

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.006

可膨胀石墨 / 聚磷酸铵协效阻燃 PUI 泡沫塑料研究*

白静兰, 张琪, 孙立婧, 桑晓明

(河北联合大学材料科学与工程学院, 河北省无机非金属材料重点实验室, 河北唐山 063009)

摘要:通过添加可膨胀石墨(EG)和聚磷酸铵(APP)单组分阻燃剂及其复配阻燃剂,制备了聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫塑料阻燃体系,并对其阻燃性能、热性能、表面碳层形貌及力学性能等进行了研究。结果表明,在相同阻燃剂添加量下,复配阻燃体系的极限氧指数(LOI)值高于单一阻燃剂阻燃体系,PUI/EG/APP体系的LOI值由18.6%提高至30.9%。热失重分析表明EG和APP间的相互作用导致了PUI/EG/APP体系在高温阶段的热降解速率下降,残炭率显著上升。扫描电镜分析表明PUI/EG/APP体系在燃烧后能生成更加连续和致密的炭层。在相同阻燃剂添加量的情况下,EG/APP复配使用能够减少EG对PUI压缩性能的伤害。

关键词:聚氨酯-酰亚胺;可膨胀石墨;聚磷酸铵;协效阻燃

中图分类号: TQ328.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0030-05

Study on Expandable Graphite / Ammonium Polyphosphate Synergistic Flame Retardant Polyurethane-Imide

Bai Jinglan, Zhang Qi, Sun Lijing, Sang Xiaoming

(Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract : Flame retardant systems of polyurethane-imide(PUI) were prepared by filling single or composite components of expandable graphite(EG) and ammonium polyphosphate(APP), the flame retardant properties, thermal degradation, morphology of surface layers after burning and mechanical performance were investigated. The results show that the LOI value of compound flame retardant system is higher than that of single flame retardant PUI in the same amount of flame retardant, the LOI value of PUI / EG / APP increases from 18.6% to 30.9%. Thermal gravimetric analysis indicates that the thermal degradation rate reduces at high temperature and the amount of residue significantly increases due to the interaction between EG and APP. SEM analysis shows that PUI / EG / APP system generates more continuous and dense carbon layer after burning. Under the same addition amount of flame retardant, the combination of EG and APP reduces damage on the compressive property of PUI compared to use EG or APP individually.

Keywords : polyurethane-imide ; expandable graphite ; ammonium polyphosphate ; synergistic flame retarding

聚氨酯-酰亚胺(PUI)泡沫塑料是近年发展起来的一种新型泡沫塑料,既保持了聚氨酯(PUR)分子链中的软、硬段结构,又引入了酰亚胺环的氮杂环结构,综合了PUR泡沫塑料和聚酰亚胺(PI)泡沫塑料的优异性能^[1-3]。PUI泡沫塑料克服了PUR耐温性差和PI加工性差等缺点,有较好的力学性能、热稳定性、高温力学强度、耐化学药品腐蚀性、耐辐射性能、耐摩擦性等^[4-5],因此在建筑隔热材料、保温材料、生活用品和交通运输工具领域具有广泛的应用,但因易燃性的特点,极大地限制了其应用,所以提高PUI的阻燃性能,扩大其应用领域是目前的一个研究热点。

通常,聚合物材料的阻燃方法主要是添加阻燃

剂,其中膨胀型阻燃剂在聚合物材料中有良好的阻燃效果^[6-7]。可膨胀石墨(EG)是一种石墨插层化合物,在石墨的片层间插入了氧化剂,当填充EG的聚合物遇到热源时,体积迅速膨胀,在聚合物表面形成物理包覆层,由此使聚合物基体具备良好的阻燃性能。聚磷酸铵(APP)具有含磷量大、含氮量高、热稳定性好、分散性好、毒性低等优点,能够促使聚合物初期分解时的脱水和碳化,提高聚合物的成炭率。

以EG为主的物理膨胀型阻燃剂^[8-9]和以APP为主的化学膨胀型阻燃剂^[10-11]在阻燃聚合物材料

* 河北省自然科学基金项目(E2014209280)

联系人: 桑晓明, 博士, 主要从事复合材料研究

收稿日期: 2014-12-15

上都有较好的阻燃效果,并且两者在阻燃不同聚合物材料时具有良好的协同作用。研究发现,EG 与 APP 复配能够对低密度聚乙烯^[12]和聚乳酸^[13]材料都起到良好的阻燃作用,当添加 15% 的阻燃剂,极限氧指数 (LOI) 都有很大提高,垂直燃烧通过 V-O 级。北京理工大学课题组^[14-15]和 Meng Xianyan 等^[16]对 EG 和 APP 协同阻燃 PUR 泡沫塑料进行了相关研究,发现 APP 与 EG 的比值在 1:1 附近时协同效果最好,LOI 达到 30.5%,并且对其热降解及燃烧产物进行了研究。笔者制备了 EG 和 APP 复配阻燃 PUI 泡沫塑料,并研究了 EG 和 APP 对 PUI 的协同效应。

1 实验部分

1.1 主要原材料

多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI): PM-200, 山东烟台万华聚氨酯股份有限公司;

聚醚 4110: 羟值 (430+30), 南京拓瀚商贸实业有限公司;

3,3,4,4-二苯甲酮四酸二酐: 纯度 > 99.5%, 北京马尔蒂科技有限公司;

正戊烷: 分析纯, 天津市化学试剂批发公司;

三乙醇胺: 分析纯, 天津北方天医化学试剂厂;

辛酸亚锡: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

二甲基硅油: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

N, N-二甲基甲酰胺: 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂;

丙三醇: 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司;

EG: ADT802, 膨胀倍率为 230 cm³/g, 粒度 80 目, 石家庄科鹏阻燃材料厂;

APP: 聚合度大于 1000, 北京市津同乐泰化工产品有限公司。

1.2 仪器及设备

LOI 测试仪: JF-3 型, 南京江宁仪器厂;

综合热分析仪: STA449 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

电子万能拉伸试验机: AGS-X 型, 岛津公司北京分公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4800 型, 日立仪器公司。

1.3 试样制备

将 3,3,4,4-二苯甲酮四酸二酐加入到 N, N-

二甲基甲酰胺中, 加热溶解后与 PAPI 反应生成 PI 预聚体; 在聚醚多元醇中加入发泡剂、稳定剂、交联剂、催化剂, 搅拌均匀得到白料; 将 EG 加入到白料中搅拌均匀后与 PI 预聚体混合, 快速搅拌倒入模具, 80℃ 下熟化 24 h, 得到 PUI/EG 泡沫塑料; 将 EG 和 APP 加入到白料中搅拌均匀后与 PI 预聚体混合, 快速搅拌倒入模具, 80℃ 下熟化 24 h, 得到 PUI/EG/APP 泡沫塑料。

1.4 性能测试

LOI 按 GB/T 2406-2008 测定, 试样尺寸 125 mm × 10 mm × 10 mm;

热重 (TG) 分析: 氮气气流, 升温速率 10℃/min, 气流速度 50 mL/min, 温度范围 50~800℃;

压缩性能按 GB/T 8813-2008 测试, 试样尺寸 50 mm × 50 mm × 50 mm, 压缩速率 5 mm/min;

SEM 分析: 观察试样燃烧前的泡孔结构和燃烧后的表面炭层结构。

2 结果与讨论

2.1 EG/APP 阻燃 PUI 的最佳配比

表 1 为不同配比的 EG 与 APP 阻燃 PUI 的 LOI 值和压缩性能测试结果, 阻燃剂的总添加量均为 10% (质量分数, 下同)。从表 1 可以看出, 在 EG: APP=3:1, 2:1 和 1:1 时, 阻燃体系的 LOI 值相差不多, 但压缩性能却有一定差距, 压缩性能随着 EG 用量的增加而降低, 当 EG: APP=1:1 时, 压缩强度为 0.234 MPa, 压缩模量为 4.377 MPa, 复配阻燃体系具有相对最佳的压缩性能。综合考虑氧指数和压缩性能, 确定 EG 与 APP 复配阻燃 PUI 的最佳配比为 1:1。

表 1 EG 与 APP 复配阻燃的配比

EG 与 APP 配比	LOI/%	压缩强度/MPa	压缩弹性模量/MPa
3:1	26.3	0.184	3.300
2:1	26.4	0.222	4.192
1:1	26.3	0.234	4.377
1:0	23.6	0.175	5.770
0:1	22.8		
1:2	24.5		
1:3	25.0		

2.2 LOI

图 1 示出不同添加量的 EG 与 APP 单独阻燃 PUI 和 EG/APP 复配阻燃 (EG: APP=1:1) PUI 的 LOI 值。由图 1 可以看出, LOI 值随着阻燃剂用量的增加而增大; 在相同阻燃剂用量下, 与 EG 和 APP 单独阻燃 PUI 相比, EG/APP 协同阻燃 PUI 体系有更高的 LOI; 当复配阻燃剂用量为 15% 时体系

的 LOI 值与单独使用 EG 或 APP 用量为 20% 时的 LOI 值相当;当阻燃剂 EG/APP 的添加量为 20% 时,LOI 达到 30.9%。由此可见,EG 和 APP 在阻燃 PUI 上存在显著的协同作用,对提高 LOI 值有明显效果。

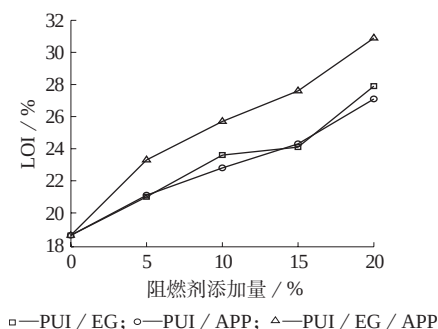


图1 阻燃剂添加量对 LOI 的影响

为了进一步验证 EG 和 APP 的协同效应,定义不同添加量下不同阻燃体系的 ΔLOI 值为实验值 LOI(LOI_a) 和理论值 LOI(LOI_b) 的差值^[14],其中 ΔLOI 的计算方法为:

$$\text{LOI}_b = \sum W_i \times \text{LOI}_i \quad (1)$$

$$\Delta\text{LOI} = \text{LOI}_a - \text{LOI}_b \quad (2)$$

其中, W_i 为阻燃剂 i 在聚合物材料中的百分比, LOI_i 为不同添加量下 PUI/ i 的原始 LOI 值。当 $\Delta\text{LOI} > 0$ 时,说明 EG 和 APP 存在协同作用;若 $\Delta\text{LOI} < 0$,则存在反协同效应。

图 2 为不同阻燃剂用量下的 ΔLOI 值。由图 2 可以看出, ΔLOI 值都大于 0,并且 ΔLOI 值随着添加量的增加而增大,进一步说明了 EG 和 APP 在阻燃 PUI 上存在协同作用,且这种协同作用随着阻燃剂用量的增加而增大。

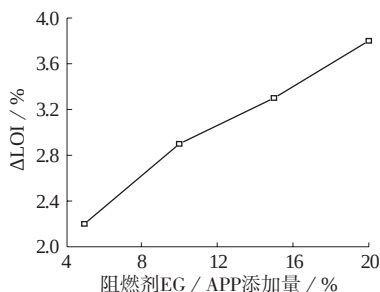


图2 阻燃剂添加量对 ΔLOI 的影响

2.3 压缩性能

图 3 示出阻燃剂添加量对 PUI 压缩性能的影响,复配阻燃体系中 EG:APP=1:1。泡沫塑料的压缩性能很大程度上依赖于密度^[17],实验所得试样密度为 $(40 \pm 2) \text{ kg/m}^3$ 。从图 3 可以看出,在 PUI

/EG, PUI/APP 和 PUI/EG/APP 阻燃体系中,压缩强度均随着阻燃剂用量的增加而减小,阻燃剂添加量为 20% 时的压缩强度分别为 0.14, 0.16, 0.17 MPa。压缩强度降低是因为 EG 和 APP 与聚合物基体的相容性较差,EG 和 APP 在基体中分散不均匀并发生团聚,这些团聚体会在基体内形成缺陷,当受到应力时,缺陷部位会先被破坏而形成裂纹,使材料的压缩强度下降。不同的阻燃体系相比较,在相同阻燃剂含量下,EG/APP 复配阻燃 PUI 比单独添加 EG 和 APP 的 PUI 压缩强度高,说明 EG/APP 复配阻燃能够降低 EG 对 PUI 压缩性能的损害。这主要是因为 APP 替代部分 EG 后能够减少 EG 对泡孔结构的破坏,且 APP 粒子能够隔离 EG 与泡孔,这与泡孔结构的分析是一致的。

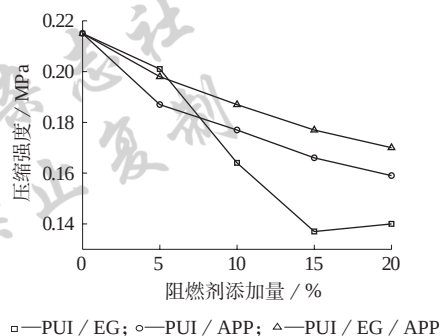
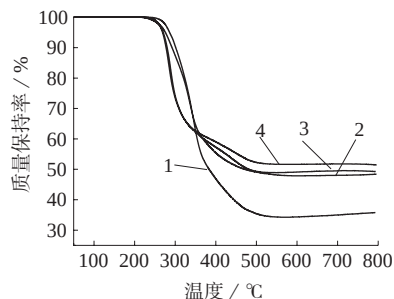


图3 阻燃剂添加量对压缩强度的影响

2.4 热降解行为

图 4 给出了氮气气氛下 PUI, PUI/EG, PUI/APP, PUI/EG/APP 体系 (阻燃体系中阻燃剂含量都为 20%,复配阻燃体系中 EG:APP=1:1,下同) 的 TG 曲线。从图 4 可以看出,单组分和复配阻燃剂的加入都会导致聚合物的初始热分解温度 (热失重速率为 5% 时的温度) 降低,这是由于 EG 和 APP 的初始热分解温度均低于 PUI,阻燃体系的起始热失重主要是阻燃剂的热失重引起的,从而导致初始热分解温度降低。800℃时的残炭率由高到低

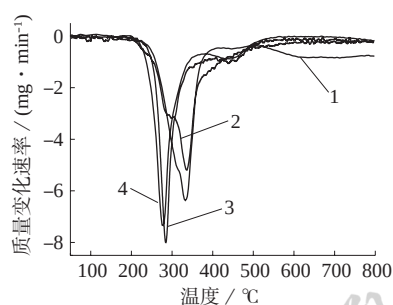


1—PUI; 2—PUI/EG; 3—PUI/APP; 4—PUI/EG/APP

图4 不同阻燃体系的 TG 曲线

的顺序为 $\text{PUI/EG/APP} > \text{PUI/APP} > \text{PUI/EG} > \text{PUI}$, 说明 APP 和 PUI 之间的化学成炭作用比 EG 和 PUI 之间的物理阻隔成炭作用更强, 同时也说明了 EG/APP 在催化阻燃体系成炭方面存在良好的协同作用^[13]。

图 5 为不同阻燃体系的微分热失重 (DTG) 曲线。从图 5 可以看出, 在低温阶段 $50 \sim 350^\circ\text{C}$, PUI/APP 和 PUI/EG/APP 的热降解速率明显高于纯 PUI, 这主要是由于 APP 在低温阶段本身的热降解和 APP 热降解生成的多磷酸促进聚合物的热降解, 从而导致阻燃体系的热降解速率降低和最大热降解速率对应温度下降。



1—PUI; 2—PUI/EG; 3—PUI/APP; 4—PUI/EG/APP

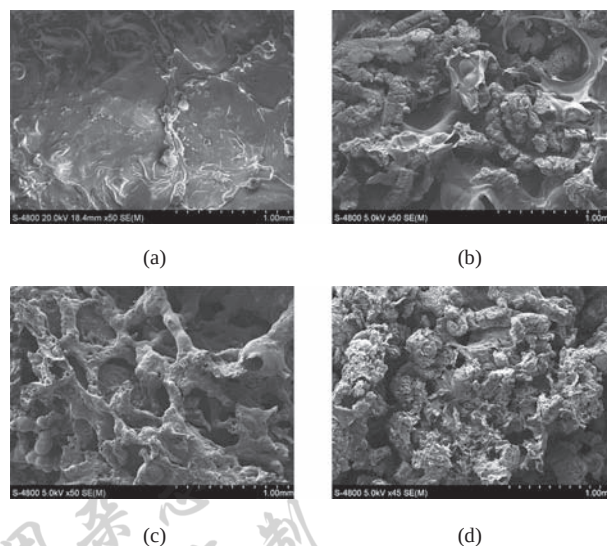
图 5 不同阻燃体系的 DTG 曲线

在高温阶段 $350 \sim 500^\circ\text{C}$ 时, 相对于纯 PUI, 不同阻燃体系的热降解速率均低于纯 PUI, 且热降解速率由慢到快的顺序为 $\text{PUI/EG/APP} < \text{PUI/APP} < \text{PUI/EG} < \text{PUI}$, 主要由于阻燃剂 EG 受热膨胀生成的“蠕虫状”产物覆盖在 PUI 表面, 形成隔断层, 从而减缓了 PUI 的热降解; APP 分解生成的多磷酸使 PUI 产生急剧的无规则降解, 降低可燃性气体的生成量, 促进碳源脱水和交联形成稳定的炭层, 热降解速率降低; EG 和 APP 间的协同作用导致 EG/APP/PUI 体系在高温阶段的热降解速率最低。

2.5 残炭形貌分析

图 6 为燃烧后不同阻燃体系经氧指数测试后表面炭层结构的 SEM 照片。从图 6b 和图 6c 可以看出, 单独加入阻燃剂 EG, 形成“蠕虫状”的膨胀层覆盖在聚合物表面, 炭层轻质且会造成飞灰现象, 导致炭层比较疏松; 单独加入 APP 时, APP 存在于孔棱之间, 燃烧后形成“骨架状”结构的炭层疏松多孔。相对于添加单一阻燃剂, EG/APP 复配阻燃 PUI 体系形成的炭层结构较为紧密和厚实, 且空隙较小, 这是因为在 APP 作用下燃烧基材表面形成的熔融状炭

层能够粘结 EG 受热膨胀生成的“蠕虫”状炭层, 减少其飞灰现象, 从而炭层的紧密度和强度有所提高, 阻燃性能提高, 表现出良好的协同作用, 这与 LOI 值和残炭率的实验结果相符。



a—PUI; b—PUI/EG; c—PUI/APP; d—PUI/EG/APP

图 6 不同阻燃体系燃烧后的 SEM 照片

3 结论

(1) 根据 LOI 和压缩性能, 确定 EG/APP 阻燃 PUI 的最佳复配比例为 1:1。LOI 值随着阻燃剂添加量的增加而增大, 阻燃剂添加量相同时, PUI/EG/APP 体系的 LOI 值明显高于 PUI/EG 和 PUI/APP, 添加量为 20% 时达到了 30.9%。压缩性能都随着阻燃剂添加量的增加而降低, EG/APP 复配使用能够降低 EG 对 PUI 压缩性能的伤害, 阻燃剂添加量为 20% 时的压缩强度为 0.17 MPa。

(2) TG 分析表明, 阻燃剂的加入降低了阻燃体系的初始热分解温度, 阻燃体系的热降解速度在低温阶段高于纯 PUI, 在高温阶段低于纯 PUI, 残炭率高低顺序为 $\text{PUI/EG/APP} > \text{PUI/APP} > \text{PUI/EG} > \text{PUI}$ 。

(3) SEM 分析表明, 与 EG 和 APP 单独阻燃 PUI 相比, EG/APP 复配阻燃能够使燃烧后表面炭层的致密度和强度提高。

参考文献

- [1] Liu Dan, Zeng Shaomin, Hu Qian, et al. Synthesis and properties of highly branched poly(urethane-imide) via A2+B3 approach[J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(9):877-890.
- [2] 安曼, 陈兴刚, 侯桂香, 等. 水对硬质聚氨酯-酰亚胺泡沫孔结构性能的影响[J]. 材料工程, 2013 (4):39-44.

An Man, Chen Xinggang, Hou Guixiang, et al. Effect of water

- on cellular structure and properties of rigid polyurethane—Imide foams[J]. Journal of Materials Engineering, 2013 (4):39–44.
- [3] Qiu Fengxian, Yang Dongya, Cao Guorong, et al. Synthesis, characterization, thermal stability and thermooptical properties of poly(urethane-imide)[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2009, 135:449–454.
- [4] 周成飞, 翟彤, 曹巍, 等. SiO₂ 气凝胶 / PUI 复合硬泡的制备及其特性研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2010, 36(7):24–26.
Zhou Chengfei, Zhai Tong, Cao Wei, et al. Preparation and study characterization of rigid SiO₂ aerogel / PUI composite foam[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2010, 36(7):24–26.
- [5] 李再峰, 徐涛, 孙建, 等. 聚氨酯 / 酰亚胺复合材料的研究进展 [J]. 高分子材料与工程, 2008, 28(8):13–17.
Li Zaifeng, Xu Tao, Sun Jian, et al. The synthesis of polyurethane-imide polymer composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 28(8):13–17.
- [6] Modesti M, Lorenzetti A, Simioni F, et al. Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2):195–202.
- [7] 应宗荣, 黄瑞娇, 疏芳, 等. 硬质聚氨酯泡沫复合改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(2):111–114.
Ying Zongrong, Huang Ruijiao, Shu Fang, et al. Research progress on composite modification of rigid polyurethane foams [J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(2):111–114.
- [8] Hu Xiangming, Wang Deming, Wang Shuailing. Synergistic effects of expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate on the mechanical properties, fire behavior, and thermal stability of a polyisocyanurate–polyurethane foam[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(1):13–20.
- [9] Hu Xiangming, Wang Deming. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(1):238–246.
- [10] 吴娜, 杨荣杰, 郝建薇, 等. 金属氧化物对聚丙烯膨胀阻燃体系阻燃性能的影响 [J]. 高分子学报, 2009(12):1 205–1 210.
Wu Na, Yang Rongjie, Hao Jianwei, et al. Synergistic effect of metal oxides on intumescent flame-retarding PP systems[J]. Acta Polymeric Sinica, 2009(12):1 205–1 210.
- [11] Tarakcilar A R. The effects of intumescent flame retardant including ammonium polyphosphate / pentaerythritol and fly ash fillers on the physicomaterial properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(4):2 095–2 102.
- [12] 葛兰兰, 段宏基, 康海泉, 等. 可膨胀石墨 / 聚磷酸铵协同阻燃低密度聚乙烯的性能研究 [J]. 塑料工业, 2012, 40(8):89–92.
Ge Lanlan, Duan Hongji, Kang Haiquan, et al. Property study on synergistic flame retardant of EG / APP on LDPE[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(8):89–92.
- [13] 王鹏, 汪新平, 刘科, 等. 基于低温易膨胀石墨制备阻燃聚乳酸材料 [J]. 塑料, 2013, 42(2):22–25.
Wang Peng, Wang Xinping, Liu Ke, et al. Preparing in flame retarding PLA composite based on low-temperature expandable graphite[J]. Plastics, 2013, 42(2):22–25.
- [14] 胡兴胜, 郝建薇, 可膨胀石墨在硬质聚氨酯泡沫阻燃性能中的研究 [J]. 塑料, 2004, 33(1):45–47.
Hu Xingsheng, Hao Jianwei. Flame retardants study of expandable graphite in rigid polyurethane foams[J]. Plastics, 2004, 33(1):45–47.
- [15] 许冬梅, 郝建薇, 刘国胜, 等. 膨胀阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料热降解及燃烧产烟研究 [J]. 高分子学报, 2013(7):832–840.
Xu Dongmei, Hao Jianwei, Liu Guosheng, et al. Thermal degradation and smoke production during combustion for intumescent flame retardant rigid polyurethane foams[J]. Acta Polymeric Sinica, 2013(7):832–840.
- [16] Meng Xianyan, Ling Ye, Zhang Xiaoguang, et al. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2):853–863.
- [17] Bian Xiangcheng, Tang Jianhua, Li Zhongming, et al. Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5):3 347–3 355.

3D 打印塑料咖啡杯应用于太空零重力环境

美国波特兰州立大学 (PSU) 称已找到一种解决方案, 可帮助宇航员实现在太空中喝咖啡的心愿。

美国国家航空和宇宙航行局 (Nasa) 在 PSU 工程和计算机科学学院设立的实验室通过多次实验, 经国际空间站宇航员的试用, 最终发明了这种杯子。

机械工程教授 Mark Weislogel 及其三名同伴设计的这款杯子已经获得专利, 可在零重力的环境下饮用咖啡。

这款咖啡杯的形状像一个塑料的婴儿靴子, 这种形状取

决于数字模型。当宇航员的嘴唇接触到杯子边缘的时候, 毛细血管连接就形成了, 液体流过容器, 形成一小滴一小滴可啜饮的咖啡。

“这款低重力杯子利用了内部的一个拐角, 加上有利的湿润环境, 可使表面张力替代重力的作用, 这样你就能正常喝到咖啡了,” Weislogel 说道, “原理非常简单, 同样适用于香槟。”

目前这款杯子还在测试阶段, 用透明塑料 3D 打印而成, 成本为 500 美元。

(中塑在线)