

无卤阻燃 PUR-T 的制备及其力学性能的研究

刘琳^{1,2} 朱云卿² 陆涛² 蔡澜³ 茅旭军³ 刘晶晶³

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

3. 上海永利带业股份有限公司, 上海 201702)

摘要 采用原位聚合法制备了以环氧树脂(EP)为壁材,聚磷酸铵(APP)为芯材的微胶囊阻燃剂(MCAPP)。通过垂直燃烧测试、极限氧指数等手段,研究了不同的阻燃剂配比对热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)阻燃性能、力学性能的影响,同时对比了微胶囊包覆前后的 APP 对 PUR-T 综合性能的影响。结果表明,加入膨胀型无卤阻燃剂能有效提高 PUR-T 的阻燃性能,但却大幅降低了 PUR-T 的力学性能,而 MCAPP 在保持阻燃性能的同时,减少了其对 PUR-T 力学性能的影响。

关键词 热塑性聚氨酯弹性体 无卤 膨胀体系 阻燃性能 微胶囊化

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)作为一种热塑性弹性体(TPE),其结合了橡胶的力学性能与热塑性聚合物的加工性能。由于不具备传统橡胶的交联网络结构,PUR-T 可以被反复地熔融加工^[1-2],广泛应用于诸多领域。

但是 PUR-T 燃烧时,火焰非常剧烈且伴有浓烈的黑烟,同时具有严重的熔滴滴落现象。这使得 PUR-T 的阻燃研究具有相当大的难度^[3]。国外从 20 世纪 50 年代开始研究聚合物的阻燃,而对 PUR-T 的阻燃研究是从 20 世纪 80 年代初才逐渐发展起来的;国内对 PUR-T 的阻燃研究才刚刚起步。随着 PUR-T 得到更加广泛的应用,对其阻燃改性也受到了更大的重视。

目前卤素阻燃剂尤其是溴系阻燃剂仍然是使用量最大、使用范围最广的一种阻燃剂^[4-5],但是卤素阻燃剂燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体,在某些情况下甚至会产生二恶英等致癌物质。故随着其它环保型阻燃剂的不断出现^[6-7],卤素阻燃剂的使用量必定会呈下降趋势。

膨胀型阻燃剂一般由碳源(成碳剂)、酸源(脱水剂)、气源(发泡剂)组成^[8-10]。富碳的多羟基物质如淀粉、糊精、山梨酸、季戊四醇(PER)等可作为碳源;受热后能生成无机酸的物质如磷酸铵、聚磷酸铵(APP)、脲磷酸盐和磷酸酯等可作为酸源;受热后能产生不燃性气体的物质如脲、三聚氰胺(MEL)、聚酰胺(PA)和脲醛树脂等可作为气源。其阻燃机理为:受热时,酸源使成碳剂脱水,并在发泡剂的作用下形成蓬松的封闭小孔结构的碳层,从而阻断了热、质的传递,起到了阻燃的作用。

笔者采用 APP、PER 及 MEL 的无卤阻燃体系对

PUR-T 体系进行阻燃改性研究。由于 APP 易吸湿团聚,阻碍其在 PUR-T 体系的分散性能,故对比了微胶囊包覆 APP 前后的 PUR-T 综合性能及其阻燃作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型环氧树脂(EP):E-44,江苏无锡树脂厂;

低相对分子质量 PA:650,江苏无锡树脂厂;

APP: $n > 1000$,平均粒径约为 2 μm ,工业级,杭州 JLS 化学阻燃剂有限公司;

PER:工业级,上海旭森非卤消烟阻燃剂有限公司;

MEL:工业级,安徽红四方股份有限公司;

三乙烯四胺、无水乙醇:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

PUR-T 粉末:125K,西班牙 Merquinsa 公司。

所有粉料在使用前均在真空烘箱中干燥 24 h。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:EQUINOXSS 型,德国 Bruker 公司;

水平垂直燃烧测定仪:CFZ-2 型,江苏南京江宁分析仪器公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:HC-2 型,江苏南京江宁分析仪器公司;

万能试样拉力机:CMT 4210 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

透射电子显微镜(TEM):H-800 型,日本 Hita-

chi 公司。

1.3 试样制备

(1) 微胶囊 APP(MCAPP) 的制备方法

称取 EP 的质量分数为 APP 的 10%, 将 EP 置于适量的乙醇中, 分散均匀后, 加入适量固化剂低相对分子质量 PA, 搅拌分散均匀, 不断搅拌条件下加入阻燃剂 APP。逐渐升温至设定温度, 反应一段时间后停止, 抽滤、蒸馏水洗涤试样数遍, 105℃下干燥 24 h, 得到干燥的由 EP 包覆的 MCAPP 粉末。

(2) 实验配方

保持 MEL 质量分数不变, 改变 APP 或 MCAPP 与 PER 的相对质量分数, 得到 6 组阻燃剂混合物配方如表 1 所示。

表 1 各组阻燃剂混合物的配方 %

配方代号	APP	MCAPP	PER	MEL
FR01	14	0	7	9
MCFR01	0	14	7	9
FR02	18	0	3	9
MCFR02	0	18	3	9
FR03	19.5	0	1.5	9
MCFR03	0	19.5	1.5	9

(3) 膨胀型无卤阻燃 PUR-T 试样制备

通过模压成型法制备膨胀型无卤阻燃 PUR-T。首先将 PUR-T 与不同配方的阻燃剂按质量比 70 30 和 80 20 组成混合物粉料, 通过高速搅拌混合均匀后, 置入模具中模压成型, 模压温度为 170℃, 模压时间为 10 min, 模压压力约为 15 MPa。然后用万能制样机制成标准试样。

1.4 性能测试及表征

FTIR 测试: 采用 KBr 压片法;

垂直燃烧级别按 UL 94 测试, 试样尺寸为 125 mm ×13 mm ×3 mm;

LOI 按 ASTM D2863 - 09 测试, 试样尺寸为 100 mm ×6.5 mm ×3 mm;

拉伸强度按 ISO 527 - 2 - 1996 测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 每组测试数据为 5 次测试后的平均值;

TEM 测试: 加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 MCAPP 的 FTIR 分析

APP、MCAPP 和 EP 的 FTIR 谱图如图 1 所示。

由图 1 曲线 a 可以看出, APP 的典型吸收峰有 1246 cm⁻¹ 处的 P=O 吸收峰, 1058、880 cm⁻¹ 处分别是 P—O 对称和非对称伸缩振动吸收峰, 1012

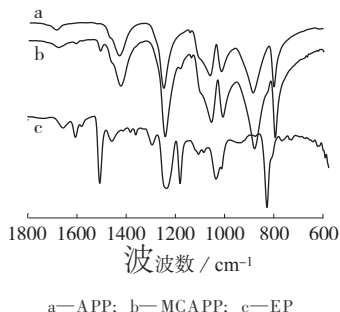


图 1 APP、MCAPP 和 EP 的 FTIR 谱图

cm⁻¹ 处为 PO₂、PO₃ 的伸缩振动峰, 800 cm⁻¹ 处为 P—O—P 的吸收峰^[11]。由图 1 曲线 c 可以看出, 1600、1504 cm⁻¹ 处苯环的伸缩振动特征吸收峰, 以及 1179 cm⁻¹ 处的 C—H 吸收峰都是典型的固化 EP 的吸收峰。

而图 1 曲线 b 中, 除了上述 APP 的特征吸收峰外, 也出现了 1600、1504 cm⁻¹ 处苯环的特征峰, 以及 1179 cm⁻¹ 处的 C—H 吸收峰, 这些来自 EP 的吸收峰证明了 MCAPP 中 EP 的存在。由于体系中 EP 的含量相对较少, 所以对应的吸收峰强度也较弱, 在谱图中表现出的吸收峰较小。

从分子的结构形式看, APP 是由—P—O—P—链接而成的长链状化合物, 属于无机高分子物质, 主要是由 P、N、O 三种元素组成, 其特征基团主要包括 P—O、P=O、P—O—P 等。APP 的分子结构式如图 2 所示。

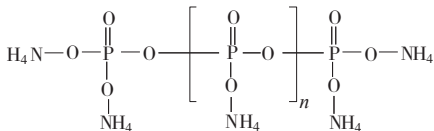
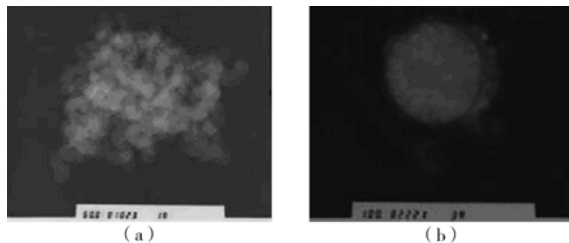


图 2 APP 的分子结构式

2.2 MCAPP 的形貌分析

图 3 示出 APP 和 MCAPP 颗粒的 TEM 形貌。



a—APP(×60 000) ; b—MCAPP(×100 000)

图 3 APP 和 MCAPP 颗粒的 TEM 照片

由图 3a 可知, APP 主要是以团聚的形式存在, 没有发现单独 APP 颗粒; 由图 3b 可以明显看出, 外围出现一层物质包覆在 APP 颗粒表面, 形成了一层

EP 膜。

2.3 不同配比的阻燃剂对 PUR-T 体系阻燃性能的影响

不同配比的阻燃剂对 PUR-T 体系阻燃性能的影响如表 2 所示。

表 2 PUR-T/阻燃剂体系的阻燃性能

材料	燃烧级别		LOI/%	
	PUR-T/阻燃剂		PUR-T/阻燃剂	
	70 30	80 20	70 30	80 20
纯 PUR-T	< V - 2		17	
PUR-T/FR01	V - 0	V - 1	28.3	26.2
PUR-T/MCFR01	V - 0	V - 0	29.5	28.1
PUR-T/FR02	V - 0	V - 1	29.9	26.7
PUR-T/MCFR02	V - 0	V - 0	30.1	28.4
PUR-T/FR03	V - 0	V - 1	30.5	27.3
PUR-T/MCFR03	V - 0	V - 0	30.9	29.6

从表 2 可以看出,随着阻燃剂的加入,PUR-T 的燃烧性能得到明显的改善,在 PUR-T/阻燃剂的质量比为 70 30 时,所有体系的燃烧级别均达到 V - 0 级,试样离火自熄,消除了熔滴现象,燃烧时试样表面发生了明显的膨胀,燃烧后具有较厚的碳化层,起到了较好的阻燃作用。同时 APP 或 MCAPP 与 PER 的质量比为 19.5 : 1.5 时,LOI 维持在 30% 以上,具有所有参与测试配方中最佳的阻燃效果。产生这一现象的原因可能是由于阻燃 PUR-T 体系中 PUR-T 本身也具有较高的含碳量,在燃烧时也可以作为碳源,所以相比于成碳剂 PER,脱水剂 APP 对阻燃 PUR-T 体系的燃烧性能影响更为显著。

此外,对比 APP 和 MCAPP 阻燃体系后发现,在阻燃剂质量分数下降 10% 的情况下,APP 体系的 LOI 平均下降了 9.6%,燃烧级别下降至 V - 1,而 MCAPP 体系的 LOI 只平均下降了 4.9%,并基本保持在 28% 左右,燃烧级别不变。这间接表明对 APP 的微胶囊包覆成功地改善了其在 PUR-T 中的分散性及相容性,有效地阻碍了 APP 的迁出,提高了阻燃体系的稳定性。但是阻燃剂的质量分数不应低于 20%,否则将很难达到阻燃要求。

2.4 不同配比的阻燃剂对 PUR-T 体系力学性能的影响

不同配比的阻燃剂对 PUR-T 体系力学性能的影响如表 3 所示。

由表 3 可知,随着阻燃剂的加入,PUR-T 体系的力学性能下降明显。阻燃剂质量分数为 30% 时比 20% 时的 APP 体系拉伸强度平均下降了 74%,断裂伸长率减少了 68%,而 MCAPP 体系也分别下降了

表 3 PUR-T/阻燃剂体系的力学性能

材料	拉伸强度 /MPa		断裂伸长率/%	
	PUR-T/阻燃剂		PUR-T/阻燃剂	
	70 30	80 20	70 30	80 20
纯 PUR-T	13.17		467.31	
PUR-T/FR01	2.96	4.88	143.16	366.52
PUR-T/MCFR01	3.10	6.06	175.10	392.20
PUR-T/FR02	3.34	5.54	157.23	298.85
PUR-T/MCFR02	3.52	7.08	188.41	349.57
PUR-T/FR03	3.97	6.76	146.17	311.63
PUR-T/MCFR03	4.20	7.52	196.21	430.67

73% 和 60%;阻燃剂的质量分数为 20% 时,尽管 APP 与 MCAPP 体系的力学性能均有很大程度的改善,但是由于 20% 的 APP 体系阻燃性能较差,阻燃级别仅为 UL 94 V - 1,所以只有 MCAPP 体系能够在满足阻燃要求的同时,最大程度地保持 PUR-T 的力学性能。原因是,APP 易吸湿团聚,尽管已真空干燥 24 h,但团聚依然存在。加入到 PUR-T 体系中后,团聚的 APP 颗粒作为应力集中点存在。另外,APP 与 PUR-T 的相容性差,拉伸时链段取向受到阻碍,导致 PUR-T 体系的断裂伸长率受到很大影响。而对 APP 的微胶囊化改性改善了团聚现象,提高了与 PUR-T 的相容性,最大程度降低了对 PUR-T 力学性能的影响。

此外,结合阻燃剂配比进行分析后发现,尽管由于相容性差、分散不均匀等原因使得 APP 及 MCAPP 的加入大大降低了 PUR-T 的拉伸强度,但是在添加量不变的情况下,随着 APP 或 MCAPP 相对含量的提高,PUR-T 的拉伸强度反而上升,这是由于 APP 或 MCAPP 在作为应力集中点的同时又起到了一定的无机填料补强作用。

综合对比各个阻燃剂体系后可以看出,当 MCAPP 质量分数为 20% 时赋予了 PUR-T 优异的阻燃性能,而且在断裂伸长率方面(具有最佳阻燃作用的 MCFR03 仅仅使得 PUR-T 的断裂伸长率下降了 7.8%) 反映出 MCFR 体系的引入基本保持了 PUR-T 作为热塑性弹性体优异的弹性与韧性。因而 MCAPP 体系阻燃改性的 PUR-T 非常适用于强度要求较低且阻燃及弹性要求较高的产品,如电线光缆护套、室内装饰用品、高档车辆内饰、公共交通工具座椅蒙皮等。

3 结论

(1) 虽然 APP 体系在质量分数为 30% 时能赋予 PUR-T 很好的阻燃性能,但是却对其力学性能造成了很大的负面影响,而质量分数下降至 20% 时,

力学性能虽有改善,但阻燃性能却下降较大。

(2) 经微胶囊改性的 APP 体系具有较好的阻燃性能并对 PUR-T 的力学性能影响较小。对 APP 的微胶囊包覆改性提高了其在 PUR-T 中的分散性、相容性及抗迁移性,能在较少用量的前提下大幅提高 PUR-T 的阻燃性能,弱化其对 PUR-T 拉伸强度的负面影响,并保持了 PUR-T 优异的弹性与韧性。

参考文献

- [1] Achim Frick, Arif Rochman. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC) [J]. Polymer Testing, 2004, 23(4): 413-417.
- [2] Ian Clemitson. Castable polyurethane elastomers[M]. New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [3] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(10): 1068-1133.
- [4] 许红英,张俊杰.阻燃剂的研究现状及发展前景[J].材料导报,2006,20(12):39-41.
- [5] 李丽娟.聚氨酯阻燃材料及其应用[J].化工新型材料,2003,

31(9):36-39.

- [6] Ubirajara A P, Leila Le? a Yuan Visconte, Jorge G. Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(3): 257-260.
- [7] Duquesne S, Delobel R, Le B M, 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.
- [8] 段旭光,周崇文,陈科.无卤阻燃剂的运用与研究[J].合成材料老化与应用,2009,38(2):34-37.
- [9] 崔小明.阻燃剂聚磷酸铵的改性与应用进展[J].塑料制造,2009(7):82-85.
- [10] Lu Shuiyu, Ian Hamerton. Recent developments in the chemistry of halogen-free flameretardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1667-1712.
- [11] Bugajny M, Bourbigot S, Le B M, et al. The origin and nature of flame retardance in ethylene-vinyl acetate copolymers containing hostaflam AP 750[J]. Polymer International, 1999, 48(4): 264-270.

STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTY OF PUR-T WITH HALOGEN-FREE FLAME RETARDANCY

Liu Lin^{1,2}, Zhu Yunqing², Lu Tao², Cai Lan³, Mao Xujun³, Liu Jingjing³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Yongli Belting Co. Ltd., Shanghai 201702, China)

ABSTRACT Microencapsulated ammonium polyphosphate (MCAPP) with an epoxy resin shell was prepared by in situ polymerization. Vertical burning method and limiting oxygen index test were adopted to study the effect of different flame retardant ratio and microencapsulation of APP on the flame retardancy properties of PUR-T, and the relationship between contents of flame retardants and mechanical properties of PUR-T. The results showed that the introduction of halogen-free intumescent flame retardants could improve flame retardancy, but reduce the mechanical properties of PUR-T, while the MCAPP could both improve flame retardancy and maintain the mechanical properties of PUR-T.

KEYWORDS PUR-T, halogen-free, intumescent system, flame retardancy property, microencapsulation

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878057

E-mail: epa@epa1973.com