

磷酸酯阻燃剂 HDP 的合成工艺及其在 ABS 中的阻燃作用*

付全军 王辛龙 张志业 周 健 黎金霞 钟本和 杨 林**

(四川大学化学工程学院 成都 610065)

摘 要 采用新工艺路线合成高熔点磷酸酯阻燃剂——对苯二酚双(二苯基磷酸酯)(HDP). 首先采用对苯二酚和三氯氧磷合成中间产物,再将中间产物与苯酚反应,经分离纯化得到产品 HDP,收率达到 90% 以上,常温下为白色固体. 采用傅里叶红外光谱、氢谱、磷谱和质谱测试确定了其结构. 同时,研究了 HDP 的阻燃性,并与间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)进行了比较,研究发现当 HDP 和 RDP 分别与成炭剂酚醛树脂(NP)按 20/10 比例添加到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂中,增强了复合材料凝聚相阻燃作用,极限氧指数(LOI)有所提高. 通过热重及锥形量热分析两种复合材料以及各种组分的热降解过程,阻燃剂的添加对 ABS 树脂的热稳定性和残炭量明显提高,而且 ABS/HDP/NP 复合材料的抑烟性更好;同时采用扫描电镜(SEM)和 X 射线能量色散谱(EDS),发现 ABS/HDP/NP 复合材料燃烧后成炭空隙均匀,其残炭中磷分布比 ABS/RDP/NP 复合材料残炭中的磷分布更加均匀. 研究表明,HDP 与 NP 互配添加到 ABS 中,在凝聚相阻燃作用优于 RDP.

关键词 对苯二酚(二苯基磷酸酯), 阻燃剂, 凝聚相, 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯

有机磷系阻燃剂作为重要的无卤阻燃剂,不仅比卤系阻燃剂更加绿色环保,同时它同时具有增塑作用更能够改善材料的性能. 目前在 ABS 树脂中应用的磷酸酯阻燃剂主要有磷酸三苯酯(TPP)^[1,2],RDP^[3,4],双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BDP)^[5]等,但是 TPP 太易挥发,而 RDP 和 BDP 的熔点低,常温下为液体,不利于加工^[6-8]. 研究开发高熔点、不易挥发、阻燃效果好的磷系阻燃剂成为今后发展的方向.

高熔点磷酸酯阻燃剂在一些研究中也有过报道^[9,10],采用 2,6-二甲酚作为原料合成的磷酸酯阻燃剂四-(2,6-二甲苯基)间苯二酚二磷酸酯(DMP-RDP)和四-(2,6-二甲苯基)对苯二酚二磷酸酯(DMP-HDP). 常温下为固体,且 DMP-HDP 的熔点比 DMP-RDP 更高,方便运输储存,同时由于其与成炭剂 NP^[11,12]混合添加到 ABS 树脂中,有明显的协同阻燃作用,能够得到较高的 LOI 值. 但由于该产品使用大量的 2,6-二甲酚作为原料,其成本较高,不利于市场推广.

本文中,作者采用一种新工艺合成了一种熔点高,常温下为白色固体的磷酸酯阻燃剂 HDP;将其和 RDP 分别添加到 ABS 树脂中,比较其阻

燃性;同时还研究了 HDP、RDP 分别与 NP 按比例混合添加到 ABS 树脂中,分析两种阻燃剂添加 NP 混合后对 ABS 树脂凝聚相阻燃作用的影响. 研究了两种阻燃 ABS 复合材料的阻燃性能,热稳定性,成炭性能,炭层形貌以及炭层元素分布.

1 实验部分

1.1 主要原料

苯酚、对苯二酚、草酸,分析纯,成都金山化学试剂有限公司;三氯氧磷,分析纯,天津市光复精细化工研究所;氢氧化钠、无水三氯化铝,成都市科龙化工试剂厂;RDP,工业级,江苏雅克科技有限公司;ABS 树脂,工业级,台湾奇美实业股份有限公司;酚醛树脂(NP),工业级,德阳恒鑫化工实验厂.

1.2 HDP 的制备

以对苯二酚为原料,采用无水三氯化铝为催化剂,与过量三氯氧磷在 100℃ 条件下反应 0.5 h,减压除去过量的三氯氧磷,得到对苯二酚磷酰氯中间体,收率达 99%. 将中间体与过量苯酚在 120℃ 条件下反应 4 h,反应完成后将产物先用 60℃ 的 1% 草酸、2% 氢氧化钠和蒸馏水各洗涤 3

* 2012-06-25 收稿,2012-08-22 修稿;国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2011AA06A106)和四川大学青年教师科研启动基金(基金号 2012SCU11024)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:yanglyangl@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12185

次,冷却结晶,干燥制得 HDP.

1.3 阻燃 ABS 的制备

干燥的原料混合均匀,180℃ 条件下由 SHJ-20 双螺杆挤出机进行挤出,挤出样品在 PG-63 平板硫化机上 180℃,10 MPa 热压 10 min,再经 10 MPa 冷压 5 min,得到 3 mm 厚的阻燃 ABS 板,切样,制样.

1.4 表征与测试

将干燥的溴化钾与 HDP 混合压片,采用 NICOLET 6700 傅里叶红外分析仪测定 HDP 的红外吸收光谱图.以 DMSO-d₆ 为溶剂,采用 DMX-300 核磁共振仪器,测定 HDP 的 ¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 谱图.采用 Bruker micrOTOF-Q II 质谱仪,以甲醇为溶剂,测定 HDP 的分子质量及分子组成.

采用 XZT-100A 极限氧指数测试仪,按照 GB/T2406-93 标准,制备样条,测试阻燃 ABS 的 LOI 值.

采用 NETZSCH TG 209 F1 Iris 型热重分析仪(TG),分别对 ABS 树脂、NP、RDP、HDP 以及 ABS/HDP/NP 复合材料、ABS/RDP/NP 复合材料的降解进行研究.热重实验在氮气条件下进行,温度范围从 30 ~ 800℃,升温速率 10 K/min.

采用 Stanton Redcroft 锥形量热仪,分别对 ABS/HDP/NP 和 ABS/RDP/NP 复合材料进行分析研究,测定两种复合材料的热释放速率以及生烟速率.

采用 Hitachi S-4800 扫描电镜观察经液氮脆断的材料截面形貌和 LOI 测试后样条上残留的炭层形貌结构,采用 Oxford IE 250 能谱分析仪分析阻燃 ABS 的磷含量分布以及燃烧后炭层中的磷含量分布.

2 结果与讨论

2.1 结构分析

本新工艺合成的 HDP 收率达到 90% 以上,常温下为白色固体.采用傅里叶变换红外光谱和 ¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 对合成的 HDP 进行结构的测定.图 1 为 HDP 的红外光谱图,图 2 和图 3 为 HDP 以 DMSO-d₆ 为溶剂的 ¹H-NMR 谱图和 ³¹P-NMR 谱图.

图 1 中出现几个强吸收峰,可以基本确定 HDP 的结构,在 1650 ~ 1450 cm⁻¹ 之间的吸收峰为苯环中 C = C 双键的伸缩振动,1304 cm⁻¹ 处吸收峰为 P = O 的伸缩振动,1217,1190 和 969

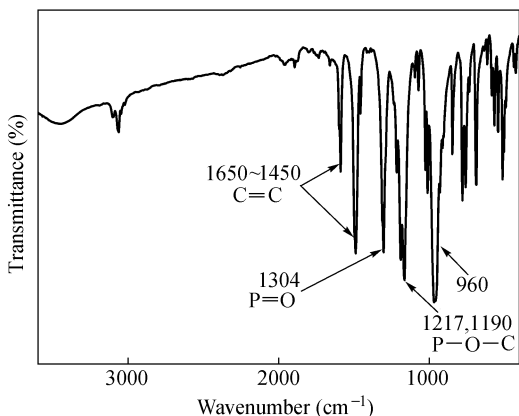


Fig. 1 FTIR spectrum of HDP

cm⁻¹ 的吸收峰为 P—O—C (芳香基) 的振动吸收峰^[5,13,14].

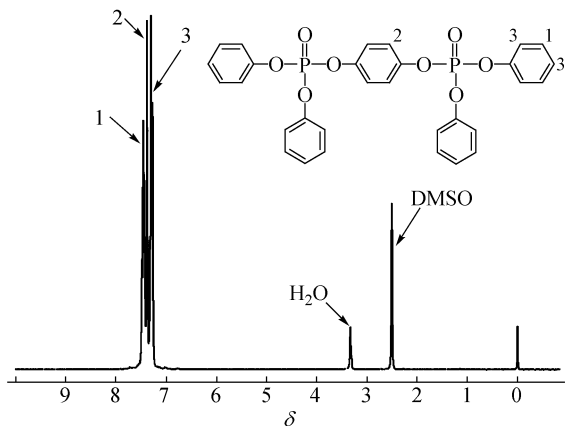


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of HDP

图 2 中,所有的氢原子均为苯环上的氢,在 ¹H-NMR 谱中主要的吸收峰有 $\delta = 7.45, 7.38$ 和 7.30 ,其中 7.45 为 HDP 中苯酚间位氢原子吸收峰, $\delta = 7.38$ 为 HDP 中对苯二酚氢原子吸收峰, 7.30 为 HDP 中苯酚邻对位氢原子吸收峰^[15].图 2 中 $\delta = 3.33$ 和 2.50 分别为少量 H₂O 和 DMSO 的吸收峰.

图 3 中,所有的 P 原子所处的位置相同,只在 $\delta = -17.26 \times 10^{-6}$ 有一个单一的吸收峰,说明在该化合物中,不存在多聚体.

图 4 为 HDP 的 ESI-MS 值谱图,吸收峰的位置为 HDP 与一个钠离子(Na⁺)结合后的分子量,测试结果分子质量为 597.0854,钠离子质量为 22.9898,则 HDP 的分子质量为 574.0956,与理论分子质量 574.0941 非常接近,同时分子组成为 C₃₀H₂₄O₈P₂ 与理论组成一致,所以可以确定该化合物结构.

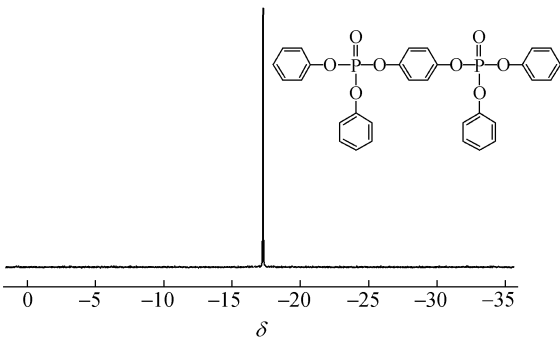


Fig. 3 ³¹P-NMR spectrum of HDP

2.2 LOI 测试

采用添加总量为 30% 的阻燃剂, HDP, RDP 和 NP 分别按照表 1 中比例添加到 ABS 树脂中, 加工成阻燃 ABS 复合材料. 通过 LOI 测试仪, 测定不同样品的 LOI 值, 评价其阻燃效果. 单独添加 RDP 或者 HDP 时, LOI 值有一定提高, 但不明显. 将 HDP、RDP 与 NP 同时添加到 ABS 树脂中, 添加比例为 20/10, 得到 HDP/NP 和 RDP/NP 的阻燃 ABS 复合材料, 在 ABS/HDP/NP 中最大 LOI 值可以达到 31, 具有良好的阻燃效果.

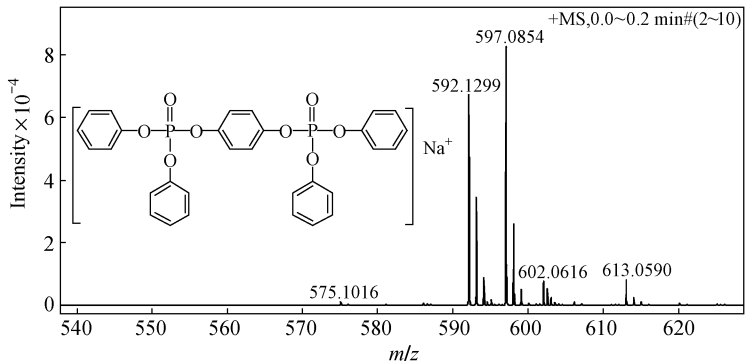


Fig. 4 ESI-MS spectrum of HDP

图 5 为 LOI 测试后样条的图片, 纯 ABS 树脂燃烧后几乎没有残炭, 当加入阻燃剂之后残炭量有一定增加, 其中 ABS/RDP 复合材料熔滴现象比较明显, 而 ABS/HDP 复合材料没有明显熔滴现象, 可能由于 HDP 自身熔点较高, 可以改善复合材料燃烧过程中的熔滴现象. 当 NP 加入复合材料之后, 产生大量的疏松炭层, 熔滴现象彻底消失.

Table 1 LOI of the flame retardant composites		
Sample code	Composition (wt%)	LOI (%)
ABS	ABS (100)	20.5
ABS/RDP	ABS/RDP (70/30)	26.1
ABS/HDP	ABS/HDP (70/30)	25.9
ABS/RDP/NP	ABS/RDP/NP (70/20/10)	30.5
ABS/HDP/NP	ABS/HDP/NP (70/20/10)	31.0

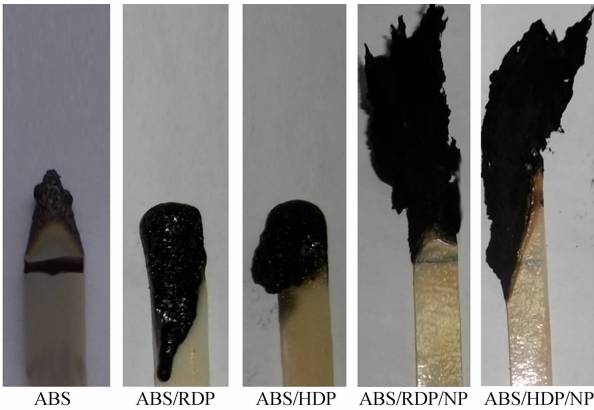


Fig. 5 Photographs of the samples after combustion

2.3 热重分析

图 6 和 7 分别表示两种阻燃 ABS 复合材料以及其中各单独组分的热重曲线图和差热重量分

析曲线图. 如图 4 所示, 其中 ABS 树脂、HDP、RDP 以及阻燃剂添加比例为 70/20/10 的 ABS/RDP/NP 和 ABS/HDP/NP 的阻燃 ABS 复合材料的热

失重过程仅有一步,温度均在 350 ~ 430℃ 之间,分解率都达到 85% 以上,具体数据比较如表 2 所示. NP 的分解过程主要分三步,其主要分解在第

二步,分解温度区间 280 ~ 390℃,失重达 32%,该过程主要为亚甲基和酚羟基断裂失重^[16],NP 分解成炭也主要发生在这个阶段.

Table 2 Data of TG and DTG curves of components in the flame retardant composites

Sample code	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	W_{exp} (wt%)	W_{th} (wt%)	ΔW (%)
ABS	374	404	0.55	—	—
HDP	314	365	7.66	—	—
RDP	342	394	11.5	—	—
NP	280 ^a	356 ^a	35	—	—
ABS/RDP/NP	393	416	8.01	6.18	29.6
ABS/HDP/NP	382	410	7.35	5.42	35.6

^a Temperature of the main degradation step; T_{onset} : initial decomposing temperature; T_{max} : maximum weight loss temperature; W_{exp} : experimental residual chars in 800℃; W_{th} : theoretical residual chars in 800℃; ΔW : increasing rate of residual chars

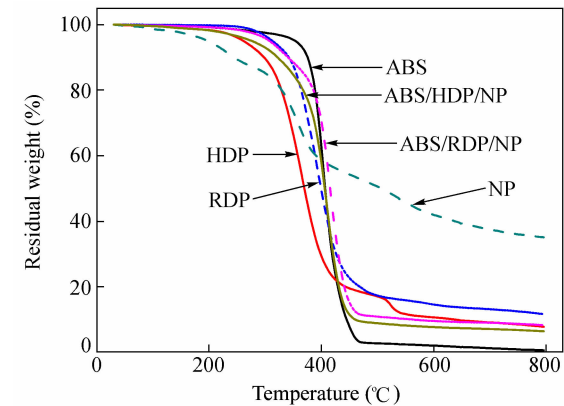


Fig. 6 TG curves for individual components, ABS/RDP/NP and ABS/HDP/NP

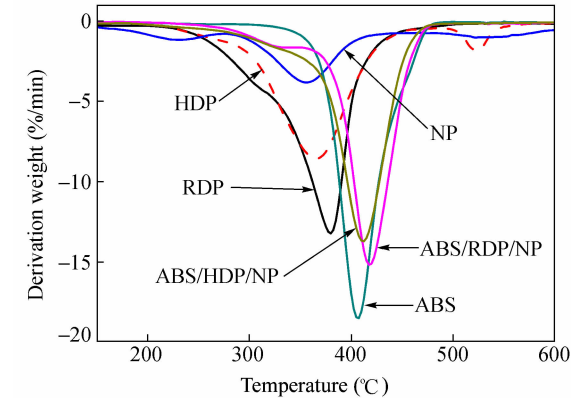


Fig. 7 DTG curves for individual components, ABS/RDP/NP and ABS/HDP/NP

表 2 中 NP,RDP,HDP 分解温度均低于 ABS 树脂的分解温度,燃烧过程中先于 ABS 树脂分解,其燃烧过程吸收热量,并产生大量的水,降低材料表面温度;同时形成难燃的碳层,能起到隔绝氧气和热量的作用,延缓 ABS 树脂的分解.从表 2

中初始分解温度和最大分解温度可以看出,添加的 HDP、RDP 和 NP 的初始分解温度和最大分解温度均低于 ABS 树脂的初始分解温度和最大分解温度;但将其加工成阻燃 ABS 复合材料后,材料的初始分解温度和最大分解温度均有所提高.所以,当加入 HDP、RDP 和 NP 后,阻燃 ABS 复合材料的稳定性提高了,燃烧反应温度也提高了,材料的分解得以延缓.

在提高反应温度,延缓材料分解的同时,表 2 中阻燃 ABS 复合材料残炭量也达到 7% 以上,且均高于理论残炭率,说明在燃烧过程中 RDP,HDP 分别与 NP 都发生了相互之间的协同成炭作用^[17],从而使得实际残炭量均高于理论残炭量.由于 RDP 单体燃烧残炭量高于 HDP,所以 ABS/RDP/NP 复合材料实际和理论残炭量均高于 ABS/HDP/NP 复合材料,但是有一点还是必须引起注意,ABS/HDP/NP 复合材料的残炭增长率达到 35% 以上,高于 ABS/RDP/NP 复合材料的 29.6%. 该实验结果主要原因,由于 HDP 和 RDP 分解后产生的含磷化合物能够促进 NP 脱水,形成具有隔氧隔热作用的炭层,而 HDP 的最大分解温度为 365℃,相比 RDP 最大分解温度 394℃ 而言,其与 NP 第二步最大分解温度 356℃ 更加接近,也就是说 HDP 可以在较低温度下分解,并生成能够促进成炭的含磷化合物,比 RDP 更容易促进 NP 的酚羟基脱水形成碳层,实现凝聚相阻燃.

2.4 锥形量热分析

图 8 为 ABS/HDP/NP 和 ABS/RDP/NP 两种复合材料的热释放速率曲线. 通过对比发现,ABS/RDP/NP 复合材料的热释放速率在 100 s 左右出现最大峰值,达到 484 kW/m²,而 ABS/HDP/

NP 复合材料的最大热释放速率的峰值为 401 kW/m^2 ,说明在反应初期,ABS/HDP/NP 复合材料分解较为缓慢,HDP 能在一定程度上延缓 ABS 的分解,达到阻燃的效果.同时,ABS/RDP/NP 复合材料完全分解的时间约为 350 s ,而 ABS/HDP/NP 复合材料的达到 400 s ,说明 ABS/HDP/NP 复合材料生成的炭层更加稳定^[18],能够更好的阻止材料分解.

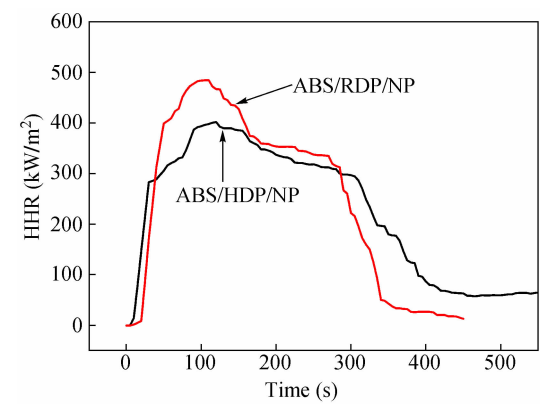


Fig. 8 The heat release rate (HRR) curves of ABS/HDP/NP and ABS/RDP/NP

图 9 为 ABS/HDP/NP 和 ABS/RDP/NP 两种复合材料的生烟速率曲线.通过比较发现,ABS/RDP/NP 复合材料的最大生烟速率达到 $327\text{ m}^2/\text{s}$,而 ABS/HDP/NP 复合材料的最大生烟速率为 $270\text{ m}^2/\text{s}$,说明 HDP 的能够更好的抑制烟气的产生.同时比较整个烟气释放过程发现,ABS/HDP/NP 复合材料平均的生烟速率比 ABS/RDP/NP 复合材料生烟速率低 $50\text{ m}^2/\text{s}$ 以上,也就是说 HDP 的抑烟性比 RDP 提高 20% 左右.

2.5 表面形貌及元素分布分析

图 10 为阻燃 ABS 复合材料在扫描电镜下观察到的截面形貌.通过对比研究发现,ABS/RDP/NP 和 ABS/HDP/NP 复合材料与 ABS 树脂的截面没有明显区别,说明添加 HDP 或 RDP 对复合

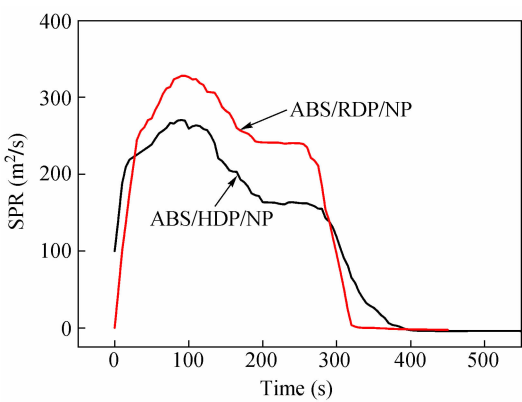


Fig. 9 The smoke produce rate (SPR) curves of ABS/HDP/NP and ABS/RDP/NP

材料的微观结构没有明显影响,它们都能在复合材料中均匀分散.阻燃剂在 ABS 复合材料中的分布情况将通过 EDS 进一步分析.

图 11 主要描述两种阻燃 ABS 复合材料截面的磷元素分布情况.图中出现亮点的位置为磷元素的分布点,可以看出磷元素分布均匀,由于其中的磷来自添加的磷酸酯阻燃剂 HDP 和 RDP,说明 HDP 和 RDP 在 ABS 树脂中分布都非常均匀,与 ABS 树脂相容性非常好.

图 12 为阻燃 ABS 复合材料完成 LOI 测试实验后的样条,在扫面电镜下观察燃烧形成炭层的形貌.阻燃 ABS 复合材料残炭在放大 1000 倍条件下可以看到明显的孔结构,这些孔结构主要作为燃烧过程中产生气体的储存和运输通道,燃烧过程中磷酸酯阻燃剂会产生大量的 H_2O ,含磷自由基 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ ^[14],以及 NP 和 ABS 树脂分解产生的碳氧化物 CO 、 CO_2 和大量的 H_2O ,由于这些小分子物质对燃烧反应的进行有明显的抑制作用,当大量的难燃的小分子物质聚集在 ABS 树脂表层,就能够达到阻燃的目的.比较图 12 中添加 HDP 和 RDP 两种不同的磷酸酯阻燃剂,燃烧后得到碳层,放大 1000 倍观察,微观上有较明显的区

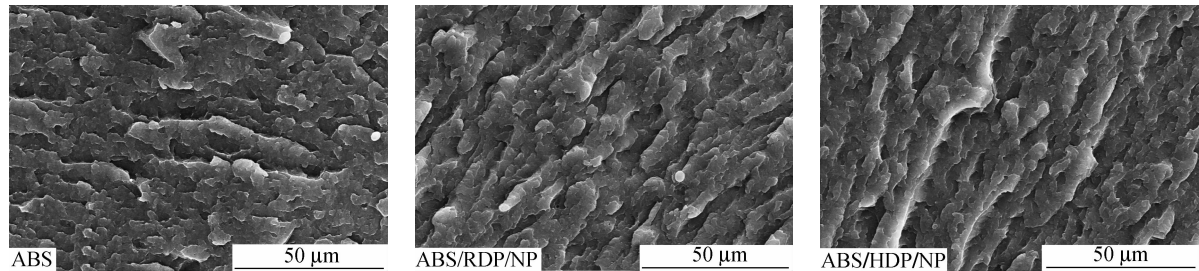


Fig. 10 SEM of ABS, ABS/RDP/NP and ABS/HDP/NP

别,ABS/HDP/NP 复合材料燃烧所得到的碳层,孔隙均匀,并呈明显的蜂窝状结构,给难燃小分子物质留下了足够的空间,同时起到隔热隔氧的目的^[15];而 ABS/RDP/NP 复合材料燃烧得到的碳层,其表面依然有孔隙,但孔隙空间小,孔隙密度

也相对较小,能够提供的空间有限,其阻燃效果也就相对较差,与 LOI 值测定实验结果一致. 以上结果可以得出,燃烧得到的凝聚相只有孔隙密度高,孔隙均匀时,其凝聚相阻燃作用才能得到充分体现.

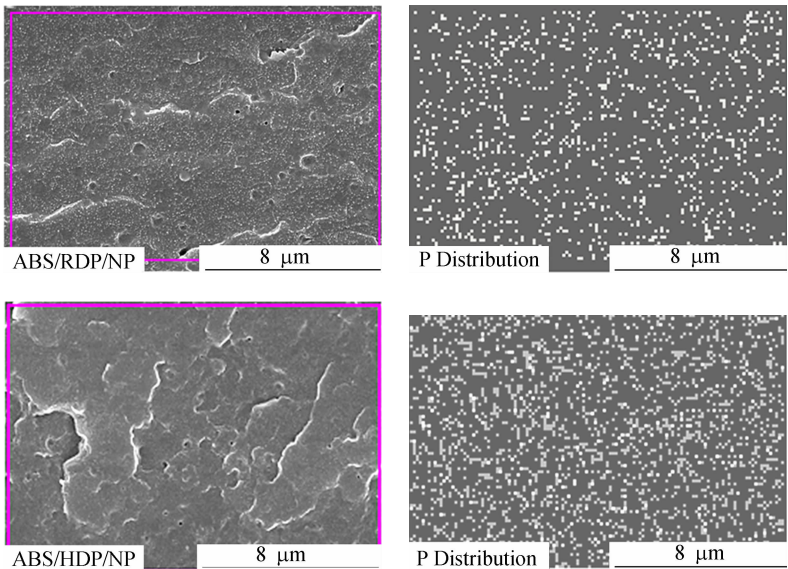


Fig. 11 EDS spectra and phosphate distribution before LOI test

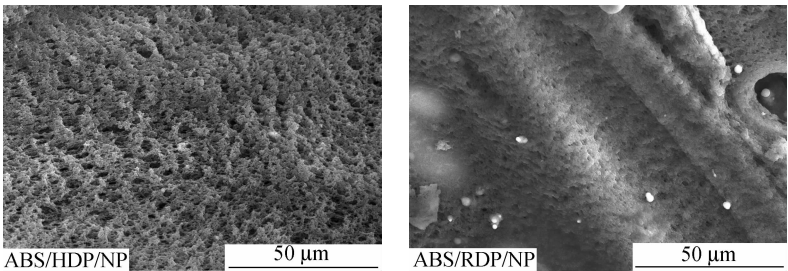


Fig. 12 SEM images of the chars attained after LOI tests

图 13 中主要描述两种阻燃 ABS 复合材料燃烧后残炭中磷元素分布图,观察发现,ABS/HDP/NP 复合材料残炭中磷元素分布均匀,而 ABS/RDP/NP 复合材料中磷元素分布则存在一定的区域性. 分析原因可能有两种:其一,炭层的孔隙结构影响含磷自由基 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 在炭层中移动,由于 ABS/HDP/NP 复合材料燃烧形成的炭层孔隙均匀,所有的炭层通道交错互通,有利于含磷自由基 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 在炭层中移动,从而分布均匀;而 ABS/RDP/NP 复合材料燃烧产生的炭层孔隙较少,燃烧形成的含磷自由基 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 不能够很好在炭层中扩散,造成局部累积,呈现分布不均的状况;其二,由于 RDP 熔点较低,加热过程中易迁移,从而导致局部累积,观察到分布不均匀的磷.

通过对凝聚相元素分布的比较发现,凝聚相中由于阻燃剂迁移导致其分布不均也将影响凝聚相阻燃阻燃作用.

3 结论

本文合成磷酸酯阻燃剂 HDP 的工艺路线,得到的 HDP 收率达到 90% 以上;其结构上与 RDP 相似,但其常温下为白色固体,加工混炼更为方便,不易挥发,方便运输储存. 其单独添加到 ABS 树脂中,能够在一定程度上解决 RDP 产生的熔滴现象,当其与 NP 混合添加到 ABS 树脂中,得到的阻燃 ABS 复合材料阻燃性比 RDP 制备的阻燃 ABS 复合材料更加优秀.

ABS/HDP/NP 复合材料和 ABS/RDP/NP 复

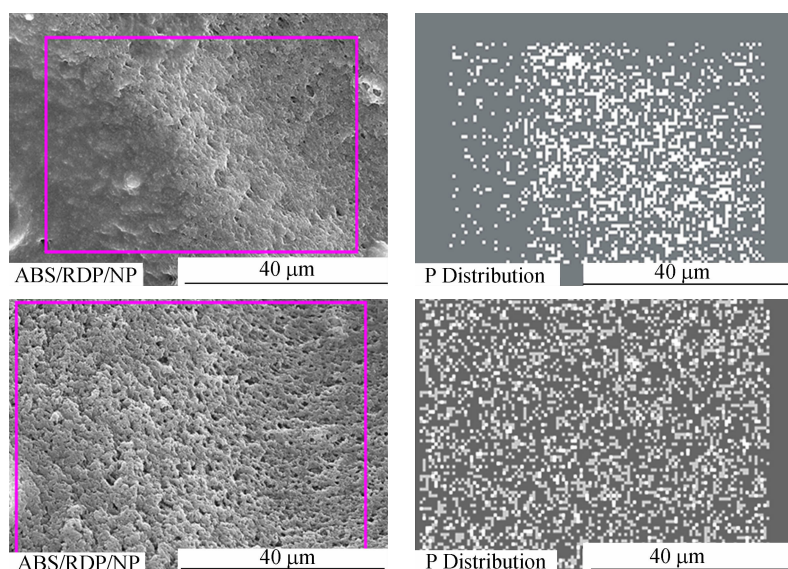


Fig. 13 EDS spectra and phosphate distribution after LOI test

合材料都能够促进阻燃 ABS 复合材料成炭,而 HDP 的促进成炭优于 RDP,其残炭增长率达到 35% 以上. ABS/HDP/NP 复合材料热释放速率低于 ABS/RDP/NP 复合材料,且分解更加缓慢,同时抑烟性也优于 ABS/RDP/NP 复合材料. ABS/HDP/NP 复合材料燃烧后形成的炭层孔隙均匀,且比 ABS/RDP/NP 复合材料形成的炭层孔隙更加密集. 本文对燃烧前后的两种阻燃 ABS 复合材料进行元素分布分析,发现阻燃 ABS 复合材料燃

烧后,磷滞留在炭层中. 但从分布图中可以发现, ABS/HDP/NP 复合材料燃烧后炭层中的磷元素分布更加均匀,没有出现明显的局部累积. 通过 TG、SEM 和 EDS 数据分析表明,磷酸酯阻燃剂 HDP 和 RDP 在与 NP 混合添加到 ABS 树脂中, ABS/HDP/NP 复合材料在微观上表现出来的性状优于 ABS/RDP/NP 复合材料,能够明显提高复合材料的凝聚相阻燃作用.

REFERENCES

- 1 Lee K, Kim J, Bea J, Yang J, Hong S, Kim H K. *Polymer*, 2002, 43: 2249 ~ 2253
- 2 Ji Y, Kim J, Bae J Y. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(1): 721 ~ 728
- 3 Kristin H P, Bernhard S, Mario A F, Christian J. *Thermochim Acta*, 2010, 498: 92 ~ 99
- 4 Kristin H P, Bernhard S. *Polym Int*, 2007, 56: 1404 ~ 1414
- 5 Wang Q F, Shi W F. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(6): 1289 ~ 1294
- 6 Jang J W, Kim J, Bae J Y. *Polym Degrad Stab*. 2005, 90: 508 ~ 514
- 7 Bright D A, Dashevsky S, Moy P Y, Williams B. *J Vinyl Add Technol*, 1997, 3: 170 ~ 174
- 8 Nguyen C, Kim J. *Polym Degrad Stab*, 2008, 93: 1037 ~ 1043
- 9 Li Xiaoli(李晓丽), Li Bin(李斌), Xu Miaojun(许苗军). *Materials Science And Technology(材料科学与工艺)*, 2007, 15(6): 782 ~ 785
- 10 Lee K, Yoon K, Kim J, Bae J, Yang J, Hong S. *Polym Degrad Stab*, 2003, 81(1): 173 ~ 179
- 11 Fei Guoxia(费国霞), Liu Yuan(刘渊), Wang Qi(王琪). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (10): 1195 ~ 1201
- 12 Fei G X, Liu Y, Wan Q. *Polym Degrad Stab*. 2008, 93: 1351 ~ 1356
- 13 Huang Z G, Shi W F. *Eur Polym J*, 2006, 42(7): 1506 ~ 1515
- 14 Zhu S W, Shi W F. *Polym Degrad Stab*, 2003, 80(2): 217 ~ 222
- 15 Fang K Y, Li J, Ke C H, Zhu Q L, Tao K, Yan Q, Wang Y Z. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (1): 55 ~ 62
- 16 Chen Yangfei(陈鸞飞), Chen Zhimei(陈智琴), Liu Hongbo(刘洪波). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2009, 25(5): 72 ~ 74
- 17 Qian X D, Song L, Hu Y, Yuen R K, Chen L J, Guo Y Q, Hong N N, Jiang S H. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1881 ~ 1892
- 18 Nie S B, Song L, Bao C L, Qian X D, Guo Y Q, Hong N N, Hu Y. *Polym Advan Technol*, 2011, 22: 870 ~ 876

SYNTHESIS AND APPLICATION OF PHOSPHORUS FLAME
RETARDANT HDP ABS COMPOSITES

Quan-jun Fu, Xin-long Wang, Zhi-ye Zhang, Jian Zhou, Jin-xia Li, Ben-he Zhong, Lin Yang
(School of Chemical Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A high melting temperature phosphorus flame retardant, hydroquinol bis (diphenyl phosphate) (HDP), was synthesized in a novel process. First, the intermediate product was synthesized from hydroquinone and phosphoryl oxychloride, and then it was reacted with phenol, at last, HDP was isolated and purified. The obtained HDP was a kind of white solid, and the yield exceeded 90% . The structure of HDP was characterized by ¹H-NMR, ³¹P-NMR and MS. The flame retardance of HDP was discussed, and compared with resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) composites. When HDP or RDP was added into ABS resin with char former Novolac phenol (NP) in the ratio of HDP (RDP)/NP (20/10) , it was very effective in enhancing the LOI value and improving the flame retardation in condensation phase. The thermal degradation properties were investigated by thermogravimetric analysis (TGA) and cone calorimeter test, and the results showed that the incorporation of HDP or RDP increased its thermal stability and char formation. The smoke suppression of ABS/HDP/NP composites is better than that of ABS/RDP/NP composites. The morphological structures and element distribution of the chars were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Compared with ABS/RDP/NP composites, the cavities and holes were more uniform, and the distribution phosphorus was more uniform in the char of ABS/HDP/NP composites. The above analysis showed that, when HDP was added to ABS resin with NP, HDP had better flame retardancy in condensation phase than RDP.

Keywords Hydroquinol bis (diphenyl phosphate) , Flame retardant, Condensation phase, Acrylonitrile-butadiene-styrene