

# 含磷-氮阻燃剂的合成及在聚酰胺 6 中的应用

林天锋 王学利 李光 江建明

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051)

**关键词:** 阻燃剂 合成 热稳定性 流动性能 聚酰胺 6

无卤膨胀型阻燃剂与传统的卤素阻燃剂相比,在燃烧过程中产生的有毒及腐蚀性气体少,因而受到阻燃界的一致推崇,是当今及将来阻燃材料发展的主流方向<sup>[1]</sup>。从目前研究的结果看,含 P、N 的一些化合物是高分子材料阻燃的重要添加剂,它们可同时在气相和凝聚相起阻燃作用<sup>[2]</sup>。聚磷酸铵(APP)是国内外应用最多的含磷-氮阻燃剂,世界消耗量已达 10,000,000 千克/年。将 40wt.%的 APP 添加到尼龙 6 中可使 LOI 达到 41<sup>[3]</sup>。APP 的加入对 PET 的阻燃也有效果<sup>[4]</sup>。Balabanovich 研究发现添加 APP 至 PBT 中能改善 PBT 的阻燃性,当 APP 添加量为 30wt.%时 LOI 由 21.9 增至 28.6,添加量为 40wt.%时 LOI 为 29.1<sup>[5]</sup>。若将 APP 与成炭剂共同使用作为阻燃剂可降低 APP 的添加量<sup>[6]</sup>,提高阻燃性能。

本研究合成了一种新型磷-氮阻燃剂 N,N'-哌嗪二(新戊二醇)氨基磷酸酯(PBNGP),它是集炭源、酸源、气源三组分于同一分子中的单体膨胀型阻燃剂,不含卤素,热和水解稳定性好,熔点较高,吸湿性低。以该阻燃剂 PBNGP 作为主要阻燃剂,以三聚氰胺作为协同剂应用于 PA6 体系,研究了不同配方的阻燃剂对 PA6 体系的阻燃效果,以及加入阻燃剂后对 PA6 体系流动加工性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 阻燃剂 N,N'-哌嗪二(新戊二醇)氨基磷酸酯(PBNGP)的合成

在装有温度计、滴液漏斗、回流冷凝管的四口烧瓶中加入 10.4g(0.1mol)新戊二醇和 30ml 二氯甲烷,在氮气保护和回流下搅拌升温至 65~70℃,在这温度下缓慢滴加 15.3g(0.1mol)三氯氧磷,之后维持该温度继续反应,至无氯化氢产生,蒸馏除去二氯甲烷,得到白色固体。然后,将此固体溶于三氯甲烷缓慢滴加到溶有 8.6g 哌嗪的烧瓶中。滴加完毕后,升温至 60℃左右继续反应 7h。反应结束后,冷却,静置过夜,过滤。滤饼依次用乙醇和水洗涤,烘干,得白色固体 14.7 克,收率 77.3%。

### 1.2 共混造粒

将充分干燥的 PA6 (型号 1013B) 切片和自制的阻燃剂、三聚氰胺搅匀,在

TSLL-25 型双螺杆挤出机挤出，造粒，真空干燥，再注射成样条。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

用 KBr 压片法对阻燃剂 PBNGP 进行了 FTIR 测试分析。该阻燃剂的特征吸收峰：1249.9，1215.1(s, P=O)；1050.9，1006.2(s, P-O-C)；1339.1，965.5(s, P-N)。偕二甲基(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<的特征吸收峰： $\nu_{C-H}$ 1470.5，1378.4 同时有吸收。Bruker AV400 核磁共振谱仪，氘代三氟乙酸，TMS 内标， $\delta \times 10^{-6}$ 。 $\delta_1$ ：1.03(s, 6H, CH<sub>3</sub>)，1.33(s, 6H, CH<sub>3</sub>)； $\delta_2$ ：4.05 ~ 4.13(m, 4H, -CH<sub>2</sub>-O-)，4.45 ~ 4.48(m, 4H, -CH<sub>2</sub>-O-)； $\delta_3$ ：3.43 ~ 3.44(d, 8H, -CH<sub>2</sub>-N-)。Vario EL 型元素分析仪，测定所合成阻燃剂 PBNGP 中的各元素。C: 44.10 (43.98), H: 7.28 (7.38), N: 7.29 (7.33), P: 16.21 (16.20)。

### 2.2 热分析

热失重和差示扫描量热的测试均在通液氮气氛下进行，流速分别为 20ml/min，升温速率 10 /min，其结果分别见图 1 与图 2。

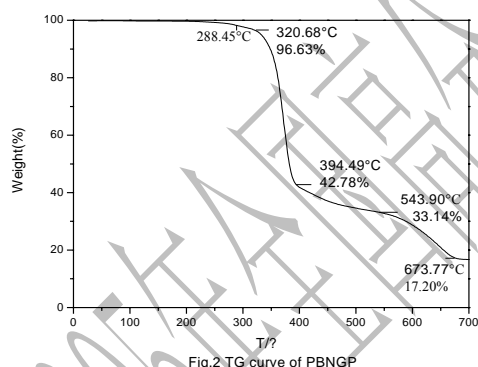


Fig.1 TG curves of PBNGP

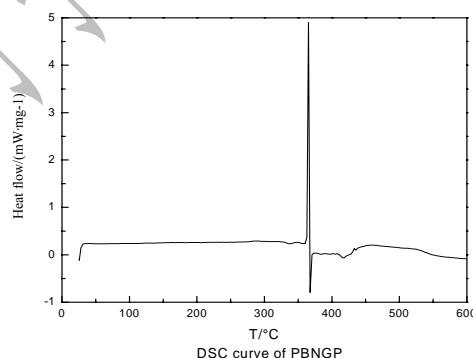


Fig.2 DSC curves of PBNGP

从 TG 和 DSC 曲线可见，PBNGP 的起始分解温度为 288，分解过程分为两个阶段：第一阶段在 320 ~ 395 温区，失重迅速；第二阶段在 543 ~ 673 区间，分解趋于缓和。对应于 DSC 曲线上的较强的吸热峰和较弱的放热峰。说明分解过程的反应比较复杂，既有吸热反应，也有放热反应，有待于进一步分析和研究。可以肯定的是该阻燃剂在一般热塑性聚合物的加工温度范围(小于 300)都是稳定的，具有满足通过共混添加制备阻燃聚合物的应用要求。

### 2.3 共混体系的流动性能

阻燃剂的添加对热塑性 PA6 流动性能的影响如图 3。由图 3 可知，加入阻燃剂后，共混体系的流动曲线图变得较复杂，这可能是添加的阻燃剂一方面起增塑作用，另一方面加入的阻燃剂与 PA6 之间形成氢键，使体系的流动性能变差，不过共混体系的表现粘度随着剪切速率增大而减小，表现出剪切变稀行为。另外，共混体系的表现粘度随剪切速率的变化比纯组分的变化要大；当温度较高时，增塑作用占优势，当温度较低时，添加的阻燃剂与 PA6 之间形成的氢键占优势。

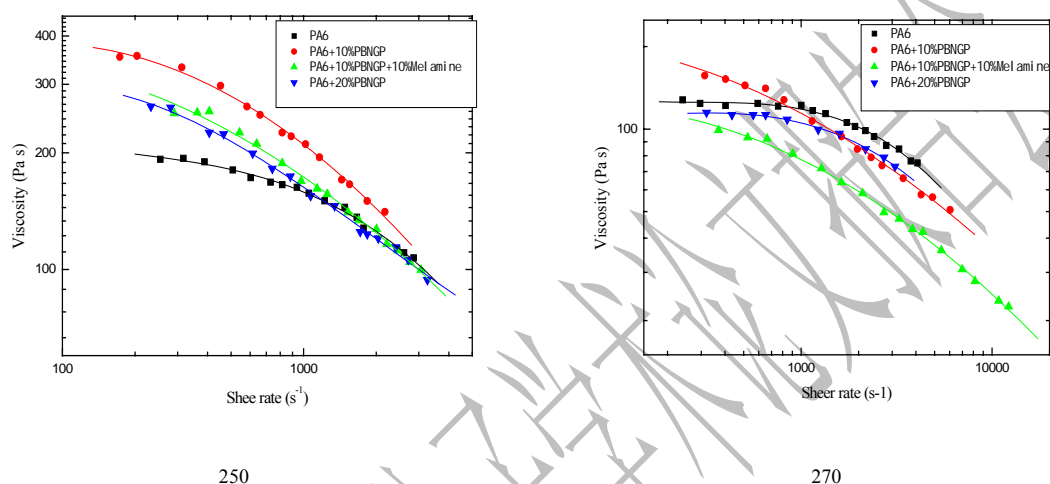


Fig.3 Rheological curves of flame retardant PA6 in different temperature

## 2.4 阻燃性能

用 LOI 和 UL-94 测定不同复配的阻燃剂对 PA6 阻燃效果。纯 PA6(1013B)在空气中能够燃烧，易变成熔体且燃烧随着时间的推移会越来越旺；而加入 PBNGP 后，可观察到阻燃剂的添加对抑制熔滴的产生和减缓火焰传播速度起到了明显的功效。当添加 10%PBNGP 时 LOI 为 23.1，垂直燃烧性能为 UL 94 V-2 级；当添加 15%的 PBNGP 时 LOI 为 23.7 垂直燃烧性能为 UL 94 V-2 级，当添加 13%PBNGP 和 10%三聚氰胺时 LOI 值升到 27.6，垂直燃烧性能为 UL 94 V-2 级。上述说明阻燃剂起到了明显的阻燃作用，当与三聚氰胺复配共同使用时，阻燃效果更好。

1 Joseph Green, Fire Sciences[J], 1997, 15: 52~67

2 李巧玲，欧育湘，结构化学，2001，2(20)：128~130

3 Levchik, S.V., Levchik, G.F., et al., Polym. Degr. Stab., 1996, 54: 217~222

4 Brauman, S.K. J. Fire retardant Chem., 1980, 7: 61~68

5 Balabanovich A.I., Fire Science[J], 2003, 21: 285~298

Synthesis of novel phosphorus-nitrogen containing flame retardant  
and its application in PA6

Lin Tianfeng Wang Xueli Li Guang Jiang Jianming

(State key laboratory for modification of chemical fibers and polymer materials

Donghua University, shanghai200051, China)

**Abstract:** a novel phosphorus-nitrogen containing flame retardant N,N'-Piperazinebis (neopentylglycol)phosphoramidate i.e. PBNGP was synthesized. The molecular structure of PBNGP was investigated by FTIR, <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis. The results of TG and DSC of PBNGP show that the resultant flame retardant has an excellent thermal stability and char foaming characteristics. The obtained flame retardant was used to blend with PA6 by melt blending, rheology and flame retarding of the system is measured.

**Keywords:** flame retardant; synthesis; thermal stability; rheology; PA6