

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.025

新型磷-氮-卤三系阻燃剂的合成及其在 PP 中的应用^{*}

何林芯¹, 谢斌^{1,2}, 赖川^{2,3}, 冯建申¹, 李玉龙^{1,2}

(1. 四川理工学院功能材料研究所, 四川自贡 643000; 2. 绿色催化四川省高校重点实验室, 四川自贡 643000;

3. 四川文理学院化学化工学院, 四川达州 635000)

摘要:五硫化二磷、对卤苯酚和二乙胺经过两步反应, 合成了两种新型磷-氮-卤三系阻燃剂: O, O'-二(4-卤代苯基)二硫代磷酸-N, N-二乙胺(4-XC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂ [X=Br(1), Cl(2)], 用元素分析、傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱、紫外-可见吸收光谱和热重分析测定了两种阻燃剂的结构和热稳定性, 并测定了它们在聚丙烯(PP)材料中的阻燃性能。热分析结果表明: 两种阻燃剂的热稳定高, 热分解温度分别为 234.8℃和 200.7℃; 阻燃剂在 PP 中的质量分数为 30% 时, 两种阻燃剂的极限氧指数(LOI)分别为 28.5% 和 27.1%, 垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级, 表明所合成的两种阻燃剂具有良好的阻燃性能和潜在应用前景。

关键词: O, O'-二烷基二硫代磷酸盐; 三系阻燃剂; 阻燃性; 聚丙烯

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0107-05

Synthesis of Phosphorus-Nitrogen-Halogen Ternary Systems Flame Retardant and Its Application in PP

He Linxin¹, Xie Bin^{1,2}, Lai Chuan^{2,3}, Feng Jianshen¹, Li Yulong^{1,2}

(1. Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. University Key Laboratory of Green

Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Zigong 643000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan

University of Arts and Science, Dazhou 635000, China)

Abstract: Two new phosphorus-nitrogen-halogen-containing flame retardants, (4-XC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂ [X=Br(1), Cl(2)] were synthesized via the reaction of phosphorus pentasulfide, 4-halophenol and diethylamine in two steps, and their chemical structures were characterized by elemental analysis, fourier transform infrared spectroscopy, ¹H NMR spectra and ultraviolet visible spectroscopy. The thermal stabilities of two flame retardants were tested by thermal gravity analysis(TGA), and their flame retardant properties for polypropylene (PP) material were measured by limited oxygen index (LOI) and vertical burning (UL94). The results of TGA show that the initial decomposition temperatures of two flame retardants are 234.8℃ and 200.7℃ respectively, which indicates the two prepared compounds possess excellent thermal stability. The two flame retardant modified PP materials reach to UL94 V-0 rating and the LOI values reach to 28.5% and 27.1% with 30% two flame retardants respectively. The results indicate that the two prepared phosphorus-nitrogen-halogen-containing flame retardants have good flame retardant effect for PP materials and potential application prospects.

Keywords: O, O'-dialkyldithiophosphate; ternary system flame retardant; flame retardancy; polypropylene

高分子材料已成为工业、农业、国防和科技等领域的重要材料, 得到了广泛应用和快速发展。高分子材料的易燃性促进了阻燃剂及其阻燃技术的快速发展, 其发展趋势是在不断提高阻燃剂阻燃性能的同时, 更加注重阻燃剂的环保与生态安全^[1-4]。卤系阻燃剂因具有阻燃效率高、用量少、成本低等特点, 使其得到了广泛的应用, 但卤系阻燃剂在阻燃过程中存在环境污染、还会产生腐蚀性有毒物等缺陷, 使其应用受到了一定限制^[1,3]。由于卤系阻燃剂的综合性价比高, 目前还难以找到较为合适的阻燃剂替代物, 因此开发出高效的卤系阻燃剂, 以减少阻燃剂用量进而降低其毒性已成为卤系阻燃剂重要的研

究方向之一^[4]。通过多种阻燃剂的复配是实现阻燃增效的方法之一; 通过分子结构设计, 利用阻燃剂分子结构中的多种阻燃元素的协同增效作用是实现阻燃增效的更为有效的方法。因此近十年来, 人们广泛开展了含多种阻燃元素的阻燃剂的合成与应用研究, 但研究主要集中在磷-卤、磷-氮、磷-硅等

^{*} 四川省教育厅项目(12ZA090, 15ZB0214), 绿色催化四川省高校重点实验室项目(LZJ14201, LYJ1503), 自贡市科技局项目(2011G008)

联系人: 谢斌, 教授, 主要从事有机合成、金属有机化学和功能有机材料等方面的研究

收稿日期: 2016-02-02

二系阻燃剂的合成^[5-9],而同时含三类阻燃元素的三系阻燃剂的研究还相对较少^[10-12]。

O, O'-二烷基二硫代磷酸盐可广泛用于高分子材料抗氧化剂、燃油抗磨添加剂、金属材料酸洗缓蚀剂、金属矿浮选剂和农药等^[13-14]。笔者已研究了O, O'-二烷基二硫代磷酸铵在盐酸、硫酸溶液中对金属材料的缓蚀作用,研究表明它们是优秀的酸洗缓蚀剂^[15-17]。由于O, O'-二烷基二硫代磷酸铵分子中含有磷和氮两类元素,可以推测它们应具有一定的阻燃性,然而目前它们的阻燃性能还无人研究。若在O, O'-二烷基二硫代磷酸铵分子中引入卤素元素,则分子中的卤素、氮和磷三种元素将分别在气相和凝固相起作用,有可能发挥三者的阻燃协同增效作用;同时为增加阻燃剂的热稳定性,可在分子中引入苯环结构单元。

笔者合成了2个含有磷-氮-卤三类阻燃元素的新型阻燃剂O, O'-二(4-卤代苯基)二硫代磷酸-N, N-二乙铵(4-XC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂[X=Br(1), Cl(2)],对它们的分子结构和热稳定性进行了表征,并分别测试了它们对聚丙烯(PP)材料的阻燃性能,研究表明它们具有较好的稳定性和良好的阻燃性。

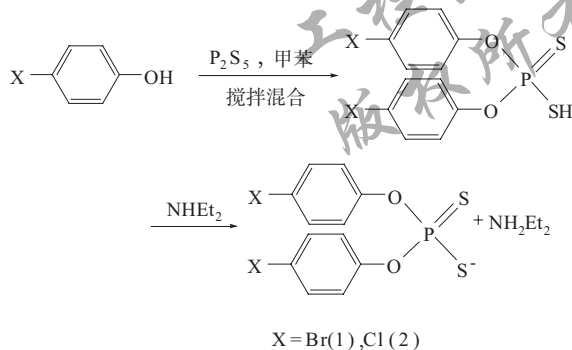


图1 阻燃剂1和阻燃剂2的合成路线

1 实验部分

1.1 主要原材料

P₂S₅: 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

4-溴苯酚: 分析纯,靖江市马龙化工制造有限公司;

4-氯苯酚: 分析纯,连云港拜尔特化工有限公司;

二乙胺: 分析纯,天津市东方化工厂;

甲苯: 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

甲醇: 分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

PP: T30S,粒料,熔体流动速率(MFR)为3.0 g/(10 min)(230℃,2.16 kg),中国石油化工股份有限公司茂名分公司。

1.2 主要设备及仪器

熔点仪: X-6型,北京泰克仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 6700型,美国 Thermo 公司;

元素分析仪: Vario microsh 型,德国 Elementar 公司;

核磁共振氢谱(¹H NMR)仪: Bruker AC-P 400型,瑞士 Bruker 公司;

紫外-可见分光光度计: TU-1901型,北京普析通用仪器有限责任公司;

热重(TG)分析仪: STA409 PC/4/H型,德国 Netzsch 公司;

双螺杆挤出机: ZSE 27 MAXX型,德国 Leistritz 公司;

平板硫化机: XLB-D型,350 cm×350 cm×2 cm,上海轻工机械股份有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪: HC-2型,南京市江宁区分析测试厂;

垂直燃烧测定仪: CZF-3型,南京市江宁区分析测试厂。

1.3 新型阻燃剂的合成

按文献[15]方法合成O, O'-二(4-卤代苯基)二硫代磷酸二乙铵阻燃剂。将22.2 g P₂S₅(0.1 mol)和69.2 g 4-溴苯酚(0.4 mol)加入到带有尾气吸收装置的250 mL三口烧瓶中,加入100 mL甲苯作溶剂,搅拌使P₂S₅悬浮在溶剂中,加热回流约2 h。冷却至室温,加入活性炭回流10 min,热过滤,自然冷却,在搅拌下滴加22 mL二乙胺(0.2 mol),减压过滤,用蒸馏水和乙醚依次洗涤,甲醇重结晶,干燥得白色晶体产物1:(4-BrC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂,产量45.8 g,产率91.8%。

用4-氯苯酚代替4-溴苯酚按照相似的方法合成产物2:(4-ClC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂。

1.4 阻燃PP材料的制备

将产物1或产物2分别与基材PP按照一定比例混合均匀,在双螺杆挤出机上熔融共混,混炼温度为160~185℃,转子转速为60 r/min,混炼时间为8 min;再在平板硫化机上压片成型,压力20 MPa,保压时间2 min,阻燃PP材料试样的尺寸为125 mm×6.5 mm×3 mm。

1.5 性能测试

用熔点仪测定化合物熔点,温度计未校正;用FTIR仪测定红外光谱,KBr压片;C, H, N和S用

元素分析仪测定;用 ^1H NMR 仪测定 ^1H NMR, CDCl_3 作溶剂;用紫外-可见分光光度计测定紫外-可见光谱,甲醇作溶剂;TG 分析用 TG 热分析仪测定,以 Al_2O_3 作参比物,氮气流速为 30 mL/min ,升温速率为 10°C/min 。

根据 GB/T 2406-2009 标准,在 LOI 测定仪上测试 LOI;根据 GB/T 2408-2008 标准,在垂直燃烧测定仪上测定垂直燃烧性能。

2 结果与讨论

2.1 谱学性质

阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的红外光谱图极为相似,图 2 是阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 FTIR 谱图。阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 $(\text{P})-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收分别在 $1230\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 和 $1187\sim 1138\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现三个吸收峰, $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动分别在 $1070\sim 887\text{ cm}^{-1}$ 和 $1022\sim 914\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现三个吸收峰, $737,706\text{ cm}^{-1}$ 处与 $698,685\text{ cm}^{-1}$ 处分别为阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 PS_2 的不对称伸缩振动峰, $602,605\text{ cm}^{-1}$ 处分别为阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 PS_2 的对称伸缩振动峰^[10];N-H 伸缩振动吸收峰在 3430 cm^{-1} 附近出现中强宽吸收峰,其它基团的伸缩振动吸收峰均出现在正常位置。

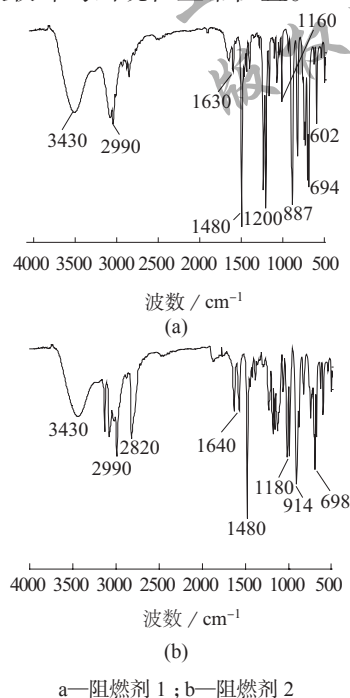
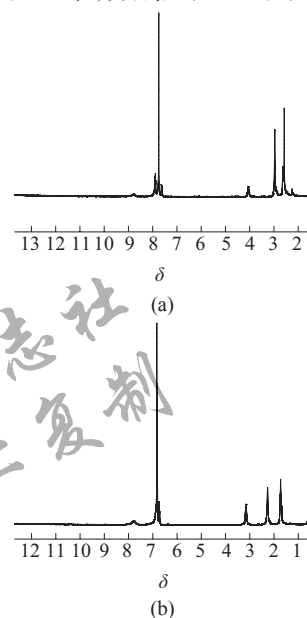


图 2 阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 FTIR 谱图

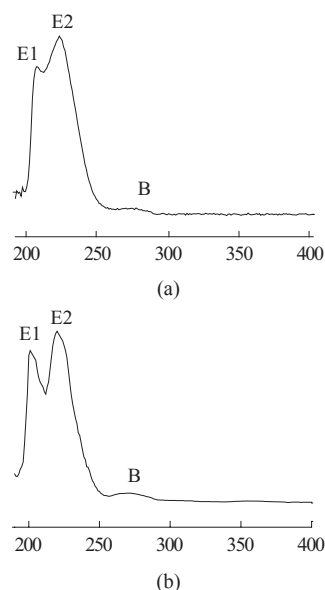
图 3 是阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 ^1H NMR 谱图。阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 NH 的核磁共振信号分别在 8.453 和 8.416 出现矮宽峰,N 原子上正

电荷的取屏蔽作用使 NH 的化学位移向低场移动^[15];苯环氢的核磁共振信号分别在 $7.131\sim 7.420$ 和 $7.148\sim 7.288$ 呈现两组双双峰,其化学位移稍大于 $(4-\text{MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2\text{NH}_2\text{Et}_2$ 的相应芳环氢信号^[15];乙基上的两类氢的化学位移在正常位置出现核磁共振信号。图 4 为阻燃剂 1 和阻燃剂 2 在甲醇溶液中的紫外-可见光谱,其均在正常位置出现了归属于苯环的 E1, E2 和 B 带,分别见图 4a 和图 4b。



a—阻燃剂 1; b—阻燃剂 2

图 3 阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 ^1H NMR 谱图



a—阻燃剂 1; b—阻燃剂 2

图 4 阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的紫外-可见光谱

2.2 热性能分析

阻燃剂 1 和阻燃剂 2 的 TG-DSC 分析结果

见图5。由图5可看出,阻燃剂1的DSC曲线在207.3℃的尖锐吸收峰对应其熔点,该化合物在熔融时没有失重,说明其熔融时未发生分解反应;阻燃剂1的起始分解温度为234.8℃,热分解过程为一步分解反应,在234.8~443.5℃范围内的总失重率为92.95%。阻燃剂2在135.8℃有一个尖锐的吸热峰,这与其熔点相吻合,由相应的TG线可知阻燃剂2在熔融时稳定;阻燃剂2在200.7℃开始有失重,说明阻燃剂2比阻燃剂1的热稳定性要差一些,但其热分解仍然为一步分解反应,在200.7~475.9℃范围内的总失重率为94.0%。

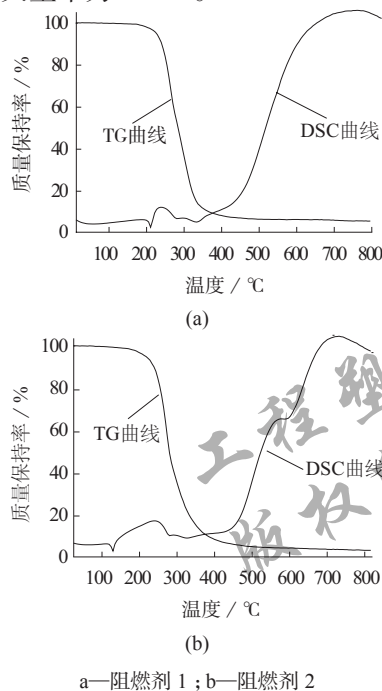


图4 阻燃剂1和阻燃剂2的TG-DSC曲线

2.3 阻燃性能分析

根据阻燃剂1和阻燃剂2的TG-DSC曲线及其与阻燃基材的相容性,笔者选择PP材料作为阻燃性能测试的基材。表1为阻燃PP材料的LOI和垂直燃烧等级(UL94等级)。由表1可见,未添加阻燃剂的PP材料的LOI只有18.0%,垂直燃烧测试时有大量熔滴现象并能二次引燃脱脂棉。在添加了阻燃剂1或阻燃剂2后,阻燃PP材料的LOI随阻燃剂含量增加而升高。阻燃剂添加量为10%时,阻燃等级为UL94 V-2级,有熔滴现象并能二次引燃脱脂棉;阻燃剂添加量为15%时,阻燃等级为UL94 V-2级,有少量熔滴,但未能二次引燃脱脂棉;阻燃剂添加量大于等于20%时,无熔滴现象;阻燃剂添加量为30%时,LOI可分别达到28.5%和

27.1%,阻燃等级可达到UL94 V-0级,且成炭性好。在阻燃剂添加量相等的情况下,含阻燃剂1的阻燃PP材料的阻燃性能优于含阻燃剂2的材料,说明阻燃剂1的阻燃性能优于阻燃剂2。因此添加阻燃剂1或阻燃剂2时,它们对PP材料均有阻燃性能,它们的阻燃性可归为磷-氮-卤素三种阻燃元素的协同作用的结果。

表1 阻燃剂1和阻燃剂2在PP材料中的阻燃性能测试结果

阻燃剂	阻燃剂质量分数/%	UL94 等级	LOI/%	熔滴现象
无	0	NR	18.0	有
1	10	V-2	25.2	有
	15	V-2	25.6	有
	20	V-1	26.3	无
	25	V-0	27.3	无,成炭性好
	30	V-0	28.5	无,成炭性好
2	10	V-2	24.0	有
	15	V-2	24.5	有
	20	V-1	25.7	无
	25	V-1	26.5	无,成炭性好
	30	V-0	27.1	无,成炭性好

3 结论

(1) 合成了2个新型的含磷-氮-卤素三类阻燃元素的阻燃剂1(4-BrC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂和阻燃剂2(4-ClC₆H₄O)₂PS₂NH₂Et₂,它们具有良好的热稳定性,在氮气气氛下的热分解温度分别为234.8和200.7℃。

(2) 阻燃剂1和阻燃剂2对PP材料均具有良好的阻燃性能,阻燃剂1的阻燃性优于阻燃剂2。当阻燃剂1和阻燃剂2的添加量均为30%时,相应的LOI分别达到28.5%和27.1%,垂直燃烧等级均达到UL94 V-0级。

参考文献

- [1] Dasari A, Yu Z Z, Cai G P, et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials[J]. Progress in Polymer Science, 2013,38(9):1357-1387.
- [2] 倪子瑾. 卤系阻燃剂阻燃机理的探讨及应用[J]. 广东化工,2003,30(3):27-29.
Ni Zicui. Study and application for retardant mechanism of halogenated flame-retardants[J]. Guangdong Chemical Industry, 2003,30(3):27-29.
- [3] 何翊,董希琳,吴立志. 有机卤系阻燃剂火灾烟气的毒性影响评价[J]. 消防科学与技术,2009,28(3):207-210.
He Yi, Dong Xilin, Wu Lizhi. Toxicity study of gases released during heating from organ halogen flame-retardants[J]. Fire Science and Technology, 2009,28(3):207-210.
- [4] Levchik S V, Weil E D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate Blends [J]. Journal of Fire Sciences, 2006,24(2):137-151.

- [5] Mohamed O, Abdel-Mohdy F A. Preparation of flame retardant leather pretreated with pyrovatex CP[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5):2 039–2 043.
- [6] Howell B A, Wu H. Thermal degradation of 2,4,6-tri[(bromo)xanilino]-1,3,5-triazines[J]. Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 83(1):79–81.
- [7] Gao F, Tong L F, Fang Z P. Effect of a novel phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1 295–1 299.
- [8] Chen J, Liu S M, Zhao J Q. Synthesis, application and flame retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8):1 508–1 515.
- [9] Wang Z Z, Lv P, Hu Y, et al. Thermal degradation study of intumescent flame retardants by TG and FTIR: Melamine phosphate and its mixture with pentaerythritol[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86(1):207–214.
- [10] 钱永, 徐燕梅, 张蓉. 一种新型 P-N-Cl 协效阻燃剂的合成及其在热固性树脂中的应用 [J]. 塑料工业, 2014, 42(5):117–121.
- Qian Yong, Xu Yanmei, Zhang Rong. Synthesis of a new type benzimidazole flame retardant with P-N-Cl synergistic effect and its application in thermosetting resin[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):117–121.
- [11] Li Qiang, Jiang Pingkai, Wei Ping. Synthesis, characteristic and application of new flame retardant containing phosphorus, nitrogen and silicon[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(3):344–350.
- [12] 徐玫, 王彦林, 顾凤楼. 新型硅、氯、溴三元素协同高效阻燃剂的合成与应用 [J]. 中国塑料, 2014, 28(10):89–93.
- Xu Mei, Wang Yanlin, Gu Fenglou. Synthesis and application of the efficient silicon, chlorine and bromine elements coordination flame retardant[J]. China Plastic, 2014, 28(10):89–93.
- [13] Larsson A C, Ivanov A V, Antzutkin O N, et al. Complexation of lead (II) with O, O'-dialkylthiophosphonate ligands 31P and 13C CP / MAS NMR and single-crystal X-ray diffraction studies[J]. Inorganica Chimica Acta, 2004, 357(9):2 510–2 518.
- [14] Barnes A M, Bartle K D, Thibon V R A. A review of zinc dialkylthiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil[J]. Tribology International, 2001, 34 (6):389–395.
- [15] 谢斌, 赖川, 相阳光, 等. $[\text{Et}_2\text{NH}_2][(\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{PS}_2]$ 的晶体结构、热稳定性及缓蚀性研究 [J]. 应用化学, 2012, 29(2):200–208.
- Xie Bin, Lai Chuan, Xiang Yangguang, et al. Crystal structure, thermal stability and corrosion inhibition of N, N-diethylammonium O, O'-di(4-methylphenyl)dithio-phosphate[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(2):200–208.
- [16] 谢斌, 朱莎莎, 李玉龙, 等. O, O'-二(2-苯乙基)二硫代磷酸二乙铵在 HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4):366–374.
- Xie Bin, Zhu Shasha, Li Yulong, et al. Corrosion inhibition performance of diethylammonium O, O'-di(2-phenylethyl)dithiophosphate for Q235 steel in HCl solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(4):366–374.
- [17] 谢斌, 赖川, 邹立科, 等. O, O'-二环己基二硫代磷酸-N, N-二乙铵对 Q235 钢在硫酸溶液中的缓蚀性能研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3):225–230.
- Xie Bin, Lai Chuan, Zou Like, et al. Inhibition of N, N-diethylammonium O, O'-dicyclohexyldithiophosphate for Q235 steel in sulfuric solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(3):225–230.
- 检测中的应用 [J]. 无损探伤, 2015, 39(5):47–48.
- Xi Qing, Li Qishou, Yang Xiaofeng, et al. Application of digital X-ray detection technology in the detection of ceramic parts[J]. NDT, 2015, 39(5): 47–48.
- [12] 高超. 数字化 X 射线照相检测技术 [J]. 硅谷, 2011(7):13–50.
- Gao Chao. Digital X radiographic testing technology[J]. Silicon Valley, 2011(7):13–50.
- [13] Steven A M. Radiographic technologies[J]. Quality, 2007, 46(6):10–11.
- [14] 戴景民, 汪子君. 红外热成像无损检测技术及其应用现状 [J]. 自动化技术与应用, 2007, 26(1):1–6.
- Dai Jingmin, Wang Zijun. Non-destructive testing technology of infrared thermal imaging and its application status [J]. Automation Technology and Application, 2007, 26(1):1–6.
- [15] 朱亚昆, 朱志彬, 郑荣部, 等. 红外热像无损检测的热激励技术 [J]. 石油化工设备, 2014, 43(4):86–89.
- Zhu Yakun, Zhu Zhibin, Zheng Rongbu, et al. The infrared nondestructive detection technology of thermal excitation[J]. Petro Chemical Equipment, 2014, 43(4):86–89.

(上接第 97 页)

Technology, 2012(1):61–63.

- [6] 刘徐. 无损检测技术及其发展方向 [J]. 电大理工, 2014(2):18–19.
- Liu Xu. Non-destructive testing technology and its development direction [J]. Radio & TV University Science & Engineering, 2014(2):18–19.
- [7] Shinn H S. Performance evaluation of NDE methods[J]. Journal of Civil Engineering, 2003(7):185–192.
- [8] Sardar K U R, Zainah I, Shazim A M, et al. Nondestructive test methods for concrete bridges: A review[J]. Construction and Building Materials, 2016, 107:58–86.
- [9] 刘松平. 无损检测新技术——永恒的发展主题 [J]. 无损检测, 2004, 26(9):32.
- Liu Songping. New technology of nondestructive testing: the eternal development subject [J]. Nondestructive Testing, 2004, 26(9):32.
- [10] Mulaveesala R, Venkata G S. Coded excitation for infrared non-destructive testing of carbon fiber reinforced plastics[J]. Review of Scientific Instruments, 2011, 82(5):1–4.
- [11] 奚清, 李启寿, 杨晓峰, 等. 数字式 X 射线探伤技术在陶瓷零件