

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.026

含磷多元醇的合成及其阻燃改性 PUR 硬泡

吴昊¹, 王庭慰¹, 孔新平²

(1. 南京工业大学材料与工程学院, 南京 210000; 2. 江苏顺达新材料有限公司, 江苏句容 212400)

摘要: 利用甲基磷酸二甲酯 (DMMP) 与多元醇经酯交换反应制备了反应型含磷阻燃多元醇, 研究了催化剂种类和用量及反应温度、时间等工艺参数对酯化反应转化率的影响, 同时优化了工艺条件, 合成的多元醇含磷量可达 12%~15%。将合成的多元醇替代部分聚醚 4110 用于制备阻燃聚氨酯硬泡, 采用极限氧指数法 (LOI) 对其阻燃性能进行了表征, 并与普通聚氨酯硬泡进行了比较。研究表明, 在添加少量的混合阻燃剂时, 阻燃聚氨酯硬泡的 LOI 可达 30% 以上。

关键词: 含磷多元醇; 酯交换; 聚氨酯硬泡; 阻燃

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0116-04

Synthesis of Phosphorus Containing Polyol and Its Flame Retardant Modification in Polyurethane Foam

Wu Hao¹, Wang Tingwei¹, Kong Xinping²

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210000, China;

2. 3W Materials Co.Ltd, Jurong 212400, China)

Abstract: A reactive flame retardant phosphorus polyol was prepared by transesterification reaction using dimethyl methylphosphonate (DMMP) and polyol. The effects of the type and amount of catalyst, reaction temperature and time on the conversion rate of esterification were studied. The product of phosphorus content reached 12%–15%. It was used in the preparation of flame retardant rigid polyurethane foam, partly substituting polyether 4110. The flame retardant properties of polyurethane foam were characterized by limit oxygen index (LOI) and compared with ordinary rigid polyurethane foam. Research results show that LOI of the flame retardant rigid polyurethane foam can reach more than 30% when adding a small amount of mixed flame retardant.

Keywords: phosphorus polyol; transesterification reaction; rigid polyurethane foam; flame retardant

聚氨酯 (PUR) 硬质泡沫材料 (PURF) 是 PUR 材料的主要产品之一, PURF 多为闭孔结构, 具有质量轻、比强度大、耐候性强、防音、防震、电绝缘等良好的性能, 被广泛应用于交通运输、航空航天、石油化工和日常生活用品等方面。同时由于 PURF 的低导热率、低吸水率和良好的力学性能而被广泛用于建筑保温材料^[1-2]。然而, 在发生火灾时, PURF 由于其自身的低密度和多孔性致使基体与火焰、空气接触面积充分, 极易燃烧^[3], 且燃烧时会释放大量的烟雾和有毒气体, 严重危害生命和财产安全, 大大限制其广泛应用^[4-5]。国内外已经报道了多起 PURF 引起火灾的案例^[6-9]。对此, 各国相继建立健全有关法律法规, 对 PUR 材料阻燃性能提出更严格的标准。

PURF 阻燃原理主要分为添加型阻燃和反应型阻燃两种^[10]。添加型阻燃剂可明显提高 PURF 的阻燃性能, 然而该类阻燃剂仅仅填充在泡沫基材中, 用量过大会破坏泡沫结构, 从而会对泡沫的密度、压

缩强度、尺寸稳定性等物理力学性能产生一定的影响; 同时随着时间的迁移, 该类阻燃剂会渐渐迁离逸出, 从而降低其阻燃性能^[11-12]。反应型阻燃剂是一种分子链上含有阻燃基团的多元醇, 作为一种原料与其他组分发生化学反应, 从而使阻燃基团接入到泡沫材料高分子链中^[13-14]。相较而言, 反应型阻燃剂可明显改善泡沫材料的物理力学性能, 且泡沫的阻燃性能不会随着时间的延长而降低, 但是部分使用含卤型阻燃剂的泡沫材料燃烧时会产生有毒烟气, 对人体造成二次危害^[15]。目前阻燃剂的主要研究方向有两个: 一是用反应型阻燃剂部分或完全代替添加型阻燃剂, 提高泡沫材料阻燃性能的同时降低对其物理力学性能的不利影响; 二是无卤阻燃剂, 减少泡沫材料燃烧时产生的有毒烟气^[16]。研究中使用的甲基磷酸二甲酯 (DMMP) 是无色透明液

联系人: 吴昊, 研究生, 主要从事新型反应型阻燃剂的合成及其阻燃效果的研究

收稿日期: 2016-12-04

体,含磷量高达 25%,可与水和各种有机溶剂混溶,相对于无机盐类阻燃剂有更好的相容性。笔者以此为基础,采用酯交换化学法,在多元醇分子链中引入高效阻燃磷元素,参与发泡反应后磷元素结合到 PUR 高分子链中,以达到泡沫阻燃效果,制备出阻燃性高、阻燃效果持续时间长、耐火隔热性能优良的 PURF 产品。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DMMP:青岛联美化工有限公司;

多元醇(低分子):工业级,北京京土恒盛商贸有限公司;

单丁基氧化锡(4100)、单丁基氧化锡衍生氯化物(4101)、二丁基氧化锡(380)、单丁基氧化锡衍生物(WD-6-1)、非丁基氧化锡(9800):江苏顺达新材料有限公司;

聚醚:403,4110,句容宁武新材料有限公司;

硅油:6881,江苏顺达新材料有限公司;

磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP):雅克化工有限公司;

有机锡催化剂(PC-5, PC-8, PC-41)、熟化剂(TMR-2):美国空气化工产品有限公司;

一氟二氯乙烷(141b):山东鲁轩化工有限公司;

异氰酸酯(粗 MDI):烟台万华化学有限公司;

氢氧化钠:分析纯,沧州聚源化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电动搅拌器:D系列,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司;

智能控温加热套:ZNHW型,巩义市予华仪器有限责任公司;

电子分析天平:FA2204型,上海方瑞仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-E系列,济南耐用试验机有限公司;

导热系数测定仪:HS-DR-1型,上海和晟仪器科技有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:FTT型,青岛山纺仪器有限公司;

建筑材料烟密度试验仪:Z801型,青岛山纺仪器有限公司;

气体比重仪:RANAREX型,北京百隆能源技术有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Bio-Rad FTS165

型,美国 PERKIN-ELMER 公司。

1.3 试样制备

(1) 含磷多元醇的合成。

含磷多元醇的合成反应如图 1 所示。将一定比例的 DMMP 和多元醇加入到圆底四口烧瓶中,一边搅拌一边加入催化剂,体系温度升高至 170℃,反应 12 h,同时采用常压蒸馏的方法收集馏出物质,待反应完毕用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中和至 pH=7, 120℃减压蒸馏脱水、分离未完全反应的原料,经抽滤得到目标产物。

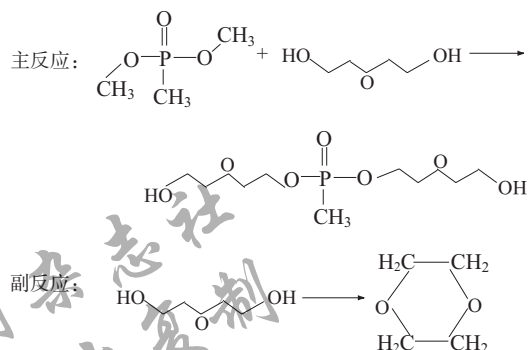


图 1 含磷多元醇合成原理

(2) PURF 的制备。

采用一步法发泡工艺,按表 1 配方精确称取 A 组分于一塑料杯中,快速搅拌 1 min 使之充分混合;称取 B 组分(粗 MDI, 200 份)于另一塑料杯中。将 B 组分迅速倒入 A 组分中,快速搅拌 5~10 s 后立即倒入模具中进行发泡,常温固化 10 min,取出泡沫,室温下继续固化 1 周后进行性能测试。

表 1 PUR 硬泡实验常用配方 份

A 组分	质量
403	10
4110	90
6881	2.5
TCPP	10
PC-5	0.7
PC-8	1.8
PC-41	1.1
TMR-2	1.5
141b	40

1.4 性能测试

(1) 反应转化率。

反应物的转化率用实际生成的甲醇质量与理论生成的甲醇质量的比值表示。

(2) 样品表征。

含磷多元醇酸值按照 GB 2008.3-1989 测试; PURF 的表观密度按照 GB/T 6343-2009 测试; 压缩强度按照 GB/T 8813-1988 测试; 导热系数按照

GB/T 3399-1982 测试;LOI 按照 GB/T 2406-1993 测试;开/闭孔率按照 GB/T 10799-2008 测试;烟密度按照 GB/T 8627-1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 含磷多元醇合成工艺参数的优化

(1) 催化剂种类对转化率的影响。

分别使用 4100, 4101, 9800, 380, WD-6-1 作为催化剂,固定催化剂的质量分数为 0.5% (相对于多元醇),实验体系在 170℃ 下反应 14 h,考察不同催化剂对转化率的影响如图 2 所示。

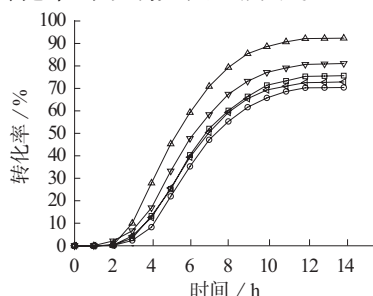


图2 反应转化率曲线图

从图 2 可以看出,在相同的时间段,使用 9800 作催化剂时转化率明显高于其他催化剂。分析原因可能是因为空间位阻对催化活性的影响随温度的升高而降低,用位阻较大的烷基代替位阻较小的基团,可使得有机锡化合物具有较高的稳定性、抗水解性以及具有延迟催化活性。4100, 4101, WD-6-1 分别为单丁基氧化锡、单丁基氧化锡衍生氯化物、单丁基氧化锡衍生物,由于其基团空间位阻比较小,在高温下有一定的不稳定性和水解性,而且温度要达到 180℃ 才会有较高催化活性;380 为二丁基氧化锡,其空间位阻较大且为液体化合物,能够更好地分散在酯化体系中,提高催化效率;9800 为烷基氧化锡,基团空间位阻更大,具有更高的稳定性、抗水解性,且在较低温度下具有较高的催化活性。另外 9800 属于非丁基有机锡化合物,不受欧盟有关规定限制,属于环保型催化剂。因此选用有机锡 9800 作为本研究实验的最优催化剂。

(2) 反应时间对转化率的影响。

由图 2 中催化剂 9800 的转化率曲线可知,随着时间的延长,转化率也随之提高,反应 12 h 转化率达到 92.04%,再延长反应时间产率几乎没有变化,因此确定本研究实验反应 12 h 为宜。分析原因可能是随着反应的进行,实验体系中游离活性氢含量越来越高导致体系酸值也越来越大,由于笔者选用

的多元醇在一定的酸性、温度条件下会发生脱水环化反应生成 1,4- 二氧六环,酸值越高,反应越快。在 12 h 左右,该自聚环化副反应速率会远远大于酯交换主反应速率,即 12 h 以后原料多元醇绝大部分进行副反应,仅一小部分和 DMMP 进行酯交换反应。

(3) 催化剂用量对转化率的影响。

本实验的催化剂为 9800,实验体系在 170℃ 下反应 12 h,考察催化剂用量对转化率的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对转化率的影响

催化剂用量 / %	转化率 / %
0.3	80.01
0.4	86.25
0.5	92.04
0.6	92.32
0.7	92.44

由表 2 可以看出,当催化剂用量在 0.3%~0.5% 时,转化率随着催化剂用量的增加而提升,但当催化剂用量大于 0.5% 时,转化率提高不明显。综合考虑转化率和催化剂成本,本研究中催化剂 9800 的最佳用量为 0.5%。

(4) 反应温度对转化率和酸值的影响。

笔者选用催化剂 9800,体系反应时间为 12 h,考察温度对反应转化率和酸值的影响,实验结果见表 3。

表 3 温度对转化率和酸值的影响

温度 / °C	转化率 / %	酸值 / (mgKOH · g ⁻¹)
140	60.22	40
150	72.43	37
160	78.23	154
170	92.04	245
180	94.01	477

由表 3 数据可以看出,随着温度的升高,转化率不断增大。然而实验体系的酸值也随着温度的升高而显著变大,分析原因可能是原料多元醇中含有少量杂质水,DMMP 在含水的高温环境中容易分解生成磷酸从而导致体系酸值变大,温度越高分解速度越快,酸值越大。然而低酸值的含磷多元醇是制备 PUR 泡沫重要的性能指标。因此综合转化率和酸值考虑最终确定此研究最佳反应温度为 170℃。

(5) 结构分析。

合成产物红外测试结果如图 3 所示。3 421 cm⁻¹ 强峰为醇羟基 O—H 伸缩振动吸收峰,2 945 cm⁻¹ 处为甲基及亚甲基 C—H 振动吸收峰,1 181 cm⁻¹ 处为 P=O 振动吸收峰,1 051 cm⁻¹ 处为 P—O—C

振动吸收峰。因为合成步骤中已用减压蒸馏的方法分离了未完全反应的原料及副产物,所以该系列数据表明本研究合成了目标产物。

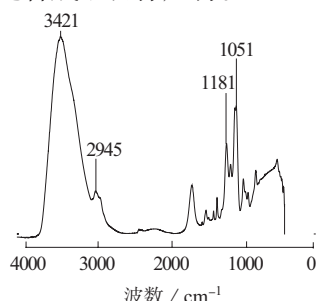


图3 含磷多元醇红外光谱图

2.2 含磷多元醇对 PURF 性能的影响

PURF 发泡配方见表1,用合成的含磷多元醇部分替代聚醚 4110,进行发泡实验,对样品进行各项性能测试,并与聚醚 4110 发泡 PUR 进行了对比,实验结果见表4。

表4 不同质量分数含磷多元醇替代聚醚 4110 的 PURF 性能

含磷多元醇含量 / %	密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	压缩强度 / kPa	导热系数 / $[\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}]$	LOI / %	闭孔率 / %	烟密度比值 MSD / SDR
0	38.9	189	0.020 62	23.6	96.3	82 / 63
20	39.1	178	0.021 03	24.8	95.3	78 / 60
40	38.9	172	0.021 12	25.9	95.0	70 / 53
60	38.6	165	0.022 13	27.3	94.5	63 / 48
80	38.3	158	0.021 88	29.1	93.6	55 / 39
100	38.1	145	0.022 24	30.3	92.9	48 / 32

注: SDR 和 MSD 分别表示烟密度和最大烟密度。

从表4中数据可看出,含磷多元醇替代聚醚 4110 制备的 PURF 的 LOI 明显提高, LOI 越高其阻燃性能越好。随着含磷多元醇含量的提高,阻燃性能也不断提高。原因可能是含磷多元醇分子链中的磷酸酯基团在加热过程中分解为偏磷酸,在燃烧过程中偏磷酸使 PURF 泡沫脱水在表面形成一层紧密的炭化隔离层,阻止氧气和热量进一步向 PUR 基质内部继续扩散,从而提高了 PURF 的阻燃效果。另外,以含磷多元醇替代聚醚 4110 制备的 PURF 燃烧时,烟密度明显降低,且随着含磷多元醇质量分数的提高,烟密度逐渐下降。说明含磷多元醇不仅能提高 PURF 的阻燃性能,还具有抑制燃烧发烟的作用。原因可能是由于磷酸酯的存在, PURF 在燃烧时会产生含有磷元素的气体稀释 PUR 表面的氧气,使得烟释放量减少。

在 PURF 实际应用中,阻燃性、烟密度、导热系数以及力学性能都是需要考虑的因素。从表4中可以看出,随着含磷多元醇添加量的增大, PURF 的密度是先增大后降低,可能原因是刚加入少量的含磷

多元醇,与 4110 复配之后有一定协同作用,制品密度增大,但是随着含磷多元醇添加量的增大,由于含磷多元醇的官能度减小,在聚合物分子链中作为软段,交联结构减少,进而密度降低; PURF 的闭孔率和压缩强度随着含磷多元醇添加量的增加而降低,分析原因可能是随着含磷多元醇添加量的增大,线性结构增加,交联结构减少,样品闭孔率和压缩强度降低;而 PURF 的导热系数主要是由发泡剂种类和泡孔结构所决定的,如果闭孔率高,则导热系数低,反之就高。

3 结论

进行了反应型阻燃剂含磷多元醇的制备及在 PURF 中阻燃效果的研究。DMMP 与多元醇发生酯交换反应得到一种反应型阻燃剂含磷多元醇,研究了催化剂种类和用量及反应温度、时间等工艺参数对酯化反应转化率的影响,同时优化了工艺条件。该制备过程反应温和,操作简单,转化率高。制备出的含磷多元醇具有适宜的官能度和羟值,既可单独发泡也可与其它聚醚多元醇配合使用,制得的泡沫具有优良的阻燃性能,并可有效降低泡沫燃烧产生的烟雾。

参考文献

- [1] 朱吕民,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 第三版(精). 北京:化学工业出版社,2008:55-61.
Zhu Lvmin, Liu Yijun. Polyurethane foam plastics[M]. Third Edition(Refinement). BeiJing: Chemical Industry Press, 2008:55-61.
- [2] Thirumal M, Singha N K. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010(116):2 260-2 268.
- [3] Luo Fubin, Wu Kun, Li Yinwen, et al. Reactive flame retardant with core-shell structure and its flame retardancy in rigid polyurethane foam[J]. Applied Polymer, 2015, 10(1002):1-9.
- [4] Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F. Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR / PUR polymers [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001(74):475-479.
- [5] Singh H, Jain A K, Sharma T P. Effect of phosphorus-nitrogen additives on fire retardancy of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008(109):2 718-2 728.
- [6] 宋长友,陈丹林,季广其,等. 外墙外保温典型火灾案例选编 [J]. 建筑科学, 2008, 24(2):12-20.
Song Changyou, Chen Danlin, Ji Guangqi, et al. The typical fire cases of exterior insulation[J]. Building Science, 2008, 24(2):12-20.

(下转第 123 页)

- 2010,49(29):4 946–4 949.
- [22] Ju S Y, et al. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(6):356–362.
- [23] Lin C S, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11):4 069–4 073.
- [24] Ayán-Varela M, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(19):10 293–10 307.
- [25] Yoon W, et al. *Carbon*, 2015, 81:629–638.
- [26] Munuera J M, et al. *Carbon*, 2015, 94:729–739.
- [27] Fernández-Merino M J, et al. *Carbon*, 2013, 63:30–44.
- [28] Notley S M. *Langmuir*, 2012, 28(40):14 110–14 113.
- [29] Parviz D, et al. *ACS Nano*, 2012, 6(10):8 857–8 867.
- [30] Zhang Lu, et al. *ACS Nano*, 2014, 8(7):6 663–6 670.
- [31] Johansson L S, et al. *Soft Matter*, 2011, 7(22):10 917–10 924.
- [32] Carrasco P M, et al. *Carbon*, 2014, 70:157–163.
- [33] Malho J M, et al. *Biomacromolecules*, 2012, 13(4):1 093–1 099.
- [34] Lehtiö J, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(2):484–489.
- [35] Li Yuanyuan, et al. *Nano Energy*, 2015, 13:346–354.
- [36] Holm R, et al. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 453(1):44–55.
- [37] Lin Shangchao, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(32):12 810–12 823.
- [38] Shih C J, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(2):1 047–1 060.
- [39] Wenseleers W, et al. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(11):1 105–1 112.
- [40] Green A A, et al. *Nano Letters*, 2009, 9(12):4 031–4 036.
- [41] De S, et al. *Small*, 2010, 6(3):458–464.
- [42] Smith R J, et al. *Advanced Materials*, 2011, 23(24):3 944–3 948.
- [43] Lotya M, et al. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3 155–3 162.

(上接第 119 页)

- [7] Yang Hongyu, Wang Xin, Yuan Haixia, et al. Fire performance and mechanical properties of phenolic foams modified by phosphorus-containing polyethers[J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(9 831):1–10.
- [8] Bourbigot S, Duquesne S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007(17):2 283–2 300.
- [9] 李柏巍. 浅谈建筑外墙聚氨酯泡沫塑料保温材料的火灾危险性及其解决方案 [J]. *吉林勘察设计*, 2009(2 ~ 4):66–68.
- Li Bowei. Fire risk and solution of polyurethane foam insulation material for building exterior wall[J]. *Jilin Survey and Design*, 2009(2 ~ 4):66–68.
- [10] 杨丽,周逸潇,韩新宇,等. 阻燃剂阻燃机理的探讨 [J]. *天津化工*, 2010, 24(1):1–4.
- Yang Li, Zhou Yixiao, Han Xinyu, et al. Discussion on the mechanism of flame retardants[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2010, 24(1):1–4.
- [11] 张晓光,王列平,宁斌科等. 聚氨酯泡沫塑料无卤阻燃技术的研究进展 [J]. *化工进展*, 2012, 31(7):1 521–1 527.
- Zhang Xiaoguang, Wang Lieping, Ning Binke, et al. Research progress of halogen-free fire-retardant polyurethane foams[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(7):1 521–1 527.
- [12] 关瑞芳,李宇. 无机阻燃剂的应用现状及其发展前景 [J]. *合成材料老化与应用*, 2013, 42(4):55–57.
- Guan Ruifang, Li Ning. The application status and development prospect of inorganic flame retardant[J]. *Aging and Application of Synthetic Materials*, 2013, 42(4):55–57.
- [13] 宁磊,郭来,王栋. 一种含磷反应型阻燃剂的合成及对聚氨酯的阻燃性研究 [J]. *化工新型材料*, 2015, 43(1):159–162.
- Ning Lei, Guo Lai, Wang Dong. Synthesis and research on flame retardant property of the reactive flame retardant with phosphorus content[J]. *New Chemical Materials*, 2015, 43(1):159–162.
- [14] 代培刚,关键玲,张阳,等. 环保型阻燃剂的现状及发展趋势 [J]. *广东化工*, 2011, 38(6):291–294.
- Dai Peigang, Guan Jianling, Zhang Yang, et al. Current situation and development of environmental flame retardants[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2011, 38(6):291–294.
- [15] Zhang Xiaoguang, Ge Lanlan, Zhang Weiqin, et al. Expandable graphite-nethyl methacrylate-acrylic acid copolymer composite particles as a flame retardant of rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011(122):932–941.
- [16] Salmeia K A, Fage J. An overview of mode of action and analytical methods for evaluation of gas phase activities of flame retardants[J]. *Polymers*, 2015(7):504–526.

二氧化碳基生物降解塑料项目落户吉林

不久前,吉林博大东方新材料有限公司与吉林市化学工业循环经济示范园区举行《30 万吨/年二氧化碳基生物降解塑料》和《30 万吨/年高科技纳米材料》项目落地入园签约仪式。吉林市市长张焕秋等领导,中国科学院长春应用化学研究所(以下简称“长春应化所”)相关领导出席并见证了本次项目落地。在该仪式上,香港博大集团董事局主席王金狮说到:“这个项目将于 2017 年 5 月正式开工建设,项

目总投资 30 亿元,占地面积 18 万平米。项目建成后可实现 100 亿元销售额,利税 21 亿元。”

吉林市长张焕秋表示,吉林市政府将在政策、金融方面给予大力支持。据介绍,二氧化碳基生物降解塑料是利用二氧化碳与环氧丙烷反应,生成聚碳酸烯丙酯 (PPC) 生物降解塑料,该项目的产业化不仅为二氧化碳的有效利用找到了切实可行的途径和方法,同时,也为解决世界难题“白色污染”找到了最佳的解决方案。(工程塑料网)