

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.006

复合阻燃剂阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究^{*}

张忠厚,王银涛,杨光,冯丽,闫春绵

(郑州轻工业学院材料与化学工程学院,郑州 450002)

摘要:制备了复合阻燃剂阻燃硬质聚氨酯(PUR-R)泡沫塑料,研究了复合阻燃剂甲基膦酸二甲酯(DMMP)、三(2-氯异丙基)磷酸酯(TCPP)、可膨胀型石墨(EG)和氢氧化铝(ATH)对 PUR-R 泡沫塑料阻燃性能的影响,采用正交试验确定了复合阻燃剂的最佳配比。用极限氧指数(LOI)测定仪、烟密度测定仪和万能试验机测定了阻燃 PUR-R 泡沫塑料的 LOI、烟密度等级和压缩强度,结果表明,当 DMMP, TCPP, EG, ATH 的质量比为 2:2:3:3 时,在 25 份聚醚多元醇中添加 12 份复合阻燃剂,制备的阻燃 PUR-R 泡沫塑料的 LOI 达 26.3%,烟密度等级为 77.63,压缩强度为 0.18 MPa,阻燃 PUR-R 泡沫塑料具有良好的综合性能。

关键词:复合阻燃剂;硬质聚氨酯泡沫塑料;极限氧指数;烟密度;压缩强度

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)01-0027-04

Research on Properties of Rigid Polyurethane Foam Plastics Modified by Composite Flame Retardant

Zhang Zhonghou, Wang Yintao, Yang Guang, Feng Li, Yan Chunmian

(Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Rigid polyurethane(PUR-R) foam plastics modified by composite flame retardant were prepared. Effects of composite flame retardant dimethyl methylphosphonate(DMMP), trichloropropylphosphate(TCPP), expandable graphite(EG) and aluminum hydroxide(ATH) on the properties of PUR-R foam plastics modified by composite flame retardant were studied. The optimum proportion of the composite flame retardant was determined with orthogonal experiment. The limited oxygen index(LOI), the smoke density rating and the compressive strength were obtained by LOI instrument, smoke density determinator and material testing machine. The results show that when the mass ratio of DMMP, TCPP, EG, ATH are 2:2:3:3, 12 phr composite flame retardant is added to 25 phr polyether polyols, the LOI, the smoke density rating and the compressive strength of PUR-R foam plastics modified by composite flame retardant are 26.3%, 77.63 and 0.18 MPa respectively, PUR-R foam plastics modified by composite flame retardant have better comprehensive properties.

Keywords: composite flame retardant; rigid polyurethane foam plastics; limited oxygen index; smoke density rating; compressive strength

硬质聚氨酯(PUR-R)泡沫塑料具有优良的力学性能及耐化学腐蚀性能,并与多种材料具有很强的粘结力^[1],而被广泛用作石油化工管道、冷藏设备、运输设备以及建筑物等的保温隔热材料^[2]。但是未经阻燃处理的 PUR-R 泡沫塑料的极限氧指数(LOI)仅为 17% 左右,属易燃材料,燃烧过程中放出 HCN、CO 等有毒气体^[3],给灭火及火场逃生带来很大的困难,因此对其进行阻燃处理非常重要。

用于 PUR-R 泡沫塑料阻燃的阻燃剂有很多种,其中含磷、卤素和无机阻燃剂的应用较多。近年来人们研究了这 3 类阻燃剂复合对 PUR-R 泡沫塑料阻燃性能的影响^[4-6],结果表明,这 3 类阻燃剂具有良好的协同作用,提高了 PUR-R 泡沫塑料的阻燃性能,但不能兼顾其力学性能,而一定量的固体微粒具

有增强作用,同时微粒可作为成核剂,增大泡孔的密度,减小泡孔的尺寸,提高 PUR-R 泡沫塑料的力学性能^[7]。笔者采用含磷、卤素阻燃剂甲基膦酸二甲酯(DMMP)与三(2-氯异丙基)磷酸酯(TCPP)配合使用,提高阻燃性能,同时添加可膨胀型石墨(EG)及氢氧化铝(ATH)无机阻燃剂,在阻燃的同时以期提高 PUR-R 泡沫塑料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

二官能度聚醚多元醇: 4110,羟值为 (430 ± 30)

^{*} 郑州市科技攻关项目(121PPTGG362)

联系人: 王银涛, 硕士, 主要研究硬质聚氨酯泡沫材料的增强与阻燃

收稿日期: 2013-11-01

mg KOH/g,工业级,山东华诚高科胶粘剂有限公司;

多官能度聚醚多元醇:403,羟值为 (760 ± 20) mg KOH/g,工业级,山东华诚高科胶粘剂有限公司;

辛酸亚锡:工业级,邹平县鑫阳化工有限公司;

二氯一氟乙烷(HCFC-141b):工业级,郑州鸿利达化工有限公司;

甲基硅油:工业级,常州市武进常新有机硅材料厂;

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI):NCO质量分数为30.2%~32.0%,工业级,北京金支耳化学科技有限公司;

TCPP, DMMP:工业级,青岛联美化工有限公司;

EG:工业级,山东青岛海达石墨有限公司;

ATH:工业级,淄博博湖工贸有限公司。

1.2 主要仪器与设备

万能试验机:CMT6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

LOI测定仪:JF-3型,南京炯雷仪器设备有限公司;

烟密度测定仪:JCY-2型,南京市江宁区分析仪器厂。

1.3 聚醚多元醇混合物配方

聚醚多元醇混合物配方见表1。

表1 聚醚多元醇混合物配方

名称	质量份
二官能度聚醚多元醇 4110	70~90
多官能度聚醚多元醇 403	10~30
辛酸亚锡	0.2~1.0
甲基硅油	1.0~3.0
HCFC-141b	40~60

1.4 复合阻燃剂配比的优化

采用正交试验优化复合阻燃剂DMMP, TCPP, EG, ATH配比。在25.0份聚醚多元醇混合物中加入阻燃剂DMMP, TCPP, EG, ATH,以DMMP, TCPP, EG, ATH为因素,每个因素取3个水平(见表2),按 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验(见表3)。

表2 因素水平表

水平	因素			质量份
	DMMP和TCPP(A)	EG(B)	ATH(C)	
1	2	1	2	
2	3	2	3	
3	4	3	4	

注:DMMP与TCPP的质量比为1:1。

表3 正交试验表

试样编号	因素		
	A	B	C
1	2	1	2
2	2	2	3
3	2	3	4
4	3	1	3
5	3	2	4
6	3	3	2
7	4	1	4
8	4	2	2
9	4	3	3

根据正交试验得到复合阻燃剂的最佳配比,以此配比配制复合阻燃剂,考察复合阻燃剂添加量对PUR-R泡沫塑料阻燃性能和压缩强度的影响。

1.5 阻燃PUR-R泡沫塑料的制备

采用一步法制备阻燃PUR-R泡沫塑料,其工艺步骤及条件如下:

(1)称量:按聚醚多元醇与MDI的质量比为1:1.1称量所需的聚醚多元醇和MDI。

(2)混合:按表1配方将催化剂辛酸亚锡、发泡剂HCFC-141b以及适量的稳定剂甲基硅油加入到聚醚多元醇中,用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀;然后将阻燃剂DMMP, TCPP, EG, ATH按表4配方称量,加至其中,用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀,制得混合组分。

(3)聚合发泡:将MDI迅速加入到混合组分中,同时充分搅拌,约20 s后,浇注到自制模具中成型。

(4)制样:开模取出样品,去掉表面结皮层,得阻燃PUR-R泡沫塑料。

1.6 性能测试与表征

LOI按GB/T 2406-2008测试;

烟密度等级按GB/T 8627-2007测试;

压缩强度按GB/T 8813-2008测试。

2 结果与讨论

2.1 复合阻燃剂配比的优化结果

表3、表4分别为LOI、烟密度等级的正交试验结果。由表4、表5可知,影响LOI和烟密度等级的主次因素分别是: $A > B > C$ 和 $B > C > A$,但以LOI和烟密度等级为指标的最优方案均为 $A_3B_3C_2$ (试样编号9),即复合阻燃剂DMMP, TCPP, EG, ATH的最佳配比为2:2:3:3。

2.2 复合阻燃剂用量对阻燃PUR-R泡沫塑料LOI的影响

图1为复合阻燃剂用量对阻燃PUR-R泡沫塑料LOI的影响。

表 4 LOI 正交试验结果

试样编号	因素			LOI/%
	A	B	C	
1	2	1	2	23.1
2	2	2	3	24
3	2	3	4	24.1
4	3	1	3	23.9
5	3	2	4	24.6
6	3	3	2	24.9
7	4	1	4	24.8
8	4	2	2	24.6
9	4	3	3	25.8
K_1	71.2	71.8	72.6	
K_2	73.4	73.2	73.7	
K_3	75.2	74.8	73.5	
k_1	23.7	23.9	24.2	
k_2	24.5	24.4	24.6	
k_3	25.1	24.9	24.5	
极差	1.4	1	0.4	
主次顺序	$A > B > C$			
优水平	A_3	B_3	C_2	
优组合	$A_3B_3C_2$			

表 5 烟密度等级正交试验结果

试样编号	因素			烟密度等级
	A	B	C	
1	2	1	2	88.43
2	2	2	3	89.87
3	2	3	4	88.98
4	3	1	3	91.30
5	3	2	4	88.90
6	3	3	2	88.42
7	4	1	4	91.64
8	4	2	2	89.14
9	4	3	3	78.92
K_1	267.28	271.35	265.97	
K_2	268.62	267.91	260.09	
K_3	259.70	256.32	269.52	
k_1	89.09	90.45	88.66	
k_2	89.54	89.30	86.70	
k_3	86.57	85.44	89.90	
极差	2.97	5.01	3.20	
主次顺序	$B > C > A$			
优水平	A_3	B_3	C_2	
优组合	$A_3B_3C_2$			

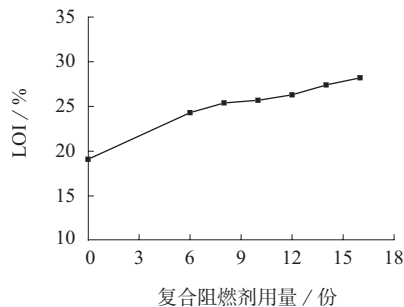


图 1 复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料 LOI 的影响

由图 1 可知,未加复合阻燃剂时, PUR-R 泡沫塑料的 LOI 为 19.1%。随着复合阻燃剂用量的

增加, PUR-R 泡沫塑料的 LOI 上升,当复合阻燃剂用量为 12,14,16 份时, LOI 分别达到 26.3%, 27.4%,28.2%,与未加复合阻燃剂时相比,分别提高了 37.7%,43.5%,47.6%。其原因是,当 PUR-R 泡沫塑料燃烧时, DMMP, TCPP, EG 和 ATH 受热分解释放出 HCl, CO₂, H₂O 等气体,能够稀释聚合物燃烧产生的可燃性气体和氧气的浓度,降低材料表面的温度,减慢燃烧速度,阻止燃烧继续进行;同时由 DMMP, TCPP 产生的偏磷酸和聚偏磷酸与 EG 燃烧后生成的蠕虫状碳以及由 ATH 分解产生的金属氧化物在聚合物表面形成保护层,隔绝空气和阻断火焰,即复合阻燃剂在气相和凝聚相起到阻燃作用^[8]。随着复合阻燃剂用量的增加,在气相和凝聚相两方面的阻燃效果不断增强,使 LOI 逐渐提高。实验证明,当复合阻燃剂用量超过 16 份时, PUR-R 泡沫塑料的泡孔会出现严重的缺陷而发泡失败,故复合阻燃剂的用量是有限的。

2.3 复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料烟密度等级的影响

图 2 为复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料烟密度等级的影响。

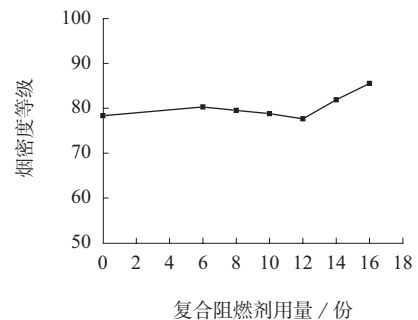


图 2 复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料烟密度的影响

由图 2 可以看出,未加复合阻燃剂时, PUR-R 泡沫塑料的烟密度等级为 78.38。当复合阻燃剂用量为 6~12 份时,随着复合阻燃剂用量的增加,阻燃 PUR-R 泡沫塑料的烟密度等级略微下降,当加入复合阻燃剂用量为 12 份时,烟密度等级达到最小值,为 77.65,比未加复合阻燃剂时降低了 1.0%,而后随着复合阻燃剂用量的增加,烟密度等级大幅上升。这是因为 DMMP, TCPP 燃烧时生成玻璃态的磷酸盐与 EG 燃烧后生成的蠕虫状碳以及由 ATH 分解产生的金属氧化物形成覆盖层^[9-10],覆盖在阻燃 PUR-R 泡沫塑料的表面,使燃烧产生的烟尘难以逸出,从而降低了泡沫塑料的烟释放;但随着复合阻燃剂用量的继续提高,这种覆盖层引起的阻燃

PUR-R 泡沫塑料不完全燃烧导致其产生更多的烟,从而使得烟密度等级大幅升高。

2.4 复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料压缩强度的影响

图 1 为复合阻燃剂用量对阻燃 PUR-R 泡沫塑料压缩强度的影响。

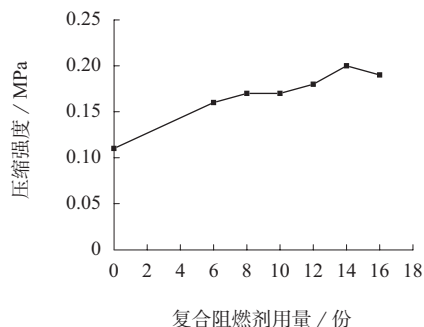


图 3 复合阻燃剂总量对压缩强度的影响

由图 3 可见,未加复合阻燃剂时, PUR-R 泡沫塑料的压缩强度为 0.11 MPa。阻燃 PUR-R 泡沫塑料的压缩强度随着复合阻燃剂用量的增加而呈现先升高后降低的趋势,当复合增强阻燃剂用量为 12 份时,阻燃 PUR-R 泡沫塑料的压缩强度为 0.18 MPa;当复合增强阻燃剂用量为 14 份时,泡沫塑料的压缩强度达到最大值,为 0.20 MPa,比加复合阻燃剂时分别提高了 63.6%,81.8%。其原因是复合阻燃剂中的一定量固体颗粒具有增强作用,同时 EG 和 ATH 微粒可作为成核剂,增大阻燃 PUR-R 泡沫塑料泡孔的密度,减小泡孔的尺寸,从而提高了阻燃 PUR-R 泡沫塑料的压缩强度;但是当复合阻燃剂用量过高时,反应体系的黏度过大而使颗粒团聚^[11],破坏了阻燃 PUR-R 泡沫塑料的结构,从而在其内部形成许多缺陷,导致其压缩强度有所下降,同时 DMMP 和 TCPP 的增塑作用也使阻燃 PUR-R 泡沫塑料的压缩强度有所下降。

3 结论

(1) 正交试验结果表明,当复合阻燃剂 DMMP, TCPP, EG, ATH 的质量比为 2 : 2 : 3 : 3 时,各组分表现出最佳的协同阻燃效果。

(2) 当在 25 份聚醚多元醇中添加 12 份复合阻燃剂时,阻燃 PUR-R 泡沫塑料具有较好的综合性能,其 LOI 为 26.3%,压缩强度为 0.18 MPa,与未加复合阻燃剂时相比,分别提高 37.7%,63.6%;烟密度等级为 77.63,与未加复合阻燃剂时相比,降低 1.0%。

参考文献

[1] Thirumal M, Khastgir D, Nando GB, et al. Halogen-free flame

retardant PUF:Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6):1 138-1 145.

[2] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业出版社, 1984.

Fang Yusheng, Zhu Lvmin. Polyurethane Foam[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984.

[3] Zhang Xiaoguang, Ge Lanlan, Zhang Weiqin, et al. Expandable graphite-methyl methacrylate-acrylic acid copolymer composite particles as a flame retardant of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(2):932-941.

[4] 孔新平. 高密度阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的研制[J]. 聚氨酯工业, 2001, 16(3):27-29.

Kong Xinping. Preparation of a polyurethane rigid foam with high density and flame retardance[J]. Polyurethane Industry, 2001, 16(3):27-29.

[5] 李碧英,仇兵,陈和江,等. DMMP 与 EG 在 RPUF 中的阻燃协同研究[J]. 聚氨酯工业, 2011, 26(2):44-46.

Li Biying, Qiu Bing, Chen Hejiang, et al. Synergy of EG and DMMP on RPUF flame retardant[J]. Polyurethane Industry, 2011, 26(2):44-46.

[6] 王帅领,王德明,胡相明,等. 阻燃剂对矿用有机固化泡沫性能影响[J]. 中国安全科学学报, 2013, 23(4):74-78.

Wang Shuailing, Wang Deming, Hu Xiangming, et al. Influence of flame retardant on organic cured foam properties[J]. China Safety Science Journal, 2013, 23(4):74-78.

[7] 庄哲辉,杨振国. 微粒增强硬质聚氨酯泡沫泡孔结构及其性能的研究进展[J]. 石油化工, 2009, 38(8):911-915.

Zhuang Zhehui, Yang Zhenguo. Progress of research on cell structure and properties of particle reinforced rigid polyurethane foams[J]. Petrochemical Technology, 2009, 38(8):911-915.

[8] Duquesne S, Lefebvre J, Seeley G, et al. Vinyl acetate / butyl acrylate copolymers Part 2:Fire retardancy using phosphorus-containing additives and monomers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(2):883-892.

[9] Duquesne S, Delobela R, Brasa M Le, et al. A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77(2):333-344.

[10] 张安振,张以河. 矿物阻燃剂在聚氨酯阻燃泡沫材料中的应用进展[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(12):93-95.

Zhang Anzhen, Zhang Yihe. Application development of mineral flame retardant agents in polyurethane foam material[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(12):93-95.

[11] Xu Zhongbin, Tang Xiling, Gu Aijuan, et al. Novel preparation and mechanical properties of rigid polyurethane foam/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(1):439-447.