

有机磷系化合物反应阻燃聚乳酸的机理与性能

邓晶晶 黄 宇 羊森林 吴智华

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要 介绍 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)分别反应阻燃聚乳酸(PLA)的机理和对 PLA 力学性能、阻燃性能、耐热性能的影响。结果表明,少量 DOPO 对 PLA 有良好的阻燃效果,少量过氧化二异丙苯(DCP)与 DOPO-HQ 并用能有效改善 PLA 的阻燃性能和热稳定性能。5% DOPO-HQ/0.5% DCP 阻燃 PLA 具有良好的综合性能,拉伸强度为 49.37 MPa,断裂伸长率为 5.03%,氧指数为 32%,试样热失重 5%、50% 时的温度分别提高 38、36℃。

关键词 聚乳酸 有机磷系化合物 过氧化二异丙苯 无卤阻燃

聚乳酸(PLA)是由乳酸合成的无毒、可完全生物降解的聚合物,具有与(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)相当的力学强度和刚性。但是,PLA 耐热性能差,容易燃烧,并伴有熔滴现象,欲将 PLA 应用于电子电器、汽车、家电等产品的零部件,必须对其进行阻燃改性。目前,国内外有关 PLA 阻燃的研究报道还较少。

有机磷系阻燃剂 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)具有抗氧化性、无烟、无毒和优良的耐水性,已用于聚酯及环氧树脂阻燃。同时 DOPO 又是新型反应型阻燃剂中间体,能与苯醌反应合成衍生物 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)^[1]。DOPO-HQ 具有高效的阻燃性,无烟、无毒,由于磷-碳键存在,化学稳定性好,耐水,能永久阻燃且不迁移,在提高高分子材料的阻燃性、热稳定性和有机溶解性的同时,保持或部分改变高分子材料的力学性能。DOPO-HQ 可以通过共聚键入聚酯、聚醚、聚酰胺链中,提高聚合物阻燃性和热稳定性。因 DOPO-HQ 与聚酯相容性良好,所以对阻燃体系物理力学性能的影响较小。

笔者从理论上推测 DOPO 和 DOPO-HP 反应阻燃 PLA 的机理,并实验测定这两种阻燃剂对 PLA 阻燃性能、力学性能和热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA: 注塑级,美国 Nature Works 公司;

DOPO、DOPO-HQ: 工业级,沈阳博美达化学有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯,成都科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪: XSS-300 型,上海轻机模具厂;

平板流化床: XLB 型,青岛亚东机械厂;

电热真空干燥箱: ZK-82A 型,上海市实验仪器总厂;

氧指数测试仪: HC-2 型,江宁仪器分析厂;

万能电子拉力机: Instron 4302 型,美国 Instron 公司;

热重(TG)分析仪: TA-Q600 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

在转矩流变仪中加入 PLA,恒温 180℃,转速 50 r/min,待 PLA 熔融后依次加入 DCP、DOPO 和 DOPO-HQ,混炼 10 min 后将混炼均匀的团料剪碎,然后模压成 4 mm 厚的片材,模压条件: 185℃、10 MPa。最后将片材裁切成标准试样。

1.4 测试及表征

氧指数按 GB/T 2406-2008 测试,试样尺寸为 100 mm × 10 mm × 1.6 mm;

拉伸强度按 GB/T 1040.3-2006 测试,拉伸速度为 50 mm/min;

TG 分析: 取样品质量为 7~9 mg,在氮气气氛下(气体流量为 100 mL/min)从室温(30℃)开始升温到 550℃,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 DOPO 反应阻燃 PLA 的机理及性能

(1) 反应机理

DOPO 加入 PLA 中能起到反应性阻燃剂的作用,这是因为 DOPO 具有六元磷杂环结构,P 原子有

孤对电子, 易发生亲核加成, 并且 DOPO 上的苯环为供电子基团, 与相邻的 P—O 键共同作用, 形成一个大 π 键, 使 P 原子上的电子云密度增高, P—H 键上的 H 原子极其活泼, 极易离解^[2], 因此, DOPO 中的 P—H 键易与 PLA 分子中的羰基发生亲核加成反应, 形成 DOPO 与 PLA 的接枝物。

(2) DOPO 反应阻燃 PLA 的氧指数

图 1 示出 DOPO 反应阻燃 PLA 的氧指数与 DOPO 含量的关系。由图 1 可知, 当 DOPO 的质量分数为 2% 时, 体系的氧指数达 32%, 具有阻燃效果; 当 DOPO 的质量分数为 10% 时, 氧指数达到 37%, 这表明 DOPO 是 PLA 的有效阻燃剂。DOPO 有效阻燃 PLA 的原因可能与 DOPO 熔点较低(约 120℃), 在加工温度 180℃ 下为熔融状态, 能与 PLA 发生反应链接在 PLA 的主链上相关。

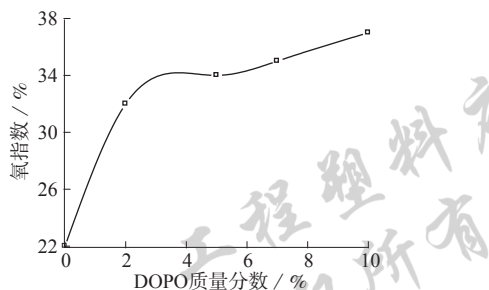
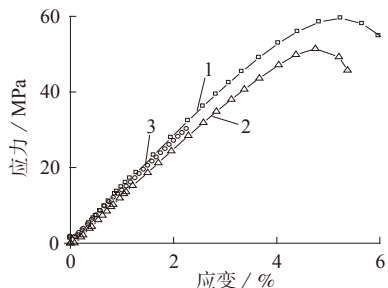


图 1 DOPO 反应阻燃 PLA 的氧指数与 DOPO 含量的关系

(3) DOPO 反应阻燃 PLA 的力学性能

图 2 为 DOPO 反应阻燃 PLA 的应力-应变曲线。由于 DOPO 质量分数为 7% 以上时, 试样特别脆而无法制样, 因而其应力-应变曲线没有在图中给出。由图 2 可知, PLA 的拉伸强度及断裂伸长率均随 DOPO 含量的增加而下降。当 DOPO 质量分数为 2% 时, 材料的力学性能与纯 PLA 相比变化较小, 拉伸强度约为 50 MPa。但是当 DOPO 质量分数达到 5% 时, 材料的力学性能急剧降低而基本失去了实用价值。DOPO 含量增加导致 PLA 力学性能下降的原因可能是 DOPO 的酸性将诱导 PLA 降解所致。



1—纯 PLA; 2—2% DOPO 阻燃 PLA; 3—5% DOPO 阻燃 PLA

图 2 DOPO 反应阻燃 PLA 的应力-应变曲线

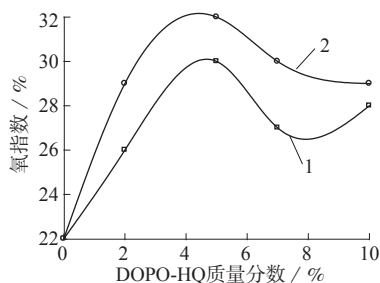
2.2 DOPO-HQ 反应阻燃 PLA 的机理及性能

(1) 反应机理

根据资料^[3], 在有机过氧化物产生的烷氧自由基($RO\cdot$)作用下, DOPO-HQ 中的酚羟基易被夺取氢原子, 形成酚氧自由基, 同时 $RO\cdot$ 也极易夺取 PLA 分子上的叔 H, 导致在 PLA 的主链上形成了叔碳自由基^[4-5]。因此, 在 DCP 引发作用下, DOPO-HQ 与 PLA 的反应如下: 首先 DCP 受热分解为 $RO\cdot$; 接着 $RO\cdot$ 夺取 DOPO-HQ 和 PLA 上的 H, 形成酚氧自由基和叔碳自由基; 这两种自由基耦合终止, 形成含磷侧基的 PLA 接枝物。

(2) DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的氧指数

图 3 示出 DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的氧指数与 DOPO-HQ 含量的关系。由图 3 可知, DCP 与 DOPO-HQ 并用阻燃 PLA 的氧指数高于未加 DCP 体系, 当 DOPO-HQ 质量分数为 5% 时, 氧指数达到最大值。这是因为 DCP 可促进 DOPO-HQ 反应接枝 PLA, 阻燃效果更明显。比较图 3 和图 1 可见, DOPO-HQ 的阻燃效果较 DOPO 差, 原因是 DOPO-HQ 在加工温度下不能熔融, 混合的均匀程度明显低于 DOPO 阻燃体系, 难以有效阻燃 PLA。



1—DOPO-HQ 阻燃 PLA; 2—DOPO-HQ/DCP 阻燃 PLA

图 3 DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的氧指数与 DOPO 含量的关系

(3) DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的力学性能

表 1 示出 DOPO-HQ 阻燃 PLA 的拉伸性能。由表 1 可知, 在 PLA 中加入 2% 和 5% DOPO-HQ 时, 尤其是添加 0.5% DCP 后, 拉伸性能有所下降。这可能与 DCP 在一定程度上引发了 DOPO-HQ 与 PLA 分子链之间的反应, 会导致 PLA 断链有关。综合来看, 5% DOPO-HQ/0.5% DCP 阻燃 PLA 体系仍具有一定的实际使用价值。

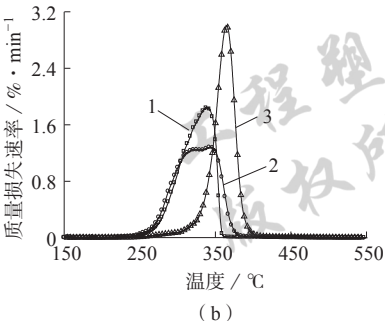
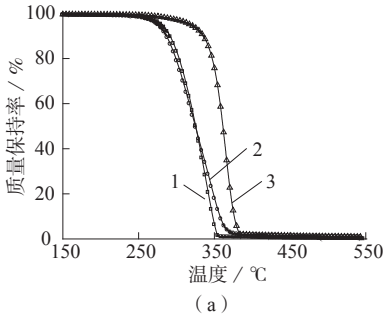
(4) DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的热稳定性性能

图 4 为 DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的 TG 曲线, 表 2 示出相应的特征温度。

表 1 DOPO-HQ 阻燃 PLA 的拉伸性能¹⁾

试样	拉伸弹性模量 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%
纯样	1406	60.20	8.34
2% DOPO-HQ	1478	60.77	6.41
5% DOPO-HQ	1373	50.30	6.47
7% DOPO-HQ	1549	48.99	6.30
10% DOPO-HQ	1480	42.44	5.61
2% DOPO-HQ/DCP	1364	57.58	5.58
5% DOPO-HQ/DCP	1331	49.37	5.03
7% DOPO-HQ/DCP	1476	51.85	6.99

注: 1) DCP 质量分数为 0.5%。



1—纯 PLA; 2—5% DOPO-HQ 阻燃 PLA;
3—5% DOPO-HQ/0.5% DCP 阻燃 PLA
a—质量保持率; b—质量损失速率

图 4 DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的 TG 曲线

表 2 DOPO-HQ/DCP 反应阻燃 PLA 的特征温度¹⁾ /℃

试样	$T_{0.05}$	$T_{0.5}$	$\Delta T_{0.05}$	$\Delta T_{0.5}$
PLA	280	325		
5% DOPO-HQ	275	325	-5	0
5% DOPO-HQ/0.5% DCP	318	361	38	36

注: 1) $T_{0.05}$ 、 $T_{0.5}$ 分别为试样失重 5%、50% 时的温度, $\Delta T_{0.05}$ 、 $\Delta T_{0.5}$ 分别为试样的 $T_{0.05}$ 、 $T_{0.5}$ 与纯 PLA 的差值。

由图 4 和表 2 可知, 单独使用 DOPO-HQ 对 PLA 热稳定性能的改善效果并不明显, 甚至试样的

起始分解温度略有降低。由图 4b 可发现, 添加 DOPO-HQ 后试样具有两个失重速率峰, 即由纯 PLA 的一阶失重转变为 DOPO-HQ 和 PLA 的二阶失重。而 DOPO-HQ/DCP 体系阻燃 PLA 的起始热分解温度及最终热分解温度都有明显提高, 呈现一个失重峰, 其 $T_{0.05}$ 与 $T_{0.5}$ 和纯 PLA 相比分别提高了 38℃ 和 36℃, 表现出了良好的热稳定性能。

3 结论

(1) DOPO 及 DOPO-HQ 均可作为 PLA 有效的反应接枝性阻燃剂, 但是两者的反应机理不同。前者是直接与 PLA 亲核加成反应接枝, 后者是在过氧化物引发下通过自由基共聚反应接枝。

(2) 添加质量分数 2% 的 DOPO 后 PLA 的氧指数达 32%, 阻燃效果优良; 但是材料拉伸强度为 50 MPa, 断裂伸长率为 5.5%, 相比 PLA 有所下降。当 DOPO 质量分数增至 5% 时, 阻燃材料变得很脆, 几乎无实际使用价值。

(3) 5% DOPO-HQ/0.5% DCP 反应阻燃 PLA 的氧指数达 32%, 阻燃效果良好; 材料拉伸强度为 49.4 MPa, 断裂伸长率为 5%, 相比 PLA 有所降低; 热失重 5%、50% 时的温度分别比纯 PLA 提高 38、36℃, 热稳定性有明显改善。

参考文献

[1] Wang Chunshan, Lin Chingshuan. Synthesis and properties of phosphorus containing polyarylates derived from 2-(6-oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)-1,4-dihydroxy phenylene[J]. Polymer, 1999, 40: 4387-4398.

[2] Endo S, Kashiwara T, Osako A. Phosphor-s-containing compounds[P]. US: 417 2590. 1978-11-28.

[3] Liu J Y, Yu W, Zhao C X, et al. EPR/rheometri studies on radical kinetics in melt polyolefin elastomer initiated by dicumyl peroxides[J]. Polymer, 2007, 48(10): 2882-2891.

[4] Semba T, Kitagawa K, Ishiaku U S, et al. The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 1816-1825.

[5] Pan J, Wang Y L, Qin S H, et al. Grafting reaction of poly(D, L) lactic acid with maleic anhydride and hexanediamine to introduce more reactive groups in its bulk[J]. J Biomed Mater Res B: Appl Biomater, 2005, 74B: 476-480.

MECHANISM AND PROPERTIES OF ORGANIC PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS
REACTING FLAME-RETARDANT POLYLACTIC ACID

Deng Jingjing, Huang Yu, Yang Senlin, Wu Zhihua

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The mechanism of the reaction between 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide(DOPO), its deriv-

atives 10-(2, 5-dihydroxyl phenyl)-9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ) and the flame-retardant polylactic acid (PLA) was presented, and the effects of DOPO and DOPO-HQ on the mechanical properties, flame retardant and heat-resistant performance of PLA were studied. The results showed that small amount of DOPO had good flame retardant effect on PLA, and small amount of dicumyl peroxide (DCP) conjugated with DOPO-HQ could improve the flame-retardant properties and thermal stability of PLA effectively. The flame retardant PLA system of 5% DOPO-HQ/0.5% DCP had excellent comprehensive properties: the tensile strength was 49.37 MPa, elongation at break was 5.03%, oxygen index was 32%, and the temperature of thermal weight loss 5%, 50% improved 38℃ and 36℃, respectively.

KEYWORDS polylactide acid, organic phosphorus-containing compound, dicumyl peroxide, non-halogen flame retardant

欢迎订阅 2010 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2010 年定价 13 元/期, 全年 156 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘 (CA) 收录。2010 年定价 13 元/期, 全年 78 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函 (附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2008 年底共 36 卷 230 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2008 年底共 17 卷 65 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	144(单册)
2010	12	13	156	156(单册)
合计	213		1000(优惠)	1100(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	72(单册)
2010	6	13	78	78(单册)
合计	77		450(优惠)	500(优惠)