



苯基磷酸铁的制备及其对热塑性聚氨酯的阻燃性能

张 聪, 尚小磊, 骆晓蕾, 胡自强, 刘 琳

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 为提高热塑性聚氨酯(TPU)的防火安全性,以苯基磷酸(H_2PP)为原料,经碱化处理后与氯化铁进行反应,制备苯基磷酸铁(PPFe),并用于 TPU 的阻燃。采用 FTIR、EDS、TG 等对所制备 PPFe 的结构和热稳定性进行了分析,并利用万能材料试验机、热重分析仪、极限氧指数仪、垂直燃烧仪、锥形量热仪测定 PPFe 质量分数对 TPU 力学性能、热稳定性和燃烧性能的影响。结果表明:当 PPFe 质量分数为 5.0% 时,TPU 燃烧过程中的总热释放量(THR)、热释放峰值(PHRR)、 CO_2 释放量分别降低了 38.8%、38.8% 和 38.9%;当 PPFe 质量分数为 7.5% 时,TPU 复合材料的极限氧指数(LOI)为 25.4,可以达到 UL-94 V-1 级。PPFe 制备简单,便于工业化生产,并对 TPU 有良好的阻燃效果。

关键词: 热塑性聚氨酯;苯基磷酸铁;催化成碳;协同阻燃;热释放;复分解

中图分类号: TQ323.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0671-07

Preparation of phenylferric phosphate and its flame retardation for TPU

ZHANG Cong, SHANG Xiaolei, LUO Xiaolei, HU Ziqiang, LIU Lin

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the fire safety of thermoplastic polyurethane, phenylphosphoric acid (H_2PP) was used as the raw material, to react with ferric chloride after alkaline treatment, and prepare phenylferric phosphate (PPFe) to retard flame for TPU. The structure and thermal stability of the prepared PPFe were analyzed by FTIR, EDS and TG, etc. and the effect of PPFe mass fraction on the mechanical properties, thermal stability and combustion properties of TPU was determined by the universal material testing machine, thermogravimetric analyzer, limiting oxygen index meter, vertical combustion tester and cone calorimeter. The results indicated that when the PPFe mass fraction was 5.0%, the total heat release (THR), peak heat release (PHRR), and CO_2 release in the combustion process of TPU decreased by 38.8%, 38.8%, and 38.9%, respectively. When the PPFe mass fraction was 7.5%, the limiting oxygen index (LOI) of TPU composite was 25.4, which could reach UL-94 V-1. PPFe was easy to prepare and produce industrially, and had a good flame retardant effect on TPU.

Key words: thermoplastic polyurethane; phenylferric phosphate; catalyzed to carbon; synergistic flame retardant; heat release; metathesis

0 引 言

聚氨酯是五大工程高分子材料之一,具有良

好的可加工性、抗腐蚀性、耐候性和电绝缘性等^[1],广泛应用于建筑材料、轨道交通、家具家电、电子器械、航空航天等领域^[2-5]。然而,聚氨酯容

易燃烧,在燃烧过程中产生熔融滴落,同时会释放大量的热量,给人们的生命财产安全带来了极大的威胁。

目前用于聚氨酯阻燃改性的阻燃剂,按照所含元素可以分成卤素阻燃剂^[6]、磷氮系阻燃剂^[7-8]、硅系阻燃剂^[9-10]、无机金属阻燃剂^[11-12]、金属有机阻燃剂^[13-14]等。卤素阻燃剂阻燃效率高,但是燃烧过程中会释放有毒物质,现已被欧盟禁用。Xiao 等^[15]使用次磷酸铝用于热塑性聚氨酯(TPU)的阻燃,当次磷酸铝质量分数为 30%时,锥形量热仪测试结果表明阻燃改性后聚氨酯的总热释放量(Total heat release, THR)降低了 13%,热释放速率(Total heat release rate, THRR)降低了 39%。Tang 等^[16]利用二乙基次磷酸铝用于聚氨酯的阻燃,当二乙基次磷酸铝质量分数为 30%时,通过锥形量热仪测试得出阻燃改性后聚氨酯的 THR 降低了 3.5%,热释放峰值(Peak heat release rate, PHRR)降低了 21.8%。上述研究中所用的阻燃剂对聚氨酯都有一定的阻燃效果,但仍存在添加量高,阻燃效率差的问题。

本文选用苯基磷酸(H_2PP)为原料,通过 NaOH 碱化处理后与氯化铁($FeCl_3$)反应,制备苯基磷酸铁(Ferric phenyl phosphate, PPF_e)新型阻燃剂,并通过 FTIR、SEM、EDS、TG 对 PPF_e 的化学结构、元素组成、微观形貌、热稳定性进行表征。使用双螺杆挤出机将 PPF_e 与 TPU 进行熔融共混,分析 PPF_e 对 TPU 热稳定性、垂直燃烧性能、热释放和力学性能的影响。

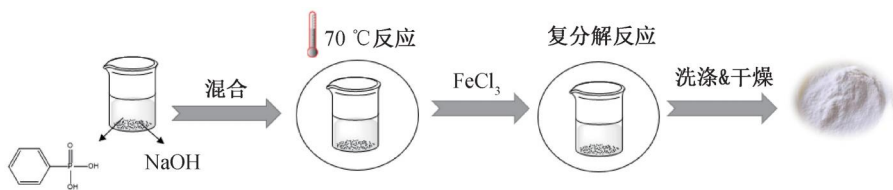


图 1 PPF_e 的制备流程图示意图

1.3 PPF_e/TPU 复合材料的制备

首先将 TPU 粉末在真空烘箱中真空干燥 5 h,然后将所得的 PPF_e 和 TPU 在锥形双螺杆挤出机中熔融共混,一区温度 155 °C,二区温度 160 °C,三区温度 170 °C,四区温度 165 °C,螺杆转速 40 r/min。将混合之后的复合材料在热压机上使用不同的模具热压成型,热压温度 160 °C,热压压力 5 MPa,热压时间 20 min。

1.4 结构表征与性能测试

H_2PP 、PPF_e 研磨成粉末后,利用溴化钾压片法进行红外表征,检测范围 4000~400 cm^{-1} ;采

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:苯基磷酸(H_2PP)和氢氧化钠(NaOH)购自上海麦克林生化科技有限公司;氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, AR)购自上海阿拉丁有限公司;热塑性聚氨酯(TPU, 熔融指数 18 $cm^3/10 min$)购自巴斯夫中国有限公司。

仪器:Milli-Q Biocel 纯水仪(美国 Millipore 公司);ELB2000 电子天平(日本 shimadzu 公司);Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 美国热高公司);TG209 F1 热重分析仪(德国 ZETZSCH 公司);INCA 20 型能谱仪(EDS, 日本 OXFORD 公司);FTT 007 锥形量热仪(Cone 英国 Fire Testing Technology 公司);ZR-1 型极限氧指数仪(LOI, 青岛山纺仪器有限公司);5943 型万能材料试验机(美国 Instron 公司)。

1.2 PPF_e 的制备

首先,将 3.16 g H_2PP 和 0.80 g NaOH 加入 100 mL 去离子水中,70 °C 水浴加热 30 min 进行溶解和碱化处理,得到苯基磷酸钠溶液。之后,取另一烧杯将 0.90 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 加入到 100 mL 去离子水中溶解。最后,将所得的 $FeCl_3$ 溶液加入到上述苯基磷酸钠溶液中,高速搅拌,常温下反应 30 min。所得白色沉淀经过滤、洗涤干燥,制得最终产物 PPF_e。PPF_e 制备流程图和反应方程式分别见图 1 和图 2。

用扫描电子显微镜观察 PPF_e 表面形貌,并利用能谱仪对 PPF_e 所含元素进行能谱分析;采用热重分析仪在空气气氛下分析 PPF_e 和 PPF_e/TPU 复合材料的热稳定性,温度范围为 30~800 °C,升温速度为 20 °C/min;采用极限氧指数仪检测 PPF_e 在 TPU 中的阻燃性能,氮氧混合气体流量为 10~11.4 L/min;采用水平/垂直燃烧箱检测 PPF_e 在 TPU 中的垂直燃烧性能;采用锥形量热仪分析 PPF_e 在 TPU 中的阻燃性能。采用万能材料试验机分析 PPF_e/TPU 复合材料的力学性能。

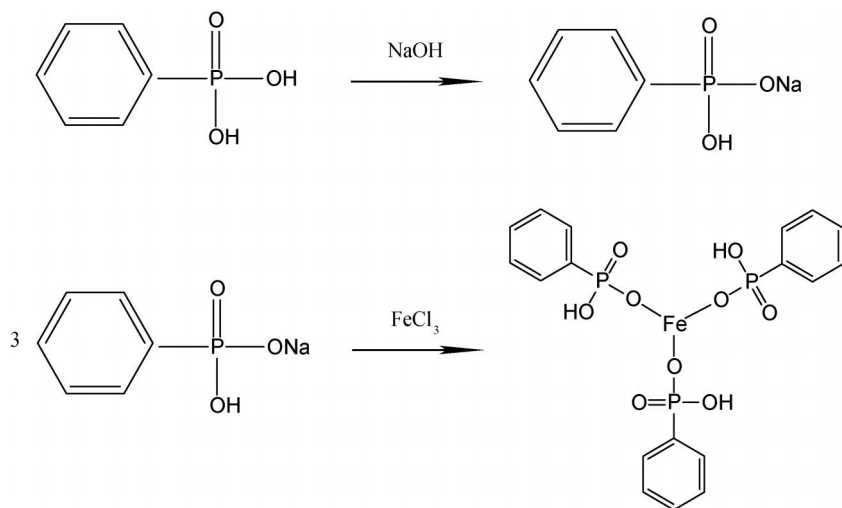
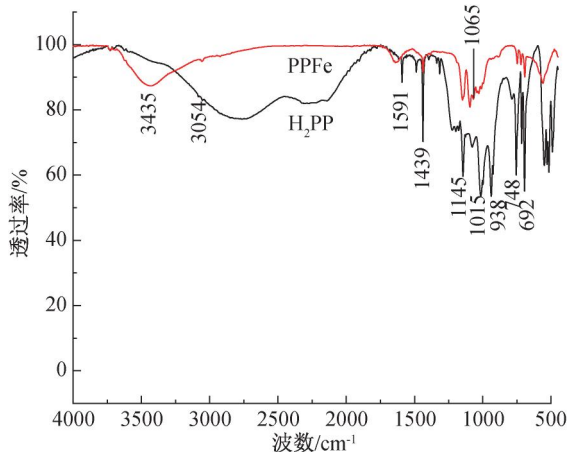


图 2 PPFe 的反应方程式

2 结果和讨论

2.1 PPFe 的化学结构

图 3 为 H_2PP 、PPFe 的红外光谱图。在 H_2PP 的红外谱图中, 3054 cm^{-1} 处出现的峰是苯环上 C—H 的伸缩振动引起的, 1015 、 938 cm^{-1} 是 $-P(OH)_2$ 的伸缩振动引起的^[17]。而在 PPFe 的红外谱图中可以看到, 1015 、 938 cm^{-1} 也出现了 $-P(OH)_2$ 的伸缩振动峰, 但是强度减弱, 说明在 PPFe 中的羟基发生了反应。在 3435 cm^{-1} 出现了游离的 $-OH$ 伸缩振动峰^[18], 说明 PPFe 有较强的吸水能力。同时在 1065 cm^{-1} 处出现 C—O—Fe 的伸缩振动峰, 而其他官能团如: 在 1591 、 1439 cm^{-1} 出现的苯环的 C=C 的伸缩振动峰; 在 1145 cm^{-1} 出现的 P=O 的伸缩振动峰; 在 748 cm^{-1} 和 692 cm^{-1} 出现的 C—P 键伸缩震动峰^[19]未发生变化, 进一步证明 PPFe 的生成。

图 3 H_2PP 和 PPFe 的红外光谱图

2.2 PPFe 的元素组成

采用 EDS 分析了 PPFe 的元素组成, 结果如图

4 所示。元素理论值与实际值如表 1 所示。在 PPFe 中, 元素 C、O、P 和 Fe 的理论占比分别为 58.00%、29.00%、9.67%、3.23%。EDS 测试显示, 元素 C、O、P 和 Fe 的实际占比分别为 60.71%、25.72%、10.08%、3.50%。实际比值非常接近理论比, 且元素 P 与 Fe 之比为 3:1, 进一步证明 PPFe 的生成。

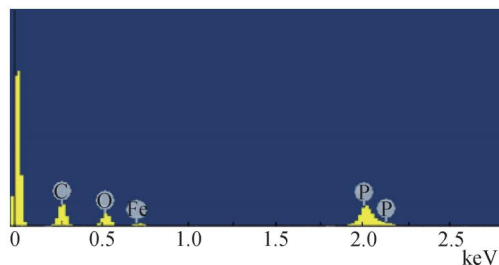


图 4 PPFe 的 EDS 图谱

表 1 PPFe 的元素理论百分比和实际百分比 %

元素	C	O	P	Fe
理论值	58.00	29.00	9.67	3.23
实际值	60.71	25.72	10.08	3.50

2.3 PPFe 的热稳定性

采用 TG 和 DTG 分析了 PPFe 的热稳定性, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, PPFe 的初始分解温度为 $154.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大热分解温度为 $487.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大热分解速率为 $8.27\%/^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残碳量为 58%。PPFe 的热分解共分为三个明显的阶段, 第一个阶段从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这个阶段主要是 PPFe 中吸附的自由水和结合水的脱出; 第二个阶段是 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这个阶段是 PPFe 中磷酸基团转化为焦磷酸基团; 最后一个阶段是 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 这个阶段的质量损失归因于有机组分中的芳香基团的释放^[20]。

2.4 PPFe/TPU 复合材料的力学性能

PPFe/TPU 复合材料的力学性能如图 6 所示。

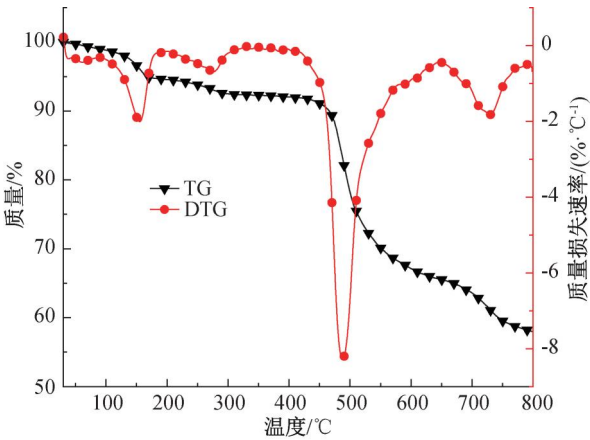
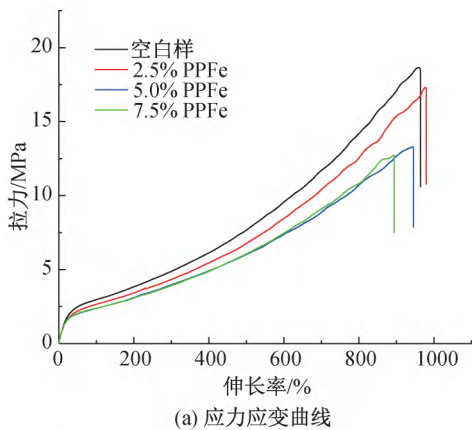
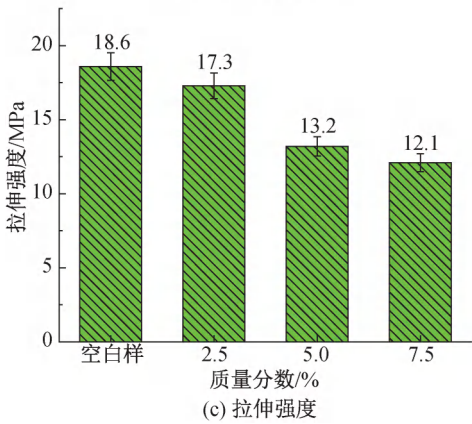


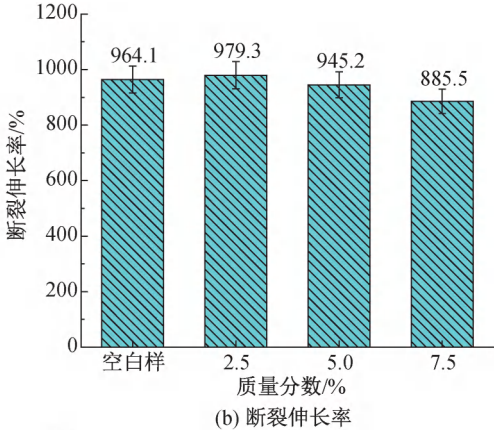
图5 PPFe的TG和DTG谱图



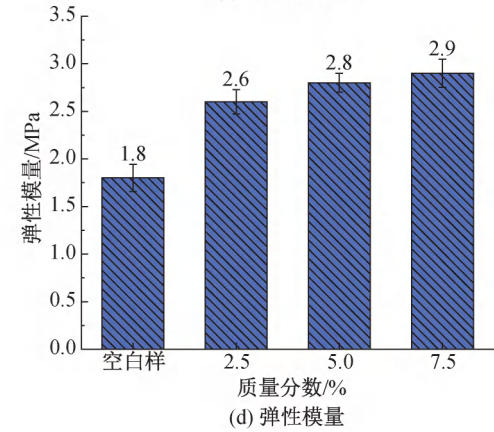
(a) 应力应变曲线



(b) 断裂伸长率



(c) 拉伸强度



(d) 弹性模量

图6 PPFe/TPU复合材料的力学性能

2.5 PPFe在TPU中的分散性能

PPFe在TPU中的分散性能如图7所示。从图7中可以看出,随着PPFe在TPU中所占质量分数的增大,复合材料中O元素和P元素的亮度也明显增强,同时O元素和P元素分散较为均匀,未见明显团聚现象。

2.6 PPFe/TPU复合材料的热稳定性性能

采用TG和TGA研究了PPFe对TPU复合材料热稳定性性能的影响,结果如图8和表2所示。当加入5.0%的PPFe后,TPU在空气气氛下的初始

从图6中可以看出随着PPFe质量分数的增大,复合材料的断裂伸长率变化不大,当质量分数为7.5%时,复合材料的断裂伸长率为885%,保持在TPU的91.8%。复合材料的拉伸强度逐渐降低,当质量分数为5.0%时,复合材料的拉伸强度为13.2MPa,保持在TPU的71%。可能的原因是PPFe在TPU基质中分散不均,产生应力缺陷而造成复合材料的拉伸强度降低。复合材料的弹性模量随着质量分数增加而增大,当PPFe加入TPU后,PPFe有一定的团聚在拉伸过程中阻碍TPU分子链的运动,随着质量分数的增大致使复合材料的弹性模量呈现升高的现象^[21]。

热分解温度由纯TPU的316.6℃降低至292.7℃,这是由于PPFe的优先分解造成的。当添加5%的PPFe到TPU后,复合材料的最大热分解温度由362.8℃升高至421.1℃,说明PPFe的加入使得TPU的热稳定性提高,PPFe分解过程中产生的磷酸和偏磷酸基团促进了TPU的碳化。除此之外,在高温分解过程中,PPFe中金属元素的催化成碳作用进一步提高了TPU的热稳定性^[22]。复合材料的残碳量由0.15%提高至3.21%,最大热分解速率由19.01%/℃降低至16.22%/℃,进一步表明PPFe

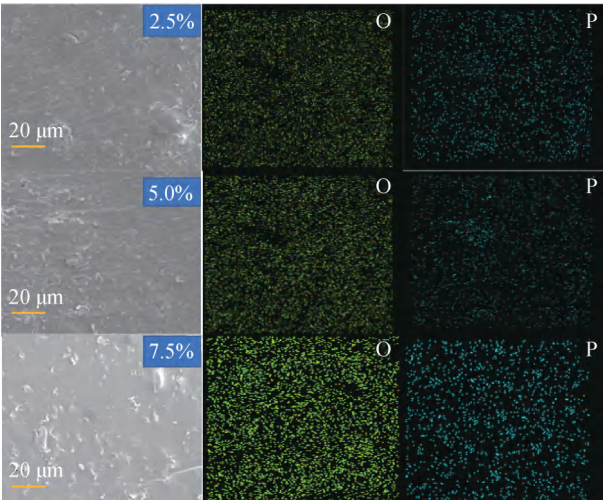
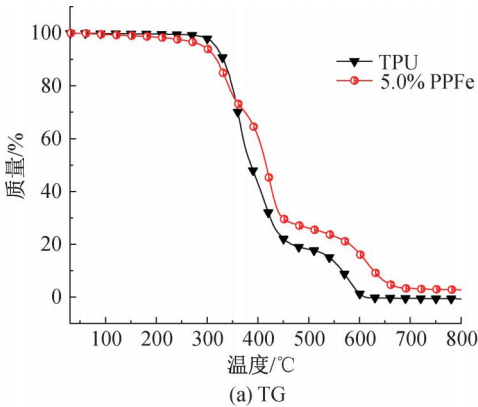


图 7 PPFe/TPU 复合材料 mapping 谱图



的加入提高了 TPU 的高温热稳定性。

2.7 PPFe/TPU 复合材料的 LOI 值

PPFe 质量分数对 PPFe/TPU 复合材料 LOI 值的影响如图 9 所示。纯 TPU 的 LOI 值为 19%，当添加 2.5%PPFe 之后，复合材料的 LOI 值提高到 22.9%，且随着 PPFe 质量分数的增大，TPU 的 LOI 值逐渐升高，当质量分数为 7.5%时，TPU 的 LOI 值升高至 25.4%。说明 PPFe 在 TPU 中起到良好的阻燃作用，阻燃性能的提高主要归因于 PPFe 中含磷基团优异的阻燃能力和铁的协同催化成碳作用^[22]。

2.8 PPFe/TPU 复合材料的垂直燃烧性能

PPFe/TPU 复合材料随 PPFe 质量分数的变化，其 UL-94 测试结果如表 3 所示。TPU 空白样

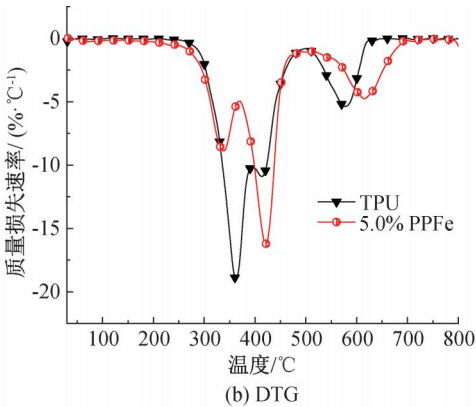


图 8 PPFe/TPU 复合材料的 TG 和 DTG 谱图

表 2 TPU 和 5.0%PPFe/TPU 复合材料的分解温度和残碳量

名称	TPU	5.0%PPFe/TPU
$T_{5.0\%}/^{\circ}\text{C}$	316.6	292.7
$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	362.8	421.1
$V_{\text{max}}/(\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1})$	19.01	16.22
$\text{CY}_{800}/\%$	0.15	3.21

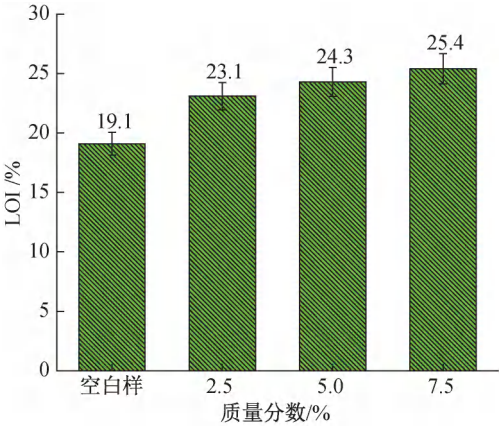


图 9 PPFe/TPU 复合材料的 LOI

垂直燃烧测试没有等级，随着 PPFe 质量分数的增加，TPU 的垂直燃烧性能增强，当添加 7.5%PPFe

时，TPU 的垂直燃烧性能达到 V-1 级， t_1+t_2 值是 24 s，PPFe 在分解过程中所产生的含磷物质以及铁元素促进了 TPU 的成碳，同时金属元素在燃烧过程中产生的氧化物也进一步提高 TPU 的熔体强度。

表 3 PPFe/TPU 复合材料的 UL-94 测试结果

PPFe 质量 分数/%	余焰时间 (t_1+t_2)	是否引燃 棉花	UL-94
0	—	是	否
2.5	45(±0.3)	是	V-2
5.0	33(±0.3)	是	V-2
7.5	24(±0.3)	否	V-1

2.9 PPFe/TPU 复合材料的热释放性能

PPFe/TPU 复合材料的锥形量热测试如图 10 所示。从图 10 中可以看出，空白样的 THR 为 38.75 MJ/m²，5.0% PPFe/TPU 复合材料的 THR 为 24.71 MJ/m²，降低了 38.8%。这是由于 PPFe 在 TPU 热分解过程中释放的含磷酸基团的脱水碳化以及金属铁的催化成碳共同作用^[22]。空白样的 PHRR 为 349.02 kW/m²，当加入 5.0%PPFe 后复

合材料的 PHRR 为 24.71 MJ/m²,PHRR 降低了 38.9%,同时达到峰值的时间延后。空白样的总 CO₂ 产生量为 24.32 g,5.0% PPFe 复合材料的总 CO₂ 产生量为 15.01 g,总 CO₂ 产生量降低了 38.2%,这是由于 PPFe 在高温状态下将 TPU 催化

成碳形成碳屏蔽层,隔绝氧气和热量,起到良好的阻燃效果。以上都表明 PPFe 在 TPU 中高效的阻燃性能。除此之外,点燃时间(TTI)由 42 s 延长至 45 s,综上可以看出 PPFe 可以显著提升 TPU 的防火安全性。

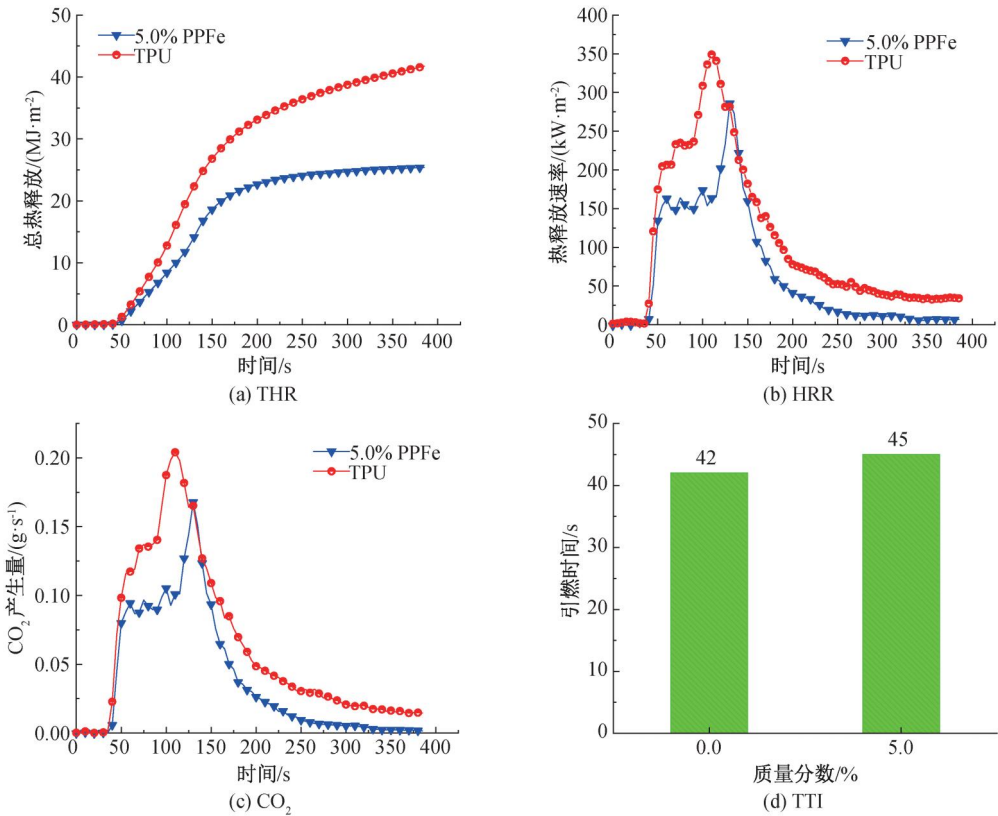


图 10 PPFe/TPU 复合材料的 THR、HRR、CO₂、TTI

3 结 论

本文成功合成了 PPFe 阻燃剂,并用于 TPU 的阻燃处理,研究了不同质量分数 PPFe 对 TPU 力学性能、热稳定性、燃烧性能的影响,得出以下结论:

- a) H₂PP 经 NaOH 碱化处理后,在常温下即可与 FeCl₃ 溶液通过复分解反应制备得到 PPFe。
- b) 所制备的 PPFe 最大热分解温度为 487.5 °C,具有良好的热稳定性。PPFe 在 TPU 中添加 7.5% 时,复合材料的 LOI 升高至 25.4,垂直燃烧性能达到 UL-94 V-1 级,具有良好的阻燃和抗熔滴性能。
- c) 在 TPU 中添加 5.0% PPFe,可使 TPU 的 THR 降低 38.8%,PHRR 降低 38.9%,总的 CO₂ 释放量降低 38.2%,TTI 延长至 45 s。

参考文献:

[1] 赵廷午. 不同软段热塑性聚氨酯弹性体的合成及性能研

究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(4):16-19.
[2] 秦颖, 王强强. 聚氨酯材料的发展现状[J]. 中国建材科技, 2017, 26(1): 39-41.
[3] Zhang Q, Huang W J, Wang Y B, et al. Functionalization of polyurethane based on copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition reaction [J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(3): 147-161.
[4] 颜昌琪, 吕兴军. 水性聚氨酯合成与改性研究综述[J]. 广东化工, 2017, 44(21):105-106.
[5] Liu X H, Hong W, Chen X D. Continuous production of water-borne polyurethanes: A review [J]. Polymers, 2020, 12(12): 2875.
[6] Dasari A, Yu Z Z, Cai G P, et al. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials [J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(9): 1357-1387.
[7] Wang C, Wu Y C, Li Y C, et al. Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 668-676.
[8] Zheng T, Wang W G, Liu Y C. A novel phosphorus -

- nitrogen flame retardant for improving the flame retardancy of polyamide 6: Preparation, properties, and flame retardancy mechanism[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(6): 2508-2516.
- [9] 孙英娟,黄保利,岳丽娜,等.改性纳米二氧化硅在环氧树脂膨胀阻燃体系中的协效作用研究[J].*化学研究与应用*, 2021, 33(10):1904-1910.
- [10] Cheng J J, Zhou F B. Flame-retardant properties of sodium silicate/polyisocyanate organic-inorganic hybrid material [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(2): 913-918.
- [11] Liu H L, Yu T T, Su D Q, et al. Ultrathin Ni-Al layered double hydroxide nanosheets with enhanced supercapacitor performance[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 14395-14400.
- [12] Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(1): 1-26.
- [13] Xiao D J, Gonzalez M I, Darago L E, et al. Selective, tunable O₂ binding in cobalt (II)-triazolate/pyrazolate metal-organic frameworks[J].*Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(22): 7161-7170.
- [14] Guo C Y, Zhang Y H, Zhang Y, et al. An efficient approach for enhancing the catalytic activity of Ni-MOF-74 via a relay catalyst system for the selective oxidation of benzylic C-H bonds under mild conditions [J].*Chemical Communications*, 2018, 54(30): 3701-3704.
- [15] Xiao S S, Chen M J, Dong L P, et al. Thermal degradation, flame retardance and mechanical properties of thermoplastic polyurethane composites based on aluminum hypophosphite[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2014, 32(1): 98-107.
- [16] Tang G, Zhou L, Zhang P, et al. Effect of aluminum diethylphosphinate on flame retardant and thermal properties of rigid polyurethane foam composites[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 140(2): 625-636.
- [17] Shi Y L, Wang Z Z, Zhou J A. Facile synthesis of a flame retardant melamine phenylphosphate and its epoxy resin composites with simultaneously improved flame retardancy, smoke suppression and water resistance[J]. *RSC advances*, 2018, 8(68): 39214-39221.
- [18] Ran S Y, Ye R, Cai Y F, et al. Synergistic flame retardant mechanism of lanthanum phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide in polycarbonate [J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(3): 986-999.
- [19] 张臣,刘述梅,黄君仪,等.苯基磷酸二(乙二醇)酯制备反应型阻燃不饱和聚酯[J].*石油化工*, 2009, 38(12): 1286-1291.
- [20] Yun G W, Lee J H, Kim S H. Flame retardant and mechanical properties of expandable graphite/polyurethane foam composites containing iron phosphonate dopamine-coated cellulose[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(7): 2816-2828.
- [21] Ren H, Zhou Y M, He M, et al. Enhanced mechanical properties of silica nanoparticle-covered cross-linking graphene oxide filled thermoplastic polyurethane composite [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 3069-3077.
- [22] Luo L, Liu W, Zhai L Q, et al. Synergistic flame retardancy of aqueous hybridization between iron phosphonate and ammonium polyphosphate towards polyethyleneimine-based foam [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(3): 265-274.

(责任编辑:张会巍)