

一种含磷、氮的新型阻燃剂的合成 及其在聚丙烯中的应用

赵智垒^{1,2} 张金凯^{1,2} 张乃恩^{1,2} 晏泓^{1,2*}

(1.太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024;

2.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024)

摘要 以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与三聚氰胺(MEL)为原料制备了一种含磷、氮以及苯环的新型阻燃剂(DOPO-MEL)。通过X射线衍射仪、傅立叶红外光谱仪与电喷雾阳离子质谱分析验证了其结构,并将其与聚磷酸铵(APP)复配阻燃聚丙烯(PP)。结果表明:DOPO-MEL与APP具有良好的协同阻燃效应。将30%(质量分数,其中DOPO-MEL:APP=1:2)的膨胀型阻燃体系添加于PP时,复合材料的极限氧指数(LOI)为29.4%,且能够通过UL-94测试V0级别。

关键词 聚磷酸铵,磷杂菲,膨胀型阻燃体系,聚丙烯

Preparation of a novel flame retardant containing phosphorous and nitrogen and its application to polypropylene

Zhao Zhilei^{1,2} Zhang Jinkai^{1,2} Zhang Naien^{1,2} Yan Hong^{1,2}

(1.Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials (Taiyuan University of Technology), Ministry of Education, Taiyuan 030024; 2.College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract A novel flame retardant, containing phosphorous, nitrogen and benzene rings, was prepared with 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DOPO) and melamine (MEL). The X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectra and the electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) were introduced to analyze the chemical structure of DOPO-MEL. An intumescent flame-retardant system (IFRs) composed of DOPO-MEL and ammonium polyphosphate (APP) was applied to polypropylene (PP). Results revealed that DOPO-MEL and APP had an excellent synergistic effect. Loaded with 30wt% of IFRs (DOPO-MEL:APP=1:2), PP/IFRs composite showed promising flame retardancy, UL-94 test passed V0 rating and LOI value was up to 29.4%.

Key words ammonium polyphosphate, phosphaphenanthrene, intumescent flame-retardant system, polypropylene

聚丙烯(PP)作为最重要的热塑性材料之一,因其具有优良的力学性质、稳定的化学性质、高的介电常数、低密度和易于成型加工等优点而被广泛应用于汽车、家用电器和建筑等领域^[1-3]。然而,PP极易燃烧,PP在点燃后会迅速燃烧并且会伴有严重的熔融滴落,同时释放出大量的热、烟雾与有毒气体^[4-6]。因此,非常有必要对PP进行阻燃改性。

近些年来,膨胀型阻燃体系(IFRs)是阻燃领域中的研究热点。在IFRs中,磷-氮系阻燃剂的研究

最为透彻、应用最为广泛^[7]。含有磷-氮阻燃剂的高聚物在受热时,会在聚合物表面形成一层均匀的多孔泡沫炭层,该炭层可以隔热、绝氧、抑烟,并防止熔滴的产生,从而获得良好的阻燃效果^[8-9]。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与三聚氰胺(MEL)因其分别含有活性基团—PH与—NH₂而常被用来制备磷-氮系阻燃剂,但鲜有文献报道二者直接反应后得到产物的阻燃性能。

本研究以DOPO与MEL为原料,在熔融状态

基金项目:国家青年科学基金(21306124);山西省自然科学基金(2015011035)

作者简介:赵智垒(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物基阻燃材料。

联系人:晏泓(1973-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要从事高分子阻燃、材料表面与界面、纳米材料、功能复合材料等方面的研究工作。

下制备了一种含磷、氮以及苯环的新型阻燃剂(DOPO-MEL),并将其与聚磷酸铵(APP)复配构成IFRs后添加至PP,显著地提高了PP的阻燃性能。值得一提的是,该阻燃剂因保留了部分 —NH_2 而可以继续与 —COOH 、 —Si—Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 —P—Cl 等基团进行反应^[10-11],可制备出更多类型的阻燃剂,从而扩大了应用范围。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),上海缔威高科贸有限公司;三聚氰胺(MEL),天津市恒兴化学试剂厂;无水乙醇,天津市天力化学试剂有限公司;去离子水,实验室自制;聚丙烯(PP,粉料,优极品),辽宁华锦通达化工股份有限公司;聚磷酸铵(APP),杭州JLS阻燃试剂公司。

微型注射机(SZS-20型)、微型锥形双螺杆挤出机(SJZS-10CG型),武汉市汉阳区瑞鸣塑料机械制造有限公司;智能氧指数仪(ZR-01型),青岛山纺仪器有限公司;水平垂直燃烧分析仪(JR-SSC-A型),沈阳紫薇机电设备有限公司;X射线衍射仪(XRD,D8 Advance型)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 710型),德国BRUKER公司;同步热分析仪(STA-409 PC型),NETZSCA公司;质谱仪(ESI-MS, Varian 320 MS型),美国VARIAN公司;接触角仪(JC2000DF型),北京中仪科信科技有限公司。

1.2 DOPO-MEL的制备

通过一步法制备DOPO-MEL。首先,将DOPO加入到三口烧瓶中,在 150°C 熔融之后,恒温搅拌0.5h;之后将MEL加入到三口烧瓶中,在180r/min的转速下反应4h;然后冷却至室温,用无水乙醇与热去离子水洗涤产物除去未反应的原料;之后将所得白色粉末在 80°C 下烘干12h,即得DOPO-MEL。在反应中,DOPO与MEL的摩尔比严格控制为1:1。

1.3 测试与表征

采用XRD对试样进行测试,Cu $\text{K}\alpha$,扫描范围 $10\sim 80^\circ$,管电流40mA,管电压40kV;采用FT-IR对试样进行测试,吸收波数范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$;采用同步热分析仪对试样进行热重分析(TGA/DTG),氩气气氛,加热速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,室温 $\sim 850^\circ\text{C}$;采用ESI-MS对试样进行测试;采用接触角测量仪对试样进行接触角测试;采用智能氧指数仪对试样进行极限氧指数(LOI)测试,样条尺寸为

$80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 4\text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高);采用水平垂直燃烧分析仪对试样进行垂直燃烧(UL-94)测试,样条尺寸为 $130\text{mm}\times 13\text{mm}\times 1.6\text{mm}$ (长 $\times$ 宽 $\times$ 高)。

2 结果与讨论

2.1 XRD分析

图1为DOPO、MEL和DOPO-MEL的XRD谱图。由图可知,在DOPO-MEL的XRD谱图中,出现了原料DOPO的特征峰($2\theta = 12.3^\circ$ 、 20.9° 、 23.0°),也出现了原料MEL的特征峰($2\theta = 17.7^\circ$ 、 18.8°)。除此之外,由于DOPO、MEL在高温下发生相互作用,在 $2\theta = 19.0^\circ$ 和 27.6° 处出现了与原料DOPO与MEL特征峰不完全相同的新特征峰,这表明DOPO和MEL发生了化学反应,得到了一种含有新型晶体结构的DOPO-MEL。

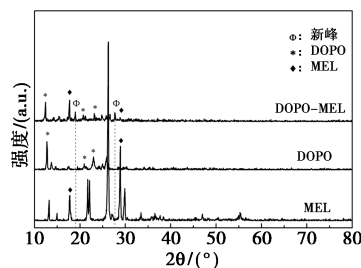


图1 DOPO、MEL及DOPO-MEL的XRD谱图

2.2 FT-IR分析

图2为DOPO、MEL和DOPO-MEL的FT-IR谱图。由图可知,在DOPO-MEL的FT-IR谱图中,DOPO位于 2438cm^{-1} 处的 P—H 键吸收峰消失,在 1508cm^{-1} 处出现了新的吸收峰,该峰是由于DOPO中的 —PH 键与MEL的 —NH_2 反应得到的 NH_3^+ 的特征吸收峰。DOPO-MEL保留了DOPO位于 1642cm^{-1} 处的芳香环吸收峰、 756cm^{-1} 处的 P—Ph 伸缩振动特征峰、 1238cm^{-1} 处的 P=O 特征峰以及 1145cm^{-1} 处的 P—O 特征峰^[12-14]。除此之外,DOPO-MEL还保留了MEL的特征峰(1027cm^{-1} 处的 C—N 键、 1552cm^{-1} 处的 N—H 键、 1655cm^{-1} 处的 N=C 键)^[15-16]。

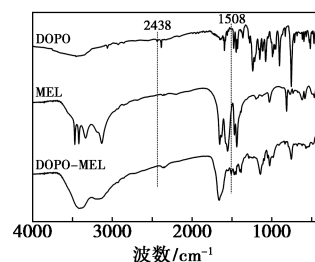


图2 DOPO、MEL和DOPO-MEL的FT-IR谱图

2.3 ESI-MS 分析

DOPO-MEL 的 ESI-MS 谱图见图 3。由图可知,强度最大的分子离子峰其质荷比为 342.7,对应 DOPO-MEL(理论分子质量为 342)吸收一个质子之后的情况。

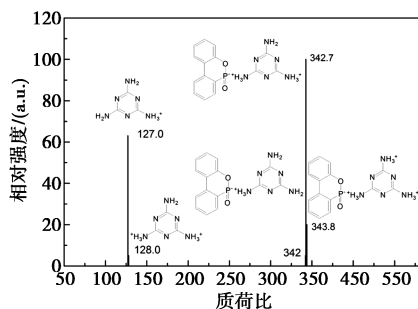


图3 DOPO-MEL 的 ESI-MS 谱图

2.4 水溶性与接触角分析

APP、DOPO-MEL、DOPO 与 MEL 的接触角与水溶性测试结果见表 1。由于 DOPO 含有亲水性基团—PH,而具有较低的接触角(42°)。MEL 中

表 1 APP、DOPO-MEL 以及其原料的接触角与水溶性

项目	水溶性/(g·100mL ⁻¹)		接触角/($^\circ$)
	25 $^\circ$ C	75 $^\circ$ C	
DOPO	0.09	0.36	42
MEL	0.35	1.48	65
DOPO-MEL	0.32	1.34	85
APP	0.16	5.15	48

的—NH₂ 属于亲水性基团,所以 MEL 表现出明显的亲水性,接触角为 65° 。另外,MEL 在热去离子水中的水溶性要远远大于其在冷去离子水中的水溶性。由于 DOPO 与 MEL 反应后 P—H 键消失、—NH₂ 基团减少,DOPO-MEL 本身的物理和化学性质发生改变,其接触角达到 85° ,可以预见 DOPO-MEL 与 PP 基体之间具有较好的相容性。

2.5 TGA/DTG 分析

MEL、DOPO 和 DOPO-MEL 的 TGA/DTG 曲线见图 4。由图可知,MEL 的分解是一个阶段,在 450° C 时,MEL 残余量几乎为 0。DOPO 也是一步分解,在 800° C 时,其残炭量仅为 3.14%。合成的 DOPO-MEL 质量损失 5% 对应的温度($T_{5\%}$)为 213° C,低于 DOPO 的 $T_{5\%}$ 与 MEL 的 $T_{5\%}$,这主要是由于 DOPO-MEL 中含有不稳定的 NH_3^+ ,其遇热时释放出 NH_3 气体,在 PP 燃烧过程中起到稀释氧气和可燃气体浓度的作用;DOPO-MEL 最大质量损失速率所对应的温度(T_{max})分别为 277° C、 379° C 和 449° C,所对应的残重分别为 85.83、65.61 和 28.21%。DOPO-MEL 的失重曲线并不是 MEL 与 DOPO 失重曲线的简单叠加,因此推测合成的 DOPO-MEL 具有更加稳定的结构。

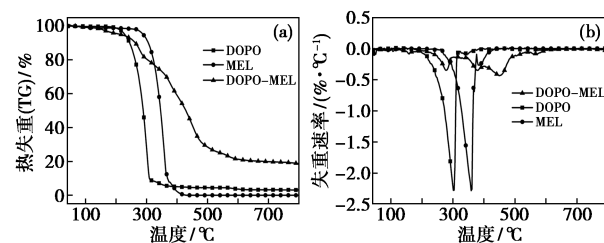


图4 MEL、DOPO 和 DOPO-MEL 的 TGA(a)与 DTG(b)曲线图

2.6 阻燃性分析

将 DOPO-MEL 与 APP 复配构成 IFRs,按照 30%(wt,质量分数,下同)添加量加入到 PP 中,对 PP 进行阻燃改性,阻燃数据见表 2。由表可知,纯 PP 的 LOI 仅为 18.0%,UL-94 无级别。当 DOPO-MEL 添加量为 30% 时,PP/DOPO-MEL 的 LOI 达到 27.1%,没有熔融滴落现象,UL-94 测试可以通过 V0 级别。在 IFRs 体系中,随着 APP 含量的增大,PP/IFRs 复合材料的 LOI 逐渐增大。当 DOPO-MEL:APP=1:2 时,PP/IFRs 复合材料的 LOI 可达 29.4%,并且通过 UL-94 测试 V0 级别,且无熔融滴落现象。结果表明,DOPO-MEL 与 APP 有着良好的协效作用。

表 2 PP/IFRs 复合材料的阻燃测试结果

样品 编号	复合材料组成/%			LOI/ %	UL-94 级别	熔融 滴落
	DOPO-MEL	APP	PP			
PP1	0	0	100	18.0	失败	是
PP2	0	30	70	24.2	失败	是
PP3	30	0	70	27.1	V0	否
PP4	10	20	70	29.4	V0	否
PP5	20	10	70	28.1	V0	否
PP6	15	15	70	28.6	V0	否

2.7 阻燃机理分析

在 DOPO-MEL 与 APP 构成的膨胀型阻燃体系中,APP 起到酸源与气源作用,而 DOPO-MEL 兼具碳源与气源作用。在复合材料受热时,DOPO-MEL 与 APP 先会释放出大量的 NH_3 ,降低氧气浓度并带走热量;之后脱氨的 APP、脱氨的 DOPO-MEL 与部分裂解的 PP 可能发生交联反应形成稳定而强韧的膨胀型炭层,起到隔绝氧气和热量的作用,从而提高基体的阻燃性。

3 结论

DOPO-MEL 是一种兼具碳源与气源作用的新型阻燃剂,其与聚磷酸铵有着良好的协同阻燃效应,当二者复配添加量为 30%(DOPO-MEL:APP=1:2)时,PP/IFRs 的极限氧指数为 29.4%,并通过 UL-94 测试 V0 级别。重要的是该阻燃剂 DOPO-MEL 还可以作为中间体制备其他阻燃剂。

参考文献

- [1] Li Y T, Li B, Dai J F, et al. Synergistic effects of lanthanum oxide on a novel intumescent flame retardant polypropylene system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1): 9-16.
- [2] Wang D Y, Das A, Costa F R, et al. Synthesis of organo cobalt-aluminum layered double hydroxide via a novel single-step self-assembling method and its use as flame retardant nanofiller in PP[J]. Langmuir, 2010, 26(17): 14162-14169.
- [3] Chen X C, Ding Y P, Tang T. Synergistic effect of nickel formate on the thermal and flame-retardant properties of polypropylene[J]. Polymer International, 2005, 54(6): 904-908.
- [4] Li B, Xu M J. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent

flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1380-1386.

- [5] Peng H Q, Zhou Q, Wang D Y, et al. A novel charring agent containing caged bicyclic phosphate and its application in intumescent flame retardant polypropylene systems[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(5): 589-595.
- [6] Lin H J, Yan H, Liu B, et al. The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(7): 1382-1388.
- [7] 张金凯, 马丽, 葛维娟, 等. 膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(5): 68-72.
- [8] 王海军, 陈立新, 缪桦. 氮系阻燃剂的研究及应用概况[J]. 热固性树脂, 2005, 20(4): 36-41.
- [9] 张丽丽, 李斌, 赵巍, 等. 新型大分子磷氮阻燃剂的合成及其在阻燃聚碳酸酯中的应用[J]. 合成化学, 2012, 20(3): 334-336.
- [10] Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China, part 1: development of flame retardants[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(1): 1-26.
- [11] 张金凯. DOPO 功能化的新型疏水聚磷酸铵的制备及在 PP 中的应用[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [12] Liao S H, Liu P L, Hsiao M C, et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(12): 4573-4581.
- [13] Gu L Q, Chen G A, Yao Y W. Two novel phosphorus-nitrogen-containing halogen-free flame retardants of high performance for epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 68-75.
- [14] Wu Z J, Li J L, Chen Y P, et al. Synthesis and liquid oxygen compatibility of a phosphorous-containing epoxy resin[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55(3): 651-656.
- [15] Veisi H, Hamelian M, Hemmati S. Palladium anchored to SBA-15 functionalized with melamine-pyridine groups as a novel and efficient heterogeneous nanocatalyst for Suzuki-Miyaura coupling reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2014, 395: 25-33.
- [16] Mircescu N E, Oltean M, Chis V, et al. FT-IR, FT-Raman, SERS and DFT study on melamine[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62(9): 165-171.

收稿日期: 2017-03-13

修稿日期: 2017-05-08