

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.024

一种 DOPO 衍生物合成及其对 PLA 阻燃性能的影响

黄邹松¹, 龙丽娟², 黄伟江¹, 于杰^{1,2}, 李娟², 向宇姝², 秦舒浩², 徐国敏²

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 为了开发阻燃性能优良的聚乳酸 (PLA) 材料, 扩大该生物可降解材料的应用范围, 以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 为原料, 与 1,2-丙二胺反应合成了一种含双 P—N 键的 DOPO 衍生物 6H-二苯并 [c, e][1,2] 氧代磷酸甘油酯-6,6'-(1,2-丙二胺) 双-6,6'-二氧化物 (12AP-DOPO) 阻燃剂, 通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振表征证实合成了目标产物。将 12AP-DOPO 作为阻燃剂对 PLA 进行阻燃改性, 通过垂直燃烧、极限氧指数和锥形量热分析等测试, 研究了 12AP-DOPO 对 PLA 材料阻燃性能的影响。结果表明, 制备的 12AP-DOPO 具有良好的阻燃效果, 当添加量为 5% 时, 可以使 PLA 材料达到 UL-94 V-0 阻燃级别, 极限氧指数为 36.3%, 热释放速率峰值比纯 PLA 降低了 15%, 表现出良好的阻燃效果。

关键词: 聚乳酸; DOPO 衍生物; 阻燃性能; 极限氧指数

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0127-04

Synthesis of a DOPO Derivative and Its Effect on Flame Retardancy of Polylactic Acid

Huang Zousong¹, Long Lijuan², Huang Weijiang¹, Yu Jie^{1,2}, Li Juan², Xiang Yushu², Qin Shuhao², Xu Guomin²

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract : In order to develop polylactic acid (PLA) materials with excellent flame retardancy and expand the application scope of the biodegradable materials, a novel DOPO-phosphate amide derivative 6H-dibenzo[c, e][1,2] glycerol phosphate-6,6'-(1,2-propanediamine) bis-6,6'-dioxide (12AP-DOPO) was prepared from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and 1,2-diaminopropane. FTIR, ¹H NMR and ³¹P NMR were used to characterize the product. The effect of 12AP-DOPO on the flame retardancy of PLA was studied by means of vertical combustion, limit oxygen index and thermal analysis. The results show that the prepared 12AP-DOPO has good flame retardant effect. When the content of 12AP-DOPO is 5%, the material can reach UL-94 V-0 flame retardant rating, the limiting oxygen index is 36.3%, and the peak heat release rate is reduced by 15% compared with that of pure PLA, which indicates that 12AP-DOPO has good flame retardant effect on PLA.

Keywords : polylactic acid ; DOPO derivative ; flame retardancy ; limiting oxygen index

如今, 高分子材料已被广泛应用于各个领域。但大多数高分子材料为石油基聚合物, 易对环境造成污染, 发展可再生、可降解材料成为研究的重要方向^[1-2]。聚乳酸 (PLA) 是由生物发酵生产的乳酸经人工化学合成而得到的热塑性聚合物, 具有良好的生物相容性和生物可降解性, 且原料来源丰富^[3-4]。

此外, PLA 具有良好的力学性能、光学性能、加工性能和生物相容性。但是, PLA 材料存在易燃、熔滴现象等缺点严重限制了其应用发展, 因此进行 PLA 阻燃研究具有重要意义^[5-6]。

目前, PLA 常用的阻燃剂主要为磷系化合物^[6-8]。其中, 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51463006), 贵州省成果推广项目 (黔科合成果 [2018]4210), 贵州省自然科学基金项目 (黔科合基础 [2018]1088), 贵阳市高新区科技项目 (高新区 GXCX2016-010)

通讯作者: 徐国敏, 博士, 研究员, 主要从事聚合物复合改性研究 E-mail: 410034801@qq.com

收稿日期: 2019-02-25

引用格式: 黄邹松, 龙丽娟, 黄伟江, 等. 一种 DOPO 衍生物合成及其对 PLA 阻燃性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(5):127-130, 136.

Huang Zousong, Long Lijuan, Huang Weijiang, et al. Synthesis of a DOPO derivative and its effect on flame retardancy of polylactic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):127-130, 136.

氧化物(DOPO)及其衍生物因具有阻燃效率高、相容性好、环保等优点,使其成为研究重点。2013年S. Caan等^[9-10]报道了含有两个P—N键的DOPO衍生物,N元素的引入使得该结构阻燃效率明显提高。笔者也设计制备了含有双P—N键的DOPO—磷酸酰胺衍生物6H—二苯并[c,e][1,2]氧代磷酸甘油酯—6,6′-(1,2-丙二胺)双—6,6′-二氧化物(12AP—DOPO),并将其作为阻燃剂对PLA进行阻燃改性。

1 实验部分

1.1 原材料

DOPO:分析纯,北京华威锐科化工有限公司;

1,2-丙二胺:分析纯,Aladdin工业公司;

二氯甲烷:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

三乙胺:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

四氯化碳:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

PLA:4032D,美国Network公司。

1.2 仪器及设备

数字鼓风干燥箱:GZX-9240型,上海博讯实业有限公司;

双螺杆挤出机:GTE35型,科倍隆科亚机械制造有限公司;

注塑机:CJ80MZ2 NC II型,震德塑料机械厂;

热重分析仪:Q50型,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 1N10MX型,赛默飞世尔科技公司;

红外粉末压片机:FW-4A型,天津市拓普仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪:SH5300型,广州信禾电子设备有限公司;

氧指数测试仪:JF-3型,南京江宁区分析仪器厂;

锥形量热仪:FTT-007型,英国FTT公司;

核磁共振(NMR)仪:Bruker 400型,瑞士布鲁克公司。

1.3 试样制备

(1) 12AP—DOPO 制备。

将DOPO与1,2-丙二胺以物质的量比2.5:1比例加入到带有机搅拌装置和恒压滴液漏斗、温度计的四口烧瓶中,再加入二氯甲烷作为溶剂,三乙胺作为缚酸剂,搅拌并降温至0℃,完全溶

解后滴加四氯化碳,滴加时反应温度不超过15℃,滴加完成后将温度升至室温反应12h,反应完成后抽滤,用大量水洗涤,得到白色粉末,在真空干燥箱内50℃下干燥8h以除去水分。12AP—DOPO产率85.6%。反应式如图1所示。

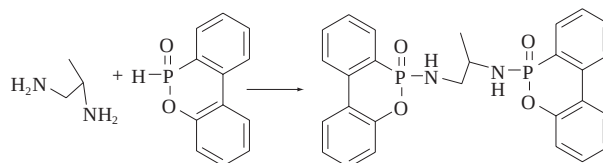


图1 12AP—DOPO合成反应式

(2) 复合材料制备。

采用熔融挤出法将合成的12AP—DOPO与PLA共混制备成不同质量比的PLA复合材料。挤出前先将PLA与阻燃剂在90℃烘箱下烘干4h,采用高速混合机混合均匀。然后采用双螺杆挤出机挤出共混,挤出温度170~200℃,螺杆转速300 r/min。通过注塑机注塑成标准样条,注塑温度180~195℃。

1.4 测试与表征

(1) 12AP—DOPO 结构表征。

FTIR分析:采用溴化钾压片,测试波长范围500~4000 cm⁻¹。

NMR分析:将1mg样品溶于氘代氯仿,采用¹H NMR和³¹P NMR进行测试分析。

(2) 12AP—DOPO 热性能分析。

采用热重分析仪分析,取样品量为5mg左右,分别在氮气和空气氛围(气体流速60 mL/min)进行测试,分别以10℃/min的升温速率从室温(25℃)开始升温至700℃,得到样品的热重(TG)及微分热重(DTG)曲线。

(3) 复合材料阻燃性能测试。

阻燃等级:按照GB/T 2408—2000标准测试,使试样在支架上保持长轴铅直,并用(20±2)mm高的蓝色火焰,作用试样底部10s两次,并分别记录两次火焰作用试样的有焰燃烧时间、无焰燃烧时间、是否燃至夹具、是否有熔融低落以及滴落物是否引燃脱脂棉等信息判断UL-94阻燃等级,试样尺寸(125±5)mm×(13.0±0.3)mm×(3.0±0.2)mm。

极限氧指数(LOI):按照GB/T 2406—2009标准测试,在试样距点燃端50mm处划线,并将试样垂直安装在燃烧筒中,在一定氧浓度混合气体洗涤燃烧筒至少30s后再以约20mm长度的火焰垂直

作用试样表面确保试样在相同条件下点燃。试样尺寸 $(80 \pm 5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.25) \text{ mm}$ 。

燃烧性能:采用锥形量热仪按照 ISO5660-1 标准测试,条件为温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,湿度 $(40 \pm 5)\%$,热流强度 50 kW/m^2 ,试样尺寸 $(100 \pm 5) \text{ mm} \times (100 \pm 5) \text{ mm} \times (6 \pm 0.5) \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 12AP-DOPO 结构分析

(1) 红外光谱分析。

合成的 12AP-DOPO 的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可看出,在 3178 cm^{-1} 附近出现 N—H 键的特征吸收峰,在 2920 cm^{-1} 附近出现 $-\text{CH}_3$ 反对称伸缩吸收峰,在 700 cm^{-1} 出现 P—N—C 的特征吸收峰,说明产物已经成功合成。此外,产物中未出现原料 DOPO 中的 P—H 键在 2400 cm^{-1} 附近的特征吸收峰,这说明产物中不含有原料 DOPO,产物具有较高的纯度。

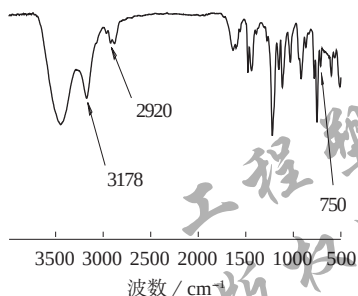


图 2 12AP-DOPO 的红外光谱图

(2) NMR 分析。

图 3、图 4 分别为 12AP-DOPO 的 ^{31}P NMR 及 ^1H NMR 谱图。 ^{31}P NMR 谱图中原料 DOPO 的磷化学位移 ($\delta=15.4$) 并未出现,在 $\delta=13.91 \sim 15.27$ 出现多重峰,可能是由于该产物结构存在异构体。产物的 ^1H NMR 谱图中, $\delta=7.00 \sim 8.00$ 多重峰对应苯环上的 H, $\delta=3.69$ 为 N—H 中的 H, $\delta=2.98 \sim 2.73$ 对应亚甲基上的 H, $\delta=2.68$ 对应次甲基 CH 上的 H, $\delta=1.11$ 对应甲基 CH_3 上的 H。图 4 峰位移与积分同预期产物结构一致,说明该物质为目标产物。

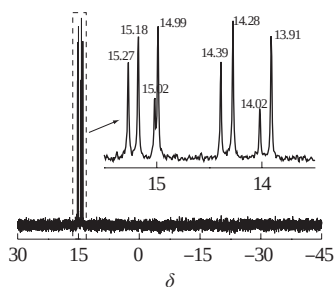


图 3 ^{31}P NMR 分析

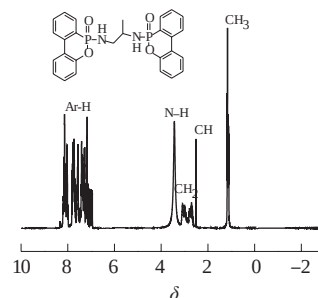
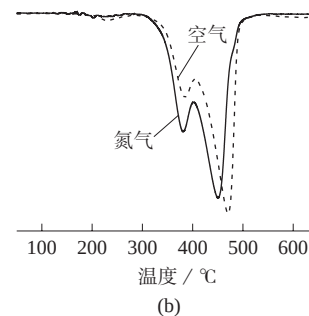
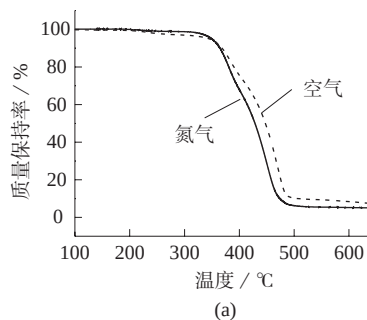


图 4 ^1H NMR 分析

2.2 12AP-DOPO 热性能分析

图 5 是 12AP-DOPO 的 TG 及 DTG 曲线,表 1 为对应失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$,即初始分解温度)、最大热失重速率温度 (T_{max}) 及 600°C 残炭率数据。从图 5 及表 1 可以看出,在氮气气氛其初始分解温度为 355°C ,空气氛围中的初始分解温度低于氮气氛围,这可能是空气中的氧气存在,导致氧化反应加速分解^[11]。在氮气氛围中,第一阶段、第二阶段 T_{max} 分别为 381°C 和 454°C , 600°C 时残炭率为 4.88%。空气氛围中,第一阶段、第二阶段 T_{max} 分别为 382°C 和 472°C , 600°C 时残炭率为 8.69%, T_{max} 及残炭率高于氮气条件下相应值,这可能是由于空气中氧气与 12AP-DOPO 中的 P 元素反应生成了聚磷酸类物质



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 5 12AP-DOPO 的 TG 及 DTG 曲线

表 1 12APDOPO 的 TG 和 DTG 数据

氛围	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	600°C 残炭率/%
氮气	355	381, 454	4.88
空气	344	382, 472	8.69

^[12]。从图中可以看到,12AP-DOPO 发生两个阶段的失重,这可能是 12AP-DOPO 存在异构体所致。

2.3 复合材料阻燃性能分析

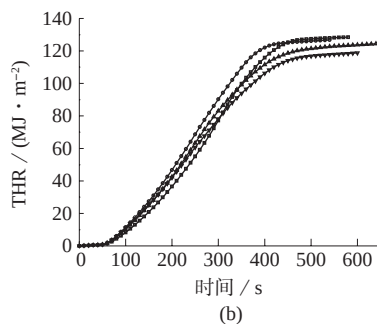
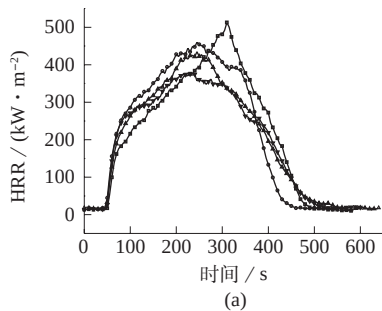
表 2 列出复合材料 UL-94 测试和 LOI 测试结果。从表 2 可以看出,当 12AP-DOPO 添加量仅为 5% 时,PLA 复合材料就能达到 UL-94 V-0 级,且 LOI 达到了 36.2%,较纯 PLA 提升了 16.2%;当添加量增加到 15% 时,LOI 值达到 40.5%。这是因为 12AP-DOPO 的加入使得 PLA 复合材料燃烧产生熔滴,熔滴带走热量使得材料自熄^[13]。

表 2 UL-94 测试和 LOI 测试结果

12AP-DOPO 含量 / %	UL-94 (3.2 mm)			LOI / %
	t_1, t_2 / s	滴落	阻燃等级	
0	BC ¹⁾	是	无阻燃等级	20.0
5	0.2, 0.1	是	V-0	36.2
10	0.1, 0.2	是	V-0	39.3
15	0.1, 0.1	是	V-0	40.5

注: 1) 表示超过测试标准时间。

锥形量热测试的热释放速率 (HRR) 曲线、总热释放量 (THR) 曲线如图 6 所示,相应点燃时间 (TTI),峰值热释放速率 (PHRR),峰值热释放速率时间 (TP), THR, 平均热释放速率 (av-HRR), 平均有效燃烧热 (av-EHC), 总烟释放量 (TSR) 数据见表 3。从图 6 可以看到,添加阻燃剂后,PLA 复合材料较纯 PLA 达到 PHRR 的时间提前,HRR 曲线变得平缓;THR 曲线显示出复合材料的总热释放量较纯 PLA 有少量降低。从表 3 可以看出,纯 PLA 的 PHRR 值



12AP-DOPO 含量: —0; —5%; —10%; —15%

a—HRR 曲线; b—THR 曲线

图 6 PLA/12AP-DOPO 复合材料的 HRR 和 THR 曲线

表 3 PLA/12AP-DOPO 复合材料锥形量热测试数据

项目	12AP-DOPO 含量 / %			
	0	5	10	15
TTI / s	29	33	38	39
PHRR / (kW · m ⁻²)	512	436	425	377
TP / s	310	270	235	225
THR / (MJ · m ⁻²)	128	126	124	118
av-HRR / (kW · m ⁻²)	219	233	193	197
av-EHC / (kW · kg ⁻¹)	16	15	15.4	14
TSR / (m ² · m ⁻²)	36	630	1394	1915

为 512 kW/m²,12AP-DOPO 含量 5% 时,阻燃 PLA 复合材料的 PHRR 值降低为 436 kW/m²,降低了 15%;12AP-DOPO 含量增加到 15% 时,阻燃 PLA 复合材料的 PHRR 值明显降低到 377 kW/m²,降低了 26%。PHRR 的降低可能与阻燃剂本身对复合材料的影响有关。纯 PLA 的 THR 为 128 MJ/m²,相对于纯 PLA,阻燃 PLA 复合材料的 THR 值有所降低,但是 12AP-DOPO 添加量变化对 THR 值影响不大。此外,12AP-DOPO 的加入极大地增加了阻燃 PLA 材料的 TSR,纯 PLA 的 TSR 值仅为 36 m²/m²,当 12AP-DOPO 添加量为 5% 时,TSR 为 630 m²/m²;当添加量为 10% 时,TSR 为 1394 m²/m²;当添加量为 15% 时,TSR 为 1915 m²/m²。av-EHC 是指材料在燃烧过程中存在于气相中有效成分对热释放的贡献。12AP-DOPO 的加入使阻燃 PLA 材料的 av-EHC 降低,这说明气相成分中有效燃烧成分含量降低^[14]。TSR 增加伴随着 av-EHC 降低说明 12AP-DOPO 对 PLA 起到了气相阻燃作用,其气相阻燃机理主要为,一方面,这种含磷阻燃剂燃烧时分解释放含磷自由基捕获火焰燃烧区域中的 H·, O· 或 HO· 等自由基起到抑制火焰的作用^[15];另一方面, N 元素的引入使得阻燃剂分解释放氮气,稀释气相中的氧气浓度,延缓燃烧的进行^[16]。

3 结论

成功合成出一种含有双 P—N 键的 DOPO 衍生物 12AP-DOPO,傅里叶变换红外光谱、核磁共振表征结果证实为目标产物。将其作为 PLA 阻燃剂时,在添加量为 5% 时,PLA 复合材料达到 UL-94 V-0 级,LOI 值为 36.3%,同时 PHRR 降低了 15%,表现出良好的阻燃效果。

参考文献

- [1] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid)[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2001, 9(2):63-84.
- [2] Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly(lactic acid) fiber: An overview[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(4):455-482.

(下转第 136 页)

- [D]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- Xu Jianwen. Preparation and characterization of PBS / bamboo fiber and PBS / bamboo powder composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013.
- [19] 丁芳芳, 张敏, 王景平, 等. 玉米秸秆纤维 / PBS 复合材料的制备及性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10):158-161.
- Ding Fangfang, Zhang Min, Wang Jingping, et al. Preparation and performance of corn straw fiber / PBS composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(10):158-161.
- [20] 付瑶, 李壮, 曹国喜. PBS / 竹粉复合材料的力学性能研究 [J]. 化工新型材料, 2016(4):134-136.
- Fu Yao, Li Zhuang, Cao Guoxi. Research on PBS / bamboo powder composite material[J]. New Chemical Materials, 2016(4):134-136.
- [21] Mwaikambo L Y, Ansell M P. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement[J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999, 272(1):108-116.
- [22] 刘如, 曹金珍, 彭尧. 木粉组分对木塑复合材料性能的影响研究进展 [J]. 化工进展, 2014, 33(8):2 072-2 083.
- Liu Ru, Cao Jinzhen, Peng Yao. Influences of wood components on the property of wood-plastic composites[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2014, 33(8):2 072-2 083.
- [23] Luo Z, Li P, Cai D, et al. Comparison of performances of corn fiber plastic composites made from different parts of corn stalk[J]. Industrial Crops & Products, 2017, 95:521-527.
- [24] 宋丽贤, 张平, 姚妮娜, 等. 木粉粒径和填量对木塑复合材料力学性能影响研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(17):2 451-2 454.
- Song Lixian, Zhang Ping, Yao Nina, et al. Study on effect of particle diameter and filling quantity of wood flour on mechanical properties of wood-plastics composite[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(17):2 451-2 454.
- [25] Li T Q, Wolcott M P. Rheology of wood plastics melt, part 2: Effects of lubricating systems in HDPE / maple composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2006, 46(4):464-473.
- [26] 李东明, 漆宗能. 碳酸钙增强聚丙烯复合材料的断裂韧性 [J]. 高分子材料科学与工程, 1991(2):18-25.
- Li Dongming, Qi Zongneng. The fracture toughness CaCO_3 reinforced polypropylene composite[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 1991(2):18-25.
- (上接第 130 页)
- [3] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. Macromolecular Bioscience, 2004, 4(9):835-864.
- [4] Wang Y, Wang D, Wang X, et al. A novel phosphorus-containing poly(lactic acid) toward its flame retardation[J]. Polymer, 2011, 52(2):233-238.
- [5] Rasal R M, Janorkar A V, Hirt D E. Poly(lactic acid) modifications[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):338-356.
- [6] Chen X, Zhuo J, Jiao C. Thermal degradation characteristics of flame retardant polylactide using TG-IR[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(11):2 143-2 147.
- [7] Lin H J, Liu S R, Han L J, et al. Effect of a phosphorus-containing oligomer on flame-retardant, rheological and mechanical properties of poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(7):1 389-1 396.
- [8] Yuan X Y, Wang D Y, Chen L, et al. Inherent flame retardation of bio-based poly(lactic acid) by incorporating phosphorus linked pendent group into the backbone[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(9):1 669-1 675.
- [9] Gaan S, Neisius M, Mercoli P, et al. Synthèse de nouveaux phosphonamides et utilisation comme ignifuge[P]. WO 2013 / 020696 A2.2013-02-14.
- [10] Buczko A, Stelzig T, Bommer L, et al. Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107:158-165.
- [11] Chang Q, Long L, He W, et al. Thermal degradation behavior of PLA composites containing bis DOPO phosphonates[J]. Thermochimica Acta, 2014, 639:84-90.
- [12] Zhan J, Song L, Nie S, et al. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(3):291-296.
- [13] Jing J, Zhang Y, Fang Z. Diphenolic acid based biphenylate on the properties of polylactic acid: Synthesis, fire behavior and flame retardant mechanism[J]. Polymer, 2017, 108:29-37.
- [14] 张阳, 代培刚, 陈英杰, 等. 基于锥形量热仪试验的典型聚合物材料燃烧性能研究 [J]. 广东化工, 2015, 42(7):53-54.
- zhang Yang, Dai Peigang, Chen Yingjie, et al. Study on combustion performance of typical polymeric materials based on cone calorimeter test[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(7):53-54.
- [15] Zhang F, Gao W, Jia Y, et al. A concise water-solvent synthesis of highly effective, durable, and eco-friendly flame-retardant coating on cotton fabrics[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 199:256-265.
- [16] 司明明, 丁率, 郝建薇, 等. 纳米 Sb_2O_3 与次磷酸铝阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯协同作用研究 [J]. 高分子学报, 2013(12):1 483-1 491.
- Si Mingming, Ding Shuai, Hao Jianwei, et al. Synergistic effect of nano- Sb_2O_3 and aluminium phosphinate on flame retardancy of PET[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(12):1 483-1 491.