

新型丙纶无卤阻燃剂阻燃机理的研究

朱 丹, 贵大勇, 刘吉平

(北京理工大学 阻燃材料研究国家专业实验室, 北京 100081)

摘 要:用裂解气相色谱—质谱(PyGC-MS)法研究阻燃丙纶的热裂解,分析其高温裂解产物,从而推测阻燃材料受热分解时所发生的反应,推断此无卤阻燃剂的阻燃机理。研究表明,此阻燃剂主要是通过阻隔降温及捕获活化自由基的方式来实现阻燃。

关键词:裂解气相色谱—质谱(PyGC-MS); 丙纶; 阻燃机理

中图分类号:TQ314.248 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-3467(2005)02-0014-03

Study on Flame Retardant Mechanism of a New Kind of Halogen Free Flame Retardant PP Fibre

ZHU Dan, GUI Da-yong, LIU Ji-ping

(National Laboratory of Flame Retardant Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The thermal degradation of polypropylene (PP) fibre is studied by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) method. The flame retardant mechanism is deduced by analyzing the pyrolyzate and the reaction of flame retardant material being heated. The results show that, the flame retardant effect is mainly due to the lowering of temperature by obstruction and the capture of active free radicals.

Key words: pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS); polypropylene fibre; flame retardant mechanism

聚丙烯纤维(丙纶)具有优良的综合性能,已广泛应用于服装、装饰、产业等方面,这就要求丙纶必须有较高的阻燃性能。在众多阻燃体系中,卤素/锑类阻燃体系对丙纶进行阻燃改性的效果最为显著,但在阻燃的同时放出有腐蚀性的卤化氢气体,且燃烧过程中产生少量的卤化物和氧化茱也会增加净化环境的费用^[1]。因此寻求一种新型高效的阻燃剂对丙纶的发展具有极其重要的意义。

作者应用一种新型氮烷氧基受阻胺阻燃剂对丙纶进行改性,阻燃剂添加量为 0.7% 时表现出很好的阻燃效果,其极限氧指数可达 28% 以上,但关于该阻燃剂对丙纶的阻燃机理未见报道。本文采用裂解气相色谱—质谱(PyGC-MS)法对阻燃丙纶热裂解进行了测试,并根据材料的裂解机理来推断阻燃机理。

1 实验部分

1.1 实验条件

LJ-01 裂解器,裂解温度:100~1 000 ℃ 连续可调,裂解时间 20 s,裂解环境温度 150~250 ℃; HP-5890 II 型色谱仪,SE-54 石英毛细管柱,柱温从 40 ℃ 以 4 ℃/min 的程序升温到 250 ℃,保留 25 min,进样口温度 250 ℃,火焰离子化检测器,温度 300 ℃;Finigan-GCQ 色谱—质谱联用仪。

1.2 实验样品

丙纶,中国科学院化学研究所;阻燃剂,瑞士汽巴公司;阻燃丙纶,自制。

2 结果与讨论

2.1 丙纶的热裂解机理

丙纶的 PyGC-MS 总离子流图见下页图 1,主要裂解产物的分析结果见下页表 1。

由图 1、表 1 可以看出,丙纶裂解时产生大量的碎片峰,主要是因为其大分子主链无规断裂,产生大量的活化自由基,这些活化自由基相互作用生成碳原子数不同的正构烷烃、 α -烯烃和 ω -烯烃。

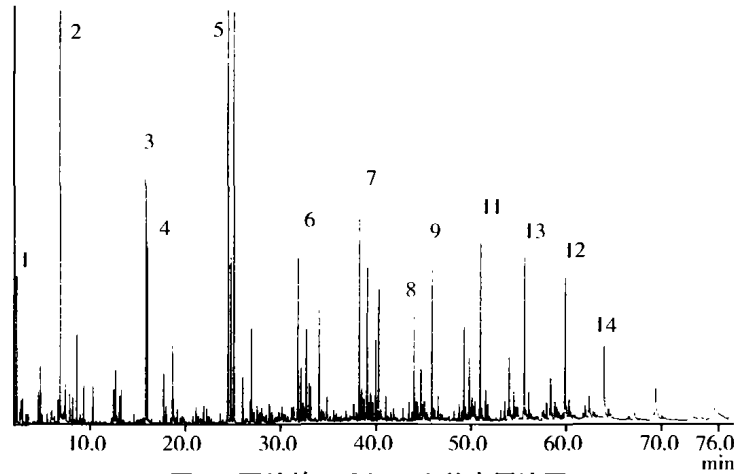


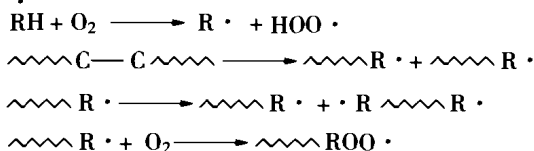
图 1 丙纶的 PyGC-MS 总离子流图

表 1 丙纶的 PyGC-MS 分析结果

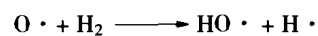
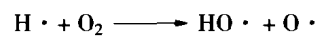
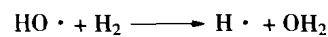
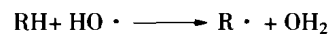
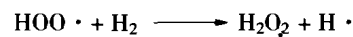
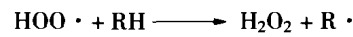
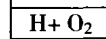
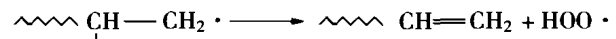
峰号	化合物	相似度 %	裂解时间 min
1	二甲基-1-戊烯	96	2.275
2	2,4-二甲基-1-庚烯	93	6.858
3	3-十八烯	87	15.858
4	2,5-二甲基-2-十一烯	88	16.033
5	3-二十烯	87	24.467
6	1-二十三烯	87	31.800
7	1-四十一醇	87	38.242
8	3,7,11,15-四甲基-1-十六醇	85	43.992
9	4-异丙基-1,7-二甲基-环十烷	82	45.858
10	17-三十五烯	84	49.233
11	1,2,3,4,5,6-六乙基环己烷	82	50.942
12	1,2,3,5-四异丙基环己烷	84	59.858
13	1,2,3,5-四异丙基环己烷	85	55.933
14	同 13	84	63.975

丙纶属易燃、热塑性纤维,纤维分子链全部由碳氢元素组成,燃烧时不易炭化,全部分解为可燃性气体,气体燃烧时释放大量热,且其裂解时分子链中化学键合较弱的 C—H 键容易与吸附在表面的氧分子反应,生成活化自由基,促使燃烧反应迅速进行^[2-3]。

丙纶在 25~100℃ 的温度下热氧化裂解速率较慢,在与氧接触的纤维表面,聚丙烯分子链中化学键和较弱的 C—H 键容易与吸附在表面的氧分子反应,生成活化自由基,纤维内部不与氧接触的部分, C—C 键断裂,生成分子链段的自由基和双自由基,聚丙烯表面进一步氧化形成过氧化自由基。反应式如下:



一般认为,高分子在 350~800℃ 范围内裂解是按自由基反应历程进行的。温度大于 350℃ 时,聚丙烯自由基发生脱水反应,经过自由基的引发阶段,自由基链增长,进而能迅速氧化降解。



由以上聚丙烯的热裂解机理可以看出,丙纶的阻燃改性必须通过改变聚丙烯的裂解反应或者通过抑制自由基在燃烧部分以及周围的传播。

2.2 受阻胺阻燃剂对丙纶的阻燃机理

根据丙纶的热裂解机理选择合适的阻燃剂,丙纶的阻燃设计方案依据^[4]:①阻隔降温;②终止燃烧的化学反应。根据上述设计方案,作者研制的这种新型受阻胺类无卤阻燃剂,对丙纶具有高效的阻燃效果。

阻燃丙纶的 PyGC-MS 总离子流图见下页图 2,主要裂解产物的分析结果列于下页表 2。

对比图 1、图 2 中丙纶和阻燃丙纶的裂解产物可以看出,丙纶裂解后产生一系列的烃类产物,且有较多的碎片峰,这些碎片峰主要是丙纶链断裂中的活性自由基的反应产物;而阻燃丙纶的碎片峰明显减少,同时有醇类化合物生成。由以下两个方面来解释此受阻胺类阻燃剂的阻燃机理。

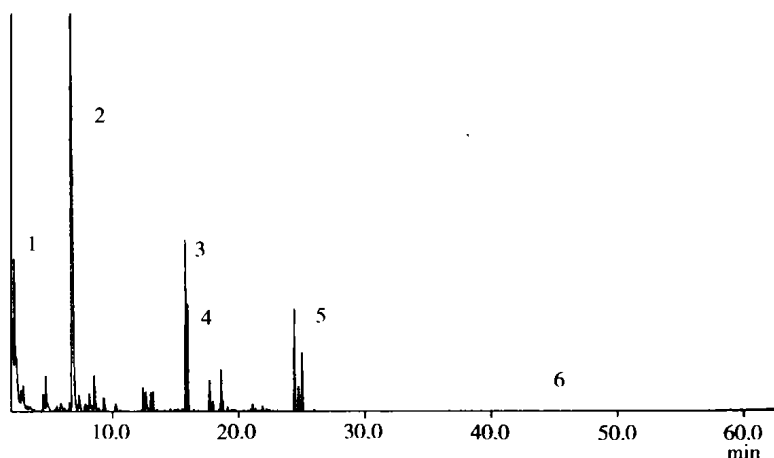


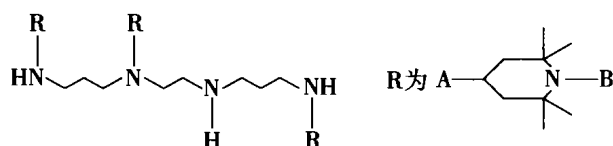
图 2 阻燃丙纶的 PyGC-MS 总离子流图

表 2 阻燃丙纶的 PyGC-MS 分析结果

峰号	化合物	相似度 %	分裂时间 min
1	二甲基-1-戊烯	96	2.275
2	2,4-二甲基-1-庚烯	93	6.858
3	3-十八烯	87	15.868
4	2-异丙基-5-甲基-1-十一醇	87	16.033
5	异十三醇	88	24.467
6	1-四十一醇	87	43.992

2.2.1 阻隔降温

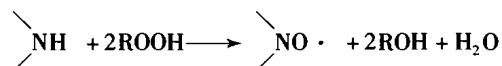
此种阻燃剂的化学结构为具有空间位阻结构的哌啶衍生物,结构通式为:



其中:A 为连接受阻哌啶基的辅助基团,B 为取代烷氧基。

在受热的初始阶段,此受阻胺阻燃剂发生分解,吸收部分热量可起到一定冷却降温的目的;同时当它在分解氢过氧化物的同时得到高效自由基捕捉剂

$\text{NO}\cdot$,具有捕捉自由基分解氢过氧化物的自协同作用^[5-7],其反应如下:

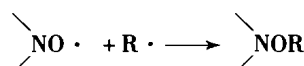


Carlsson 的研究结果还证实^[8],受阻胺分解产生的氮氧自由基在氢过氧化物周围具有浓集效应,在氢过氧化物周围的氮氧自由基浓度高于非过氧化区域 25 倍,排走空气,形成屏障,使聚合材料的燃烧速度减缓或使燃烧熄灭,达到气相屏障的阻燃效果。

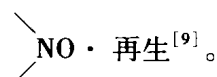
2.2.2 中止链锁反应

聚丙烯燃烧时释放出大量的高能自由基,只要将之捕获,就可以切断自由基链锁反应,抑制燃烧。

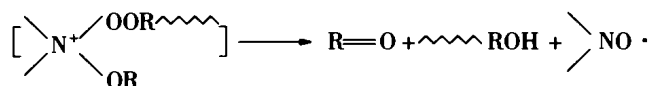
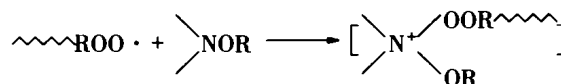
上述反应生成的氮氧自由基极其活泼,能有效地捕获烷基自由基 $\text{R}\cdot$,并生成烷氧基受阻胺类的化合物:



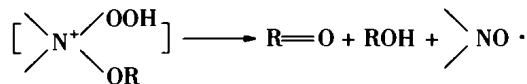
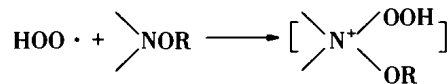
该物质可以消除聚丙烯链段断裂进一步氧化得到的链段过氧化自由基及聚丙烯脱水反应生成的氢过氧化自由基,而生成一种极不稳定的受阻胺盐化合物,分解后生成稳定的酮和醇类产物,并且使



在燃烧的初级阶段,较低温度条件下,发生如下反应:



在燃烧的高级阶段,即当温度大于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,发生如下反应:



而再生的氮氧自由基又会循环捕捉燃烧产生的活化自由基,淬灭过氧化自由基,中断燃烧反应链从而抑制自由基在燃烧部分以及周围的传播^[7]。

此阻燃剂的阻燃机理可理解为,一方面,受阻胺受热分解吸收热量,并且生成的氮氧自由基密集在材料周围阻隔降温;另一方面,其燃烧分解的自由基截获并有效地分解聚丙烯燃烧时产生的氢过氧化物,使之转化为相对稳定的醇、酮化合物,使聚合物稳定,起到了气相阻燃作用。

重金属离子对活性污泥系统处理性能的影响

陈 纯, 何占航

(郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052)

摘 要:采用简单活性污泥法研究了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子对活性污泥指数和系统处理废水能力影响, 解释了在重金属离子存在条件下, 活性污泥系统对生活废水的处理能力下降的原因。由于重金属离子对活性污泥中原生动物和细菌的毒性, 导致污泥沉降指数 SV 和污泥容积指数 SVI 不同程度改变, 出水的 BOD_5/COD 大幅度减小。实验发现, Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 浓度小于 40 mg/L 时对 COD 的去除能力影响非常小; 而当 Cu^{2+} 浓度大于 40 mg/L 时, 污泥系统 COD 去除率小于 10%, 系统失去意义。 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 在浓度大于 40 mg/L 时, 出水的 COD 去除率下降 50% 左右。通过建立简单有效的入水监控手段, 可避免未处理污水排出。

关键词:活性污泥; 沉降性能; 微波消解

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1003-3467(2005)02-0017-04

The Effect on the Capability of Activated Sludge Treatment System by Heavy Metal Ions

CHEN Chun, HE Zhan-hang

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The effect of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} on sludge index and capability of activated sludge treatment system is researched by simple activated sludge method. The lowering of capability of treatment system of sanitary sewage at the presence of heavy metal ions is explained. Since the toxicity of heavy metal ions change the SV and SVI values at different degree, the COD and BOD values at the outlet of treatment facilities decrease drastically. It is found out from the experimental tests that, when $[\text{Fe}^{3+}]$ and $[\text{Zn}^{2+}]$ are smaller than 40 mg/L, the capability of COD removal is very small. When $[\text{Cu}^{2+}]$ is larger than 40 mg/L, the rate of COD removal is smaller than 10% and the operation of the treatment system is meaningless. But when $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$ and $[\text{Cr}^{3+}]$ are larger than 40 mg/L, The rate of COD removal reaches 50%. So, an effective method for monitoring and controlling waste water treatment can be established.

Key words: activated sludge; deposition performance; microwave digestion

活性污泥是一种絮状结构, 絮状体的中央为菌胶团, 在其周围有着生或爬行的原生动物^[1]。其菌胶团主要由动胶杆菌属细菌及假单胞菌构成。应用

活性污泥法处理废水高效廉价, 工艺简单, 因此在城市废水的集中生化处理中, 活性污泥法应用最广泛。但当废水中重金属离子含量较高时, 往往会使

参考文献:

- [1] Gleiner G. 阻燃聚丙烯纤维的最新进展[J]. 国际化纤, 2002, (1): 11-15.
- [2] 王永强. 阻燃材料及阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 欧育湘, 陈宇, 等. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [4] 叶尔·李力, 关肇基. 聚丙烯树脂的加工与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.
- [5] 王德平. 受阻胺类光稳定剂[J]. 现代塑料加工应用, 1999, 11(4): 41-43
- [6] 王克智. 受阻胺光稳定剂开发进展[J]. 精细石油化工, 1994, (5): 6-14
- [7] 白福臣, 程凤梅, 等. 受阻胺类光稳定剂的研究发展[J]. 塑料科技, 2002, 8(4): 20-24
- [8] Carlsson D J, et al. Polym. Deg. Stab., 1979, 1(1): 69.
- [9] Klemchuk P, et al. Polym. Deg. Stab., 1988, 22(3): 241-274.