

a7-49



含溴阻燃聚丙烯纤维 阻燃性能的热分析研究

吴民生 杨立

吴谷青

(苏州大学, 215006) (苏州染织二厂, 215005)

TQ 342.62

用热分析法得到了含溴阻燃聚丙烯纤维(FRPP)和常规聚丙烯纤维(PP)的热分解曲线,从热分解百分数、温度和残留量等数据分析了 Br-Sb 型 FRPP 的阻燃性能在热分解曲线上的表现行为,结合极限氧指数值(LOI 值),表明用热分析法研究含溴阻燃纤维的阻燃性能,是一种量少、简便、有效的方法。

关键词: 热分析 热分解曲线 含溴阻燃聚丙烯纤维 阻燃性能

作为装饰用纺织品的阻燃研究越来越受到重视。其阻燃性能测试方法要求简便、有效,得到的结果能预期实际的阻燃情况。织物的燃烧是一个氧化、分解、失重的过程^[1]。热分析是一种在程序温度控制下,测量物质的物理量与温度关系的技术。因此,它在一定程度上能模拟织物燃烧时的失重变化过程。

本实验用热分析法得到 Br-Sb 型阻燃聚丙烯纤维和常规聚丙烯纤维的热分解曲线,从其热分解曲线上的失重百分数和温度、残留量来研究该类型阻燃聚丙烯纤维的阻燃性能在热分析时的表现行为。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

仪器:美国 PERKIN-ELMER 公司 TGA-7 型热重分析仪,配有 3700 数据站。

试剂:BR 含溴化合物(美国大潮公司)
氧化锑(上海试剂四厂)

1.2 样品制备

用添加法(即熔融共混法)制得 Br-Sb 型阻燃聚丙烯纤维。LOI 值:28.5;自熄时间:>3s。

1.3 热分析方法

将 4mg 左右的样品置于热重分析仪中,设定升温速率为 20°C/min,气氛流量为 20ml/min,分别在 N₂、空气、O₂ 气氛中进行热分析实验。

2 结果和讨论

2.1 热分析实验得到的热分析曲线

将添加阻燃剂的聚丙烯纤维(FRPP)和未添加阻燃剂的聚丙烯纤维(PP)分别在 N₂、空气、O₂ 中进行热分析实验,得到的热分解曲线如图 1(N₂ 气氛)、图 2(空气气氛)和图 3(O₂ 气氛)所示。

2.2 FRPP 和 PP 的热稳定性比较

热分析实验数据见表 1。

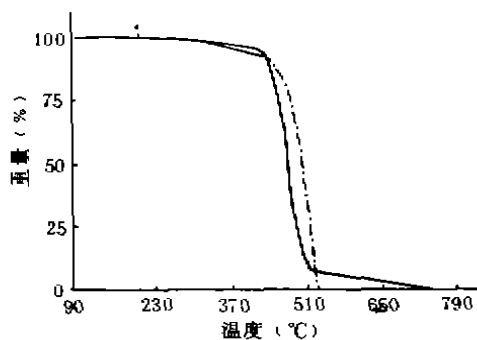


图1 N₂气氛热分解曲线
a—FRPP; b—PP

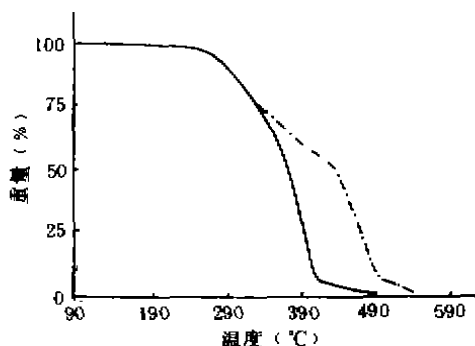


图2 空气气氛热分解曲线
a—FRPP; b—PP

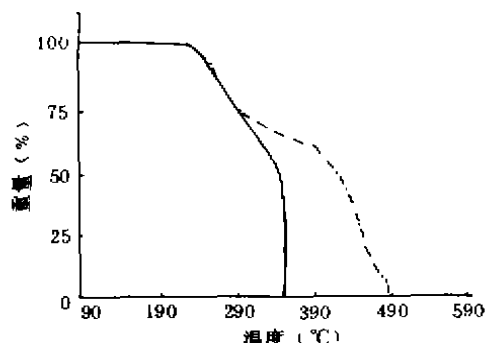


图3 O₂气氛热分解曲线
a—FRPP; b—PP

表1中的 T_D 是样品的起始分解温度,用来表征其热稳定性。从热重曲线上测出的 T_D (即开始偏离水平线那一点的温度)受试样量大小、升温速率变化等因素的影响而有所不同。据文献^[2]介绍,可以用分解到某一百分数的温度来表征热稳定性。即试样重量和升温速率对一定失重百分数下的温度的影响不大,测试重现性较好。我们用失重5%对应的温度作为样品的起始分解温度。

从表1可见,第一,在三种不同气氛中,

表1 FRPP和PP的热失重温度

失重百分数	N ₂		空气		O ₂	
	FRPP	PP	FRPP	PP	FRPP	PP
失重5%对应温度 T_D , °C	349.43	413.73	265.64	269.91	239.08	242.32
失重10%对应温度, °C	428.96	435.08	286.95	289.38	250.44	257.74
失重50%对应温度, °C	497.12	473.28	370.53	432.20	338.07	416.78
失重100%对应温度, °C	530.39	772.14	490.00	549.05	349.43	490.00
失重速率最大处温度, °C	510.88	480.02	398.93	316.98	348.62	261.80
失重速率最大处的失重百分数, %	72.30	60.11	80.60	19.40	68.07	13.74

FRPP的 T_D 均低于PP的 T_D ;第二,热失重为5%、10%、50%、100%时FRPP所对应的温度均低于PP,在N₂气氛中,由于失重50%时PP所对应的温度(473.28°C),接近其失重速率最大处的温度(480.02°C),从而使其失重50%对应的温度低于FRPP;第三,在三种不同气氛中,FRPP失重速率最大处

的温度高于PP失重速率最大处的温度,并且在失重速率最大处,FRPP已大部分分解。因此,从整个受热过程来看,Br阻燃剂的加入并未提高聚丙烯纤维本身的热稳定性,反而有所降低,这与文献^[3]报道相符。

2.3 FRPP阻燃性能的热分解行为表现

FRPP、PP的热失重残留量见表2。

表2 FRPP和PP的热失重残留量

温 度	N ₂		空气		O ₂	
	FRPP	PP	FRPP	PP	FRPP	PP
290℃时残留量, %	97.10	97.90	88.96	89.54	72.21	74.75
340℃时残留量, %	95.33	97.41	70.93	72.85	49.00	65.34
350℃时残留量, %	94.74	96.90	65.31	69.81	0	64.31
370℃时残留量, %	93.47	96.59	50.94	64.48	0	62.32
390℃时残留量, %	92.78	96.28	30.01	59.10	0	59.87
失重速率最大处至100%失重处的温宽, ℃	19	292	91	232	0	228

从表2可见,在空气气氛中,340℃以前,FRPP和PP的残留量相近,350℃以后,FRPP的残留量明显低于PP的残留量;从失重速率最大处到100%失重处的温宽FRPP也显著小于PP。在O₂气氛中,350℃以后,FRPP已完全分解,而至390℃时PP还有大于50%的残留量;失重速率最大时,FRPP的残留量已为0,而从失重速率最大处到100%失重是,PP的温宽高达228℃。残留量低,表明样品受热以后的分解挥发物多;温宽小,表明样品更易在较低温度下分解挥发。比较FRPP和PP在相同温度下的残留量表明,FRPP的热分解行为是符合溴阻燃剂的气相阻燃机理的^[1]。当达一定温度时,溴阻燃剂分解产生的Br·游离基一方面使聚丙烯链更易分解断裂,另一方面能捕捉聚丙烯链分解产生的HO·和H·游离基,终止高能量HO·和H·游离基的链锁反应,大大降低分解产生的能量,使分解产物在Br·游离基的作用

下,在较低温度下挥发而不能维持燃烧。

3 结论

- a 热分析结果表明,含溴阻燃聚丙烯纤维的热分解温度低于常规聚丙烯纤维,分解产物在较低温度下能快速挥发而不能维持燃烧。
- b FRPP的热重分析行为:残留量低,从失重速率最大处到完全分解的温度区间小,样品在较低温度下即能完全分解。
- c 用热分析法,从热分解曲线上的温度和残留量数据研究阻燃材料的阻燃性能是一种量少、简便、快速、有效的方法。

参 考 文 献

- 1 肖为维. 合成纤维, 1986, (2): 52~54
- 2 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987, 57~58
- 3 Tompa A S. Thermochemica Acta, 1983, 63: 9~32

简 讯

水煤气沸腾煤气化炉获 92 北京国际发明展览会银奖

十月金秋, 92 国际发明展览会在北京展览馆隆重举行。联合国发展协会特派员, 美国、朝鲜、韩国、瑞士、摩洛哥、中国海峡两岸的发明家, 云集一堂。1300 多项高新技术, 如天河里的群星, 竞相争灿。江苏工学院参展的水煤气沸腾煤气化炉获银奖。

该炉采用自热间歇循环水煤气气化法, 气化粒径小于 6mm 的粉煤, 获得水煤气。该炉结构简单, 操作方便, 可同时供应中热值的水煤气和低压水蒸汽, 能源利用率高, 可用作中小城镇的民用煤气, 并兼供热水、水蒸汽, 亦可作为生产化肥的化工原料气等。

该炉的最大优点不使用优质块煤, 而使用各种劣质粉煤。因此, 可以大大节省燃料, 属国内外首创, 已在丹徒县灯头厂良好使用。

煤气成份: H₂: 50%~60%, CO: 15%~25%, CH₄: 2%~4%, CO₂: 10%~15%, N₂: 5%~10%;
热值: 9250~1176kJ/m³;
气化热效率: 65%~70%;
气化效率: 70%。

(曹煥元)