

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.003

EG 与 GF 改性聚氨酯保温材料的阻燃及力学性能

王圣程¹, 姜慧¹, 张云峰^{2,3}, 禄利刚¹

(1. 徐州工程学院土木工程学院, 江苏徐州 221018; 2. 中国矿业大学安全工程学院, 江苏徐州 221116;

3. 徐州赛孚瑞科高分子材料有限公司, 江苏徐州 221008)

摘要: 为提高聚氨酯保温材料应用的安全性, 利用无机材料可膨胀石墨 (EG) 与玻璃纤维 (GF) 对聚氨酯保温材料进行改性。通过测试常规与改性聚氨酯保温材料的热重、极限氧指数 (LOI)、压缩强度与剪切强度, 对比分析 EG 与 GF 对聚氨酯保温材料阻燃及力学性能的影响。结果表明, 聚氨酯保温材料的热稳定性随着 EG 质量的增加而逐渐增强, LOI 随着 EG 质量的增加呈指数上升, 但压缩强度和剪切强度出现不同程度的下降; EG 和 GF 同时使用时, 能协同增加聚氨酯保温材料的阻燃性能, 但 GF 的影响有限; 随着 GF 添加量的增加, 聚氨酯保温材料的力学性能先上升后下降, EG 质量分数为 8.1% 时, GF 最佳质量分数为 10.2%。

关键词: 聚氨酯保温材料; 可膨胀石墨; 玻璃纤维; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0011-05

Flame-Retardant and Mechanical Properties of Polyurethane Insulation Materials Modified by EG and GF

Wang Shengcheng¹, Jiang Hui¹, Zhang Yunfeng^{2,3}, Lu Ligang¹

(1. School of Civil Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, China; 2. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. Xuzhou Safe-zike Polymer Materials Co. Ltd., Xuzhou 221008, China)

Abstract : In order to improve the application safety of polyurethane insulation materials, inorganic materials expanded graphite (EG) and glass fiber (GF) were used to modify polyurethane insulation materials. The effects of EG and GF on the flame-retardant and mechanical properties of conventional and modified polyurethane insulation materials were compared and analyzed by testing their thermogravimetric, oxygen index, compressive strength and shear strength. The results show that the thermal stability of polyurethane insulation materials increases with the increase of EG content, the oxygen index increases exponentially with the increase of EG content, but the compressive strength and shear strength decrease in varying degree. When EG and GF are used at the same time, the flame-retardant properties of polyurethane insulation materials can be increased synergistically, but GF has an effect on it. With the increase of GF content, the mechanical properties of polyurethane insulation materials increase first and then decrease, which can predict the optimal GF content. When the fraction mass of EG is 8.1%, the optimum GF content is 10.2%.

Keywords : polyurethane insulation materials ; expansible graphite ; glass fiber ; flame-retardant property ; mechanical property

聚氨酯保温材料是公认性能最好的保温材料, 以其优良的保温、耐老化、耐冲击等性能, 已广泛应用于建筑等保温工程中^[1-2]。然而, 常规聚氨酯保温材料遇火易燃, 且伴有大量的烟气, 严重威胁人们的安全^[3]。央视大楼、上海教师公寓等发生火灾, 说明聚氨酯保温材料的阻燃性欠佳, 阻碍了其推广和应用。

为提高聚氨酯保温材料应用的安全性, 国内外开展了大量关于提高聚氨酯保温材料阻燃性能的相关研究。而添加阻燃剂是改善聚氨酯保温材料阻燃性最常用的方法^[4]。常用的阻燃剂主要是含磷、氯、溴等元素的有机化合物, 这些传统阻燃剂不能满足高阻燃、低产烟等环保型阻燃剂要求^[5], 从而为无机阻燃剂的发展提供了契机。近年来, 氢氧化镁、氢氧

基金项目: 全国建筑材料行业科技创新计划项目 (M2018J08), 徐州工程学院科研项目 (XKY2017119)

通讯作者: 王圣程, 博士, 讲师, 研究方向为建筑保温材料与混凝土耐久性 E-mail : wsc0604@163.com

收稿日期: 2018-08-24

引用格式: 王圣程, 姜慧, 张云峰, 等. EG 与 GF 改性聚氨酯保温材料的阻燃及力学性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11) : 11-15.

Wang Shengcheng, Jiang Hui, Zhang Yunfeng, et al. Flame-retardant and mechanical properties of polyurethane insulation materials modified by EG and GF[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11) : 11-15.

化铝、膨润土和可膨胀石墨 (EG) 等无机阻燃剂已被广泛应用于聚氨酯改性。王圣程等^[2]在聚氨酯保温材料中添加磷系阻燃剂及 EG 改善其阻燃性能; Cheng Jiaji 等^[4,6]在聚氨酯材料中添加 EG 以提高其阻燃性; X. M. Hu 等^[7]测试了添加 EG 的硬质聚氨酯泡沫和同时添加 EG, 聚磷酸铵 (APP) 的硬质聚氨酯泡沫的燃烧行为; 罗凤姿^[8]研究了 EG 对聚氨酯建筑保温材料的燃烧与热降解性能的影响; 温中印等^[9]分析了甲基膦酸二甲酯、磷酸三 (1-氯-2-丙基) 酯与 EG 复配对聚氨酯阻燃性能的影响; 窦艳丽等^[10]探讨了 EG 对半硬泡聚氨酯材料阻燃、热稳定性及力学性能的影响。由于 EG 在提高聚氨酯材料阻燃性能基础上, 大幅度降低了材料的力学性能, 因此提高 EG 改性聚氨酯材料的力学性能成为了研究重点。玻璃纤维 (GF) 已经普遍应用于增强聚合物力学性能^[11]。许俊强等^[12]采用一步法使用 GF 对聚氨酯进行改性, 其拉伸弹性模量和拉伸强度均得到提高; 卢军凯等^[13]分析了连续 GF 对聚氨酯复合材料的力学性能增强的影响。

基于现有研究成果, 笔者拟采用无机材料 EG 和 GF 协同对聚氨酯保温材料进行改性, 研究 EG 和 GF 对聚氨酯保温材料极限氧指数 (LOI)、热重 (TG) 和力学性能的影响, 从而同时提高聚氨酯保温材料的阻燃性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

多异氰酸酯: Wannate PM-400, 异氰酸酯基含量为 31.0%, 烟台万华聚氨酯股份有限公司;

聚醚多元醇: TMN-350, 聚醚的羟值为 350 mgKOH/g, 天津石化公司第三石油化工厂;

催化剂: Polycat 12, 硬泡的平衡催化剂, 美国气体化工品有限公司;

发泡剂: 沸点为 40℃, HFC-365 mfc, 全球变暖潜能值 = 0.21, 美国 Honeywell 公司;

泡沫稳定剂: AK-8806AK-8807, 硅油匀泡剂, 南京德美世创化工有限公司;

EG: 可膨胀 200 倍, 山东青岛海达石墨有限公司;

GF: 长度 4~6 mm, 直径 10 μm, 南通海玻玻璃纤维有限公司。

1.2 仪器及设备

TG 分析仪: ZCT-A 型, 北京精仪高科仪器有限公司;

LOI 测定仪: HC-2 型, 南京市江宁县分析仪器厂;

电子万能试验机: TAW-2000 型, 长春市朝阳试验仪器有限公司;

压剪切性能测试仪: CHT4000 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

按照表 1 的聚氨酯保温材料的配方, 采用一步法发泡工艺制备无机改性聚氨酯保温材料。在常温下将聚醚多元醇、泡沫稳定剂、去离子水、催化剂、发泡剂和阻燃剂 EG 等混合并搅拌均匀, 形成组分 A; 然后, 将组分 A 与多异氰酸酯按 1:1 体积比进行混合并充分搅拌 1 min, 固化后得到 EP 与 GF 协同改性聚氨酯保温材料。其中, P₀ 为无阻燃剂添加的聚氨酯保温材料, 作为对比参照物; EP₁~EP₄ 为 EG 改性阻燃聚氨酯保温材料; EGP₁~EGP₄ 为 EG 与 GF 协同改性聚氨酯保温材料。

表 1 聚氨酯保温材料配方

试验 编号	多异 氰酸酯	聚醚 多元醇	催化剂	发泡剂	泡沫 稳定剂	去离 子水	EG	GF
P ₀	100	90	0.5	3.5	5	1	0	0
EP ₁	100	90	0.5	3.5	5	1	5	0
EP ₂	100	90	0.5	3.5	5	1	10	0
EP ₃	100	90	0.5	3.5	5	1	15	0
EP ₄	100	90	0.5	3.5	5	1	20	0
EGP ₁	100	90	0.5	3.5	5	1	10	5
EGP ₂	100	90	0.5	3.5	5	1	10	10
EGP ₃	100	90	0.5	3.5	5	1	10	15
EGP ₄	100	90	0.5	3.5	5	1	10	20

1.4 测试方法

TG 测试: 空气气氛, 气体流速为 100 mL/min, 从 20℃ 升温到 800℃, 升温速率为 10℃/min。

LOI 测试: 用 LOI 分析仪测量试样燃烧所需要氧气的最低浓度。

压缩强度根据 GB 8813-2008 测试, 测试相对形变为 10% 的压缩强度, 压缩速率为 2 mm/min, 样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 50 mm, 每组 5 个试样。

剪切性能测试采用角膜压剪实验法, 实验采用角膜倾角为 60°, 压缩速率为 1 mm/min, 试样尺寸为 50 mm × 30 mm × 30 mm, 每组 5 个试样。

2 结果与讨论

2.1 EG 对阻燃及力学性能的影响

TG 分析具有定量性强的优点, 能准确得出聚氨酯保温材料质量随温度变化的关系。图 1 为 EG 改性聚氨酯保温材料的 TG 曲线。图中显示, 普通聚

聚氨酯保温材料 P_0 随温度的质量损失分为 2 个阶段: 第 1 个阶段的质量保持率由 94% 下降到 50.3%, 对应的温度为 220 ~ 320℃; 第 2 个阶段的质量保持率由 48.3% 下降到 11.2%, 对应的温度为 420 ~ 530℃; 2 个阶段存在一个质量缓减的过渡平台期。EG 改性聚氨酯保温材料 ($EP_1 \sim EP_4$) 的 TG 曲线也分为 2 个阶段, 2 个阶段的质量保持率比普通聚氨酯保温材料 P_0 均递减平缓, 且 2 个质量保持阶段也存在过渡平台期。从图 1 可以看出, EG 改性聚氨酯保温材料在初始阶段质量下降明显, 其质量损失为 5% 对应的温度低于普通聚氨酯保温材料; 但随着温度的不断升高, EG 改性聚氨酯保温材料的质量损失程度不断减弱, 质量保持率为 50% 对应的温度均大于 600℃; 普通聚氨酯保温材料 P_0 在 390℃ 左右时, 质量保持率达到 50%。当温度为 800℃ 时, 普通聚氨酯保温材料 P_0 的质量保持率为 8.4%, 而 EG 改性聚氨酯保温材料 ($EP_1 \sim EP_4$) 的质量保持率均大于 31%, 且随着 EG 质量的增加而增加, 热稳定性增强。

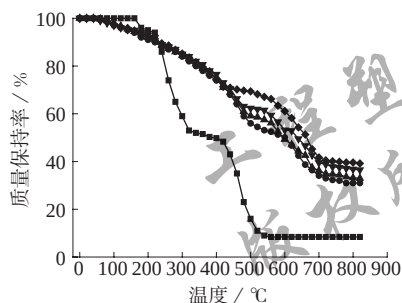


图1 EG改性聚氨酯保温材料的TG曲线

LOI 能很好地展示聚氨酯保温材料的阻燃性。图 2 为不同 EG 改性聚氨酯保温材料的 LOI。由图 2 可见, 普通聚氨酯保温材料 P_0 的 LOI 为 16.7%, 根据《建筑材料及制品燃烧性能分级》标准可知, 其为易燃材料。而随着 EG 含量的不断增加, 聚氨酯保温材料的 LOI 呈指数上升, 拟合函数如式 (1) 所示。这是由于 EG 在燃烧时, 其体积会变成原有粒子的数倍并且覆盖在未燃烧材料的表面, 将材料与空气隔离; EG 的导热性能良好, 可以将燃烧产热及时释放出去, 降低燃烧体的温度^[2]。EG 燃烧时产生的二氧化碳也起到了一定的隔绝氧气的作用^[9]。根据拟合函数, 当 EG 改性聚氨酯保温材料的 LOI 为 30% 时, EG 的质量为 17.6 g, 其质量分数为 14.9%; 也就是说, 当聚氨酯保温材料的 EG 质量分数大于 14.9% 时, 为难燃材料。

$$LOI = 16.57e^{0.032m_e} (R^2 = 0.997) \quad (1)$$

式中: m_e ——EG 的质量。

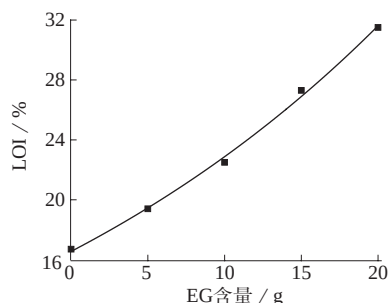


图2 不同EG含量改性聚氨酯保温材料的LOI

图 3 为 EG 改性聚氨酯保温材料的应力-应变曲线。从图 3 可以看出, 聚氨酯保温材料的相对变形 10% 内的压缩强度随变形尺寸的增加, 压缩强度先缓慢上升, 曲线略有下凹, 聚氨酯保温材料内的孔隙逐渐被压缩闭合而产生非线性变形, 属于材料的弹性阶段; 然后压缩强度随变形尺寸呈线性增加, 属于线弹性阶段。EG 改性阻燃聚氨酯保温材料的压缩强度较普通聚氨酯保温材料 P_0 有较大幅度的下降, EP_1 , EP_2 , EP_3 和 EP_4 的压缩强度降低率分别为 15.9%, 29.7%, 48.3% 和 60.9%。这反映出 EG 在提高聚氨酯保温材料阻燃性能的同时, 很大程度减小了压缩性能。

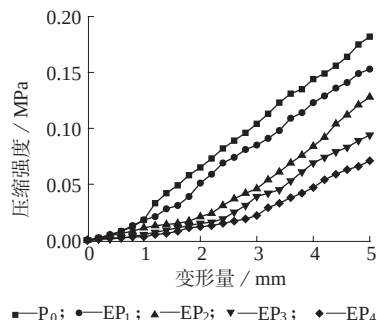


图3 不同EG改性聚氨酯保温材料的应力-应变曲线

图 4 为不同 EG 改性聚氨酯保温材料的剪切性能。从图 4 可以看出, 聚氨酯保温材料的剪切强度在变形尺寸小于 1.6 mm 时缓慢增加, 然后快速上升, 达到峰值后又有所下降。普通聚氨酯保温材料 P_0 在变形尺寸为 4.4 mm 时, 剪切强度峰值为 0.156 MPa, 而 EG 改性聚氨酯保温材料 ($EP_1 \sim EP_4$) 的剪切强度在较大的变形尺寸才能达到剪切强度峰值, 且均小于常规聚氨酯保温材料的剪切强度峰值; 例如, 样品 EP_2 在变形强度为 5.0 mm 时, 剪切强度峰值为 0.141 MPa, 降低率为 9.6%。综合压缩强度和剪切强度分析, EG 降低了聚氨酯保温材料的力学性能。这是由于 EG 由许多石墨片组成的片层结构, 石墨片层之间有一定的空隙, 且石墨粒子尺度较

大,贯穿泡孔,破坏了泡孔的完整性,而且石墨与聚氨酯基体间相容性较差^[4],使聚氨酯保温材料的力学性能下降,不利于在建筑外保温墙安全使用。

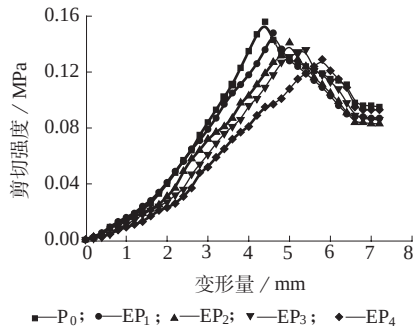


图4 不同EG改性聚氨酯保温材料的剪切性能

2.2 EG与GF协同对聚氨酯保温材料阻燃及力学性能的影响

图5为固定EG的加入量为10 g,加入不同GF改性聚氨酯保温材料的TG曲线。由图5可见,较EG改性聚氨酯保温材料EP₂,EG和GF协同改性聚氨酯保温材料(EGP₁~EGP₄)的TG曲线变化很小,质量保持率略有提高。温度为800℃时,质量保持率提高了1.8%~7.3%,且质量保持率随着GF添加量的增加而增加。

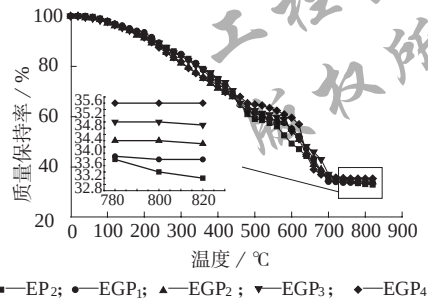


图5 EG,EG与GF协同改性聚氨酯保温材料的TG曲线

图6为不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的LOI(EG加入量为10 g)。

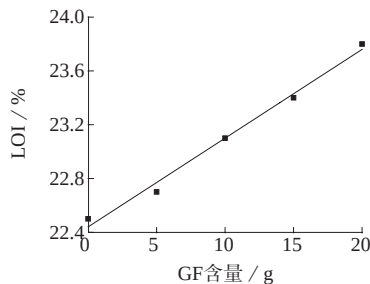


图6 不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的LOI

从图6可以看出,随着GF添加量的增加,聚氨酯保温材料的LOI呈线性增加,拟合函数如式(2)所示。增长率为0.8%~7.2%。说明,EG与GF在提高聚氨酯保温材料阻燃性方面产生了协同作用。

这是由于GF本身具有不燃性、耐热性佳,在一定程度上减缓了聚氨酯保温材料的燃烧速度,从而表现出优异的阻燃性能。

$$LOI = 0.066m_g + 22.44 \quad (R^2 = 0.99) \quad (2)$$

式中: m_g —GF的质量。

图7为不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的压缩强度(EG加入量为10 g)。从图7可以看出,较EG改性聚氨酯保温材料,EG与GF协同聚氨酯保温材料的压缩强度随GF的增加先上升后下降,拟合函数如式(3)所示。

$$P_y = 0.1326 + 0.01614m_g - 0.00066m_g^2 \quad (R^2 = 0.928) \quad (3)$$

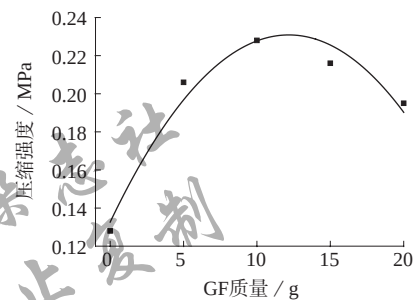


图7 不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的压缩强度

图8为不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的剪切强度(EG加入量为10 g)。

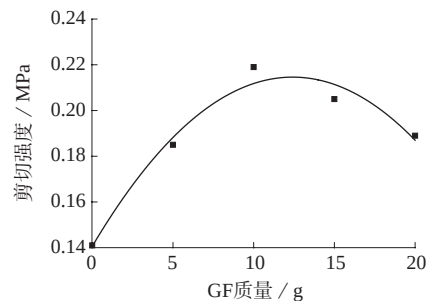


图8 不同含量GF加入EG改性聚氨酯保温材料的剪切强度

由图8可见,聚氨酯保温材料的剪切强度随着GF含量的提高先上升后下降,拟合函数如式(4)所示。这是由于聚氨酯保温材料能够较好地粘结和包裹GF,有利于提高粘结的效果,同时GF对基体的浸润性较好,在基体中的分布较均匀,有利于力学性能的增加,从而使聚氨酯保温材料的整体承载能力变强,并且随着添加量的增加而增加^[4]。当GF的添加量超过一定数值时,GF与聚氨酯保温材料基体之间的相容性并不好,GF的分布表现出不均匀,GF团聚在一起的现象比较严重,对力的传递不利,从而导致在GF周围的材料要承受更大的载荷,而且GF过多的加入还会使材料的粘结性能变差,从

而使聚氨酯保温材料的力学性能降低。通过式(3)和式(4)可以得出,在EG添加10 g的情况下GF的最佳添加量为12.5 g,即EG质量分数为8.1%时,GF最佳质量分数为10.2%。

$$P_j = 0.1406 + 0.01192m_g - 0.000048m_g^2 \quad (4)$$
$$(R^2 = 0.938)$$

3 结论

(1) 添加EG可提高聚氨酯保温材料的阻燃性能, TG分析可见,质量保持率均大于31%, LOI呈指数上升;添加EG降低了聚氨酯保温材料的力学性能,压缩强度和剪切强度出现不同程度的降低。

(2) EG和GF对聚氨酯保温材料的阻燃性能产生协同作用,但GF对阻燃性能的影响有限。GF添加使聚氨酯保温材料的压缩强度和剪切强度呈先上升后下降的现象。EG添加量为10 g的情况下,得出最佳GF添加量为12.5 g,即EG质量分数为8.1%时,GF最佳质量分数为10.2%。

参考文献

- [1] 朱长春,吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. 聚氨酯工业,2015,30(3):1-25.
Zhu Changchun, Lyu Guohui. Polyurethane industry status in China and proposal of 13th five-year plan[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(3):1-25.
- [2] 王圣程,张云峰,禄利刚,等. 协同改性聚氨酯保温材料的阻燃性能[J]. 中国安全科学学报,2017,27(12):14-19.
Wang Shengcheng, Zhang Yunfeng, Lu Ligang, et al. Flame-retardant properties of polyurethane insulation materials modified collaboratively[J]. China Safety Science Journal, 2017, 27(12):14-19.
- [3] 张苗,刘幸娜,陈阵,等. 辐射强度对建筑典型外保温材料燃烧性能影响的试验研究[J]. 中国安全科学学报,2013,23(12):42-47.
Zhang Miao, Liu Xingna, Chen Zhen, et al. Experimental study on effects of radiation intensity on combustion properties of typical external insulation materials[J]. China Safety Science Journal, 2013, 23(12):42-47.
- [4] Cheng Jiaji, Shi Bobo, Zhou Fubao, et al. Effects of inorganic fillers on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10):376-418.
- [5] 王士军,辛菲,钱立军. 阻燃聚氨酯泡沫的研究进展[J]. 塑料工业,2015,43(8):1-5.
Wang Shijun, Xin Fei, Qian Lijun. Research progress on flame-retardant polyurethane foams[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(8):1-5.
- [6] Cheng Jiaji, Zhou Fubao. Influence of expandable graphite on flame retardancy and mechanical properties of organic-inorganic hybrid material based on sodium silicate and polyisocyanate[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 126(3):1-10.
- [7] Hu Xiangming, Wang Deming. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 11:238-246.
- [8] 罗凤姿. 可膨胀石墨阻燃聚氨酯建筑保温材料的燃烧与热降解性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(10):81-86.
Luo Fengzi. Combustion and thermal degradation properties of polyurethane building insulation material based on expandable graphite[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(10):81-86.
- [9] 温中印,曹建鹏,卞雷雷,等. DMMP、TCPP与EG对硬质聚氨酯泡沫阻燃协同效应及机理探讨[J]. 塑料工业,2016,44(4):111-115.
Wen Zhongyin, Cao Jianpeng, Bian Leilei, et al. Synergetic promotion of DMMP, TCPP and EG on flame retardant efficiency of rigid polyurethane foam and the mechanism[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(4):111-115.
- [10] 龚艳丽,张天琪,姚卫国,等. 可膨胀石墨阻燃半硬泡聚氨酯材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程,2017,33(1):50-56.
Dou Yanli, Zhang Tianqi, Yao Weiguo, et al. Preparation and properties of fluorinated silicone modified epoxy resin composite[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2017, 33(1):50-56.
- [11] 鲍铮,刘钧,张鉴炜,等. 硬质聚氨酯泡沫压缩性能增强研究进展[J]. 工程塑料应用,2016,44(8):124-128.
Bao Zheng, Liu Jun, Zhang Jianwei, et al. Research progress on reinforcement for compressive property of rigid polyurethane foams[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):124-128.
- [12] 许俊强,全军,高伟斌,等. 短切玻璃纤维增强硬质聚氨酯的弹性模量[J]. 材料导报,2009,23(12):112-115.
Xu Junqiang, Quan Xuejun, Gao Weibin, et al. Effect of short glass fiber on the elasticity coefficient properties of rigid polyurethane materials[J]. Materials Review, 2009, 23(12):112-115.
- [13] 卢军凯,王之冰. 连续玻璃纤维增强聚氨酯复合材料的力学性能[J]. 工程塑料应用,2017,45(3):31-35.
Lu Junkai, Wang Zhibing. Mechanical properties of continuous glass fiber reinforced polyurethane composites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):31-35.