

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.021

植物油基含磷增塑剂 DOPO-ESO 的合成及应用 *

胡云¹, 冯国东^{1,2}, 周永红^{1,3}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 江苏强林生物质能源有限公司, 江苏溧阳 213364;

3. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 大豆油经环氧化制成环氧大豆油(ESO), 将 ESO 和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料, 经开环反应, 合成植物油基含磷阻燃增塑剂 DOPO-ESO。并通过傅里叶变换红外谱图和核磁共振氢谱确认了其结构, 以热重分析和氧指数测定仪分析了其热失重行为、阻燃性能。研究了 DOPO-ESO 用量对 PVC 体系力学性能的影响。结果表明, 当其用量为 40% 时, PVC 体系具有良好的力学性能, 增塑效果与 ESO 相当; 而极限氧指数从 22.3% 上升到了 37.3%, 说明该产物可有效地改善 PVC 增塑体系的阻燃性。

关键词: 大豆油; 阻燃增塑剂; PVC; 极限氧指数

中图分类号: 0627.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0090-04

Synthesis and Application of Vegetable Oil-Based Phosphoric Plasticizer DOPO-ESO

Hu Yun¹, Feng Guodong^{1,2}, Zhou Yonghong^{1,3}

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

2. Jiangsu Qianglin Bio-Energy and Bio-Materials Limited Company, Liyang 213364, China;

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

Abstract: The vegetable oil-based flame retardant plasticizers DOPO-ESO was synthesized by ESO got by soybean oil epoxidation and 9,10-dihydro-9-oxa-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) as raw material through ring-opening reaction. The structure was confirmed by fourier transform infrared spectra and nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, thermogravimetric behavior and flame retardant properties were analyzed by thermal gravimetric analysis and oxygen index tester. The dosage of DOPO-ESO was studied on the mechanics performance of PVC systems. The results show that when the amount of DOPO-ESO reach 40%, PVC system has remarkable mechanical properties, and the effect of plasticizing is similar to ESO. While the limiting oxygen index rise from 22.3% to 37.3%, indicating that the product is effective to improve the flame retardancy to PVC plastisol system.

Keywords: soybean oil; flame retardant plasticizer; PVC; limiting oxygen index

增塑剂是世界上产量和消费量最大的塑料助剂之一, 其中植物油基增塑剂由于高效、无毒及可降解, 受到塑料加工行业和增塑剂企业的极大关注^[1]。研究比较热门的环氧植物油基增塑剂, 不仅具有良好的增塑作用, 且结构中含环氧基团, 能吸收聚氯乙烯(PVC)因光和热降解出来的氯化氢, 可赋予 PVC 良好的稳定性, 如环氧大豆油(ESO)^[2-3]。但在高分子材料中加入增塑剂同时会增加其可燃性。为改善 PVC 的阻燃性, 使其能够同时具有增塑性和阻燃性, 且无毒、环保、原料可再生化, 加入植物油基阻燃增塑剂比较理想。A. Constantinescu 等^[4]以环氧腰果酚为原料成功制备了含磷生物质阻燃增塑剂。有机磷阻燃剂使材料具备了极佳的阻燃性能, 而且减轻了环境污染。其中 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂

菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物改性 PVC 增塑体系无烟、无毒, 不迁移, 可用于阻燃环氧树脂、聚氨酯等高分子材料^[5-6], 其作用机理是含磷化合物的受热分解时含磷基团首先降解形成富含磷的残留物, 具有较强的脱水作用, 使所覆盖的聚合物表面炭化形成炭膜^[7-8]。

笔者利用含磷化合物 DOPO 中活泼的羟基可与环氧基团反应的原理^[9], 在 ESO 中引入磷元素, 制备了植物油基含磷阻燃增塑剂 DOPO-ESO, 将其

* 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD32B05), 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, 主要从事植物油基增塑剂的合成及应用研究

收稿日期: 2014-06-08

应用于 PVC,以测试阻燃效果以及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

大豆油、DOPO、35% H_2O_2 、对甲苯磺酸:工业级,江苏强林生物能源材料有限公司;

氢氧化钠:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

甲酸:AR,天津市瑞金特化学品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

调温电热器:DW 型,上海平环燃烧设备工程技术有限公司;

智能高温控温仪:ZNGW-600 型,南京科尔仪器设备有限公司;

循环水式真空泵:SHZ-D 型,南京科尔仪器设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet iS 10 IR 型,美国 Nicolet 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209F1 型,德国 Netzsch 公司;

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 仪:AV-300 型,德国 BRUKER 公司;

万能试验机:CMT4304 型,深圳新三思计量技术有限公司;

微量注射成型机:MiniJet II 型,德国 Haake 公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪:JF-3 型,南京市江宁分析仪器厂。

1.3 DOPO-ESO 的合成

(1) 合成 ESO。

在装有搅拌器、温度计的 500 mL 四口烧瓶中加入 200 g 大豆油、60 g 甲酸以及 2% 对甲苯磺酸,水浴加热使体系升温至 55℃ 左右。剧烈搅拌下滴加 160 g 35% 的双氧水,滴加结束控制体系温度在 60℃,保温一定时间,反应结束静置片刻分去水层,酯层碱洗、70℃ 左右蒸馏水洗至中性,在真空度为 0.09 MPa、温度 90℃ 条件下减压蒸馏,冷却后得到淡黄色液体 ESO(环氧值为 6.13%,酸值为 0.65 mg KOH/g)。

(2) 合成阻燃增塑剂 DOPO-ESO。

在装有搅拌器、温度计的 250 mL 四口烧瓶中,加入 100 g (约 0.1 mol) ESO,7.2 g (0.03 mol) DOPO,加热至 180℃,滴加 30% 的稀硫酸,通过测试环氧值控制反应进程,反应后冷却至室温,碱洗后

过滤,脱水,得淡黄色粘稠产物,收率为 89.4%。

DOPO-ESO 的合成路线见图 1。

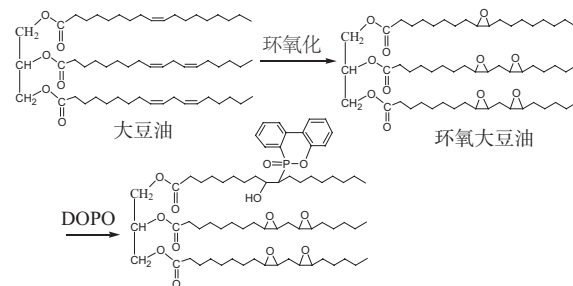


图 1 DOPO-ESO 的合成路线

1.4 性能测试

环氧值按 GB/T 1677-2008 测定。

酸值按 GB/T 1668-2008 测定。

FTIR 表征:待测样品提纯后涂于 KBr 单晶片上,进行 FTIR 表征。

TG 分析: N_2 氛围,升温速率为 5℃/min,升温范围为 50~600℃。

$^1\text{H-NMR}$ 分析:以四甲基硅烷 (TMS) 为内标、氘代氯仿 (CD_3Cl) 为溶剂,进行 $^1\text{H-NMR}$ 分析。

拉伸强度和拉伸弹性模量按 GB/T 1040.1-2006 测试。

LOI 按 GB/T 2406-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 表征

图 2 为 DOPO 和 DOPO-ESO 的 FTIR 谱图。

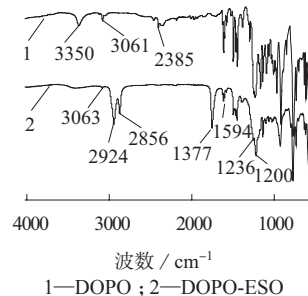


图 2 产物的 FTIR 谱图

由图 2 可看出,反应前 DOPO 在 3061.33 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的伸缩振动,2385.20 cm^{-1} 处存在较强的 P—H 吸收峰,1593.18 cm^{-1} 处为 P—Ph 吸收峰,1226.76 cm^{-1} 处存在 P=O 吸收峰以及 1212.82 cm^{-1} 和 900.65 cm^{-1} 的 P—O—Ph 吸收峰。反应后 DOPO-ESO 在 3063.33,1594.82,1236.12,1200.60,907.28 cm^{-1} 处出现了代表 DOPO 的吸收峰,在 2924.06,2856.07 cm^{-1} 处为大豆油甲酯中 CH_3 以及 CH_2 的伸缩振动吸收峰,而在 2385.20 cm^{-1} 处代表 P—H 的特征吸收峰已消失,

表明 DOPO 确实与 ESO 发生了开环反应,在 ESO 中引入了阻燃磷物质 DOPO。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 表征

图 3 为 DOPO-ESO 的 $^1\text{H-NMR}$ 图。主要分子结构与化学位移(δ)的对应关系如下: $7.10 \sim 7.18 \times 10^{-6}$ (2H); $7.24 \sim 7.32 \times 10^{-6}$ (2H); $7.49 \sim 7.58 \times 10^{-6}$ (2H); $7.78 \sim 7.92 \times 10^{-6}$ (2H) 为 DOPO 的结构峰;各个氢都可以较好地归属;脂肪链主要部分 $0.87 \sim 0.91 \times 10^{-6}$ (9H), $1.57 \sim 1.63 \times 10^{-6}$ (56H), $3.68 \sim 3.70 \times 10^{-6}$ (6H), 其 δ 和积分面积与结构基本吻合。由 $^1\text{H-NMR}$ 谱可知 DOPO-ESO 为目标产物。

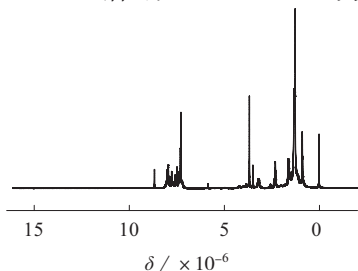


图 3 产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 TG 分析

热稳定性是衡量塑料助剂的一个重要指标, DOPO 作为反应性单体引入聚合物中,可获得较好的阻燃效果,但其耐热性难以满足对耐热性要求较高的材料的要求。对 DOPO-ESO 进行了 TG 分析,并与 DOPO 的 TG 行为进行了对比,结果见图 4。

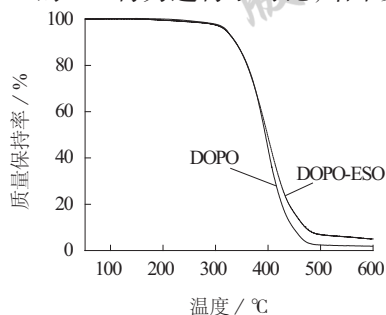


图 4 DOPO-ESO 与 DOPO 的 TG 曲线

由图 4 可知, DOPO 起始失重温度为 217°C ; DOPO-ESO 起始失重温度为 305°C , 失重 20% 与失重 50% 的温度分别为 370°C 和 397°C ; 597°C 时, DOPO 和 DOPO-ESO 的残炭率分别为 1.87%, 4.99%。DOPO-ESO 具有较好的热稳定性,可满足对耐热性要求较高的高分子材料的阻燃要求。

3 应用

3.1 阻燃增塑剂 DOPO-ESO 对增塑 PVC 力学性能的影响

分别在 100 份 PVC 中加入 20%, 30%, 40%,

50% 的 DOPO-ESO 以及 20% ESO, 同时加入 5 份硬脂酸钙, 以及 100 份 PVC 中加入 40% ESO 和 5 份硬脂酸钙, 将原料加入多功能粉碎机中混合均匀, 采用转矩流变仪和微量注塑成型机制备拉伸试样。测试增塑剂对 PVC 拉伸试样力学性能的影响见表 1。

表 1 增塑剂对 PVC 力学性能的影响

序号	配比	断裂伸长率 / %	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	拉伸屈服应力 / MPa
1	PVC / 20% DOPO-ESO	56.71	10.55	80.67	
2	PVC / 30% DOPO-ESO	80.61	9.50	70.66	
3	PVC / 40% DOPO-ESO	100.06	6.76	19.03	1.22
4	PVC / 50% DOPO-ESO	78.47	2.98	11.73	1.02
5	PVC / 40% ESO	106.82	4.72	9.08	0.98

由表 1 可以看出, 加入 DOPO-ESO 后, PVC 的断裂伸长率随 DOPO-ESO 含量增加呈现先增大后减小的趋势, 这表明 DOPO-ESO 可增加 PVC 分子链的柔顺性和运动能力。当其含量为 40% 时断裂伸长率达到最大值 100.06, 与 40% ESO 增塑 PVC 的断裂伸长率相当, 且材料具有较强的屈服应力, 这说明 DOPO-ESO 与 PVC 是部分相容的^[10]; 但 DOPO-ESO 含量达到 50% 时, PVC 的断裂伸长率有所降低, 也说明共混物体系内发生部分分离现象。PVC / DOPO-ESO 共混物的拉伸强度、弹性模量随 DOPO-ESO 含量增加而逐渐降低, 这可能是 DOPO-ESO 破坏了 PVC 分子链间的物理交联点, 使 PVC 分子链间的相互作用力减弱, 从而导致 PVC 的拉伸强度和弹性模量降低。由此可见 DOPO-ESO 可赋予 PVC 较好的力学性能, 当含量为 40% 时, 增塑效果与 ESO 增塑效果相当。

3.2 阻燃增塑剂 DOPO-ESO 的阻燃性能应用

按表 2 中配方将 DOPO-ESO, ESO, Sb_2O_3 和 PVC 以不同比例混合后制备成测试试样, 测试试样的 LOI, 实验结果见表 2。

表 2 PVC 阻燃性能测试结果

序号	PVC	Sb_2O_3	ESO	DOPO-ESO	LOI / %
1	100	0	40	0	22.3
2	100	2	40	0	30.1
3	100	2	20	20	33.6
4	100	2	0	40	37.3
5	100	2	0	50	38.1
6	100	2	0	60	39.6

由表 2 可知, 添加 2% 的 Sb_2O_3 , PVC / ESO 体系的 LOI 可从 22.3% 增加到 30.1%, 原因是 Sb_2O_3

中的 Sb 元素可与 PVC 中的 Cl 元素产生协同阻燃作用,从而较大地提高 LOI。研究表明,加入增塑剂(如 DOP)会显著降低体系的 LOI^[11]。本实验数据表明,随着阻燃增塑剂 DOPO-ESO 添加量的增加,其 LOI 逐渐增大,而当添加 20 份阻燃增塑剂 DOPO-ESO 时,LOI 从 30.1% 增加到 33.6%;当添加量为 40% 时,LOI 为 37.3%,说明加入 DOPO-ESO 能显著改善 PVC 的阻燃性能。

4 结论

以 DOPO 和大豆油为原料合成了植物油基阻燃增塑剂 DOPO-ESO,通过 FTIR, ¹H-NMR 图谱表明合成的产物分子结构与目标一致;TG 测试证明其热稳定性良好;实验表明,DOPO-ESO 可有效地改进 PVC 增塑体系的柔韧性,力学性能测试结果与 ESO 相似;当添加量为 40% 时,LOI 为 37.3%,明显提高了 PVC 增塑体系的阻燃性能。

参考文献

- [1] 蒋平平,周永芳. 环保增塑剂 [M]. 北京:国防工业出版社,2009.
Jiang Pingping, Zhou Yongfang. Environmental plasticizers [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009.
- [2] Holser R A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(1):130-132.
- [3] Ingle R H, Raj N K K. Lacunary keggins type polyoxotungstates in conjunction with a phase transfer catalyst: An effective catalyst for epoxidation of alkenes with aqueous H₂O₂[J]. Journal of Molecular Catalysis(A):Chemical, 2008, 294(12):8-13.
- [4] Constantinescu A, Reyes J. Novel fire-resistant plasticizer for the plastic material industry and method of making thereof [P]. US, 20100184890, 2010-07-22.
- [5] Artner J, Ciesielski M, Walter O, et al. A novel DOPO-based diamine as hardener and flame retardant for epoxy resin systems[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293(6):503-514.
- [6] Wu Chuanshao, Liu Yingling, Chiu Yieshun. Preparation of phosphorus-containing poly(epichlorohydrin) and polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(10):2254-2259.
- [7] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京:化学工业出版社, 2002.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [8] 黄杰,唐安斌,王倩. 10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物的合成 [J]. 精细化工, 2005, 22(11):853-859.
Huang Jie, Tang Anbin, Wang Qian, et al. Synthesis of 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide [J]. Fine Chemicals, 2005, 22(11): 853-859.
- [9] 郝建薇,熊燕兵,张涛. 含磷环氧树脂的合成及阻燃研究 [J]. 北京理工大学学报, 2006, 26 (3): 279-285.
Hao Jianwei, Xiong Yanbing, Zhang Tao. Flame retardancy study on phosphorus-containing epoxy resin synthesized by the reaction of DOPO and the diglycidyl ether of bisphenol A [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2006, 26 (3):279-285.
- [10] Baiardo M, Frisoni G, Scandola M. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003(90):1731-1738.
- [11] 李定华,夏军涛,丁养兵. 软质聚氯乙烯低烟低卤阻燃配方体系的研究 [J]. 材料科学与工程, 2000, 18(1):149-154.
Li Dinghua, Xia Juntao, Ding Yangbing. Research of soft PVC flame retardant formulation system with low smoke and halogen [J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(1):149-154.

陶氏推出 VORAFORCE TW 1100 系列 聚氨酯复合材料

陶氏化学复合材料家族日前又添新成员。这款名为 VORAFORCE TW 1100 系列聚氨酯体系的高性能创新复合材料,专用于打造纤维缠绕型圆柱结构,不仅能够进一步提升圆柱形或圆锥形结构输电杆的强度和韧性,同时还便于安装和维护。VORAFORCE TW 1100 系列聚氨酯系统复合材料的推出,进一步丰富了陶氏现有的基于环氧树脂系统复合材料产品组合。在基础设施建设中,纤维缠绕结构运用复合材料所带来的巨大优势,远远超过了传统混凝土电线杆。在基础设施建设中使用复合材料,还具有产品设计灵活、使用寿命更长、整体性价比更高、更耐用等诸多优势。

陶氏化学此次推出的 VORAFORCE TW 1100 系列聚氨酯复合材料,可满足 110 kV 大型复合电线杆的应用要求,与目前包括 10 kV 在内的低电压聚氨酯小型电线杆产品形成互补。在此类应用中,与传统材料和其它类型树脂相比,

VORAFORCE 系列聚氨酯具有更好的延展性、韧性和抗开裂性。
(工程塑料网)

中国首条钢骨架塑料管铺设海底

7月21日,据来自中国航天科工集团公司第三研究院消息,该院旗下华创天元公司研制生产的大口径钢骨架塑料复合管已成功应用于浙江宁波梅山海底污水压力管工程。

这是我国国内首条铺设海底的钢骨架塑料管海底污水输送管道,主要用于将梅山岛污水输送至与梅山岛隔海相望的春晓污水处理厂,避免污水直接排放对海域造成的污染。据悉,华创天元公司研制生产的大口径钢骨架塑料复合管具有双面防腐、耐压等优越性能,其应用于该海底污水输送工程的管道口径为 600 mm,是迄今口径最大的钢骨架塑料复合管道。钢骨架塑料复合管是以钢丝缠绕网作为钢骨架塑料复合管的骨架增强体,采用高性能高密度聚乙烯改性粘结树脂将钢丝骨架与内、外层高密度聚乙烯紧密地连接在一起,使之具有优良的复合效果。
(工程塑料网)