

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.023

反应型阻燃剂 DPTPO 的合成与表征^{*}

成沂南¹, 田留华², 张绪杰¹, 吕文晏¹, 崔益华¹

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南通江山农药化工股份有限公司, 江苏南通 226017)

摘要: 合成了一种新型可应用于尼龙(PA)66的反应型阻燃剂 2-(二甲基磷酸酯)-4,6-(对氨基苯甲酸)-均三嗪(DPTPO)。DPTPO 含有两个端羧基, 可以参与 PA66 盐聚合, 从而改善其阻燃性能。通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)和热重(TG)分析对 DPTPO 进行了结构分析与热稳定性分析。FTIR 与 ¹H NMR 测试结果显示 DPTPO 结构中含有 P—C, C—N—H 键的组合, 说明反应成功合成了阻燃剂 DPTPO。TG 测试结果表明, DPTPO 初始分解温度约为 230℃, 700℃时的质量保持率为 22%, 说明其具有良好的热稳定性以及成炭能力。

关键词: 2-(二甲基磷酸酯)-4,6-(对氨基苯甲酸)-均三嗪; 反应型阻燃剂; 热稳定性; 合成; 表征

中图分类号: O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-00951-04

Synthesis and Characterization of a Reactive Flame Retardant DPTPO

Cheng Yinan¹, Tian Liuhua², Zhang Xujie¹, Lyu Wenyan¹, Cui Yihua¹

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Nantong Jiangshan Agrochemical & Chemicals Co. Ltd., Nantong 226017, China)

Abstract: A novel reactive flame retardant, 2-dimethyl phosphonate-4,6-aminobenzoic acid-sym-triazine (DPTPO), is synthesized and characterized. DPTPO containing two terminal carboxyl groups could react polymerization with the nylon 66 salt. Thus the flame retardant property of nylon-66 improves. Structure and thermal stability of DPTPO were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) and thermogravimetric analysis (TGA) respectively. FTIR and ¹H NMR show that the structure contains P—C, C—N—H groups, which indicates DPTPO is synthesized successfully. The TGA results show that DPTPO's initial decomposition temperature is about 230℃, and its char residual rate is 22% at 700℃. It means DPTPO has remarkable thermal and good char-forming ability.

Keywords: 2-dimethyl phosphonate-4,6-aminobenzoic acid-sym-triazine; reactive flame retardant; thermal stability synthesis; characterization

尼龙(PA)由美国的杜邦公司推出后,现已发展成为世界上应用最为广泛、品种最多的一种工程塑料。作为尼龙系列中产量最大、用途最广的 PA66,它具有强度高、易加工、刚性大等优点^[1]。PA66 优良的力学性能使其在汽车、机械、电子、化工、建筑等诸多领域有着广泛的应用^[2]。但 PA66 的极限氧指数(LOI)为 24%, UL94 阻燃性能为 V-2 级别,限制了其在电子电器、建筑和交通等领域的应用。因此提高其阻燃性能,对于 PA66 的应用具有重要的实际意义^[3]。

磷系、氮系和膨胀型^[4]等添加型阻燃剂是目前工业上改善 PA66 阻燃性能的主要方式。采用机械共混的方法,将阻燃剂与 PA66 混合,后经熔融挤出获得具有阻燃性能的产品。但是该类存在阻燃剂添加量大、阻燃剂与 PA66 相容性差等缺陷,导致产品的力学性能降低^[5]。反应型阻燃剂可以较

好地解决这一问题,该类阻燃剂以共价键的形式与 PA66 结合,能够更加稳定地存在于 PA66 中。因此在实现持久阻燃的同时,也解决了阻燃剂与 PA66 的相容性问题,很好地保持了 PA66 原有的力学性能^[6-8]。目前,针对 PA66 的反应型阻燃剂还比较少,因此,开发适用于 PA66 的反应型阻燃剂具有重要的意义。

三嗪环衍生物是氮系阻燃剂中的一种新型成炭剂,具有十分显著的协同作用^[9-10]。笔者以三聚氰胺、亚磷酸三甲酯和对氨基苯甲酸为原料,合成了一种可用于 PA66 的反应型阻燃剂 2-二甲基磷酸酯-4,6-对氨基苯甲酸-均三嗪。其分子结构如图 1

^{*} 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PADA)

联系人: 崔益华,教授,博士,主要从事聚合物基复合材料的研究

收稿日期: 2016-02-12

所示,其中含有 P, N 等有效阻燃元素,苯环和三嗪环的存在有利于提高质量保持率^[11],存在的两个端羧基能够与具有端胺基的化合物发生聚合反应。因而可以与 PA66 盐发生聚合反应,将有效阻燃成分接枝到 PA66 主链上,以较少量的阻燃剂用量达到理想的阻燃效果^[12],并且改善了树脂与阻燃剂的相容性问题。

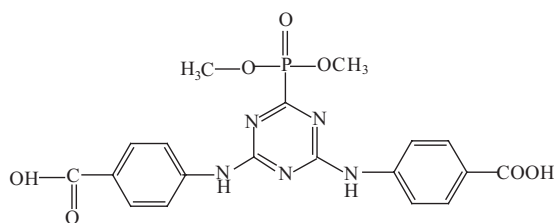


图1 DPTPO 的分子结构式

1 实验部分

1.1 主要原材料

对氨基苯甲酸 (PABA): 上海实验试剂有限公司;

亚磷酸三甲酯 (TMP): 南京化学试剂有限公司;

三聚氯氰 (TCT): 南京化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: FTIR-8400S 型, 日本 SHIMADZU 公司;

核磁共振 (NMR) 仪: EMX-10/12 型, 德国 Bruker 公司;

热重 (TG) 分析仪: Pyris 1 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 DPTPO 的合成

DPTPO 的合成线路图如图 2 所示。

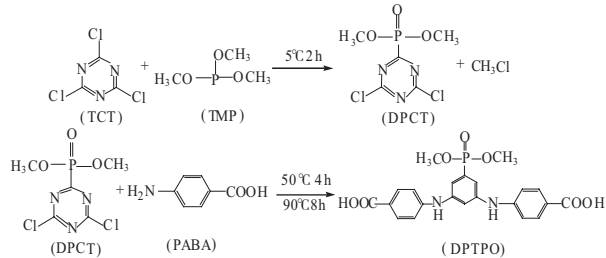


图2 DPTPO 的合成线路图

DPTPO 的合成过程分为两步。首先, 根据 Michaelis-Arbuzov 反应^[13-14], 以 TCT 和 TMP 为原料合成中间体 2-二甲基磷酸酯-4,6-氯-均三嗪 (DPCT)。先在三口烧瓶 (500 mL) 中将 18.45 g 的三聚氯氰溶于 200 mL 丙酮, 将三口烧瓶置于 5°C 的冷水浴环境, 装上温度计、机械搅拌装置后开始搅

拌。再将 14.88 g 的亚磷酸三甲酯溶于 50 mL 丙酮并装在干燥的恒压滴液漏斗 (100 mL) 中, 使其逐滴滴加到三口烧瓶中, 时间控制在 30 min 左右。滴加完毕后, 在 5°C 恒温反应 2 h。第 1 步反应结束后, 利用旋转蒸发仪将所得混合物中丙酮及亚磷酸三甲酯通过减压蒸馏的方式去除, 获得中间体 2-二甲基磷酸酯-4,6-氯-均三嗪。

将中间体 DPCT 与 PABA 进行反应制备阻燃剂 2-二甲基磷酸酯-4,6-对氨基苯甲酸-均三嗪 (DPTPO)。将 27.4 g 的 PABA 溶于甲苯加入到三口烧瓶 (500 mL) 中, 装好温度计、磁力搅拌子后, 将其置于恒温磁力搅拌器中升温至 50°C。再将 25.8 g 中间体 DPCT 溶于 100 mL 甲苯中加入到三口烧瓶中进行反应, 反应 4 h。然后升温至 90°C, 反应时间为 8 h。直到检测不到氯化氢气体排出, 反应结束。通过减压蒸馏分离得到固体后用乙醇洗涤, 在 100°C 条件下干燥 12 h 得到目标产物 DPTPO。

1.4 结构表征及性能测试

FTIR 分析: 采用 KBr 压片法, 光谱范围为 500-4000 cm^{-1} 。

核磁共振 (NMR) 分析: 400 MHz 核磁共振波谱仪。

热重 (TG) 分析: 升温范围为 20~700°C, 升温速率为 10°C/min, 氮气气氛, 气体流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 DPTPO 的表征

图 3 为 TCT, PABA 和 DPTPO 的 FTIR 谱图。

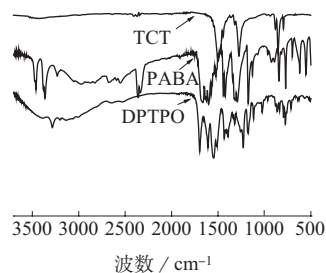


图3 TCT, PABA 和 DPTPO 的 FTIR 谱图

由图 3 可知, —NH_2 的特征峰是 3310 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} , 而 —NH— 的特征峰是 3280 cm^{-1} , 1697 cm^{-1} 为 C=O 键, 3430 cm^{-1} 为 C—N 键, 1227, 1024, 774 cm^{-1} 分别对应 P=O , P—O—C , P—C 。通过对比三者的特征峰可以发现, 存在于 PABA 中的 —NH_2 特征峰消失, 而在 DPTPO 中出现 —NH— 特征峰、 C=O 特征峰和 C—N 特征峰, 这一

结果表明, PABA 已经在反应中接入到 TCT 结构里。DPTPO 中出现的 $\text{P}=\text{O}$ 特征峰、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 特征峰和 $\text{P}-\text{C}$ 特征峰表明, TMP 已经与 TCT 成功地发生了双分子亲核取代反应。

图 4 为 DPTPO 的 ^1H NMR 谱图。化学位移为 11.4 对应于羧基质子 (如图 4 中 a), 化学位移为 7.7 ~ 8.0 对应于对位取代的苯基质子 (如图 4 中 b, c), 化学位移为 3.8 对应于甲基质子 (如图 4 中 d), 裂峰信号的出现是因为低温条件下有双键存在于胺基的邻位, 此时则会出现共振异构裂峰信号。结合上述分析以及 FTIR 分析结果可以确定 DPTPO 已经成功合成。

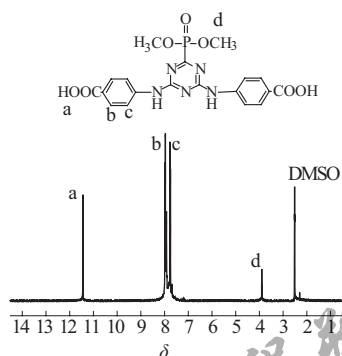


图 4 DPTPO 的 ^1H NMR 谱图

2.2 热性能分析

图 5 为 DPTPO 的 TG 谱图。由图 5 可知, 从室温开始升温至 100°C 时大约有 5% 的质量损失, 分析可能是由于阻燃剂烘干不完全, 由其中存在水分引起^[15]。继续升温直至 230°C , 质量几乎不变, 这说明 DPTPO 在 230°C 以下具有稳定的耐热性能。温度超过 230°C 时, DPTPO 开始分解, 当温度达到 370°C 时, 其分解速率达到最大值。DPTPO 的分解过程主要可以分为 3 个阶段。第 1 阶段主要是含氮组分的加热分解, 这是由于 DPTPO 中 $\text{P}-\text{C}$ 键的稳定性较低造成的。

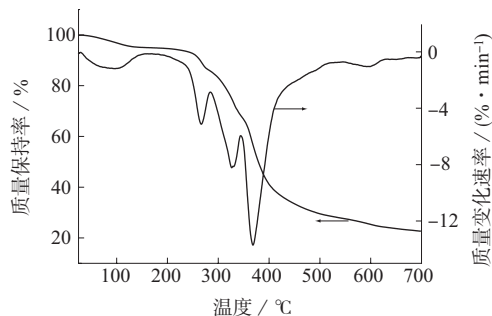


图 5 DPTPO 的 TG 谱图

第 2 阶段是 $\text{P}=\text{O}$ 基团转变成磷酸、聚磷酸以

及偏磷酸的反应^[16]。最后一阶段是具有强热稳定性的三嗪环的断裂。此外, DPTPO 在 700°C 时质量保持率为 22%。PA66 的聚合温度约为 210°C , 这一温度低于 DPTPO 的初始分解温度。因此, DPTPO 满足 PA66 聚合条件, 可以参与 PA66 聚合反应, 将有效阻燃成分接枝到主链上。

3 结论

以三聚氯氰、亚磷酸三甲酯和对氨基苯甲酸为原料, 合成了一种适于 PA66 的反应型阻燃剂——2-二甲基磷酸酯-4,6-对氨基苯甲酸-均三嗪。热性能分析结果表明, 其初始分解温度为 230°C , 且在 700°C 时其质量保持率为 22%, 说明产品 DPTPO 具有优良的热稳定性和较好的质量保持率。另外, 其结构上的端羧基可以与 PA66 发生聚合反应, 将有效地阻燃成分接枝到主链上, 从而提高 PA66 的阻燃性能。

参考文献

- [1] 董国君, 陈天舒. 尼龙 66 耐光、耐热性能研究 [J]. 化学工程师, 2004, 18(9): 61-62.
Dong Guojun, Chen Tianshu. Study on light resistant and heat resistant nylon 66 [J]. Chemical Engineer, 2004, 18(9): 61-62.
- [2] Chiuchun L, Chyiwen J, Yuhshyang C, et al. Preparation and properties of multifunctional nylon 6 composite material [J]. Journal of Composite Materials, 2011, 45(26): 2707-2715.
- [3] 李辉, 王旭华, 杨春兵, 等. 阻燃尼龙 66 的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2011, 38(4): 97-99.
Li Hui, Wang Xuhua, Yang Chunbing, et al. Research progress of flame retarded nylon 66 [J]. Engineering Plastics Application, 2011, 38(4): 97-99.
- [4] 刘群, 丁斌, 郝凤岭, 等. 锦纶的磷氮系膨胀型阻燃整理 [J]. 印染, 2015(6): 39-41.
Liu Qun, Ding Bin, Hao Fengling, et al. Application of intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen to nylon [J]. Dyeing and Finishing, 2015(6): 39-41.
- [5] Kanno T, Yanase H, Sugata Y, et al. Flame resistant nylon-6, 6 composites with improved mechanical strength by the combination of additive and reactive-type flame retardants [J]. Polymer Journal, 2007, 39(4): 347-358.
- [6] 李清英, 夏正斌, 范方强, 等. 反应型含磷阻燃剂的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2012(8): 1751-1755.
Li Qingying, Xia Zhengbin, Fan Fangqiang, et al. Research progress of application of reactive phosphorus containing flame retardant [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012(8): 1751-1755.
- [7] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: Recent developments and opportunities [J]. Journal of Materials Chemistry,

2007,17(22):2 283-2 300.

- [8] 王正宏,张敏,黄宁选,等.尼龙66改性研究进展[J].工程塑料应用,2014,42(1):121-125.

Wang Zhenghong, Zhang Min, Huang Ningxuan, et al. The research progress of modified nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2014,42(1):121-125.

- [9] Yang Kun, Xu Miaojun, Li Bin. Synthesis of *N*-ethyl triazine-piperazine copolymer and flame retardancy and water resistance of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013,98(7):1 397-1 406.

- [10] 刘刚,刘述梅,生启,等.含磷三嗪环聚合物的合成与表征[J].石油化工,2007(2):173-177.

Liu Gang, Liu Shumei, Sheng Qi, et al. Synthesis and characterization of phosphorus containing three triazine ring polymers[J]. Petrochemical Industry, 2007(2):173-177.

- [11] 张建春,冯新星,刘海军.含磷共聚阻燃尼龙66的制备与性能[J].高分子通报,2013(9):157-161.

Zhang Jianchun, Feng Xinxing, Liu Meijun. Preparation and properties of phosphorus containing flame retardant nylon 66 polymerization system[J]. Polymer Bulletin, 2013(9):157-161.

- [12] 田奋娥,任洪燕,张世均,等.新型含氮反应型阻燃剂的合成与表征[J].塑料工业,2010,38(1):8-10.

Tian Fen'e, Ren Hongyan, Zhang Shijun, et al. Synthesis and characterization of novel nitrogen containing flame retardant agent[J]. Plastics industry, 2010,38(1):8-10.

- [13] Ganesan Gobi R, Meganathan N, Radhakrishnan S, et al. Lewis acid-mediated Michaelis-Arbuzov reaction at room temperature: a facile preparation of arylmethyl / heteroarylmethyl phosphonates[J]. Organic Letters, 2011,13(13):1 270-1 273.

- [14] Jansa P, Holý A, Dračinský M, et al. Efficient and 'green' microwave-assisted synthesis of haloalkylphosphonates via the Michaelis-Arbuzov reaction[J]. Green Chemistry, 2011,13(4):882-888.

- [15] Levchik S V, Weil E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. Journal of Fire Sciences, 2006,24(5):345-364.

- [16] Song Lei, Hu Yuan, He Qingliang, et al. Study on crystallization, thermal and flame retardant properties of nylon 66 / organoclay nanocomposites by in situ polymerization[J]. Journal of Fire Sciences, 2008,26(6):475-492.

(上接第64页)

全顶出,完成塑料件的自动化注射成型过程。模具闭模时分型面闭合次序依次为 PL2 → PL3 → PL1, 模具闭合,准备下一次注射循环。

4 结论

(1) 通过对特征众多的强力电锤仿生手柄进行塑料件结构分析、模塑成型工艺分型,确定了塑料件的注塑模具结构,介绍了模具设计的基本过程、设计分析、参数计算以及模具配件的选用。

(2) 对模具的侧抽芯机构进行了创新设计,实现了在一副模具中同时带有3种侧抽芯机构,分别是前模 N2 螺孔 T 型槽滑块抽芯机构、手柄端面侧型芯 T 型槽镶件滑块结构,以及在安装台侧抽芯用到的斜滑块上做顶针板二次脱模侧抽芯机构。

(3) 通过计算与分析,给出了准确的模具设计参数,降低了模具设计难度并保证了机构的可靠性与经济性。经生产实践验证,模具整体结构简单,可靠性好,制造周期短,能较好地满足生产需求。

参考文献

- [1] 黎宴林,陈淑玲.淋浴手柄注射模设计[J].模具工业,2011,37(1):56-60.

Li Yanlin, Chen Shuling. Design of injection mould for shower handle[J]. Die & Mould Industry, 2011,37(1):56-60.

- [2] 吴磊,丁立刚.淋浴花洒手柄注塑模具设计[J].塑料科技,2012,

40(11):77-81.

Wu Lei, Ding Ligang. Design of Injection mould for shower handle[J]. Plastics Science and Technology, 2012,40(11):77-81.

- [3] 汪菊英.电热水壶手柄注塑模具设计[J].塑料科技,2011,39(10):87-91.

Wang Juying. Design of injection mold for electric kettle handle[J]. Plastics Science and Technology, 2011,39(10):87-91.

- [4] 乔女,吴治明.电话手柄注塑模设计[J].塑料科技,2010,38(7):82-84.

Qiao Nv, Wu Zhiming. Design of injection mold handle telephone[J]. Plastics Science and Technology, 2010,38(7):82-84.

- [5] 王永喜.断路器手柄注射模设计[J].模具制造,2013,13(4):58-61.

Wang Yongxi. Design of injection mold for the handle of circuit breaker[J]. Die & Mould Manufacture, 2013,13(4):58-61.

- [6] 王兰萍.基于 Moldflow 智能控制电柜手柄注射模工艺参数的优化设计[J].塑料,2013,42(2):93-96.

Wang Lanping. Injection molding process optimization design for intelligent electric control cabinet handle[J]. Plastics, 2013,42(2):93-96.

- [7] 王焕,黄诗君,黄少初,等.保温水壶外壳多向抽芯机构注塑模设计[J].工程塑料应用,2014,42(6):65-68.

Wang Huan, Huang Shijun, Huang Shaochu, et al. Design of injection mould with multidirectional core pulling mechanism for thermal insulation kettle shell[J]. Engineering Plastics Application, 2014,42(6):65-68.