

doi:10.3969/j.issn.1001-4616.2016.02.007

新型无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝的合成及阻燃应用

王影洲, 丁欣茹, 姜浩, 柏丽君, 职慧珍, 杨锦飞, 黄小冬

(南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 使用双引发剂合成新型无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝(AIPi)。当反应温度为80℃、反应时间为2h、硫酸铝溶液浓度为0.1 mol/L、pH位于2.0~2.5时,产率为94.4%。产品结构通过FT-IR、ICP、¹H NMR、³¹P NMR等分析手段表征,热重分析(TG)结果($T_{1\%}=391.88$ ℃, $T_{5\%}=429.38$ ℃)表明产物热稳定性良好。当AIPi在尼龙66(PA66)中添加量为15%时,垂直燃烧测试(UL-94)达V-0级,极限氧指数(LOI)达33.2%,阻燃性能明显提高,且冲击强度、弯曲强度等力学性能指数仍保持在材料可使用范围内。

[关键词] 二乙基次磷酸铝,阻燃剂,合成

[中图分类号] O621.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2016)02-0033-05

Synthesis and Application of Novel Halogen-Free Flame Retardant Aluminum Diethylphosphinate

Wang Yingzhou, Ding Xinru, Jiang Hao, Bai Lijun, Zhi Huizhen, Yang Jinfei, Huang Xiaodong

(School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Aluminum diethylphosphinate (AIPi) was synthesized by di-initiator. The optimal reaction conditions were explored, and the yield of AIPi is up to 94.4% under the conditions that the reaction temperature, time, concentration of aluminum sulfate solution and pH are 80 °C, 2 h, 0.1 mol/L and 2.0~2.5, respectively. The molecular structure of the sample was characterized by FT-IR, ICP, ¹H NMR and ³¹P NMR. The result of thermal stability of the products stated that $T_{1\%}$ and $T_{5\%}$ are up to 391.88 °C and 429.38 °C respectively, which could meet decomposition temperature of the excellent flame retardant. The application of AIPi to Nylon 66 (PA66) was investigated. When the content is 15%, the LOI to 33.2% and UL94 to V-0, the flame retardant of PA66 has been significantly enhanced. And the bending strength and impact strength still have been remained at reasonable range.

Key words: aluminum diethylphosphinate, flame retardant, synthesis

近年来,随着人们防火安全、环保意识的不断增强以及阻燃法规的日趋严格,开发无卤阻燃剂正成为当前研究热点^[1-4]。有机磷系阻燃剂是有机阻燃剂中最为重要的一种,被认为是替代卤系阻燃剂最有前景的阻燃剂之一,近年来发展十分迅速^[5-7]。其中烷基次磷酸盐具有无卤、阻燃效率高、疏水抑烟、热稳定性良好、对材料的电性能和机械性能影响较小等优点,特别适合作为小型、薄壁、透明电子电器原件材料^[8-11]。二乙基次磷酸铝最具代表性,阻燃性能优异,初始分解温度($T_{1\%}$)高达405℃,相对漏电起痕指数(CTI)高达600V。克莱恩公司研究人员^[12-13]使用单引发剂,一水合次亚磷酸钠和乙烯于100℃反应6h后,再与氢氧化铝反应2h得到粗产品,依次使用乙酸、水、丙酮进行洗涤得到纯样品,产率为79.4%;杨丽等^[1,14]使用过氧化二叔丁基单引发剂,一水合次亚磷酸钠和乙烯在135℃反应30h后得到二乙基次磷酸(产率75.3%),再与硫酸铝反应得产品;杨丽等^[15]又使用过氧化苯甲酰单引发剂,同样采用一水合次亚磷酸钠和乙烯为原料,降低温度(90℃)缩短反应时间(10h)反应后,再与硫酸铝反应,将得到的粗产品经热水洗涤得纯样品,产率81%。本

收稿日期:2015-11-19.

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2011369)、江苏省高校自然科学研究项目(13KJB150027)、江苏省新型阻燃材料工程技术研究中心项目。

通讯联系人:黄小冬,博士研究生,研究方向:阻燃剂的绿色合成研究。E-mail:huangxiaodong@njnu.edu.cn

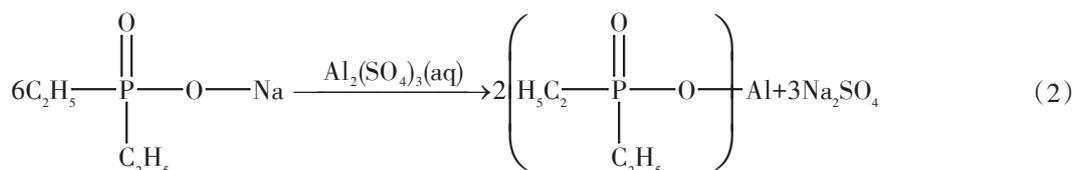
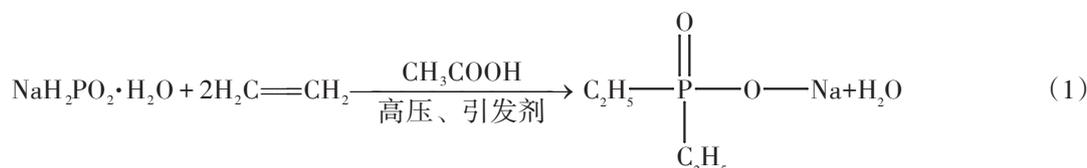
文采用双引发剂,以乙酸作溶剂、一水合次亚磷酸钠和乙烯为原料,90 ℃~100 ℃反应4 h后,再与硫酸铝反应2 h得到粗产品,室温水洗进一步提纯,制得纯样品.采用FT-IR,ICP,¹H NMR,³¹P NMR等分析手段对产物的结构进行表征;同步热分析仪分析测试产品的热稳定性 $T_{1\%}=391.88$ ℃, $T_{5\%}=429.38$ ℃;并将 AIPi 添加至 PA66 中对其进行阻燃改性,对改性后的 PA66 材料进行 LOI 测试、UL-94 测试以及力学性能测试.当 AIPi 的添加量为 15%时,UL-94 达 V-0 级,LOI 达到 33.2%.故不仅进一步改进了该工艺,且反应条件温和、产率及产品热稳定性都有明显改善.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

Tensor 27 傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司);STA449F3 同步热分析仪(德国耐驰);AVANCE 400 核磁共振波谱仪(德国布鲁克公司);Prodigy 大色散全谱直读 ICP 光谱仪(美国利曼-徕伯斯公司);GSA-0.2 L 磁力反应釜(威海威化机械厂);DW-1 型无极调速增力搅拌器(巩义市英峪高科仪器厂);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司).一水合次亚磷酸钠(AR,上海泰坦化学责任有限公司);十八水硫酸铝(AR,西陇化工股份有限公司).

1.2 合成步骤



合成步骤:第一步,一水合次亚磷酸钠与乙烯在乙酸中、在适当的引发剂及压力下生成二乙基次磷酸钠,见式(1);第二步,二乙基次磷酸钠与硫酸铝溶液反应生成二乙基次磷酸铝,见式(2).该方法的优点在于使用了双引发剂,大大缩短第一步反应时间,且在较低温度下即可进行,最终产率高达 94.4%.

实验操作:在反应釜中加入 60 g 乙酸和 5.3 g 一水合次亚磷酸钠,待其溶解后加入 0.41 g 引发剂 1 和 0.365 g 引发剂 2.充入乙烯、检漏、排气(排出反应釜内的空气),再次充入乙烯,压力为 1.6 MPa. 100 ℃反应 4 h 后,冷却至室温,得浅黄色液体.旋蒸出溶剂,将其转移至 500 mL 四颈瓶中,80 ℃滴加 0.1 mol/L 硫酸铝溶液,反应 2 h 后抽滤,烘干得白色固体 6.14 g,产率 94.4%.

2 结果与讨论

2.1 最佳反应条件的确定

AIPi 的合成主要分为两步,第一步在高压反应釜内进行,对 AIPi 的合成影响较小.第二步反应在常压下进行,这一步影响因素有多种,如反应时间、反应温度、硫酸铝浓度等.优化实验主要针对第二步反应中的多种因素进行探究,除所研究的因素外,其它反应条件均采用 1.2 中条件.

2.1.1 反应温度的影响

探究反应温度对 AIPi 产率的影响,结果见表 1.

由表 1 可知,AIPi 的产率随反应温度的升高而增加,当温度超过 80 ℃时,产率基本保持不变,因此选择最佳反应温度为 80 ℃.

2.1.2 反应时间的影响

探究反应时间对 AIPi 产率的影响,结果见表 2.

由表 2 可知,AIPi 的产率随反应时间的延长而不断增加,当反应时间超过 2 h 时,产率仅增加 0.2%,说明反应已基本结束,因此选择最佳反应时间为 2 h.

表1 反应温度对 AlPi 产率的影响

序号	反应温度/°C	产率
1	60	63.4%
2	70	83.8%
3	80	94.4%
4	90	94.1%

表2 反应时间对 AlPi 产率的影响

序号	反应时间/h	产率
1	1.0	53.2%
2	1.5	79.3%
3	2.0	94.4%
4	2.5	94.6%

2.1.3 硫酸铝浓度的影响

探究硫酸铝溶液浓度对 AlPi 热稳定性的影响,结果见表 3.

由表 3 可知,当硫酸铝溶液浓度分别为 0.05 mol/L 和 0.10 mol/L 时,AlPi 的初始分解温度分别为 391.89 °C 和 391.88 °C,二者仅相差 0.01 °C,因此选择 0.10 mol/L 更为合理.随着硫酸铝溶液的浓度逐渐增大,初始分解温度迅速下降.这可能是由于硫酸铝溶液浓度越高,反应速率越快,越容易形成不稳定的非晶型二乙基次磷酸铝,导致初始分解温度的下降.因此选择硫酸铝溶液最佳浓度为 0.10 mol/L.

2.1.4 溶液 pH 的影响

探究溶液 pH 对 AlPi 磷含量的影响,结果见表 4.

表3 硫酸铝浓度对 AlPi 热稳定性的影响

序号	硫酸铝浓度/(mol/L)	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$
1	0.05	391.89
2	0.10	391.88
3	0.20	372.21
4	0.30	367.40

表4 溶液 pH 对 AlPi 磷含量的影响

序号	pH	P/%
1	1.5~2.0	23.20
2	2.0~2.5	23.92
3	2.5~3.0	23.62
4	3.0~3.5	20.79

由表 4 可知,随着溶液 pH 值的降低,AlPi 中的磷含量越来越接近理论值(23.85%),当 pH 值在 2.0~2.5 时磷含量最接近理论值.主要是由于铝离子在水溶液中具有两性特征,反应体系的 pH 影响铝离子的存在形式^[6].当溶液 pH 为 4 左右时,铝离子与羟基结合形成铝离子羟基团簇.故除了生成 $\text{Al}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_3$ 外,还可能生成了 $\text{Al}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2]_2(\text{OH})$ 、 $\text{Al}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2](\text{OH})_2$,影响产品的纯度和磷含量^[1].从实验结果分析,选择溶液 pH 位于 2.0~2.5 之间.

表5 AlPi 中 P、Al 含量测定

	铝含量/%	磷含量/%
实测值	7.03	23.92
理论值	6.92	23.85

2.2 分析与表征

2.2.1 元素含量分析

ICP 测试分析 AlPi 的 P 和 Al 元素的百分含量,分析结果见表 5.

由表 1 中的数据可知,铝含量、磷含量的实测值与理论值的差值均在误差值允许范围内.

2.2.2 红外光谱分析

图 1 是 AlPi 的红外光谱图.

由图 1 可知,2880 cm^{-1} ~2980 cm^{-1} 是甲基上 C-H 吸收峰,2959 cm^{-1} 为 P-C 吸收峰,1416 cm^{-1} 、1410 cm^{-1} 处是 C-H 之间的变形振动;1271 cm^{-1} 和 1231 cm^{-1} 分别属于 P=O 和 P-C 的吸收峰,在 2400 cm^{-1} 处没有 P-H 吸收峰.说明所合成化合物具备目标产物官能团的特征吸收峰.

2.2.3 热稳定性分析

图 2 为 AlPi 在 N_2 气氛下的热重曲线图.

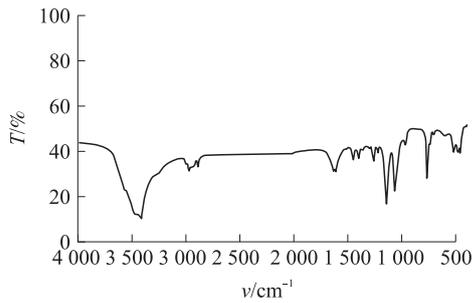


图1 产品的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of AlPi

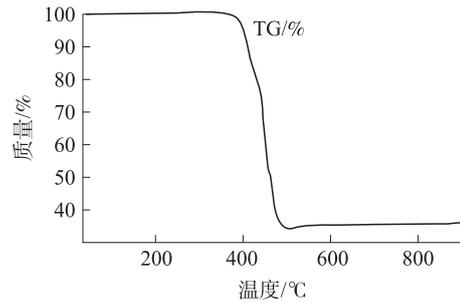


图2 产品的热重分析图

Fig.2 TGA spectrum of AlPi under N₂

由图2可知,样品的初始分解温度为391.88 °C,5%质量损失温度为429.38 °C,429.38 °C~500 °C之间质量损失约为64.56%,500 °C~900 °C质量基本保持不变.热重分析表明样品具有良好的热稳定性.

2.2.4 核磁共振光谱

图3为AlPi的¹H NMR谱图,图4为AlPi的³¹P NMR谱图,以D₂O作溶剂,AVANCE 400核磁共振波谱仪检测.

由图3可知,δ 4.70 ppm处为溶剂D₂O的化学位移;δ 0.88 ppm~0.96 ppm之间的多重峰为甲基上质子氢的化学位移,δ 1.34 ppm~1.43 ppm之间的多重峰属于亚甲基上质子氢的化学位移,两种质子峰的积分面积比约为3:2,与目标分子结构相符.由图4可知,δ 49.79 ppm处有1个单峰,符合目标分子的结构,同时表明产物纯度高.

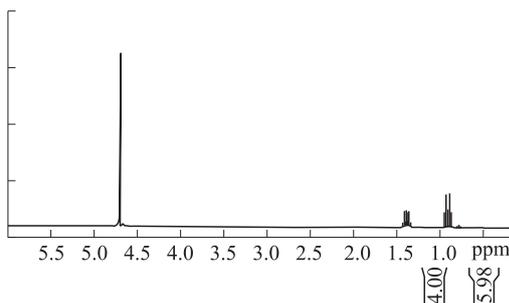


图3 二乙基次磷酸铝的¹H NMR光谱图

Fig.3 ¹H NMR spectrum of AlPi

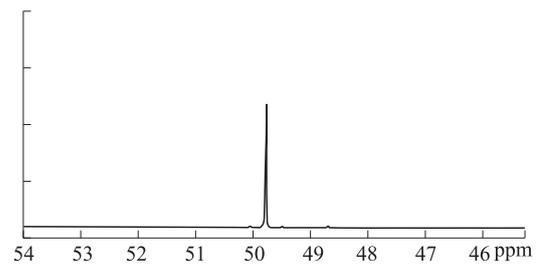


图4 二乙基次磷酸铝的³¹P NMR光谱图

Fig.4 ³¹P NMR spectrum of AlPi

2.3 二乙基次磷酸铝在PA66中的应用

2.3.1 试样制备

将AlPi、PA66按照一定的比例混合均匀,通过双螺旋杆挤压机和切粒机于255 °C~265 °C下挤出造粒.干燥后用压片机于255 °C~265 °C,5 MPa压力下模压成型,然后置于5 MPa压力下冷压,再制成标准样条供实验使用.

2.3.2 性能测试

垂直燃烧测试(UL-94)按GB/T 2048-2008标准测试,极限氧指数(LOI)按GB/T 2406-1993标准测试,拉伸强度按GB/T 1040-2006标准测试,冲击强度按GB/T 1843-2008标准测试,弯曲强度按GB/T 9341-2008标准测试,测试结果如表6所示.

表6 AlPi不同添加量对PA66阻燃性能和机械性能的影响分析

Table 6 Influence of the additive amount of AlPi on the flame retardancy and mechanical properties of PA66

W(AlPi)/%	UL-94(3.2 mm)	LOI/%	燃烧现象	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/(kJ·m ⁻²)
0	无级别	21.5	带火滴落	59.7	53.6	4.9
5	V-1	27.4	有滴落	46.7	53.9	4.5
10	V-1	30.6	有滴落	35.3	54.3	4.2
15	V-0	33.2	无滴落	28.2	54.8	3.8
20	V-0	37.3	无滴落	26.6	55.2	3.7

由表 6 可知,随 AIPi 添加量的增加,PA66 的阻燃性能逐渐提高,当添加量为 15%时,阻燃级别达 V-0 级,LOI 达到 33.2%,并且燃烧时无滴落现象;PA66 的拉伸强度和冲击强度随着 AIPi 添加量的增加有一定程度的下降,这主要是由于 AIPi 的加入增大了 PA66 分子之间的摩擦力使材料变脆所致.而弯曲强度却略微增大,这主要是由于 AIPi 的添加使 PA66 分子之间的摩擦力增大,阻碍分子运动.

3 结论

(1)使用双引发剂合成二乙基次磷酸铝.最佳反应条件为:温度为 80 ℃、反应时间为 2 h、硫酸铝溶液浓度为 0.1 mol/L、pH 位于 2.0~2.5 范围内,AIPi 产率高达 94.4%. (2)通过 ICP、FT-IR、¹H NMR、³¹P NMR 等分析方法对产物结构进行表征,结果表明产物结构与目标化合物相符合.由 TG 分析可知,二乙基次磷酸铝初始分解温度为 391.88 ℃,热稳定性好,具备优良阻燃剂特征. (3)AIPi 在 PA66 中的应用研究表明,当添加量为 15%时,复合材料的 LOI 达到 33.2%,阻燃级别达到 V-0 级,弯曲强度、冲击强度等力学性能指数仍保持在材料可使用范围内.

[参考文献]

- [1] 杨丽,韩新宇,毕成良,等.新型阻燃剂二乙基次磷酸铝的合成研究[J].化学试剂,2011,33(4):340-342.
- [2] WEIL E D,LEVCHIK S V. Review of current flame retardant systems for epoxy resins[J]. Journal of fire sciences,2004,22(2):25-40.
- [3] YAO Q,LEVCHIK S V,ALESSIP G R. Phosphorus-based flame retardant for thermoplastic polymer[J]. Plastics additives and compounding,2007(6):26-30.
- [4] LEVCHIK S V,WEIL E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. Journal of fire sciences,2006,24(5):345.
- [5] 杜大江,曹芳利,陈佳,等.磷-氮协效型烷基次磷酸盐阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J].江汉大学学报(自然科学版),2015,43(1):19-23.
- [6] 刘珂嘉,刘吉平.有机磷阻燃剂的现状及发展前景[C].襄阳:2014 年全国阻燃学术年会.2014.
- [7] LU S Y,HAMERTON I. Recent development in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress polymer sciences,2013,27(8):1 661-1 712.
- [8] SEBASTIAN H. Safety for thermoplastics[J]. Special chemicals magazine,2008,28(9):28-30.
- [9] SCHMITT E. Phosphorus-based flame retardant for thermoplastics[J]. Plastics additives and compounding,2007,9(3):26-30.
- [10] RAMANI A,DAHOE A E. On flame retardancy in polycaprolactma composites by aluminum diethylphosphinate and melamine polyphosphate in conjunction with organically modified montmorillonite nanoclay[J]. Polymer degradation and stability,2014,105:1-11.
- [11] VAN DER VEEN I,de BOER J. Phosphorus flame retardant: properties, production, enviromental occurrence, toxicity and analysis[J]. Chemosphere,2012,88(10):1 119-1 153.
- [12] 克莱恩有限公司.二烷基次磷酸盐的制备方法:CN,ZL200410104691.6[P].2005-08-31.
- [13] 克莱恩有限公司.二烷基次磷酸盐的制备方法:CN,ZL9881162.7[P].2001-01-01.
- [14] WO S,de CAMPO F. Process for the preparation of highly purified, dialkyle phosphinic acide:US,7 049 463 B2[P].2006-05-23.
- [15] YANG L,HAN X Y,LI L L,et al. Synthesis of aluminum diethylphosphinate by gas-liquid free radical additon reaction under atmospheric pressure[J]. Advanced material research,2011,194:2 237-2 240.
- [16] 汤鸿霄.无机高分子絮凝剂的基础研究[J].环境化学,1990,9(3):1-12.

[责任编辑:顾晓天]