

六苯氧基环三磷腈的合成及其阻燃应用

刘仿军,武 菊,李 亮,刘志田,喻湘华

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以六氯环三磷腈(HCCTP)、苯酚、碳酸钾为原料,四正丁基溴化铵(TBAB)为相转移催化剂,氯苯为溶剂,合成了六苯氧基环三磷腈(HPCTP).采用红外光谱技术对产物进行了表征,并将 HPCTP 首次应用于聚丙烯/聚烯烃弹性体/滑石粉复合体系,制备了无卤阻燃的聚丙烯改性塑料.结果表明,HPCTP 对复合体系具有较好的阻燃作用.复合体系的缺口冲击强度和断裂伸长率随着阻燃剂用量的增加而下降,弯曲强度随着阻燃剂含量的增加而增加,拉伸强度随着阻燃剂含量的增加而先增后降.当 HPCTP 的质量分数为 10% 时,阻燃聚丙烯/聚烯烃弹性体/滑石粉复合体系的氧指数达到 25.6%,冲击强度为 15.1 kJ/m²,弯曲强度为 34.2 MPa,拉伸强度为 23.9 MPa,断裂伸长率为 59.1%,该材料的综合性能最佳.

关键词:六苯氧基环三磷腈;无卤阻燃;聚丙烯;四正丁基溴化铵;氧指数

中图分类号:O627.51;TQ265.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.011

0 引 言

欧洲塑料制造商协会(APME)统计表明,汽车的自重每减少 1%,就可以节油 1%.塑料及其复合材料在汽车上的应用,是实现汽车轻量化的有效途径.以塑代钢是实现汽车节能减排的有效方式.聚丙烯及其改性工程塑料是汽车上最常用、用量最大的塑料材料,约占汽车塑料总用量的 21%^[1].因此,聚丙烯塑料的改性研究,对汽车行业具有非常重要的现实意义.但是,由于聚丙烯易燃,限制了其在汽车领域的应用.磷腈化合物作为一种新型的磷氮系阻燃剂,引起了越来越多的关注.磷腈分子结构中的 Cl 原子被有机基团取代,可以制得有机磷腈化合物,高含量的 P—N 构成协同体系有很好的阻燃性能,对聚合物材料具有优良的改性功能,在阻燃领域具有广阔的应用前景^[2-4].

六苯氧基环三磷腈(HPCTP)由于磷-氮阻燃及其协同效应,阻燃效果好,是一种新型的环境友好型阻燃材料^[5].为提高聚丙烯的阻燃性能、拓宽聚丙烯的应用领域,研究了自制的无卤阻燃剂六苯氧基环三磷腈(HPCTP)对聚丙烯/聚烯烃弹性体/滑石粉复合体系性能的影响,考察了阻燃剂含量对基体力学性能和阻燃性能的影响^[6-8].

1 实验部分

1.1 主要原料

六氯环三磷腈,纯度 99%,淄博蓝印化工有限公司生产.

四正丁基溴化铵,纯度 99%,上海至鑫化工有限公司生产.

苯酚、碳酸钾、乙酸乙酯、甲醇、氯苯均为分析纯试剂.

PP(聚丙烯),K8303,北京燕山石化生产.

POE(聚烯烃弹性体),8150,美国杜邦生产.

滑石粉,10 μm,市售.

硅烷偶联剂,KH-550,武大有机硅新材料股份有限公司生产.

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱仪,Equinox55 型,德国 Bruker 公司生产.

双螺杆共混挤出机,SHJ-36,南京诚盟化工机械有限公司生产.

微型塑料注射机,JPH-50 型,广东泓利机械有限公司生产.

冲击试验机,XJ-50Z 型,济南天辰试验机制造有限公司生产.

电子万能试验机,TS-2000S,深圳高品检测设

收稿日期:2013-03-20

基金项目:湖北省教育厅青年人才项目(Q20091511);湖北省教育厅高等学校教学研究项目(2012288)

作者简介:刘仿军(1977-),男,湖北天门人,讲师,硕士.研究方向:高分子材料的配方设计、高分子材料的成型、功能高分子材料的制备及应用.

备有限公司生产。

氧指数测试仪,XYG型,济南天辰试验机制造有限公司生产。

DSC-TGA同步热分析仪,STA 409 PC,德国Netzsch公司生产。

1.3 六苯氧基环三磷腈的合成

以精制丙酮作溶剂、碳酸钾和四正丁基溴化铵作相转移剂条件下,采用苯酚与六氯环三磷腈进行亲核反应,具体反应如下:

在500 mL三口烧瓶中,依次加入85.450 g的 K_2CO_3 ,14.964 g六氯环三磷腈,29.102 g苯酚,0.300 g四丁基溴化铵,350 mL精制氯苯,通氮气气氛下,水浴加热搅拌并回流,温度设定为60℃,反应72 h。反应结束后采用旋转蒸发将体系中的溶剂氯苯蒸出回收,再用100 mL蒸馏水洗涤粗产品并抽滤,用无水乙醇冲洗抽滤两次,除去体系中的有机杂质。将所得的粗产品放入真空干燥箱干燥,设定温度为60℃。再用乙酸乙酯重结晶,得到白色针状固体,真空干燥得到产品六苯氧基环三磷腈约23.000 g,产品收率为77.2%,与文献报道^[9]基本相同。

1.4 阻燃复合体系的制备

1.4.1 预混物的制备 固定PP/POE/滑石粉复合体系的质量比为PP:POE:滑石粉=70:10:20,向复合体系中分别加入0份、5份、10份、15份、20份、25份的HPCTP,将几种组份在高速混合器中配置成预混物。配制的具体步骤如下:

(1)将滑石粉在120℃下真空干燥4 h,取滑石粉用量2.5份的KH-550偶联剂,将滑石粉/偶联剂在高速混合器中混合15 min,然后将偶联剂处理过的滑石粉置于室温干燥条件下放置24~36 h,得到A。

(2)将适量的HPCTP与A高速混合10~15 min,得到B。

(3)将适量的PP、POE与B高速混合10~15 min,得到预混物C。

1.4.2 标准样条的制备 设置双螺杆塑料挤出机转速为200 r/min,I~Ⅷ区螺杆温度分别为150℃、170℃、190℃、195℃、200℃、210℃、215℃、220℃,机头温度设定为200℃,将预混物C加入双螺杆挤出机熔融、挤出、冷却、造粒,80℃真空干燥4 h,然后将粒料投入微型注塑机中,在熔体温度为225℃,模具温度为40℃,注射压力为35 MPa条件下注塑成标准样条,对不同阻燃剂量的共混物进行力学性能和阻燃性能的测试。

1.5 性能测试与结构表征

傅立叶红外光谱(FTIR)分析:KBr压片法。

拉伸性能按GB/T 1040.2-2006进行测试,拉伸速率为50 mm/min。

弯曲性能按GB/T 9341-2000进行测试,弯曲速率为2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008进行测试,摆锤能量5.5 J,V形缺口深度为2 mm。

氧指数按GB/T 2406-2008进行测试。

DSC-TGA分析:升温速率10℃/min,温度范围40~900℃。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的表征

红外光谱是研究聚合物化学结构的常见手段之一。利用红外光谱,不仅能通过C—H伸缩振动确定结构中苯环的存在;而且红外光谱对于P—N键也非常敏感,能够确定磷腈六元环的存在。

图1为六苯氧基环三磷腈的红外光谱图。从图1中可见,3062 cm⁻¹处为苯环的C—H伸缩振动峰,1590、1486和1455 cm⁻¹处为苯环骨架变形振动吸收峰,这表明产物中苯环的存在。1180 cm⁻¹处为环三磷腈的P—N伸缩振动峰,代表磷腈六元环的存在,953 cm⁻¹处的谱带为P—O—C的吸收峰,769 cm⁻¹附近出现P=N的吸收峰。而且,通过与六氯环三磷腈的红外谱图相比较,在522、603 cm⁻¹处未见P—Cl的伸缩振动峰,表明苯氧基完全取代氯形成了六苯氧基环三磷腈。

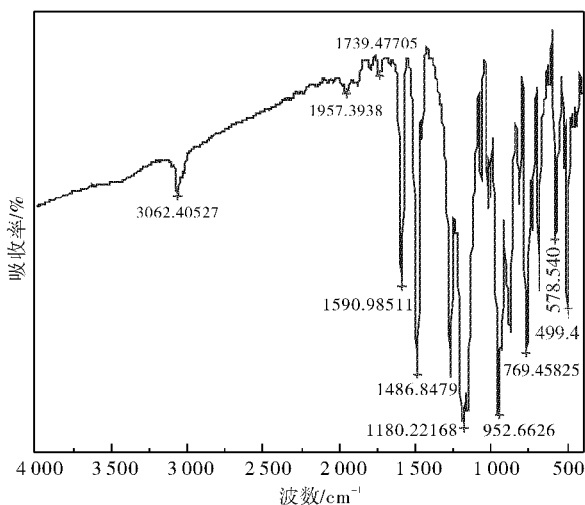


图1 六苯氧基环三磷腈的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of hexaphenoxy cyclotriphosphazene

图2为六苯氧基环三磷腈的DSC-TGA曲线。由图可得到熔点为113.0℃,与文献^[10]报道基本一致,进一步证明了六苯氧基环三磷腈的存在。

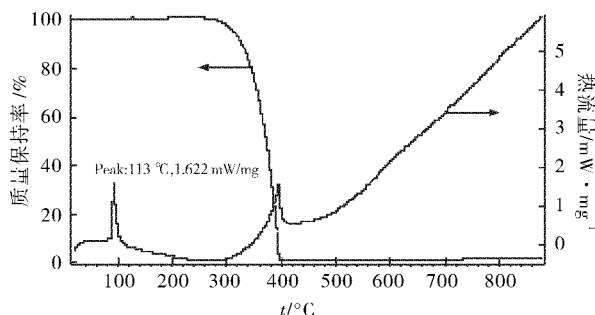


图 2 六苯氧基环三磷腈的 DSC-TGA 曲线

Fig. 2 DSC-TGA curves of hexaphenoxy cyclotriphosphazene

2.2 阻燃 PP/POE/Talc 的性能

图 3、图 4 和图 5 为加入不同质量份数的 HPCTP 注射得到的 4 mm 厚注射样条的性能。

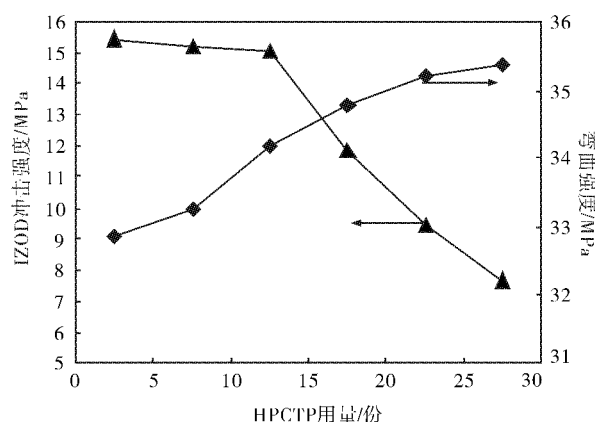


图 3 HPCTP 用量对 PP/POE/滑石粉复合体系冲击强度和弯曲强度的影响

Fig. 3 Effect of content of HPCTP on Izod impact strength and flexural strength of the PP/POE/Talc composites

从图 3 可以看出,随着 HPCTP 含量的增加,阻燃 PP/POE/滑石粉复合体系的冲击性能下降、弯曲强度增加,且当 HPCTP 含量超过 10 份时,阻燃复合体系的冲击性能显著下降.这主要是因为:随着 HPCTP 含量的增加,使得复合体系中 POE 橡胶成分的含量降低,PP/POE/滑石粉复合体系吸收外界冲击能量的功能减少,从而使得体系的冲击性能下降.由于 HPCTP 分子结构中存在刚性的 P-N 六元环结构,使得弯曲过程中部分力转移到 HPCTP 分子上,使得阻燃复合体系的弯曲强度增大,与文献报道结论相似^[11-12].

从图 4 中可以看出,随着 HPCTP 含量的增加,阻燃 PP/POE/滑石粉复合体系的断裂伸长率下降,而拉伸强度呈现先增后降的趋势.这主要是因为:随着 HPCTP 用量的增加,使得复合体系中 POE 橡胶成份的含量降低,断裂伸长率下降. HPCTP 分子结构中的刚性 P-N 六元环结构,虽然一定程度上能提高复合材料的刚性,而过量 HPCTP 阻燃剂的添加,破坏了阻燃 PP/POE/滑

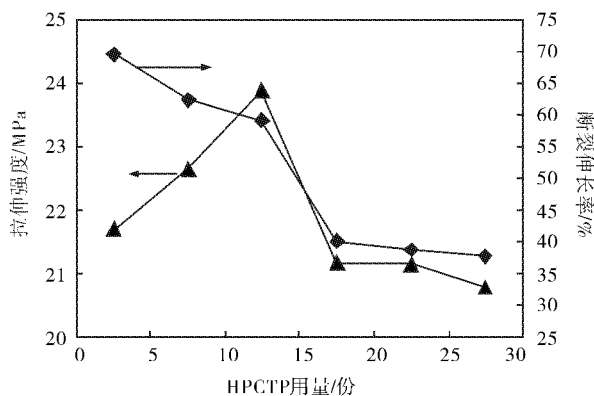


图 4 HPCTP 用量对 PP/POE/滑石粉复合体系拉伸性能的影响

Fig. 4 Effect of content of HPCTP on tensile properties of the PP/POE/Talc composites

石粉复合体系的稳定亚微观结构,使得基体的拉伸强度下降.由图 4 中可以看出,当 HPCTP 的用量超过 10 份后,阻燃复合体系的拉伸强度和断裂伸长率都会显著下降.

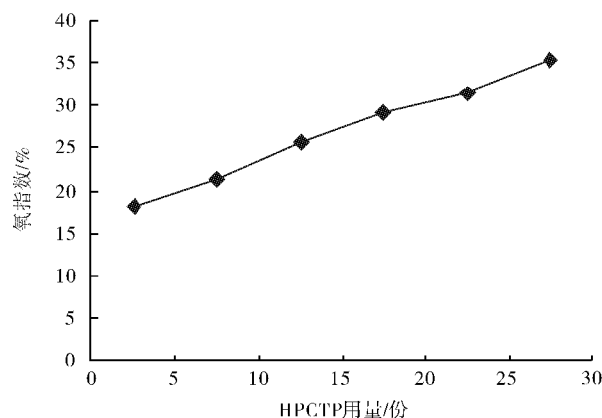


图 5 HPCTP 用量对 PP/POE/滑石粉复合体系阻燃性能的影响

Fig. 5 Effect of content of HPCTP on flame-retardant property of the PP/POE/Talc composites

从图 5 中可以看出,阻燃 PP/POE/滑石粉复合体系的氧指数随着 HPCTP 含量的增加而增加.说明 HPCTP 对 PP/POE/滑石粉复合体系具有一定的阻燃效果,当 HPCTP 用量从 0 份增加到 10 份时,复合体系的氧指数由原来的 18.1% 提高到了 25.6%.

3 结 语

a. 合成了新型无卤阻燃剂六苯氧基环三磷腈 (HPCTP),对其进行了 FTIR 表征,证明所合成的产物为六苯氧基环三磷腈.

b. 六苯氧基环三磷腈的加入能够提高复合体系的拉伸强度和弯曲强度,但其冲击性能和断裂伸长率降低.六苯氧基环三磷腈的加入能够明显

提高 PP/POE/滑石粉复合体系的阻燃性能。

c. 当 HPCTP 的用量为 10 份时,复合体系的综合性能良好,氧指数达到 25.6%,冲击强度为 15.1 kJ/m²,弯曲强度为 34.2 MPa,拉伸强度为 23.9 MPa,断裂伸长率为 59.1%。

致谢

感谢湖北省教育厅提供的资金支持!

参考文献:

- [1] 杜新胜,薛海妮.改性塑料在汽车中的应用[J].杭州化工,2009,39(1):24-29.
- [2] Allcock HR. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003:27-30.
- [3] 孔祥建,刘述梅,蒋智杰,等.苯氧基磷腈与金属氢氧化物协同阻燃 LLDPE[J].工程塑料应用,2008,36(5):5-9.
- [4] 徐建中,杜卫义,王春征,等.六苯氧基环三磷腈阻燃 PC/ABS 合金及其热解研究[J].中国塑料,2011,25(12):21-24.
- [5] 王旭东,敖玉辉,尚磊,等.一种磷氮系阻燃剂的合

- 成、表征及对尼龙 6 的阻燃性能研究[J].应用化工,2012,41(8):1402-1404.
- [6] Du L C, Qu B J, Xu Z J. Flammability characterization and synergistic effect of hydrotalcite with micro encapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite[J]. Polym Degrad Stab, 2006,91(5):995-1001.
- [7] 石建江,陈宪宏,肖鹏.无卤阻燃剂的应用现状[J].塑料科技,2007(35):1-5.
- [8] 刘亚青,赵贵哲,朱福田.芳氧基取代聚磷腈合成方法的改进[J].兵工学报,2005,26(1):90-93.
- [9] 唐安斌,黄杰,邵亚婷,等.六苯氧基环三磷腈的合成及其在层压板中的阻燃应用[J].应用化学,2010,27(4):404-408.
- [10] Chandrasekhar, Vadapalli. Inorganic and Organometallic Polymers [M]. Chapt 3. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [11] 苏卓,苏胜培.流动改性剂 PSAM/ZrP 的制备及其对 PC/ABS 性能的影响[J].塑料工业,2009,37(6):63-65.
- [12] 刘振宏,王静江,袁晓燕. PC/ABS 阻燃合金材料的研制[J].合成树脂及塑料,2008,25(6):21-24.

Synthesis of hexaphenoxyl cyclotriphosphazene and its application in flame retardance

LIU Fang-jun, WU Ju, LI Liang, LIU Zhi-tian, YU Xiang-hua

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Hexaphenoxyl cyclotriphosphazene (HPCTP) was synthesized by the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene (HCCPTP) with phenol and potash, and using tetrabutylammonium bromide (TBAB) as phase transfer catalyst and chlorobenzene as solvent. The product was characterized by infrared spectrum. The obtained HPCTP was firstly applied in the blend of Polypropylene (PP)/Polyolefin elastomer (POE)/Talc as a halogen-free flame retardant to prepare polypropylene modified plastics. The results show that HPCTP has the ability of flame retardance; the increase of the content of the HPCTP in the PP/POE/Talc blend leads to a decline in Izod impact strength and the rupture elongation, an increase in flexural strength, the tensile strength of the PP/POE/Talc blend firstly increasing then declining; when the content of HPCTP is 10%, the application performance of the blend reaches its optimum property. In this case the blend shows an oxygen index value of 25.6%, the notch impact strength is 15.1 kJ/m², the flexural strength is 34.2 MPa, the tensile strength is 23.9 MPa and the rupture elongation is 59.1%.

Key words: hexaphenoxyl cyclotriphosphazene; halogen-free flame retardance; polypropylene; tetrabutylammonium bromide; oxygen index

本文编辑:陈小华