

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.005

功能化GO对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响

周旋¹, 吴发群², 陈浩¹

(1. 河北省危险化学品安全与控制技术重点实验室, 华北科技学院化工安全学院, 河北三河 065201;

2. 华北科技学院教务处, 河北三河 065201)

摘要: 通过异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)对氧化石墨烯(GO)进行功能化处理, 获得功能化氧化石墨烯(IPDI-GO)与阻燃剂聚磷酸铵(APP)和可膨胀石墨(EG)进行复配, 制备出硬质聚氨酯泡沫(RPUF)复合材料。通过热重分析、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧测试、锥形量热、扫描电子显微镜和万能拉伸试验机研究了IPDI-GO对RPUF复合材料的热性能、阻燃性能和力学性能的影响。结果表明, 功能化后IPDI-GO的热稳定性与残炭率显著提高, 并且与膨胀型阻燃剂(IFR)在RPUF复合材料基体中存在明显的协同阻燃作用, 阻燃效果与压缩强度均优于GO。相同阻燃剂添加量条件下, 添加质量分数0.3%的IPDI-GO就可将只添加IFR的RPUF的LOI从26.8%提高到27.5%, 最大热释放速率(PHRR)和热释放总量(THR)分别降低了4.3%和19.0%。与添加GO相比, 添加IPDI-GO的RPUF的LOI提高了1.5%, PHRR和THR分别降低了7.8%和15.8%, 并且样品残炭率增加, 形成炭层更加致密、连续, 能够更好地隔绝氧气与热量交换。防火性能指数和火势蔓延指数表明, IPDI-GO的添加使得RPUF的安全性最高, 火灾风险性也非常小。另外, 压缩强度损失得到明显改善。

关键词: 氧化石墨烯; 硬质聚氨酯泡沫; 阻燃; 协同作用; 功能化

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0026-07

Effect of Functionalized Graphite Oxide on Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam

Zhou Xuan¹, Wu Faqun², Chen Hao¹

(1. Hebei Key Laboratory of Hazardous Chemicals Safety and Control Technology, School of Chemical Safety, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China; 2. Dean's office, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China)

Abstract : The rigid polyurethane foam (RPUF) composite was prepared by compounding IPDI functionalized graphite oxide (IPDI-GO) with flame retardant of ammonium polyphosphate (APP) and expandable graphite (EG). The effects of IPDI-GO on the thermal properties, flame retardancy and mechanical properties of RPUF were studied through thermogravimetric analysis, limiting oxygen index (LOI), vertical combustion tester, cone calorimetry, scanning electron microscopy and universal tensile test. The results indicate that the thermal stability and residual carbon rate of IPDI-GO are significantly improved after functionalization and there is a significant synergistic flame retardant effect between IPDI-GO and intumescent flame retardant (IFR) in the RPUF matrix. Besides, the composites of RPUF with IPDI-GO have better flame retardancy and compressive strength compared with GO. Under the same amount of flame retardant added conditions, the addition of 0.3 wt% IPDI-GO can not only increases the LOI of RPUF from 26.8% to 27.5%, but also reduces the maximum heat release rate (PHRR) and total heat release rate (THR) by 4.3% and 19.0%, respectively. The LOI of RPUF with IPDI-GO is increased by 1.5% compared with GO, while that PHRR and THR decreases by 7.8% and 15.8%, respectively. In addition, it can also increase the amount of residual carbon and form dense and continue residual carbon. The fire performance index (FPI) and fire spread index(FGI) indicate that the addition of IPDI-GO can improve the safety of RPUF composite material and minimize the fire risk according to FPI and FGI, the loss of compressive strength has been significantly improved.

Keywords : oxidized graphene ; rigid polyurethane foam ; flame retardant ; synergistic effects ; functionalization

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2022159)

通信作者: 陈浩, 硕士, 主要从事绿色阻燃高分子材料的研究

收稿日期: 2023-05-04

引用格式: 周旋, 吴发群, 陈浩. 功能化GO对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7):26-32.

Zhou Xuan, Wu Faqun, Chen Hao. Effect of functionalized graphite oxide on flame retardancy of rigid polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7):26-32.

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)弹性和绝热性能优异,可作为缓冲材料用于汽车、家具及其它家用物品上。又由于热导率较低,耐磨性好等特点可作为建筑外墙的保温材料以及绝热板材等。但是RPUF易燃,点燃后燃烧迅速,释放出大量的有毒气体,这在很大程度上限制了它的应用。因此,需要对其进行阻燃改性。目前通过添加阻燃剂的方法使RPUF具有阻燃性能,该方法比较普遍,并且简单、易行。

常用阻燃剂包括膨胀型阻燃剂(IFR)、含卤素阻燃剂、无机阻燃剂、有机阻燃剂等^[1-2]。其中IFR由于具有低烟、无毒、不滴落等优点而备受瞩目。当然,IFR也存在一些缺点,比如分散性差,阻燃效率不高等。因此,研究人员往往在IFR的基础上引入一种协同阻燃剂来提高阻燃效果^[3-4]。

氧化石墨烯(GO)是一种单原子厚的二维碳层材料,具有优异的电、热和力学性能以及广泛的比表面吸附能力,广泛应用于微电子、能源、催化和生物医药等领域。此外,GO还可以作为聚合物的阻燃添加剂,它具有独特的二维片层结构,燃烧过程中能促进材料形成致密且连续的炭层,隔绝与外界热量传递和气体交换,从而有效地提高复合材料的残炭量和阻燃性能^[5-7]。但是GO由于层间较大的范德华力而呈现明显的团聚现象,在基体中分散性较差。而GO表面的含氧官能团可以提供反应位点,一些阻燃元素可以被人工引入到GO的骨架结构中,减少团聚现象,提高阻燃性能,例如,通过磷修饰GO^[8-9]、有机硅修饰GO^[10-11]和IFR修饰GO^[12]等。

笔者使用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)对GO进行化学改性,研究所获得IPDI-GO的分散情况以及IFR进行复配与RPUF共混,对RPUF的热性能、阻燃性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

石墨粉:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、硝酸钠、高锰酸钾:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,北京化工厂;

IPDI:工业级,合肥海纳环保科技有限公司;

聚磷酸铵(APP):分析纯,唐山永发阻燃材料厂;

可膨胀石墨(EG):工业级,石家庄科鹏阻燃材料厂;

聚醚多元醇(牌号1012a)、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)(牌号1012b):化学纯,万华化学股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5型,美国Nicolet公司;

热重(TG)分析仪:HCT-2型,北京恒久科学仪器厂;

极限氧指数(LOI)测试仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

垂直燃烧(UL 94)测试仪:AG5100B型,珠海市安规测试设备有限公司;

锥形量热(CCT)仪:PX-07-007型,苏州菲尼克斯质检仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM3200型,北京中科科仪股份有限公司;

万能拉伸试验机:CMT4204型,美特斯工业系统(中国)有限公司。

1.3 样品制备

(1) GO的制备。

使用Hummers法^[13]制备GO,冰浴下将70 mL 98%的浓硫酸加入1 000 mL烧杯中,搅拌后加入3 g石墨粉、1.5 g硝酸钠,体系温度维持0~4℃。充分搅拌后分批次缓慢加入9 g高锰酸钾,随后将溶液温度加热至40℃,反应30 min。将上述溶液再缓慢加入140 mL去离子水中,急速升温至98℃,反应15 min后停止加热,冷却,先后加入15 mL的H₂O₂溶液和420 mL去离子水,抽滤,离心,洗涤,60℃下干燥48 h,获得GO。

(2) IPDI-GO的制备。

称取100 mg GO至100 mL DMF溶液中,超声分散,后转入三口烧瓶中,搅拌,用胶头滴管滴加5滴DBTDL和2 mL IPDI,90℃恒温反应22 h,最后抽滤、洗涤、干燥,获得IPDI-GO。

(3) RPUF/IPDI-GO复合材料的制备。

称取一定量的APP,MDI混合均匀。再称取一定量的EG,IPDI-GO、聚醚多元醇混合均匀,然后再将两部分混合液进行搅拌混合,室温发泡,放置12 h等待其完全固化。RPUF复合材料的原料配比组成为表1。

表1 RPUF复合材料配方表

样品编号	聚醚多元醇	异氰酸酯	EG	APP	GO	IPDI-GO
RPUF-0	50.0	50.0	0	0	0	0
RPUF-1	44.0	44.0	8.0	4.0	0	0
RPUF-2	44.0	44.0	7.8	3.9	0.3	0
RPUF-3	44.0	44.0	7.8	3.9	0	0.3

1.4 性能测试与表征

FTIR 表征:扫描范围 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

LOI:根据 ASTM D2863-1997 测试,样品尺寸为 $130\text{ mm}\times 6.5\text{ mm}\times 3\text{ mm}$,每个样品重复测定3次。

UL 94:根据 ASTM D3801-2010 测试,样品尺寸为 $130\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。每个样品重复测定3次。

CCT:根据 ISO 5660-1-2015 测试,样品尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 30\text{ mm}$,热辐射功率为 50 kW/m^2 ,每个样品重复测定3次。

TG 分析:在氮气气氛下升温,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,温度范围 $50\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

SEM 测试:对 CCT 测试后的炭层进行喷金处理,对炭层微观形貌进行观察,工作电压 20 kV 。

压缩强度:根据 GB/T 8813-2008 测试,试样尺寸为 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$,速率 2 mm/min ,每个样品重复测定5次,结果求平均值。

2 结果与讨论

2.1 GO 与 IPDI-GO 的结构表征与热稳定性

图1为GO与IPDI-GO的FTIR谱图。由图1可以看出,GO在 $3\,460\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为—OH 伸缩振动峰; $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处处比较强的吸收峰为—COOH 中羧基的伸缩振动吸收峰; $1\,402\text{ cm}^{-1}$ 处是O—H的弯曲振动; $1\,092\text{ cm}^{-1}$ 是环氧基的吸收峰^[12]。所制备的GO具有羟基、环氧基、羧基等特征基团^[14]。而IPDI-GO的谱图, $3\,435\text{ cm}^{-1}$ 处出现了—N—H 伸缩振动峰, $2\,045\text{ cm}^{-1}$ 出现了一NCO的特征峰, $1\,354\text{ cm}^{-1}$ 出现了C—O的伸缩振动峰,从GO上羟基峰($3\,460\text{ cm}^{-1}$)的消失而—N—H键和C—O键出现表明,IPDI与GO的羟基反应生成了氨基甲酸酯键,证实IPDI成功接枝在了GO的表面。而 $2\,045\text{ cm}^{-1}$ 处异氰酸酯键的出现说明IPDI-GO的表面含有未反应的异氰酸酯基团,IPDI上的一NCO没有完全参与反应。

图2为GO和IPDI-GO的微观形貌SEM图。由图2a可以看到,GO团聚现象比较明显,存在大量结

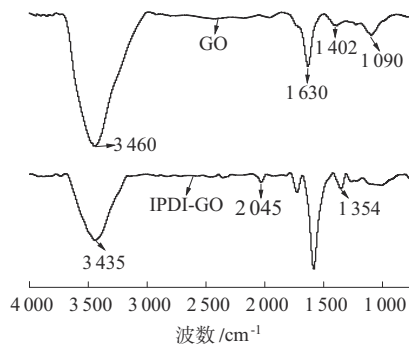
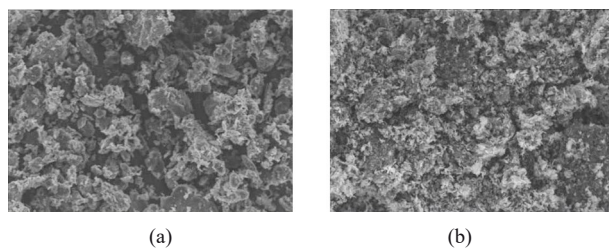


图1 GO与IPDI-GO的FTIR谱图



a—GO;b—IPDI-GO

图2 GO与IPDI-GO的SEM图

块,分散性比较差;而图2b中经IPDI修饰过的GO的团聚现象明显改善,结块减少,分散性提高。

GO和IPDI-GO在氮气下的TG曲线如图3所示。GO的热失重行为主要分为两个阶段: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右主要为片层水分蒸发, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间发生明显失重,主要为—OH、—COOH等含氧官能团的结构破坏和分解^[15]。IPDI-GO包括两个热分解过程,但与GO不同。首先, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右也存在片层水的损失,但热失重速率明显降低;其次,第二阶段含氧官能团的分解温度提高到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$,主要是因为表面接枝IPDI时产生的氨基甲酸酯键发生分解。GO在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率为20.2%,而IPDI-GO为62.0%,残炭率有了大幅度的提升。另外IPDI-GO的TG曲线在所有温度范围内都位于GO之上,这表明IPDI-GO在整个温度范围内都具有更高的热稳定性。

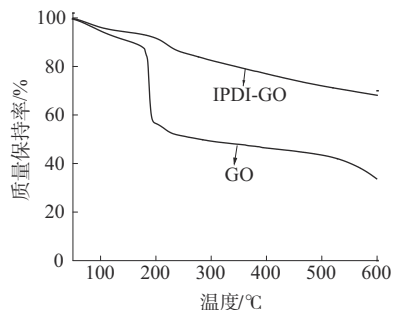


图3 GO与IPDI-GO的TG曲线

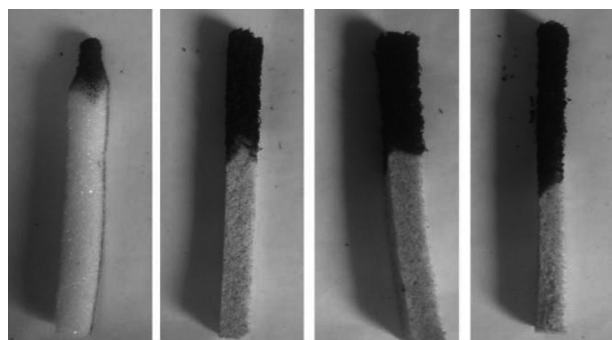
2.2 RPUF复合材料的阻燃性能

(1) LOI与UL 94。

表2为RPUF复合材料的LOI和UL 94级别,RPUF-0的LOI只有18.6%,垂直燃烧无级别。添加质量分数12%的膨胀型阻燃剂(IFR)(EG:APP=2:1)后,RPUF-1的LOI提高到26.8%,垂直燃烧级别达UL 94 V-0级。在RPUF-1基础上添加质量分数0.3%的GO后,RPUF-2的LOI提高到27.1%,因此,GO的添加可提高RPUF的LOI。添加质量分数0.3% IPDI-GO的RPUF-3的LOI提高到27.5%,与RPUF-1和RPUF-2相比分别提高了2.6%和1.5%,主要是由于IPDI-GO的分散性得到改善,IPDI-GO与IFR之间存在很好的协同阻燃效应,LOI得到进一步提升。图4为RPUF-0,RPUF-1,RPUF-2和RPUF-3经LOI测试后的数码照片。由图4可以看出,RPUF-0燃烧后生成的炭层非常有限,且有蜷缩的趋势,而加入膨胀型阻燃剂后,RPUF-1,RPUF-2,RPUF-3都生成了“蠕虫状”的炭层。相比RPUF-2,RPUF-3显然生成的炭层结构也更加致密,阻燃效果最好。

表2 RPUF复合材料的LOI及UL 94级别

样品编号	LOI/%	UL 94
RPUF-0	18.6	NR
RPUF-1	26.8	V-0
RPUF-2	27.1	V-0
RPUF-3	27.5	V-0



(a) RPUF-0; (b) RPUF-1; (c) RPUF-2; (d) RPUF-3

图4 RPUF复合材料在LOI测试后的数码照片

(2) CCT分析。

通过CCT测试来研究IPDI-GO的添加对RPUF复合材料燃烧产生的烟气和热量的影响。RPUF复合材料的初始点燃时间(TTI)、热释放速率(HRR)、热释放速率峰值(PHRR)、到达PHRR的时间(T_{PHRR})、总热释放量(THR)、防火性能指数(FPI)、火势蔓延指数

(FGI)、一氧化碳平均产率(av-COY)和二氧化碳平均产率(av-CO₂Y)数据列于表3中,RPUF复合材料的HRR曲线如图5所示。

表3 RPUF复合材料的CCT数据

项目	RPUF-0	RPUF-1	RPUF-2	RPUF-3
TTI/s	3	4	4	5
PHRR/(kW·m ⁻²)	0.466	0.348	0.361	0.333
T_{PHRR} /s	40	36	27	30
FPI/[(m ² ·s)·kW ⁻¹]	6.44	11.49	11.08	15.02
FGI/[kW·(m ² ·s) ⁻¹]	0.012	0.010	0.013	0.011
av-COY/%	0.032	0.026	0.026	0.024
av-CO ₂ Y/%	0.331	0.308	0.252	0.242
残炭率/%	4.2	20.7	21.3	22.4

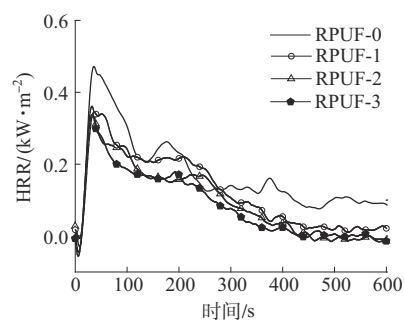


图5 RPUF复合材料的HRR曲线

由图5可见,RPUF-0的PHRR高达0.466 kW。RPUF-1,RPUF-2以及RPUF-3的PHRR分别为0.348,0.361,0.333 kW。与RPUF-0相比,RPUF-3的PHRR下降了28.5%,与RPUF-2相比下降了7.8%。并且 T_{PHRR} 过后,RPUF-3的HRR能够在最短时间内下降并一直保持最低。因此,IPDI-GO的加入对HRR有帮助,RPUF-3燃烧后能够形成更加致密的可膨胀炭层,能够有效地阻隔炭层内外热量的交换。

RPUF复合材料的THR如图6所示,RPUF-0燃烧程度最高,THR最多;相比之下,RPUF-1的THR明显下降,主要是由于IFR的添加,RPUF-1燃烧后形成膨胀炭层能够有效阻碍热量的传递和释放。而RPUF-2和RPUF-3的THR均得到进一步改善,说明GO或IPDI-GO的添加对形成炭层更有利。尤其RPUF-3的THR与RPUF-0相比降低了41.9%,与RPUF-1相比降低了19.0%,表现出更好的阻燃性能,说明分散性提高后IPDI-GO在RPUF基体中与IFR协同阻燃作用明显。

FPI是TTI与PHRR的比值,是材料固有属性,该数值越大,材料安全性越高;FGI是PHRR与 T_{PHRR} 的比值,该数值越小,火灾风险性越小。由表3可见,RPUF-0的FPI为6.44 (m²·s)/kW,添加阻燃剂

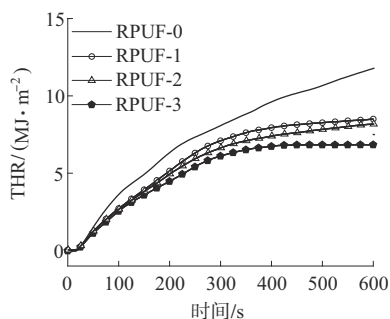


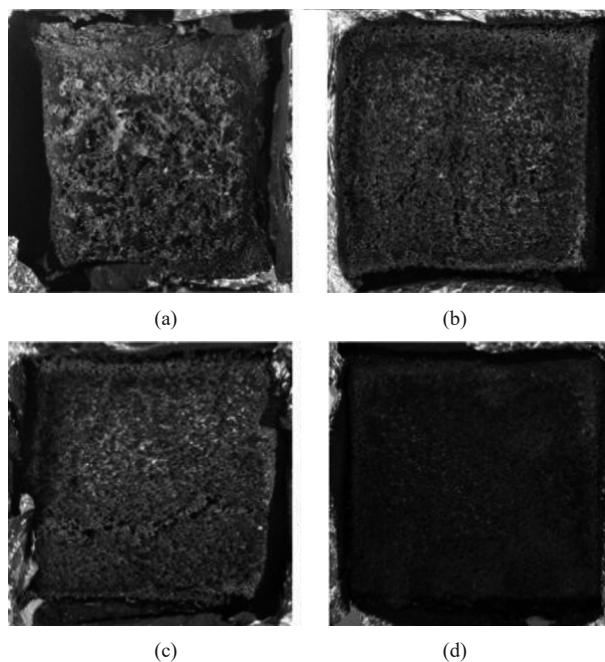
图6 RPUF复合材料的THR曲线

后, RPUF-1和RPUF-2的FPI分别为 $11.49 \text{ (m}^2 \cdot \text{s)/kW}$ 和 $11.08 \text{ (m}^2 \cdot \text{s)/kW}$,说明阻燃剂的添加一定程度上降低了火灾风险性, RPUF-3的FPI最大,达 $15.02 \text{ m}^2 \cdot \text{s/kW}$,说明IPDI-GO的添加显著提高了材料的防火安全性能。而RPUF-0, RPUF-1, RPUF-2, RPUF-3的FGI分别为0.012, 0.010, 0.013, 0.011 $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,相比之下, RPUF-3的FGI相对较小,因此, RPUF-3的材料安全性最高,火灾风险性也非常小。而且, IPDI-GO的添加显著提高了材料的成炭率, RPUF-3的残炭率为22.4%,较RPUF-0的4.2%与RPUF-2的21.3%分别提高了433.33%以及5.16%。此外, RPUF-0, RPUF-1, RPUF-2, RPUF-3的 av-CO_Y 分别为0.032%, 0.026%, 0.026%, 0.024%, $\text{av-CO}_2 Y$ 分别为0.331%, 0.308%, 0.252%, 0.242%。很明显, av-CO_Y 和 $\text{av-CO}_2 Y$ 均呈现了降低的趋势,说明阻燃剂的添加降低了材料有毒气体的释放, IPDI-GO的添加有利于促进完善致密炭层的形成,因此, RPUF-3能够更好地阻隔炭层内外的气体、热量之间进行交换,拥有最少的有毒气体释放。

RPUF复合材料经CCT测试后的残炭照片如图7所示。从图7可以看出, RPUF-0经测试后残炭松散、有大量孔洞、稳定性较差;而添加IFR之后, RPUF-1的炭层变得致密完整,虽然表面仍有很多孔洞,但是孔洞明显变小。随着GO的添加, RPUF-2残炭表面更加致密且有光泽,说明GO能够和IFR进行协同阻燃,形成致密的炭层,但是仍有清晰可见的裂缝和孔洞;而加入IPDI-GO的RPUF-3其表面炭层与RPUF-2相比更加致密、连续,无明显孔洞。致密的炭层能有效地阻隔外界氧气和热量对RPUF基体的进一步侵蚀,将燃烧范围控制在RPUF表层,起到阻燃作用。

2.3 RPUF复合材料的热稳定性

图8是RPUF复合材料在空气中的TG分析曲线。其中RPUF-0在空气中的热降解可分为三个降



a—RPUF-0; b—RPUF-1; c—RPUF-2; d—RPUF-3

图7 CCT测试后残炭形貌图

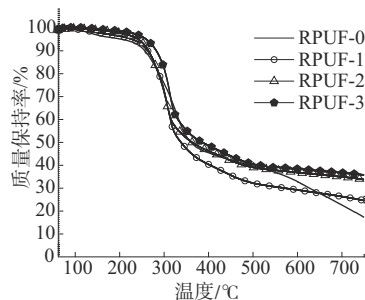


图8 RPUF复合材料的TG曲线

解阶段:第一阶段为 $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 内,主要是由于水蒸气在试样中的挥发导致的质量损失;第二阶段 $240 \sim 450^\circ\text{C}$,聚氨酯分子中氨基甲酸酯键断裂,生成二异氰酸酯、醇以及二氧化碳等小分子,在这一过程中部分二异氰酸酯可能反应生成二酞亚胺^[16]。第三阶段为 $450 \sim 750^\circ\text{C}$,主要是由于碳酸二亚胺与酒精或水蒸气反应生成的取代尿素的降解^[16],这一阶段成炭进一步趋于稳定, 750°C 时的残炭率为16.9%左右。表4为RPUF复合材料的热降解数据。由表4可见,添加阻燃剂后,材料的初始分解温度($T_{5\%}$)均有明显提升,并且随着温度的升高, RPUF-1和RPUF-2较RPUF-0发生提前降解,最终促进成炭, 750°C 时残炭率分别高达24.5%和34.1%。其中RPUF-2的残炭率较RPUF-1提高30.2%,说明GO与IFR之间对于促进基体快速交联成炭方面起到了很好的协同作用。另外,由于IPDI-GO的加入, RPUF-3的热稳定性在整个温度范围内都非常显著,残炭

率高达36.2%,主要由于IPDI-GO本身热稳定性很高,同时在RPUF中分散良好,使得这种促进成炭的协同作用更加显著。

表4 RPUF复合材料的热降解数据

样品编号	$T_{-5\%}/$ °C	$T_{-10\%}/$ °C	$T_{-50\%}/$ °C	750 °C失重 率/%
RPUF-0	229	262	356	16.9
RPUF-1	246	269	329	24.5
RPUF-2	251	269	359	34.1
RPUF-3	262	283	388	36.2

注: $T_{-5\%}$, $T_{-10\%}$, $T_{-50\%}$ 分别为质量损失率为5%, 10%, 50%的温度。

图9为RPUF-3的拟合与实验TG分析曲线。由图9可见,理论曲线是通过RPUF-1和IPDI-GO的TG分析曲线拟合获得, $RPUF-3.cal=(RPUF-1.exp)*99.4\%+IPDI-GO*0.6\%$ 。从图9可以看出,与RPUF-3.cal相比,RPUF-3.exp的热分解温度和残炭率均有明显提升,说明IPDI-GO与IFR在RPUF基体中存在很好的协同阻燃作用,提高材料的热稳定性并促进RPUF成炭。

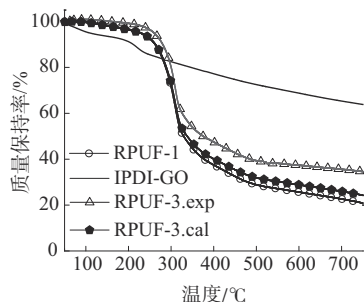
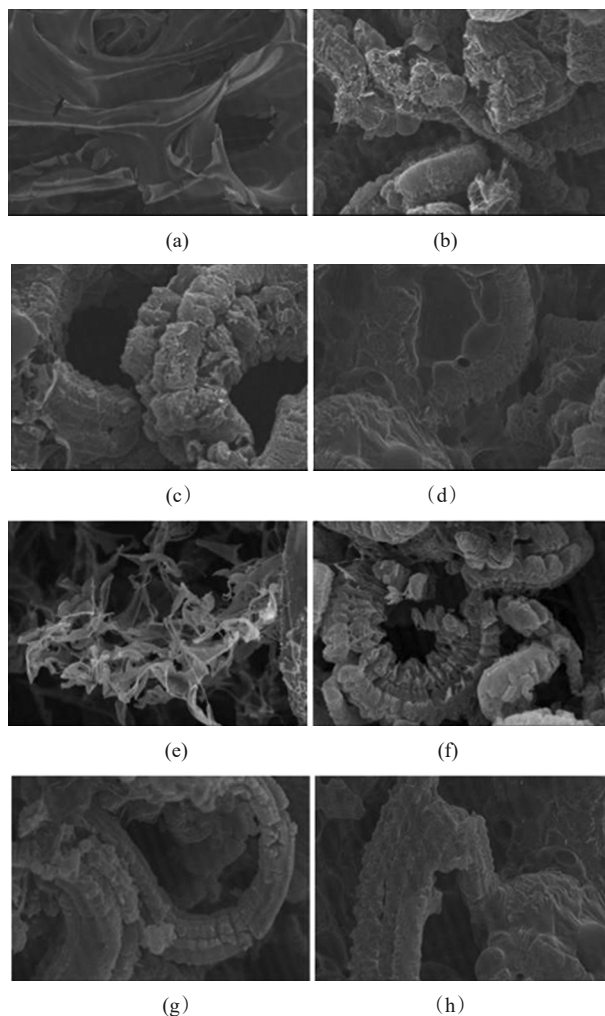


图9 RPUF-3的拟合与实验TG分析曲线

2.4 RPUF复合材料燃烧后炭层的微观形貌分析

图10为RPUF复合材料经过CCT测试后炭层内外表面的微观形貌图。由图10可见,RPUF-0的炭层内外表面有大量孔洞,并且非常蓬松。添加IFR后RPUF-1的内外残炭结构发生很大的变化,由于IFR中含有EG,因此呈现大量蠕虫状炭层,但是炭层存在大量断裂、破损、不完善。炭层质量有待提高。加入GO后,RPUF-2中炭层的断裂和破损情况明显得到改善,并且整个炭层变得致密、光滑。而当加入IPDI-GO后,RPUF-3中虽然蠕虫状炭层清晰可见,但是炭层内表面非常致密,几乎没有孔洞,炭层外表面非常坚实,几乎不存在破损情况,炭层质量明显提高,这样的炭层更能保护好基体免受外围热量和气体的侵蚀,因此RPUF-3具有最出色的阻燃效果。



内表面:a—RPUF-0;b—RPUF-1;c—RPUF-2;d—RPUF-3
外表面:e—RPUF-0;f—RPUF-1;g—RPUF-2;h—RPUF-3

图10 炭层内外表面微观形貌SEM图

2.5 RPUF复合材料的压缩强度和密度

表5列出RPUF复合材料的压缩强度和密度。从表5可知,纯RPUF的压缩强度为3.45 MPa,添加阻燃剂后,RPUF-1的压缩强度明显下降为1.12 MPa。额外添加GO后RPUF-2的压缩强度为1.19 MPa,较RPUF-1有一定提高。而添加IPDI-GO后RPUF-3的压缩强度提高到1.66 MPa,说明GO分散性的改善对RPUF复合材料的压缩强度是有提高的,而且IPDI-GO表面带有异氰酸酯官能团,可以参与聚氨酯的发泡,与基体相容性好,因此能明显提升RPUF复合材料的压缩强度。

表5 RPUF复合材料的压缩强度和密度

样品	压缩强度/MPa	密度/(g·m ⁻³)
RPUF-0	3.45±0.01	0.063
RPUF-1	1.12±0.01	0.068
RPUF-2	1.19±0.03	0.078
RPUF-3	1.66±0.02	0.083

3 结论

(1) IPDI-GO的成功制备改善了GO的分散问题,并且热稳定性明显提高。

(2)少量IPDI-GO的添加可以大幅提高材料的LOI,降低RPUF复合材料的HRR,THR以及CO和CO₂平均产率,比同样添加GO拥有更好的阻燃效果,降低RPUF材料的火灾危险性。

(3)对炭层内外表面的微观形貌进行观察,RPUF-3的炭层质量有效改善。炭层内外表面均比较致密、完整,孔洞明显减少。这样的炭层能够有效阻隔氧气与热量的传递,阻燃效果最佳。

(4)通过分析TG曲线可知,IPDI-GO的添加提高了RPUF的热稳定性,有效促进炭层的产生。通过对比RPUF-3.cal与RPUF-3.exp,证实IPDI-GO与IFR在RPUF基体中存在良好的协同作用。

(5)压缩性能测试结果表明,由于阻燃剂的添加,RPUF的压缩性能受到影响,而IPDI-GO的添加在一定程度上减小了压缩性能的损失。

参考文献

- [1] Chen L, Wang Y Z. A review on flame retardant technology in China. Part 1: Development of flame retardants[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(1): 1-26.
- [2] Zhang J Y, Liu B W, Wang Y Z, et al. Recent advances in halogen-free flame-retardant polyurethane foams[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(7): 842-855.
- [3] Higginbotham A L, Lomeda J R, Morgan A B, et al. Graphite oxide flame-retardant polymer nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(10): 2256-2261.
- [4] Yu B, Wang X, Qian X, et al. Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(60): 31782-31794.
- [5] Wang X, Kalali E N, Wan J T, et al. Carbon-family materials for flame retardant polymeric materials[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 22-46.
- [6] Sang B, Li Z W, Li X H, et al. Graphene-based flame retardants: a review[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51: 8271-8295.
- [7] Jamsaz A, Goharshadi E K. Graphene-based flame-retardant polyurethane: a critical review[J]. *Polymer Bulletin*, DOI: 10.1007/s00289-022-04585-5.
- [8] Liao S H, Liu P L, Hsiao M C, et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(12): 4573-4581.
- [9] Long J, Liang B, Wang Z. Enhanced mechanical properties of APP flame-retardant epoxy resin by phosphorus-modified graphene oxide[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2020, 49(3): 91-100.
- [10] Huang N J, Cao C F, Li Y, et al. Silane grafted graphene oxide papers for improved flame resistance and fast fire alarm response[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 168: 413-420.
- [11] Li K Y, Kuan C F, Kuan H C, et al. Preparation and properties of novel epoxy/graphene oxide nanosheets (GON) composites functionalized with flame retardant containing phosphorus and silicon[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 146(3): 354-362.
- [12] Li Z, Li W, Liao L, et al. Preparation and properties of polybutylene-terephthalate/graphene oxide in situ flame-retardant material[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(40). DOI: 10.1002/app.49214.
- [13] Hummers W S, Offeman Jr R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339.
- [14] 李晓萱, 于涛, 伍胜利. 甲苯二异氰酸酯插层改性氧化石墨烯[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(4): 81-83.
Li Xiaoxuan, Yu Tao, Wu Shengli. Intercalation and modification of graphene oxide with toluene diisocyanate[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(4): 81-83.
- [15] Zhang D D, Zu S Z, Han B H. Inorganic-organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets[J]. *Carbon*, 2009, 47: 2993-3000.
- [16] 杨成志. 从湿法磷酸出发制备木材阻燃涂料[D]. 贵州: 贵州大学, 2015.
Yang Chengzhi. The preparation of wood fire retardant coatings from wet process phosphoric acid[D]. Guizhou: Guizhou University, 2015.