

# P 元素杂化本征阻燃热塑性聚氨酯弹性体的制备及其性能研究\*

崔锦峰, 王心远, 郭永亮, 郭军红, 杨保平, 包雪梅

(兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050)

**摘要:** 以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 和顺丁烯二酸酐 (MA) 为原料合成含磷单体 DOPOMA, 将其与二元酸、二元醇进行缩聚反应, 得到侧链含磷的端羟基饱和聚酯, 再将其与 TDI 反应合成含磷阻燃热塑性聚氨酯弹性体。采用红外光谱分析 (FT-IR)、热重分析 (TGA)、极限氧指数 (LOI)、扫描电子显微镜 (SEM)、万能实验机等测试手段对含磷高聚物的结构、热稳定性、成炭能力、力学性能等进行了分析。结果表明, 随着 P 含量的增加, LOI 值逐渐增大, 分解温度逐渐提高, 残炭率逐渐增大。燃烧炭层致密, P 元素的引入对材料的力学性能影响较小。

**关键词:** 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物; 元素掺杂; 本征阻燃; 聚氨酯; 弹性体

中图分类号: TQ323.8

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.08.011

## 1 引言

热塑性聚氨酯弹性体 (PUR) 因拥有橡胶的力学性能和热塑性聚合物的加工性能, 广泛应用于建筑、涂料、汽车、鞋类、纺织等行业<sup>[1]</sup>。然而普通聚氨酯在温

度高于 180 °C 时就会发生分解, 极限氧指数 (LOI) 值仅为 16~18, 所以聚氨酯材料容易燃烧, 存在安全隐患, 阻燃聚氨酯的研究就显得越来越重要。张通等<sup>[2]</sup>合成了双羟基磷酸酯 BBHP, 当 BBHP 用量在 10%~12% 时, 聚氨酯弹性体的氧指数达到 27 以上, 同时满足力学性能的要求。9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 是一种反应型阻燃剂<sup>[3-4]</sup>。DOPO 及其衍生物的分子结构中含磷基团的侧基是以环状 O—P—O 键的方式接入, 其热稳定性和化学稳定性比一般的有机磷酸酯更高, 因而阻燃效果更好<sup>[5-9]</sup>。本研究以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物-顺酐 (DOPO-MA)<sup>[10]</sup> 为原料, 通过分子设计, 合成磷掺杂的热塑性聚氨酯弹性体, P 元素的掺杂提高了聚氨酯的阻燃性能, 同时 P 元素与高分子链结构通过共价键结合, 赋予聚氨酯弹性体本征阻燃的性能。

## 2 实验

### 2.1 主要原材料

实验用主要原料如表 1 所示。

表 1 主要原材料

Table 1 The main raw materials

实验试剂	纯度	生产厂家
顺丁烯二酸酐, 1,2-丙二醇	分析纯	天津市凯信化学工业有限公司
DOPO	分析纯	莱阳市双双化工有限公司
甲苯	分析纯	北京化工厂
四氢呋喃	分析纯	北京北化精细化学品有限公司
乙二醇, 二甲苯	分析纯	天津市巴斯夫化工有限公司
己二酸	分析纯	上海建信化工有限公司试剂厂
邻苯二甲酸酐	分析纯	上海中泰化学试剂有限公司
1,4-丁二醇	分析纯	上海建信化工有限公司试剂厂
对甲苯磺酸	分析纯	天津市化学试剂六厂三分厂
冰乙酸	分析纯	天津市致远化学试剂有限公司
TDI	化学纯	中国医药上海化学试剂公司
二月桂酸二丁基锡	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司

### 2.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 仪: 8300PCS 型, 日本岛津制作所; 热重 (TG) 分析仪: ZRT-A 型, Beijing

jinxinzheng 公司; 极限氧指数测定 (LOI) 仪: JF-3 型, 承德市大加仪器有限公司; 扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6701F 型, 日本电子光学公司; 微机控制电子万能实验

\* 基金项目: 甘肃省自然科学基金计划资助项目 (1112RJZA019)

收到初稿日期: 2014-10-12

收到修改稿日期: 2015-01-23

通讯作者: 郭军红, E-mail: gjhz@126.com

作者简介: 崔锦峰 (1964-) 男, 甘肃静宁人, 教授, 从事高分子科学与技术研究。

机: WDW-20型, 济南恒瑞金实验机有限公司; 显微熔点仪: SGWX-4型, 上海精密科学仪器有限公司。

## 2.3 合成过程

### 2.3.1 DOPOMA的合成

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的三口烧瓶中, 加入100 g四氢呋喃和100 g甲苯混合溶液, 162 g DOPO和77 g顺丁烯二酸酐, 搅拌加热。当温度达到85 ℃时开始回流, 反应9 h后颜色逐渐变为绿色, 反应24 h后溶液颜色呈墨绿色, 停止反应并冷却至室温, 向溶液中加入适量的二甲苯并搅拌, 溶液出现分层, 上层为淡黄色澄清液体, 下层为墨绿色粘稠液体。分液得到下层粘稠液体, 经二甲苯多次洗涤, 然后放置120 ℃烘箱中干燥48 h, 取出冷却至室温为固体, 研磨得淡黄色粉末结晶, 用SGWX-4显微熔点仪测得熔距为208~214 ℃。

### 2.3.2 聚酯二元醇的合成

采用一步法合成聚酯二元醇, 其中醇过量10%, 己二酸、邻苯二甲酸酐的物质的量之比为1:0.6, 改变DOPOMA与上述两种酸的物质的量之比可以合成不同含磷量的聚酯二元醇。乙二醇、丙二醇的物质的量之比为3:1。在装有搅拌器、温度计、冷凝管、分水器的三口烧瓶中加入己二酸、DOPOMA、邻苯二甲酸酐、乙二醇、1,2-丙二醇、10%二甲苯(带水剂)、0.05%对甲苯磺酸(催化剂), 缓慢升温。待固体全部溶解后, 开始搅拌, 继续缓慢升温至140 ℃。采用阶梯升温法, 140~150 ℃恒温1 h, 150~160 ℃恒温1 h, 继续缓慢升温, 最高温度不得超过230 ℃。当出水量接近理论值时, 降温至180~220 ℃抽真空, 真空度逐渐增大, 最后达到0.08~0.09 MPa, 直至酸值降到10 mg KOH/g以下停止反应。根据GB/T 5530-2005标准测酸值, 用吡啶-高氯酸法测羟值, 控制羟值40~60 mg KOH/g。

### 2.3.3 阻燃热塑性聚氨酯弹性体的制备

以脱水处理的聚酯二元醇和TDI为单体, 采用预聚体法合成聚氨酯。设预聚物中R值为3.5, 并计算TDI的滴加量, 滴加完后加入适量的二月桂酸二丁基锡, 在85 ℃下保温。每隔0.5 h用二正丁胺法测预聚体中NCO的含量, 待达到预定值后分步加入1,4-丁二醇、冰乙酸(用来封端), 反应一段时间后倒入预热的模具(自制)中, 放入110~120 ℃的烘箱中熟化6 h。常温放置一周后, 对其进行性能测试。

## 2.4 性能测试

### 2.4.1 FT-IR分析

采用KBr压片法。

### 2.4.2 TG分析

以10 ℃/min的升温速率从25 ℃升温到800 ℃, 气氛为空气, 载气速率为50 mL/min。

### 2.4.3 LOI测试

根据GB/T2406对试样进行LOI测定。

### 2.4.4 SEM分析

利用SEM对燃烧后试样的微观形貌进行观察, 试样测试前表面喷金2~3次。

### 2.4.5 力学性能测试

按GB/T528-2009测试, 试样为哑铃型, 厚2 mm, 宽5 mm, 拉伸速度为10 mm/min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 FT-IR分析

DOPO与DOPOMA和聚合物的FT-IR谱图分别如图1(a)和(b)所示。

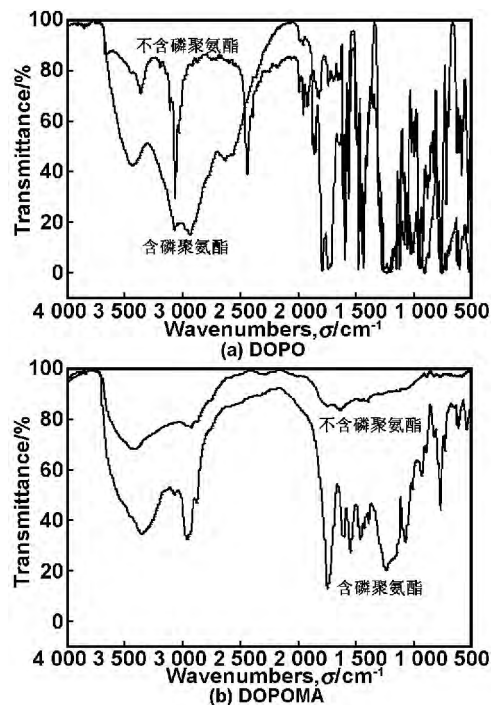


图1 DOPO与DOPOMA的FT-IR谱图

Fig 1 FT-IR spectra of DOPO and DOPOMA

由图1(a)可知, 1270和932  $\text{cm}^{-1}$ 处为P—O—Ph的吸收峰, 1589和1476  $\text{cm}^{-1}$ 处为P—Ph的伸缩振动吸收峰, 1266  $\text{cm}^{-1}$ 处为P=O的吸收峰, 1475  $\text{cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动, 1062  $\text{cm}^{-1}$ 处为P—O—C的伸缩振动吸收峰。在含磷聚氨酯的曲线中, DOPO的2432  $\text{cm}^{-1}$ 处P—H吸收峰消失了, 3050  $\text{cm}^{-1}$ 处为羧基中的OH的特征峰, 2928  $\text{cm}^{-1}$ 处为C—H键伸缩振动的吸收峰, 1700  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O的特征峰, 判断为DOPOMA。由图1(b)可知, 2200~2300  $\text{cm}^{-1}$ 处为NCO的特征吸收峰, 图中没有出现, 说明NCO反应完全。3351  $\text{cm}^{-1}$ 处为N—H的伸缩振动峰, 2949  $\text{cm}^{-1}$ 处为TDI上的CH<sub>3</sub>的不对称伸缩振动吸收峰, 1738  $\text{cm}^{-1}$ 处为C=O的伸缩振动峰, 1537  $\text{cm}^{-1}$ 处为苯环的骨架振动。在含磷聚氨酯的曲线中, 1266  $\text{cm}^{-1}$ 处为P=O的吸收峰, 1062  $\text{cm}^{-1}$ 处为P—O—C的伸缩振动吸收峰, 744  $\text{cm}^{-1}$ 处为P—C的弯曲振动峰。

### 3.2 热性能分析

#### 3.2.1 TG分析

不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯的 TG 图如图 2 所示, 同时将质量损失率为 5% 时的温度作为起始分解温度, 并且从 TG 曲线中可知 700 °C 时的残炭率, 数据见表 2。

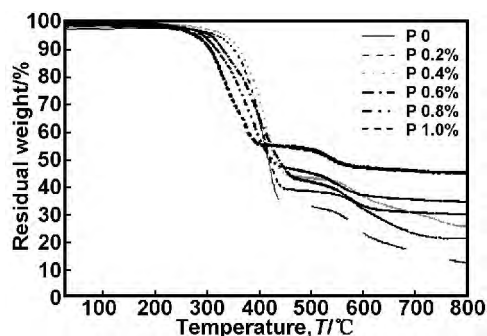


图 2 不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯的 TG 图

Fig 2 TG map of phosphorus-containing and not polyurethane

由图 2 可知, 随着磷含量的增加, 起始分解温度先增大后减小, 残炭率逐渐增大。

表 2 不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯在空气中的 TG 数据

Table 2 TG data in air of phosphorus-containing and not polyurethane

试样的磷含量 / %	$T_{d,5\%} / ^\circ\text{C}$	700 °C 残炭率 / %
0	290	16.5
0.2	323	22.8
0.4	343	30.4
0.6	314	31
0.8	298	35.4
1.0	284	45.9

由表 2 可知, 在空气条件下,  $T_{d,5\%}$  随着 P 含量的增加先上升后下降。其主要原因为随着 P 含量的增加, 含 P 极性基团的极性效应使得分子之间的相互作用力增大,  $T_{d,5\%}$  呈上升趋势。当 P 含量继续增加时, 由于磷杂菲基团具有很大的分子体积, 空间位阻效应大, 使得体系的规整性以及结晶度降低, 故  $T_{d,5\%}$  呈下降趋势<sup>[11-12]</sup>。残炭率随着 P 含量的增加而增加, 因为阻燃剂受热分解生成 P 的含氧酸, 能催化聚合物脱水成碳, 降低材料的质量损失速度和可燃物生产量, 而 P 则大部分残留于炭层中。

### 3.2.2 LOI 分析

使用 JF-3 型极限氧指数测量仪, 根据 GB/T2406 对不同含 P 量的聚氨酯的 LOI 值进行测定, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 随着磷含量的增加, 聚氨酯的 LOI 值逐渐增大。阻燃剂中间体 DOPO 的阻燃机理主要是凝聚相阻燃, 即在燃烧时, 有机磷化合物首先生成磷酸, 然后磷酸脱水生成偏磷酸, 偏磷酸聚合成聚偏磷酸。在这个过程中, 不仅磷酸生成的液态膜具有覆盖作用, 而且聚偏磷酸是强酸和强脱水剂, 可使聚氨酯脱水而炭化。这种炭膜隔绝了聚氨酯与空气的接触, 从

而起到很好的阻燃作用。

表 3 不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯的 LOI 值

Table 3 LOI of phosphorus-containing and not polyurethane

试样	1 (P 0%)	2 (P 0.2%)	3 (P 0.4%)
LOI / %	23	26	27
试样	4 (P 0.6%)	5 (P 0.8%)	6 (P 1.0%)
LOI / %	28	30	38

### 3.2.3 SEM 分析

不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯燃烧炭化层的形貌 SEM 表征如图 3 所示。

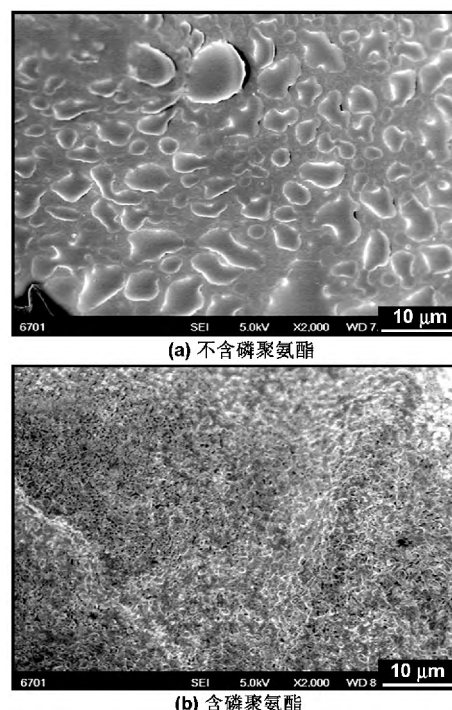


图 3 不含磷聚氨酯与含磷聚氨酯碳化层形貌的 SEM 图

Fig 3 SEM images of carbide layer morphology of phosphorus-containing and not polyurethane

从图 3 (a) 可以看出, 不含磷聚氨酯的碳化层表面呈现出均匀的熔滴状残质, 并且分散成片状。图 3 (b) 为含磷聚氨酯的碳化层形貌, 其表面呈现出均匀致密的炭层, 有利于聚合物的阻燃。这是由于随着温度的升高, 聚合物软段中的 C—P 键由于键能较低而断裂, 然后含 P 基团与氧气反应生成磷酸, 磷酸脱水生成偏磷酸, 偏磷酸本身不稳定, 最后会聚合成稳定的聚偏磷酸, 它作为一种凝聚相形成致密的隔离层, 阻碍了氧气向燃烧区的扩散, 覆盖在聚合物上起到了良好的阻燃效果。

### 3.3 力学性能分析

利用万能实验机对不同含磷量的阻燃热塑性聚氨酯在不同温度下的拉伸强度以及同一试样下的应力-应变曲线进行测定。相应的结果如图 4 所示。

由图 4 (a) 可知, 随着聚氨酯试样硬段质量分数的

增加,拉伸强度逐渐增大<sup>[13]</sup>。这是因为硬段含量的增加,相对于充当物理交联网络的交联点的数目增加,从而弹性体的拉伸强度增加。随着温度的升高,分子链热运动加剧,拉伸强度逐渐降低。从图 4(b)可知,温度较低,运动单元尺寸小、伸长率低、弹性小;温度高,运动单元尺寸大、伸长率高、弹性大。

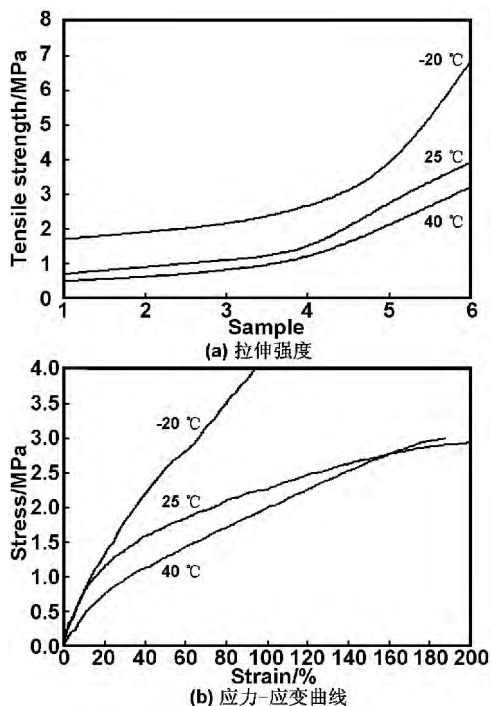


图 4 不同试样在不同温度下的拉伸强度以及同一试样在不同温度下的应力-应变曲线

Fig 4 Tensile strength of different samples at different temperatures and stress-strain curves of same sample at different temperatures

表 4 为不同磷含量聚氨酯试样的配方设计。

表 4 试样的配方设计

Table 4 Formulation design of sample

试样	聚酯二元醇分子量	软段质量分数/%	硬段质量分数/%
1(P 0%)	2 877	76	24
2(P 0.2%)	2 318	79	21
3(P 0.4%)	3 206	77	23
4(P 0.6%)	2 737	75	25
5(P 0.8%)	2 338	66	34
6(P 1.0%)	1 023	65	35

利用万能实验机对不同含磷量的阻燃热塑性聚氨酯在不同温度下的弹性模量以及断裂伸长率进行测定。相应的结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知,随着聚氨酯试样硬段含量的增大,弹性模量逐渐增大。随着温度的升高,分子链热运动加剧,弹性模量逐渐降低。由图 5(b)可知,断裂伸长率随着硬段质量分数的增大而逐渐减小,这是因为硬段之间氢键的增多和结晶程度的增大,限制了大分子及其链段的运动。随着温度的升高,分子链热运动

加剧,断裂伸长率逐渐增大。

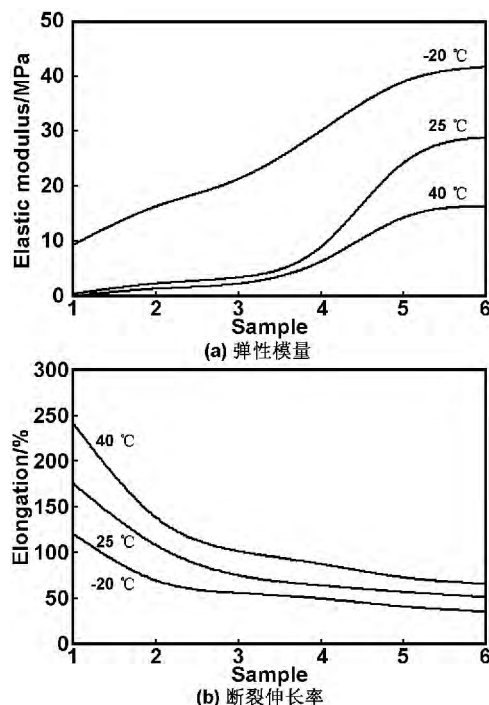


图 5 不同试样在不同温度下的弹性模量和断裂伸长率

Fig 5 Elastic modulus and elongation of different samples at different temperatures

## 4 结论

(1) 从 TG 图得知,DOPO 中 P 元素的引入促进了炭的生成,提高了残炭率。

(2) 由于 DOPO 存在于分子量较大的软段中,它的引入对聚氨酯的力学性能影响较小,克服了添加型阻燃剂的大量加入对其力学性能的严重影响。

(3) 聚氨酯的 LOI 值随着 DOPO 用量的增加而逐渐增大。

致谢:感谢甘肃省高等学校基本科研业务费对本项目的资助!

## 参考文献:

[1] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 397-340.

[2] Zhang Tong, Zheng Yuying, et al. Synthesis of reactive phosphate and its effect on the mechanical and flame retardant properties of thermoplastic polyurethane elastomer [J]. Journal of Functional Materials 2012 43(12): 1733-1736.

[3] Ding J P, Tao Z Q, Fan L, et al. Preparation and characterization of flame retardant epoxy resins based on phosphorus-containing biphenyl-type phenolic resin [J]. E-Polymers, 2010, 122(10): 1372-1384.

[4] Bykov Y, Wagner S, Walter O, et al. Synthesis of new dibenzo[c,e][1,2]oxa-phosphorine 2-oxide containing diols based on diethanolamine [J]. Heteroatom Chemistry, 2012,

- 23( 2) : 146-153.
- [5] Lin C H , Lin H T , Chang S L , et al. Phosphorus-containing benzoxazine-based bisphenols , derivatives thereof , and preparing method for the same [P]. US: 20110257347A1 2011-10-20.
- [6] Lin C H , Taso Y R , Hsieh C W , et al. Novel Phosphorus-based oxazine compounds and preparation method and the same [P]. US: 20090171120A1 , 2009-07-02.
- [7] Wang X , Hu Y , Song L , et al. Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , 2011 , 92( 1) : 164-170.
- [8] Mequanint K , Sanderson R , Pasch H. Thermogravimetric study of phosphated polyurethane ionomers [J]. Polymer Degradation and Stability , 2002 , 77( 1) : 121-128.
- [9] Chen-Yang Y W , Yuan C Y , Li C H , et al. Preparation and characterization of novel flame retardant ( aliphatic phosphate) cyclotriphosphazene-containing polyurethanes [J]. Journal of Applied Polymer Science , 2003 , 90( 5) : 1357-1364.
- [10] Wang Yu , Luo Yan. Study on epoxy resin modified with flame retardant DOPO-MA [J]. Insulating Materials , 2010 , 43( 3) : 20-28.
- [11] Wang Xin , Song Lei. A effective flame retardant for epoxy resins based on poly( DOPO substituted dihydroxyl phenyl pentaerythritol diphosphonate) [J]. Materials Chemistry and Physics 2011 , 125( 3) : 536-541.
- [12] 焦 剑 , 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试 [M]. 北京: 化学工业出版社 2003. 547-548.
- [13] Zhao Fei , Sun Xuehong , Hao Lixin et al. Study on the factors influencing mechanical properties of polyurethane elastomers [J]. Polyurethane Industry 2001 , 16( 1) : 9-12.

## Study on preparation and properties of phosphorus hybrid intrinsic flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer

CUI Jin-feng , WANG Xin-yuan , GUO Yong-liang , GUO Jun-hong ,  
YANG Bao-ping , BAO Xue-mei

( Petrochemistry College , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

**Abstract:** DOPOMA was synthesized by 9 ,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide( DOPO) and maleic anhydride( MA) , then it with dicarboxylic acids and diols by polycondensation reaction to get the side chain phosphorus hydroxyl-terminated saturated polyester , then it with TDI to synthesis phosphorus flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer. Chemical composition , thermal stability , charring performance , morphology and mechanical properties of phosphorus-containing polymer were investigated by Infrared analysis( FT-IR) , Thermogravimetric analysis( TGA) , Limiting oxygen index ( LOI) , Scanning electron microscope ( SEM) , universal tensile test machine. The results shows that the LOI gradually rising , decomposition temperature and char yield gradually increasing with the increase of P content. The polyurethane become charred layers like a compact network after combustion , the introduction of the P element hardly influence on the mechanical property of materials.

**Key words:** 9 ,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide; element doping; intrinsic flame; polyurethane; elastomer