

氮磷系膨胀型阻燃剂的合成及产业前景分析

朱一丞 苍 琼 杨永红 郭 琪 (唐山工业职业技术学院, 河北 唐山 063299)

摘 要: 本文研究了以甲醛、亚磷酸三苯酯及三聚氰胺等为反应物合成的三嗪类膨胀阻燃剂的工艺条件, 并对其进行了结构表征和性能测试, 结果表明, 所合成膨胀型阻燃剂具有添加量小, 阻燃性能高, 环保性能好等优点, 有效提升阻燃材料的性价比。同时对膨胀阻燃剂的产业前景进行了分析。

关键词: 膨胀阻燃剂; 合成; 性价比; 产业前景

随着人类社会的发展和科技手段的不断革新, 人类在材料应用方面选择范围更为广泛, 特别是高分子材料, 更是在人们的生产、生活中扮演着重要的角色。它为人们生产生活带来诸多便利的同时, 也引发了安全方面的隐患, 因为这些高分子材料本身就具有易燃的特点。不仅如此, 它在燃烧的过程中还会产生大量有毒气体或烟尘, 从而给人类生存环境和生命安全带来极大安全隐患。

氮磷系膨胀型阻燃剂, 其阻燃体系包含了多个方面的元素, 它们综合作用为一体, 形成一个阻燃元素的体系。如同一个密闭的蜂窝型结构, 由氮磷的膨胀化化学反应所生成的碳化层起到了消解热度和隔离保护的作用。此类阻燃剂大都具有低烟、无毒、低卤、无卤等优点, 符合阻燃剂的发展方向, 具有很好的发展前景且具有阻燃性良好, 抑制融滴和烟气, 环境友好等优良特性, 同时, 在树脂基体中还能起到增塑剂和稳定剂等作用, 有利于提高树脂基体的综合性能。本文研究了以甲醛、亚磷酸三苯酯及三聚氰胺等为反应物合成的三嗪类膨胀阻燃剂的工艺条件, 并对其进行了结构表征和性能测试, 同时对膨胀阻燃剂的产业前景进行了分析。

1 氮磷系膨胀型阻燃剂的合成

1.1 主要原料

甲醛溶液, 浓度范围是 36%~40%, 江苏省丹阳市永丰化学试剂场; 多聚甲醛, 分析纯, 江苏省丹阳市永丰化学试剂场; 亚磷酸三苯酯、三聚氰胺, 工业级, 均为市售。

1.2 主要仪器和设备

傅里叶红外光谱仪, 型号为 Nicolet-PROT G460 型, 美国 TA 公司; 热重示差扫描量热仪, 型号为 SDT Q600 (氮气保护, 升温速率 20℃/min, 温度范围: 25~800℃), 美国 TA 公司; HC-2 型极限氧指数仪, 南京江宁分析仪器厂; 双辊开炼机, 青岛鑫诚一鸣橡胶

机械有限公司; 平板硫化仪, 常州市第一橡塑设备厂。

1.3 阻燃剂的制备

在合成的实验中, 多聚甲醛的解聚液的提取是通过化学药剂的反应所得到。首先, 本次实验中要在反应瓶中加入 3g 的多聚甲醛与 10mL 异丙醇, 然后将这两种物质进行混合, 并放置到反应瓶中, 反应瓶的容量为 250mL。当这些混合液放置到反应瓶中之后便可以进行搅拌, 搅拌的过程要用力均匀, 使其充分反应。在这之前还需要掺入 1% 氢氧化钠溶液来对这两种混合液进行调和反应。在这反应的过程中, 所得到的酸碱度数值为 10。随着搅拌的不断深入, 它的温度会逐渐上升, 当温度达到 70℃时, 便可采取保温处理, 时间设定为 40min。40min 之后便可以得到多聚甲醛的解聚液。在所得到的多聚甲醛的解聚液中还需分别放置两种不同物质, 首先要加入 12.8g 的三聚氰胺, 然后再滴入 92.3mL 的亚磷酸三苯酯, 当这两种物质放置完毕后便可进行保温处理, 保温过程中所设定的温度为 70℃, 保温时间设定为 3h。当 3h 过后, 温度可以继续调制上升, 在温度达到所需的 165℃时, 生成的苯酚就可被蒸出, 具体在保温过程中所需设定时间的长短则由生成的苯酚量来决定。等所有的化学反应结束后, 减压蒸馏除去副产品。这时便可得到一种液体, 这种液体为深棕色, 略显粘稠。这种粘稠的液体即为氨甲基磷酸二苯酯基与三嗪的合成剂, 该合成剂可以应用于工业生产中, 从而影响产品的安全性能。而在这次化学反应中所产生的这种深棕色粘稠液体产率为 55%。所含有的化学元素磷占比 11.3%, 氮占比 9.81%。

2 产物结构表征

2.1 反应条件的选择

2.1.1 甲醛种类对产率的影响

为了实现较为理想的实验效果, 特选取两种化学元素进行实验比对, 一种是甲醛水溶液, 另一种则是

通过多聚甲醛进行解聚反应而得到的甲醛。第 1 种甲醛水溶液极其容易获得，但它的新鲜度较差，因此在实验过程中尽管能够达到实验的结果，却影响了甲醛的反应活性，将其应用到产品实验中，这种活性作用结果会直接影响到产品的收率。而通过多聚甲醛的解聚反应而得到的甲醛溶液纯度较高，并且反应活性要强。这两种化学元素之间的比对结果具体如表 1 所示。

表 1 甲醛种类对产率的影响

原料	解聚的多聚甲醛	新鲜的甲醛溶液	久置的甲醛溶液
产率 /%	56.9	29.8	15.3

从表 1 可以看出，明显第 2 种由多聚甲醛进行解聚反应所得到的甲醛纯度要更高一些，它的活性反应更强，因此在生产应用中所得到的产品收率也是更高。

2.1.2 原料添加方式对产率的影响

在实验的过程中，每一项环节都会直接影响到实验后的结果，例如在本次实验反应过程中，如果体系中的亚磷酸三酯，它的相对量不能够完全性满足，那么所生成的亚胺类中间体就会出现不稳定的状态，不仅如此它还会导致副产物。尽管这种作用方式应用较为普遍，在生产中也极其容易操作，但它的产率极低，基本维持在 30% 左右。不仅如此，由它所产生的副产物也很难彻底清除。为了能有效提升产品的产率，因此选用双向连续进料的加料模式，这种加料模式将有效避免副产物的产生，在操作过程中它的难易程度与原有的原料添加方式也大体相同。因此，该原料添加方式也成为最优化选择。

2.1.3 反应溶剂的种类对产率的影响

为了能有效验证反应溶剂由于种类和用量的不同，对产品的产率所产生的影响也会不同，因此分别选用去离子水、甲醇、乙醇及异丙醇为溶剂进行了对比实验，具体结果如表 2 所示。

表 2 溶剂对产品产率的影响

溶剂	异丙醇	乙醇	甲醇	去离子水
用量 /mL	50	50	50	50
产率 /%	56.8	29.6	24.7	20.3

通过表 2 得知，当选用甲醇或乙醇作为反应溶剂时，虽然所得到的实验结果也能在生产中得到应用。然而，从产率的结果来看，效果并不理想。这是因为在它们反应过程中通过醛酮羟基与一分子醇，所得到的缩醛。它的性能与甲醇、乙醇相比，并不具有优势。因此在具体应用中往往会选择异丙醇作为反应溶剂。

2.1.4 溶剂用量对产率的影响

通过观察溶剂异丙醇的用量对产品收率的影响，

来做出相应的判断和分析。具体结果如表 3 所示。

为了能进一步验证实验的结果，得到精准的实验数据，特选取在单纯的多聚甲醛解聚试验中，加入异丙醇，容量设定为 10mL。当反应瓶中加入一瓶醇之后，容量为 3g 的多聚甲醛便开始产生活性反应，并且这种活性反应极其强烈，所得到的实验数据也能够达到预期的结果。但需要注意的是，在本次实验中尽管达到了预期的实验结果，然而多聚甲醛的解聚反应也应该做到充分的考虑，在以后的实验过程中，还会通过添加异丙醇的不同容量来得到不同的实验结果。而所得到的实验结果也充分说明通过增加异丙醇的用量能够得到更为理想的实验结果，三聚氰胺的分散性，变得更为强化，并且产品的收率也得到了有效提升。并最终确定想要得到理想的实验，结果通过添加 50mL 的乙丙醇即可。

表 3 异丙醇用量对产率的影响

实验	异丙醇 / mL	两阶段反映温度 /℃	三聚氰胺 /g	亚磷酸三苯酯 /mL	产率 /%
1	10	71~165	13.2	90.8	39.6
2	20	71~165	13.2	90.8	42.8
3	30	71~165	13.2	90.8	44.9
4	40	71~165	13.2	90.8	49.7
5	50	71~165	13.2	90.8	56.2
6	60	71~165	13.2	90.8	56.2

2.2 产物的分析与表征

2.2.1 2,4,6- 三氨基磷酸二苯酯基 -1,3,5- 三嗪红外谱图分析

2,4,6- 三氨基磷酸二苯酯基 -1,3,5- 三嗪红外谱图分析。谱图中的 3500cm⁻¹ 处为 N-H 的伸缩振动峰，P-C 的伸缩振动峰在 2900cm⁻¹ 处，C=O 的收缩振动峰在 1078cm⁻¹。

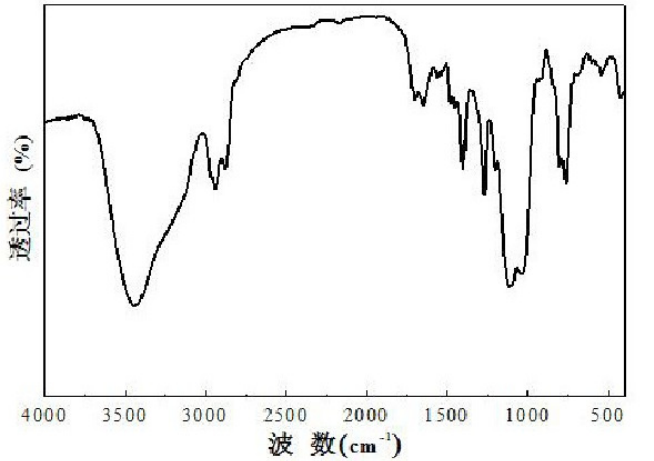


图 1 2,4,6- 三氨基磷酸二苯酯基 -1,3,5- 三嗪红外谱图

2.2.2 2,4,6-三氨基磷酸二苯酯基-1,3,5-三嗪热重分析

这种分析的作用原理主要是通过热分析技术的采用,使其在分解的过程中,将所得到的质量损失与温度变化进行差异性的比较,它也是评判热降解作用以及热稳定性的最佳参照指标。除此之外,还包括残碳量的多少,它也是阻燃剂好坏的一个评判标准,因为,在阻燃剂实现降落的过程中,会产生碳化反应,从而生成残炭。

2.2.3 产物的阻燃性能

根据一定的配比,将木粉和PE料及定量的不同阻燃剂高速混合,然后将其加入双辊开炼机,温度设定为175℃,转速设定为120r/min,混炼15min。混炼完成后在185℃的平板硫化机模压成型,制备阻燃木塑复合材料,待测试用。随着木粉添加量的增大,WPC的氧指数较好地提高,这是因为作为成炭剂的木粉,在材料燃烧时,会产生炭层,从而起到阻燃的作用。当加入阻燃剂后,木塑复合材料的阻燃效果明显提高。其中当ATH、MH复配使用时,氧指数从19%提高到23%,这是因为ATH、MH受热分解,并吸收热量,反应过程中产生的水蒸气可以使可燃气体的浓度降低,残渣会在WPC表面沉积,隔绝氧气,起到阻燃的作用。APP、MH复配使用时,氧指数提高到24%。因为APP受热过程中分解成聚磷酸和氨气,聚磷酸有较强的脱水性,可使WPC脱水成炭,进而形成炭层,隔绝氧气与WPC的接触,也就是固相阻燃。当使用合成膨胀型阻燃剂时,氧指数最高,提高了42.1%。这是因为在受热分解过程中,一方面形成的含磷自由基会使活性自由基失去活性,另一方面形成多的聚磷酸会促进机体形成炭层,稳定的炭层可以削弱两边的气体分子和热量的交换,从而抑制火焰的燃烧。

3 结论

通过利用三聚氰胺、亚磷酸三苯酯和甲醛为原料合成2,4,6-三氨基磷酸二苯酯基-1,3,5-三嗪,选择最佳的化学反应条件。在所进行的化学反应实验中所使用的加料模式为双享连续进样加料模式,结果也表明该种加料模式是最佳的方式。而所选定的加热方式也为分段式加热,并且所设定的加热时间为3h。通过2,4,6-三氨基磷酸二苯酯基-1,3,5-三嗪的实验性热分析表明,该化学物在添加少量的时候就能够起到很好的阻燃结果。

4 展望

随着高分子材料阻燃处理技术的不断发展,对阻燃剂的综合性能指标的要求也越高,高效、相容性好、热稳定性高是未来阻燃剂的发展方向,未来的膨胀阻燃剂应在下述五个方面改进:①开发多官能团阻燃剂,由于分子中含有多种阻燃元素,协同效应明显,阻燃效率高;②研制新型膨胀型阻燃剂,达到吸潮性低、热稳定高、阻燃效果好的“三位一体”阻燃剂,扩大应用领域;③开发抑烟、无毒的环保型阻燃剂,满足绿色低碳需求;④对阻燃剂的进行表面处理,提高和基体材料的相容性;⑤选择适当的协效剂,提升阻燃效率,降低阻燃材料的成本,为企业创造更大的经济效益。

参考文献:

- [1] 周中亮,孟扬,苏娟娟,韩建.铁酸锌/包覆型氢氧化镁复配阻燃剂对PVC膜的阻燃抑烟性能分析[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2018(2):1-11
- [2] 张永.磷-氮膨胀型阻燃剂和溴锑阻燃剂复配对聚丙烯的性能影响[J].合成材料老化与应用,2022,51(03):10-13.
- [3] 程安仁,矫阳,陆永俊,郭月莹,代培.氮-磷系无卤阻燃剂对EPDM密封材料性能的影响[J].特种橡胶制品,2022,43(03):13-17.
- [4] 李明晗,曹帅,蔡家斌,周楠.硅溶胶-APP复合阻燃剂对辐射松木材阻燃的研究[J].安徽农业大学学报,2022,49(02):213-218.
- [5] 曹燕,胡双庆,沈根祥,张洪昌,朱英.基于文献计量的溴代阻燃剂生态环境与健康风险研究态势分析[J].生态毒理学报,2022,17(02):381-391.
- [6] 兰平,杨蕊,李维刚,等.无机氢氧化镁铝阻燃剂对中密度纤维板阻燃性能的影响[J].西北林学院学报,2018,33(2):203-208.
- [7] 张靠民,孙金鹏,李如燕,等.有机/无机填料混杂增强木塑复合材料制备与性能[J].塑料工业,2020,2(48):158-163.

作者简介:

朱一丞(2001-),男,河北保定人,唐山工业职业技术学院2020级学生,研究方向:高分子材料改性。

基金项目:

河北省大中学生科技创新能力培育专项项目“新型膨胀阻燃剂的制备及应用”(项目编号:22E50405D),主持人朱一丞。