0, even when the loading decreased to 20%, the LOI values still has 27 and past the V-0 test. FTIR spectrum of two-stage flame retardant residue suggested that there was a distinct cooperation which prolong the working time. The macroscopical structure of char layer showed this flame retardant had two work processes, swollen and shrunk, the second process made char layer more compact. The ABS composites SEM photograph after completely combustion showed that two-stage flame retardant would form compact char layer when mass fraction was 30% or 20%, and this endow ABS good flame retardancy.

Key words: ABS; two stages; intumescent-contractive flame retardant; char agent

ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)是一种广泛应用的热塑性材料,它具有良好的热稳定性,耐有机溶剂和好的加工性^[1]。可是由于它的化学结构,这种材料很容易燃烧,所以必须对ABS的阻燃改性。

传统的ABS阻燃剂是包含卤素的化合物,例如

十溴二苯醚(DBDPO),四溴双酚A(TBBPA)等等,这些阻燃剂添加量少而且对ABS有很好的阻燃效果^[2],但是由于这些阻燃剂在起作用的时候会释放有害气体,出于对环境的保护,这些含卤素的阻燃剂的使用受到了限制,所以无卤阻燃剂的出现的必然的,它的快速发展也达到了不断改变的环境保护条例。膨胀型阻燃剂(IFR)^[3-4]燃烧时有毒气体和发烟量少,对于ABS和其他聚烯烃材料有着良好的阻燃作用。每一种膨胀型阻燃剂都是一种能产生酸的化合物与一种特定的成炭剂复配。据文献报导,成

收稿日期:2012-10-21

作者简介:殷海青(1980—),男,博士生.研究方向:阻燃材料.

* 通信联系人 E-mail: caixf2008@scu.edu.cn

炭剂在燃烧过程中在火焰和聚合物之间起着棒状隔绝作用,以此来使火焰熄灭。成炭剂一般是多羟基化合物,例如季戊四醇,甘露醇和山梨醇^[5-10]等,但是这些成炭剂较容易吸水和容易迁移,而且这些阻燃剂的添加量大,这样会降低材料的力学性能。所以很多工作都在围绕降低添加量进行,而且已经有了一些成果。

但是到现在,膨胀型阻燃剂一般都使用一种酸源和一种成炭剂复配,而且一般都在材料分解前起作用,所以这种阻燃剂的作用效果是一次性的而且需要的添加量都比较大,例如 APP-PETA 阻燃体系需要 30% 的加入量才能 ABS 材料通过 V-0 测试。作者在聚磷酸铵-聚对苯二甲酰乙二胺(APP-PETA),聚磷酸铵-聚对苯二甲酰己二胺(APP-PA6T)和聚磷酸铵-聚对苯二甲酰对苯二胺(APP-PPTA)体系中加入红磷作为第二酸源,并通过分析,选择 PETA 和 PPTA 与 APP,红磷组成双碳源双酸源的阻燃体系。预期这种阻燃剂会有较长的阻燃作用时间。通过对 IFR,IFR-ABS 的热失重、微观炭层结构,残留物的红外以及阻燃性能的分析,来探讨这种复合膨胀型阻燃剂的作用效果和阻燃机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

ABS:0215-A,吉林石化有限公司;高聚合度聚磷酸铵(APP, $n > 1500$):浙江龙游戈德有限公司;对苯二甲酰氯,分析纯:上海享新化工试剂厂;乙二胺,分析纯:成都科龙化工试剂厂;氢氧化钙,分析纯:无锡市民丰试剂厂;氯化钙,分析纯:成都科龙化工试剂厂;N-甲基吡咯烷酮,分析纯:成都科龙化工试剂厂;N,N'-二甲基乙酰胺,分析纯:成都科龙化工试剂厂;盐酸,分析纯:成都科龙化工试剂厂。

1.2 聚对苯二甲酰乙二胺(PETA)的合成

将一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)加入干燥三颈瓶中,然后加入氯化钙和乙二胺,充分溶解后用冰水浴将体系冷却到 0℃左右,边搅拌边缓慢加入对苯二甲酰氯,加完后,撤除冰水浴,让其在室温下继续反应 1 h。然后加入氢氧化钙用以中和反应生成的 HCl,继续反应约 2 h 后,停止反应。在搅拌下将反应物倒入水中,聚合物从水中析出,滴加盐酸洗涤,最后水洗至中性,烘干,得淡黄色粉粉末。

1.3 聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)的合成

将一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N'

-二甲基乙酰胺(DMAc)加入干燥三颈瓶中,然后加入氯化钙和己二胺,充分溶解后用冰水浴将体系冷却到 0℃左右,边搅拌边缓慢加入对苯二甲酰氯,加完后,撤除冰水浴,让其在室温下继续反应 2 h。然后加入氢氧化钙用以中和反应生成的 HCl,继续反应约 2 h 后,停止反应。在搅拌下将反应物倒入水中,聚合物从水中析出,滴加盐酸洗涤,最后水洗至中性,烘干,得黄色粉粉末。

1.4 聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)的合成

将一定量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)加入干燥三颈瓶中,然后加入氯化钙和对苯二胺,充分溶解后用冰水浴将体系冷却到 0℃左右,边搅拌边缓慢加入对苯二甲酰氯,加完后,撤除冰水浴,让其在 50℃下继续反应 2 h。然后加入氢氧化钙用以中和反应生成的 HCl,继续反应约 2 h 后,停止反应。在搅拌下将反应物倒入水中,聚合物从水中析出,滴加盐酸洗涤,最后水洗至中性,烘干,得黄色粉粉末。

1.5 阻燃体系及试样制备

将干燥好的 ABS 与 APP,聚酰胺成炭剂按一定的质量比混合均匀后,在 TSSJ-25 型双螺杆挤出机中熔融混炼制成 IFR-BS 粒料,将干燥好粒料加入到日产 DS40E5ASE 型螺杆式精密注塑成型机中注塑成标准样条。

1.6 极限氧指数的测定

依照国标 GB/T2406-93(塑料燃烧性能试验方法:氧指数法)于 XYC-75 氧指数测定仪上测定其阻燃性能并记录其燃烧特征。

1.7 垂直燃烧性能测定

依照 Underwriter Laboratory Inc. 颁布垂直燃烧标准测试。

1.8 热失重分析

采用 WRT-2P 型热失重分析仪测定得到试样热失重数据。每试样重 8~10 mg,于 Al_2O_3 坩埚中加热,在氮气或空气气氛下以 10℃/min 的速率从 50℃升温至 800℃)。

1.9 红外分析

采用 Nicolet MAGNA-IR560 傅立叶变换红外光谱仪。KBr 压片作常规透射。

1.10 试样燃烧表面成炭结构分析

将测定极限氧指数燃烧后的试样表面镀银后,在 PE-2 型扫描电子显微镜(SEM)下进行观察、摄像,得到试样燃烧表面炭层形貌微观结构图。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃体系的燃烧性能

膨胀型阻燃剂(IFR)阻燃ABS的性能结果如表1所示。从表1中可知,APP-PETA和APP-PA6T膨胀体系在没有加入红磷前,添加为30%时对ABS树脂有良好的阻燃性。APP与PETA的质量比为3:1时,30%的添加量可以使ABS氧指数达到30,通过V-0测试;APP与PA6T的质量比为5:1时,30%的添加量可以使ABS氧指数达到28,通过V-1测试;APP-PPTA体系对于ABS的阻燃性则较差,APP与PPTA的质量比为3:1时,30%的添加量只能使ABS氧指数达到24,而且没有垂直燃烧级别。另外,当APP-PETA和APP-PA6T的加入量少于30%,阻燃体系就不能保持良好阻燃性(LOI和垂直燃烧级别),这说明APP-聚酰胺类阻燃剂对ABS有良好的阻燃性能,但是阻燃效率不高,不能在低添加量时保持其阻燃性。

表1 不同体系阻燃剂对ABS的阻燃效果
Tab.1 Effect of flame retardant on ABS systems

试样	组成质量分数/%						LOI	UL-94
	ABS	APP	PETA	PA6T	PPTA	红磷		
1	70	24.00	6.00	—	—	—	29	V-0
2	70	22.50	7.50	—	—	—	30	V-0
3	70	20.00	10.00	—	—	—	28	V-1
4	70	20.50	7.50	—	—	2.0	31	V-0
5	75	18.75	6.25	—	—	—	26	无等级
6	75	16.75	6.25	—	—	2.0	29	V-0
7	80	13.00	5.00	—	—	2.0	26	V-2
8	70	22.50	—	7.50	—	—	26	V-2
9	70	24.00	—	6.00	—	—	27	V-2
10	70	25.00	—	5.00	—	—	28	V-1
11	70	23.00	—	5.00	—	2.0	29	V-0
12	75	20.83	—	4.17	—	—	26	无等级
13	75	20.83	—	4.17	—	2.0	27	V-1
14	80	16.70	—	3.33	—	2.0	25	无等级
15	70	24.00	—	—	6.00	—	24	无等级
16	70	22.50	—	—	7.50	—	24	无等级
17	70	20.50	—	—	7.50	2.0	28	V-0
18	75	16.75	—	—	6.25	2.0	27	V-0
19	80	13.00	—	—	5.00	2.0	25	V-1

当红磷作为第二酸源加入到阻燃体系中,3种

阻燃体系的阻燃性和阻燃效率都有了明显的提高。由于红磷本身有燃烧性,在燃烧过程中会有热量产生,加入过的红磷会使阻燃剂在燃烧时释放大量的热量,从而使炭层破裂^[11],所以没有加入太多的红磷。表1中显示,2%的红磷加入到APP-PETA体系中时,材料的氧指数只提升到了31,但其效果主要体现在较低的添加量时,25%的APP-PETA不能使ABS达到V-0级,加入红磷后阻燃剂就能让ABS通过V-0测试,甚至在20%时也能使树脂达到V-2级并保有较好的氧指数。

在APP-PA6T阻燃剂中,30%的添加量同样只能让氧指数提高1,而在25%时材料的氧指数和垂直燃烧级别均比没有加入红磷时要好,但是当添加量降到20%时,阻燃体系则不能赋予树脂良好的阻燃性能。

红磷的这种效果也在APP-PPTA体系中有很好的体现。没有加入红磷时,ABS-APP-PPTA材料的氧指数只有24而且无法通过垂直燃烧测试,当加入红磷后,氧指数有较大的提高,同时对于垂直燃烧测试也有很大的提高,在30%是可以使氧指数从24提高到28并能达到V-0级;在25%时同样能通过V-0,在20%阻燃剂仍能使材料通过V-1测试。这些事实表明红磷能有效地提高聚酰胺膨胀型阻燃剂的阻燃效率。

2.2 残炭红外分析

图1(a)、(b)、(c)为3种阻燃剂加入红磷前后在30℃、350℃时残留物红外谱图;图1(a)、(b)还分别包括在相同温度下,APP与PETA、PA6T不同比例时残留物的红外谱图,(d)是纯APP在350℃和纯红磷在370℃时的残留物红外。在前3张图和最后1张图中可以看到,红磷的加入会引起阻燃体系的一些改变。在350℃时,APP-PETA体系中的P=O键消失了(1250 cm⁻¹),而单独的APP在350℃时是有P=O键的,说明PETA和APP在350℃左右结束了第一步反应,在1691、1512和1485 cm⁻¹处的收证明此时还存在酰胺,APP并没有完全与PETA反应,这应该是阻燃剂阻燃效率不高的一个原因,体系在加入红磷后又出现了P=O键,结合纯红磷在370℃时也不会产生P=O键,这个可以证明红磷在体系中应该与APP分解的水产生了反应,生产磷酸等物质,这样红磷提供了额外的P=O键与酰胺反应,有利于高温下的成碳反应及提高阻燃效率。

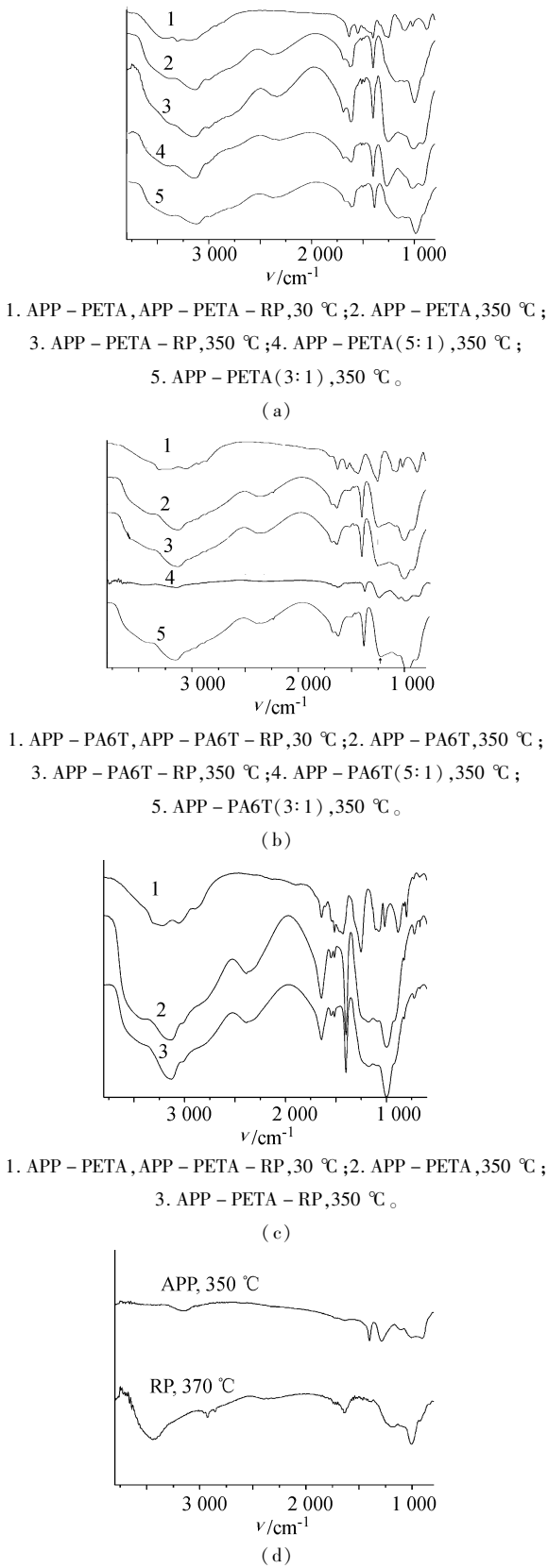


图 1 不同温度阻燃剂的残炭红外谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of flame retardant residue at different temperature

在 APP - PA6T 体系中,加入红磷前后均有

$\text{P}=\text{O}$ 键。但是在 $2\,226\text{ cm}^{-1}$ 处,APP - PA6T 有一个小的吸收峰,而 APP - PA6T - 红磷没有。这个吸收应该属于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键,说明 APP - PA6T 此时有一部分 PA6T 是没有与 APP 反应,而是按照单一酰胺的降解模式在分解^[12-13],加入红磷后体系有了更多的含 $\text{P}=\text{O}$ 键的化合物,使得这一部分 PA6T 也能与 $\text{P}=\text{O}$ 键反应。另外在图 1(a) 和(b) 中还显示了 APP 与 PETA,PA6T 在 3:1 和 5:1 时的 350 °C 残炭红外。APP 与 PETA 在 3:1 时是没有 $\text{P}=\text{O}$ 键的,而 5:1 时出现了 $\text{P}=\text{O}$ 键,结合不同比例的阻燃效果,这说明在比值为 3 时,APP 的 $\text{P}=\text{O}$ 键可以完全与酰胺反应,而比值为 5 时酰胺不足以与所有的 $\text{P}=\text{O}$ 键反应,所以效果不好。但是在 APP - PA6T 中,比值为 3 或 5 时,体系均出现了 $\text{P}=\text{O}$ 键,这应该这是由于 PA6T 的结构单元较长,这样 APP 分解产生的聚磷酸不能恰当完全的与酰胺反应,造成一部分 $\text{P}=\text{O}$ 键闲置,使得阻燃效率偏低。

在 APP - PPTA 体系中,加入红磷前后均没有在 350 °C 时出现 $\text{P}=\text{O}$,而且没有其他新的键产生,说明在这个温度下,PPTA 的高热稳定性使得酰胺几乎没有分解,足够与 APP,红磷产生的 $\text{P}=\text{O}$ 键完全反应。

2.3 双阶阻燃剂的阻燃效果

根据以上分析的结果,选择了 PETA 和 PPTA 2 种分解温度有较大差别并能与 $\text{P}=\text{O}$ 键较完全反应的酰胺作为成炭剂,APP 和红磷作为两段酸源。由于 APP - PETA 的最佳比已经得到,所以只改变红磷,PPTA 和 APP - PETA 之间的比值。在表 2 的 1 ~ 7 的配方里,保持 APP - PETA 和红磷 - PPTA 的比为 3:1,改变红磷和 PPTA 的比例,从 4:1 到 1:4。

从氧指数和垂直燃烧测试可以看到红磷和 PPTA 有一个最佳比为 2:1,也证实了红磷加入过多时会降低材料的阻燃性。在配方 8 ~ 14 里,对 APP - PETA 和红磷 - PPTA 的比例进行的改变,也是从 4:1 到 1:4。结果表明,当两个体系的比为 4:1 时,混合体系的效果达到最大。氧指数为 34 并通过 V - 0 测试,随着红磷 - PPTA 的质量分数越来越大,体系的氧指数逐渐减少。到体系比为 1:4 时,氧指数只有 25,但是随着红磷 - PPTA 质量分数的增大,体系一直能通过 V - 0 测试。这种情况与单一体系加入红磷的效果趋势一致,APP - PEAT 的含量较多,体系能获得较高的氧指数,红磷 - PPTA 的含量较高,体系更容易达到 V - 0。根据氧指数和垂直燃烧级别,混合体系的最佳比为 4 (APP - PETA): 1 (红磷

-PPTA),当添加量为30%时,各组分的质量分数分别为18%,6%,4%和2%。这种混合体系的高效率也体现在低添加量时,当混合体系的添加量为25%和20%时,氧指数仍有30和27,而且都能达到V-0级,这些实验结果证明拥有不同分解温度的阻燃剂混合在一起时能很好的提高阻燃效率,使阻燃作用时间成为连续的。

表2 两阶段阻燃剂对ABS的阻燃效果
Tab.1 Effect of ts flame retardant on ABS systems

试样	组成质量分数/%					LOI	UL-94
	ABS	APP	PETA	PPTA	红磷		
1	70	16.875	5.625	1.500	6.000	30	V-0
2	70	16.875	5.625	1.875	5.625	30	V-0
3	70	16.875	5.625	2.500	5.000	32	V-0
4	70	16.875	5.625	3.750	3.750	31	V-0
5	70	16.875	5.625	5.000	2.500	28	V-0
6	70	16.875	5.625	5.625	1.875	29	V-0
7	70	16.875	5.625	6.000	1.500	27	V-1
8	70	11.250	3.750	5.000	10.000	30	V-0
9	70	15.000	5.000	3.330	6.670	32	V-0
10	70	18.000	6.000	2.000	4.000	34	V-0
11	70	18.750	6.250	1.670	3.330	32	V-0
12	70	7.500	2.500	6.660	13.330	28	V-0
13	70	5.625	1.875	7.500	15.000	27	V-0
14	70	4.500	1.500	8.000	16.000	25	V-0
15	75	15.000	5.000	1.660	3.340	30	V-0
16	80	12.000	4.000	1.330	2.660	27	V-0
17	85	9.000	3.000	1.000	2.000	25	V-2

2.4 双阶成碳机理与碳层表面分析

图2(a)是共混体系在不同温度下的红外吸收。可以看到曲线在30℃时有P=O键,在350℃时仍有P=O键,这与APP-PETA体系酰胺与P=O键完全反应不同,红磷在低温段提供足够的P=O键参与反应,富余的P=O键可以催化成碳反应。在450℃时残留物断裂又产生了P=O键,而且在1650cm⁻¹处有出现C=O键,同时1000cm⁻¹左右的吸收峰在原来的P-O键基础上出现了较明显的P-C键的吸收。另外所有的红外谱图中都在2250cm⁻¹左右出现宽吸收峰,这可能是异氰酸酯和碳化二酰亚胺的吸收重叠到一起了。

图2(b)是APP-PETA-PPTA-红磷共混物热解气相产物的红外吸收图。图中显示在350℃时,气体产物在1500,1700和2300cm⁻¹处出现了吸

收峰,这是由于此时PETA开始分解,气体产物中有含羧基的化合物及其二氧化碳,同时在1000cm⁻¹到1300cm⁻¹也有吸收,这应该是APP分解出的含有P=O,P-O键等磷酸类物质。当温度到达450℃时,在2100cm⁻¹到2200cm⁻¹之间出现了异氰酸酯(—NCO—)和碳化二酰亚胺(—NCN—)的吸收峰,且随着温度的升高其吸收峰越来越明显。500℃以后,气相产物在3000cm⁻¹和1430cm⁻¹处出现了强烈吸收,而且苯环的特征几乎消失,这是聚合物在此时断裂出的碳氢小分子,同时在3200cm⁻¹左右出现NH吸收峰。另外在500℃时,1000cm⁻¹附近的P-O键出现了分裂,这应该是磷酸类物质与碳源反应后P-O键环境不同所致。

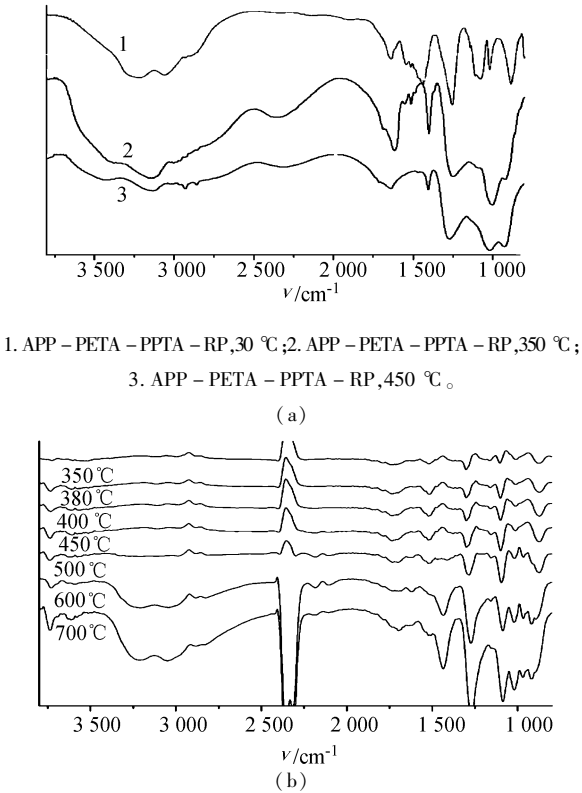
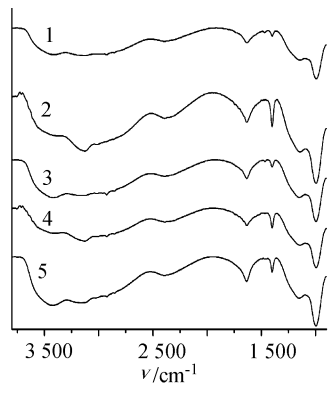


图2 双阶阻燃剂固气相产物的红外谱图
Fig.2 FTIR spectrum of flame retardant residue

根据上面的谱图分析,尝试推导说明阻燃剂从室温到450℃之间的主要反应。在300~350℃之间,APP开始分解,产生聚磷酸并释放出氨气和水。聚磷酸中的P=O键能与聚酰胺的N-H反应,反应产物对于后续的反应及炭化交联都有着重要作用,在这一步没有足够的P=O键会造成这个中间产物不足,从而降低阻燃剂的阻燃效率。此时红磷能与APP释放出的水反应成磷酸然后进步一形成聚磷酸,然后继续与酰胺反应。随着温度的不断升

高,中间产物开始断裂,重新产生 $\text{P}=\text{O}$ 键和带有 $\text{NC}-\text{OH}$ 键的聚合物,然后聚合物从苯环键开始断开, $\text{N}=\text{C}$ 则变为 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$, 并与聚磷酸的 $\text{OH}-$ 反应,反应产物将又被 $\text{P}=\text{O}$ 键催化,最后通过二聚生成 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 并释放 CO_2 , 这些 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 键形成通过更进一步的聚合形成三嗪环,然后和聚磷酸进行复杂的交联反应。2 种酰胺的反应过程相差不多,不同之处在于 APP-PPTA-红磷的中间产物都带有苯环,提高了中间产物的热稳定性,推测也正是因为这些产物的分子链都有苯环,分子链不易移动,造成其膨胀性不好。根据这些反应,两阶段阻燃剂在 APP-PETA 的基础上结合了 PPTA 和红磷的优点,红磷提供了更多的聚磷酸与酰胺反应并催化 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 键的形成,PPTA 上的苯环使得它的炭化过程比 PETA 的晚,这样能延长阻燃时间,另外 PETA 和 PPTA 的混合也可能会使得产生 $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ 的反应也有苯环的加入。

图 3 是 ABS-IFR 在空气中完全燃烧后产物的红外吸收谱图。



1. ABS-ts-IFR;2. ABS-APP-PETA;
3. ABS-APP-PETA-RP;4. ABS-APP-PPTA;
5. ABS-APP-PPTA-RP

图 3 完全燃烧后的材料残留物的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of all composites after completely combustion

和预期的一样,完全燃烧后产物的红外吸收没有区别,红磷和 PPTA 的加入并没有改变阻燃的机理。以 APP-PETA-PPTA-红磷为例, 3416 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{OH}$ 中的 OH 吸收,在 3125 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 处应该分别为 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 键的吸收^[14-15], 1149 cm^{-1} 处的吸收是 $\text{P}-\text{C}-\text{O}$ 的吸收, 1000 cm^{-1} 左右则应该是 $\text{P}-\text{O}$ 键的对称振动^[16]。同时在 2920 、 2851 、 1399 cm^{-1} 的吸收属于残留的有机物^[17]。残炭物的红外谱图证实了 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 和 $\text{P}-\text{C}-\text{O}$ 的存在,说明在酸源和成炭剂之间有交联

反应的发生。

膨胀型阻燃剂最主要的特性就是膨胀性。这个参数是很重要的,但膨胀性好也不能确保炭层的质量好,也就不能确保提高阻燃性。两阶段阻燃剂不仅膨胀性好,它的另一个过程能确保炭层质量。图 4(a) 上是双阶阻燃剂在不同温度下的宏观显示。室温下,阻燃体系是粉末状态。在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,两阶段阻燃剂有很好的膨胀性。当温度继续上升,红磷继续催化酰胺脱水炭化,提供了更多的交联点,把顶部和底部的炭层连接在一起,使得炭层收缩,但这个过程并不会造成更多的炭层损失,经过收缩过程的炭层表面明显的要比只有膨胀过程的炭层要致密。

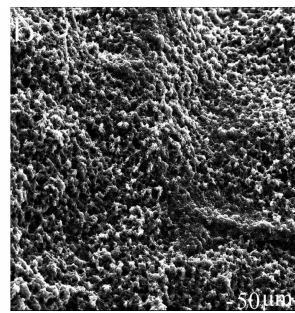
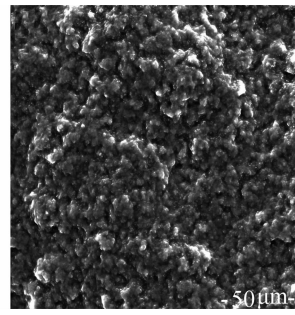
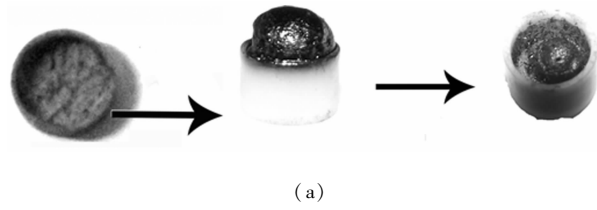


图 4 阻燃体系炭层形貌

Fig. 4 Char layer morphology of IFR system

图 4(b)(c) 是两阶段阻燃剂加入到 ABS 后的炭层表面形貌,图 4(a) 是添加量为 30% 的炭层图,炭层表面基本上没有小孔等缺陷,这种炭层能有效的把燃烧区和没燃烧的材料隔绝开来,因此赋予材料好的阻燃性,这种良好的阻燃性在低添加量的时候也得到了很好的保持。图 4(b) 是两阶段阻燃剂添加量在 20% 时的炭层表面形貌,可以看到炭层表

面因为收缩而保有较好的致密性。

3 结 论

两阶段膨胀型阻燃剂对 ABS 材料有非常好的阻燃效率,这种阻燃剂利用了 PPTA 和红磷的较高的热稳定性来推迟体系阻燃作用时间,达到一个阻燃作用的连续性,提高了阻燃效果,这种阻燃剂只需要 20% 的添加量就可以使 ABS 树脂的氧指数达到 27,并通过 V-0 测试。热失重曲线显示两阶段阻燃剂并没有明显的提高残炭量,但能提高炭层的稳定性和加快炭层的形成。炭层的红外谱图显示炭层里面含有 PO 键,说明两阶段阻燃剂并没有改变原先阻燃剂的阻燃机理。结合 TGA 曲线和残留物不同温度的红外谱图,红磷催化了引到反应并引起了炭层形态的改变,但并不会造成炭层的损失,PPTA 提供了更多的成炭物质,使得材料更容易通过垂直燃烧测试。炭层表面形貌的 SEM 图也证实了两阶段阻燃剂的两段成炭过程能使炭层更致密,能更有效的发挥阻燃作用。

参考文献:

- [1] Wang Saofeng, Hu Yuan, Song Lei, et al. Preparation and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(3): 423-426.
- [2] Brebu M, Bhaskar T, Murai K, et al. The individual and cumulative effect of brominated flame retardant and polyvinylchloride (PVC) on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) copolymer [J]. Chemosphere, 2004, 56(5): 433-440.
- [3] Zhu W, Weil E D, Mukhopadhyay S. Intumescent flame-retardant system of phosphates and 5,5',5'',5'''-hexamethyltris (1,3,2-dioxaphosphorinanemethan) amine 2,2',2''-trioxide for polyolefins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62(13): 2267-2280.
- [4] Gao M, Wu W, Yan Y. Thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins containing intumescent flame retardant [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95(2): 605-608.
- [5] Ke C H, Li J, Fang K Y, et al. Synergistic effect between a novel hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the flame retardant and anti-dripping properties of polylactide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(5): 763-770.
- [6] Dai J, Li B. Synthesis, thermal degradation, and flame retardance of novel triazine ring-containing macromolecules for intumescent flame retardant polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(4): 2157-2165.
- [7] Liu Yuan, Feng Zhiqiang, Wang Qi. The investigation of intumescent flame-retardant polypropylene using a new macro-

molecular charring agent polyamide 11 [J]. Polymer Composites, 2009, 30(2): 221-225.

- [8] Lu Chengxiang, Chen Tan, Cai Xufu, et al. Chain extension of polyamide 6 using bisoxazoline coupling agents [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2008, 47(5): 986-999.
- [9] Ma Zhiling, Zhang Weiyan, Liu Xinyu. Using PA6 as a charring agent in intumescent polypropylene formulations based on carboxylated polypropylene compatibilizer and nanomontmorillonite synergistic agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1): 739-746.
- [10] Li Bin, Xu Miaojun. Effect of a novel charringfoaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(2): 1380-1386.
- [11] Wang Zhengzhou, Jiao Chuanmei, Hu Keliang. Properties of the thermal decomposition of hydrotalcite/red phosphorus flame retardant on EVA material [J]. Polym Material Science and Engineer, 2009, 25(9): 76-78. [王正洲, 焦传梅, 胡克良. 水滑石/红磷协同阻燃 EVA 材料的热分解特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 76-78.]
- [12] Liu Changsheng, Wang Qi, Xia Hesheng. Morphology and mechanical properties of PP-g-HMA compatibilizer PA6/PP/wollastonite composite prepared by mechanochemical [J]. Polym Material Science and Engineer, 2000, 30(4): 27-28. [刘长生, 王琪, 夏和生. PP-g-HMA 增容尼龙 6/聚丙烯共混物结构与性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 30(4): 27-28.]
- [13] Wang Jun, Lu Chengxiang, Ren Xianchen, et al. The synthesize and application of poly(p-ethylene terephthalamide) as char agent [J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2010, 42(2): 219-224. [王军, 鲁成祥, 任显成, 等. 聚对苯二甲酸乙二胺成炭剂的合成与应用 [J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2010, 42(2): 219-224.]
- [14] Peng Huaqao, Zhou Qian, Wang Deyi, et al. A novel charring agent containing caged bicyclic phosphate and its application in intumescent flame retardant polypropylene systems [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(5): 589-595.
- [15] Wang Deyi, Cai Xiaoxia, Qu Minghai, et al. Preparation and flammability of a novel intumescent flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) system [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2186-2192.
- [16] Mahapatra S S, Karak N. s-Triazine containing flame retardant hyperbranched polyamines: Synthesis, characterization and properties evaluation [J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(6): 947-955.
- [17] Camino G, Sgobbi R, Zaopo A, et al. Investigation of flame retardancy in EVA [J]. Fire and Materials, 2000, 24(2): 85-90.

(编辑 黄小川)