

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180251

高磷含量皮革阻燃剂的合成与应用

汪俊超, 陈晓婷, 程宝箴, 唐旭东
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 以对甲苯磺酸为催化剂, 磷酸(PA)、双羟甲基甲基氧化磷(BMPO)和三聚氰胺(MEL)反应生成一种高磷含量磷酸酯三聚氰胺盐(HPPMS)。进一步对其改性, 得到了水溶性较好的皮革阻燃剂。通过红外光谱确定阻燃剂的结构, 极限氧指数(LOI)、垂直燃烧与热重分析分别表征皮革的阻燃性能和热稳定性; 同时通过扫描电子显微镜观察皮革燃烧后炭层形貌。结果表明: 添加皮革质量 6% 的改性 HPPMS, 可以使阻燃皮革的 LOI 从 26.7% 提高到 34.6%, 垂直燃烧达到了 V-0 等级。而且, SEM 分析结果表明, 加入 HPPMS 的皮革在燃烧过程中会形成多孔致密的炭层, 会使皮革的抗燃性能提高。

关键词: 双羟甲基甲基氧化磷; 极限氧指数; 垂直燃烧; 热稳定性; 炭层

中图分类号: TQ314 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2020)02-0030-05

Synthesis and Application of High Phosphorus Flame Retardant for Leather

WANG Junchao, CHEN Xiaoting, CHENG Baozhen, TANG Xudong

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: With p-toluenesulfonic acid as the catalyst, phosphoric acid (PA), bis-(hydroxymethyl)-methylphosphine oxide (BMPO) and melamine reacted to form a high-phosphorus phosphate melamine salt (HPPMS). A leather flame retardant with better water solubility was obtained after further modification. The structure, flame retardant performance and thermal stability of the new flame retardant were characterized with Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), limiting oxygen index (LOI), vertical combustion and thermogravimetric analysis, respectively. Meanwhile, the morphology of the char layer of the leather was studied with scanning electron microscope. The results show that when the modified HPPMS was 6% of the leather mass, the LOI of the flame retardant leather could increase from 26.7% to 34.6%, and the vertical combustion to V-0. Moreover, SEM analysis showed that the leather with HPPMS can form a dense porous carbon layer during the combustion process, thereby improving the flame resistance of the leather.

Key words: bis-(hydroxymethyl)-methylphosphine oxide; limiting oxygen index; vertical combustion; thermal stability; carbon layer

在人们日常生活当中, 常常能见到许多天然皮革制品, 如常用的服饰皮具、汽车飞机用革以及家庭常用的沙发等^[1-2]。这些天然皮革制品在日常生活中得到广泛应用, 不仅是由于科技水平的提高, 更是由于天然皮革优异的特性^[3-4]。但是, 在制备天然皮革制品时, 由于皮革的加工工艺的特殊性, 需要在加工过

程中加入许多可燃的助剂, 这便导致皮革更易燃烧。然而, 皮革的易燃特性, 并未引起人们的充分关注。皮革制品在燃烧过程中产生的危害性气体(NO、SO₂、CO)及烟雾, 会对人们的生命健康造成更大的危害^[5-7]。因此, 目前亟需解决的问题是如何提高皮革制品的抗燃性能。

收稿日期: 2018-08-03; 修回日期: 2018-11-01

作者简介: 汪俊超 (1992—), 男, 河南人, 硕士研究生; 通信作者: 唐旭东, 教授, tangxd@tust.edu.cn

提高皮革制品阻燃效果最有效的方法是加入阻燃剂。市面上常见的阻燃剂主要有无机阻燃剂、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂及膨胀型阻燃剂^[8]。但是,在皮革制品燃烧过程中卤系阻燃剂会产生大量毒性强且腐蚀性大的卤化氢气体,对人的生命健康危害较大;无机阻燃剂使用添加量大且与皮革的相容性很差,会影响皮革的使用性能^[9]。因此,环保、毒性小、阻燃高效的膨胀型阻燃剂得到了科研工作者的广泛关注。例如, Gao 等^[10]设计合成一种新型 P-N 型结构的阻燃剂,并将其用在环氧树脂中,不仅提高了环氧树脂的阻燃性能,而且降低了环氧树脂的烟密度。与传统的阻燃剂相比,本文合成的阻燃剂解决了与皮革胶原蛋白结合的难题,而且阻燃效果更好。

双羟甲基甲基氧化磷 (BMPO) 活性官能团较多,与皮革有较好的相容性,其磷含量高达 25%,故将其与磷酸、三聚氰胺反应制备高磷含量皮革阻燃剂。

1 材料与方法

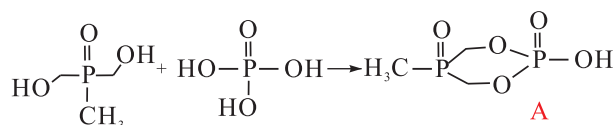
1.1 材料

甲苯、三乙胺、磷酸、三聚氰胺、质量分数为 37% 的甲醛水溶液、亚硫酸氢钠、磷酸、碳酸氢钠、碳酸钠、甲酸,分析纯,天津市江天化工技术有限公司;无水乙醇,工业级,天津市景泓鑫商贸有限公司;双羟甲基甲基氧化磷 (BMPO),工业级,上海昊化化工有限公司;蓝湿革,无极县康惠达皮革有限公司。

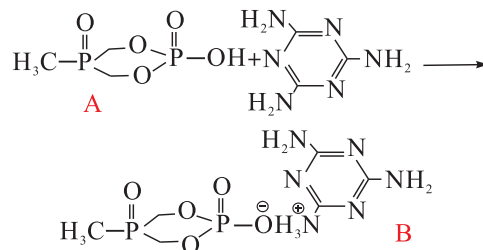
Tensor 型傅里叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司;UNICUBE 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;COI 型氧指数燃烧测定仪,莫帝斯燃烧技术(中国)有限公司;TG209F1 型热失重分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;CZF-5 型水平垂直燃烧仪,北京北广精仪仪器设备有限公司;SU3500 型扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;控温比色转鼓,盐城世标皮革机械有限公司。

1.2 阻燃剂的制备

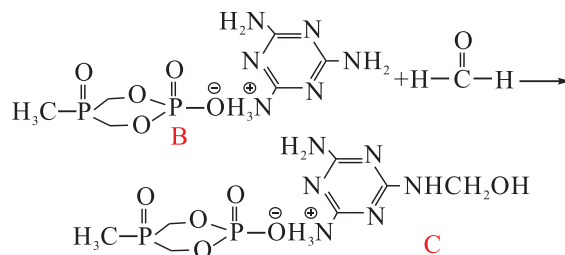
(1) 取定量的磷酸、双羟甲基甲基氧化磷、催化剂和甲苯(带水剂)加入 150 mL 的三口烧瓶中,机械搅拌下缓慢升温至 120 °C,反应 3 h;冷却至室温,过量双羟甲基甲基氧化磷和甲苯通过减压除去后,得到淡黄色化合物(A)。上述合成路线如下:



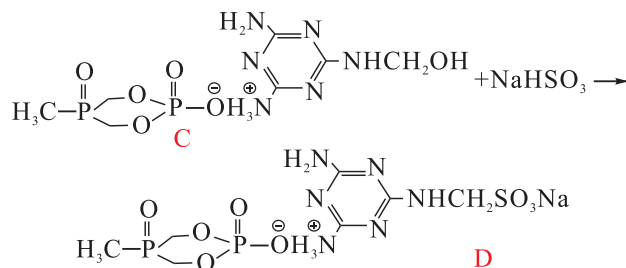
(2) 在上述体系中,加入定量用乙醇分散好的三聚氰胺于三口烧瓶中。在 80 °C 下反应 4.5 h,抽滤、水洗 3 次,120 °C 下真空干燥 10 h,得到化合物 B。上述合成路线如下:



(3) 取定量的化合物 B、质量分数为 37% 的甲醛水溶液和催化剂,加入三口烧瓶中,加入蒸馏水作分散剂,同时在搅拌状态下,用质量分数 5% NaOH 溶液将 pH 调节至 8.5,缓慢升温至 80 °C,反应 1 h,得无色透明液体(化合物 C)。上述合成路线如下:



(4) 将上一步产品冷却至 50 °C,缓慢加入亚硫酸氢钠溶液,调节 pH 至 8,之后在 65 °C 下反应 2.5 h,得到水溶性较好的化合物 D。上述合成路线如下:



1.3 阻燃皮革的加工工艺

将皮革阻燃剂在皮革加工工艺的复鞣阶段加入,以观察该阻燃剂对皮革的阻燃效果^[2]。而添加阻燃剂(改性 HPPMS)的质量分别是皮革质量的 0%、1%、2%、4%、6% 和 8%,其制成的皮革制品分别编号为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]。

1.4 表征与性能测试

通过红外光谱仪对产物的分子结构进行表征;使用元素分析仪对产物进行元素分析;采用 ASTM D 2863-77 标准进行极限氧指数(LOI)测定,样品尺寸 140.0 mm × 52.0 mm;根据 ALCA Method E 50 标准

进行垂直燃烧测试(UL 94),样品尺寸 317.5 mm × 51.0 mm;热失重分析升温速率 10 °C/min, N₂ 流量 100 mL/min, 温度范围 30 ~ 650 °C;力学性能分析根据 QB/T 2710—2005《皮革·物理和机械试验·抗张强度和伸长率的测定》进行测试,样品尺寸 110 mm × 25 mm;将阻燃皮革试样的燃烧残炭表面喷金,采用加速电压为 15 kV 的扫描电镜对残余炭层进行形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

化合物 A 的红外光谱如图 1 所示。由图 1 可知:在 3 429 cm⁻¹ 处为—OH 的特征峰,说明化合物 A 中有—OH 的存在;1 315 cm⁻¹ 为双环 P=O 的特征峰,1 213 cm⁻¹ 处为磷酸酯的 P=O 的特征峰;1 104 cm⁻¹、951 cm⁻¹ 处为磷酸酯中双环 P—O—C 的特征峰。由以上结果可知合成过程中有磷酸酯(化合物 A)的生成。

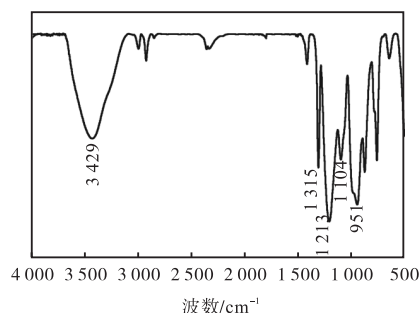


图 1 化合物 A 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of compound A

化合物 B 的红外光谱如图 2 所示。

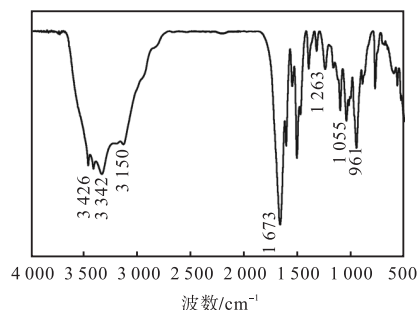


图 2 化合物 B 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of compound B

由图 2 可知:3 300 ~ 3 500 cm⁻¹ 处是—NH₂ 的特征峰,3 000 ~ 3 300 cm⁻¹ 处是—NH₃⁺ 的伸缩振动峰,说明三聚氰胺参与反应;1 673 cm⁻¹ 处为—C=N 的伸

缩振动峰;1 263 cm⁻¹ 处为磷酸酯中 P=O 的特征峰,1 055 cm⁻¹、961 cm⁻¹ 处为双环 P—O—C 的伸缩振动峰,说明磷酸酯参与反应,这些特征峰可以说明合成了 HPPMS。

2.2 元素分析

化合物 B 的元素分析结果见表 1。由表 1 可知:产物中的各元素的理论值与实际值很接近,这进一步证明化合物 B 为 HPPMS。

表 1 化合物 B 的元素分析结果

Tab. 1 Elemental analysis of compound B

元素	质量分数/%		元素	质量分数/%	
	理论值	实际值		理论值	实际值
C	23.07	23.08	O	25.61	25.63
H	4.48	4.51	P	19.93	19.84
N	26.91	26.95			

2.3 改性 HPPMS 的热稳定性

通过热重分析来考察改性 HPPMS(化合物 D)的热稳定性,改性 HPPMS 的 TGA 及 DTG 曲线如图 3 所示。由图 3 失重曲线可以看出,改性阻燃剂主要有三段明显的失重变化:第一段在 180 ~ 220 °C,主要是磷酸酯的分解;第二段在 230 ~ 300 °C,主要是阻燃剂上的羟甲基和磺甲基的分解;第三段在 300 ~ 380 °C,主要是三聚氰胺的分解。皮革的分解温度从 350 °C 开始,而 185 °C 为该阻燃剂的起始分解温度,最大失重速率下的分解温度(T_{max})在 336.43 °C,先于皮革分解,满足了皮革阻燃技术要求。

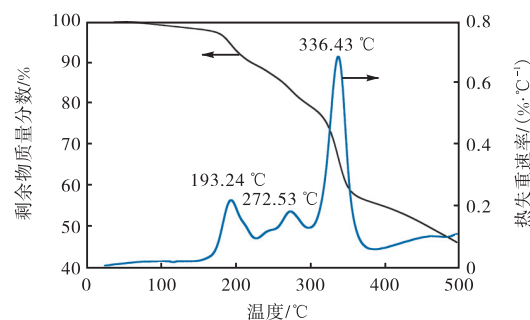


图 3 改性 HPPMS 的 TGA 及 DTG 曲线

Fig. 3 TGA and DTG curves of modified HPPMS

2.4 阻燃皮革的热稳定性

阻燃皮革试样的 TGA 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,加入阻燃剂的皮革的起始分解温度与平行样(1[#])几乎没有多大改变,而加入阻燃剂会提高阻燃皮革的残余量。从图 4 还可以看出,在 25 ~ 100 °C 时,皮革有少量损失,主要是皮革中的水分和少量的低相对分子质量的分子随升温蒸发所致。阻燃剂和部分皮革在 100 ~ 350 °C 期间分解。另外,与蓝湿皮

相比,随着改性 HPPMS 的用量的增加,阻燃皮革试样的质量损失率逐渐减小. 这是由于该改性 HPPMS 是一种高磷含量磷酸酯三聚氰胺盐,在 100 ~ 350 °C,随着不断升温,达到阻燃剂的分解温度后,键能较弱的 P—O 键会发生断裂,生成磷酸以及偏磷酸;这些分解的酸会使皮革胶原纤维脱水,并且会不断地进行交联,形成致密炭层. 同时,阻燃剂在高温下分解成的 NH_3 会降低可燃性气体的浓度和带走部分热量,因此对皮革起到阻燃作用. 皮革主要成分的分解在 350 ~ 650 °C,在这个温度范围内主要是形成的多孔炭层起到阻燃作用,且随着阻燃剂添加量的增大,形成的炭层越来越致密,所以阻燃剂添加量越大的皮革质量剩余率越高.

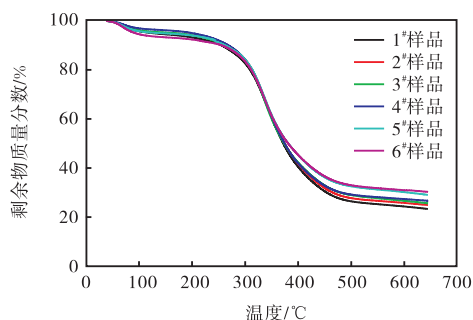


图 4 阻燃皮革试样的 TGA 曲线

Fig. 4 TGA curves of flame-retardant leather

此外,由表 2 可以直观地看出,阻燃剂添加量为皮革质量的 8% 时,可以使皮革的剩余质量从 23.32% 提高到 30.29%. 因此可知,该改性 HPPMS 对皮革交联成炭具有较好的促进作用.

表 2 阻燃皮革试样的 TGA 数据

Tab. 2 TGA data of flame-retardant leather samples

试样编号	试样	残炭率(650 °C)/%
1 [#]	0% 改性 HPPMS/蓝湿皮	23.32
2 [#]	1% 改性 HPPMS/蓝湿皮	24.91
3 [#]	2% 改性 HPPMS/蓝湿皮	25.62
4 [#]	4% 改性 HPPMS/蓝湿皮	26.67
5 [#]	6% 改性 HPPMS/蓝湿皮	29.05
6 [#]	8% 改性 HPPMS/蓝湿皮	30.29

2.5 皮革的阻燃性能

由表 3 可知:加入改性 HPPMS 的皮革的极限氧指数得到了明显提升,而且增大阻燃剂的比例,氧指数增加得越明显,添加皮革质量 6% 的改性 HPPMS 可以使皮革 LOI 达到 34.6%. 同时,随着阻燃剂量的增加,垂直燃烧的有焰燃烧和无焰燃烧时间都不断下降,且达到了 UL 94 V-0 级别. 因此,加入改性 HPPMS 会明显提高皮革的阻燃性.

表 3 阻燃皮革的阻燃性能

Tab. 3 Flame retardant properties of flame retardant leather samples

试样编号	t_1/s	t_2/s	UL 94	LOI/%
1 [#]	50	256	V-2	26.7
2 [#]	20	80	V-2	28.9
3 [#]	15	50	V-1	31.2
4 [#]	6.3	12	V-0	33.5
5 [#]	1.2	0	V-0	34.6
6 [#]	2.5	5	V-0	33.5

注: t_1 、 t_2 分别为试样有焰燃烧时间、无焰燃烧时间.

2.6 阻燃皮革的成炭微观形貌

图 5 为阻燃皮革燃烧后残炭的 SEM 图像.

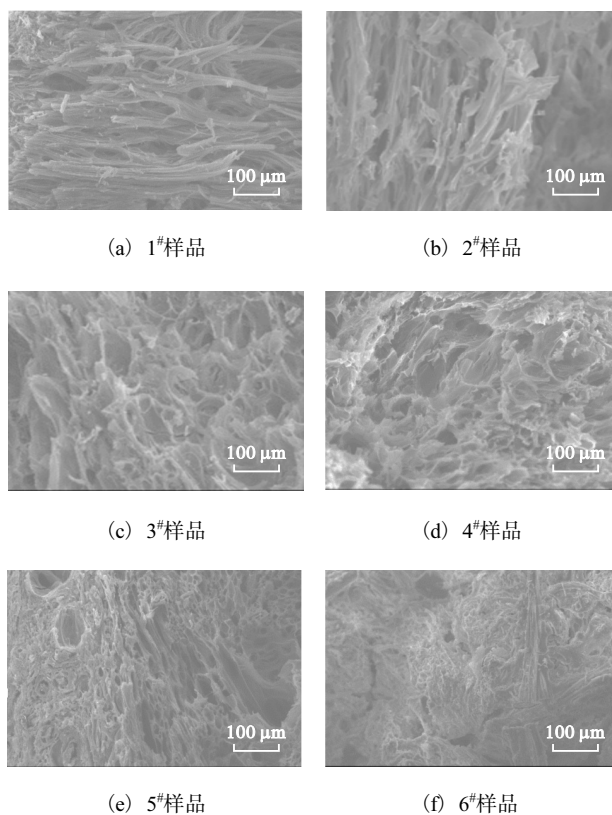


图 5 样品燃烧后的 SEM 图像

Fig. 5 SEM photographs of samples after combustion

由图 5 可知:皮革试样燃烧后形成炭层的致密性随着阻燃剂的添加量增加而增加,但是与未添加阻燃剂的皮革试样相比,未添加阻燃剂皮革试样残炭的纤维分布稀疏,且没有孔洞炭层形成. 同时,随着阻燃剂添加量的增加,皮革试样燃烧后形成的孔洞越来越致密. 这是由于阻燃剂在燃烧的过程中,高含磷酸酯三聚氰胺盐会分解成磷酸和偏磷酸,这些分解生成的酸会使皮革的胶原蛋白失水炭化,这些脱去的水蒸发促进炭层交联,且越来越致密;同时阻燃剂会继续分解成不可燃的气体(NH_3 、 CO_2 等),这些不可燃的

气体会使炭层膨胀,致密性提高.这些阻燃剂分解形成的特殊孔洞结构不仅会隔绝氧气,同时也会阻碍热量继续向内部可燃材料的传递,因此对皮革的阻燃效果明显.

2.7 阻燃皮革的力学性能

皮革试样力学性能数据见表4.从表4可知:随着阻燃剂添加量的增大,皮革的抗张强度、断裂伸长率和厚度呈递增趋势.当阻燃剂的添加量为皮革质量6%时,力学性能和厚度达到最大,之后趋于平衡.这主要是因为改性HPPMS上有羟基、磺甲基和氨基等活性基团,在皮革鞣制过程中,这些活性基团会与胶原分子上的羧基、氨基和酰胺基团等产生大量的氢键和盐键结合,从而增强了皮革纤维的强度;但是过多的阻燃剂加入皮革中后,只会简单地堆积在皮革纤维之中,会破坏皮革纤维之间的分子间作用力,因此导致皮革力学性能的降低,同时该阻燃剂具有复鞣效果,所以会增加皮革的厚度.

表4 皮革试样力学性能数据

Tab. 4 Mechanical performance data of leather samples

试样编号	厚度/cm	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
1 [#]	1.95	17.04	60.17
2 [#]	2.01	18.11	67.56
3 [#]	2.05	20.35	71.33
4 [#]	2.08	22.3	78.36
5 [#]	2.13	23.8	83.43
6 [#]	2.13	23.1	83.21

3 结 论

采用磷酸、双羟甲基甲基氧化磷和三聚氰胺制备了一种高磷含量阻燃剂HPPMS,然后进行羟甲基化和磺甲基化改性,得到水溶性好且透明的溶液,并将其在皮革的复鞣工艺段加入,得到阻燃皮革,进行阻燃测试.结果发现添加皮革质量6%的改性HPPMS使皮革的LOI从26.7%增加至34.6%,同时达到了垂直燃烧的V-0等级,抗张强度和断裂伸长率分别达到

了23.8 MPa和83.43%.这些结果表明该阻燃剂对皮革有较好的阻燃作用,同时能改善皮革的力学性能.

参考文献:

- [1] 刘兰,胡杨,林海,等.阻燃性皮革的研究进展及其发展趋势[J].中国皮革,2011,40(19):50-54.
- [2] 段宝荣,王全杰,古路路,等.氮-磷-氯型皮革阻燃复鞣剂的合成及应用[J].中国皮革,2010,39(11):1-5.
- [3] 李立新,陈武勇,王应红,等.新型阻燃性三聚氰胺树脂鞣剂的合成、性能及应用[J].中国皮革,2004,33(5):1-5.
- [4] 黄瓚.皮革阻燃剂的合成及阻燃皮革工艺板块研究[D].成都:四川大学,2005.
- [5] Mohamed O A, Abdel-Mohdy F A. Preparation of flame-retardant leather pretreated with pyrovatex CP[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5): 2039-2043.
- [6] 段宝荣,王全杰,马先宝,等.皮革阻燃技术研究进展[J].西部皮革,2008,30(6):9-13.
- [7] Cai Y, Wei Q, Huang F, et al. Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form-stable phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites[J]. Applied Energy, 2008, 85(8): 765-775.
- [8] Li B, Li J X, Li L X, et al. Synthesis and application of a novel functional material as leather flame retardant[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2014, 109(7): 239-245.
- [9] Jiang Y, Li J, Li B, et al. Study on a novel multifunctional nanocomposite as flame retardant of leather[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 115: 110-116.
- [10] Gao M, Wu W, Yan Y. Thermal degradation and flame retardancy of epoxy resins containing intumescent flame retardant[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 95(2): 605-608.

责任编辑:周建军