

Ce₂O₃ 对 APP-PER-MA 膨胀阻燃体系 热解过程的协效作用

孙才英* 胡树林 邢海涛 董春梅 展召顺

(东北林业大学化学系, 黑龙江省高校阻燃材料分子设计与制备重点实验室 哈尔滨 150040)

摘 要 采用热重分析和红外光谱技术研究了氧化铈(Ce₂O₃)对以聚磷酸铵(APP)为酸源、季戊四醇(PER)为炭源、蜜胺(MA)为气源的经典膨胀型阻燃剂(IFR)热分解性能的影响。结果表明,300~400℃时Ce₂O₃的存在加快了体系的分解和无机酸的生成速度,改变了IFR热解发生的时间,但是并没有从根本上改变热解过程;Ce₂O₃的添加使IFR阻燃剂第一阶段的热解活化能由65.73 kJ/mol提高至73.47 kJ/mol,第二、三、四阶段的热解活化能分别由167.46、135.13、141.34 kJ/mol降低至85.25、96.08、58.18 kJ/mol,并对IFR分解各阶段残留量有很大影响。

关键词 热解,氧化铈,膨胀型阻燃剂,表观活化能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)10-1172-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90570

无卤膨胀阻燃体系聚磷酸铵-季戊四醇-蜜胺(APP-PER-MA)因其在凝聚相膨胀成炭,产生隔热、隔质层而起阻燃作用,具有低烟、无毒、无腐蚀性气体释放及无熔融滴落物和高效阻燃的优点。一些金属氧化物对该阻燃体系具有协同作用,如少量的分子筛添加到APP-PER膨胀阻燃剂中,可显著提高该体系对一些聚烯烃的阻燃性能^[1-2]。张焱等^[3]发现稀土金属氧化物氧化铈和氧化镱等对聚磷酸铵有协同阻燃效果,可以提高硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能。Lewin等^[4]研究了不同质量分数的氧化锌对APP-PER-PP膨胀体系的影响;王增林等^[5]发现,加入稀土氧化物可以提高PP的热稳定性。本文以Ce₂O₃作为APP-PER-PP阻燃体系的协效剂,采用热分析方法计算了Ce₂O₃-APP-PER-PP和APP-PER-PP体系的不同热解阶段的热解活化能,用傅里叶红外光谱分析了Ce₂O₃对APP-PER-PP体系热解过程的影响,讨论了Ce₂O₃与APP-PER-PP阻燃体系的协效作用,为分析Ce₂O₃-IFR体系阻燃材料的热解行为奠定了理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚磷酸铵(APP), $n > 5000$;季戊四醇(PER)、蜜胺(MA)、氧化铈(Ce₂O₃)均为工业级。

在SHR型高速混合机中,将APP、PER和MA按质量比3:1:0.4混合均匀。另加入质量分数2%的Ce₂O₃混合均匀。

Nicolet Avatar360型傅里叶红外光谱仪(美国),KBr压片;Pyris1型热重分析仪(美国PE公司),温度范围50~800℃,高纯N₂气氛,气流速度50 mL/min。

1.2 表观活化能的计算

利用Flynn-Wall-Ozawa方法^[6-11],采用Ozawa方程,计算试样热解过程的活化能:

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT}$$

式中, β 为升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), A 为指前因子, $G(\alpha)$ 为动力学函数的积分式, E 为表观活化能 (kJ/mol), R 为气体常数, T 为热力学温度 (K)。Ozawa 认为不同 β 下各热谱峰顶温度 T_p 处各 α 值近似相等, 因此可由 $\lg \beta \sim 1/T$ 的线性关系确定 E 值。

2 结果与讨论

2.1 活化能

图 1 和图 2 分别为 APP-PER-MA 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的 DTG 曲线。由于阻燃剂热解过程比较复杂, TG 曲线台阶较多, 其微分曲线 DTG 谱图的峰数较多, 每一个峰位置均代表着一个热解阶段。整体上, IFR 的分解主要分为 4 个阶段^[12]: 1) 200 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 间主要是酸源 APP 的分解, 释放出能酯化多元醇和可作为脱水剂的无机酸磷酸; 2) 300 ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 间为磷酸与季戊四醇(碳源)进行酯化反应, 而体系中的三聚氰胺则作为酯化反应的催化剂; 3) 400 ~ 550 $^{\circ}\text{C}$ 间, 反应过程中产生的水蒸汽和由气源产生的不燃性气体使已处于熔融状态的体系膨胀发泡。与此同时, 多元醇与酯脱水炭化, 形成无机物及炭残余物, 体系进一步膨胀发泡; 4) 500 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 间, 反应接近完成时, 体系胶化和固化, 形成多孔泡沫炭层。相应峰顶温度分别标记为 T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4 。

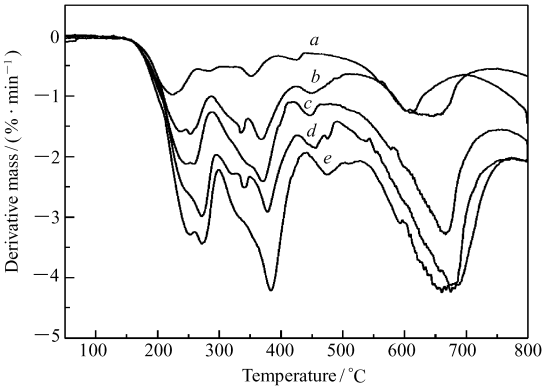


图 1 不同升温速率下 APP-PER-MA 的 DTG 曲线
Fig. 1 DTG curves of APP-PER-MA
 $\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 15; d. 20; e. 25

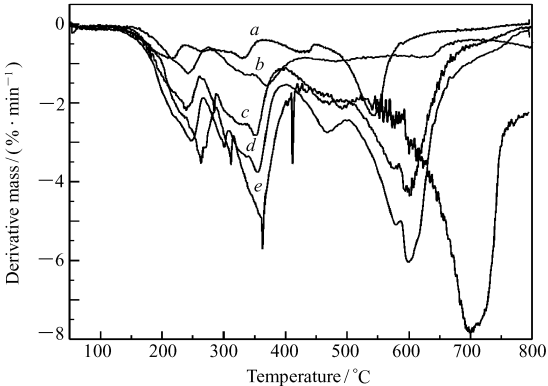


图 2 不同升温速率下 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的 DTG 曲线
Fig. 2 Ce_2O_3 -APP-PER-MA DTG
 $\beta/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 15; d. 20; e. 25

由 $\lg \beta \sim 1000/T$ 曲线, 采用 Flynn-Wall-Ozawa 法, 计算得到 APP-PER-MA 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 样品 4 个阶段的表观活化能列于表 1。

表 1 APP-PER-MA 及 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 在不同热解阶段的表观活化能

Table 1 Apparent activation energy of APP-PER-MA and Ce_2O_3 -APP-PER-MA in different stages

	$E_{T_1}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{T_2}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{T_3}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_{T_4}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
APP-PER-MA	65.73	167.46	135.13	141.34
APP-PER-MA- Ce_2O_3	73.47	85.25	96.08	58.18
Difference	7.74	-82.21	-39.05	-83.18

从表 1 可以看到, 加入 Ce_2O_3 后, APP-PER-MA 在第 1 分解阶段所需的活化能增加了 7.74 kJ/mol ; 而其余 3 个阶段的活化能均有大幅度的降低。说明 Ce_2O_3 对 APP-PER-MA 较低温度下分解生成磷酸的反应稍有抑制作用; 但是氧化铈能明显地加快磷酸与季戊四醇(碳源)之间的酯化反应, 快速产生水蒸汽和不燃性气体, 使已处于熔融状态的体系膨胀发泡, 加速多孔泡沫炭层的形成, 提高了阻燃材料的阻燃性。

2.2 热失重分析

升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, APP-PER-MA 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的热重曲线见图 3。从图 3 可以看出, Ce_2O_3 的加入明显提高了 APP-PER-MA 各热解阶段的残留量。表 2 中列出了添加 Ce_2O_3 之后 Ce_2O_3 -

APP-PER-MA 在不同热解阶段残留量的变化。因为 Ce_2O_3 本身在受热过程中不会分解,假如 Ce_2O_3 的加入不影响 APP-PER-MA 的热解,那么 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的热重图应该是 APP-PER-MA 的残留量与 Ce_2O_3 质量之和,而事实上 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的热分解曲线远高于此,说明 Ce_2O_3 的添加对 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的热解产生了极大的影响。

从表 2 中可以看到,APP-PER-MA 质量损失 2% 的温度为 190 $^{\circ}\text{C}$,添加 Ce_2O_3 之后提高至 200 $^{\circ}\text{C}$,说明 Ce_2O_3 的加入使 APP-PER-MA 的热稳定性稍有增加,但是第一分解阶段的峰顶温度由 254 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 242 $^{\circ}\text{C}$,即 APP-PER-MA 形成无机磷酸的时间缩短了,说明 Ce_2O_3 对 APP-PER-MA 无机磷酸的形成有催化作用;而第二分解阶段的峰顶温度没有明显的变化,说明 Ce_2O_3 的存在延长了 APP-PER-MA 脱水酯化的时间;第三阶段的峰顶温度由 450 $^{\circ}\text{C}$ 提高至 481 $^{\circ}\text{C}$, Ce_2O_3 的加入明显延长了这一阶段的时间;最后阶段的峰顶温度则由 648 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 617 $^{\circ}\text{C}$,加上第三阶段提高的 31 $^{\circ}\text{C}$,总的结果是降低了 62 $^{\circ}\text{C}$ 。说明 Ce_2O_3 的加入明显地加快了 APP-PER-MA 体系胶化和固化形成多孔泡沫炭层的过程,表现出 Ce_2O_3 对 APP-PER-MA 热解成炭的协效作用。

表 2 不同热解阶段 APP-PER-MA 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的峰顶温度和残留量

Table 2 Top temperatures and amount of residue of APP-PER-MA and Ce_2O_3 -APP-PER-MA at different pyrolysis stages

	temp. ₂ /°C	temp. ₅₀ /°C	temp. ₂₀₀ /°C	W ₂₀₀ /%	temp. ₃₀₀ /°C	
APP-PER-MA	190	568	254	90.6	368	
Ce ₂ O ₃ -APP-PER-MA	200	789	242	93.9	370	
Differences	10	221	−12	3.3	2	
	W ₃₀₀ /%	temp. ₄₀₀ /°C	W ₄₀₀ /%	temp. ₅₀₀ /°C	W ₅₀₀ /%	W ₇₀₀ /%
APP-PER-MA	74.5	450	66.2	648	31.7	20.9
Ce ₂ O ₃ -APP-PER-MA	80.4	481	69.6	617	58.5	53.8
Differences	5.9	31	3.4	−31	26.8	32.9

temp.₂: the pyrolysis temperature losing 2% mass; temp.₅₀: the pyrolysis temperature losing 50% mass; temp.₂₀₀, temp.₃₀₀, temp.₄₀₀, temp.₅₀₀: the top temperature in 200 ~ 300, 300 ~ 400, 400 ~ 500, 500 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ stage, respectively; W_{200} , W_{300} , W_{400} , W_{500} : the amount of residue under maximum mass loss rate in 200 ~ 300, 300 ~ 400, 400 ~ 500, 500 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ stage, respectively; W_{700} : the amount of residue under 700 $^{\circ}\text{C}$.

Ce_2O_3 的加入使 APP-PER-MA 第一分解阶段的残留量 W_{200} 提高了 3.3%,即 NH_3 和水的释放量稍有降低。由表 1 数据, Ce_2O_3 降低了 APP-PER-MA 第二分解阶段的活化能,说明酯化反应更容易发生,但是 Ce_2O_3 -APP-PER-MA 的质量损失却减少了 5.9%。这有可能是此时温度较低,酯化生成的水没能全部释放出去,其中一部分水和 Ce_2O_3 配合形成了水合物。从第二阶段峰顶温度的变化也可看出,添加 Ce_2O_3 之后,第二阶段的热解温度范围扩展了 61 $^{\circ}\text{C}$ 。所延长的时间有可能是酯化释放出来的水没有直接释放,而是和 Ce_2O_3 进行了配合;或者是由于 Ce_2O_3 的催化作用与 APP-PER-MA 形成了新的化合物或中间体^[13]。在第三阶段,添加 Ce_2O_3 的 APP-PER-MA 的残留量 W_{400} 比纯 APP-PER-MA 的 W_{400} 只增加了 3.4%,也证实了 Ce_2O_3 配合形成了水合物,即第二阶段酯化生成的水与 Ce_2O_3 配合后,在温度较高的第三阶段又释放出去,增加了此阶段的质量损失量。第四阶段体系胶化和固化,最后形成多孔泡沫炭层。纯 APP-PER-MA 在此阶段的残留量较少,只有 31.7%,而加入 Ce_2O_3 后 APP-PER-MA 的残留量提高至 58.5%,说明 APP-PER-MA 在此阶段未完全成炭的有机物仍在继续分解,而添加了 Ce_2O_3 的 APP-PER-MA 在此阶段成炭已经基本完成,不再分解和释放小分子有机物。APP-PER-MA 质量损失 50% 时的温

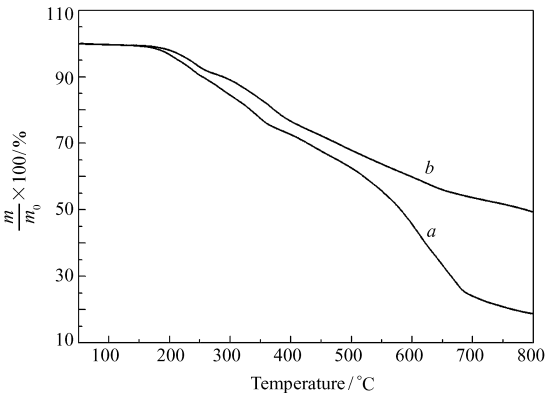


图 3 APP-PER-MA (a) 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA (b) 的热失重曲线
Fig. 3 TG curves of APP-PER-MA (a) and Ce_2O_3 -APP-PER-MA (b)

度 temp._{50} 值为 $568\text{ }^\circ\text{C}$, 添加 Ce_2O_3 之后增加至 $789\text{ }^\circ\text{C}$, 此时热解基本结束。再次说明 Ce_2O_3 协效成炭作用非常明显。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 APP-PER-MA 的残炭量是 20.9% , 而添加 Ce_2O_3 的 APP-PER-MA 则为 53.8% , 进一步证明了这一点。

2.3 热解残留物的红外光谱分析

分别将添加 2% Ce_2O_3 的 APP-PER-MA 以及 APP-PER-MA 在 N_2 气氛, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度分别加热至 300 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温保持 30 min , 得到的残留物的傅里叶红外光谱如图 4 和图 5 所示。

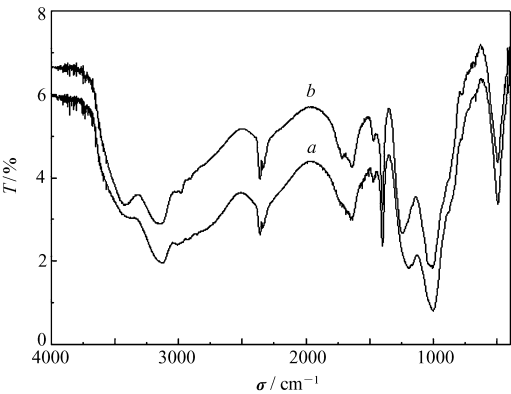


图 4 APP-PER-MA(a) 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA(b) 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of APP-PER-MA(a) and Ce_2O_3 -APP-PER-MA(b) under $300\text{ }^\circ\text{C}$

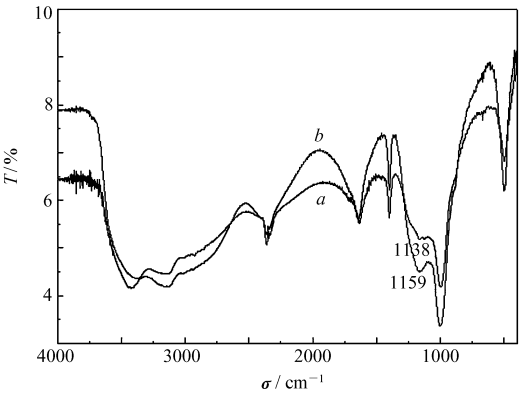


图 5 APP-PER-MA(a) 和 Ce_2O_3 -APP-PER-MA(b) 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时的红外光谱图

Fig. 4 IR spectra of APP-PER-MA(a) and Ce_2O_3 -APP-PER-MA(b) under $400\text{ }^\circ\text{C}$

$300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, APP-PER-MA 第一个热分解阶段已经完成。其红外光谱中 3300 cm^{-1} 处的峰增强而 3100 cm^{-1} 处的峰减弱了, 说明体系中 $-\text{OH}$ 数增多而 NH_4^+ 的量减少, 即 Ce_2O_3 的存在催化了 APP-PER-MA 分解脱氨的进程; 同时添加 Ce_2O_3 之后, 1160 cm^{-1} 处的峰增强了, 说明 $\text{P}-\text{O}$ 键增多, Ce_2O_3 可能催化 APP 断键分解并与 PER 结合。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, APP-PER-MA 已经完成了第二个阶段的酯化。 Ce_2O_3 使 1138 cm^{-1} 的 $\text{P}=\text{O}$ 峰明显加强, 且移向较高波数 1159 cm^{-1} , 说明 Ce_2O_3 能更有效地催化 IFR-PER 酯化脱氨脱水。 Ce_2O_3 的存在改变了 APP-PER-MA 热解发生的时间, 但是并没有改变热解过程。

参 考 文 献

1 Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Bréant P, Tremillon Jean-Michel. *Polym Degrad Stab*[J], 1996, **54**(2-3):275

2 WEI Ping(韦平), WANG Jian-Qi(王建祺). *High Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 2002, **18**(5):123

3 ZHANG Yan(张焱), LV Ben(吕奔), LIU Zhi-Jiang(刘志江), LIE Wu(雷武), XIA Ming-Zhu(夏明珠), WANG Feng-Yun(王风云). *Liaoning Chem Ind*(辽宁化工)[J], 2002, **31**(8):55

4 Lewin M. *Polym Adv Technol*[J], 2001, **12**(3-4):215

5 WANG Zeng-Lin(王增林), SUN Wan-Ming(孙万明), TANG Gong-Ben(唐功本). *Chinese Rare Earth*(稀土)[J], 1994, **15**(2):13

6 YANG Zheng-Quan(杨正权), HU Rong-Zu(胡荣祖). *Comput Appl Chem*(计算机与应用化学)[J], 1986, **3**(4):326

7 Hu R Z, Yang Z Q, Ling Y J. *Thermochim Acta*[J], 1988, **123**:135

8 Doyle C D. *J Appl Polym Sci*[J], 1961, **5**(15):285

9 Ozawa T. *Bull Chem Soc Jpn*[J], 1965, **38**(11):1881

10 Flynn J H, Wall L A. *J Polym Sci Part B, Polym Lett*[J], 1966, **4**(3):323

11 Kissinger H E. *Anal Chem*[J], 1957, **29**(11):1702

12 Camino G, Martinasso G, Costa L. *Polym Degrad Stab*[J], 1990, **27**(3):285

- 13 YANG Yi(杨毅), LIU Hong-Ying(刘宏英), LI Feng-Sheng(李凤生), ZHANG Xiu-Yan(张秀艳), LIU Jian-Xun(刘建勋). *Chinese J Explos Propellants*(火炸药学报)[J], 2005, **28**(4): 76

Synergistic Effect of Ce_2O_3 in Ammonium Polyphosphate-Pentaeruthritol-Melamine Intumescent Flame Retardant System

SUN Cai-Ying*, HU Shu-Lin, XING Hai-Tao, DONG Chun-Mei, ZHAN Zhao-Shun

(*Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, Department of Chemistry, Northeast Forestry University, Harbin 150040*)

Abstract The synergistic effect of Ce_2O_3 in ammonium polyphosphate-pentaeruthritol-melamine (APP-PER-MA) intumescent flame retardant (IFR) system with ammonium polyphosphate (APP) for acid source, pentaeruthritol (PER) for carbon source and melamine (MA) for gas source was investigated by thermogravimetry analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It shows that Ce_2O_3 increases the degradation and accelerates the production of inorganic acid during $300 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$. Ce_2O_3 changes the degradation time of IFR, however, it does not change the process of the degradation. Apparent activation energy analysis shows that Ce_2O_3 increases the apparent activation energy of IFR in the first decompose stage from 65.73 kJ/mol to 73.47 kJ/mol, and reduces it in the second, third and fourth stages from 167.46, 135.13 and 141.34 kJ/mol to 85.25, 96.08 and 58.18 kJ/mol, respectively. TGA shows that there is a great effect to the residue of IFR in every decompose stage when Ce_2O_3 is added.

Keywords thermal-degradation, Ce_2O_3 , apparent activation energy, intumescent flame retardant