

· 研究论文 ·

新型磷杂菲基反应型阻燃剂的合成及其在聚氨酯阻燃中的应用

许琦玲^{1a}, 雷丽萍^{1a}, 罗静嫣^{1a}, 李毅辉^{1a}, 郑雪琳^{1a, 1b*}

(1. 福建师范大学 a. 材料科学与工程学院; b. 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

摘要: 以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和 1,4-丁二醇二缩水甘油醚为原料, 合成了一种新型的反应型阻燃剂 1-(2-羟基-3-磷杂菲)丙氧基-4-环氧丙氧基丁烷(**1**), 其结构和性能经 ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR 和 TG 表征。以 **1** 为封端剂, 聚氨酯(PU)为基材, 制备了 **1**/PU 阻燃复合材料(**2**), 研究了 **1** 对 **2** 阻燃性能和力学性能的影响, 初步探讨了 **1** 的阻燃机理。结果表明: **1** 具有气相和凝聚相阻燃作用, **2** 燃烧后可形成致密光滑炭层, 使点燃时间延长, 改善了燃烧熔滴现象。 **1** 含量为 1% 时, **2** 的 LOI 为 27%, UL-94 燃烧等级为 V-0 级。

关键词: 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 聚氨酯; 反应型阻燃剂; 合成; 阻燃机理; 阻燃性能

中图分类号: O625. 2; TQ323. 8 文献标志码: A DOI: 10. 15952/j. cnki. ejsc. 1005-1511. 2017. 10. 17107

Synthesis of A Novel Type Reactive Flame Retardant with Phosphaphenanthrene Group and Its Application in Polyurethane

XU Qi-ling^{1a}, LEI Li-ping^{1a}, LUO Jing-yan^{1a}, LI Yi-hui^{1a}, ZHENG Xue-lin^{1a, 1b*}

(a. College of Materials Science and Engineering; b. Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, 1. Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: A novel reactive flame retardant, 1-(2-hydroxy-3-phosphaphenanthrene) propoxy-4-epoxypropoxybutane (**1**), was synthesized by the reaction of 9, 10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide and 1,4-butanediol diglycidyl ether. The structure and property were characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR and TG. The flame retarded material, **1**/PU (**2**), was prepared using **1** as capping agent and polyurethane(PU) as base material. The effects of **1** on the flame retardancy and mechanical properties of **2** were investigated. And the flame retardant mechanism of **1** was discussed. The results showed that due to the gas phase and cohesive phase flame retardant effects of **1**, **2** formed into a smooth and compact char layer after combustion, which prolongs the ignition time and reduces the melt dropping phenomenon. The LOI value of **2**¹ (dosage of **1** was 1%) was up to 27% and UL-94 level was V-0.

Keywords: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide polyurethane; polyurethane; reactive flame retardant; synthesis; flame retardant mechanism; flame retardant property

聚氨酯革(PU 革)作为一种重要的热塑性材料,广泛应用于服装、制鞋和家具等行业。PU 革

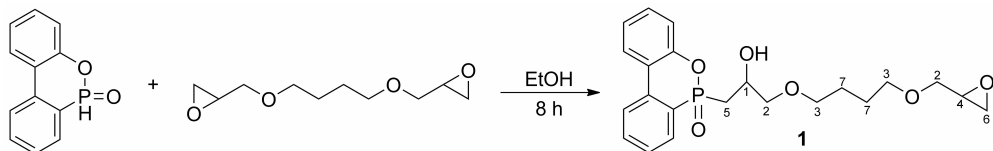
具有强度高、耐磨、耐寒、透气性好、耐溶剂、耐老化、质地柔软等优点,是目前代替天然皮革最理想

收稿日期: 2017-05-07

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2015H0014); 福建师范大学大学生创新创业训练计划项目(201610394056)

作者简介: 许琦玲(1996 -),女,汉族,福建莆田人,本科生,主要从事聚氨酯的合成和改性研究。E-mail: 1659085044@qq. com

通信联系人: 郑雪琳,副研究员, E-mail: parrowxg@fjnu. edu. cn



Scheme 1

的材料之一。然而,PU 革极易燃烧,极限氧指数仅约为 18%,且燃烧时会产生大量 HCN、CO、NH₃ 等有毒烟雾,严重危害使用者的生命和财产安全。因此,PU 材料的阻燃改性研究越来越受到研究人员的关注。

有机磷系阻燃剂具有低毒、环保的特点,常用于聚氨酯材料的阻燃。但是,大部分磷酸酯阻燃剂在使用过程中存在阻燃效率低、生烟总量大和基材机械性能大幅度降低等问题。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物是典型的含磷菲杂环化合物,分子结构独特,热稳定性和化学稳定性优于一般未成环有机磷酸酯,阻燃性能良好^[1-2]。DOPO 及其衍生物可作为添加型和反应型阻燃剂应用于阻燃聚氨酯的合成^[3-5]。如 König 等^[6]将预先合成的甲基-DOPO 溶解于多元醇中,制备了柔性 PU 泡沫,将总热释放量 (THR) 从 12.1 MJ · m⁻² 降低至 10.4 MJ · m⁻²,降低了样品的燃烧速率。虽然添加型阻燃剂的使用较为简单,但通常由于添加量较大,会对 PU 胶膜的力学性能产生较大影响。伍毓强等^[7]采用 DOPO 与顺丁烯二酸、丙三醇及乙二醇反应,合成了反应型多元醇并制备了 DOPO 基阻燃聚异氰脲酸酯硬泡沫。李文木等^[8]以 DOPO,二酸和多元醇为原料,经加成、缩聚反应合成了聚酯多元醇,然后应用于阻燃聚氨酯材料的制备。通过在多元醇中引入 DOPO 基团构建结构型阻燃 PU 材料,反应条件苛刻,工艺复杂,成本较高,不利于工业化生产^[9-10]。

本文从分子结构设计角度出发,以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和 1,4-丁二醇二缩水甘油醚为原料,合成了一种新型的反应型阻燃剂 1-(2-羟基-3-磷杂菲)丙氧基-4-环氧丙氧基丁烷 (**1**, Scheme 1),其结构和性能经 ¹H NMR, ³¹P NMR, FT-IR 和 TG 表征。以 **1** 为封端剂,聚氨酯 (PU) 为基材,制备了 **1**/PU 阻燃复合材料 (**2**),研究了 **1** 对 **2** 阻燃性能和力学性能的影响,初步探讨了 **1** 的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker AVANCEIII 400 MHz 型核磁共振仪 (CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标); AVATAR 360 型红外光谱仪 (KBr 压片); JSM-7500 型冷场发射扫描电镜; Mettler TGA/SD-TA851 型热分析系统 (升温速率为 10 °C · min⁻¹, 氮气流速为 50 mL · min⁻¹); CFZ-2 型水平垂直燃烧测定仪; HC-2 型氧指数仪; JCZ-2 型建材热释放速率试验装置 (热辐射通量为 50 KW · m⁻²); Lloyd 型电子材料试验机。

DOPO, 工业级, 山东寿光卫东化工有限公司; 1,4-丁二醇二缩水甘油醚, 工业级, 佛山宏硕化工有限公司; 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 工业级, 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 聚己二酸乙二醇酯二醇 (K5620), 工业级, 泉州市泉港德诚树脂有限公司; 其余所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

(1) **1** 的合成

将 1,4-丁二醇二缩水甘油醚 101 g (0.5 mol) 溶于无水乙醇 (100 mL) 中, 搅拌下于 120 °C 分批加入 DOPO 108 g (0.5 mol), 加毕, 反应 8 h。旋蒸除溶, 残余物于室温静置 24 h 得白色沉淀, 用乙醇洗涤多次, 于 40 °C 真空干燥得白色固体 **1**, 产率 94.3%; ¹H NMR δ: 8.27 ~ 6.81 (m, 8H, ArH), 4.63 (s, 1H, OH), 3.54 ~ 3.53 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H, 1-H), 3.51 ~ 3.48 (m, 4H, 2-H), 3.39 ~ 3.36 (t, *J* = 5.0 Hz, 4H, 3-H), 2.87 ~ 2.85 (m, 1H, 4-H), 2.51 ~ 2.49 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H, 5-H), 1.59 ~ 1.51 (m, 2H, 6-H), 1.48 ~ 1.45 (m, 4H, 7-H); ³¹P NMR δ: 14.7。

(2) **2**^{0.5} 和 **2**¹ 的制备 (以 **2**^{0.5} 为例)

在三口烧瓶中依次加入 K5620 112 g, 1,4-丁二醇 5.2 g, 乙二醇 5.8 g, 抗氧化剂 0.2 g, 催化剂 0.3 g 和 DMF 240 g, 搅拌使其混合均匀 (80 ~ 85 °C); 分批加入 MDI 50 g, 加毕, 用甲苯调节粘度至 40 000 ~ 80 000 mPa · s, 加入含磷量为 0.5%

的 **1** 11.0 g 和三乙胺 0.5 g, 反应 3 h 得淡黄色透明黏稠状液体 **2**^{0.5} 385 g, 产率 90.5%。

仅改变含磷量, 用类似的方法制得淡黄色透明黏稠状液体 **2**¹。

1.3 阻燃性能和力学性能测试

按 GB/T2408-2008, GB/T2406-2009 和 GB/T 1040.1-2006 测试 **2** 的阻燃性能和力学性能。

2 结果与讨论

2.1 表征

(1) FT-IR

由 **1** 的 FT-IR 分析可知, 3 437 cm⁻¹ 处特征峰为羟基伸缩振动吸收峰, 2 924 cm⁻¹ 和 2 868 cm⁻¹ 处特征峰为亚甲基对称和不对称伸缩振动吸收峰, 1 477 cm⁻¹ 和 1 427 cm⁻¹ 处特征峰为 P—C 吸收峰, 1 243 cm⁻¹ 处特征峰为 P=O 伸缩振动吸收峰, 1 107 cm⁻¹ 处特征峰为 C—O—C 不对称伸缩振动吸收峰, 945 cm⁻¹ 处特征峰为与苯环相连的 P—O—C 对称伸缩振动吸收峰, 854 cm⁻¹ 处特征峰为环氧基团的弯曲振动吸收峰^[11], 733 cm⁻¹ 处特征峰为苯环 C—H 面外弯曲振动吸收峰。此外, 与 DOPO 的 FT-IR 分析比较, **1** 未在 2 438 cm⁻¹ 处发现 P—H 吸收振动峰^[12], 说明 DOPO 的活泼氢与 1,4-丁二醇二缩水甘油醚上的环氧基团通过开环反应生成了 **1**。

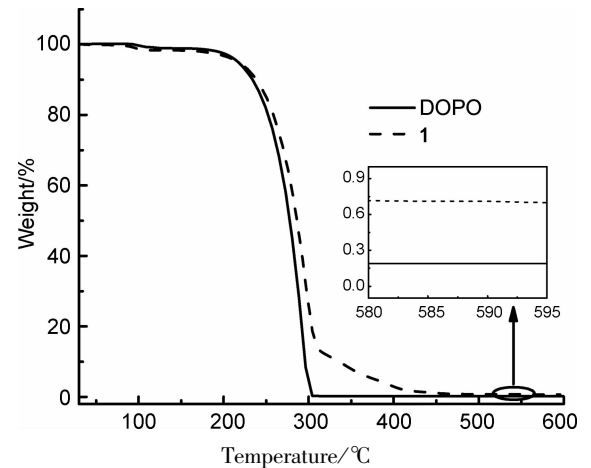


图 1 **1** 和 DOPO 的 TG 曲线
Figure 1 TG curves of **1** and DOPO

(2) TG

图 1 为 DOPO 和 **1** 的 TG 曲线。从图 1 可以看出, DOPO 在 217 ~ 300 °C 快速分解, 在 300 °C

分解完全。**1** 在 30 ~ 600 °C 出现两个失重区间。第 1 阶段为 217 ~ 305 °C, 失重约 80.5%, 这主要是由于 **1** 的分子结构中 P—C 键等低键能键的断裂和 DOPO 基团的气化分解形成 PO·, 有效捕获了 H· 和 HO·, 阻止燃烧进行所致^[13-14]。第 2 阶段为 305 ~ 450 °C, 该阶段化合物分解较为缓慢, 主要为 C—O 键断裂, 失重约 18.5%。**1** 在 600 °C 时残炭率略高于 DOPO, 说明 **1** 为一种气相为主, 兼具凝聚相和气相阻燃作用的阻燃剂。

2.2 阻燃性能

(1) SEM

图 2 为 PU 复合材料炭渣的 SEM 照片。由图 2(a) ~ (c) 可见, PU 燃烧后表面有许多孔洞, 加入 DOPO 后燃烧形成的炭渣表面孔洞变小, **2**¹ 燃烧后形成的炭渣形貌致密, 基本不存在孔洞和裂痕。由图 2(d) ~ (f) 可见, **2**¹ 的内部炭层膨胀最均一, 其内表面均匀布满致密细小的颗粒状炭渣, 未出现孔洞及塌陷。以上结果说明 **1** 有利于 PU 燃烧时形成膨胀规则、结构致密、强度较大的炭层, 从而有效阻隔氧气进入和火焰与燃烧基材之间的热交换, 抑制底层基材的分解、氧化及熔滴现象的产生。

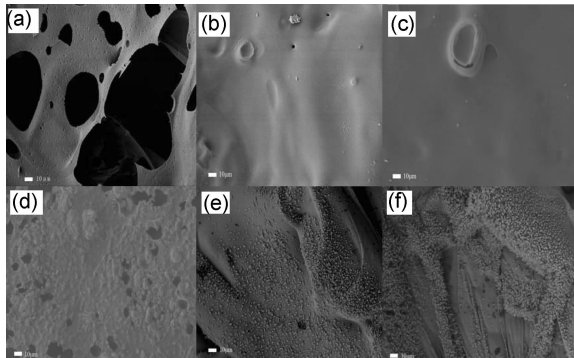


图 2 PU 复合材料炭渣的 SEM 照片*
Figure 2 SEM photographs of PU composites char residue
* (a) ~ (c) 依次为 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的表面碳层照片; (d) ~ (f) 依次为 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的内部碳层。

(2) LOI 和 UL-94

表 1 为 **1** 用量对 **2** 的 LOI 和 UL-94 等级的影响。由表 1 可以看出, 空白 PU 的 LOI 仅为 19, 在燃烧过程中不断有燃烧的融滴物滴落, 引燃脱脂棉。加入 **1** 后, **2** 的 LOI 指数随着 **1** 含量的增加而逐渐增大, **2**¹ 的 LOI 值达到 27, UL-94 等级达到 V-0 级。虽然 PU/DOPO¹ 的 LOI 值也较高

(26), UL-94 等级达到 V-0 级,但 DOPO/PU 在燃烧过程中出现严重的熔滴现象,存在安全隐患。

表 1 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的 LOI 及 UL-94 测试结果

Table 1 Results of LOI and UL-94 of PU, PU/DOPO¹ and **2**¹

样品	LOI/%	熔滴	熔滴是否 点燃棉花	UL-94 等级
PU	19	是	是	无级别
2 ^{0.5}	25	是	是	V-2
2 ¹	27	是	否	V-0
PU/DOPO ^{0.5}	24.5	是	是	V-2
PU/DOPO ¹	26	是	否	V-0

表 2 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的锥形量热测试结果

Table 2 Cone calorimeter results of PU, PU/DOPO¹ and **2**¹

Comp	TTI/s	PHRR /kW · m ⁻²	THR /MJ · m ⁻²	Char yield/%
PU	6.8	673	30	0.013
PU/DOPO ¹	10.2	514	26	7.54
2 ¹	19.2	469	21	15.92

(3) 锥形量热测试^[15]

表 2,图 3 和图 4 为 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的锥形量热测试结果。从表 2 可以看出,PU 的点燃时间 (TTI) 为 6.8 s,加入阻燃剂后点燃时间明显延长,其中 **2**¹ 的点燃时间最长 (19.2 s)。从图 3 可以看出,PU 的热释放速率峰值 (PHRR) 为 673 kW · m⁻²,加入阻燃剂后 PU 的 PHRR 显著降低,其中 **2**¹ 的 PHRR 下降至 469 kW · m⁻²,降幅超过 30%。PU/DOPO¹ 下降至 514 kW · m⁻²,降幅仅 23.72%。从图 4 可以看出,燃烧初期 (< 75 s),加入阻燃剂后 PU 的 THR 曲线斜率明显大于 PU,这是由于阻燃剂中的 O = P—O 键的热稳定性较低,阻燃剂先于聚氨酯主链上 C—C 和 C—O 键断裂前分解形成 PO ·,并释放出大量热量,使热释放速率快速达到极大值^[16]。而后 PO · 与 PU 燃烧产生的 H · 和 · OH 结合,减缓火焰蔓延速率,THR 曲线趋于平稳。燃烧时间为 200 s 时,**2**¹ 的 THR 曲线最先趋于平稳,THR 值降幅最大 (21 MJ · m⁻²)。结合燃烧后材料的残炭率可知,**2**¹ 的残炭率 (15.92%) 远高于 PU (0.013%) 和 PU/DOPO¹ (7.54%)。这说明 **2**¹ 具有较好的成炭性,燃烧中生成的炭层可以有效隔绝外界的氧气和热量

的传递,有利于阻止下层 PU 材料的进一步分解,从而提高 PU 基体的阻燃性能。

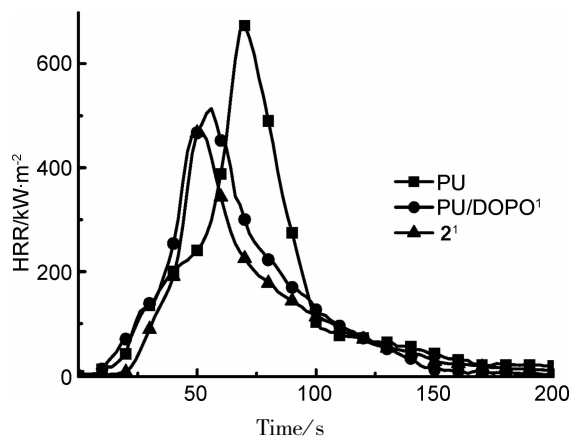


图 3 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的热释放速率曲线

Figure 3 Heat release rate curves of PU, PU/DOPO¹ and **2**¹

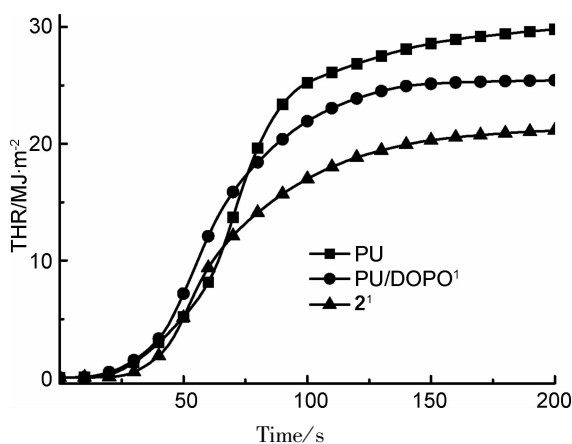


图 4 PU, PU/DOPO¹ 和 **2**¹ 的总热释放曲线

Figure 4 Total heat release curves of PU, PU/DOPO¹ and **2**¹

2.3 力学性能

表 3 为 PU, PU/DOPO 和 **2** 的力学性能数据。从表 3 可知,加入含刚性联苯结构的阻燃剂后,随着阻燃剂含量的增加,PU 的拉伸强度和断裂伸长率逐渐减小,这与文献^[17]报道一致。其中加入 1% DOPO 后,PU 的拉伸强度和断裂伸长率分别下降 54% 和 57.2%;加入 1% **1** 后,PU 的拉伸强度和断裂伸长率的下降有所缓减,分别为 38.3% 和 34.1%。这是由于 DOPO 作为添加型阻燃剂,与基体相容性差,刚性的联苯结构破坏了 PU 分子链段的规整性^[18]。**1** 作为反应型阻燃剂,以封端剂方式参与 PU 的改性,一方面具有更长碳链,柔顺性更好,与酯基体相容性好;另一方

面 **1** 的分子结构中存在的—OH 易与 PU 分子中的—C = O—形成氢键,提高 PU 分子链间的相互作用力^[19]。因此 **1** 对 PU 的力学性能影响较小。

表 3 PU, PU/DOPO 和 **2** 的力学性能

Table 3 Mechanical properties of PU, PU/DOPO and **2**

Comp	PU	PU /DOPO ^{0.5}	PU /DOPO ¹	2 ^{0.5}	2 ¹
A ^a /MPa	12.14	7.23	5.58	9.66	7.42
B ^b /%	814.38	481.49	348.05	606.74	536.74

^a拉伸强度; ^b断裂伸长率。

3 结论

以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物和 1,4-丁二醇二缩水甘油醚为原料,合成了一种新型的反应型阻燃剂 1-(2-羟基-3-磷杂菲)丙氧基-4-环氧丙氧基丁烷(**1**)。以 **1** 为封端剂,聚氨酯(PU)为基材,制备了 **1**/PU 阻燃复合材料(**2**),研究了 **1** 对 **2** 阻燃性能和力学性能的影响,初步探讨了 **1** 的阻燃机理。结果表明,**1** 具有气相和凝聚相阻燃作用,**2** 燃烧后可形成致密光滑炭层,使点燃时间延长,改善了燃烧熔滴现象。**1** 含量为 1% 时,**2**¹ 的 LOI 为 27%,UL-94 燃烧等级为 V-0 级。

参考文献

[1] WANG C S, LIN C H. Synthesis and properties of phosphorus-containing epoxy resins by novel method [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999, **37**: 3903 – 3909.

[2] WANG C S, LIN C H. Synthesis and properties of phosphorus containing advanced epoxy resins [J]. J Appl Polym Sci, 2000, **75**: 429 – 436.

[3] 刘娟,闫莉,张琪,等. DAM-DOPO/APP 阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2017, **48**(1): 1236 – 1243.

[4] 张五一,王喜顺. 新型 DOPO 基反应型阻燃剂在聚氨酯中的应用[J]. 塑料, 2013, **42**(4): 82 – 85.

[5] 钱立军,冯发飞,许国志. 两种磷系阻燃剂聚氨酯硬泡的对比研究[J]. 塑料工业, 2013, **41**(8): 100 – 103.

[6] KÖNIG A, KROKE E. Flame retardancy working mechanism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyure-

thane foam [J]. Fire Mater, 2012, **36**: 1 – 15.

[7] 伍毓强,杜鹏飞,刘志鹏,等. 磷杂菲反应型阻燃多元醇制备聚异氰脲酸酯硬泡及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, **1**: 12 – 17.

[8] 朱肖芳,朱肖华,苏玉苗,等. 一种含磷聚酯多元醇的合成及其在聚氨酯中的应用: CN 104558570A [P]. 2015.

[9] ZHANG C, HUANG J Y, LIU S M, *et al.* The synthesis and properties of a reactive flame-retardant unsaturated polyester resin from a phosphorus-containing diacid [J]. Polym Adv Technol, 2011, **22**(12): 1768 – 1777.

[10] 张杰. 一种用于聚氨酯的反应型无卤含磷阻燃剂的合成及应用: CN 103833947A [P]. 2014.

[11] 王树民,周伟良,刘跃佳,等. 1,4-丁二醇二缩水甘油醚的合成[J]. 广州化工, 2011, **39**(14): 53 – 55.

[12] LIN C H, FENG C C, HWANG T Y. Preparation, thermal properties, morphology, and microstructure of phosphorus-containing epoxy/SiO₂ and polyimide/SiO₂ nanocomposites [J]. Eur Polym J, 2007, **43**(3): 725 – 742.

[13] GRANZOW A. Flame retardation by phosphorus compounds [J]. Accounts Chem Res, 1978, **11**(5): 177 – 183.

[14] KÖNIG A, KROKE E. Methyl-DOPO: A new flame retardant for flexible polyurethane foam [J]. Polym Adv Technol, 2011, **22**(1): 5 – 13.

[15] 于宝刚. 用锥形量热仪研究聚氨酯泡沫的阻燃性能[J]. 中国塑料, 2010, **24**(3): 55 – 59.

[16] WANG X, HU Y, SONG L, *et al.* Preparation, flame retardancy, and thermal degradation of epoxy thermosets modified with phosphorous/nitrogen-containing glycidyl derivative [J]. Polym Adv Technol, 2012, **23**(2): 190 – 197.

[17] WANG X, HU Y, SONG L, *et al.* Synthesis and characterization of a DOPO-substituted organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins [J]. Prog Org Coat, 2011, **71**(1): 72 – 82.

[18] 钟发春,傅依备,尚蕾,等. 聚氨酯弹性体的结构与力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003, **21**(2): 211 – 214.

[19] 刘凉冰,刘红梅,贾林才. PCL/MDI 体系聚氨酯弹性体力学性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2007, **28**(1): 10 – 13.