

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.022

DOPO 衍生物的合成及其在阻燃 PBT 中的应用*

徐晓强^{1,2}

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266042; 2. 盘锦职业技术学院化学工程系, 辽宁盘锦 124010)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、顺丁烯二酸酐(MAH)和正丁醇(BA)为原料合成了新型 DOPO 衍生物 2-(6-氧-6H-二苯并[c,e][1,2]氧杂磷菲-6-基)-丁二酸二丁酯(DOPOMB),利用红外光谱、核磁共振氢谱对合成产物的结构进行了表征。将其用作阻燃剂与聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)熔融共混,对共混物的阻燃性、热性能和力学性能进行了研究。结果表明,DOPOMB 的加入可以有效提高 PBT 树脂的阻燃性能,当 DOPOMB 的质量分数为 15% 时,共混物的阻燃性即可达到 UL-94 V-0 级。

关键词:DOPO; 聚对苯二甲酸丁二酯; 合成; 阻燃剂

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)03-0108-04

Synthesis of DOPO Derivative and Its Application in Flame-retardant PBT

Xu Xiaoliang^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Department of Chemical Engineering, Panjin Vocational and Technical College, Panjin 124010, China)

Abstract: A novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) derivative (DOPOMB) was synthesized through the reaction of DOPO, maleic acid(MAH) and n-butanol(BA). The structure of DOPOMB was confirmed by FTIR and ¹H-NMR spectra. Then DOPOMB was used as flame retardant melt blending with poly(butylene terephthalate)(PBT) to prepare flame-retardant PBT / DOPOMB blends. The flame retardancy, thermal properties and mechanical properties of blends were investigated. The results show that DOPOMB presents excellent flame-retardant effect on PBT resin, the composite reaches the V-0 classification in UL-94 test with 15% DOPOMB.

Keywords: DOPO; poly(butylene terephthalate); synthesis; flame retardant

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种重要的热塑性工程塑料,具有高耐热性、较好的力学性能、优良的电气绝缘性能和良好的耐化学药品腐蚀性,因此广泛应用于汽车、电气和电子等行业,而这些应用都要求 PBT 具有良好的阻燃性^[1-4]。长期以来,PBT 阻燃体系主要以卤系阻燃剂为主,如多溴联苯化合物等,这些含卤阻燃剂对 PBT 树脂的阻燃效果非常明显,但是他们在燃烧或高温加工时会放出有毒、腐蚀性气体和烟雾,造成环境污染,危害人类健康。自欧盟 2003 年公布 WEEE 和 RoHS 两个指令以来,各种环保指令陆续出台,因此未来高分子阻燃材料将以无卤为主^[5]。目前,在众多的无卤阻燃剂中,磷系阻燃剂已成为阻燃领域的研究热点。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种新型的阻燃剂,具有磷杂菲基团特有的含磷特点和活泼的 P-H 键,可以与其它不饱和化合物发生加成反应,或与醇、酯等反应,构建新

型化合物,使其获得阻燃特性。由 DOPO 及其衍生物合成的阻燃剂具有优良的热稳定性、较高的阻燃效果,而且对环境友好,因此广泛地应用于改善高分子材料的阻燃性^[6-7]。如 DOPO 可与丙烯酸类化合物发生加成反应制备反应型阻燃剂用于环氧树脂或者聚酯的阻燃^[8-10]。但是由于羧基的存在,在与树脂熔融共混时,会对加工设备造成腐蚀,所以对设备的要求较高,在一定程度上限制了其应用。笔者采用二步法,先以 DOPO 与顺丁烯二酸酐(MAH)反应合成 DOPOMA,再与正丁醇(BA)进行酯化反应合成出新型 DOPO 基衍生物(DOPOMB),并将其用作阻燃剂与 PBT 树脂熔融共混,并对共混物的阻燃

* 国家自然科学基金项目(51073095),辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2012481)

联系人:徐晓强,博士研究生,副教授,主要从事聚合物的合成与改性研究

收稿日期:2015-01-12

性、热性能和力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: L2100, 中石化仪征化纤有限公司;

DOPO: 山东铭彬化工有限公司;

MAH: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

丁二醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

对甲基苯磺酸、甲苯、四氢呋喃: 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

其他试剂为市售分析纯。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NEXUS-470 型, 美国热电公司;

核磁共振波谱仪: Avance-600 型, 德国 Bruker 公司;

熔点仪: B-540 型, 瑞士 Buchi 公司;

热重 (TG) 分析仪: STA449C/41G 型, 德国耐驰公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京上元分析仪器公司;

电脑系统拉力试验机: TCS-2000 型, 台湾高铁公司;

冲击强度试验机: GT-7045-MDL 型, 台湾高铁公司;

双螺杆挤出机: TSE-35A 型, 南京瑞亚高聚物装备公司;

注塑机: NG-120A 型, 无锡格兰机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) DOPOMB 的合成。

在装有磁力搅拌、冷凝器、温度计和氮气导管的四口烧瓶中, 加入 108.0 g(0.5 mol) DOPO, 150 mL 甲苯, 开启搅拌, 在氮气保护的情况下, 升温到 100℃, 将 58.0 g(0.5 mol) MAH 分多次在 1 h 内加入到四口烧瓶中, 随后升高到回流温度反应 8 h, 待反应完全后冷却到室温, 过滤, 用四氢呋喃重结晶, 100℃真空干燥 8 h, 得 DOPOMA 白色粉末。熔点为 201.6~204.3℃, 收率为 86.7%。

在装有温度计、冷凝器、分水器和磁力搅拌的三口瓶中加入 83.0 g(0.25 mol) DOPOMA, 37.0 g(0.5 mol) 正丁醇, 100 mL 甲苯和 6.0 g 对甲基苯磺酸, 回流反应 6 h, 冷却至室温, 用 10% 的碳

酸钠中和, 分去水层, 旋转蒸发出溶剂后, 得浅黄色粘稠液体, 经甲苯重结晶得白色固体粉末 (收率为 71.7%), 熔点为 187.3~191.2℃。合成反应式见图 1。

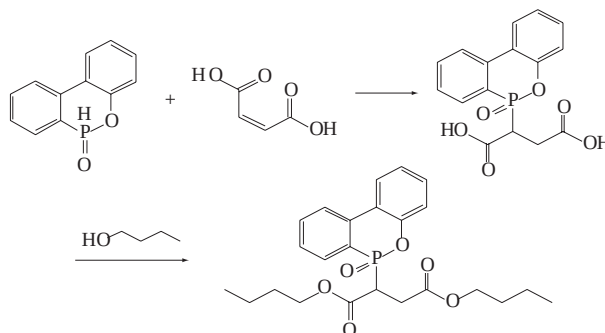


图 1 DOPOMB 的合成路线

(2) PBT/DOPOMB 共混物的制备。

PBT 和 DOPOMB 在 110℃真空干燥 8 h, 并按一定的配比充分混合后加入到双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出造粒。螺杆直径为 35 mm, 长径比为 32, 螺杆转速为 150 r/min, 加工温度为 200~250℃。

将 PBT/DOPOMB 挤出粒料在 110℃真空干燥 6 h, 加入注塑机中注塑成标准试样, 注塑温度 210~250℃, 模具温度 30℃。

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 采用溴化钾压片;

核磁共振氢谱分析: 以 CDCl_3 为溶剂;

TG 分析: 氮气保护, 升温速率 10℃/min;

UL-94 燃烧性能按 GB/T 2408-2008 测试;

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 DOPOMB 的结构分析

图 2 为 DOPOMB 的 FTIR 谱图。图中 3068 cm^{-1} 处为芳环中 C—H 键伸缩振动吸收峰, 2900 cm^{-1} 和 2820 cm^{-1} 处分别为甲基和亚甲基振动吸收峰, 1740 cm^{-1} 处为 C=O 键特征吸收峰,

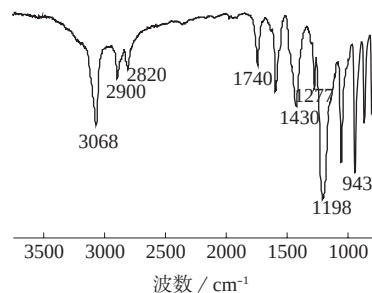


图 2 DOPOMB 的 FTIR 谱图

2955 cm^{-1} 处为甲基的特征吸收峰,2869 cm^{-1} 和 2924 cm^{-1} 处为亚甲基的特征吸收峰,1430 cm^{-1} 处为 P—C 键伸缩振动吸收峰,1277 cm^{-1} 处为 P=O 键伸缩振动吸收峰,1198 cm^{-1} 处为酯基上 C—O 键的吸收峰,943 cm^{-1} 处为 P—O—C 键的伸缩振动吸收峰。

图3为DOPOMB的核磁共振氢谱图。图中 $\delta=7.03 \sim 8.17$ 对应 a 位置苯环上氢的振动, $\delta=4.24$ 对应 b 位置氢的振动, $\delta=3.95$ 对应 c 位置—OCH₂—中氢的振动, $\delta=2.49$ 对应 d 位置—CH₂—中氢的振动, $\delta=1.45 \sim 1.62$ 对应 e 位置—CH₂—中氢的振动, $\delta=0.98$ 对应 f 位置—CH₃ 中氢的振动。谱图与分子结构相吻合,证明目标产物被成功合成。

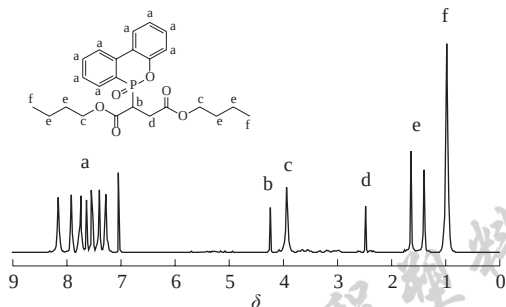


图3 DOPOMB 的核磁共振氢谱图

2.2 阻燃性

采用 LOI 和垂直燃烧实验 (UL-94) 对共混物的阻燃性进行评价,结果如表1所示。从表1可以看出,随着 DOPOMB 含量的增加,材料的 LOI 值不断增大,从纯 PBT 的 20.8% 增加到 28.6%,共混物变得极难燃烧。阻燃性的提高也可以从垂直燃烧试验测试结果得以印证,当 DOPOMB 的质量分数增加到 15% 时,共混物就可以过到 UL-94 V-0 级,试样离火自熄。这些充分说明 DOPOMB 对 PBT 基体树脂有很好的阻燃作用。

表1 PBT/DOPOMB 共混物的阻燃性能

试样	DOPOMB 质量分数 / %	LOI / %	UL 94 等级	滴落情况
PBT	0	20.8	HB	有
PBT-5	5	24.3	V-2	有
PBT-10	10	25.7	V-1	有
PBT-15	15	27.9	V-0	无
PBT-20	20	28.6	V-0	无

2.3 热稳定性

PBT/DOPOMB 共混物的 TG 曲线如图4所示。从图4可以看出,纯 PBT 与 PBT/DOPOMB 共混物都是单级分解的, DOPOMB 的加入使起始分解温度降低了,这主要是因为 DOPOMB 的热稳定性

较差, DOPOMB 的热分解先于 PBT 基体树脂,但仍高于 300℃。同时, DOPOMB 的加入增加了残炭率,纯 PBT 的残炭率较低 (为 14.6%),当 DOPOMB 的质量分数为 20% 时,残炭率增加到 21.9%,这是由于 DOPOMB 的热分解可以产生保护层来阻碍燃烧^[11-12],所以随着 DOPOMB 含量的增加,共混物的阻燃性能得到提高。

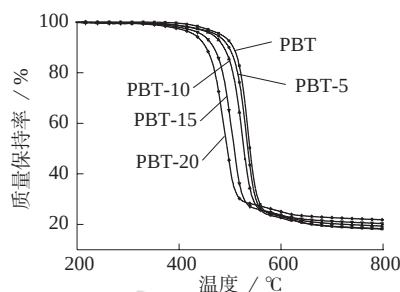


图4 PBT/DOPOMB 共混物的 TG 曲线

2.4 力学性能

除了阻燃性能外,材料的力学性能也很重要,添加阻燃剂后不应使材料的力学性能受到太大的影响,共混物的力学性能见表2。从表2可以看出,随着 DOPOMB 含量的增加,共混物的拉伸强度和弯曲强度有所下降,而材料的冲击强度有所提高,材料仍保持较好的综合力学性能。这是由于 DOPOMB 作为非反应型阻燃剂,与 PBT 树脂结构相近,与基体树脂具有较好的相容性,并未造成材料力学性能的劣化。此外,由于 DOPOMB 分子链有较好的柔性,所以使共混物的拉伸强度和弯曲强度下降,冲击强度提高。

表2 PBT/DOPOMB 共混物的力学性能

试样	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
PBT	59	73	6.1
PBT-5	56	69	6.7
PBT-10	53	63	7.5
PBT-15	51	58	7.8
PBT-20	47	49	7.9

3 结论

合成了一种新型 DOPO 基非反应型阻燃剂 (DOPOMB),通过红外光谱、核磁分析表征了合成产物的结构;并将其与 PBT 共混,考察了共混物的阻燃性、热性能和力学性能。随着阻燃剂加入量的增加, PBT 树脂的 LOI 增加;当 DOPOMB 的质量分数为 15% 时,共混物的阻燃性即可达到 UL 94 V-0 级。阻燃剂的加入使材料的初始分解温度下降,但仍高于 300℃。阻燃剂的加入也使 PBT 树脂的拉伸强度和弯曲强度下降,冲击强度提高,但材料仍保

持较好的综合力学性能。

参考文献

- [1] Liu P, Liu M M, Gao C, et al. Preparation, characterization and properties of a halogen-free phosphorous flame-retarded poly(butylene terephthalate) composite based on a DOPO derivative[J]. J App Polym, 2013, 130(2):1301–1307.
- [2] 王斌. 高分子材料在汽车座椅上的应用[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1):114–118.
Wang Bin. Application of polymer materials for automobile seats[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):114–118.
- [3] 贾义军, 唐帅, 郭争光, 等. 满足苛刻阻燃要求的环保阻燃增强 PBT 的研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 40(3):21–25.
Jia Yijun, Tang Shuai, Guo Zhengguang, et al. Study on environmental-friendly flame-retardant glass fiber reinforced polybutylene terephthalate(PBT) meeting the strict requirements of flame-retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 40(3):21–25.
- [4] 王少君, 李淑杰, 郭运华, 等. 环保阻燃增强 PBT 的研制及应用[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(12):42–46.
Wang Shaojun, Li Shujie, Guo Yunhua, et al. Study and application of the environmental glass reinforced flame retardant PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(12):42–46.
- [5] 张宜鹏, 赵春华, 毕立, 等. 高循环利用的无卤阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT) 研制[J]. 塑料, 2010, 39(2):115–117.
Zhang Yipeng, Zhao Chunhua, Bi Li, et al. Halogen-free flame-retardant higher recyclable PBT[J]. Plastics, 2010, 39(2):115–117.
- [6] Zhang C, Huang J Y, Liu S M, et al. The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid[J]. Polym Adv Technol, 2011, 22(12):1768–1777.
- [7] Perret B, Scharrel B, Stob K, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation[J]. Euro Polym J, 2011, 47(5):1081–1089.
- [8] 吴丹, 韦平, 江平开, 等. 一种新型含硅阻燃剂的合成及在 PC/ABS 中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(3):125–128.
Wu Dan, Wei Ping, Jiang Pingkai, et al. Synthesis characterization of a novel flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(3):125–128.
- [9] Lin C H, Wu C Y, Wang C S. Synthesis and properties of phosphorus-containing advanced epoxy resins II[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 78(1):228–235.
- [10] Zhong H F, Wu D, Wei P, et al. Synthesis, characteristic of a novel additive-type flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy[J]. J Mater Sci, 2007, 42(24):10106–10112.
- [11] Sablong R, Duchateau R, Koning C E, et al. Incorporation of a flame retardancy enhancing phosphorous-containing diol into poly(butylene terephthalate) via solid state polycondensation: a comparative study[J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96:334–341.
- [12] Brehme S, Scharrel B, Goebbels J, et al. Phosphorous polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms[J]. Polym Degrad Stab, 2011, 96:875–884.

陶氏拟将 PacXpert 包装技术引进印度

陶氏(Dow)包装和特殊塑料业务部门在 2015 印度新德里塑胶展上推出了 PacXpert 包装技术。

近几年印度已发展成亚洲第三大软包装市场, 印度中产阶级的不断富裕以及生活方式的改变促进了对包装和塑料解决方案需求的增长。

PacXpert 包装技术是陶氏最新的先进包装技术, 以其特有的灵活性以及广泛的功能为存储带来新方案。该包装材料技术促进了大型塑料容器向可携带包装的转变, 为区分工业、商业以及住宅领域的固液体产品提供了无限可能。

陶氏包装和特殊塑料亚太区商业副总裁 Mark Saurin 表示: “印度是陶氏包装和特殊塑料业务的重要市场, 我们将不断推进已分化的全新创新来满足顾客以及价值链成员的需要。参加 2015 印度新德里塑胶展能使我们不断呈现定制包装功能以及先进技术, 履行我们对印度塑料工业的承诺。”此外, Saurin 还表示为了进一步服务亚洲地区的顾客, 陶氏于 2014 年 4 月在上海成立了第四个包装工作室, 与弗里波特、瑞士豪尔根以及圣保罗的包装工作室联合将包装创新和应用更快地带入印度市场。(环聚网)

全球海洋塑料垃圾状况严峻

最新发表在《科学》杂志上的一份报告说, 由于垃圾处理不当, 全世界在 2010 年向海洋倾倒了 800 万 t 塑料垃圾, 对海洋生物造成严重的侵害。

研究报告提供了 192 个具有海岸线的国家在 2010 年向海洋倾倒垃圾的数据, 但并不涉及目前海洋垃圾的状况。

研究人员在计算中考虑了这 192 个国家人均消耗垃圾的数量, 假设 1% 的垃圾是塑料垃圾, 同时有 1% 的垃圾没有得到妥善处理。

美国佐治亚大学科学家詹姆贝克在美国加州圣何塞举行的美国科学促进会年会上说, 照目前的情况发展下去, 随着塑料消耗品的增加和人口的增加, 情况可能会变得更糟糕, 2050 年的数字将会加倍。

他还说, 经济高速增长的中等收入国家是海洋塑料垃圾的最大制造者, 因为他们缺乏配合经济高速增长的垃圾处理体系。

在塑料垃圾制造国的前 20 个国家中, 只有美国一个富裕国家出现, 其原因是美国公民的垃圾产量较高, 以及美国有较长的海岸线。(联合早报网)