

文章编号: 1673-3851 (2015) 04-0447-05

2-羧乙基苯基次膦酸的胺化处理及其在 尼龙6中的阻燃应用

张日东¹, 陈勇伟¹, 周 岚¹, 冯新星², 陈建勇¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 中国人民解放军总后勤部军需装备研究所, 北京 100081)

摘 要: 以2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)和己二胺(HMDA)为原料,通过胺化反应,制备了化合物CEPPA-HMDA。应用FTIR、¹H-NMR、EDS、TGA分别表征了CEPPA-HMDA的化学结构、元素组成和热稳定性,并将CEPPA-HMDA加入到尼龙6的反应体系中,制备了共聚型阻燃尼龙6。结果表明:HMDA一端氨基可以与CEPPA上的羧基反应,当 $n(\text{CEPPA}):n(\text{HMDA})=1:1.1$,反应温度为70℃,反应时间为5 h时,CEPPA-HMDA的收率可达96.27%;其中HMDA一端的氨基与CEPPA上的羧基反应;CEPPA-HMDA的初始分解温度达到270℃,能够满足与尼龙6共聚所需的反应条件;当CEPPA-HMDA添加质量分数为9%时,共聚型阻燃尼龙6的LOI值达到27.0。

关键词: 2-羧乙基苯基次膦酸;己二胺;共聚反应;阻燃改性;尼龙6

中图分类号: TQ316.6 **文献标志码:** A

0 引 言

尼龙6,又名聚酰胺6,具有韧性好、力学强度高、耐油、耐磨和易于加工等诸多优良性能,其产品广泛应用于生活与工业领域^[1]。但是尼龙6属于可燃材料,无法在某些苛刻的环境中使用,需要阻燃改性。目前,对尼龙6的阻燃改性主要有共混阻燃改性和共聚阻燃改性,以及尼龙6织物的后整理阻燃改性^[2]。与其他两种方法相比,共聚阻燃改性具有阻燃成分分布均匀,阻燃耐久性强,只需一次聚合成型避免二次加工产生降解等优点^[3]。因此,该方法已成为尼龙6阻燃研究的热点。

2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)是一种反应型含磷阻燃剂,最早在1978年的美国专利中披露。与其他反应型磷系阻燃剂相比,CEPPA具有合成工艺线路简单,生产成本低,收率高等优点。但是

CEPPA的热稳定性较差,初始分解温度在190℃左右^[4],在350℃时残炭量几乎为0^[5]。若将CEPPA直接应用到聚酯或尼龙的共聚阻燃当中,会产生两种负面影响:CEPPA起始分解温度低于聚酯和尼龙的聚合温度,在进行聚合之前就已开始分解,影响产品的阻燃性能;CEPPA具有两个可反应官能团结构(—COOH和—POOH),直接加入会破坏反应体系中基团的物质的量比关系(聚酯聚合中为羧基与羟基,尼龙聚合中为羧基与氨基),起到阻聚作用而封闭分子链末端,导致产物的相对分子质量偏低和分布不均匀。因此,在制备CEPPA阻燃共聚酯时,为了解决上述两个问题,应首先将CEPPA与乙二醇(EG)进行酯化反应,生成化合物CEPPA—EG,再与聚酯进行共聚^[6-8]。

为了将CEPPA应用到尼龙6共聚阻燃上,本文使用己二胺(HMDA)对CEPPA进行胺化处理,

收稿日期: 2014-10-09

基金项目: 北京市科委项目(Z131100003213015)

作者简介: 张日东(1988—),男,浙江温州人,硕士研究生,研究方向为阻燃高分子材料。

通信作者: 冯新星, E-mail: xinxingfeng@hotmail.com

制备化合物 CEPPA-HMDA, 研究反应物物质的量比、反应温度、反应时间对 CEPPA-HMDA 收率的影响, 通过 FTIR, $^1\text{H-NMR}$, EDS 和 TGA, 分别表征 CEPPA-HMDA 的化学结构、元素组成以及热稳定性, 并将制得的 CEPPA-HMDA 应用到尼龙 6 的共聚阻燃改性当中, 制备得到了共聚阻燃尼龙 6, 并用极限氧指数(LOI)表征其阻燃效果。

1 实验部分

1.1 试剂

2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA, 浙江嘉兴阿尔法精细化工有限公司); 己二胺(HMDA, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司); 无水乙醇(分析纯, 杭州高晶精细化工有限公司); 己内酰胺(中国石油化工股份有限公司巴陵分公司)。

1.2 测试仪器

AV 400 型核磁共振仪(Bruker AVANCE 公司, 重水作为溶剂); Nicolet5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电尼高力仪器公司, 采用 KBr 压片法); JSM-5610 型扫描电镜上的 X 射线能谱仪(日本电子株式会社); TGA 热重分析仪(Mettler Toledo 公司, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 温度范围 $20\sim 700^\circ\text{C}$, 氮气速度 $40\text{mL}/\text{min}$); HC-2CZ 型极限氧指数测定仪(南京上元仪器分析有限公司, 按照 ASTM-2863 标准进行)。

1.3 CEPPA 的胺化处理

在 500 mL 锥形瓶中加入 5.969 g 的 HMDA 和 200 mL 的乙醇溶液, 将锥形瓶置于 0°C 冰浴中, 搅拌, 待锥形瓶内液体温度降到 0°C , HMDA 完全溶于乙醇溶液中, 加入 10 g CEPPA, 于 70°C 水浴中反应 5 h。反应完毕, 冷却到室温, 产物用布氏漏斗抽滤, 滤饼用 100 mL 乙醇洗涤, 除去过量的己二胺, 置于 50°C 真空烘箱内干燥 4 h 得到 CEPPA-HMDA 白色粉末, 计算收率。

1.4 共聚阻燃尼龙 6 的制备^[9]

将 2000 g 己内酰胺、60 g 去离子水以及一定比例的 CEPPA-HMDA 加入到 GSHA 型 5 L 反应釜(威海市中柯化工设备厂)中, 用高纯氮气置换釜内空气 3 次, 开启搅拌, 加热至 100°C 。待己内酰胺完全熔融, 加热至 220°C , 保持釜内压力 0.2 MPa, 开环反应 2.5 h, 然后缓慢泄至常压, 继续加热至 240°C , 开启真空泵, 减压聚合 1 h, 出料, 切粒。用 90°C 去离子水除去产物中未反应的己内酰胺单体以及低聚物, 烘干, 得到尼龙 6 和不同 CEPPA-HMDA 含量的共聚阻燃尼龙 6。

2 结果与讨论

2.1 CEPPA-HMDA 制备条件的优化

2.1.1 反应物物质的量比对收率的影响

表 1 为各种 CEPPA 与 HMDA 物质的量比按照 1.3 胺化处理后所得到的收率。其中, 物质的量比为 $1:1.1$ 、 $1:1.3$ 、 $1:1.5$ 三组的收率均比物质的量比为 $1:1$ 的收率大。这是因为 CEPPA 中磷酸基与羧基的反应活性不同, 在给定的反应条件下 HMDA 只会与羧基(在 3.2.1 红外光谱分析中有说明)发生反应, 理论上参与反应的反应物物质的量比为 $1:1$, 过量的 HMDA 可以充分保证 CEPPA 均被胺化, 但是在反应结束后的乙醇清洗步骤中, 鉴于 CEPPA-HMDA 微溶于乙醇, 在清洗滤饼除去过量 HMDA 的同时, 也除去了少量溶于乙醇的 CEPPA-HMDA。因此, 当 HMDA 过量后, 其摩尔数的继续增加不会导致 CEPPA-HMDA 收率显著增加, 收率最高达到 96.27% 左右。基于反应成本及实际收率的考量, 因此, 本试验中优选的反应物物质的量比 $n(\text{CEPPA}):n(\text{HMDA})$ 为 $1:1.1$ 。

表 1 反应物物质的量比 $n(\text{CEPPA}):n(\text{HMDA})$ 对收率的影响

$n(\text{CEPPA}):n(\text{HMDA})$	1:1	1:1.1	1:1.3	1:1.5
收率/%	93.58	96.27	96.26	95.28

2.1.2 反应温度对收率的影响

表 2 为不同反应温度条件对 CEPPA-HMDA 收率的影响。随着反应温度的上升, CEPPA-HMDA 的收率逐渐增加, 70°C 下的收率达到最大, 为 96.27%。当反应温度大于 70°C 时, 由于接近溶剂乙醇的沸点, 乙醇易挥发; 相比 60°C 与 70°C , 产率非常接近, 继续升高温度对收率的影响已经微乎其微。因此选择反应温度在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 为宜。

表 2 反应温度对收率的影响

温度/ $^\circ\text{C}$	7	40	50	60	70
收率/%	64.71	91.45	93.77	96.16	96.27

2.1.3 反应时间对收率的影响

表 3 为不同反应时间对 CEPPA-HMDA 收率的影响。从表 3 数据可以看出, 随着反应时间的增加, 收率先逐渐增加, 后有微弱的减少。反应在 5 h 时收率达到最高, 说明 CEPPA 已得到了充分的胺化, 而超过 5 h 之后, CEPPA-HMDA 开始有少量的分解。因此, 最佳反应时间为 5 h。

表 3 反应时间对收率的影响

反应时间/h	1	3	5	7	9	11
收率/%	90.34	92.45	96.27	94.88	93.66	93.31

综上所述,制备 CEPPA-HMDA 的最佳条件为 $n(\text{CEPPA}) : n(\text{HMDA}) = 1 : 1.1$, 反应温度 70°C , 反应时间 5 h, 收率 96.27%。

2.2 CEPPA-HMDA 的表征

2.2.1 红外光谱分析

图 1 为 CEPPA 以及 CEPPA 与 HMDA 的反应产物 CEPPA-HMDA 的红外光谱图。其中,CEPPA 的主要红外吸收峰为 1732 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、 1511 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$)、 1232 cm^{-1} ($\text{P}-\text{Ar}$)、 $2550\sim 2750\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}-\text{OH}$) 和 3034 cm^{-1} ($-\text{COOH}$ 中 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰)^[10-11]。

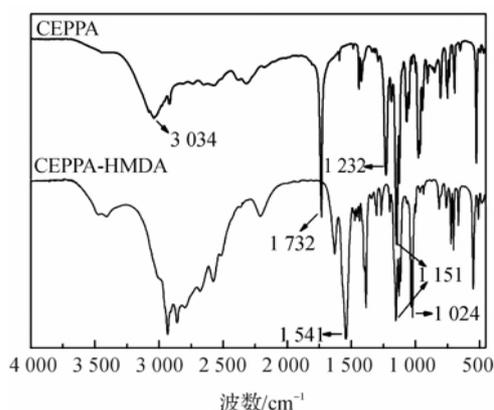
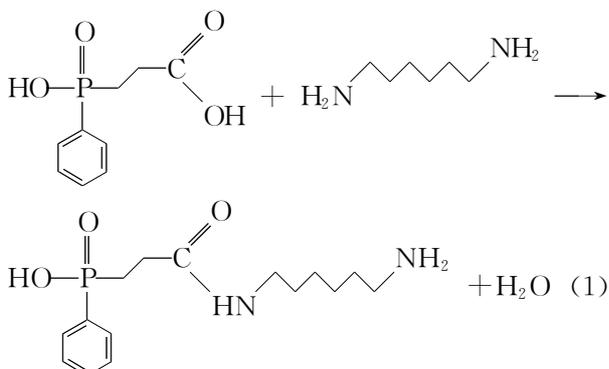


图 1 CEPPA-HMDA 红外谱图

众所周知,CEPPA 含有 2 个可反应官能团: $-\text{POOH}$ 和 $-\text{COOH}$, 在特定反应条件下,可以与胺类化合物发生胺化反应。CEPPA 与己二胺反应后,原 1732 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 处的峰位置偏移到了 1541 cm^{-1} , 可以判断是 CEPPA 的羰基与己二胺一端的氨基发生反应所致,因为氨基为吸电子基团,受到氨基的影响, $\text{C}=\text{O}$ 的红外特征峰发生了偏移,并且在 1024 cm^{-1} 处出现了新的 $-\text{C}-\text{N}-$ 伸缩振动峰^[12]。而 1511 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$) 处特征峰没有发生偏移,证明 $-\text{POOH}$ 并没有与己二胺反应。因此,CEPPA 与己二胺的反应方程式如下式所示:



2.2.2 核磁氢谱分析

图 2 为 CEPPA-HMDA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图 2 可以看出,化学位移 $\delta=4.8$ 为溶剂重水峰。a 处的峰 ($\delta=7.63\sim 7.44$) 对应于苯环基团上的 H; b 处的峰 ($\delta=2.11$) 对应于 P 相邻的 $-\text{CH}_2-$ 上的 H; c 处的峰 ($\delta=1.86$) 对应于 $\text{C}=\text{O}$ 相邻的 $-\text{CH}_2-$ 上的 H; d 处的峰 ($\delta=2.87$)、e 处的峰 ($\delta=1.56$) 和 f 处的峰 ($\delta=1.30$) 分别对应于 N 相邻的第一个、第二个、第三个 $-\text{CH}_2-$ 上的 H^[13-14]。表 4 为 CEPPA-HMDA 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移和相对应的峰面积,其中 d、e 和 f 处的峰面积均为 b 和 c 处的两倍,而 d、e、f 分别对应分子链中两处 $-\text{CH}_2-$ 上的 H, 因此,可以推断出 CEPPA 与 HMDA 以物质的量比 1 : 1 进行反应。

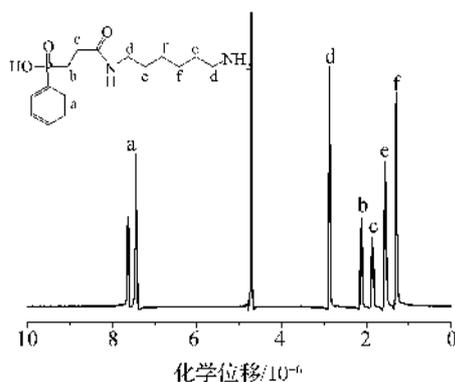


图 2 CEPPA-HMDA 的核磁氢谱

表 4 CEPPA-HMDA 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移和相对应的峰面积 S

	a	b	c	d	e	f
$\delta/10^{-6}$	7.63~7.44	2.11	1.86	2.87	1.56	1.30
S	2.53	1.00	1.00	2.03	2.03	2.05

2.2.3 热性能分析

CEPPA 与 CEPPA-HMDA 的热重曲线如图 3 所示。从图 3 可知,CEPPA 的初始分解温度较低, 209°C 便开始分解,在 260°C 时 CEPPA 已经分解 14%,

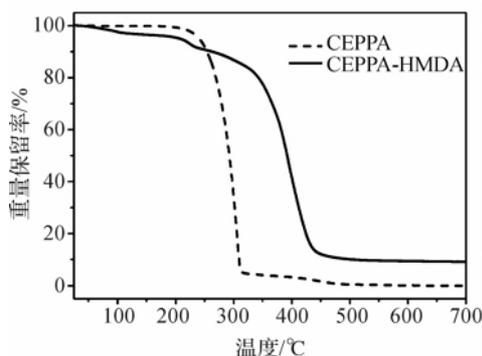
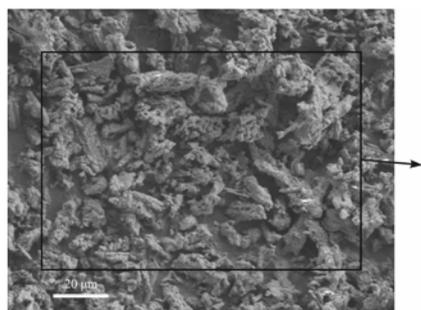


图 3 CEPPA 与 CEPPA-HMDA 的 TG 曲线

而尼龙6的水解聚合反应温度在220~250℃之间,因此,CEPPA的热稳定性根本无法满足尼龙6的聚合条件。在CEPPA-HMDA热重曲线中,可以看到三个热分解阶段:第一失重阶段25~100℃为CEPPA-HMDA吸收空气中的水分的失重过程;第二失重阶段100~228℃为未除尽的过量己二胺的失重过程;第三失重阶段228~450℃为CEPPA-HMDA的热分解,其中,CEPPA-HMDA在270℃开始分解,相比CEPPA的初始分解温度提高了61℃,相对于CEPPA,显然CEPPA-HMDA具有更好的热稳定性,可以满足尼龙6的聚合工艺。此外,CEPPA在600℃的残炭量几乎为0,而CEPPA-HMDA在600℃的残炭含量增加到了9.46%,更多

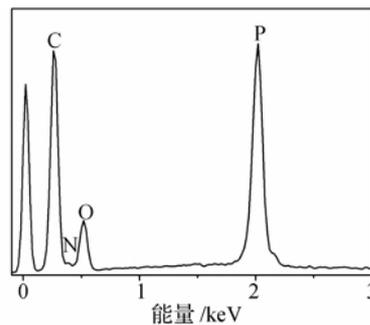


(a) CEPPA-HMDA表面形貌

残炭的形成有利于其在尼龙6阻燃应用中能够发挥阻隔火焰与热量的作用,具有更好的阻燃效果。

2.2.4 EDS元素分析

图4(a)为CEPPA-HMDA的表面形貌,选取图中长方形区域做EDS元素分析,得到图4(b)的EDS曲线。表5为CEPPA-HMDA中元素通过分子式计算的理论与EDS能谱测量值的对比。从表5可以看出,制备的CEPPA-HMDA主要含C、N、O、P 4种元素,通过EDS测出的4种元素的含量基本上与理论计算值接近,其中C、N、P含量要小于理论值,而O含量反而高于理论值。这可能是制备的CEPPA-HMDA吸收少量空气中的水分所造成的。



(b) EDS曲线

图4 CEPPA-HMDA表面形貌及其对应EDS曲线

表5 CEPPA-HMDA中各元素含量的理论与EDS测量值

元素	C	N	O	P
质量分数理论值/%	62.42	10.75	16.65	9.71
质量分数测量值/%	61.07	7.88	21.52	9.53

2.3 CEPPA-HMDA在尼龙6共聚阻燃中的应用

按照2.4的聚合方法,制备纯尼龙6和不同CEPPA-HMDA含量的共聚阻燃尼龙6,并制备样条,按照ASTM-2863标准测量极限氧指数值(LOI),其结果如表6所示。表6可以看出,随着CEPPA-HMDA含量的增加,共聚阻燃尼龙6的LOI值也在逐渐增加,当CEPPA-HMDA添加量质量分数为9%时,LOI达到了27.0,表明本实验制备的CEPPA-HMDA通过与尼龙6共聚确实可以有效提高尼龙6的阻燃效果。

表6 尼龙6共聚阻燃改性前后的LOI测定结果

CEPPA-HMDA 质量分数/%	PA6	FRPA6	FRPA6	FRPA6
	0	3	6	9
LOI/%	23.2	24.2	25.6	27.0

注:表中PA6指尼龙6,FRPA6指CEPPA-HMDA与尼龙6共聚的阻燃尼龙6。

3 结论

将CEPPA与HMDA胺化反应制得CEPPA-HMDA,得到最佳反应条件为: $n(\text{CEPPA}) : n(\text{HMDA}) = 1 : 1.1$,反应温度70℃,反应时间5h,收率96.27%,相对于CEPPA,CEPPA-HMDA具有更高的热稳定性,可以满足尼龙6聚合反应的条件。当CEPPA-HMDA添加量质量分数为9%时,共聚阻燃尼龙6的LOI值可以达到27.0。

参考文献:

- [1] 宗若雯,胡源,汪少锋. 尼龙的阻燃研究进展[J]. 火灾科学, 2003, 12(1): 46-50.
- [2] 董秋兰,陈国华,李建府,等. 尼龙-6纤维织物的阻燃研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(6): 982-985.
- [3] 郝冬梅,林倬仕,陈涛,等. 无卤阻燃改性增强尼龙6性能的研究[J]. 塑料助剂, 2012(1): 43-46.
- [4] 董振峰. 阻燃PET/碳纳米管复合物的制备及其结构性能研究[D]. 北京:北京服装学院, 2009: 29-30.
- [5] 王冉. 新型有机磷系阻燃剂的热稳定性[J]. 聚合物与助剂, 2006(5): 51-51.
- [6] 魏雪梅,朱志国,刘培培,等. 阻燃聚酯的研制及其结

- 构和性能[J]. 纺织学报, 2008, 29(8): 1-5.
- [7] Li L J, Duan R T, Zhang J B, et al. Phosphorus-containing poly (ethylene terephthalate): solid-state polymerization and its sequential distribution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(15): 5326-5333.
- [8] Asrar J, Berger P A, Hurlbut J. Synthesis and characterization of a fire-retardant polyester: copolymers of ethylene terephthalate and 2-carboxyethyl (phenylphosphinic) acid[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(16): 3119-3128.
- [9] 赵才贤, 张平, 陆绍荣, 等. 原位聚合法制备 PA6/SiO₂ 纳米复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(1): 218-221.
- [10] Wang L S, Kang H B, Wang S B, et al. Solubilities, thermostabilities and flame retardance behaviour of phosphorus-containing flame retardants and copolymers [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007, 258(2): 99-107.
- [11] 周银福, 李文刚. 含磷阻燃共聚热塑性聚酯弹性体的合成及表征[J]. 化工新型材料, 2009, 36(5): 27-29.
- [12] 虞振飞, 刘吉平, 郭春花, 等. 新型磷系阻燃剂的合成与表征及其阻燃性能初探[J]. 化工新型材料, 2006, 33(12): 39-41.
- [13] Guo X Z, Wang L S. Solubilities of phosphorus-containing compounds in selected solvents[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55(11): 4709-4720.
- [14] 黄芳. 基于 PET 的聚酰胺酯的制备[D]. 上海: 东华大学, 2014: 26-27.

Amination Treatment of 2-Carboxyethyl Phenyl Phosphinic Acid and Its Flame Retarding Application in Nylon 6

ZHANG Ri-dong¹, CHEN Yong-wei¹, ZHOU Lan¹, FENG Xin-xing², CHEN Jian-yong¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100082, China)

Abstract: CEPPA-HMDA was prepared through amination by taking 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid (CEPPA) and Hexanediamine (HMDA) as raw materials, and its chemical structure, elemental composition, heat stability were characterized by FTIR, ¹H-NMR, EDS, TGA respectively. Copolymerizable flame retardant nylon 6 was prepared through adding CEPPA-HMDA in nylon 6. The results show that one-end amino of HMDA can react with the carboxyl in CEPPA and the optimum reaction conditions are as follows: $n(\text{CEPPA}) : n(\text{HMDA}) = 1 : 1.1$; reaction temperature 70°C; reaction time 5 h. Under such conditions, the yield of CEPPA-HMDA can reach 96.27%. Furthermore, one-end amino of HMDA reacted with carboxyl in CEPPA. When the initial decomposition temperature of CEPPA-HMDA reaches 270°C, reaction condition with nylon 6 can be met. When mass fraction of CEPPA-HMDA is 9%, LOI value of copolymerizable flame retardant nylon 6 reaches 27.0.

Key words: 2-carboxyethyl phenyl phosphinic acid; hexanediamine; copolymerization; flame retardant modification; nylon 6

(责任编辑: 张祖尧)