

聚乙烯/石墨层间化合物热降解过程的 TG-FTIR 研究

韩志东* 潘海涛 董丽敏 张显友

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 将含磷化合物插层石墨层间化合物(GIC)用于聚乙烯(PE)的阻燃, 采用氧指数(LOI)方法评价了 PE/GIC 的阻燃性能, 并采用热分析-红外光谱联用技术(TG-FTIR)研究了 PE/GIC 的热降解过程, 探讨了 GIC 的阻燃机理。研究表明, 不同含磷化合物插层 GIC 阻燃聚乙烯的氧指数有显著差别, 其中以多聚磷酸铵-GIC 的阻燃效果较好, 氧指数较高。TG-FTIR 研究结果表明, GIC 并未显著影响 PE 的热降解方式, 但由于 GIC 体积膨胀所发生的氧化还原反应导致部分 PE 热降解提前并发生热氧化降解, 促进了后期成炭的石墨化过程。

关键词: 石墨层间化合物; 磷酸铵; 多聚磷酸铵; TG-FTIR; 热降解

中图分类号: O613.71; TH145.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0755-05

TG-FTIR Study on Thermal Degradation of Polyethylene/Graphite Intercalation Compounds

HAN Zhi-Dong* PAN Hai-Tao DONG Li-Min ZHANG Xian-You

(College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract: Flame retardant properties of polyethylene(PE)/graphite intercalation compounds(GIC) intercalated with phosphorous compounds were evaluated by limiting oxygen index(LOI). Thermal degradation behaviors of PE/GIC were investigated by means of thermogravimetric analysis(TG) coupled with Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). As a result of LOI, appreciable distinction could be revealed between flame retardant properties of PE/GIC, among which PE/GIC intercalated by ammonium polyphosphate possessed the maximal LOI value. The results of TG-FTIR show that there are partially thermal degradation of PE at low temperature and thermal oxidation degradation. These phenomena could be reasonably interpreted by redox process of GICs during their volume expansion which contributes to thermal oxidation process of PE and promotes charring and graphitizing process.

Key words: graphite intercalation compounds; ammonium phosphate; ammonium polyphosphate; TG-FTIR; thermal degradation

石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compound, GIC)是用物理或化学方法使异类原子、分子或离子插入石墨层间而生成的新型化合物, 亦称插层化合物或夹层化合物^[1-3]。GIC 在受到高温时, 呈现出数百倍的体积膨胀, 这一特性使其可以在火灾发生时通过体积的瞬间增大将 GIC 阻燃聚合物材料的火焰窒息, 达到阻燃防火的目的, 以硫酸为插层剂的 GIC-可膨胀石墨(Expandable Graphite, EG)是

目前广泛应用的商业化产品, 由其阻燃的聚合物材料燃烧时具有无毒、低烟、燃烧速率低、热释放速率低等优点, 而获得了广泛的关注, 大量文献或专利报道了 EG 及其协同阻燃聚合物材料的研究成果^[4-9]。

就 GIC 自身而言, 插层剂的嵌入给宿主石墨带来许多意想不到的物化性能^[10,11], 通过控制插层剂的种类和性质, 可能进一步提高 GIC 的阻燃性能, 而获得高阻燃性能的 GIC。为此, 本文将所制备的含磷

收稿日期: 2007-12-03。收修改稿日期: 2008-03-09。

黑龙江省自然科学基金项目(No.E200613), 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(No.11511064)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: harbinzhidonghan@yahoo.com.cn

第一作者: 韩志东, 女, 32 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 阻燃材料。

化合物插层 GIC 用于聚乙烯(PE)的阻燃,对其阻燃性能及其阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

鳞片石墨(50 目(297 μm),纯度为 99.9%,青岛天和石墨有限公司);硫酸(质量分数 98%,分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);重铬酸钾(分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);磷酸铵(分析纯,哈尔滨市化工试剂厂);多聚磷酸铵(化学纯,上海南威化工有限公司);聚乙烯,大庆石化。

1.2 GIC 的制备

采用分步插层法制备磷酸(PA)、磷酸铵(AP)或多聚磷酸铵(APP)与硫酸(SA)共插层 GIC^[12]。具体方法为:在硫酸、重铬酸钾对鳞片石墨进行初步插层氧化反应,反应时间为 30 min 之后,以 PA 或 AP 和 APP 的磷酸溶液作为二次插层剂对其进行二次插层,反应 30 min 后,水洗至 pH=7,抽滤,50 $^{\circ}\text{C}$ 烘干,得产物。将分步插层法制备的插层产物分别命名为: T-PA-SA-GIC、T-AP-SA-GIC 和 T-APP-SA-GIC。

1.3 PE/GIC 复合材料的制备

采用转矩流变仪(哈尔滨哈普电气技术有限责任公司)制备 PE/GIC 复合材料,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下,先将 PE 加入转矩流变仪,待 PE 充分熔融后,加入 GIC(添加量为 33%),继续混合至扭矩平衡时,卸料,在平板硫化机上压制所需试样。

1.4 测试表征

按照 GB10698-89 实验方法测定 GIC 的膨胀体积。按照 ASTM D 2863-91 实验方法,采用 HC-2 型氧指数仪进行氧指数测试。采用 TG-FTIR 联用研究热降解过程,其中, TG 采用 NETZSCH TG 209,升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 20~700 $^{\circ}\text{C}$,高纯氮气保护,气体流速为 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;红外测试采用 Nicolet Magna 560,分辨率 4 cm^{-1} ,双面双向扫描,8 次;进行 TG-FTIR 实验前,先将系统通高纯氮气,并把聚四氟乙烯管和红外气体池预热到 200 $^{\circ}\text{C}$,接好 TG-FTIR 的联接管,再进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧指数试验结果

将所制备的 GIC 用于 PE 的阻燃,所得氧指数结果如表 1 所示。

由表 1 可以看到,3 种含磷化合物共插层 GIC

表 1 GIC 阻燃 PE 的氧指数

Table 1 LOIs of PE flame retarded with GIC

Sample	EV* / ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	LOI / %
PE/T-PA-SA-GIC	230	27.0
PE/T-AP-SA-GIC	280	27.5
PE/T-APP-SA-GIC	240	29.0

*Expansion volume of GIC.

表现出不同的阻燃性能,其中以 APP 为插层剂制备的 T-APP-SA-GIC 阻燃 PE 具有最高的氧指数。通常 GIC 的膨胀体积参数是决定阻燃效果的主要因素,但由于 3 种 GIC 的膨胀体积相近,可以认为由于膨胀体积的差别对阻燃性能的影响较小,因此,较高的阻燃性能应归因于不同含磷化合物所具有的阻燃作用。在研究 EG 与 APP 的协同阻燃作用时发现,EG 与 APP 之间存在显著的协同阻燃作用,PE/EG/APP 比 PE/EG 的氧指数高出 4 个单位^[13],因此,以 APP 为插层剂制备的 GIC 体现了协同阻燃效果而具有较高的阻燃性能。

2.2 热分析结果

图 1 给出了 TG-FTIR 实验得到的热分析曲线,其典型数据在表 2 中列出。

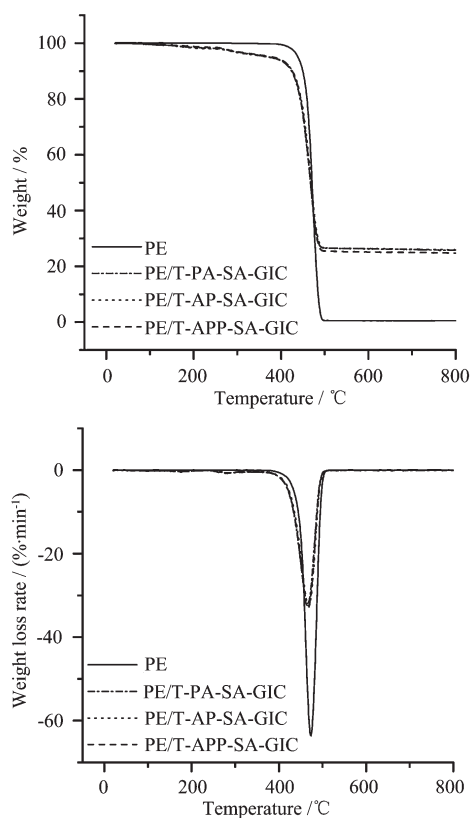


图 1 PE/GIC 的热分析曲线

Fig.1 TG and DTG curves of PE/GIC

由图1可见,PE/GIC的热失重曲线极为相似,表明不同插层剂并没有改变体系的热降解过程,所有PE/GIC的热失重曲线均表现出两步热降解反应过程,体系在较低温度下(200℃)开始出现热降解,在200~350℃出现第一热失重阶段,此阶段主要是GIC热分解体积膨胀过程,在350~500℃出现第二热降解阶段,主要对应于聚乙烯的热降解及GIC的进一步分解过程,500℃后体系无明显的热失重,并

保持了较高的残炭量。

由表2可见,与聚乙烯相比,PE/GIC的 T_5 下降了50~60℃, T_m 下降10℃,最大热失重速率仅为PE的50%左右,而较高的残炭量表明热降解过程中形成了稳定的炭层,由此可见,GIC的热分解是导致PE/GIC初期热降解的主要因素,GIC受热后形成膨胀炭层有效降低了PE的热失重速率。

表2 PE/GIC的热分析数据

Table 2 TG data of PE/GIC

Sample	Loading of GIC / %	$T_5^*/$ / °C	$T_m^{**}/$ / °C	R_m^{***} / (%·min ⁻¹)	Residue at 800 °C / %
PE	0	438	473	63.7	0.49
PE/T-PA-SA-GIC	33	377	464	31.8	25.8
PE/T-AP-SA-GIC	33	375	467	32.4	25.9
PE/T-APP-SA-GIC	33	384	467	33.1	24.8

* Temperature at 5% weight loss;

**Temperature corresponding to the maximal weight loss rate;

*** Maximal weight loss rate.

2.3 FTIR 结果

图2、图3和图4分别给出了PE/GIC热降解初期(250℃)、中期(450℃)和后期(820℃)的气相产物的FTIR图谱。

由图2可见,在250℃附近,PE/GIC与PE的热降解气相产物具有显著的区别。对于PE而言,在此温度下较为稳定,主链降解未发生,热降解气相产物主要是水、低分子烷烃,因此,主要红外吸收峰分别位于3000~3500 cm⁻¹、1450~1500 cm⁻¹。在此温度下,正是PE/GIC热降解第一阶段,GIC的分解反应进行过程,从气相产物的FTIR图谱可见,气相产物出现了大量的CO₂和水,分别对应于2320~2370 cm⁻¹、3000~3500 cm⁻¹的红外吸收峰。值得注意的是,在

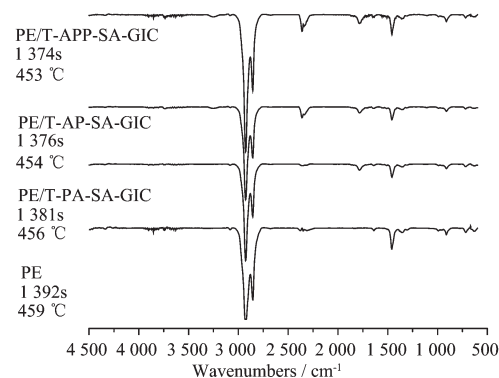


图3 PE/GIC热降解过程气相产物的FTIR图谱(450℃)

Fig.3 FTIR spectra of phase products during thermal degradation of PE/GIC(450 °C)

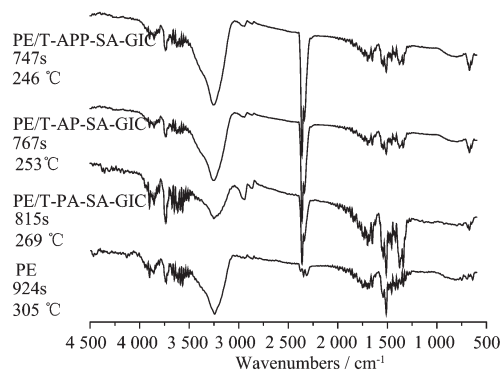


图2 PE/GIC热降解过程气相产物的FTIR图谱(250℃)

Fig.2 FTIR spectra of phase products during thermal degradation of PE/GIC(250 °C)

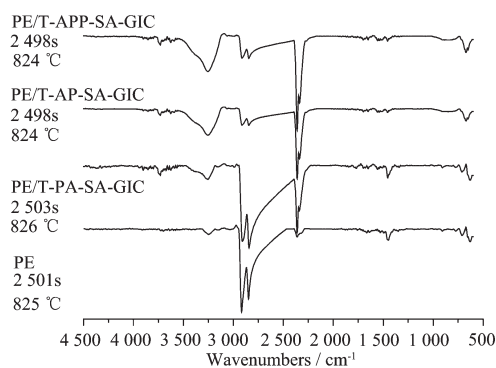


图4 PE/GIC热降解过程气相产物的FTIR图谱(820℃)

Fig.4 FTIR spectra of phase products during thermal degradation of PE/GIC(820 °C)

PE/GIC 气相产物中能够观察到 SO_2 吸收峰, 位于 $1\,300\sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$, 同时, 由于 GIC 的分解可能导致了 PE 的提前降解, 能够在气相产物中发现饱和烷烃和不饱和烷烃的吸收谱峰, 如位于 $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基伸缩振动吸收峰, 位于 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 附近的亚甲基变形振动吸收峰, 位于 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 附近的双键伸缩振动吸收峰, 以及位于 690 cm^{-1} 附近的双键上 C-H 弯曲振动吸收峰。

根据热降解初期($250\text{ }^\circ\text{C}$)的 FTIR 分析结果可见, 在此温度下, PE 基本上未发生显著的热降解, PE/GIC 的热降解主要来自 GIC 的热分解过程, GIC 的热分解产生了大量的 CO_2 气体, 并发现少量的 SO_2 气体, 对于含磷化合物共插层 GIC, 未发现氨气及其他产物, 主要原因在于含磷化合物插层数量有限, 很难通过气相产物的分析检测到氨气, 能观察到硫酸分解产生的 SO_2 也非常微弱, 大量 CO_2 的产生表明 GIC 在热分解过程中插层剂与石墨片层发生了氧化反应, 这一反应也是导致少量 PE 提前发生热降解的关键。

热降解中期时, 体系出现最大热失重速率, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 图 3 给出了此时热降解气相产物的 FTIR 图谱。PE 热降解气相产物中出现了大量的饱和烷烃及少量的不饱和烯烃, 其中, $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 、 720 cm^{-1} 分别代表了亚甲基的伸缩振动、变形振动和摇摆振动吸收峰, 而 $1\,644\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,356\text{ cm}^{-1}$ 、 910 cm^{-1} 分别代表了双键伸缩振动、双键上 C-H 的变形振动、双键上 C-H 的摇摆振动的吸收峰。PE/GIC 的 FTIR 图谱与 PE 具有相同的吸收峰, 同时, 还具有一些不同的吸收峰, 最为显著的 2 个吸收峰分别出现在 $2\,350\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,780\text{ cm}^{-1}$ 附近, 分别对应于 CO_2 的吸收峰和 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰。

由于热降解过程在高纯氮气气氛中进行, 因此, 聚乙烯的热降解过程为非氧化降解过程, 气相产物以饱和烷烃和不饱和烯烃为主, 气相产物的 FTIR 图谱中没有检测到含氧基团的存在; 在同样的气氛下, PE/GIC 的降解产物的 FTIR 中观测到含有 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, 表明气相产物中出现了含羰基的有机化合物, 由于 GIC 为含磷化合物和硫酸共插层石墨层间化合物, 均为无机化合物, 因此, 所产生的含羰基的有机化合物应为 PE 降解过程中的氧化降解所形成, 鉴于气氛中不含氧化元素, 因此导致 PE 热氧化降解的主要原因在于 GIC 热降解过程中出现的氧

化还原反应。

热降解后期, 自 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 体系已经没有明显的热失重发生, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, GIC 的膨胀体积已达到最大, 因此, 针对这一状态时的热降解气相产物进行了分析。由图 4 可见, 各体系在 $2\,300\sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$ 间出现宽峰, 并在 $1\,600\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 间出现一系列吸收峰, 可能是芳烃类产物。其中, 以 PE/GIC 在 $1\,600\sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$ 间出现的吸收峰较为明显, 并仍可观察到较强的 CO_2 吸收峰, 可见, GIC 在后期仍有分解发生, GIC 的进一步分解将有利于石墨化结构的形成, 因此, 在含磷化合物-硫酸共插层 GIC 的作用下, 促进了炭层的石墨化过程。

3 结 论

TG-FTIR 研究结果表明, GIC 未能影响 PE 主链热降解方式, 但由于 GIC 膨胀过程中所发生的氧化还原反应, 导致少量 PE 在热降解初期发生热氧化降解, 并在热降解后期促进了成炭产物的石墨化, 因此, 含磷化合物共插层 GIC 的阻燃机理主要在于两点: 一是 GIC 膨胀后在材料表面形成阻挡层, 二是促进炭层的石墨化。热分析结果证实了这一结论, PE/GIC 的热失重曲线极为相似, GIC 阻燃作用的关键仍在于膨胀炭层所发挥的物理阻挡层作用, 有效降低了体系的热失重速率。由于 APP 具有良好的凝缩相成炭阻燃作用, 而使以 APP 为插层剂制备的 GIC 体现了自协同阻燃效果, PE/T-APP-SA-GIC 具有较高的氧指数。

参考文献:

- [1] LI Shi-Xian(李士贤), YAO Jian(姚建), LIN Ding-Hao(林定浩). *Graphite*(石墨). Beijing: Chemical Industry Press, 1991.34
- [2] NI Wen(倪文), LI Jian-ping(李建平). *Introduction to Mineral Materials*(矿物材料学导论). Beijing: Science Press, 1998.223
- [3] LAI Sheng-gang(赖盛刚), XI Hui(奚 犛). *Sealing Materials and Products of Expanded Graphite*(膨胀石墨密封材料及其制品). Beijing: Chinese Petrochemical Press, 1994.20
- [4] Duquesne S, Delobel R, Bras Le M, et al. *Polym. Deg. Stab.*, 2002,77(2):333~344
- [5] Shi Y F. *Macromol. Chem. Phys.*, 2005,206(3):383~392
- [6] Han Z D, Li Y, Zhao H. *Proceedings of the 8th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*. Vols.1~2. *IEEE Dielect & Elect. Insulat. Soc.*,

- New York: IEEE, **2006**.828~831
- [7] Qu B J, Xie R C. *Polym. Int.*, **2003**,**52**(9):1415~1422
- [8] Duquesne S, Bourbigot S, Bourbigot S. *Fire Mater.*, **2003**,**27**(3):103~117
- [9] Chuang T H, Guo W J, Guo W J. *J. Polym. Res.*, **1997**,**4**(3):153~158
- [10]Tsutomu Ohzuku, Yasunobu Iwakoshi, Keijiro Sawai. *J. Electr. Soc.*, **1993**,**140**(9):2490~2498
- [11]Chung D.D.L. *J. Mater. Eng. Perf.*, **2000**,**9**(2):161~163
- [12]HAN Zhi-Dong(韩志东), ZHANG Da-Wei(张达威), DONG Li-Min(董丽敏), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(2):286~289
- [13]Han Z D, Dong L M, Li Y, et al. *J. Fire Sci.*, **2007**,**25**(1):79~91