

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.021

豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的合成,表征和应用^{*}

贾普友¹,张猛^{1,2},胡丽红^{1,2},薄采颖¹,周永红¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091)

摘要:使用可再生资源环氧豆油与三氯氧磷合成了豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂。使用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对合成产品的结构进行了分析和表征,结果表明得到了预期的产品。将该产品与聚氯乙烯(PVC)热塑共混成型制备了阻燃增塑PVC共混体系,使用热重分析仪、马弗炉、极限氧指数(LOI)仪和万能拉力试验机对阻燃增塑PVC共混体系的热稳定性能、阻燃性能及力学性能进行了表征。结果表明,合成的大豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂对PVC具有高效的阻燃和增塑作用,当其用量从0份增加到30份时,阻燃增塑PVC共混体系的LOI从24.1%增加到33.2%,断裂伸长率从170.14%增加到260.32%,热稳定性也得到提高;合成的阻燃增塑剂的阻燃机理主要是通过促进PVC共混体系表面形成致密的炭层来阻止共混体系进一步热降解。

关键词:大豆油;阻燃增塑剂;聚氯乙烯;共混

中图分类号: TQ414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0094-05

Synthesis, Characterization and Application of Flame Retardant Plasticizer Based on Soybean Oil Containing P and Cl

Jia Puyou¹, Zhang Meng^{1,2}, Hu Lihong^{1,2}, Bo Caiying¹, Zhou Yonghong¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forest, Nanjing 210042, China;

2. Institute of New Technology of Forestry, Chinese Academy of Forest, Beijing 100091, China)

Abstract: Flame retardant plasticizer based on soybean oil containing P and Cl was synthesized through reacting renewable resource epoxy soybean oil with phosphorus oxychloride. The synthetic product was characterized with FTIR and ¹H-NMR, the characterization results indicate that the flame retardant plasticizer is synthesized successfully. The flame retardant plasticizer was melted with polyvinyl chloride (PVC) for preparing flame-retardant plasticized PVC blend systems. The thermal, flame-retardant and mechanical properties of the blend systems were studied by TG tester, muffle, limited oxygen index (LOI) tester and universal tensile testing machine. The results show that the flame retardant plasticizer has excellent flame retardant and plasticization effect on the blend systems. When the content of the flame retardant plasticizer increases from 0 phr to 30 phr, the LOI of the blend systems increases from 24.1% to 33.2% and the elongation at break increases from 170.14% to 260.32%, the thermal stability also is improved. The flame-retardant mechanism of the flame retardant plasticizer is that it can form a compact isolation carbon layer on the surface of the blend system in burning process for preventing the further thermal decomposition of the system.

Keywords: soybean oil; flame retardant plasticizer; polyvinyl chloride; blend

使用可再生资源合成增塑剂,能够实现石化资源的替代,保证国家能源和经济安全,生物质资源的引入还可以降低污染^[1]。豆油相对石化原料较为廉价,其本身就是一种增塑剂,以豆油为基础,结合其它化学试剂可以合成各种不同功能的增塑剂。经过精炼的大豆油与冰醋酸或甲酸混合,滴加双氧水,经过环氧化反应,再经水洗或者碱洗以及蒸发和过滤可以得到环氧豆油^[2-5]。环氧豆油作为国外应用较早的无毒环保型塑料助剂,有十分优良的增塑和热稳定性能,在塑料、涂料、新型高分子材料和橡胶等工业领域中有广泛的作用。环氧豆油在分子结构

中带有环氧基团,反应性较强,容易发生开环聚合或与其它化合物加成反应后分子链增长。张立强等^[6-7]使用环氧蓖麻油与磷酸二乙酯通过蓖麻油环氧键开环反应合成了蓖麻油基磷酸二乙酯,这是一种性质稳定、阻燃效果优良的植物油基磷酸酯类阻

^{*} 国家自然科学基金项目(31300490),江苏省自然科学基金项目(BK20141074),中国林科院林业新技术研究所基本科研业务费重点项目(CAFINT2013K01)

联系人:周永红,研究员,博士生导师,主要从事生物质资源转化与利用研究

收稿日期:2014-10-10

燃增塑剂。胡云等^[8]利用环氧大豆油与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物合成了高效豆油基阻燃增塑剂。基于植物油基磷酸酯类优良的阻燃性能,该类增塑剂具有广阔的发展空间。笔者借鉴以往学者的研究成果,使用环氧豆油与三氯氧磷反应合成豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂,以期达到对聚氯乙烯(PVC)更高效的阻燃作用。

1 实验部分

1.1 原材料

豆油:市售;

冰乙酸、磷酸、三氯化铝、三氯氧磷等:分析纯,南京阿拉丁试剂有限公司;

双氧水:浓度 30%,南京阿拉丁试剂有限公司;

邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、钙/锌稳定剂:分析纯,南京阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10型,美国尼高力公司;

核磁共振氢谱(¹H-NMR)仪:ARX-300型,德国 Bruker 公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1型,德国 Netzsch 公司;

马弗炉: SX 型,上海洪纪仪器设备有限公司;

转矩流变仪: PolyLab QC 型,德国哈克公司;

微型注塑机: MiniJet II 型,德国哈克公司;

万能拉力试验机: CMT5000 型,深圳市新三思材料检测设备有限公司。

1.3 豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的合成

将 100 g 大豆油,15 g 冰乙酸,1 g 磷酸混合于反应瓶中,在 50℃下搅拌,然后将 80 g 双氧水在 50℃下于 30 min 滴完;50℃反应 3 h 后,使用蒸馏水洗涤 3 次,80℃减压蒸馏出水得到产物环氧大豆油。向反应器中加入三氯氧磷,再加入催化剂三氯化铝(含量为三氯氧磷质量的 0.5%~1%),搅拌并缓慢加热至 45~50℃,然后缓慢加入环氧大豆油,加料时间为 2~4 h,三氯氧磷与环氧大豆油物质的量之比为 3:2;加料完毕后,升温至 60℃,反应 2~3 h 后冷却至室温,使用蒸馏水洗至中性,在 70℃抽真空 2 h,冷却至室温得到最终产品。理想的合成过程如图 1 所示。

1.4 阻燃增塑 PVC 共混体系制备

将 PVC 树脂在 60℃下干燥 2 h 除水,按照表 1 配方混匀后,取一定质量混合物在转矩流变仪中塑

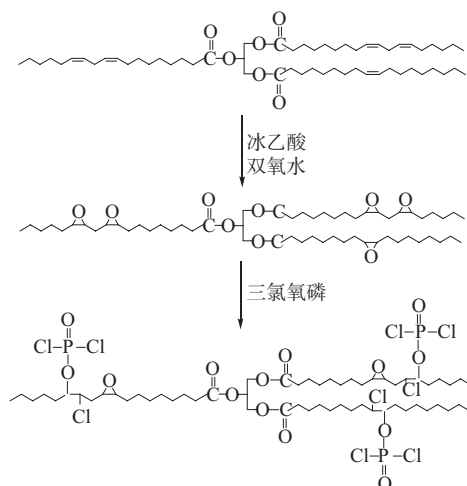


图 1 豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的理想合成路线

化,温度为 165℃,转速为 50 r/min,保持 5 min。然后使用微型注塑机在 165℃,550 MPa 下将塑化物加工成型为标准试样。

表 1 阻燃增塑 PVC 共混体系制备配方

项 目	试样编号			
	A	B	C	D
PVC 用量	100	100	100	100
DOP 用量	30	40	50	60
豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂用量	30	20	10	0
钙/锌稳定剂用量 ¹⁾	2	2	2	2

注:1) 钙/锌稳定剂中钙类与锌类稳定剂的质量比为 1:1。

1.5 性能测试与结构表征

FTIR 分析:将合成的阻燃增塑剂溶解于氯仿溶液,成膜在 KBr 片上使用 FTIR 仪进行分析。

¹H-NMR 分析:将合成的阻燃增塑剂溶解于氘代氯仿中,以四甲基硅烷为内标,在 400 MHz 下进行分析。

TG 分析:使用 TG 分析仪,将阻燃增塑 PVC 共混体系试样在氮气氛围中由室温以 10℃/min 的速率升至 600℃,测得 TG 和 DTG 曲线。

LOI 按照 GB/T 10707-2008 测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的 FTIR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的长脂肪酸链的一些特征峰,如在 1743.65 cm⁻¹ 处的峰为酯羰基基团吸收峰;在 2852.94 cm⁻¹ 和 2922.68 cm⁻¹ 处的吸收峰是豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂脂肪酸链上的甲基和亚甲基基团。豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的 FTIR 谱图上最明显的吸收峰出现在 1098.19 cm⁻¹ 处,该处

为 P—O—C 的振动吸收峰, 822.58 cm^{-1} 处为 P—O 的振动吸收峰。以上表明豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂合成成功。

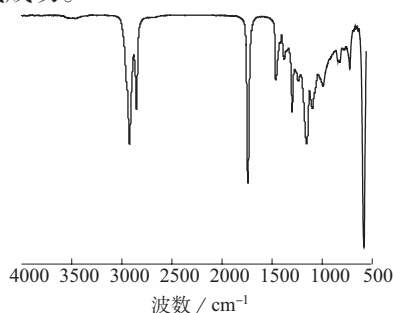


图2 大豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂的 FTIR 谱图

2.2 ^1H -NMR 分析

豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂的 ^1H -NMR 谱图如图3所示。由图3可以看出,在化学位移 $\delta=0.832$ 处为豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂的甲基 ($-\text{CH}_3$) 峰,在整个环氧化和开环反应过程中,该峰的位置不变,该峰显示的应该是豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂每个脂肪酸链端的甲基的3个质子;豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂显著的峰在 $\delta=1.207$ 处,它对应于连接在合成的阻燃增塑剂的甘油酯骨干链酯键上的亚甲基基团 ($-\text{CH}_2-$);在 $\delta=2.26, 2.93, 3.01$ 处的峰对应于合成的阻燃增塑剂的甘油酯骨干链上的亚甲基基团 [$-(\text{CH}_2)_n-$]。在 $\delta=5.21$ 处属于豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂甘油酯链上的烯氢基团。 ^1H -NMR 分析进一步证明了豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂合成成功。

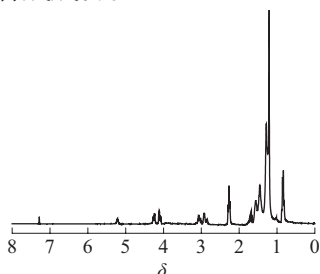


图3 大豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂的 ^1H -NMR 谱图

2.3 阻燃增塑 PVC 共混体系热稳定性分析

豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂阻燃增塑 PVC 共混体系的 TG 和 DTG 曲线如图4所示。从图4可以看出,阻燃增塑 PVC 共混体系的热降解明显分为两个阶段,第1个阶段热失重较为明显,也是失重速率较大的阶段,温度范围在 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 左右,这主要是 PVC 大分子链断裂,脱除氯化氢生成烯炔和聚烯炔的过程;第2个阶段在 400°C 以上,该阶段为 PVC 降解产生的聚烯炔进一步交联和骨架重

排生成甲苯和二甲苯的过程。温度达到 600°C 时,随着合成的阻燃增塑剂含量的增加,共混体系的热降解残留物也逐渐增多。且从 TG 和 DTG 曲线中可以得出,随着豆油基磷—氯协同阻燃增塑剂的用量由 0 份增加到 30 份,共混体系的热降解温度由 249.3°C 逐渐增加到 262.0°C ,这表明该豆油基磷—氯阻燃增塑剂可以提高 PVC 共混体系的热稳定性。

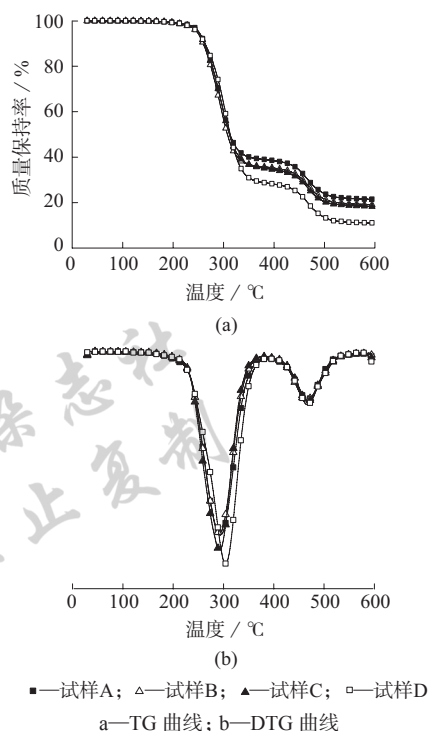


图4 阻燃增塑 PVC 共混试样 TG 分析曲线

2.4 阻燃性能及机理分析

图5为豆油基磷—氯阻燃增塑剂用量对 PVC 共混体系 LOI 的影响。从图5可以看出,随着豆油基磷—氯阻燃增塑剂用量从 0 份增加到 30 份,LOI 从 24.1% 提高到 33.2%。LOI 的提高说明豆油基磷—氯阻燃增塑剂可以显著提高 PVC 共混体系的阻燃性能,是一种优良的 PVC 阻燃增塑剂。

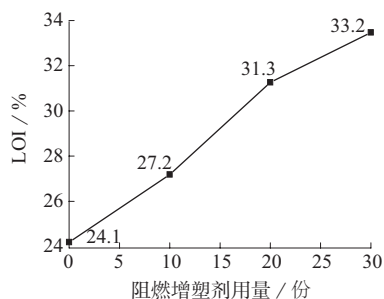


图5 豆油基磷—氯阻燃增塑剂用量对 PVC 共混体系 LOI 的影响

图6是阻燃增塑 PVC 试样 LOI 试验后炭渣的数码照片。从图6可以看出,试样 A 燃烧后形成致

密的炭层,炭渣中几乎没有气孔;随着阻燃增塑剂含量的降低,试样燃烧后形成的炭渣的致密度逐渐降低,试样 D 的炭渣致密度最低。这可以结合有机磷阻燃剂和卤系阻燃剂的阻燃机理进行解释。该豆油基磷-氯阻燃增塑剂可以认为是一种含氯的磷酸酯,磷酸酯热分解后会生成酸性磷酸酯,酸性磷酸酯热分解进一步生成多聚磷酸,多聚磷酸在 PVC 共混体系的热降解过程中作为酸源和成炭剂,加快了 PVC 共混体系迅速成炭,并在其表面形成一层致密的碳化膜,阻止了与外部氧气接触进而达到阻燃的目的。卤系阻燃剂主要通过气相阻燃发挥作用,它们既能抑制气相链式反应,且其分解产物又可作为惰性物质稀释可燃物的浓度并降温,还具有覆盖作用。在上述两种作用下,加入豆油基磷-氯阻燃增塑剂的 PVC 试样在燃烧后会形成致密的炭层,从而使其阻燃性能得到提高。

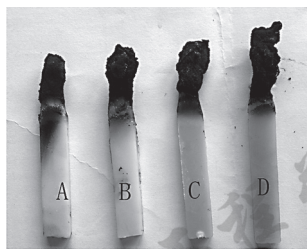


图6 阻燃增塑 PVC 试样 LOI 试验后的炭渣照片

2.5 阻燃增塑剂 PVC 共混体系阻燃机理的验证

为了进一步验证豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂对 PVC 的阻燃机理,使用马弗炉对试样进行热降解实验,以更加直观地研究阻燃增塑 PVC 热降解成炭过程。将试样 A, B, C 和 D 剪切成 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 左右大小,如图 7 所示,置于马弗炉中,逐渐由室温升至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,待试样完全碳化后,将炭渣小心移出进行对比。试样 A, B, C 和 D 热降解后的炭渣如图 8 所示。

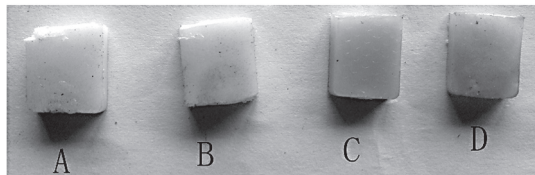


图7 阻燃增塑 PVC 试样燃烧前对比图

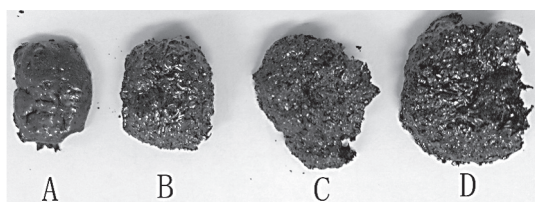


图8 阻燃增塑 PVC 试样燃烧后对比图

从图 8 可以看出,随着豆油基磷-氯阻燃增塑剂在 PVC 共混体系中质量的减少,试样燃烧后形成的炭渣逐渐变得蓬松多孔,体积逐渐变大,碳化接近完全;而试样 A 的炭渣显示炭层致密,碳化最不完全。这说明豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂在 LOI 试验和马弗炉热降解两种不同的燃烧环境中皆具有良好的阻燃作用。

2.6 力学性能分析

表 2 为豆油基磷-氯阻燃增塑剂用量对 PVC 共混体系拉伸性能的影响。从表 2 可以看出,随着豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂在 PVC 共混体系中含量的增加,试样的拉伸强度和拉伸弹性模量降低,但断裂伸长率大幅升高,当阻燃增塑剂用量从 0 份增加到 30 份时,断裂伸长率从 170.14% 提高到 260.32%。这可能是因为制备的阻燃增塑剂具有高效的增塑作用,从而使 PVC 共混体系的韧性提高。

表2 豆油基磷-氯阻燃增塑剂用量对 PVC 共混体系

试样编号	拉伸性能的影响		
	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	拉伸弹性模量 / MPa
A	8.32	260.32	35.78
B	11.80	220.89	58.23
C	13.21	200.30	86.37
D	16.4	170.14	100.34

3 结论

(1) 使用可再生资源豆油合成了一种新型的磷-氯协同阻燃增塑剂, FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 分析表明得到了预期产品。

(2) 豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂可以明显提高 PVC 共混体系的阻燃性能和热稳定性。随着豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的用量从 0 份增加到 30 份,共混体系的 LOI 从 24.1% 增加到 33.2%。

(3) 豆油基磷-氯协同阻燃增塑剂的加入降低了 PVC 共混体系的拉伸强度和拉伸弹性模量,但大幅提高了其断裂伸长率,当其用量从 0 份增加到 30 份时,断裂伸长率从 170.14% 提高到 260.32%。

(4) 该阻燃增塑剂的阻燃机理主要是通过促进 PVC 共混体系表面形成致密的炭层来阻止 PVC 共混体系进一步热降解。

参考文献

- [1] 蒋平平. 环保增塑剂 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 11.
Jiang Pingping. Environmental plasticizer [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 11.
- [2] 汪多仁. 绿色增塑剂 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2011: 37-41.
Wang Duoren. Green plasticizer [M]. Beijing: Science and

- Technology Press, 2011:37-41.
- [3] 石万聪,石志博,蒋平平. 增塑剂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:229-231.
- Shi Wancong, Shi Zhibo, Jiang Pingping. Plasticizer and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004:229-231.
- [4] 石万聪. 增塑剂最新应用实例[M]. 北京:化学工业出版社, 2012:302-306.
- Shi Wancong. The latest example of application of plasticizer[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2012:302-306.
- [5] 石万聪,司俊杰,刘文国. 增塑剂使用手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:263-269.
- Shi Wancong, Si Junjie, Liu Wenguo. Plasticizer manual[M]. Beijing:China Industry Press, 2009:263-269.
- [6] Zhang Liqiang, Zhang Meng, Hu Lihong, et al. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 52:380-388.
- [7] Zhang Liqiang, Zhang Meng, Zhou Yonghong, et al. The study of mechanical behavior and flame retardancy of castor oil phosphate-based rigid polyurethane foam composites containing expanded graphite and triethyl phosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 98:2 784-2 794.
- [8] 胡云,冯国东,周永红. 植物油基含磷增塑剂 DOPO-ESO 的合成及应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(8):90-93.
- Hu Yun, Feng Guodong, Zhou Yonghong. Synthesis and application of vegetable oil-based phosphoric plasticizer DOPO-ESP[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(8):90-93.

“特种磷系阻燃剂产业化”项目中试生产成功

近期,我国的“特种磷系阻燃剂产业化”项目进行了中试生产,并取得了成功。

由贵州省与中国科学院联合实施的“特种磷系阻燃剂产业化”项目在国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心进行了中试生产,中试生产装置一次投料开车成功,生产出合格产品。

现中试生产装置持续运行正常,开发生产的“特种磷系阻燃剂产品”具有高效阻燃、对环境与健康友好的性能特点,主要质量技术指标达到了国际领先水平,可满足高温尼龙等特种材料的加工要求,是一个在世界范围内拥有很强竞争力的产品,应用前景广阔。

据悉,省院合作的“特种磷系阻燃剂产业化”项目,依托贵州源翼矿业集团有限公司,通过整合中科院宁波材料技术与工程研究所和国家复合改性聚合物工程技术中心相关技术和装备,以开发新型耐高温工程塑料用磷系阻燃剂系列产品为目标。项目经过实验室研发、初级试生产、中试生产后,将以市场为导向,实现规模产业化。

贵州源翼矿业集团有限公司、中科院宁波材料所和国家复合改性聚合物工程技术中心三方的产学研合作,有效结合了贵州磷矿资源优势和中科院的技术优势,充分利用中国科学院贵州现代资源技术研究与成果转化中心平台,合作开发新型高端工程塑料用磷系阻燃剂产品,不仅可以使我国西南地区的磷资源可以得到合理的开发利用,而且还促进了阻燃剂产品结构的调整,使产业结构升级,对经济与社会的发展具有重要意义。

(慧聪塑料网)

拜耳聚氨酯材料可提高引擎盖部件安全性

近日,拜耳与捷克零部件制造商 Promens Zlin 及沃尔沃汽车紧密合作,利用其全新等级的聚氨酯材料 Baytec 和 Bayfit,开发出具有针对性的引擎盖部件解决方案,为汽车带来更高的安全性和舒适度。

据悉,沃尔沃汽车公司将拜耳材料巧妙地组合,生产其四缸柴油发动机的引擎盖。两种特殊的聚氨酯系统材料能够在引擎盖受到冲击的情况下实现软“着陆”,由此生产的引

擎盖具有弹性,可作为一个撞击缓冲区,减少冲击影响。

三家合作伙伴在整个开发过程中携手合作。在生产过程中,首先将喷涂弹性体 Baytec 注入模具,这种材料可确保部件所需的稳定性和平滑的表面。泡沫系统 Bayfit 随后被添加到同一模具中, Bayfit 可有效地降低发动机的噪音。这两种材料形成的夹层结构具有弹性,展现了行人保护技术的巨大进步。

凭借这种材料,沃尔沃汽车在安全性、质量和舒适度方面树立了全新的标准。引擎盖的生产有两种基本形式:标准车辆的发动机配备了一个黑色的引擎盖,而混合动力汽车则配备了一个银色的引擎盖。银色部件的生产第一步是在模腔内喷涂上银色的模内漆,然后在同一模具中,如上所述进行后续的加工步骤。

(雅式)

我国塑料光纤市场还处在萌芽期

自 2009 年我国电信开始推动光纤到户 (FTTH) 规模试点以来,塑料光纤以其高传输速率、大芯径、易操作、抗弯曲、高力学性能、价格低等特点,一度被认为是实现 FTTH “最后一公里”的最佳解决方案。

据 IGI Consulting 的一项研究,预计全球塑料光纤产业销售额到 2015 年将达 47 亿美元,包括家用网络、消费电子、汽车、飞机、工控等领域,这还仅仅是塑料光纤的初级产品,不包括复合应用(比如与电缆混合披覆应用)。塑料光纤的应用非常广泛,但在我国还远远没有展开。FTTH 只是其中一个市场。

例如,在欧洲汽车市场,宝马、奔驰、保时捷、大众等均在车载通讯、娱乐系统上应用塑料光纤,我国作为全球最大汽车市场,塑料光纤应用却步履蹒跚。在景观装饰照明市场,塑料光纤在国外得到了广泛的应用,典型案例是 2012 年伦敦奥运会的开闭幕式,采用了华鹰光电供应的塑料光纤。

“塑料光纤用于景观照明,在中国还处在萌芽,潜力非常大。相比传统的电灯,塑料光纤成本更低、更加美观、环保;相比较于大量应用的 LED 灯,塑料光纤自然柔和,适合艺术造型与布置,有助于提升夜间环境价值。”深圳华鹰世纪光电技术有限公司总经理吴琦指出。

(慧聪塑料网)