

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.023

烷基次膦酸铝阻燃剂的合成及其在 PET 中的应用 *

陈璐¹, 向宇姝², 龙丽娟², 李娟², 何文涛²

(1. 贵州师范大学材料与建筑工程学院, 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: 为了开发阻燃性优良的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 材料, 扩大该工程塑料的应用范围, 合成了一种含 P—C 键的新型烷基次膦酸铝, 采用傅立叶变换红外光谱、³¹P 核磁及元素分析等证实了所合成的产品与目标产物结构特征一致, 并将其作为阻燃剂对 PET 进行阻燃改性, 通过垂直燃烧、极限氧指数和热分析等测试, 研究了烷基次膦酸铝对 PET 材料阻燃性能的影响。结果表明, 自制烷基次膦酸铝具有良好的阻燃效果, 当添加量为 15% 时, 可以使材料达到 UL94 V-0 阻燃级别, 极限氧指数为 32.4%; 与市售次膦酸铝产品的各项性能基本相当, 有望成为一种新型环保阻燃剂应用于 PET 中。

关键词: 烷基次膦酸盐; 阻燃剂; 聚对苯二甲酸乙二酯

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0105-04

Application of Aluminium Dialkyl Phosphinate Flame Retardant in PET and Its Synthesis

Chen Lu¹, Xiang Yushu², Long Lijuan², Li Juan², He Wentao²

(1. College of Material and Civil Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China;

2. National Engineering Research Center of Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: In order to develop flame retardant PET and expand its application range, aluminium dialkyl phosphinate containing P—C linkage was synthesized. The results of element analysis, FT-IR, and ³¹P-NMR indicate that the synthesized product is consistent with that of the target product. The self-made aluminium dialkyl phosphinate salt was used as the flame retardant in PET. The effect of aluminium dialkyl phosphinate system on flame retardancy and mechanical performance of PET was investigated by limited oxygen index (LOI) method, vertical burning test, thermogravimetric analysis and mechanical tests. The results demonstrate that self-made aluminium dialkyl phosphinate shows good flame retardancy. When the addition of aluminum dialkyl phosphinate is 15%, the flame retarded PET reaches UL 94V-0 level and the LOI of composite is 32.4%, and the performance is similar to that of PET retarded by the commercially available aluminium diethylphosphinate. Overall, the organic phosphinate salt described here is an environmentally friendly flame retardant for the potential application in fire resistance of PET.

Keywords: dialkyl phosphinate aluminium salt; flame retardant; PET

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 在较宽的温度范围内具有良好的力学性能, 且耐磨耗小、电性能好、耐溶剂, 在国民生活的各个领域有着广泛的应用。但其与大部分有机聚合物一样有个致命缺陷, 可燃且燃烧时伴有熔滴, 易引起二次火灾, 危害人们的生命安全。因此, 研究开发适用于 PET 的高效阻燃剂已迫在眉睫^[1-3]。

随着国民环保和安全意识的日益增强, 以无卤阻燃剂为主的各类阻燃正逐步替代卤素阻燃剂, 其中磷系化合物以其高阻燃性、低烟、低毒等优点在国内外市场上日益受到重视。然而传统的磷系化合物热稳定性不够理想, 耐化学药品性差, 而且具有塑性, 所以阻燃界逐步倾向于开发具有 P—C 键的更稳定的阻燃剂^[4-7]。笔者采用自由基加成法合成了

一种具有高含磷量的带有 P—C 键的新型烷基次膦酸盐阻燃剂, 并将其与 PET 进行共混, 通过热重、垂直燃烧和氧指数等方法, 对改性 PET 体系的阻燃性能进行了研究, 拟开发出一种添加量少、无卤、低毒、阻燃性能良好的环保型阻燃剂。

1 实验部分

1.1 原材料

次磷酸钠: 分析纯, 重庆茂业化学有限公司;

叔丁醇、六水合氯化铝: 分析纯, 天津科密欧化工有限公司;

* 贵州省教育厅项目 (黔教合 KY 字 [2015]431), 贵州省工业攻关项目 (黔科合 GZ 字 [2014]3017)

联系人: 向宇姝, 硕士, 主要从事高分子材料的制备和应用研究

收稿日期: 2016-08-26

乙酸:分析纯,重庆江川化工有限公司;

过氧化二叔丁基:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

氢氧化钠:分析纯,重庆川东化工有限公司;

PET:PT7450,美国杜邦公司。

1.2 主要设备和仪器

注塑机:CJ80m3V型,震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C型,上海华龙测试仪器公司;

液晶式摆锤冲击试验机:ZBC-4B型,深圳市新三思计量技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:美国 Nicolet 公司;

热重(TG)分析仪:Q10型,美国TA公司;

元素分析:Vario Micro型,德国Elementar公司;

^{31}P 核磁共振仪:EXC-55型,日本Jeol公司;

氧指数仪:JF-3型,南京江宁区分析仪器厂;

垂直燃烧测试仪:SH5300型,广州信禾电子设备有限公司。

1.3 制备方法

以次磷酸钠和叔丁醇为原料,在溶剂和催化剂引发剂的作用下,经过一釜反应获得烷基次磷酸粗品,经过滤、碱洗之后得到纯二烷基次磷酸,再用氢氧化钠调pH值,加入三氯化铝水溶液得到纯的二烷基次磷酸铝盐。

将自制阻燃剂与PET在100℃真空干燥5h,按表1比例用双螺杆挤出机共混,切粒;将共混物料在100℃真空干燥24h,在注塑机上注塑出标准试样,加热温度为255℃。

表1 烷基次磷酸盐阻燃PET的质量配方 %

试样编号	PET	烷基次磷酸铝
1 [#]	100	0
2 [#]	90	10
3 [#]	87.5	12.5
4 [#]	85	15

1.4 性能测试

红外分析采用KBr压片,波长范围取500~4000 cm^{-1} ,用OMNIC软件分析特征频率;

垂直燃烧性能按照GB/T 2408-2000测试,试样尺寸为 $(125 \pm 5) \text{ mm} \times (13 \pm 0.5) \text{ mm} \times (3.2 \pm 0.25) \text{ mm}$;

氧指数按照GB/T 2406-1993测试,试样尺寸为 $(80 \pm 5) \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.25) \text{ mm}$;

TG分析采用氮气保护,试样质量约5 mg,10

℃/min的速度升温到800℃,记下曲线;

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843-2008测试;拉伸强度按GB/T 1040.1-2006测试;弯曲性能按GB/T 9341-2000测试。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

(1) 红外光谱分析。

产物的FTIR测试谱图如图1所示。从图1可以看出,谱图中3433 cm^{-1} 处的特征峰与—OH的伸缩振动频率相符合,2955 cm^{-1} 处的特征峰属于—CH₂—的伸缩振动,1153 cm^{-1} 处为P=O的伸缩振动,1081 cm^{-1} 处为P—O的特征峰,1250.3 cm^{-1} 处为P—C的伸缩振动,以上特征峰与烷基次磷酸铝的结构相吻合,说明该化合物为目标产物。

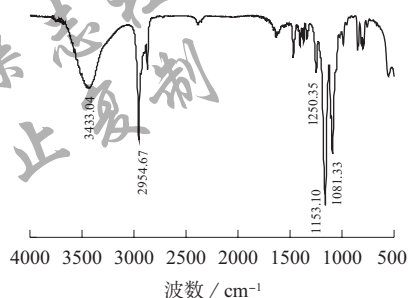


图1 自制烷基次磷酸的红外光谱分析

(2) ^{31}P 核磁分析。

产物的 ^{31}P 核磁分析如图2所示。 ^{31}P 核磁结果表明有且只有一个P峰,即二烷基次磷酸的化学位移为51.26,说明产物是单一纯净且符合目标产物的化学位移。

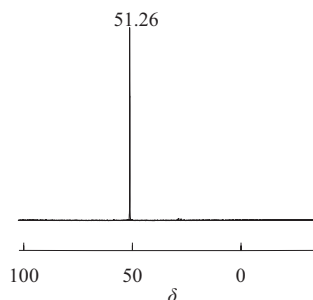


图2 自制烷基次磷酸的 ^{31}P 核磁谱图

(3) 元素分析。

对所合成的烷基次磷酸铝盐做元素分析,得出Al和P元素的含量,并与目标产物进行对比,结果如表2所示。

由表2可知,自制烷基次磷酸铝盐的Al和P

表 2 二烷基次膦酸铝盐元素分析结果 %

项目	Al	P
实测值	4.67	15.88
理论值	4.84	16.67
误差	3.51	4.74

元素含量与目标产物理论值的误差在允许误差之内 ($\leq 5\%$),说明该化合物不含杂质,产品较纯,可确定为目标产物。

(4)TG 分析。

图 3 为产物的 TG 曲线,相应数据见表 3。由图 3 及表 3 可知,产物的起始分解温度 (5%) 为 322.86°C ,最大分解温度为 389.57°C ,且在整个过程中只有一个降解平台,分解量为 98.70%,说明产物为 100% 的有机物,符合设计结构的 TG 曲线。

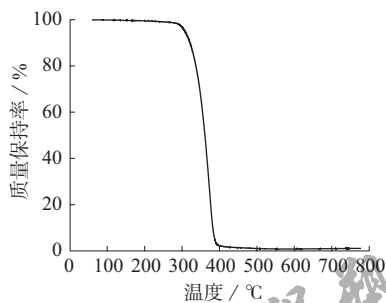


图 3 自制烷基次膦酸铝的 TG 曲线

表 3 自制烷基次膦酸铝的热分解温度分析

项目	数值
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	322.86
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	339.71
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	389.57
$T_{\text{in}}/^{\circ}\text{C}$	339.44
$R_{\text{max}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	1.451
残炭率/%	1.29

注: 1) $T_{5\%}$ 为 5% 分解温度 (起始分解温度); $T_{10\%}$ 为 10% 分解温度; T_{max} 为最大分解温度; T_{in} 为外延起始温度; R_{max} 为最大分解速率。

2.2 阻燃性能

在室温条件下,将恒温 48 h 后的 4 组样条取出进行 UL-94 和 LOI 测试,结果见表 4。

表 4 阻燃 PET 复合材料阻燃性能的测试结果

试样编号	UL-94 (3.2 mm)	LOI/%	燃烧滴落
1 [#]	V-2	21.2	是
2 [#]	V-2	24.2	是
3 [#]	V-1	28.6	否
4 [#]	V-0	32.4	否

由表 4 可以看出,纯 PET 是一种可燃性的分子材料, LOI 只有 21.2%,燃烧时伴有大量熔滴,且熔滴会引燃造成二次伤害,危害性极大^[8]。而添加烷基次膦酸盐阻燃剂所得的材料的阻燃性能和 LOI 值均随着阻燃剂含量的增加而提高。当烷基次膦

酸盐添加含量为 15% 时,达到 UL94 V-0 级别,且在整个垂直试验过程中均无熔融滴落物, LOI 从 21.2% 逐渐提高到 32.4%,提高比例为 52.83%,阻燃效果较好。

2.3 热性能

图 4 给出了 PET 及阻燃 PET 复合在氮气气氛下的 TG 曲线,表 5 为对应的热失重数据。由图 4 和表 5 可以看出,烷基次膦酸盐阻燃剂的加入使 PET 的起始分解温度向左偏移,最大热失重速率也减小,且随着含量的增加递减,这可能是因为阻燃剂的初始分解温度低于纯 PET 的初始分解温度,阻燃剂优于基材提前分解造成的。此外,随着阻燃剂含量的增加 800 $^{\circ}\text{C}$ 下的残留质量依次提高,当阻燃剂添加量达到 15% 时,阻燃 PET 材料的残炭 (19.89%) 比纯 PET 的 (11.43%) 高出近 10% 之多。这说明阻燃剂的加入可在高温下促进聚酯更多的成炭、隔热、隔氧,阻止材料的进一步氧化分解,从而提高阻燃性^[9-11]。

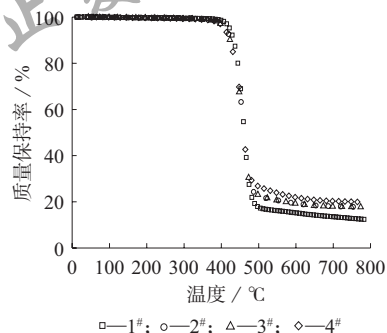


图 4 PET 及阻燃 PET 复合材料的 TG 曲线

表 5 阻燃 PA6 的 TGA 数据

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	$R_{\text{max}}/(\% \cdot \text{min}^{-1})$	残炭率/%
1 [#]	422.41	461.85	20.97	11.43
2 [#]	412.31	460.23	18.34	17.73
3 [#]	409.91	459.41	17.45	17.80
4 [#]	409.20	457.78	17.12	19.89

2.4 力学性能

烷基次膦酸盐阻燃剂用量对 PET 力学性能的影响见表 6。由表 6 可以看出,随烷基次膦酸盐用量的增加,阻燃 PET 复合材料的力学性能大幅下降,拉伸强度下降 65% 左右,冲击强度降低到 1.77 kJ/m^2 ,这可能是由于阻燃剂与 PET 基材的相容性差,且阻燃剂密度较轻,大体积的填充使得基材的连续性遭到破坏易断裂,加工时阻燃剂又产生游离酸性物质导致材料降解,从而损害了复合材料的力学性能^[12-15]。

表6 不同配方阻燃PET的力学性能

试样编号	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
1 [#]	53.78	66.98	4.46
2 [#]	22.40	45.37	3.75
3 [#]	18.65	43.93	2.56
4 [#]	18.33	42.88	1.77

2.5 与国外同类产品比较

笔者将国外市售产品次磷酸铝与自制烷基次磷酸铝分别添加到PET中进行阻燃改性(添加量均为15%),并测试各自的阻燃和力学性能,对比结果如表7。从表7可以看出,自制阻燃剂的阻燃性能与国外产品相当,力学性能虽然比市售产品略低一点,但从成本来比较,自制阻燃剂具有一定的价格优势。

表7 阻燃改性PET性能的对比

样品	UL-94 (3.2 mm)	LOI/%	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
市售产品	V-0	34.8	19.90	69.03	1.79
自制阻燃剂	V-0	32.4	18.33	42.88	1.77

3 结论

合成了一种含P—C键的新型烷基次磷酸铝,通过元素分析、FTIR分析及³¹P核磁等对其进行结构分析,结果表明所合成的产品与目标产物结构特征一致。在PET中加入质量分数15%的有机次磷酸盐时,可使材料的LOI由21.2%提高到32.4%,垂直燃烧测试达到UL-94 V-0级, TG分析也表明自制有机次磷酸盐阻燃剂会降低材料的初始分解温度和最大热分解温度,使分解过程缓慢,同时形成炭层覆盖在燃烧物质表面,起到隔热和隔氧的作用,能显著地提高材料的阻燃性,且新开发的阻燃PET与市售产品各项性能基本相当,且有一定的成本优势。说明二烷基次磷酸铝能做为一种热稳定性良好的阻燃剂应用到PET中。

参考文献

- [1] 杨慧,丁鹏,施利毅,等. PET工程塑料用无卤阻燃剂研究进展[J]. 上海塑料,2008(1):1-4.
Yang Hui, Ding Peng, Shi Liyi, et al. Progress of research of halogen-free flame retardant for PET engineering plastics[J]. Shanghai Plastics,2008(1):1-4.
- [2] 刘学习,雷长明,程振民,等. 阻燃增强PET工程塑料的研制[J]. 工程塑料应用,2007,35(4):4-6.
Liu Xuexi, Lei Changming, Cheng Zhenmin, et al. Development of flame retardant PET engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application,2007,35(4):4-6.
- [3] 李人杰,吕春祥. 环境友好PET阻燃技术的研究进展[J]. 材料导报,2014,28(1):115-118.
Li Renjie, Lyu Chunxiang. Development progress of environmental-friendly flame retardant agent of PET[J]. Mater Rev:Rev,2014,28(1):115-118.
- [4] 黄璐,王朝生,王春雨,等. 含磷硅阻燃PET的制备及其结构与性能研究[J]. 合成纤维工业,2016,39(2):39-43.
Huang Lu, Wang Chaosheng, Wang Chunyu, et al. Preparation and structural properties of flame retardant PET containing phosphorus and silicon[J]. China Synthetic Fiber Industry,2016,39(2):39-43.
- [5] 徐建中,刘欣,屈红强,等. 次磷酸盐阻燃剂的合成及其在PBT中的应用[J]. 塑料科技,2013,41(11):90-95.
Xu Jianzhong, Liu Xin, Qu Hongqiang, et al. Application of hypophosphite flame retardant in PBT and its synthesis[J]. Plastics Science and Technology,2013,41(11):90-95.
- [6] 徐应林. 磷基阻燃剂对PBT阻燃性能的影响[J]. 塑料,2013,42(5):55-58.
Xu Yinglin. Effect of phosphorus based flame retardants on flame retardancy of butylene terephthalate[J]. Plastics,2013,42(5):55-58.
- [7] Yao Q., Levchik S V. Process for the alkylation of phosphorus-containing compounds:US,8097747[P].2012-01-17.
- [8] 张宜鹏,赵春梅,毕立,等. 无卤阻燃玻纤增强聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的研制[J]. 化工新型材料,2009,37(7):118-120.
Zhang Yipeng, Zhao Chunmei, Bi Li, et al. Study on halogen-free flame-retardant glass fiber reinforced polyethylene terephthalate(PET)[J]. New Chemical Materials,2009,37(7):118-120.
- [9] 黄意龙,龚静华,杨曙光,等. 磷系阻燃共聚酯的结构与性能[J]. 功能高分子学报,2012,25(4):410-416.
Huang Yilong, Gong Jinghua, Yang Shuguang, et al. Structure and properties of phosphorus flame retardant copolyester[J]. Journal of Functional Polymers,2012,25(4):410-416.
- [10] 王秀华,马艳丽,姚玉元,等. 磷系阻燃改性共聚酯的热性能研究[J]. 聚酯工业,2011,24(1):15-18.
Wang Xiuhua, Ma Yanli, Yao Yuyuan, et al. Study of thermal property of phosphorus flame-retardant copolyester[J]. Polyester Industry,2011,24(1):15-18.
- [11] 马萌,朱志国,魏丽菲,等. 磷系阻燃剂/硼酸锌复合阻燃PET的制备及性能研究[J]. 合成纤维工业,2016,39(3):21-25.
Ma Meng, Zhu Zhiguo, Wei Lifei, et al. Preparation and properties of phosphorus flame retardant / zinc borate composite flame-retardant PET[J]. China Synthetic Fiber Industry,2016,39(3):21-25.
- [12] Deng Y, Wang Y Z, Ban D M. Burning behavior and pyrolysis products of flame-retardant PET containing sulfur-containing aryl polyphosphonate[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,2006,76:198-202.

(下转第126页)

- Guo Zixian, et al. Research progress of ultra high molecular weight polyethylene film[C]//Proceedings of the fourth China film science and technology report. Beijing:[s.n.], 2010:818-820.
- [9] 佚名. 上海化工, 2002(2):31.
Anon. Shanghai Chemical Industry, 2002(2):31.
- [10] 王新鹏, 等. 中国, 201010255533.6[P]. 2010-08-17.
Wang Xingpeng, et al. China, 201010255533.6[P]. 2010-08-17.
- [11] 王新鹏, 等. 中国, 201010255598.0[P]. 2010-08-17.
Wang Xingpeng, et al. China, 201010255598.0[P]. 2010-08-17.
- [12] 于俊荣, 等. 中国, 201410649146.9[P]. 2014-11-14.
Yu Junrong, et al. China, 201410649146.9[P]. 2014-11-14.
- [13] 冯润财, 等. 塑料工业, 2013, 41(4):102-108.
Feng Runcai, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(4):102-108.
- [14] 赵忠华, 等. 塑料, 2001, 30(4):55-58.
Zhao Zhonghua, et al. Plastics, 2001, 30(4):55-58.
- [15] 赵文杰, 等. 中国, 201510150897.0[P]. 2014-04-01.
Zhao Wenjie, et al. China, 201510150897.0[P]. 2014-04-01.
- [16] 方晓峰, 等. 塑料科技, 2012, 40(3):110-113.
Fang Xiaofeng, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(3):110-113.
- [17] 余黎明. 化学工业, 2012, 30(9):1-5.
Yu Liming. Chemical Industry, 2012, 30(9):1-5.
- [18] 洪力东, 等. 中国, 201110343743.5[P]. 2011-11-02.
Hong Lidong, et al. China, 201110343743.5[P]. 2011-11-02.
- [19] 赵文杰. 中国, 201220075708.X[P]. 2012-03-02.
Zhao Wenjie. China, 201220075708.X[P]. 2012-03-02.
- [20] 赵文杰. 中国, 201220075710.7[P]. 2012-03-02.
Zhao Wenjie. China, 201220075710.7[P]. 2012-03-02.
- [21] 韦静, 等. 中国, 201510310495.2[P]. 2015-06-09.
Wei Jing, et al. China, 201510310495.2[P]. 2015-06-09.
- [22] 佚名. 中国塑料, 2009, 23(7):101-104.
Anon. China Plastics, 2009, 23(7):101-104.
- [23] 陈晔, 等. 材料科学进展, 1989, 6(3):563-566.
Chen Ye, et al. Chinese Journal of Materials Research, 1989, 6(3):563-566.
- [24] 刘阜东. 中国, 201010506628.0[P]. 2010-10-14.
Liu Fudong. China, 201010506628.0[P]. 2010-10-14.
- [25] 王庆昭. 中国, 201310652853.9[P]. 2013-12-05.
Wang Qingzhao. China, 201310652853.9[P]. 2013-12-05.
- [26] Hiroki U, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119:15 909-15 918.
- [27] Satomi K, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119:5 062-5 070.
- [28] 徐又一, 等. 高分子膜材料[D]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Xu Youyi, et al. Polymer film Materials[D]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [29] Ding Huaiyu, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105:3 355-3 362.
- [30] 顾旭, 等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(12):138-146.
Gu Xu, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(12):138-146.
- [31] 张春芳, 等. 功能材料, 2007, 38:2 731-2 734.
Zhang Chunfang, et al. Journal of Functional Materials, 2007, 38:2 731-2 734.
- [32] 黄安平, 等. 高分子通报, 2012(4):127-132.
Huang Anping, et al. Polymer Bulletin, 2012(4):127-132.
- [33] 张洪锋, 等. 中国造纸, 2015, 34(2):55-60.
Zhang Hongfeng, et al. China Pulp & Paper, 2015, 34(2):55-60.
- [34] 姜雪枫. 山东工业技术, 2015(8):57.
Jiang Xuefeng. Shandong Industrial Technology, 2015(8):57.

(上接第 108 页)

- [13] 陈佳, 刘学清, 邹立勇, 等. 次磷酸铝阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2015, 43(5):420-426.
Chen Jia, Liu Xueqing, Zou Liyong, et al. Synthesis of aluminum hypophosphite flame retardant and its application in PBT[J]. J. Jianghan Univ. Nat Sci Ed, 2015, 43(5):420-426.
- [14] Kiliaris P, Papaspyrides C, Xalter R, et al. Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97:1 215-1 222.
- [15] 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 aluminum phosphinate on flame retardancy of PET[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(12):1 483-1 491.

欢迎投稿、欢迎订阅、欢迎刊登广告