

新型磷-氮阻燃剂的合成及其与三聚氰胺脲酸盐在 PA6 中的协效应用^{*}

苗迎彬 李 光 林天峰 彭志汉 金俊弘 江建明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室,上海 200051)

摘要 合成了一种新型磷-氮阻燃剂 *N,N'*-哌 四苯氧基氨基磷酸酯 (PTPP), 将 PTPP 与三聚氰胺脲酸盐 (MC) 的复合物添加到聚酰胺 6 (PA6) 中, 发现复配体系的阻燃性能优于添加单一 PTPP 或 MC 的体系。添加 8% 的 PTPP 和 11% 的 MC 可使 PA6 的极限氧指数提高到 29%, 阻燃级别达 UL94 V-O 级。采用热重分析研究了不同组分的热降解行为, 通过扫描电子显微镜和傅立叶红外光谱仪研究了高温氧化后的炭层形态及其组成变化。结果表明, PTPP 与 MC 并用可在气相和凝聚相同时发挥阻燃作用。

关键词 *N,N'*-哌 四苯氧基氨基磷酸酯 阻燃剂 合成 三聚氰胺脲酸盐 聚酰胺 协效阻燃

大多数聚合物材料都易于燃烧, 当它们获得足够的外界热量时就会发生降解。聚合物材料的这种易燃性使其在生产、生活、交通运输等领域的应用存在很大隐患^[1,2]。为了提高聚合物材料使用的安全性, 国内和国际都已建立了相应的法律法规, 尤其在聚合物材料大量使用的电子器件、建筑、汽车工业等领域。因此, 寻求各种途径提高聚合物材料的阻燃性、减少热降解, 开发新型阻燃聚合物是当今高分子材料研究的热点之一。

在聚合物中添加阻燃剂仍是提高聚合物防火性能的主要方法。据统计, 阻燃剂占塑料添加剂市场份额的 1/5^[3]。阻燃剂能改变聚合物的易燃特性, 使其难于燃烧或自行熄灭, 大大降低火焰传播速度及热释放速度。卤类阻燃剂具有非常优越的阻燃性及与其它性能的完美组合, 它们在挽救人们生命和财产、预防火灾中发挥了非常有效的作用。但是这类阻燃剂燃烧时会放出大量的有毒气体, 对环境、人类健康造成极大不良影响^[4,5]。因此, 无卤阻燃剂成为当今世界阻燃剂发展的趋势, 其中含磷阻燃剂更为受到重视。例如, 三聚氰胺或三聚氰胺脲酸盐 (MC) 对聚酰胺 (PA) 类材料的阻燃性良好^[6]。但目前我国商品化 MC 阻燃的 PA6 抗熔滴性差, 阻燃性能不能达到 UL94 V-O 级。因此这类阻燃剂通常需要与其它阻燃剂复配应用^[7]。日本三菱工程塑料公司^[8]研制了由 MC 与硬脂酸、癸二酸和己二胺共同阻燃的 PA6, 所得制品的阻燃性能能达到 UL94 V-O 级。李曙红^[9]等用磷酸处理三聚氰胺, 再经聚合制得了三聚氰胺多聚磷酸 (MPP), 将 MPP 添加到不同粘度的 PA66 中, 其阻燃性能均可达 UL94 V-O 级。

笔者合成了一种新型磷-氮阻燃剂 *N,N'*-哌 四苯氧基氨基磷酸酯 (PTPP), 它具有适宜的熔点和优良的热稳定性, 易于通过熔融共混分散在热塑性聚合物中, 并能满足许多阻燃聚合物的熔融加工成型要求, 将其与 MC 复配应用于 PA6 中, 取得了优良的阻燃效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚: 分析纯, 上海前进化学试剂厂;
三氯化磷: 分析纯, 上海亭新化工试剂厂;
无水哌 ($\geq 98.0\%$)、1,4-二氧六环 (分析纯)、四丁基溴化铵 (分析纯): 国药集团化学试剂有限公司;
二甲苯: 分析纯, 上海试剂一厂;
三乙胺: 分析纯, 上海实验试剂有限公司;
无水乙醇: 分析纯, 常熟市杨园化工有限公司;
PA6: 1013B, 日本 UBE 公司;
MC: 化学纯, 上海毕高化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

双螺杆挤出机: TSL-25 型, 四川晨光研究院;
注塑机: CT80E 型, 震德塑料机械厂;
核磁共振仪: AV400 型, 瑞士 Bruker 公司;
元素分析仪: VARIO EL III 型, 德国 Elementar 公司;
傅立叶红外光谱 (FTIR) 仪: NEXUS-670 型, 美国 Nicolet 公司;
差示扫描量热 (DSC) 仪: 2910 型, 美国 TA 公

^{*} 中国石化股份有限公司科技发展基金资助项目 (204010)

收稿日期: 2006-09-13

司;
同步热分析仪: STA409 PC Luxx 型, 德国 Netzsh 公司;

氧指数仪: HC-2 型, 江宁县分析仪器厂;

垂直燃烧仪: HUVL2 型, 广州市福赛特试验设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社;

电子拉伸试验机: WDW-20 型, 上海华龙测试仪器厂;

摆锤式冲击试验机: 6957 型, 意大利 Ceast 公司。

1.3 试样制备

(1) PTPP 的合成

在装有温度计、回流冷凝管、滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中, 加入 91.4 g (1.0 mol) 苯酚、4.84 g (2.8%) 催化剂和一定量的溶剂, 搅拌溶解。称取 76.75 g (0.5 mol) 三氯化磷, 将其通过恒压分液漏斗缓慢滴加到苯酚溶液中, 滴加过程中不断搅拌, 温度维持在 80℃ 左右, 约 2 h 滴加完毕, 然后缓慢升温到 110℃ 左右, 继续反应 36 h。反应过程中始终用氮气作保护气。反应结束后, 冷却过滤除去催化剂, 蒸馏除去溶剂, 再减压蒸馏, 得到无色液体。在三口烧瓶中加入 21.6 g (0.25 mol) 哌、一定量的溶剂和缚酸剂, 升温至 80℃ 搅拌溶解。然后将上面制得的液体缓慢滴加到烧瓶中, 反应 8 h 左右。反应结束后, 静置、过滤, 分别用乙醇和水洗涤多次, 得到白色固体约 100.7 g, 产率约为 75%。

(2) 阻燃 PA6 的制备

将 PA6、PTPP、MC 按不同比例, 采用双螺杆挤出机经熔融共混制得阻燃切片, 通过注塑机制得试样。

1.4 结构与性能分析

PTPP 的表征及分析: 采用核磁共振仪 (CDCl₃ 溶剂, TMS 内标) 对 PTPP 进行 ¹H-NMR 分析; 采用元素分析仪测试 PTPP 中 C、H、N 元素的含量; 通过 DSC 仪研究熔融结晶情况, 氮气保护, 以 10℃/min 速率升温; 热重 (TG) 曲线采用同步热分析仪测得, 氮气保护, 升温速率 10℃/min。

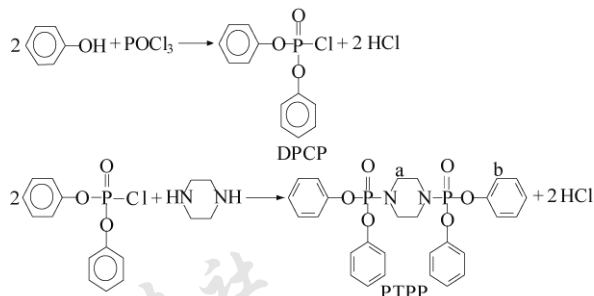
阻燃 PA6 的性能测试: 极限氧指数 (LOI) 按 ASTM D 836-1984 测试; 垂直燃烧性能按 UL94 测试; 阻燃 PA6 中阻燃剂的分布及燃烧后炭层的表面形态用 SEM 观察; 炭化或炭层的结构及组成采用

FTIR 仪测试; 拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 在 23℃ 下测试; 缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 在 23℃ 测试。

2 结果与讨论

2.1 PTPP 的合成及表征

以苯酚、三氯化磷和哌为原料合成 PTPP 按如下两步反应进行。



在第一步反应中, 中间体——二苯氧基氯代磷酸盐 (DPCP) 的合成经历了两次亲核取代反应^[10,11] (类似酰卤和醇的反应)。首先一分子苯酚和三氯化磷反应脱去一分子 HCl 生成苯氧基二氯代磷酸盐, 然后一分子苯氧基二氯代磷酸盐与另一分子苯酚反应生成中间体 DPCP。其中第一次亲核取代反应比较容易, 而第二次亲核取代反应由于空间位阻的影响进行得相对比较困难, 故反应条件的控制非常重要。

在缚酸剂的选择上, 主要考虑到第二步反应过程中会产生 HCl 气体, 所加入的缚酸剂不仅要吸收反应中产生的 HCl 气体, 使反应向正方向移动, 而且其碱性不能比哌强。综合上述两方面的考虑, 选用三乙胺为缚酸剂, 一方面缩短了反应时间, 另一方面增加了产率。

中间体 DPCP 和阻燃剂 PTPP 的元素分析见表 1。由表 1 可知, 实验值与理论值十分吻合。

表 1 DPCP 和 PTPP 的元素分析结果

材 料	元素含量 / %		
	C	H	N
DPCP	53.62 (53.63)	3.93 (3.72)	
PTPP	60.76 (61.09)	5.09 (5.13)	5.06 (5.09)

注: 括号外为实验值, 括号内为理论值。

PTPP 的 ¹H-NMR 光谱见图 1。分析如下: δ = 3.10 ~ 3.30 (t, 8H, N-CH₂-), δ = 7.10 ~ 7.40 (m, 20H, 苯环)。元素分析和 ¹H-NMR 结果表明, 所合成的 PTPP 的结构和组成与期望值完全吻合。从 DSC (图 2) 和 TG (图 3) 曲线可见, PTPP 的熔点为 186.6℃, 热分解温度在 400℃ 以上, 表明其具有适

宜的熔融温度和良好的热稳定性,易于通过熔融共混很好地分散在热塑性聚合物中,能满足许多阻燃聚合物的应用要求。

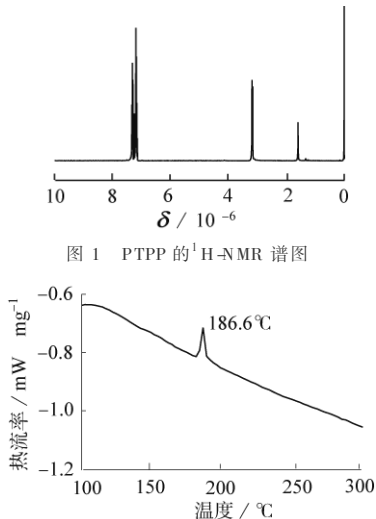


图1 PTPP的¹H-NMR谱图

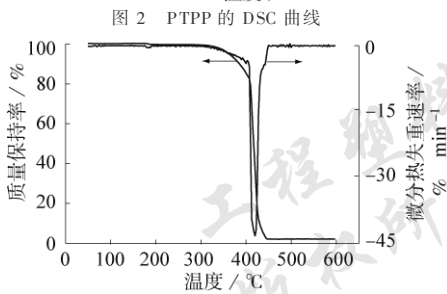


图2 PTPP的DSC曲线

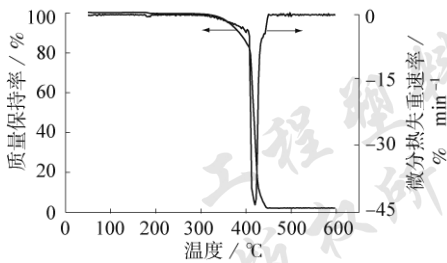


图3 PTPP的TG-DTG曲线

2.2 阻燃剂在PA6中的分布

将PA6/PTPP/MC共混试样在液氮中脆断,通过SEM观察其断面形态,结果见图4。从图4可以看出,阻燃剂能够较均匀地分散在PA6中,且PTPP和MC的颗粒没有发生团聚现象,表明两种阻燃剂在PA6中的分散情况良好。说明通过双螺杆挤出机制备添加PTPP和MC的PA6材料是可行的。

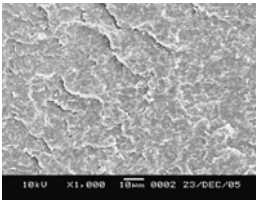


图4 PA6/PTPP/MC断面形态的SEM照片

2.3 阻燃性能

表2示出添加不同阻燃剂的PA6的阻燃性能。纯PA6在空气中很容易燃烧,变成熔体,且燃烧火焰随着时间的推移会越来越旺,LOI只有21%;加入15%的PTPP对体系有明显的阻燃作用,同时也能抑制熔滴的产生和减缓火焰传播速度,使体系的

LOI提高到26%,垂直燃烧性能为UL94 V-2级;与PTPP相比,MC能更明显地提高体系的LOI,当MC的添加量为11%时LOI为31%,垂直燃烧性能为UL94 V-1级,但有明显熔滴现象;PTPP和MC复配使用时可产生明显的协同阻燃效应,比加入单一阻燃剂时具有更好的阻燃性能,PA6/PTPP/MC配比为81/8/11时试样的LOI值达到29%,垂直燃烧值可达到UL94 V-0级,没有熔滴现象。

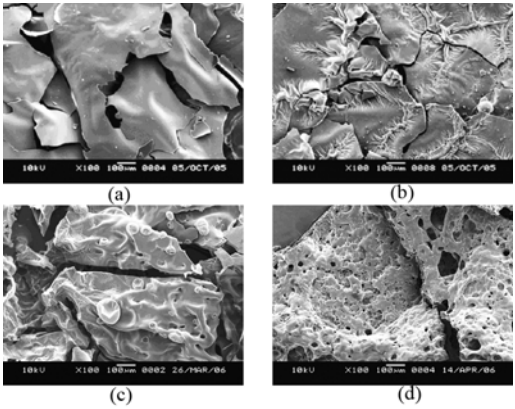
表2 添加不同阻燃剂的PA6的阻燃性能

材料	LOI/%	垂直燃烧性能(UL94)				
		级别	有无熔滴	t ₁	t ₂	t ₁₊₂
PA6(100)	21	燃烧	严重	18.9	8.0	26.9
PA6/PTPP(85/15)	26	V-2	有	16.4	1.7	18.1
PA6/PTPP/MC(84/5/11)	28	V-1	很少	9.0	1.2	10.2
PA6/PTPP/MC(81/8/11)	29	V-0	没有	6.4	1.4	7.8
PA6/MC(89/11)	31	V-1	有	6.5	1.9	8.4

注:t₁、t₂分别为第一次、第二次点燃后的燃烧时间^[12]。

2.4 炭层形态

图5是各阻燃试样在空气气氛下,400℃时受热分解30 min后所形成炭层的表面形态。由图5可看出,纯PA6燃烧后的炭层很薄,表面光滑、无膨胀现象,而阻燃PA6燃烧后炭层形态有明显变化:PA6/PTPP形成较厚炭层,炭层中有气体逸出后的折皱;PA6/MC形成的炭层较薄,但膨胀鼓泡现象非常明显;PA6/PTPP/MC恰好综合了两种阻燃剂的优越性能,形成了多孔、膨胀的较厚炭层,这归因于两种阻燃剂的协同效应。复配体系中的MC在燃烧时分解释放出大量NH₃;PTPP受热分解生成磷酸、多聚磷酸,催化PA6分解和成炭。



a-PA6; b-PA6/PTPP(85/15);

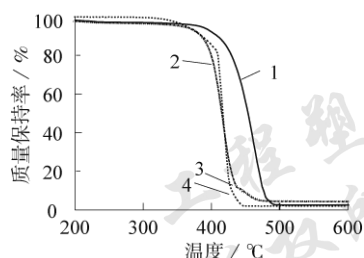
c-PA6/MC(89/11); d-PA6/PTPP/MC(81/8/11)

图5 在400℃下炭化30 min后的炭层表面形态

2.5 阻燃PA6体系的热降解行为

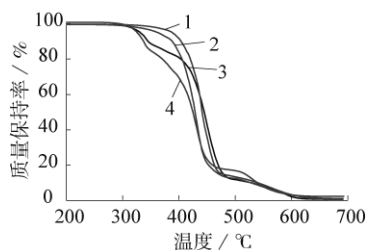
图6、图7分别示出添加不同阻燃剂的共混组

分在空气中的热失重行为。由图 6 可见, PA6/PTPP 体系的热失重行为既不同于 PA6, 也不同于 PTPP, 它在 400℃ 左右的失重率大于 PTPP, 而在 500℃ 后的成炭量既大于 PA6, 也大于 PTPP。所以 PTPP 对 PA6 的催化降解和加快成炭是存在的。PA6/MC 体系的起始分解温度提前, 这主要是由于 MC 在 350℃ 的升华和热分解。比较图 7 中曲线 3、4, MC 催化 PA6 降解的效果不明显, 而 PTPP 在 350~400℃ 使 PA6 降解显著, 源于 PTPP 分解出的磷酸对 PA6 的催化作用。值得关注的是添加 PTPP 和 MC 的材料降解曲线在 500℃ 左右成炭量几乎不变, 而且最终含炭量也最高。这表明 PA6 与 PTPP 和 MC 之间存在着相互作用。热失重分析结果与所观察到的炭层形态和结构一致, 即 MC 阻燃体系燃烧能产生气体, 但炭层较薄; PTPP 和 MC 共同作用既能使炭层膨胀, 也能使炭层厚度增加, 阻燃隔热效果更好。



1—PA6; 2—PA6/PTPP(90/10);
3—PA6/PTPP(80/20); 4—PTPP

图 6 PA6/PTPP 的热降解曲线



1—PA6; 2—PA6/PTPP(85/15);

3—PA6/MC(89/11); 4—PA6/PTPP/MC(81/8/11)

图 7 不同组分的热降解曲线比较

2.6 热降解过程的 FTIR 分析

PTPP 和 MC 协效阻燃的 PA6 体系在 400℃ 燃烧不同时间所得炭层的 FTIR 谱图如图 8 所示。曲线 a 是起始的 FTIR, 其中, 1 640、2 800~2 900、3 320 cm^{-1} 是 PA6 中 C—O、CH₂、NH 官能团的吸收峰; 1 750、780 cm^{-1} 为 MC 中 C=O 和 环的特征吸收峰; 1 550、1 250、694 cm^{-1} 为 PTPP 的 P—O 与 CH 的特征吸收峰。随着热降解的进行, 在 1 750 cm^{-1} 和 780 cm^{-1} 处的吸收峰明显消失, 表明 MC 首先发

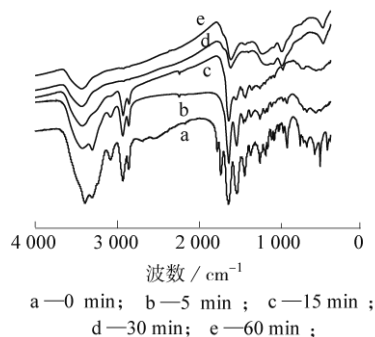


图 8 PA6/PTPP/MC 体系热降解产物的 FTIR 谱图

生了降解; 1 550、1 250、694 cm^{-1} 处吸收峰的减弱表明 PTPP 也发生了快速分解。阻燃剂 PTPP 和 MC 在热分解过程中释放的气体 (NH₃) 和磷酸分别在气相和凝固相中发挥阻燃作用: 一方面 MC 升华和分解要吸收大量热量, 另一方面生成的 NH₃ 是不易燃的气体, 它能稀释氧气浓度; 在凝固相中, PTPP 分解产生的磷酸能加速聚合物的分解和炭化, 同时释放的 NH₃ 也使炭层膨胀, 它是基体与热源之间的有效隔层, 进而减少基体温度升高引起的进一步分解。在 2 800~2 900 cm^{-1} 处吸收峰的强度随燃烧时间的增加而减弱表明 PA6 结构中的 —CH₂— 官能团逐渐分解; 在热降解的初始阶段, 2 244 cm^{-1} 处出现了弱的氨基吸收峰, 这说明了 PA6 的热降解组分中含有氨基官能团^[13]。另外发现在燃烧进行到 15 min 时 990 cm^{-1} 处 P—O—C、P—O—P 的吸收峰较为明显, 990~1 300 cm^{-1} 处的吸收峰 (磷酸、多聚磷酸及其酯的典型吸收峰) 随燃烧时间的增加而明显加强, 因此可以认为含磷氮的某些无机化合物最后存在于炭层中。

2.7 阻燃 PA6 的力学性能

阻燃 PA6 体系的力学性能列于表 3。由表 3 可看出, MC 的加入降低了 PA6 的缺口冲击强度和断裂伸长率; 而 PTPP 的加入使其冲击强度略有提高而拉伸强度降低; 当 PTPP 和 MC 以适当比例与 PA6 共混时, 可以使阻燃 PA6 的缺口冲击强度和拉伸强度达到某种平衡, 这恰好使其易于应用在某些需要阻燃 PA6 的领域。

表 3 阻燃 PA6 的力学性能参数

材 料	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PA6(100)	6.11	64.80	43.3
PA6/PTPP(85/15)	7.75	49.18	38.2
PA6/PTPP/MC(84/5/11)	5.78	48.65	31.4
PA6/PTPP/MC(81/8/11)	5.28	57.88	12.8
PA6/MC(89/11)	4.60	58.76	7.3

3 结论

合成了一种新型磷-氮阻燃剂 PTPP, 单独添加 PTPP 能提高 PA6 的阻燃性能, 当添加 15% 时, LOI 由 21% 提高到 26%, 垂直燃烧性能达 UL94 V-2 级。当添加 8% 的 PTPP、11% 的 MC 到 PA6 中时可以大大提高 PA6 的阻燃性能, LOI 可提高到 29%, 并且垂直燃烧性能可达 UL94 V-0 级。由热失重分析知, PTPP 和 MC 的复配比二者单独应用更能降低 PA6 的分解温度, 加速 PA6 的分解, 同时释放气体使炭层膨胀, 最后形成多孔的较厚炭层, 能隔氧隔热阻止燃烧进行。

参考文献

- 1 Landrock H. Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology. Park Ridge: Noyes publications, 1983.
- 2 Aseeva R M, Jaikov G E. Combustion of Polymer Materials. Munich Vienna: Hanser Publishers, 1985.
- 3 Fire F L. Combustability of Plastics-Flame Retardant and Flame Retarded Plastics. New York: Van Nostrand Reinhold publication, 1991.
- 4 Zanetti M, Camino G, Canavese D, et al. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites. Chem Mater, 2002, 14: 189

- 5 Hu Yuan, Wang Shaofeng, Ling Zhihua, et al. Preparation and combustion properties of flame retardant nylon-6 / montmorillonite nanocomposites. Macromol Mater Eng, 2003(3): 272
- 6 刘渊, 王琪. 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究. 工程塑料应用, 2005, 33(11): 48
- 7 Tang Y, Hu Y, Wang S, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites. Poly Mint, 2003, 52: 1396
- 8 刘继红, 王建华. 三聚氰胺系阻燃剂在尼龙中的应用. 塑料助剂, 2005(6): 33
- 9 李曙红, 王顺利, 何思列. 无卤阻燃剂三聚氰胺多磷酸盐的性能及应用. 巴陵石化科技, 2003, 21(4): 11
- 10 徐旭荣, 陈元喜, 胡耿源, 等. 磷氮螺环化合物的合成与表征. 精细化工, 1994, 14(5): 35
- 11 王锦成. 膨胀型阻燃剂的研制及其在聚氨酯涂料中的应用: [博士学位论文]. 上海: 东华大学, 2003.
- 12 Rivaa A, Camino G, Fomperie X, et al. Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinylacetate composites. Polymer Degradation and Stability, 2003 82: 341
- 13 Levchik S V, Costa L, Levchik G F. Mechanism of action of phosphorus-based flame retardants in nylon 6, part I. Ammonium polyphosphate. Fire and Materials, 1995, 19: 1

SYNTHESIS OF A NOVEL PHOSPHORUS-NITROGEN CONTAINING FLAME RETARDANT AND ITS SYNERGISTIC APPLICATION WITH MELAMINE CYANURATE IN POLYAMIDE 6

Miao Yingbin, Li Guang, Lin Tianfeng, Peng Zhihan, Jin Junhong, Jiang Jianming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

ABSTRACT A novel phosphorus-nitrogen containing flame retardant, N, N'-piperazinetetra(phenol) phosphoramidate (PTPP), was synthesized successfully. PTPP was added to polyamide 6 (PA6) together with melamine cyanurate (MC). It was found that co-addition of PTPP and MC imparted more excellent flame retardancy to PA6 than PTPP or MC alone did. LOI was raised to 29% and V-0 rating was observed from UL94 test when 8% PTPP and 11% MC was incorporated. The thermal decomposition behaviors of different formulations were studied by the thermo-gravimetric analysis and the residues after thermal decomposition of them were investigated by scanning electron microscopy and Fourier transforms infrared spectroscopy. The synergistic flame retardant effect could be exerted in gas phase condensed phase simultaneously by the incorporation of PTPP and MC.

KEYWORDS N, N'-piperazinetetra(phenol) phosphoramidate, flame retardant, synthesis, melamine cyanurate, polyamide, synergistic effect

汽车保险杠 PP 专用料新产品推陈出新

保险杠是最具代表性的汽车零部件。目前国外多采用弹性体改性塑料生产保险杠, 这种保险杠已占汽车保险杠总用量的 70%。国外广泛应用的汽车保险杠聚丙烯 (PP) 专用料是通过在反应釜中进行共聚合, 同时将 PP 与 (乙烯/丙烯) 共聚物等共混生产的, 这种 PP 专用料性能优异。国内采用机械共混改性材料, 其生产方法是采用双螺杆挤出机等将 PP、聚乙烯 (PE)、橡胶、无机填料等共混造粒。

BASF、ICI 等公司联合开发的气相 PP 技术可直接用于生产 (乙烯/丙烯) 共聚物含量为 50% 的共混物, 该材料的冲

击性能优良, 熔体流动性好, 适于薄壁长流道注射成型, 可用于制作汽车保险杠外罩、阻流板和汽车防护器等。Dow 化学公司采用 U-nipom 聚合工艺技术及特种催化剂制备的抗冲共聚 PP, 其橡胶含量达到 40%, 具有良好的刚性与韧性, 耐低温冲击性能也很优异, 在汽车领域得到广泛应用。

近年来, 国内外出现了采用 β 晶型成核剂增韧改性 PP 的新方法, 通过使 PP 冲击性能较差的 α 晶型向耐冲击性极好的 β 晶型发生转变来达到增韧的目的, 在不明显降低其它性能的情况下, 能大大提高 PP 的冲击性能, 这是今后增韧改性的发展方向之一。

(工塑网)