环交联聚磷腈微球的合成及阻燃聚碳酸酯的研究

赵师师¹, 贺梦¹, 刘雄瑞¹, 郭晓东¹, 张冲¹, 徐建中^{1*}, 马海云^{1,2*}

1. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002

2. 河北省分析科学技术重点实验室, 河北大学, 保定 071002

*通讯作者, E-mail: xujz@sina.com.cn; coffee1123@126.com

收稿日期: 2017-09-14; 接受日期: 2017-11-20; 网络版发表日期: 2017-12-24

高等学校博士学科点专项科研基金(新教师类)(编号: 20131301120006)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

摘要 本文合成了一种环状交联型不溶、不熔的聚(环三磷腈-二羟基二苯砜)微球(PZS)并应用于聚碳酸酯(PC)的阻燃. 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对PZS微球进行表征; 热重分析(TG)探究聚碳酸酯复合材料的热稳定性, 并通过极限氧指数测试(LOI)和锥形量热(CONE)表征其阻燃性能. TG结果表明, PZS微球具有良好的热稳定性及优异的成炭能力. 燃烧测试结果表明, PZS微球可以显著提高聚碳酸酯的阻燃性能. 当阻燃剂添加量为5%时, LOI值从纯PC的27.4%提高到了31.5%. 锥形量热实验结果表明, PZS微球的加入使得复合材料的热释放速率、总放热量以及平均质量损失速率显著降低, 材料的点燃时间显著延长. 通过扫描电镜和红外光谱对残炭进行分析, 结果显示PZS微球在燃烧过程中产生磷酸类物质, 促进PC基体交联炭化, 在外表面生成致密炭层, 从而起到隔热隔氧的阻燃效果.

关键词 磷腈, 微球, 阻燃性能, 聚碳酸酯, 复合材料

1 引言

随着高分子材料的高速发展, 聚碳酸酯在热塑性工程塑料领域拥有不可替代的位置, 发展迅速. 聚碳酸酯本身具有一定的阻燃性, 相对于普通的高分子材料来说具有一定的优越性. 然而, 对电子电器、建筑、汽车等一些阻燃要求相对较高的应用领域还是难以胜任, 因此对聚碳酸酯阻燃的研究势在必行. 目前用于聚碳酸酯的阻燃剂主要包括: 含卤阻燃剂、硅系阻燃剂^[1-3]、硼系阻燃剂^[4]、磷系阻燃剂^[5-8]等. 卤系阻燃剂在燃烧时释放出氯化氢、二噁英等有毒和腐蚀性气体, 对环境污染较大而逐渐被限制使用. 磷酸盐类阻燃

剂在聚碳酸酯中阻燃效果明显, 但是它自身热稳定性差, 水解稳定性差, 与聚碳酸酯相容性差, 在很小添加量的情况下, 很难均匀地分散在基体中, 且它只能用于聚碳酸酯厚板的阻燃. 硅系和硼系阻燃剂属于新型环保型阻燃剂, 但其阻燃效率低, 单独使用时, 添加量过大, 需同其他的阻燃剂复合使用, 才能发挥很好的作用. 而磷系阻燃剂品种多, 具有高效、环保等特点, 被认为是最有可能替代卤系阻燃剂的阻燃剂.

磷腈类阻燃剂具有许多优异的阻燃性能. 其中六氯环三磷腈(HCCP)中的侧基结构单元为制备功能性材料提供了很大的可能^[9]. 2008年, 付建伟等^[10]成功合成了聚环三磷腈-二羟基二苯砜(PZS)微球及纳米管,

引用格式: Zhao S, He M, Liu X, Guo X, Zhang C, Xu J, Ma H. Synthesis of a cyclomatrix-type polyphosphazenes microspheres and its flame retardancy on polycarbonate. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 282–288, doi: 10.1360/N032017-00151

并成功应用于超级涂料、电容器以及纳米电缆等领域^[11-15]。作为一种新型的有机-无机磷腈类衍生物杂化材料,其环交联结构使其不溶于有机溶剂,在高温下不熔化,热稳定性极高,并且可以预期,作为阻燃元素之一的硫元素的加入将具有良好的阻燃性能。目前还没有见到PZS微球在聚碳酸酯阻燃体系中的应用报道。

本实验中合成、探究了阻燃剂PZS微球的形貌、组成及热稳定性,并通过极限氧指数(LOI)、锥形量热测试(CONE)等研究其对聚碳酸酯的阻燃应用和阻燃机理。本论文的研究将有助于为开发新型磷腈阻燃剂及聚碳酸酯阻燃体系提供研究思路。

2 实验部分

2.1 主要原料

聚碳酸酯(PC, Makrolon 2805), 拜耳公司(德国); 六氯环三磷腈(HCCP), 淄博蓝印化工有限责任公司(中国); 4,4'-二羟基二苯砵(BPS), 阿拉丁试剂上海有限公司(中国); 乙腈, 天津市科密欧化学试剂有限公司(中国); 三乙胺(TEA), 天津市光复精细化工研究所(中国)。

2.2 样品制备

2.2.1 PZS微球的制备

称取0.86 g BPS于三颈瓶中, 加入50 mL乙腈溶解后, 加入1.4 mL TEA, 混合均匀。将0.4 g HCCP溶于50 mL乙腈中, 滴加到上述混合溶液, 滴加时间为0.5 h, 滴加完毕后体系在超声磁力搅拌下反应1 h, 整个反应过程温度控制在40℃, 超声功率为100 W^[10]。反应产物经乙腈、去离子水各洗3遍后在真空60℃条件下干燥6 h至恒重, 得到白色流散性粉末, 反应产率85%, 显微熔点仪测试表明无固定熔点, 高温下直接碳化分解。PZS微球的合成路线如图1所示。

2.2.2 PC/PZS阻燃复合材料的制备

聚碳酸酯在120℃的鼓风干燥箱中烘干12 h去除水分, PZS微球和各种配料在60℃下的真空干燥箱中烘干6 h至恒重。将PC (150 g)、PZS (0、1 wt%、3 wt%、5 wt%)和各种配料(抗氧化剂和抗滴落剂各0.5 wt%)按不同配比混合均匀后, 微型双螺杆挤出机

图1 PZS微球的合成路线图(网络版彩图)

(SJSZ-10, 武汉瑞鸣塑料机械有限公司, 中国)挤出造粒干燥后, 微型注塑机(SZ-15, 武汉瑞鸣塑料机械有限公司, 中国)注塑, 得到性能测试标准样条。

2.3 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TENSORDDZW-27, Bruker公司, 德国), KBr压片, 扫描步频 2 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$; 热重分析仪(TG, STA 449CQMS403C, 耐驰公司, 德国), N_2 氛围, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $50\sim 800^\circ\text{C}$ 间对样品进行热重分析; 扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F, JEOL公司, 日本), 样品喷金处理, 电子加速电压为10 kV; 透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI公司, 美国), 电子加速电压为80 kV; 能谱仪(EDS), 飞纳Phenom ProX; 极限氧指数测试仪(LOI, HC-3 oxygen index meter型, 南京江宁分析仪器有限公司, 中国), 依照国标GB 2406-1993进行测试; 垂直燃烧测定仪(CZF-3型, 南京市江宁区分析仪器厂), 参照国标GB/T2408-1996对样品进行测试; 锥形量热仪(EN ISO 1716, FTT公司, 英国), 样品尺寸 $10\text{ cm}\times 10\text{ cm}\times 3\text{ mm}$, 热辐照功率 $50\text{ kW}/\text{m}^2$, 每个样品进行3次平行实验取平均值。

3 结果与讨论

3.1 PZS微球表征

图2为HCCP、BPS和PZS微球的红外光谱图。从图中可以看出, HCCP在 1186 和 881 cm^{-1} 处有两个宽吸收峰, 分别对应 $\text{P}=\text{N}$ 、 $\text{P}-\text{N}$ 的共振吸收, 从BPS的红外光谱图中可以看出, 在 1588 和 1490 cm^{-1} 处出现对应苯环中碳碳双键($\text{C}=\text{C}(\text{Ph})$)的共振吸收峰, 在 1292 和 1152 cm^{-1} 处的吸收峰为砵基($\text{O}=\text{S}=\text{O}$)的共振吸收,

图2 HCCP、BPS及PZS微球的红外光谱图(网络版彩图)

3376 cm^{-1} 处为羟基的吸收峰。在PZS微球的红外光谱图中, $\text{P}=\text{N}$ 、 $\text{P}-\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}(\text{Ph})$ 及 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 特征吸收峰均存在, 表明反应产物PZS微球保留了HCCP和BPS的基本结构; 此外, 在 940 cm^{-1} 处出现一个强的吸收谱带, 对应 $\text{P}-\text{O}-(\text{Ph})$ 的共振吸收, 且BPS中羟基的吸收峰在PZS微球红外谱图中基本消失, 表明了PZS微球中有新的磷氧碳键($\text{P}-\text{O}-\text{C}$)生成。

图3展示了PZS微球的形貌及元素组成。由图3(a)中插图可知所得产物为白色流散性粉末, SEM结果显示PZS微球表面粗糙, 平均直径约 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 。TEM照片(图3(b))显示PZS微球为实心结构。由元素分析能谱分析(EDS, 图3(c))和元素面分布图谱(mapping, 图3(d))结果可知, PZS微球表面主要含有C、O、P、N、S及少量Cl元素, 且各元素在微球表面分布均匀。此外, P、N、S的原子含量与PZS ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_3\text{S}_3$)微球分子的理论原子含量非常接近(图3(c)), 表明合成得到的PZS微球具有高度交联结构。通过观察PC及PC/PZS复合材料液氮脆断面形貌可知, 未经阻燃PC断面平整光滑, 而复合材料断面可看到PZS微球均匀分布在PC基体中, 断面也变得更为粗糙。

3.2 热降解性能

通过热重分析(TGA)对PZS微球及PC/PZS复合材料的热稳定性和热降解性能进行了表征。图4为PZS微球阻燃剂以及PC/PZS阻燃复合材料在 N_2 氛围中的热失重曲线和失重微分曲线, 表1列出各样品对应的热降解数据。从图4(a)和表1可以看出, PZS微球的初始分解温度为 423.0°C , 具有良好的热稳定性; PZS微球的热降

图3 PZS微球的形貌及元素组成。(a) SEM图; (b) TEM图、(c) EDS分析; (d) 元素分布图; (e, f) 纯PC断面(e)及PC/PZS复合材料断面(f)形貌(网络版彩图)

解为一步降解, 降解温度范围为 $450\sim 550^\circ\text{C}$, 当温度达到 800°C 时, PZS微球残炭高达46.7%, 表明PZS微球具有优异的成炭能力。PC在 N_2 中也有着良好的热稳定性及成炭能力, 800°C 时能得到稳定的24.1%的残炭。由图4(a)可知, 随着阻燃剂添加量的增多, 阻燃后的PC复合材料初始分解温度及最大降解速率温度较纯PC样条呈现稍有降低的趋势, 但最终残炭量基本维持不变。此外, 由图4(b)可知, 加入阻燃剂前后, PC复合材料的热降解均为一步降解, 但热降解速率随着PZS微球加入量的增加呈明显降低趋势, 且更早趋于稳定, 说明PZS微球的加入在高温下能够延缓PC的降解。

3.3 阻燃性能

极限氧指数(LOI)是一种常用的高分子材料燃烧性能表征手段。极限氧指数越高, 说明材料能稳定燃烧所需的氧气浓度越高, 其阻燃性能越好。图5为阻燃前

图 4 PZS微球、PC及PC/PZS复合材料的热失重曲线(a)及失重微分曲线(b) (网络版彩图)

后PC复合材料的LOI值。由图可知,随着PZS微球阻燃剂的加入,PC复合材料的极限氧指数显著提高。其中,阻燃剂添加量为5 wt%时,LOI值从纯PC的27.4%增加到31.5%。垂直燃烧测试结果显示,未经阻燃的PC树脂阻燃等级为V-2,加入1%、3%的PZS微球后阻燃等级达到V-1级,加入5%后达到V-0级。

此外,从极限氧指数实验现象中可以看到,纯PC在燃烧过程中产生大量的烟,最终只产生少量的残炭。而阻燃后的PC样条,随着PZS微球阻燃剂含量的增加,

图 5 PC/PZS复合材料的极限氧指数(网络版彩图)

在燃烧过程中的释烟量明显减少,燃烧部分的样条炭化剧烈,且炭层膨胀迅速,并以较快速度向火焰区扩展,膨胀炭层体积明显增大(图6)。表明在真实的燃烧过程中,PZS的加入能够显著促进PC的成炭性。阻燃PC产生的膨胀炭层能够有效抑制材料燃烧过程中热量、氧气以及易燃小分子与树脂基体之间的交换,从而实现对内部基体的保护并防止火灾蔓延。

为了进一步研究PZS微球对PC燃烧性能的影响,对阻燃前后的样品进行了锥形量热测试。锥形量热仪是当前能够表征材料宏观燃烧性能的最为理想的试验仪器之一,它的试验环境同火灾材料的真实燃烧环境接近,所得试验数据能够评价材料在火灾中的燃烧行为,是对极限氧指数等传统阻燃测试方法的有力补充。图7为PZS微球阻燃PC复合材料的热释放速率(HRR)以及总热释放量(THR)随燃烧时间的变化曲线。表2列出锥形量热实验的各项数据。结果可知,PZS微球阻燃剂的加入使PC复合材料达到最大热释放速率的时间明显推迟,热释放速率峰值(PHRR)、总放热量(THR)以及平均质量损失速率(Av-MLR)也明显降低。并且随着PZS微球的加入,PC复合材料的点燃时间(t_{ign})也显著延长,从而在真实火灾中能争取更多的逃生时间。

表 1 PZS微球、PC及PC/PZS复合材料的热降解数据

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	Residue at 800°C (wt%)
Neat PC	497.5	526.5	24.10
PZS	423.0	506.0	46.70
PC/PZS-1.0	494.3	525.4	24.39
PC/PZS-3.0	483.3	520.5	23.89
PC/PZS-5.0	484.7	520.6	25.95

图6 PC/PZS复合材料的极限氧指数测试后样条的形貌(网络版彩图)

图7 PC/PZS复合材料锥形量热中热释放速率(a)及总热释放(b)随时间的变化曲线(网络版彩图)

3.4 阻燃机理

致密、高强度的炭层可以有效地减少热质传递, 保护下面的聚合物基体。图8为PC和阻燃PC锥形量热

图8 PC/PZS复合材料锥形量热测试后的宏观形貌(网络版彩图)

后的残炭宏观形貌图。从图中可以看出, 纯PC几乎全部烧尽, 残炭极少。说明在实际燃烧环境中, PC的残炭很不稳定, 容易在氧气的进攻下进一步分解气化持续释放热量。而阻燃后的PC复合材料残炭较为完整, 质地硬而致密, 表面有很多微孔, 且随着阻燃剂加入量的增多, 残炭量的厚度显著增大、质量显著提升。

图9是阻燃前后PC残炭的微观形貌。从图中可以看出, 纯PC的残炭呈现流散性的粉末, 质地连续而疏松, 由很多的微小颗粒组成, 且表面有很多通透的微孔, 致密性较差; 而阻燃后的PC残炭更加坚实而完整, 内表面呈现很多封闭的膨胀气孔, 外表面光滑而致密, 没有气孔存在。从图中还可以看出, 阻燃后的PC残炭内表面较纯PC残炭内表面的孔数量显著增多, 这是由于阻燃后的PC复合材料在燃烧过程中产生的气体在致密的外表面阻挡下不容易排出。这种致密、坚实的

表2 PC/PZS复合材料的锥形量热测试数据

Sample	Neat PC	PC/PZS-1.0	PC/PZS-3.0	PC/PZS-5.0
t_{ign} (s)	30.0	55.0	58.0	55.0
THR (MJ/m^2)	70.6	68.2	65.2	63.2
PHRR (kW/m^2)	445.8	443.8	410.0	376.0
t_{PHRR} (s)	125.0	140.0	155.0	155.0
Av-MLR (g/s)	0.100	0.037	0.034	0.039

图 9 PC及PC/PZS复合材料的残炭微观形貌

炭层结构能进一步隔绝热量的传递。

为进一步探究阻燃机理,对锥形量热测试后的样条残炭进行了红外光谱表征及对残炭表面进行了元素成分分析,分别如图10和11所示。由残炭红外光谱图可知,纯PC和PC/PZS复合材料残炭在 1583 cm^{-1} 处均出现对应残炭芳香结构中C=C的特征吸收峰。此外,在PC/PZS复合材料的残炭在 1045 及 1226 cm^{-1} 处出现了P—O—C及P=O键的特征吸收峰。残炭的元素分析结果同样显示除C、O之外,还发现P、S两种元素存在于凝聚相中。表明PZS微球在受热过程中会产生磷酸类衍生物催化基材快速交联炭化生成稳定的芳香结构的残炭^[15,16]。此外,残炭中S元素的存在也表明PZS中的S也参与了固相成炭。这可能是因为S元素在燃烧过程中生成的硫化物有利于PC的异构化和Fries重排从而加速PC的交联成炭,最终提高其对PC的阻燃效果。

4 结论

本文合成了一种环状交联型不溶、不熔的聚磷腈

图 10 PC及PC/PZS复合材料的残炭红外光谱(网络版彩图)

图 11 PC/PZS复合材料的残炭能谱图(网络版彩图)

PZS微球。PZS微球热稳定性高,是一种优异的成炭剂。PZS微球能显著提高PC的阻燃性能。当PZS微球添加量为5 wt%时,材料极限氧指数从纯PC的27.4%提高到了31.5%,且燃烧过程中热释放速率、总放热量以及平均质量损失速率均显著降低,点燃时间显著延长,且燃烧后能保留更多稳定而致密的炭层,实验证明PZS微球是一种高效PC阻燃剂。PZS微球对PC的阻燃是一种固相阻燃机理,在燃烧过程中PZS产生磷酸类物质及硫化物,促进PC基材交联炭化,在外表面生成致密炭层,从而起到隔热隔氧的阻燃效果。

参考文献

- Hilt F, Gherardi N, Duday D, Berné A, Choquet P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 12422–12433

- 2 Chao C, Gao M. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 128: 1125–1132
- 3 Tang A, Ding P, Zhao Y, Song N, Shi L. *Chem Lett*, 2015, 44: 442–444
- 4 Huang H, Shi Y, Lv G, Liu Y, Wang Q. *Polym Degrad Stab*, 2015, 122: 139–145
- 5 Wu N, Lang S. *Polym Degrad Stab*, 2016, 123: 26–35
- 6 Fu SQ, Guo JW, Zhu DY, Yang Z, Yang CF, Xian JX, Li X. *RSC Adv*, 2015, 5: 67054–67065
- 7 Lanzinger D, Salzinger S, Solter BS, Rieger B. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 1703–1712
- 8 Huang K, Yao Q. *Polym Degrad Stab*, 2015, 113: 86–94
- 9 Yang Y, Kong W, Wang Y, Cai X. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 122: 805–816
- 10 Fu J, Huang X, Zhu L, Tang X. *Scripta Mater*, 2008, 58: 1047–1049
- 11 Fu J, Huang X, Huang Y, Pan Y, Zhu Y, Tang X. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16840–16844
- 12 Li S, Qiu S, Yu B, Tang G, Xing W, Hu Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 3025–3031
- 13 Fu J, Huang Y, Pan Y, Zhu Y, Huang X, Tang X. *Mater Lett*, 2008, 62: 4130–4133
- 14 Fu J, Wang M, Zhang C, Xu Q, Huang X, Tang X. *J Mater Sci*, 2012, 47: 1985–1991
- 15 Cai Y, Hu Y, Song L, Xuan S, Zhang Y, Chen Z, Fan W. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 490–496
- 16 Ma H, Xu Z, Tong L, Gu A, Fang Z. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 2951–2959

Synthesis of a cyclomatrix-type polyphosphazenes microspheres and its flame retardancy on polycarbonate

Shishi Zhao¹, Meng He¹, Xiongrui Liu¹, Xiaodong Guo¹, Chong Zhang¹, Jianzhong Xu^{1*}, Haiyun Ma^{1,2*}

¹ College of Chemistry & Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China

² Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Hebei University, Baoding 071002, China

*Corresponding authors (email: xujz@sina.com.cn; coffee1123@126.com)

Abstract: A highly cyclomatrix-type poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) microsphere (PZS) was successfully synthesized and applied to polycarbonate (PC) as a novel flame retardant. The PZS microspheres were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The thermal stability of PC/PZS composites were explored through thermogravimetric analysis (TG) and the flammability was studied by limiting oxygen index (LOI) tests and cone calorimetric tests (CONE). The TG results showed a high thermal stability and excellent carbonization ability. The corporation of PZS microspheres can significantly improve the performance of the flame retardancy of polycarbonate. With a 5 wt% addition of PZS microspheres, the LOI value was improved from 27.4 % to 31.5 %. The results of CONE tests showed that the heat release rates (HRR), total heat release (THR) and average mass loss rates (av-MLR) were all significantly reduced. Moreover, the ignition time (t_{ign}) was greatly extended. The char residue was investigated by SEM and FTIR and the results showed that phosphoric acid was produced in the process of combustion, which promotes the cross-linking and carbonization of the PC substrate, leading the formation of a compact carbon layer on the outer surface. The compacted carbon layer acts as a barrier to the transportation of heat and oxygen.

Keywords: phosphazene, microspheres, flame retardancy, polycarbonate, composite

doi: [10.1360/N032017-00151](https://doi.org/10.1360/N032017-00151)