

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.026

2-羧乙基苯基次膦酸铝的制备及其对 PA6 阻燃研究

李道克¹, 邓聃萌², 蔡宏强¹, 陈晓婷¹

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 蓟县公安消防支队, 天津 301900)

摘要:以 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 为原料, 合成了 2-羧乙基苯基次膦酸铝 (CEPPA-Al), 并通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP) 对产物结构进行了表征。热重 (TG) 研究表明, CEPPA-Al 的起始分解温度为 281.8℃, 700℃ 的质量保持率为 27.5%。将 CEPPA-Al 应用于尼龙 (PA)6, TG 分析表明, CEPPA-Al 可促进 PA6 形成稳定的炭层, 减少气相产物的生成量。次膦酸盐质量分数为 15% 时, 阻燃 PA6 的极限氧指数 (LOI) 达到 27.4%, 垂直燃烧性能达到 UL94 V-1 级, 锥形量热分析表明, 加入 CEPPA-Al 可使最大热释放速率和热释放总量分别降低 16% 和 38%。力学性能研究表明, 添加质量分数 15% 的 CEPPA-Al 可使 PA6/CEPPA-Al 复合材料的拉伸性能与弯曲性能与 PA6 接近。

关键词:2-羧乙基苯基次膦酸铝; 尼龙 6; 阻燃剂; 热重分析

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)12-0114-04

Preparation of Aluminum 2-Carboxyethyl Phenyl Phosphinate and Its Flame Retardancy on PA6

Li Daoke¹, Deng Danmeng², Cai Hongqiang¹, Chen Xiaoting

(1. College of Chemical Engineering and Material Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. Jixian County Public Security Fire Control Team, Tianjin 301900, China)

Abstract: Aluminum 2-carboxyethyl phenyl phosphinate (CEPPA-Al) was prepared with CEPPA as materials and its structure was characterized by FTIR and ICP. The thermal stability of CEPPA-Al was investigated by TG, and the results show that the initial decomposition temperature of CEPPA-Al in nitrogen is 281.8 °C and quality retention in 700 °C is 27.5%. CEPPA-Al was used to improve the flame retardancy of PA6. TG result shows that the hypophosphite can promote PA6 to form char layer and reduce the amount of released gas. When the mass fraction of CEPPA-Al is 15%, the LOI of PA6/CEPPA-Al is 27.4% and UL 94 test reaches V-1 level. Cone calorimeter test show that PHRR and THR of PA6/CEPPA-Al reduce 16% and 38%, respectively. The research of mechanical properties of PA6/CEPPA-Al show that the mass fraction of CEPPA-Al is 15%, the tensile and flexural strength of PA6/CEPPA-Al composites are approximate to those of PA6.

Keywords: aluminum 2-carboxyethyl phenyl phosphinate; nylon 6; flame retardant; TG

聚酰胺 (PA) 是目前应用最广泛的工程塑料, 总产量居世界工程塑料之首。PA6 是 PA 的主要品种之一, 因其优异的力学性能、耐摩擦性、耐热性、电绝缘性和耐候性被广泛应用于国民经济的各行各业。但 PA6 的极限氧指数 (LOI) 约为 22%~23%, 燃烧速度快, 燃烧时伴随着高温熔滴生成, 使火焰迅速传播, 在使用中存在极大的安全隐患^[1], 因此开发综合性能优良的阻燃 PA6 有着重要的意义。

次膦酸盐阻燃剂是近年来开发的磷系阻燃剂, 具有阻燃效率高、无卤、无毒、不迁移等优点, 可用于聚酯、PA, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 等多种高分子材料的阻燃^[2-7]。其制得的阻燃产品具有密度低、阻燃剂添加量少、力学性能好、色泽好、烟密度较低等优点。目前报道及应用较多的次膦酸盐

阻燃剂为双烷基次膦酸盐, 但其生产工艺复杂, 成本较高^[8]。为了开发新的次膦酸盐阻燃剂, 笔者以 2-羧乙基苯基次膦酸 (CEPPA) 为原料, 合成了 2-羧乙基苯基次膦酸铝 (CEPPA-Al), 通过 LOI、垂直燃烧和锥形量热测试等方法研究其对 PA6 阻燃性能的影响, 并研究了阻燃 PA6 的热性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CEPPA: 工业品, 纯度 >99%, 溧阳市凯信化工有限公司;

十八水硫酸铝: 分析纯, 天津市化学试剂一厂;
抗氧剂: 168 和 1076, 德国 BASF 公司;

联系人: 陈晓婷, 副教授, 博士, 主要从事聚合物阻燃研究

收稿日期: 2015-09-15

PA6:1013B,挤塑级,日本宇部兴产公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VECTOR 22 型,德国 Bruker 公司;

电感耦合等离子体发射光谱仪: IRIS Intrepid GP01 型,美国 Thermo Elemental 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA Q600 SDT 型,美国 TA 公司;

锥形量热仪: FTT0007 型,英国 FTT 公司;

电子万能试验机: GMT4503 型,珠海三思试验设备有限公司;

双螺杆挤出机: KS-20 型,昆山科信橡塑机械有限公司;

全液压四缸直锁两板式注塑机: JPH120E 型,昆山科信橡塑机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) CEPPA-Al 的合成。

CEPPA-Al 的合成路线如图 1 所示。

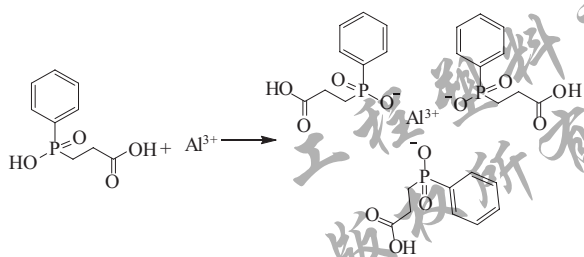


图1 CEPPA-Al 的合成路线图

在 1000 mL 烧瓶中加入 0.2 mol 的 CEPPA 和 400 mL 蒸馏水,搅拌使其完全溶解后,向烧瓶中滴加 200 mL 浓度为 0.35 mol/L 的十八水硫酸铝的水溶液,控制反应温度为 85℃,反应时间 3 h。待反应结束后过滤,用蒸馏水反复洗涤,于 80℃鼓风干燥 12 h 得到白色固体粉末 CEPPA-Al,收率为 85%。

(2) 阻燃 PA6 的制备。

PA6 在 80℃下真空干燥 12 h 备用。将一定比例的 PA6, CEPPA-Al 和抗氧剂充分混合,在双螺杆挤出机上共混。螺杆转速为 80 r/min,从进料口至口模各区温度依次为 220,230,235,235,230℃。共混物造粒,在 80℃真空干燥 12 h。将干燥的共混粒料用注塑机注塑成标准试样,用于力学性能及阻燃性能的测试。

1.4 结构表征与性能测试

对 CEPPA 和 CEPPA-Al 进行 FTIR 分析, KBr

压片,扫描 16 次,分辨率 4 cm⁻¹;

用电感耦合等离子体发射光谱仪测定 CEPPA-Al 的铝、磷元素含量;

TG 分析: N₂ 气氛,流量为 40 mL/min,升温速率 10℃/min,样品用量 5~10 mg;

LOI 按照 GB/T 2046.2-2009 测定,试样尺寸为 125 mm×6.5 mm×3 mm;

垂直燃烧按 GB/T 2408-1996 标准,试样尺寸为 125 mm×13 mm×3 mm;

锥形量热按 ISO 5660-2002 测试,外部热流量辐射强度为 50 kW/m²,以火焰熄灭为测试结束标志,试样尺寸 100 mm×100 mm×3 mm,以铝箔包裹四周以避免边缘燃烧现象,测试位置为水平位置。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 CEPPA-Al 的表征

CEPPA-Al 与 CEPPA 的 FTIR 谱图如图 2 所示。CEPPA 的 FTIR 谱图上 971 cm⁻¹ 为 P—OH 的吸收峰,2250 cm⁻¹ 为 P—OH 的氢键伸缩振动峰。与 CEPPA 相比, CEPPA-Al 在 971 cm⁻¹ 和 2250 cm⁻¹ 处的吸收峰消失,表明次膦基团发生了反应;而 1650~1550 cm⁻¹ 之间并没有强峰出现,证明并没有羧酸根生成,说明铝离子并没有与羧基团发生反应。对比谱图可以说明, CEPPA 的次膦基团与硫酸铝发生了反应。

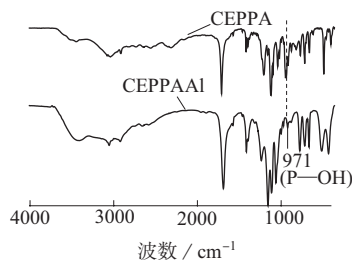


图2 CEPPA-Al 与 CEPPA 的 FTIR 谱图

电感耦合等离子体发射光谱仪测定 CEPPA-Al 的磷、铝元素含量分别为 13.90% 和 4.01%,与理论值 13.94% 和 4.05% 非常接近,表明生成了 CEPPA-Al。

CEPPA-Al 的 TG 曲线如图 3 所示。CEPPA-Al 的失重过程分为 3 个阶段: 第 1 阶段为 281~350℃; 第 2 阶段为 406~485℃; 第 3 阶段为 535~623℃。CEPPA 与铝离子成盐后热稳定性提高,能满足 PA6 在 230℃左右的加工温度条件。CEPPA-

Al 的起始分解温度为 281.8℃,700℃的质量保持率为 27.5%。

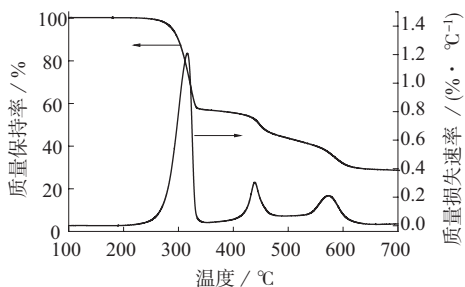
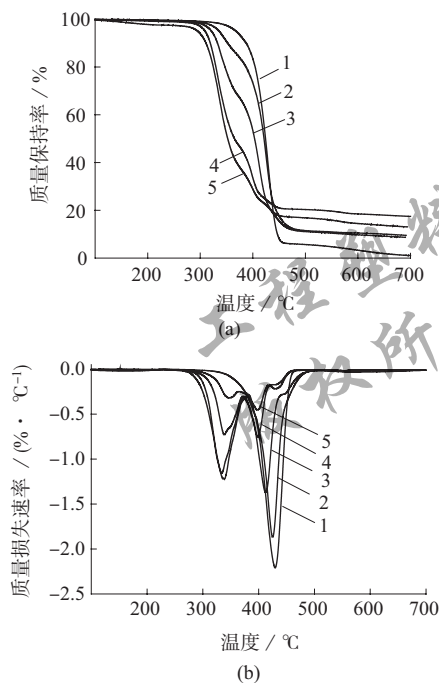


图3 CEPPA-Al 的 TG 曲线和 DTG 曲线

2.2 PA6/CEPPA-Al 性能研究

(1) PA6/CEPPA-Al 的热降解。

图 4 为 PA6/CEPPA-Al 共混物的 TG 和 DTG 曲线。



CEPPA-Al 含量: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图4 不同 CEPPA-Al 的 PA6/CEPPA-Al 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

PA6 在氮气气氛下的热分解过程只有一个失重区间,加入阻燃剂 CEPPA-Al 之后,起始分解温度降低,共混物出现两个失重区间,表明 CEPPA-Al 的加入改变了 PA6 的降解过程。第一个失重区间主要是由于 CEPPA-Al 的分解引起的,CEPPA-Al 分子上的 P—C 键断裂,300℃之后, P—O 键断裂,产生的酸加速了 PA6 的酯化和成炭作用,从而有利于炭层的形成。随着 CEPPA-Al 添加量的增加,PA6 在 300~400℃的质量保持率有所减少,而在 400~

500℃的质量保持率有所增加。其中 PA6 在 300~400℃降解所产生的碳化二酰亚胺甲基可聚合形成耐热的三嗪环,有利于炭层的稳定,而 PA6 在 400~500℃降解方式不利于炭层的形成^[9]。实验结果表明,CEPPA-Al 的加入加速了 PA6 在热降解时的成炭化学反应。PA6 在 700℃下质量保持率基本为零,而 PA6/CEPPA-Al 复合材料的质量保持率随着 CEPPA-Al 用量的增加而增加,当其质量分数为 15% 时质量保持率达 18.35%。材料成炭可降低可燃性气体的生成量,降低点火后试样的燃烧时间,同时炭层覆盖在试样表面,还可起到隔热隔氧的作用,有利于提高阻燃性能。

(2) PA6/CEPPA-Al 的阻燃性能。

PA6/CEPPA-Al 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果列于表 1 中。当 CEPPA-Al 质量分数为 15% 时,PA6/CEPPA-Al 的 LOI 达到 27.4%,达到难燃材料标准。垂直燃烧试验通过 UL94 V-1 级。

表1 PA6/CEPPA-Al 共混物的阻燃性能和力学性能

PA6 / %	CEPPA-Al / %	LOI / %	UL 94	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa
100	0	21.6	NR	53.2	50.5
95	5	23.3	NR	67.4	55.4
90	10	25.5	NR	52.4	56.1
85	15	27.4	V-1	50.6	52.2
80	20	29.3	V-1	37.8	51.3

对 PA6 及质量分数为 15% 的 CEPPA-Al 的 PA6/CEPPA-Al 试样进行锥形量热计测试。表 2 列出了测试所得的主要燃烧性能参数,TTI 是点燃时间。由表 2 可以看出,添加阻燃剂 CEPPA-Al 后 PA6 的点燃时间延长。图 5、图 6 分别为 PA6 及质量分数为 15% 的 CEPPA-Al 的 PA6/CEPPA-Al 的热释放速率 (HRR) 和总热释放量 (THR)。

表2 锥形量热计测试结果

试样	TTI / s	PHRR / (kW·m ⁻²)	THR / (MJ·m ⁻²)	EHC ⁽¹⁾ / (MJ·kg ⁻¹)
PA6	57	1023	117.8	31.4
PA6/CEPPA-Al	64	863	72.7	20.3

注: EHC——有效燃烧热。

HRR 的峰值 PHRR 为最大热释放速率。HRR 和 PHRR 越大,高分子材料的表面热裂解速度加快,火焰的传播也越快,火灾的危险性就越大。由图 5 可见,PA6/CEPPA-Al 的 PHRR 值为 863 kW/m²,比 PA6 下降了 16%。同样,THR 越大,材料在火灾中的危险性越大。从图 6 可以看出,与 PA6 相比,CEPPA-Al 阻燃 PA6 体系的 THR 从 117.8 MJ/m² 降低为 72.7 MJ/m²,下降了 38%,复合材料阻燃性

能得到提高。

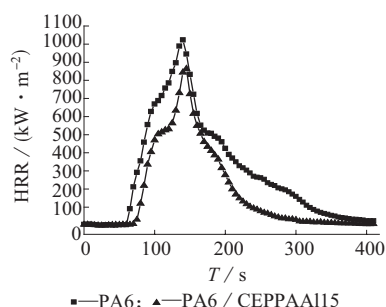


图5 PA6 和 PA6/CEPPA-AI 复合材料的 HRR 曲线

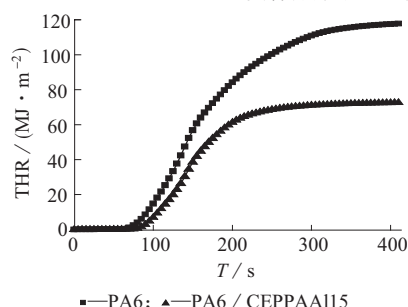


图6 PA6 和 PA6/CEPPA-AI 复合材料的 THR 曲线

(3) PA6/CEPPA-AI 复合材料的力学性能。

CEPPA-AI 含量对复合材料的拉伸强度和弯曲性能的影响见表1。CEPPA-AI 质量分数为5%时,复合材料的拉伸强度达到最大值,CEPPA-AI 添加量继续增加,复合材料的拉伸强度下降,当其质量分数为15%时,拉伸强度为50.6 MPa,略低于PA6。弯曲性能也是材料力学性能的一项重要指标,随着CEPPA-AI 含量的增加,复合材料的弯曲强度呈现先升高后降低的趋势,当CEPPA-AI 的质量分数为10%时复合材料的弯曲强度达到最大值,当其质量分数为15%时,复合材料的弯曲强度略高于PA6。

3 结论

合成了CEPPA-AI,并将其用于阻燃PA6。TG分析表明,改性PA6的初始分解温度降低,残炭生成量显著增加。当CEPPA-AI 质量分数为15%时,PA6/CEPPA-AI 复合材料的LOI达到27.4%,垂直燃烧等级达到UL 94V-1级。锥形量热分析表明,CEPPA-AI 的加入降低了最大热释放速率与热释放总量,具有良好的阻燃作用。CEPPA-AI 的质量分数为15%时,阻燃PA6的拉伸强度和弯曲强度与

PA6 接近,阻燃材料保持了较好的力学性能。

参考文献

- [1] Levchik S V, Weil E D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons[J]. Polymer International, 2000, 49(10): 1 033-1 073.
- [2] Hu Zhi, Chen Li, Lin Gongpeng, et al. Flame retardation of glass fibre reinforced polyamide 6 by a novel metal salt of alkylphosphonic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9): 1 538-1 545.
- [3] Braun U, Bahr H, Scharrel B. Fire retardancy effect of aluminium phosphinate and melamine polyphosphate in glass fibre reinforced polyamide 6[J]. E-Polymers, 2010, 10(1): 443-456.
- [4] 祝焕,何文涛,于杰,等. 有机次膦酸盐复配型阻燃剂阻燃 GF-PA6 的制备 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(4): 95-99.
Zhu Huan, He Wentao, Yu Jie, et al. Preparation of long glass-fiber reinforced polyamide 6 with novel organophosphinate complexes as flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4): 95-99.
- [5] Cai Yuanzheng, Guo Zhenghong, Fang Zhengping, et al. Effects of layered lanthanum phenylphosphonate on flame retardancy of glass-fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2013, 77: 10-17.
- [6] Samyn F, Bourbigot S. Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6 / aluminum phosphinate / melamine polyphosphate / organomodified clay: Interactions between the constituents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2 217-2 230.
- [7] 余良竹,姜宏伟. 蒙脱土协效次膦酸盐阻燃 ABS 的研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(7): 99-103.
Yu Liangzhu, Jiang Hongwei. Synergistic effect of MMT on phosphonic salt flame retarded ABS[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(7): 99-103.
- [8] 陈佳,刘继延,刘学清. 二烷基次膦酸盐类阻燃剂的结构设计与合成方法研究进展 [J]. 中国塑料, 2012, 26(2): 83-87.
Chen Jia, Liu Jiyan, Liu Xueqing. Research progress in structure design and synthesis of dialkylphosphonic salts flame retardants[J]. China Plastics, 2012, 26(2): 83-87.
- [9] 李明猛. 氮磷阻燃剂 (MPP) 的制备及其阻燃玻纤增强尼龙 6 和尼龙 66 的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
Li Mingmeng. Study on preparation of halogen-free nitrogen-phosphorous flame retardants(MPP) and their flame retarding of glass fiber reinforced polyamide 6 and polyamide 66[D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.

2015 年茂名石化公司开发出第 9 个 合成树脂新产品

2015 年 11 月 10 日,茂名石化公司用全密度聚乙烯装置成功试生产低晶点高贴合保护膜新产品 DFDA1002 约 500 t,这是该公司今年开发的第 9 个合成树脂新产品。

该产品主要瞄准替代进口牌号,通过优化生产工艺、助剂配方而研发的,该产品具有透明度好、耐穿刺性能好、粘附力强、晶点低等特点,可用于铝型材保护膜、不锈钢保护膜、天花板保护膜等领域,是公司提高产品附加值的又一有益尝试。
(工程塑料网)