

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.09.022

席夫碱式磷氮膨胀型阻燃剂的制备及应用

刘强¹, 李中诚², 史春欣³, 雷雅铄⁴, 范明飞¹, 任亮¹, 张明耀¹, 张会轩¹

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 中广核俊尔(浙江)新材料有限公司, 浙江温州 325011;

3. 吉林省经济管理干部学院, 长春 130012; 4. 上海理工大学, 上海 200093)

摘要: 采用一步法将对苯二甲醛分别与二乙烯三胺和 4,4'-二氨基二苯甲烷反应生成聚席夫碱, 再通过加成反应在席夫碱分子链中加入 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物, 制备了两种新型的磷氮膨胀型阻燃剂 PED 和 PDD, 并对两种阻燃剂进行了表征。通过差示扫描量热仪发现这两种阻燃剂与尼龙 6 (PA6) 有很好的相容性。当这两种阻燃剂与 PA6 熔融共混时, 表现出良好的阻燃性能。当添加量为 15% 时, PA6 复合材料达到 UL94 V-0 级, 极限氧指数分别为 27.2% 和 27.6%, 600 °C 时的残炭量分别为 2.3% 和 5.3%, PDD 体系表现出更好的阻燃性能。扫描电子显微镜观察到炭渣表面致密, 致密的结构很好地阻止了热量传递, 保护了基体内部。动力学分析表明, 阻燃剂的加入并没有牺牲 PA6 的稳定性, 而且提高了材料的阻燃性能。同时, PDD 阻燃复合体系表现出了更好的稳定性。

关键词: 尼龙 6; 磷氮膨胀型阻燃剂; 席夫碱; 阻燃性能; 复合材料

中图分类号: O631 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)09-0138-06

Preparation and Application of Schiff Base Phosphorus-Nitrogen Intumescent Flame Retardant

Liu Qiang¹, Li Zhongcheng², Shi Chunxin³, Lei Yashuo⁴, Fan Mingfei¹, Ren Liang¹, Zhang Mingyao¹, Zhang Huixuan¹

(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. CGN Juner (Zhejiang) New Materials Co., Ltd, Wenzhou 325011, China; 3. Jilin Province Economic Management Cadre College, Changchun 130012, China; 4. University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Poly (schiff base)s were synthesized through a one-step procedure from p-phthalaldehyde with diethylenetriamine and 4,4'-diaminodiphenylmethane respectively. Then two kinds of new phosphorus nitrogen intumescent flame retardants PED and PDD were prepared by adding 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide into the molecular chain of poly (schiff base)s through addition reaction and characterized. The finding of differential scanning calorimetry indicate that the two flame retardants has good compatibility with nylon 6(PA6) and their blends exhibit good flame retardancy. When the amount is 15%, flame retardancy of PA6 composites reach UL94 V-0, and limited oxygen index arrive at the value of 27.2% and 27.6% respectively. Concurrently, the carbon residue at 600 °C are 2.3% and 5.3% respectively. PDD systems exhibit better flame retardant properties. The results from scanning electron microscope suggest that the surface of carbon slag became dense, which prevent heat transfer and protect the interior of the matrix. The kinetic analysis indicate that the incorporation of flame retardant does not sacrifice the stability of PA6, but also improves the flame retardancy of the material. At the same time, PDD flame retardant composite system show better stability.

Keywords: nylon 6 ; phosphorus nitrogen intumescent flame retardant ; schiff base ; flame retardancy ; composite

自上个世纪开始, 高分子聚合物逐渐被人们所熟知。随着高分子科学的快速发展, 各种各样的高分子材料不断渗透到了日常生活中^[1-3], 但是大多数高分子材料都属于易燃材料, 这限制了应用领域的

拓展, 因此, 提高高分子聚合物的防火安全性具有重要意义^[4-6]。人们普遍采用卤/梯系阻燃剂对聚合物进行改性从而获得较高的阻燃性能^[7], 但燃烧过程中释放出大量的有毒物质对人类健康和环境安

基金项目: 吉林省教育厅资助项目(JJKH20220680KJ)

通信作者: 任亮, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事高性能聚合物研究

收稿日期: 2023-07-08

引用格式: 刘强, 李中诚, 史春欣, 等. 席夫碱式磷氮膨胀型阻燃剂的制备及应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(9): 138-143.

Liu Qiang, Li Zhongcheng, Shi Chunxin, et al. Preparation and application of schiff base phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(9): 138-143.

全产生严重影响,故阻燃剂的绿色化是当今阻燃技术发展主要方向^[8-9]。

膨胀阻燃剂是一种绿色环保型阻燃剂^[10-12],具有无卤、低毒、低烟等优点,受到广泛的关注。席夫碱是一类含有碳氮双键的亚胺或甲亚胺(C=N)的有机物,由于C=N基团的存在可以将磷酸酯类化合物通过加成的方法引入到聚席夫碱中,席夫碱自从发现以来,研究的重点多数是在生物医学、光致变色、热致变色材料等领域^[13-14]。然而将其用于合成阻燃剂的中间体则报道较少。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种磷菲类环状磷酸酯,从分子结构来看DOPO结构中的联苯环和非环,特别是侧面含磷基团以环状O=P—O键的方式接入使得其较一般未成环磷酸酯具有更好的热稳定性及化学稳定性,从而被广泛用于多种聚合物中^[15]。针对许多膨胀型阻燃剂存在分子量小、相容性差、吸湿性强、易析出等缺点,从分子结构设计出发,合成了两种分子量较高的聚合物型阻燃剂,并将其应用到工程塑料尼龙6(PA6)中,研究了PA6与两种阻燃剂之间的相容性以及PA6复合材料的阻燃性能、力学性能、热稳定性及阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原材料

对苯二甲醛:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

二乙烯三胺:分析纯,萨恩化学技术有限公司;

DOPO:分析纯,萨恩化学技术有限公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM):分析纯,萨恩化学技术有限公司;

溴化钾:分析纯,萨恩化学技术有限公司;

无水乙醇:分析纯,萨恩化学技术有限公司;

PA6:B3ZG4,巴斯夫股份公司。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 6700型,美国PE公司;

数显氧指数测定仪:M606B型,青岛山纺仪器有限公司;

水平垂直燃烧试验机:M607型,青岛山纺仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8000型,日本电子株式会社;

热失重分析仪:JSM-6510型,上海和晟仪器科技有限公司;

元素分析仪:FPMRC型,中国珀金埃尔默企业管理有限公司;

流变仪:TYP557-9301型,德国哈克公司;

平板硫化仪:XLB型,青岛亚东橡胶机有限公司;

热压机:Lastech-300pr型,青岛华博机械科技有限公司;

摆锤冲击仪:ZBC-30 A型,深圳市新三思计量技术有限公司;

微控电子万能试验机:WDW3020型,长春科新仪器有限公司;

锥形量热分析仪:ISO5660型,英国FTT公司。

1.3 实验过程

(1) 阻燃剂PED和PDD的合成。

将对苯二甲醛溶解于无水乙醇中得到反应溶液,通入氮气,300 r/min搅拌,然后滴加二乙烯三胺的无水乙醇溶液,升温至回流温度后继续反应4 h,冷却至室温后再将DOPO的无水乙醇缓慢地滴加到体系中反应1 h后升温到回流温度继续反应8 h后取出,经过洗涤、干燥,研磨后得到PED黄色粉末。PDD的合成和上述方法相同,将DDM溶解于无水乙醇中,重复上述方法制得PDD。合成路线如图1所示。

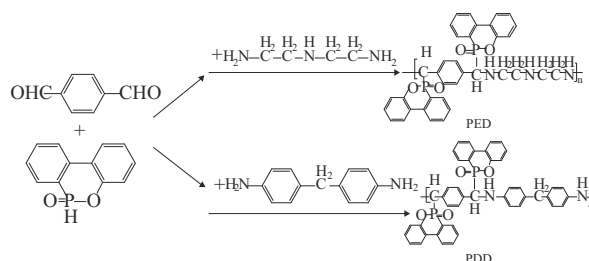


图1 阻燃剂PED和PDD的合成路线

将对苯二甲醛溶解于无水乙醇中得到反应溶液,加入到三口烧瓶中,打开磁力搅拌器以300 r/min搅拌,然后通入氮气并升温。

将二乙烯三胺(或DDM)溶解于无水乙醇中,然后滴加到上述的反应溶液中,升温至回流温度后继续反应4 h,冷却至室温后再将DOPO溶解在无水乙醇中缓慢滴加到上述的溶液中反应1 h后升温到回流温度继续反应8 h后取出,经过洗涤、干燥、研磨后得到黄色粉末。

(2) PA6复合材料的制备。

将阻燃剂与PA6在230 °C下熔融共混,转速60 r/min,时间为8 min,在硫化机预设温度下压制不同

样条。PA6复合材料的制备工艺如图2所示。

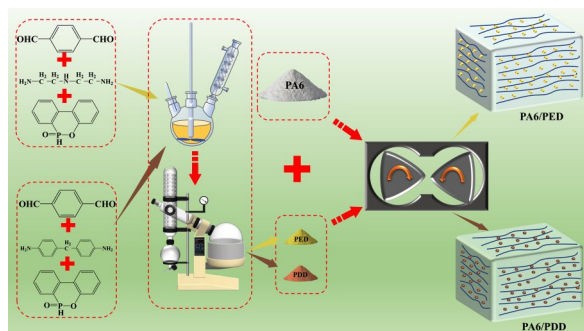


图2 PA6复合材料的制备工艺

(3) 测试表征。

FTIR 测试:对阻燃剂进行表征,扫描范围4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

元素分析:使用FPMRC测定化合物中C,H,O,N,S等元素的含量。

热失重分析:在 N_2 气氛下,以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在室温至700 $^\circ\text{C}$ 的氧化铝坩埚中测量样品的质量约为5 ~ 10 mg。

垂直燃烧性能测试:在水平垂直燃烧试验机上进行了垂直燃烧试验(UL94),尺寸为130 mm×13 mm×3 mm,样品进行了两次10 s点火,并将自熄时间记录为 T_1 和 T_2 。如果每个样品的 T_1+T_2 不超过10 s,且五个样品的总燃烧时间不超过50 s;同时,样品下方的脱脂棉不会被燃烧滴落物点燃,聚合物达到UL94 V-0可燃性等级。

极限氧指数(LOI)测定:用数显氧指数测定仪进行LOI值测量,样品尺寸为130 mm×6.5 mm×3 mm。

SEM 测试:利用SEM对燃烧过后的炭层进行了形态研究。

力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040.1-2006进行测试。冲击性能按照GB/T 1843-2008进行测试。

锥形量热仪测试:按照ISO5660-2002测试,尺寸:100 mm×100 mm×4 mm,热辐射功率:35 kW/m^2 。

2 结果与讨论

2.1 元素分析

用元素分析来进一步表征阻燃剂的元素含量变化。表1为阻燃剂PED和PDD的C,H,O,N,P元素含量数据。从表1可以看出,两种阻燃剂分子结构中各元素含量百分比与理论含量百分比基本一致,表明两种阻燃剂成功地合成,且纯度较高。

表1 PED和PDD的元素含量 %

样品	项目	C	H	O	N	P
PED	测试值	74.18	4.67	8.79	3.85	8.52
	计算值	74.28	4.58	8.76	3.95	8.60
PDD	测试值	68.25	5.21	10.11	6.64	9.79
	计算值	68.42	5.09	10.05	6.81	9.63

2.2 FTIR 分析

图3a是阻燃剂PED的红外光谱图,从图3a可以看出,3 425 cm^{-1} 和1 630 cm^{-1} 处分别对应于氨基的N—H伸缩和弯曲振动,在1 239 cm^{-1} 处存在P=O的伸缩振动,在1 514 cm^{-1} 处存在P—Ph的伸缩振动,在922 cm^{-1} 处存在DOPO中的P—O—Ph的伸缩振动,在1 304 cm^{-1} 处存在C—N的伸缩振动,表明成功地合成了PED。阻燃剂PDD的红外光谱图如图3b所示。由图3b可见,3 406,1 625 cm^{-1} 处分别为氨基的N—H伸缩振动吸收峰及弯曲振动吸收峰,1 235 cm^{-1} 处为P=O伸缩振动吸收峰,1 474 cm^{-1} 处为P—Ph的伸缩振动吸收峰,924 cm^{-1} 处为P—O—Ph的伸缩振动吸收峰,1 286 cm^{-1} 处为C—N的伸缩振动吸收峰,表明成功地合成了PDD。

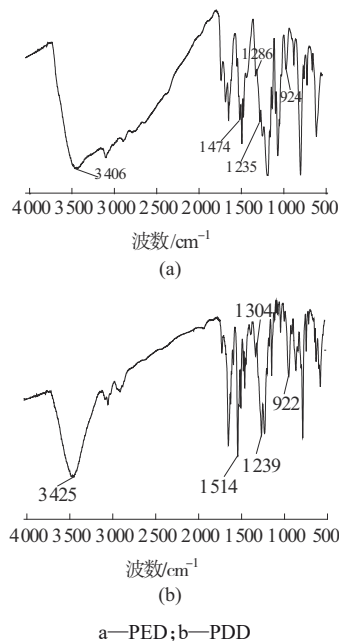


图3 PED及PDD红外光谱图

2.3 PA6复合材料阻燃性能和力学性能

表2为PA6及其复合材料的阻燃及力学性能。PA6是一种易燃材料,LOI值仅为22.7%,当添加两种阻燃剂后,PA6复合材料的LOI值上升,随着添加量的增加,阻燃材料的氧指数逐渐升高,当PED和PDD两种阻燃剂的加入量为15%时,PA6复合材料达到UL94 V-0级,PA6复合材料的LOI值分别为

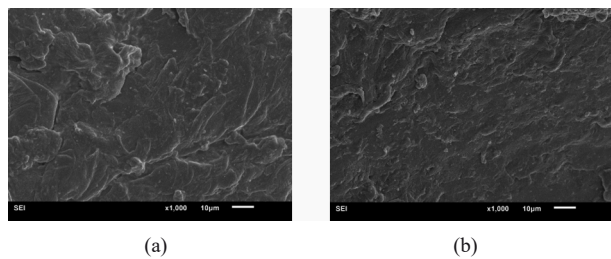
27.2%和27.6%,继续添加至25%后,PA6/PED和PA6/PDD的LOI值分别增加到了32.8%和33.5%,表明PED和PDD是一种高效的阻燃剂。同时,阻燃剂的加入使得复合材料的冲击强度有些下降,但并不影响其正常使用。

表2 PA6及其复合材料的阻燃和力学性能

样品	LOI值/%	UL94等级	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
PA6	22.7	NR	80.7	8.5
PA6/10%PED	25.1	V-1	71.3	5.7
PA6/15%PED	27.2	V-0	62.7	4.9
PA6/20%PED	31.2	V-0	56.4	4.3
PA6/25%PED	32.8	V-0	51.4	3.6
PA6/10%PDD	25.5	V-1	72.1	5.9
PA6/15%PDD	27.6	V-0	63.8	5.2
PA6/20%PDD	32.1	V-0	58.1	4.5
PA6/25%PDD	33.5	V-0	53.5	3.8

2.4 SEM分析

PA6复合材料炭层外表面的微观形态如图4所示。从图4a可以看出,PA6/20%PDD阻燃体系燃烧后在基体表面形成致密的炭层,可以有效防止PA6继续燃烧。说明阻燃剂在加入后促进了复合材料表面成炭,且炭层的表面是规则的,没有孔状结构并且炭层的结构更密集,炭层表面呈现较厚层状结构,起到非常好的阻燃效果^[16]。



a—PA6/20%PED;b—PA6/20%PDD

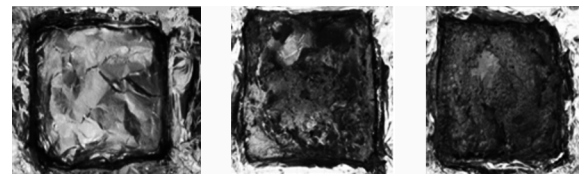
图4 PA6阻燃复合材料炭层外表面SEM图

2.5 锥形量热分析

材料在真实火焰燃烧中的变化情况通过锥形量热仪来预测,并从不同角度评估某种聚合物材料的燃烧性能和阻燃性能。图5为PA6及其阻燃复合材料锥形量热测试后残留物图像。从图5可以观察到PA6燃烧后不留残渣,但加入阻燃剂后有丰富的残炭。与PED相比,添加PDD后的残炭更加致密、坚固,为聚合物阻燃提供了良好的保护。

2.6 热失重分析

表3、图6、图7是PA6及其复合材料的TG和DTG数据及曲线。由表3及图6、图7可知,PA6的起始分解温度($T_{5\%}$)为388℃,最大热失重分解温度



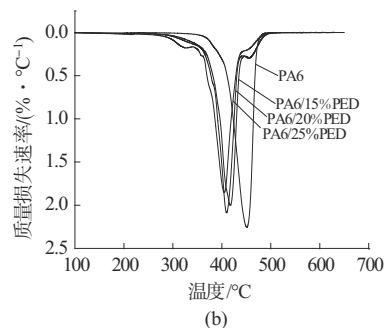
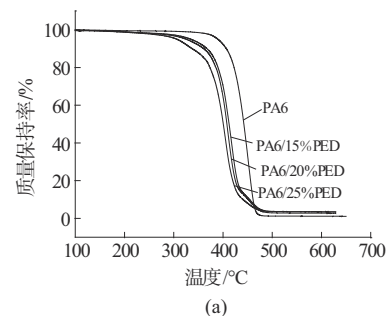
a—PA6; b—PA6/20%PED; c—PA6/20%PDD

图5 PA6及其阻燃复合材料锥形量热测试后残留物图像

(T_{max})为450℃,在650℃时残炭量为1.02%,当分别加入PED和PDD后,随着阻燃剂添加量的增加,PA6复合材料 $T_{5\%}$ 逐渐降低,但高于其加工温度,可能是阻燃剂中O=P—O,C—N,C—P等键相对于C—C,N—H键容易分解所引起的,而随着PED和PDD添加量的增大, T_{max} 均有所降低(见图6b和图7b)。

表3 PA6及其复合材料的TG和DTG数据

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	残炭量/%
PA6	388	450	1.02
PA6/15%PED	333	415	2.3
PA6/20%PED	325	410	2.7
PA6/25%PED	306	406	3.4
PA6/15%PDD	347	414	5.3
PA6/20%PDD	337	405	5.8
PA6/25%PDD	330	401	6.5



a—TGA;b—DTG

图6 PA6/PED复合材料的热分解曲线

此外,阻燃剂添加量逐渐增大,复合材料残炭量逐渐增加,分别加入15%PED和PDD时,残炭量分别为2.3%和5.3%,分别加入25%PED和PDD时,其残炭量分别为3.4%和6.5%,这是由于阻燃体系

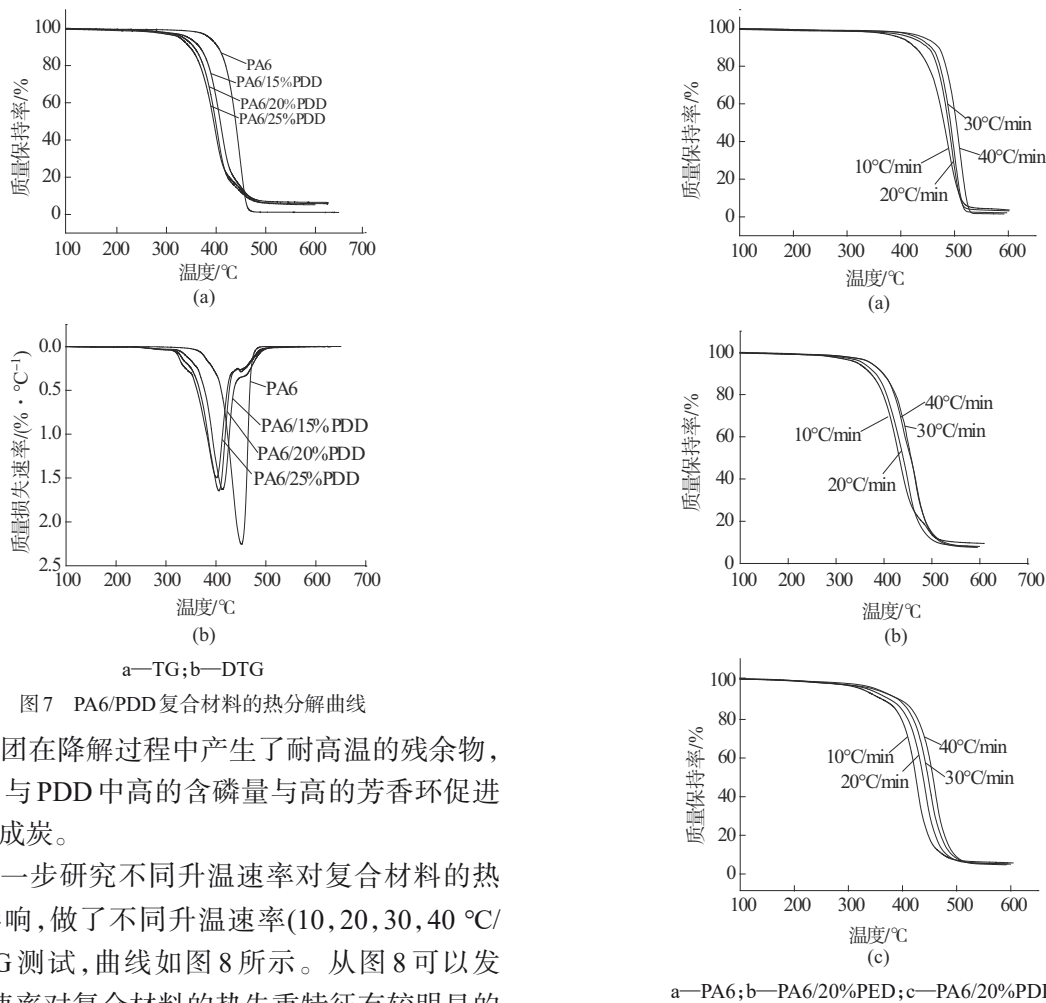


图7 PA6/PDD复合材料的热分解曲线

中含磷基团在降解过程中产生了耐高温的残余物,同时PED与PDD中高的含磷量与高的芳香环促进了体系的成炭。

为进一步研究不同升温速率对复合材料的热失重的影响,做了不同升温速率(10, 20, 30, 40 °C/min)的TG测试,曲线如图8所示。从图8可以发现,升温速率对复合材料的热失重特征有较明显的影响。随着升温速率的增大,PA6及其复合材料的 $T_{5\%}$ 、 T_{max} 和终止温度(T_f)均向高温区偏移,可能是经历的反应时间相应缩短,有利于热解过程的实现。在相同温度下,升温速率大、热解就越充分,失重量也越大,而余量正好与之相反^[18]。随着升温速率的提高,试样的失重速率增快,最大失重率对应的温度提高。从图8还可以看出,温度升高至一定值以后,当试样的反应温度到达一定值后,升温速率对其影响较小,这说明试样在该温度下已经基本热解完成,剩余固定炭和灰分。由图8a~图8c可见,在任意升温速率下其 $T_{5\%}$ 、 T_{max} 以及 T_f 纵向之间是呈减小趋势的,这可能是阻燃剂的引入在升温过程中提前分解导致的。

3 结论

通过一步法合成了两种新型磷氮阻燃剂PED, PDD,并通过元素分析和红外光谱验证了这两种阻燃剂的成功合成,并将其应用到了PA6中。

添加量为15% PED和PDD的PA6复合材料的

a—PA6;b—PA6/20%PED;c—PA6/20%PDD

图8 PA6及其复合材料在不同升温速率下的热失重曲线

LOI值为27.2%和27.6%,垂直燃烧级别均为V-0级,而PDD的阻燃效果更为良好,复合材料的力学性能并没有大幅度下降。随着体系中阻燃剂增加,复合材料残炭量逐渐增加,分别加入15%PED和PDD时,残炭量分别为2.3%和5.3%,分别加入25%PED和PDD时,其残炭量分别为3.4%和6.5%,提高了体系的成炭率,形成了更加丰富、稳定的碳层,阻止了热量的传递,赋予了PA6更好的阻燃性。

参考文献

- [1] 陈学思,陈国强,陶友华,等.生态环境高分子的研究进展[J].高分子学报,2019,50(10):1 068-1 082.
Chen X S, Chen G Q, Tao Y H, et al. Research progress in eco-polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(10):1 068-1 082.
- [2] Yang F, Zhang C L, Ma Z, et al. In Situ formation of microfibrillar PBAT in PGA films: An effective way to robust barrier and mechanical properties for fully biodegradable packaging films[J]. ACS Omega, 2022, 7(24):21 280-21 290.
- [3] Hou B Y, Ren L, Fu D M, et al. Novel environmentally sustainable xylitol-based plasticizer: synthesis and application[J]. Journal of

- Polymer Research, 2021, 28(9):337–348.
- [4] Chen Y J, Li L S, Qi X Q, et al. The pyrolysis behaviors of phosphorus-containing organosilicon compound modified APP with different polyether segments and their flame retardant mechanism in polyurethane foam[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 173:106 784–106 792.
- [5] Idumah C I. Emerging advancements in flame retardancy of polypropylene nanocomposites[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2022, 35(12):2 665–2 704.
- [6] Sun W F, Sun Y R. Growth of biobased flakes on the surface and within interlayer of metakaolinite to enhance the fire safety and mechanical properties of intumescent flame-retardant polyurea composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138350.
- [7] Luo X, He M, Guo J B, et al. Brominated flame retardant composed of decabromodiphenyl oxide and antimonous oxide flame retardant for long glass fiber-reinforced polypropylene[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2015, 28(10):1 373–1 386.
- [8] Liu X Y, Sui Y L, Guo P Y, et al. A flame retardant containing biomass-based polydopamine for high-performance rigid polyurethane foam[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(25): 11 985–11 993.
- [9] Gu L M, Shi Y A, Zhang L Y. Synthesis and characterization of bio-based "three sources in one" intumescent flame retardant monomer and the intrinsic flame retardant waterborne polyurethane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(5):189–202.
- [10] Qi H S, Liu S W, Chen X L, et al. The preparation of PA6/CS-NPs nanofiber filaments with excellent antibacterial activity via a one-step multineedle electrospinning method with liquid bath circling system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(36). DOI:10.1002/app.49053.
- [11] Nie S B, Peng C, Yuan S J, et al. Thermal and flame retardant properties of novel intumescent flame retardant polypropylene composites (Conference Paper) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(2):865–871.
- [12] Wang G, Chen X, Liu P J, et al. Flame-retardant mechanism of expandable polystyrene foam with a macromolecular nitrogen – phosphorus intumescent flame retardant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(1):44 356–44 364.
- [13] Sun H, Sun S S, Han F F, et al. A new tetraphenylethene-based Schiff base: two crystalline polymorphs exhibiting totally different photochromic and fluorescence properties[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(23):7 053–7 060.
- [14] Shi M Y, Xu C, Yang Z H, et al. Tuning of reversible thermochromic properties of salicylaldehyde Schiff bases through the substitution of methoxy and nitro groups[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1182:72–78.
- [15] Lai S L, Chen G, Hu W, et al. Preparation and performance of DOPO-nano-SiO₂ modified polyacrylic acid-based flame retardant dust suppressant for coal[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45 (37):17 461–17 474.
- [16] Ren J H, Huo S Q, Huang G B, et al. A novel P/Ni-doped g-C₃N₄ nanosheets for improving mechanical, thermal and flame-retardant properties of acrylonitrile-butadienestyrene resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452(2). DOI: 10.1016/j.cej.2022.139196.
- [17] Peng W, Nie S B, Xu Y X, et al. A tetra-DOPO derivative as highly efficient flame retardant for epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 193:109 715–109 723.
- [18] 卢洪波, 苏桂秋, 贾春霞, 等. 生物质秸秆热解反应及动力学分析[J]. *东北电力大学学报*, 2007, 27(1):38–41.
- Lu H B, Su G Q, Jia C X, et al. Analysis of pyrolysis and its kinetics on biomass stalk[J]. *Journal of Northeast Dian Li University*, 2007, 27(1):38–41.