

新型含磷封端阻燃剂的合成及其 对聚对苯二甲酸丁二醇酯性能的影响

修力轩 梁 兵*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 以季戊四醇磷酸酯(PEPA)、三氯氧磷和 1,4-丁二醇(BDO)为原料合成了一种含有磷氧螺环结构的封端阻燃剂。通过红外光谱和核磁共振谱等方法对该化合物的结构进行表征,通过热重分析评价其热稳定性,探讨了聚双季戊四醇双磷酸酯螺环丁二醇磷酸酯(PASPB)用量对聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)端羧基含量的影响,并测试了其抗水解性能和与次膦酸铝复配的阻燃性能。结果表明:热重分析表明其初始分级温度为 346℃,800℃时残炭率为 41.11%,热稳定性良好;PASPB 用量在 3.5 份以上时,残留的端羧基浓度已达到 10mmol/kg 以下,可满足 PBT 抗水解的基本要求;当 PASPB 添加量为 6 份,二乙基次膦酸铝添加量为 9 份时,阻燃复合材料的极限氧指数(LOI 值)达到了 30.5,拉伸强度为 51.2MPa。

关键词 封端,阻燃,合成,热稳定性,聚对苯二甲酸丁二醇酯

Synthesis of a novel phosphorus-terminated flame retardant and its application in PBT system

Xiu Lixuan Liang Bing

(College of Materials Science & Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract A novel phosphorus-containing flame retardant PASPB which used PEPA, phosphorus oxychloride and 1,4-butanediol as raw material was synthesized successfully. The structure and thermal degradation behavior of product was characterized by fourier transform spectrometry (FT-IR), nuclear magnetic resonances (NMR) and thermal gravimetric analyzer (TG). The effects of the amount of poly pentaerythritol phosphate spirocyclic phosphorus oxychloride spirocyclic butylene glycol (PASPB) on the carboxyl content of PBT were discussed, its anti-hydrolysis performance and the flame retardancy with the phosphinate were tested. Thermogravimetric analysis showed that the initial classification temperature was 346℃, the char residue rate was 41.11% at 800℃, and the thermal stability was good. The residual carboxyl group concentration of PASPB was above 10mmol/kg when the amount of PASPB was over 3.5phr, which can meet the basic requirement of hydrolysis resistance of PBT. When the amount of PASPB was 6phr and the amount of diethylphosphinate was 9phr, the LOI value was 30.5 and the tensile strength was 51.2MPa.

Key words terminating, retardant, synthesis, thermal stability, PBT

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)以其高耐热、耐腐蚀等优异性能而被广泛应用于汽车、电子和电器等领域^[1-4]。但 PBT 材料易燃,处于玻璃化温度以上的潮湿环境中时,由于其自有端羧基催化的酸性水解过程具有自动加速的特点,造成材料力学性能急剧下降^[5-6],限制了其应用范围,因此对 PBT 材料进行阻燃封端改性具有重要意义^[7-8]。

Gedye 等^[9]首次合成了分子呈高度对称的笼形结构季戊四醇磷酸酯(PEPA),这类化合物可以作为膨胀型阻燃剂使用,成炭性好,热稳定性优异,兼具丰富的炭源和酸源,因此这种笼状磷酸酯化合物及其在阻燃材料中的应用受到广泛关注^[10-19]。

本实验通过红外光谱分析、核磁共振和质谱测试对磷系阻燃剂聚双季戊四醇双磷酸酯螺环丁二醇

基金项目:辽宁省科技计划(2015304002);国际技术合作与交流专项资金(2013DFA51200)

作者简介:修力轩(1990-),男,硕士研究生,主要从事阻燃聚合物的研究。

联系人:梁兵,男,教授,主要从事功能聚合物的研究。

磷酸酯(PASPB)进行表征,并探究了 PASPB 用量对 PBT 复合材料端羧基含量及抗水解性能的影响,同时对 PASPB 与二乙基次磷酸铝复配产物的热稳定性和力学性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),北京市化学工业研究院(企业集团);乙腈(化学纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(分析纯)、1,4-丁二醇(分析纯)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;季戊四醇磷酸酯(PEPA,化学纯),湖南丰化材料发展有限公司;工业氮(含量 $\geq 98.5\%$);其余所用试剂和溶剂均为市售分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 中间体聚双季戊四醇双磷酸酯一氯磷酰(PASPO)的合成

在装有磁力搅拌器、氮气导入管、回流冷凝管和尾气吸收装置的 100mL 三口烧瓶中,加入 3g PEPA、15mL 乙腈及 0.1g DMAP,加热至 80℃,在磁力搅拌下缓慢加入 1.28g 三氯氧磷,继续反应 24h,再经抽滤、洗涤、真空干燥得到白色粉末状固体即为中间体 PASPO。

1.2.2 PASPB 的合成

在装有磁力搅拌器、氮气导入管、回流冷凝管和尾气吸收装置的 100mL 三口烧瓶中,加入 1.101g PASPO、0.352g 1,4-丁二醇以及 15mL *N,N*-二甲基甲酰胺,加热至 120℃后,反应 20h,再经抽滤、洗涤、真空干燥得到白色粉末状固体即为产物 PASPB。

1.2.3 共混试样的制备

采用 PASPB 对 PBT 的端羧基进行封闭。首先,把 PBT 和 PASPB 的混合物置于 250℃转矩流变仪中,共混 15min;然后,将混合后的原料在粉碎机中粉碎,用模具在 250℃、10MPa 平板硫化仪中压片 5min,室温冷压 3min。

1.3 测试方法

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NEXUS-470 型,美国热电公司)对样品进行测试,KBr 压片,4000~500 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ;采用核磁共振波谱仪(Advance-500MHz 型,瑞士 BRUKER 公司)测试 PASPB 的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$),以 DMSO 为溶剂;采用液相色谱-质谱联用仪(ESI-MS, LCQ Deca XP 型,美国热电-

菲尼根公司)对试样进行分析;采用综合热分析仪(TG, STA449C 型,德国耐驰仪器制造公司),氮气条件,升温速率 10℃/min,扫描范围 0~800℃;按照 ASTM D-638 标准,采用电脑系统拉力试验机(TCS-2000 型,高铁科技股份有限公司)对试样的拉伸强度进行测试。

1.4 端羧基浓度的测定方法

称取 0.5g 样品置于锥形瓶中,加入 10mL 邻甲酚,在 100℃左右的油浴中加热溶解,冷却至室温后,加入 10mL 氯仿,用 $\text{KOH-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 标准溶液滴定,以 0.1%的溴酚蓝乙醇溶液作指示剂,当滴定至溶液颜色由黄色变为蓝绿色时即为终点。按式(1)计算样品的端羧基含量。

$$C_v = \frac{(V - V_0)N \times 10^6}{M} \quad (1)$$

式中, C_v 为端羧基含量,mmol/kg; V 为试样耗用 KOH 标准溶液的体积,mL; V_0 为标准样耗用 KOH 标准溶液的体积,mL; N 为 KOH 标准溶液的物质的量浓度,mol/mL; M 为试样的质量,g。

1.5 加速水解实验

采用加速水解实验法测试 PBT 的抗水解性能,在恒温水槽中加入适量水,使试样浸没其中,调节水温至 85℃并保持恒定,每隔 3d 取样一次,测定取出试样的相关性能。

2 结果与讨论

2.1 PASPO 的结构表征

2.1.1 PASPO 的 FT-IR 分析

图 1 为 PEPA 及 PASPO 的 FT-IR 谱图。由图可知,PEPA 与 PASPO 的 FT-IR 谱图中均在 1308 和 1316 cm^{-1} 附近存在双环笼状磷酸酯的 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰。另外,PASPO 在 1263 cm^{-1} 处存在环外 $\text{P}=\text{O}$ 吸收峰,在 1015~1055 cm^{-1} 、850~990 cm^{-1} 处出现明显的双环特征吸收峰,PEPA 在 3420 cm^{-1} 处的 $-\text{OH}$ 吸收峰消失,在 445~580 cm^{-1} 处出现 $\text{P}-\text{Cl}$ 特征峰,初步表明 PASPO 已经成功合成。

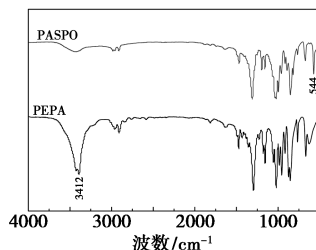


图 1 PEPA 及 PASPO 的 FT-IR 谱图

2.1.2 PASPO 的¹H-NMR 分析

采用核磁共振仪对 PASPO 进行表征,结果如图 2 所示。由图可知, 2.5×10^{-6} 为 DMSO 的溶剂峰, 3.8×10^{-6} 与 4.7×10^{-6} 处为环外与环上亚甲基上的氢。

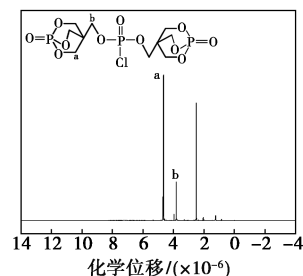


图 2 PASPO 的¹H-NMR 谱图

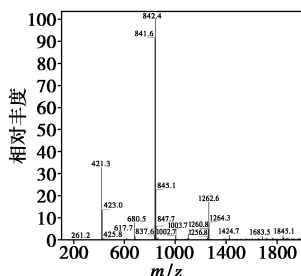


图 3 PASPO 的质谱图

2.1.3 PASPO 的质谱分析

PASPO 的质谱图如图 3 所示。由图可知,由于测试循环相为水相,结构中 P—Cl 基团水解为 P—OH 基团,相对分子质量变为 421。 $m/z = 421.3$ 、 842.4 和 1262.6 分别对应 MH^+ 、 M_2H^+ 和 M_3H^+ , M 是 PASPO 的重复单元结构,测试值与理论值完全一致,结合 FT-IR 和¹H-NMR 测试结果,表明已成功合成 PASPO。

2.2 PASPB 的结构表征

2.2.1 PASPB 的 FT-IR 分析

PASPO 及 PASPB 的 FT-IR 谱图如图 4 所示。由图可知,在 $445 \sim 580\text{cm}^{-1}$ 处 PASPB 相对于 PASPO 的 P—Cl 特征吸收峰消失,PASPB 相对于 PASPO 在 3420cm^{-1} 处出现—OH 吸收峰。初步表明 PASPO 中的 P—Cl 键与 1,4-丁二醇的—OH 发生取代反应合成了目标产物 PASPB。

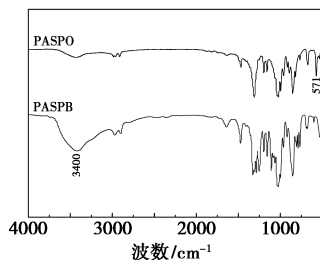


图 4 PASPO 及 PASPB 的 FT-IR 谱图

2.2.2 PASPB 的¹H-NMR 分析

采用核磁共振仪对 PASPB 进行表征,结果如图 5 所示。 4.042×10^{-6} 和 3.958×10^{-6} 为环上与环外亚甲基上质子的吸收峰; 4.233×10^{-6} 、 1.234×10^{-6} 和 3.748×10^{-6} 为 1,4-丁二醇上亚甲基上质子

的吸收峰; 4.726×10^{-6} 为羟基质子吸收峰; 2.535×10^{-6} 为溶剂 DMSO 的吸收峰。因此,质子吸收峰与 PASPB 结构式相符。

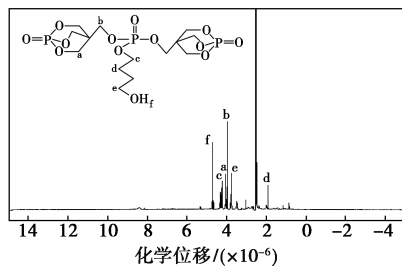


图 5 PASPB 的¹H-NMR 谱图

2.2.3 PASPB 的质谱分析

PASPB 的质谱图如图 6 所示。由图可知, $m/z = 496.9$ 、 856.3 和 1217.3 分别对应 MH^+ 、 M_2H^+ 和 M_3H^+ , M 是 PASPB 的重复单元结构。质谱测试结果与理论 PASPB 结构的分子量完全一致,进一步结合 FT-IR 和¹H-NMR 测试结果,表明成功合成了 PASPB。

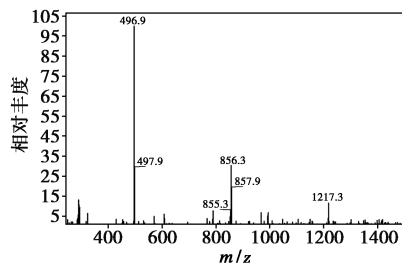


图 6 PASPB 的质谱图

2.3 PASPB 的热稳定性分析

PASPB 的 TG 曲线如图 7 所示。由图可知,PASPB 的分解分为两个阶段:第一阶段分解温度为 346°C ,阻燃剂分解速率较快,产生大量不燃性气体,导致高分子材料表面氧气浓度降低;第二阶段分解温度为 480°C ,阻燃剂分解缓慢,可在基体表面形成隔热隔氧的炭层。到 521.7°C 以后,曲线趋于平稳,表明阻燃剂已经基本分解完毕, 800°C 时残炭率为 41.11% ,说明化合物热稳定性能较好。

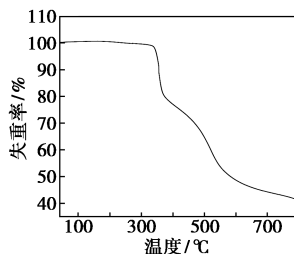


图 7 PASPB 的 TG 曲线图(氮气气氛)

2.4 PBT 共混体系的性能分析

2.4.1 PASPB 用量对 PBT 端羧基含量的影响

加工过程中温度较高时,PASPB 上的独立官能团会与 PBT 分子链端的端羧基反应,从而降低 PBT 中端羧基浓度,实验结果如图 8 所示。由图可知,随着 PASPB 用量增加,端羧基浓度显著降低,封端效果明显,PASPB 用量在 3.5 份以上时,残留端羧基浓度达到 10mmol/kg 以下,可以满足 PBT 抗水解的基本要求。

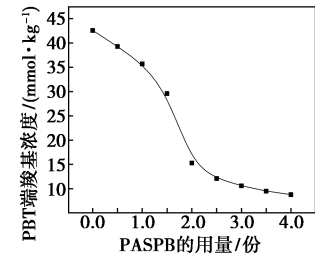


图 8 PASPB 用量对 PBT 端羧基含量的影响

2.4.2 PBT 树脂的抗水解性能分析

依照加速水解实验预定的取样安排,测定经历不同水解时间试样的性能,结果如图 9 所示,其中,断裂伸长率保持率=水解后断裂伸长率/初始断裂伸长率。

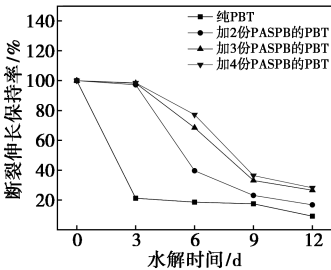


图 9 水解时间对试样断裂伸长保持率的影响

由图可知,未经封端的试样由于初始端羧基浓度较高,随着水解的进行,断裂伸长保持率下降的较快。相比之下,添加 3 份和添加 4 份 PASPB 进行封端的 PBT 复合材料,在水解过程中,断裂伸长保持率下降的速度相对要慢的多。经过 3d 加速水解实验,添加 PASPB 的 PBT 复合材料的断裂伸长保持率均在 95%以上。加速水解至第 12d,纯 PBT 的断裂伸长保持率仅为原来的 9.3%,经 PASPB 封端的 PBT 复合材料的断裂伸长保持率达到了初始断裂伸长保持率的 28.3%,表明初始端羧基浓度的降低有助于试样抗水解能力的提高。

2.5 PBT 树脂的阻燃性能分析

2.5.1 PBT 树脂的阻燃性能分析

不同含量 PASPB 的 PBT 复合材料的 LOI 值

如表 1 所示。由表可知,纯 PBT 的 LOI 值为 22,PBT-6 的 LOI 值仅为 23,阻燃性能有小幅提高。而 PASPB 可作为 PBT 的封端剂,其所具有的官能团可与 PBT 分子链上的端羧基反应,从而降低了 PBT 中端羧基的浓度。可以有效地提高试样的抗水解性能,使其力学性能有明显的提高,PBT-1 的 LOI 为 37,阻燃性能较好,但二乙基次磷酸铝在 PBT 中的分散性较差,导致其力学性能较差。所以采用 PASPB 与二乙基次磷酸铝复配来获得较佳的阻燃性能及力学性能,其中 PBT-3 的 LOI 最佳,为 30.5。

表 1 不同含量 PASPB 的 PBT 复合材料的 LOI 值

编号	添加量/份			LOI
	PBT	PASPB	二乙基次磷酸铝	
PBT-0	100	0	0	22.0
PBT-1	100	0	15	37.0
PBT-2	100	3	12	34.0
PBT-3	100	6	9	30.5
PBT-4	100	9	6	27.0
PBT-5	100	12	3	25.0
PBT-6	100	15	0	23.0

不同 PASPB 添加量对体系拉伸强度的影响如图 10 所示。由图可知,PBT 分子中的苯环和酯基形成大的共轭体系,减少了分子链的柔曲性,刚性增加,并且酯基、极性羰基的存在使分子间作用力增大,分子刚性进一步增强,从而拉伸强度较好,由于二乙基次磷酸铝与 PBT 的相容性低,其分散性较差,导致材料成型困难,因此拉伸强度显著降低。随着 PASPB 添加量的增加、二乙基次磷酸铝添加量的减少,体系中端羧基逐渐被极性 PASPB 取代,端基 PASPB 呈刚性,且能形成大量氢键,这可以提高聚合物的拉伸强度,但由于极性基团密度过大,不利于分子运动,材料的拉伸强度虽然提高,但呈现脆性。结合阻燃性能与抗水解性能的测试,PBT-3 的综合性能优于其他组分,其拉伸强度为 51.2MPa。

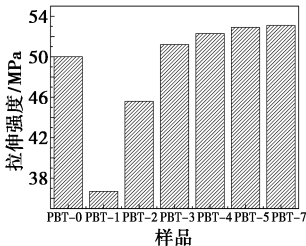


图 10 不同 PASPB 添加量对体系拉伸强度的影响

2.5.2 PBT 树脂的热性能分析

试样的 TG 曲线如图 11 所示。由图可知,相对于 PBT,PBT-6 在 400℃ 以上的热稳定性得到改善,且在 800℃ 下将炭残增加至 15.43%,但由于 PASPB 的早期降解,400℃ 以下热稳定性会有所恶化。相比之下,PBT-1 不仅可以推迟 PBT 的分解,且在 800℃ 下的残炭率为 9.5%。PBT-3 表明,当二乙基次磷酸铝与 PASPB 复配时,在 800℃ 下的热稳定性提高,且残炭量最高,仅为 8.69%,这是由于二乙基次磷酸铝和 PPASPB 之间是正协同效应。

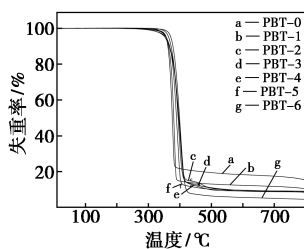


图 11 试样的 TG 曲线图(氮气气氛)

3 结语

(1)以 PASPO 和 1,4-丁二醇为原料合成了一种耐热性能优良的磷氧螺环结构的封端阻燃剂 PASPB,并通过 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 等手段对化合物的结构进行表征,证明成功合成了 PASPB。

(2)TG 结果表明:PASPB 的初始分解温度为 346℃,800℃ 时的残炭率为 41.11%,具有较好的热稳定性和成炭性能。

(3)当 PASPB 的添加量达到 3.5 份以上时,PBT 端羧基浓度降低到至 10mmol/kg 以下,满足了 PBT 抗水解的基本要求。经过封端的 PBT 相对未经封端的 PBT,在 12d 加速水解之后,仍能保持初始断裂伸长率的 28.3%,证明其抗水解性能更好。

(4)PBT-3 的 LOI 值达到 30.5;TG 分析表明,PBT-3 在 800℃ 下的残炭率为 8.69%;力学测试结果表明,PBT-3 拉伸强度为 51.2MPa,与纯 PBT 相比有一定提高。

综上所述,当 PASPB 添加量为 6 份、二乙基次磷酸铝添加量为 9 份时,PBT 阻燃复合材料的综合性能最好。

参考文献

[1] 陈建野,卫晓明,王孝军.高机械性能无卤阻燃 PBT 复合材料的制备[J].塑料工业,2010,38(3):53-56.

[2] 程相龙,郭晋菊,曹敏,等.我国 PBT 的市场现状及前景展望[J].化工时刊,2013,27(8):41-44.

[3] 陈秀宇,陈国奋,陈盛.增强阻燃 PBT 的性能研究[J].塑料工业,2011,39(8):33-37.

[4] 端小平,李德利,王玉萍.国内外 PBT 纤维的开发与应用[J].纺织导报,2011,30(10):98-100.

[5] Mohajer Y, Lazarus S D, Cooke R S. Reduction of carboxyl end groups in polyester fibers with lactim ethers: US, US4839124[P], 1989-06-13.

[6] Sawada S, Kamiyama K, Ohgushi S, et al. Degradation mechanisms of poly(ethylene terephthalate) tire yarn[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42(4): 1041-1048.

[7] 兰浩,黄保续,薛刚,等.无卤阻燃增强 PBT 材料的开发及应用[J].工程塑料应用,2011,39(7):47-48.

[8] 魏芬芬,谢世平,吴志敏.低成本无卤阻燃 PBT 复合材料的制备及工艺研究[J].广东化工,2014,41(14):83-84.

[9] Gedye R, Smith F, Westa K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis[J]. Tetrahedron Lett, 1986, 27(3): 279-282.

[10] Peach J M, Pratt A J, Snaith J S. Photolabile benzoin and furinesters of a biologically active peptide[J]. Tetrahedron, 1995, 51(36): 10013-10024.

[11] Wang D Y, Cai X X, Qu M H, et al. Preparation and flammability of a novel intumescent flame-retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2186-2192.

[12] 张玉敏,高大维,苏彬,等.糠醛合成 1,2-二乙酰氧基-1,2-双(2-呋喃基)乙烯的新工艺[J].精细化工,2000,17(6):358-360.

[13] 王志军,姜延程.蛋白酶解液制备脂肪表面活性剂[J].郑州粮食学院学报,2000,21(2):28-32.

[14] 许志良. α -苯基-2-呋喃甲醇及其衍生物的合成[J].怀化师专学报,1995,14(2):46-48.

[15] Balabanovich A I. Thermal decomposition study of intumescent additives: pentaerythritol phosphate and its blend with melamine phosphate[J]. Thermochimica Acta, 2005, 435(2): 188-196.

[16] Song P G, Fang Z P, Tong L F, et al. Effects of metal chelates on a novel oligomeric intumescent flame retardant system for polypropylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(2): 286-291.

[17] 彭小平,毛顺利,彭治汉,等.一种季戊四醇与三氯氧磷反应制备季戊四醇磷酸酯的方法:中国,ZL99115493.2[P],2002-06-19.

[18] Vyverberg F J, Chapman R W. Process for the production of pentaerythritol phosphate alcohol: US, 6455722[P], 2002-09-24.

[19] 杜晓莹,袁陈.含氮笼状磷酸酯阻燃剂合成工艺研究[J].湖北化工,2003,20(4):22-23.