

双子磷酸酯改性硼酸锌晶须及其在聚乙烯中的阻燃研究

赵德胜 张琪 马文中 徐荣 钟璟*

(常州大学石油化工学院,江苏省绿色催化材料与技术重点实验室,常州 213164)

摘要 以三氯氧磷、乙二醇为原料,合成了双子磷酸酯表面活性剂,采用水热合成法制备了双子磷酸酯改性硼酸锌晶须。通过红外光谱、X射线衍射、核磁共振、扫描电镜和透射电镜等手段对双子磷酸酯和改性后硼酸锌晶须进行结构表征;用水接触角、活化指数等表征改性效果。将改性后的硼酸锌晶须与聚乙烯进行复配,制备成复合材料,考察复合材料的阻燃性能。结果表明:1%含量的双子磷酸酯具有良好的改性效果,硼酸锌晶须由亲水性向疏水性转变,水接触角达到 159.8°,活化指数达到 99.5%;复合材料的极限氧指数达到 29.4%。

关键词 双子磷酸酯,硼酸锌晶须,阻燃,聚乙烯

中图分类号 O63

文献标识码 B

文章编号 1006-3536(2020)07-0100-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.024

Study on gemini phosphate modified zinc borate whisker and its flame retardant in PE

Zhao Desheng Zhang Qi Ma Wenzhong Xu Rong Zhong Jing

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164)

Abstract The gemini phosphate surfactant was synthesized by using phosphorus oxychloride and ethylene glycol as raw materials. The zinc borate whisker was modified with gemini phosphate by hydrothermal synthesis. The FT-IR, XRD, $^1\text{H-NMR}$, SEM and TEM were used to characterize the gemini phosphate and the modified zinc borate whiskers. The Water contact angle and the activation index were used to characterize modification effect. The composite materials were prepared by polyethylene and zinc borate whiskers. The flame retardancy of the materials was investigated. The results showed that the 1% content of the geminitic phosphate had a good modification effect. The zinc borate whisker was changed from hydrophilic to hydrophobic. The water contact angle reached 159.8°. The activation index reached 99.5%. The limit oxygen index of the materials reached 29.4%.

Key words gemini phosphate, zinc borate whisker, flame retardant, polyethylene

聚乙烯具有毒性低、电绝缘性好、机械性能优异、化学稳定性好和易加工成型等优点^[1],已被广泛应用于食品、纺织等领域^[2]。但聚乙烯极限氧指数(LOI)仅为 17.4%,非常易燃且在燃烧时产生烟雾和有毒气体。因此,如何提高其阻燃性成为一大挑战^[3]。聚乙烯材料阻燃主要分为卤系阻燃和无卤阻燃,卤系阻燃由于产生二次伤害,逐渐被无卤阻燃代替^[4]。硼酸锌作为一种无卤阻燃剂,具有绿色、无毒、抑烟、耐高温等优点,已受到广泛关注^[5]。硼酸锌一般为微米颗粒,颗粒间极易团聚,难以在聚合物等材料中分散,影响材料的机械性能^[6]。只

有具有特殊晶型、比表面积小的硼酸锌材料如纳米晶须,在高聚物中才具有较好的分散性,起到提高聚合物阻燃性的作用,但硼酸锌晶须是极性较大的无机材料,分散在极性较小的高聚物中,因为极性差太大使得晶须分散较难,存在着相界面^[7]。因此,晶须填充前需要表面改性处理,以减少相界面,增加其在高聚物中的相容性。Gao等^[8]以锌盐和硼酸盐为原料,采用一步合成法制备纳米硼酸锌晶须,利用十二烷基磺酸钠改性纳米硼酸锌晶须,将改性后的硼酸锌晶须与聚乙烯复配,结果表明,硼酸锌晶须的添加使复合材料 LOI 达到 26%,但仍存在晶须分散性不

基金项目:江苏省产学研合作前瞻性联合研究项目(BY2016029-01)

作者简介:赵德胜(1991-),男,硕士研究生,主要从事高分子功能膜材料与膜的制备。

联系人:钟璟(1972-),女,博士,教授,主要从事新型分离技术(膜分离)的研究。

佳、晶须尺寸不一等不足,水热合成法相比一步合成法,具有制备得到的晶体纯度高、晶型良好、尺寸均匀等优点。Li 等^[9]利用固液反应,将氧化锌与硼酸反应,并用油酸改性,得到疏水性的纳米硼酸锌,将疏水性纳米硼酸锌与聚乙烯材料复合可提高复合材料的阻燃性能,但存在得到的晶须形貌不一、经济成本较大等不足。双磷酸酯表面活性剂是具有两个疏水基团和两个亲水基团的特殊结构的改性剂^[10],与常规改性剂相比,具有用量低、表面活性高等优点^[11]。至今还未有采用双磷酸酯表面活性剂改性硼酸锌晶须的报道。

本研究以三氯氧磷和乙二醇为原料,合成双磷酸酯表面活性剂,通过红外光谱、核磁氢谱等手段对双磷酸酯的化学结构进行表征。采用水热合成法制备双磷酸酯改性的硼酸锌晶须,通过红外光谱、X 射线衍射和扫描电镜等手段对改性后硼酸锌晶须的化学结构和微观形貌进行表征,考察双磷酸酯含量对硼酸锌晶须水接触角和活化指数的影响。将改性后硼酸锌晶须填充至聚乙烯材料中,考察复合材料的阻燃性能。

1 实验部分

1.1 原料

六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硼酸(H_3BO_3)、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、三氯氧磷(POCl_3)、三乙胺($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$)、四氢呋喃($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)、十六醇($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$)、聚磷酸铵(APP)、硼酸锌(2335 型),国药集团化学试剂有限公司;低密度聚乙烯(LDPE),中石化茂名分公司;去离子水,自制。

1.2 双磷酸酯的制备

首先,在三颈烧瓶中加入 6.2g 乙二醇,冰浴搅拌条件下,经恒压滴液漏斗缓慢滴加 33.7g 三氯氧磷,反应 5h;其次,在室温条件下,用恒压滴液漏斗缓慢滴加含有 48.5g 十六醇、20mL 四氢呋喃、几滴三乙胺的混合溶液,反应 2h;过滤除去白色固体,将滤液倒入三颈烧瓶中,加入 60mL 去离子水,反应 12h,得到白色粗产物;无水乙醇重结晶多次,洗涤,烘干,得到双磷酸酯表面活性剂(GP)。

1.3 改性硼酸锌晶须的制备

采用水热合成法制备改性硼酸锌晶须,称取 5.9g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.8g H_3BO_3 、1.6g NaOH 分别加入到含有 20mL 去离子水的烧杯中,搅拌溶解,将 NaOH 溶液缓慢滴加至 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶

液中,反应 30min,然后将 H_3BO_3 溶液缓慢滴加至混合溶液中,反应 1h,用 2.0mol/L NaOH 溶液调节混合溶液 $\text{pH}=9$,将双磷酸酯表面活性剂(GP)加入混合溶液中,然后装入 100mL 反应釜中,在 240℃ 下,反应 22h,得到白色固体,洗净、烘干,得到改性硼酸锌晶须,记为 GP-ZnB。

1.4 改性硼酸锌晶须与聚乙烯复合材料的制备

将改性硼酸锌晶须、聚磷酸铵按一定比例与低密度聚乙烯高速混合,通过密炼机进行密炼,密炼机温度设置为 160℃,时间设置为 12min。将密炼后的复合材料通过平板硫化机制备成阻燃样条。其中 50% ZnB(2335)/PE 表示市售硼酸锌在聚乙烯材料中的复配比例达到 50%,50% GP-ZnB/PE 表示聚磷酸铵与改性硼酸锌晶须在聚乙烯材料中的复配比例达到 50%。

1.5 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet-460 型,美国热能公司)测试双磷酸酯和改性硼酸锌晶须的化学结构;采用核磁共振波谱仪(^1H -NMR, Avance II 400M 型,德国布鲁克公司)分析双磷酸酯的化学结构;采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2500 PC 型,日本 Rigaku 公司)测试改性硼酸锌晶须的晶型结构;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA55, 德国蔡司公司)和高分辨透射电镜(TEM, H-800 型,日本 HITACHI 公司)观察改性硼酸锌晶须的微观形貌和尺寸大小;采用标准水接触角测定仪(JC2000D1 型,上海中晨数字设备有限公司)测试改性前后硼酸锌晶须的亲疏水性;采用氧指数仪(HC-2 型,南京江宁分析仪器厂)测试复合材料材料的极限氧指数(LOI),测试标准参照 GB/T 2406.2—2009,测试 3 组,取平均值;活化指数测定采用将改性后的硼酸锌晶须 m_1 置于盛有去离子水的分液漏斗中,震荡 2min,静置 2h,将沉入漏斗底部的改性硼酸锌经过过滤、烘干、称重,得到质量 m_2 。

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, H 为活化指数; m_1 为样品总质量,g; m_2 为沉淀后质量,g。

2 结果与讨论

2.1 双磷酸酯的 FT-IR 和 ^1H -NMR 分析

图 1 为双磷酸酯的 FT-IR 谱图。由图可知,3462 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,2850 cm^{-1}

和 2918cm^{-1} 处为 CH_2 、 CH_3 的伸缩振动吸收峰, 1643cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 1212cm^{-1} 处为 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, 1049cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰, 724cm^{-1} 处为 $(\text{CH}_2)_n$ 的碳链骨架振动。因此, 实验证明初步合成了双子磷酸酯表面活性剂。

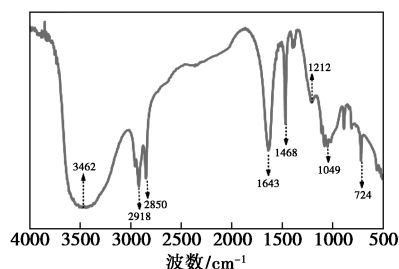


图 1 双子磷酸酯的 FT-IR 谱图

图 2 为双子磷酸酯的 ^1H -NMR 谱图。由图可知, 4 种峰的强度比约为 $8:4:52:6$, 总数为 70, 与分子式中的质子数目基本一致。化学位移 $\delta_{\text{H}} = 3.8 \sim 4.1$ 之间的多重峰是与 O 相连的 CH_2 质子峰, 氧的吸电子能力较强, 使峰的位置往低场运动; $\delta_{\text{H}} = 1.6 \sim 1.7$ 之间的多重峰为两条疏水链上与 OCH_2 相连的 CH_2 质子峰, $\delta_{\text{H}} = 1.1 \sim 1.4$ 之间的 52 个质子峰为两条疏水链上 $(\text{CH}_2)_{13}$ 的质子峰, $\delta_{\text{H}} = 0.8 \sim 0.9$ 之间的 6 个质子峰为疏水链上 CH_3 的三重峰^[12]。结合 FT-IR 结果, 证明成功合成了双子磷酸酯。

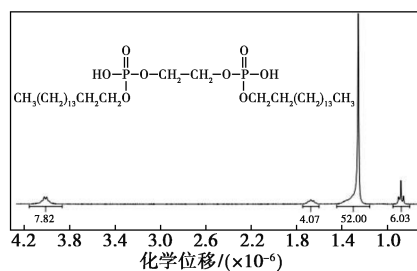


图 2 双子磷酸酯的 ^1H -NMR 谱图

2.2 改性硼酸锌晶须的 FT-IR 和 XRD 分析

图 3 为 ZnB 和 GP-ZnB 的 FT-IR 谱图。由图可知, 改性后, 683cm^{-1} 和 713cm^{-1} 处为 $\text{B}_{(3)}-\text{O}$ 特征峰的面内和面外弯曲振动, 765cm^{-1} 处为 $\text{B}_{(4)}-\text{O}$ 特征峰的弯曲振动, 1026cm^{-1} 处为 $\text{Zn}-\text{O}$ 的弯曲振动峰, 1253cm^{-1} 处为 $\text{B}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰, 1308cm^{-1} 处为 $\text{B}_{(3)}-\text{O}$ 伸缩振动峰。改性前, 2853cm^{-1} 和 2926cm^{-1} 处为 CH_2 和 CH_3 的伸缩振动峰, 1049cm^{-1} 处的 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 伸缩振动吸收峰与硼酸锌结构中 $\text{Zn}-\text{O}$ 特征峰重合, 但可以看到改性

后该位置的峰强度较强, 初步推测双子磷酸酯改性硼酸锌晶须成功。

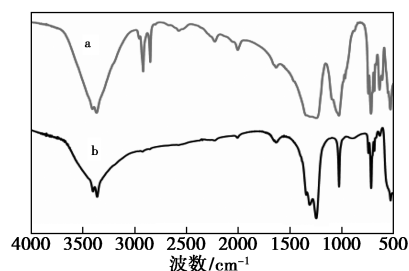


图 3 ZnB(a)和 GP-ZnB(b)的 FT-IR 谱图

图 4 为 ZnB 和 GP-ZnB 的 XRD 谱图。由图可见, 改性前后硼酸锌晶须均具有相同的晶型, 通过与标准卡片(JCPDC, 2004)进行对比, 确认改性硼酸锌晶须分子式为 $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 另外, 改性后的硼酸锌较改性前硼酸锌相对应的衍射峰位置强度变弱, 这可能是非晶态的双子磷酸酯改性剂包覆在硼酸锌晶须表面造成的。

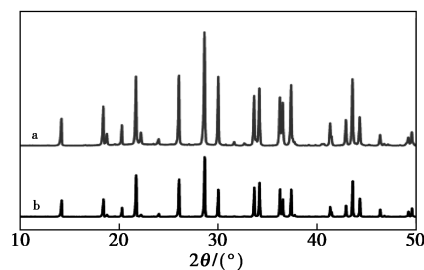


图 4 ZnB(a)和 GP-ZnB(b)的 XRD 谱图

2.3 改性硼酸锌晶须的微观形貌分析

图 5 为 GP-ZnB 的 SEM 和 TEM 图。由 SEM 图可见, 经过水热合成法制备的硼酸锌晶须表面光滑, 晶型良好。从 TEM 图可见, 晶须的直径在 $60 \sim 100\text{nm}$ 之间, 长径比在 $20 \sim 50$ 之间。

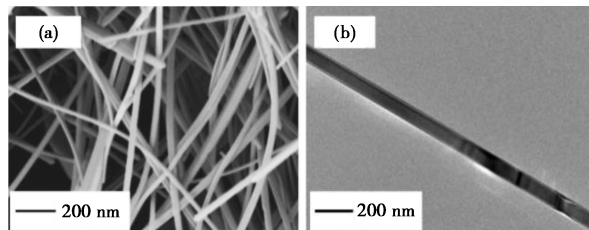


图 5 GP-ZnB 的 SEM 图(a)和 TEM 图(b)

2.4 改性硼酸锌晶须的疏水性分析

通过水接触角考察硼酸锌晶须的亲疏水性, 当测试未改性的硼酸锌晶须时, 水滴会在硼酸锌晶须表面铺展开, 完全润湿材料。考察改性后硼酸锌晶须的疏水性, 结果见图 6。由图可见, 随着双子磷酸酯改性剂含量的增加, 硼酸锌晶须的疏水性呈先上

升后下降的趋势。当使用 1% 含量的改性剂时, 硼酸锌晶须已具有较好的疏水性, 此时硼酸锌晶须的水接触角可达到 159.8° , 这是因为双子磷酸酯是具有两个疏水基团、两个亲水基团的阴离子表面活性剂, 当双子磷酸酯与硼酸锌晶须表面发生反应时, 硼酸锌晶须表面带正电荷, 双子磷酸酯以离子键形式吸附在硼酸锌晶须表面, 两个亲水基团朝向硼酸锌表面, 两个疏水基团朝向另一侧, 形成定向排列的吸附层, 降低界面自由能, 使硼酸锌晶须呈现疏水性。当改性剂用量较小时, 硼酸锌晶须表面吸附的改性剂较少, 疏水性较低, 当改性剂用量过多时, 改性剂容易发生自身团聚, 使部分极性基团朝外, 导致疏水性有所降低。

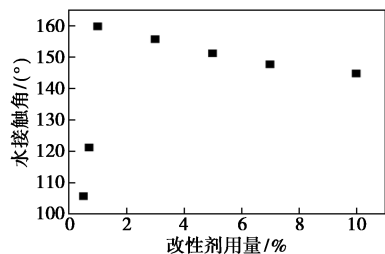


图 6 改性剂用量对硼酸锌晶须疏水效果的影响

2.5 改性硼酸锌晶须的活化指数分析

改性剂用量对硼酸锌晶须活化指数的影响见图 7。由图可见, 随着改性剂用量的增加, 硼酸锌晶须的活化指数呈上升趋势, 当改性剂用量为 1% 时, 硼酸锌晶须的活化指数达到 99.5%, 当继续增加改性剂用量时, 活化指数略有降低。这是因为当改性剂用量为 1% 时, 改性剂在硼酸锌晶须表面是单层吸附, 达到单分子层最大覆盖, 此时活化指数最大。

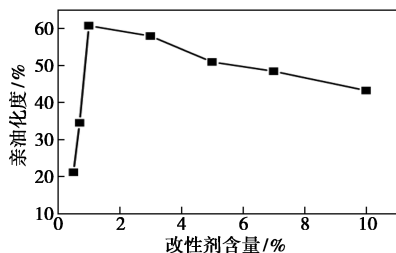


图 7 改性剂用量对硼酸锌晶须活化指数的影响

2.6 复合材料的阻燃性能分析

表 1 为 PE、50% ZnB(2335)/PE 和 50% GP-ZnB/PE 复合材料的阻燃性能。由表 1 可见, PE 材料的 LOI 仅为 17.2%, 在聚乙烯中填充硼酸锌材料时, 复合材料的 LOI 得到明显提升, 且 50% GP-ZnB/PE 的 LOI 达到 29.4%, 高于 50% ZnB(2335)/PE(26.1%), 主要原因是改性硼酸锌晶须

是纳米颗粒, 经过改性, 与聚乙烯的相容性较好, 在聚乙烯中的分散性得到提高, 并且硼酸锌可以促进聚磷酸铵中磷和氧的残留, 可以在炭表面形成更加连续、致密的膨胀炭层, 阻碍热量传递和氧气传输, 改善体系的热稳定性, 表现出更好的阻燃效果^[13]。

表 1 防水透汽膜材料阻燃性能

试样	PE	50% ZnB(2335)/PE	50% GP-ZnB/PE
LOI / %	17.2	26.1	29.4

3 结论

(1) 以三氯氧磷和乙二醇为原料, 成功合成了双子磷酸酯表面活性剂, 通过水热合成法制备了双子磷酸酯改性的纳米硼酸锌晶须, 考察双子磷酸酯含量对硼酸锌晶须的改性效果, 可以得出双子磷酸酯改性剂用量为 1% 时, 硼酸锌晶须由亲水性向疏水性转变, 硼酸锌晶须的水接触角达到 159.8° , 活化指数达到 99.5%。

(2) 将改性硼酸锌晶须与聚乙烯材料复配, 通过考察复合材料的阻燃性能, 得出 50% GP-ZnB/PE 复合材料具有良好的阻燃性能, 极限氧指数达到 29.4%, 复合材料达到难燃级别。

参考文献

- [1] Xie F, Wang Y Z, Yang B, et al. A novel intumescent flame-retardant polyethylene system [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(3): 247-253.
- [2] Zhang Q, Cao Y, Liu N, et al. Recycling of PE glove waste as highly valuable products for efficient separation of oil-based contaminants from water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(46): 18128-18133.
- [3] Hu X P, Li Y L, Wang Y Z. Synergistic effect of the charring agent on the thermal and flame retardant properties of polyethylene [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289(2): 208-212.
- [4] Mitchell J W. *The non-halogenated flame retardant handbooks* [M]. USA: Scrivener Publishing LLC, 2014, 1-16.
- [5] Zhang Z, Wu W, Zhang M, et al. Hydrothermal synthesis of $4\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /RGO hybrid material and its flame retardant behavior in flexible PVC and magnesium hydroxide composites [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 896-904.
- [6] Yildiz B, Seydibeyoglu Ö M, Günerç F S. Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(7): 1072-1075.

(下转第 113 页)