

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.025

苯基磷酰胺酸二乙酯的合成及阻燃硬质聚氨酯泡沫研究<sup>\*</sup>李飞<sup>1,2</sup>, 窦午红<sup>1,2</sup>, 赵斌<sup>1,2</sup>, 刘亚青<sup>1,2</sup>

(1. 中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

**摘要:**合成一种新型含P, N的阻燃剂苯基磷酰胺酸二乙酯(DEPAN),通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振等手段表征其分子结构。采用全水自由发泡工艺制备不同DEPAN添加量的阻燃硬质聚氨酯泡沫(RPUF),研究DEPAN对RPUF性能的影响。结果表明,DEPAN的添加可小幅降低RPUF的压缩强度;阻燃材料的极限氧指数最高能达到24.1%,且能通过水平燃烧测试HF-1级别;微型量热仪测试结果显示,DEPAN的添加显著降低了RPUF的热释放峰值及总热释放。热性能分析及扫描电镜观察等进一步表明阻燃剂DEPAN在降解过程中有效促进了致密稳定连续炭层结构的形成。

**关键词:**硬质聚氨酯泡沫;阻燃;苯基磷酰胺酸二乙酯

**中图分类号:** TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0110-05

## Synthesis of DEPAN and Its Flame Retardancy Research on Rigid Polyurethane Foams

Li Fei<sup>1,2</sup>, Dou Wuhong<sup>1,2</sup>, Zhao Bin<sup>1,2</sup>, Liu Yaqing<sup>1,2</sup>

(1. Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** A novel flame retardant phenyl-phosphoramidic acid diethyl ester (DEPAN) was synthesized, and its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and <sup>1</sup>H-NMR. Rigid flame-retarded polyurethane foams (RPUF) filled with different amounts of DEPAN fabricated by water blown and the performance of RPUF with the addition of DEPAN was discussed. The results show that its compression strength slightly decreases with the addition of flame retardant. The highest of LOI is 24.1% and UL-94-horizontal burning HF-1 rating can be reached. Micro combustion calorimeter tests show that RPUF significantly reduce the peak of heat release rate and total heat release with the addition of DEPAN. The results of TGA and morphological characterization of charred layers by SEM show that the DEPAN can promote RPUF to form compact charred layers, so it can improve the flame resistance.

**Keywords:** rigid polyurethane foam; flame retardance; phenyl-phosphoramidic acid diethyl ester

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)以其优异的力学性能及隔热、保温效果被广泛应用于建筑、保温领域<sup>[1-3]</sup>,且随着社会节能环保意识的增强,其应用领域进一步扩展。但由于其多孔结构,使得它比一般塑料更易被引燃,并在燃烧过程中伴随释放氰化氢,CO,NO等大量毒性气体,造成很大的潜在危害<sup>[4-5]</sup>,因此,针对RPUF的阻燃改性成为需要迫切解决的问题<sup>[6]</sup>。

在对RPUF的阻燃研究中,传统卤系阻燃剂具有很好的阻燃效果及与基体的相容性,但其在燃烧过程中容易释放大量卤化氢等有害气体,造成二次危害,因而近年来逐渐被淘汰使用。当前很多学者着重于研究磷系阻燃剂<sup>[7-9]</sup>。但单一的含P阻燃剂很难发挥高效的阻燃效果,因而通过与N共同发挥

协同阻燃是目前科研工作者研究的重点<sup>[10-12]</sup>,但不是任何含P, N的化合物都有协同阻燃作用,它需要依赖一定的化合物结构<sup>[13]</sup>。笔者合成了一种含P, N以及苯环结构的阻燃剂,添加应用于RPUF中,对阻燃RPUF的力学性能、阻燃性能及热性能进行了系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

亚磷酸二乙酯(DEP)、苯胺(ANE)、四氯化碳(CCl<sub>4</sub>):上海晶纯生化科技股份有限公司;

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(51403191)

联系人: 刘亚青, 教授, 博导, 主要研究方向为高分子及其复合材料、塑料改性及成型技术

收稿日期: 2015-10-26

四氢呋喃 (THF)、三乙胺 (TEA): 天津市光复精细化工研究所;

多苯基多亚甲基异氰酸酯 (PAPI): PM-200, 烟台万华有限公司;

聚醚多元醇: 4110, 烟台万华有限公司;

二月硅酸二丁基锡 (DEDTA): 天津市化学试剂一厂;

匀泡剂: SD-201, 苏州思德新材料科技有限公司;

三乙醇胺 (TEOA): 天津市天力化学试剂有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

水平垂直燃烧测定仪: CTF-2 型, 南京江南区分析仪器厂;

万能试验机: CMT-4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

氧指数仪: COI 型, 莫帝斯燃烧技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet IS50 型, 美国 Thermo Fisher 公司;

热重 (TG) 分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

微型量热仪 (MCC): FAA 型, 英国 FTT 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700F 型, 日本电子公司;

核磁共振仪: AV-III 400MHz, 德国 Bruker 公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) 苯基磷酸二乙酯 (DEPAN) 的合成。

DEPAN 的合成路线见图 1。

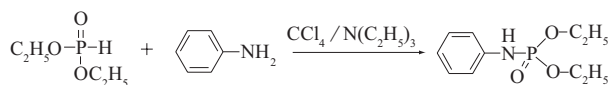


图 1 DEPAN 的合成路线

将 80 mL THF, 0.1 mol DEP, 0.1 mol  $\text{CCl}_4$  加入到 250 mL 三口烧瓶中; 冰水浴, 磁力搅拌状态下逐滴加入 0.1 mol TEA, 0.1 mol ANE 及 70 mL THF 的混合体系。滴加完毕后室温反应 12 h, 生成大量白色沉淀, 将溶液减压旋蒸去除溶剂得产物, 并用蒸馏水洗涤 2 次纯化得淡黄色粉末, 即为目标产物, 50℃真空干燥 12 h, 最终产率为 93.4%。

#### (2) 阻燃 RPUF 制备。

室温下将聚醚 4110, 匀泡剂, TEOA, DEDTA,  $\text{H}_2\text{O}$ , DEPAN 等在容器中快速搅拌 3 min, 再加入 PAPI 继续搅拌 20 s, 将混合体系转移至模具自由发

泡成型, 最后在 70℃烘箱中熟化 12 h, 即得泡沫试样。配方见表 1。

| 表 1 阻燃 RPUF 的配方 |       |      |     |         |       | 份    |
|-----------------|-------|------|-----|---------|-------|------|
| 聚醚 4110         | DEDTA | TEOA | 匀泡剂 | 水       | DEPAN | PAPI |
| 100             | 0.1   | 0.2  | 3.0 | 1.8~2.0 | 0~40  | 140  |

### 1.4 性能测试及表征

FTIR 测试: 衰减全反射光谱法, 测试范围 500 ~ 4000  $\text{cm}^{-1}$ ;

核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$ -NMR): 核磁频率为 400 MHz, 氘代试剂为 DMSO, 内标为 TMS;

TG 测试:  $\text{N}_2$  氛围, 升温速率为 10℃/min, 升温范围为 25 ~ 700℃;

压缩强度按 GB/T 8813-2008 测试, 试样尺寸 50 mm × 50 mm × 50 mm;

极限氧指数 (LOI) 按 ASTM D2863-00 测试, 试样尺寸 127 mm × 10 mm × 10 mm;

UL-94 水平燃烧性能按 ASTM D635-98 测试, 试样尺寸 125 mm × 13 mm × 10 mm;

MCC 测试按 ASTM D7309-11 进行, 升温范围为 100 ~ 700℃。

SEM 测试: 样品测试前喷金处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 DEPAN 的结构表征

图 2 为 DEPAN 和原料 DEP 的 FTIR 谱图。由图 2 可知, DEP 中 2418  $\text{cm}^{-1}$  处 P—H 键的吸收峰在合成产物中消失, 而合成产物在 3218  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的—NH—吸收峰; 1021, 954  $\text{cm}^{-1}$  处保留了 P—O—C 的吸收峰, 1218  $\text{cm}^{-1}$  处归属为 P=O 的吸收峰。据以上分析, DEPAN 的特征官能团在 FTIR 谱图中均有相对应的红外吸收峰。

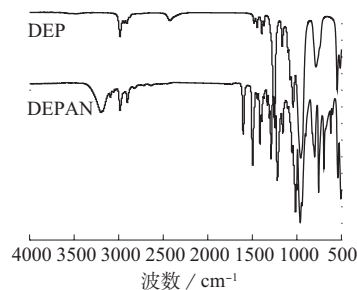
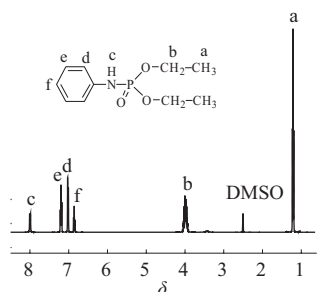


图 2 DEPAN 和 DEP 的 FTIR 谱图

进一步利用  $^1\text{H}$ -NMR 表征产物结构, 见图 3。由图 3 可知, DEPAN 分子结构中对 H 均在谱图中体现, 说明 DEPAN 已成功合成。

### 2.2 DEPAN 对 RPUF 压缩性能的影响

在制备阻燃 RPUF 过程中, 鉴于 DEPAN 的加

图3 DEPAN的<sup>1</sup>H-NMR谱图

入使得其密度呈现减小趋势,而密度对 RPUF 的力学性能具有至关重要的影响<sup>[14]</sup>,因而通过降低发泡剂水的用量,使得其密度维持在 56 kg/m<sup>3</sup> 左右,研究 DEPAN 用量对其压缩强度的影响,具体影响见图 4。由图 4 可看出,随着 DEPAN 用量的增加, RPUF 的压缩强度有降低的趋势,但降低幅度较小,对其压缩性能没有造成本质性的影响,说明阻燃剂 DEPAN 与 RPUF 具有一定的相容性,并未对基体结构造成破坏。且当前阻燃体系的最低压缩强度依然明显高于 GB/T 21558-2008 关于 RPUF 保温建材使用要求。

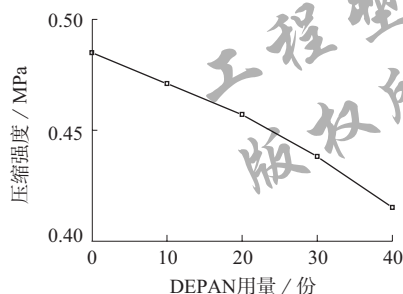


图4 DEPAN 用量对 RPUF 压缩强度的影响

### 2.3 热性能分析

图 5、图 6 为 DEPAN, RPUF 和 RPUF/DEPAN (DEPAN 用量 40 份) 的 TG 及 DTG 曲线,相关数据见表 2。由图 5 可知,纯 RPUF 表现为两步降解,与一般文献相符<sup>[15-16]</sup>。而对于 RPUF/DEPAN 体系,其在 200~260℃ 之间比纯 RPUF 体系多一次分解过程,由 DEPAN 的热分解曲线可以判断该阶段为阻燃剂的降解过程,从而也使得 RPUF/DEPAN 体系的  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{max}}$  均明显降低。但由最终残炭率可以看出, RPUF/DEPAN 体系的成炭性能明显优于纯 RPUF,这是由于 DEPAN 在热解过程中形成的磷酸类衍生物促进基体成炭,形成隔热炭层从而有效减缓基体在高温区降解,提高残炭率;而含氮类物质在降解过程中形成不燃性气体,热气体膨胀使得形

成膨胀型炭层,该膨胀型炭层有效隔离内部基材与火源的接触,从而保护未燃烧的基体。这种 P-N 协同作用发挥阻燃效应,主要是通过凝聚相与气相共同作用的机制。

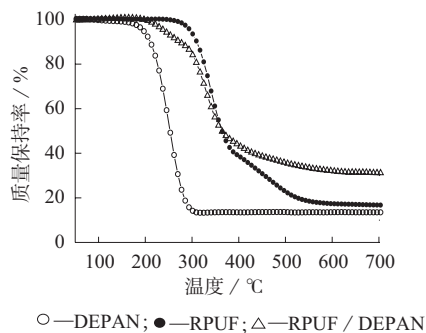


图5 DEPAN, RPUF 和 RPUF/DEPAN 的 TG 曲线

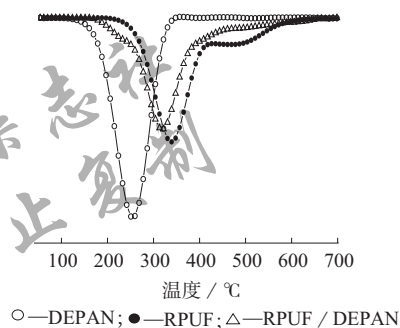


图6 DEPAN, RPUF 和 RPUF/DEPAN 的 DTG 曲线

表2 DEPAN, RPUF 和 RPUF/DEPAN 体系的 TG 相关数据<sup>1)</sup>

| 试样         | $T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$ | 残炭率 / % |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------|
| DEPAN      | 189                                 | 256                               | 13.8    |
| RPUF       | 297                                 | 338                               | 18.1    |
| RPUF/DEPAN | 241                                 | 319                               | 30.2    |

注:1)  $T_{\text{onset}}$  表示初始分解 5% 时温度;  $T_{\text{max}}$  表示最大热分解温度。

### 2.4 阻燃性能分析

不同含量 DEPAN 对 RPUF 阻燃性能的影响见表 3。纯 RPUF 的 LOI 值仅为 19.3%,随着 DEPAN 用量由 10 份增加到 40 份,其 LOI 值由 20.7% 逐渐增加到 24.1%,这是由于体系中 P, N 之间的协同作用使得 RPUF 的 LOI 增大。衡量泡沫材料阻燃等级的另一个重要参数为水平燃烧测试 UL94-HB 等级,当 DEPAN 添加量为 30 份时(此时 P 含量仅为 1.50%), RPUF/DEPAN 便可通过 UL94-HB 测试

表3 不同含量 DEPAN 对 RPUF 阻燃性能的影响

| DEPAN 用量 / 份 | UL94-HB 等级 | LOI / % |
|--------------|------------|---------|
| 0            | 无          | 19.3    |
| 10           | 无          | 20.7    |
| 20           | 无          | 22.3    |
| 30           | HF-1       | 23.4    |
| 40           | HF-1       | 24.1    |

最高等级 HF-1 级别,说明阻燃剂 DEPAN 对 RPUF 具有较好的阻燃性。

## 2.5 MCC 分析

图 7 为 RPUF 与 RPUF/DEPAN(DEPAN 用量 40 份)体系 MCC 测试后,热释放速率(HRR)随温度的变化曲线,从图 7 可以得知总热释放(THR)、热释放速率峰值(PHRR)及其对应的温度,具体数据见表 4。在低温区(280℃以下),RPUF/DEPAN 体系的 HRR 均高于 RPUF,且阻燃体系在更低温度便开始释放热量,这是由于阻燃剂 DEPAN 的热分解温度相对较低,低温区开始分解并释放热量;另一方面,其分解形成的酸类物质催化基体分解,从而也使得 HRR 增大。但由前面的热性能分析可知,DEPAN 在催化基体分解的同时也促进形成致密稳定的炭层结构,从而使得在 280℃以后,阻燃体系的 HRR 基本低于未阻燃体系。400℃之后,阻燃体系 HRR 出现了小幅度上升的现象,这是由于在高温区部分炭层被分解破坏,从而释放出热量。但从 THR, PHRR 等数据均可以看出,阻燃体系既降低了 THR,也显著降低了 PHRR。以上 MCC 测试结果与该试样在  $N_2$  氛围中 TG 测试结果趋势一致,进一步说明在热分解过程中,DEPAN 有效促进 RPUF 成炭,从而在高温区提高了基体的热稳定性,使得其 HRR 明显降低,并由于基体残炭率提高,从而降低了其 THR。

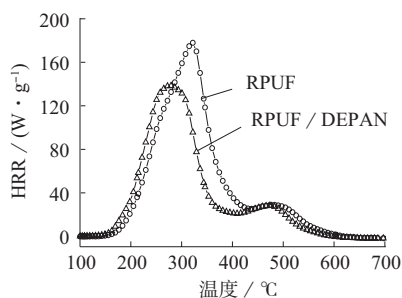


图 7 RPUF 与 RPUF/DEPAN 的 HRR 曲线

表 4 RPUF 与 RPUF/DEPAN 的 HRR 数据

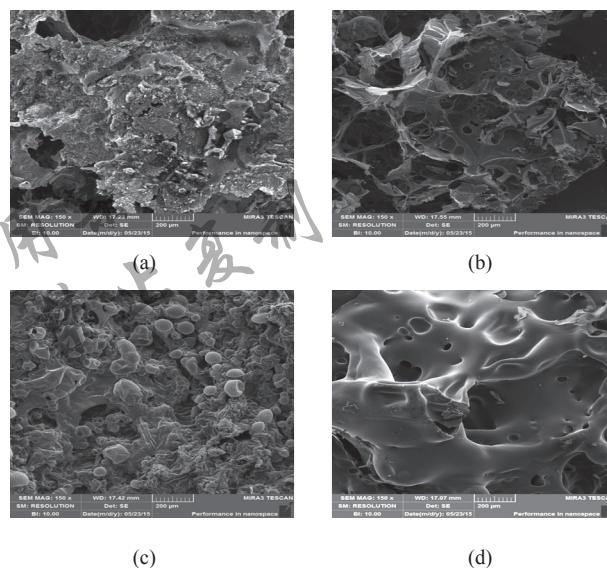
| 试样         | THR/(kJ·g <sup>-1</sup> ) | PHRR/(W·g <sup>-1</sup> ) | $T_{peak}^{1)}/^{\circ}C$ |
|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| RPUF       | 26.9                      | 183                       | 320                       |
| RPUF/DEPAN | 23.4                      | 141                       | 284                       |

注: 1)  $T_{peak}$  表示最大热释放速率时的温度。

## 2.6 残炭形貌分析

阻燃目的不仅仅阻止火焰被点燃,也包括减小火焰传播速度防止持续燃烧<sup>[4]</sup>,因而燃烧过程形成的炭层对阻燃过程具有重要作用。图 8 为纯 RPUF

及 RPUF/DEPAN 体系(DEPAN 用量 40 份)在 LOI 测试后内外表面炭层 SEM 照片。从外炭层来看,纯 RPUF 表面炭层结构比较松散且不连续,不能很好地保护内部材料隔离火源;而 RPUF/DEPAN 体系外表面炭层为紧凑、致密的结构,且有一定的膨胀、肿状结构,可以很好地隔离外界热源与氧源,有效保护内部基体。内炭层形貌进一步验证了这一点,纯 RPUF 内层表现为薄弱、多孔结构,这是由于燃烧时形成的挥发性物质向外扩散的结果,而 RPUF/DEPAN 体系内表面整体结构光滑、连续稳定,能够有效隔绝或减缓内部可燃性挥发物向外扩散,从而达到阻燃功效。



a—纯 RPUF 外层炭; b—纯 RPUF 内层炭;  
c—RPUF/DEPAN 外层炭; d—RPUF/DEPAN 内层炭

图 8 纯 RPUF 及 RPUF/DEPAN 的炭层 SEM 照片

## 3 结论

(1) 通过 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR 等表征手段证实已成功合成阻燃剂 DEPAN。

(2) 制备密度相同但不同 DEPAN 含量的阻燃性 RPUF,其压缩强度只发生小幅降低,DEPAN 的加入没有对 RPUF 的力学性能造成本质性破坏,表明 DEPAN 与 RPUF 具有一定的相容性。

(3) 阻燃性能测试表明,DEPAN 用量为 40 份时 RPUF/DEPAN 的 LOI 为 24.1%;在 DEPAN 用量为 30 份时,便可达 UL94-HB 水平燃烧测试最高等级 HF-1 级别。MCC 测试结果表明,添加 DEPAN 可显著降低 RPUF 在燃烧过程中的 PHRR 及 THR。

(4) 热性能测试及炭层形貌微观结构表明,DEPAN 在降解过程中可改变基体的分解路径并显

著提高残炭率,通过 P-N 协同作用形成致密稳定的膨胀炭层结构,有效提高了 RPUF 的阻燃性。

#### 参考文献

- [1] Cao X, Lee L J, Widya T, et al. Polyurethane/clay nanocomposites foams: Processing, structure and properties[J]. Polym, 2005, 46(3):775-783.
- [2] Silva M C, Takahashi J A, Chaussy D, et al. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 117:3 665-3 672.
- [3] Levchik S V, Weil E D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—A review of the recent literature[J]. Polym Int, 2004, 53(11):1 585-1 610.
- [4] 钱立军,冯发飞,徐国志. 两种磷系阻燃剂阻燃聚氨酯硬泡的对比研究[J]. 塑料工业, 2013(3):100-103.  
Qian Lijun, Feng Fafei, Xu Guozhi. Contrastive research on rigid polyurethane foam with two different type of phosphorus-containing flame retardants[J]. China Plastics Industry, 2013(3):100-103.
- [5] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. Prog Polym Sci, 2009, 34:1 068-1 133.
- [6] Jeng R J, Shau S M, Lin J J, et al. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components[J]. Eur Polym J, 2002, 38(4):683-693.
- [7] Levchik S V, Weil E D. A review of recent progress in phosphorus-based flame retardants[J]. J Fire Sci, 2006, 24:345-364.
- [8] Singh H, Jain A K. Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review[J]. J Appl Polym Sci, 2009, 111:1 115-1 143.
- [9] Thirumal M, Singha N K, Khastgir D, et al. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116(4):2 260-2 268.
- [10] Chen M J, Shao Z B, Wang X L, et al. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane foam with a novel nitrogen-phosphorus flame retardant[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(29):9 769-9 776.
- [11] König A, Kroke E. Methyl-DOPO—A new flame retardant for flexible polyurethane foam[J]. Polym Adv Technol, 2011, 22(1):5-13.
- [12] Xue M, Zhang X, Wu Z, et al. A commercial phosphorous-nitrogen containing intumescent flame retardant for thermoplastic polyurethane[J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(2):39 772.
- [13] Thirumal M, Khastgir D, Singha N K, et al. Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 110(5):2 586-2 594.
- [14] Li S, Jiang Z, Yuan K, et al. Studies on the thermal behavior of polyurethanes[J]. Polym-Plast Technol, 2006, 45(1):95-108.
- [15] Modesti M, Lorenzetti A, Besco S. Influence of nanofillers on thermal insulating properties of polyurethane nanocomposites foams[J]. Polym Eng Sci, 2007, 47(9):1 351-1 358.
- [16] Kumar R, Tyagi R, Parmar V, et al. Biocatalytic synthesis of highly flame retardant inorganic-organic hybrid polymers[J]. Adv Mater, 2004, 16(17):1 515-1 520.

### 人造塑料皮肤或可代替人工皮肤大放异彩

皮肤是人体非常重要的一部分,缺少了皮肤人体会出现很多疾病,特别是对于烧伤患者,皮肤的破坏会使他们脱水、细菌感染,这时候就需要移植皮肤,现在人工皮肤成功运用在实践中,但都有缺点,比如感知力不够,或是造价太高等。近日坦福大学研究小组工程师正在开发一种内置传感器的人造塑料皮肤,有望能够取代被烧伤皮肤或者假肢皮肤。

传统的人工皮肤是从身体的其他部位移植到需要的部位,这不仅会对身体造成二次伤害,而且大量需要时又不易满足。所以塑料皮肤应运而生。

人工皮肤是指利用工程学和细胞生物学的原理和方法,在体外人工研制的皮肤代用品,用来修复、替代缺损的皮肤组织。人工皮肤高度近似人类皮肤,在治疗烧伤、烫伤方面具有减轻患者疼痛,愈后不留瘢痕的特效,并且对治疗糖尿病足等长期难愈性溃疡具有良好疗效。经过多年的发展,人工皮肤技术也日臻成熟,有缔结细胞、白鼠移植等。

近日,斯坦福大学研究小组工程师正在开发一种内置传感器的人造塑料皮肤,可以“感知”外界压力,原理类似于

iPhone 指纹识别技术,有望能够取代被烧伤皮肤或者假肢皮肤。这种塑料皮肤可以很好的填补以前人工皮肤的技术空白,让人们皮肤拥有感知力,而不是只得到表象的完美和身体的康复。  
(中塑机网)

### 汽车用聚氨酯材料用量攀升,顶棚材料要求最高

根据最新统计,截至 2015 年 8 月,聚氨酯原料二苯基甲烷二异氰酸酯的国内产能已经飙升至 302 万 t/a。汽车用聚氨酯材料用量正处于节节攀升阶段。

聚氨酯用量的增加与全球汽车行业销量增加是密不可分的,据不完全统计,2014 年我国汽车销量达到 2 349.19 万辆,同比增长 6.86%。而在现代汽车用塑料中,聚氨酯的用量不仅是最大的,而且其应用范围也是无与伦比的,从车箱到外部件,从软质到硬质,从轻型到致密型,一直到高强度的玻纤增强制品,随处可见聚氨酯的应用。

汽车顶棚聚氨酯材料是所有车用聚氨酯材料中要求最高的,尤其是现在需要和带风管折边机相结合,可满足带风管折边机在包边过程中对基材的硬度及其刚性要求。

(中塑在线)