

航空用阻燃硬质 PUR 泡沫塑料的研制

邹军

(山西省阳泉市泡沫塑料有限公司, 阳泉 045000)

摘要 通过对聚醚多元醇、聚酯多元醇、异氰酸酯、阻燃剂和催化剂等原材料的多次试验筛选, 制备了一种新型航空用阻燃硬质聚氨酯(RPUR) 泡沫塑料, 对其制备工艺的主要影响因素如过量填充、温度等进行了探讨。结果表明, 所制备的阻燃 RPUR 泡沫塑料具有优良的阻燃性、绝热保温性能和力学性能, 其密度为 0.28 g/cm^3 , 邵氏硬度 A 为 85, 压缩强度为 7.2 MPa, 拉伸强度为 6.9 MPa, 导热系数为 $0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 氧指数为 32%, 已在航空领域得到应用。

关键词 聚氨酯 硬质泡沫塑料 阻燃性 研制

聚氨酯(PUR) 是一种能制备塑料、橡胶、涂料和粘合剂等多种产品的高分子材料。它的许多产品在航天航空领域得到应用, 并且发挥着十分重要的作用, 硬质 PUR(RPUR) 泡沫塑料是其中重要的品种之一^[1~3]。RPUR 泡沫塑料具有密度小、强度高、导热系数低、耐水和耐酸碱性好等多种优异性能, 而且具有其它塑料无法比拟的成型工艺简便的特点, 因此它的应用几乎遍及国民经济的各行业。据报道, 2001 年我国 PUR 总消费量为 120 万 t, 其中 RPUR 泡沫塑料的消费量已占总量的 30% 左右^[4]。

硬质聚异氰脲酸酯(RPIR) 泡沫塑料是一种在 PUR 分子结构中引入异氰酸脲酯环, 以改善泡沫塑料的耐热性和阻燃性、提高泡沫塑料综合性能的高分子材料。笔者则采用在多亚甲基多苯基异氰酸酯中加入特种混合多元醇、复合阻燃剂等的配方体系, 结合反应注射模塑(RIM) 工艺研制出一种新型航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚醚多元醇: 835, 工业级, 上海高桥石化三厂;

聚醚多元醇: TMN450, 工业级, 天津石化三厂;

聚酯多元醇: P3152, 工业级, 美国 Lyondell 化学公司;

N,N-二甲基环己胺(DMCHA): Y-12, 辛酸钾质量分数 70%; Y-16, 工业级, 溧阳雨田化工公司;

发泡剂: HCFC-141b, 工业级, 浙江富时特公司;

甲基磷酸二甲酯(DMMP): 工业级, 青岛农药厂;

磷酸三氯乙酯(TCEP): 工业级, 青岛农药厂;

反应型阻燃剂: FR 2000, 工业级, 美国 Dow 化学公司;

稳定剂: B8418, 工业级, 德国高施米特公司;

多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI): M20S, 工业级, 德国巴斯夫公司。

1.2 主要设备、仪器

不锈钢搅拌釜: 1.5 m^3 , 阳泉市金属结构厂;

高压发泡机: A-System 100 型, 意大利 Canon 公司;

不锈钢模具: $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 自制。

1.3 试样制备

(1) 多元醇组合料 在装有电动搅拌器和温度控制装置的不锈钢釜中加入聚醚多元醇、聚酯多元醇, 在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下, 按照一定的比例分别加入催化剂、发泡剂、稳定剂和阻燃剂, 搅拌 1 h, 即可制得多元醇组合料。要求组合料水分应小于 0.2%。

(2) 试样制备 将一定量的多元醇组合料(A 组分) 和 PAPI(B 组分) 分别加入高压发泡机的储料罐中, 控制好原料温度和原料用量, 将 A、B 组分按照一定的比例, 一次性注入已经涂好脱模剂并预热至 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的模具中, 待 RPUR 泡沫塑料固化成型后即可脱模。脱模后的制品在室温下放置 72 h 或在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下熟化 24 h, 然后按标准要求裁切成试样。

1.4 性能测试

密度按 GB/T 6343-1995 测试;

邵氏硬度 A 按 GB 531-1992 测试;

压缩强度按 GB 8813-1988 测试;

拉伸强度按 GB 9641 - 1988 测试;
冲击强度按 GB 11548 - 1989 测试;
导热系数按 GB 10285 - 1989 测试;
氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 主要原料的选择及其对泡沫塑料性能的影响

2.1.1 多元醇与异氰酸酯

多元醇与异氰酸酯是合成 RPUR 泡沫塑料的两种主要原料, 两者之间的相互反应构成了 PUR 的基本结构——氨基甲酸酯。通常 RPIR 泡沫塑料使用的原料与普通 RPUR 泡沫塑料基本相同^[5], 多元醇使用的是官能度为 2 ~8、羟值为 380 ~700 mgKOH/g 的聚醚多元醇或聚酯多元醇; 异氰酸酯则主要使用官能度为 2.3 ~3 的 PAPI。一般情况下, 原料的官能度越高, 合成的 RPUR 泡沫塑料的交联度越大, 分子链的刚性增强, 泡沫塑料的力学性能越好。但是, 随着原料官能度的增高, 物料的粘度将变得越大, 原料的流动性和互溶性变差, 从而在进行泡沫塑料 RIM 时有可能造成物料混合不均匀, 甚至出现原料无法充满模腔的现象, 影响产品质量。因此, 制备航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料时必须综合考虑上述因素。笔者使用的多元醇是由 70 ~80 份官能度适中的聚醚多元醇(TMN450) 为主的复合聚醚多元醇及 20 ~30 份分子链中具有阻燃效果的苯环结构的芳香族聚酯多元醇(P3152) 组成的混合多元醇; 而异氰酸酯则选用官能度为 2.7 的 PAPI(M20S), 因此制得的航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料具有良好的综合性能。

2.1.2 阻燃剂

作为航空领域应用的材料, 除了应具有质量轻、强度高之外, 还应具有良好的阻燃性能。目前, 在高聚合物中添加阻燃剂改善其阻燃性能是应用最为广泛的一项技术^[6]。在研制航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料时, 虽然使用了具有阻燃效果的含苯环结构的芳香族聚酯多元醇, 使其本身具有一定的阻燃性(氧指数达 25% 左右), 但是要想进一步提高产品的阻燃效果, 还必须加入阻燃剂。RPUR 泡沫塑料使用的阻燃剂种类较多, 从形态上分为固态和液态两种。由于多数固态阻燃剂与混合聚醚多元醇互溶性较差, 存储时容易出现沉淀现象, 并且在 RIM 过程中容易磨损计量泵和堵塞混合头, 因此在使用设备制备 RPUR 泡沫塑料时很少使用固态阻燃剂, 而主要使用液态阻燃剂。通常使用的液态阻燃剂主要有磷

酸三氯乙酯(TCEP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP) 等添加型阻燃剂和溴代新戊醇、四溴苯酚衍生物等反应型阻燃剂两大类型。通过试验发现, 将两种或两种以上的阻燃剂特别是某些添加型阻燃剂与反应型阻燃剂按一定比例混合使用时其阻燃效果要好于单独使用, 即阻燃剂之间存在着一定的协同效应。笔者经过多次试验配制了一种复合阻燃剂。此种复合阻燃剂对 RPUR 泡沫塑料阻燃性能的影响见表 1。

表 1 复合阻燃剂用量对 RPUR 阻燃性能的影响

项 目	阻燃剂用量/份				
	0	5	10	15	20
氧指数/%	23	28.5	30.5	32.5	33

表 1 表明, RPUR 泡沫塑料的阻燃性能随复合阻燃剂用量的增加而提高, 但是当阻燃剂用量增加到一定程度后, 即使再增加阻燃剂用量, 其阻燃性增加得并不明显。另外阻燃剂作为低分子量聚合物虽然可降低多元醇组合料的粘度, 有利于 RPUR 泡沫塑料的 RIM, 但同时它对 RPUR 泡沫塑料有一定的增塑作用, 这会影响产品的力学性能, 故此将复合阻燃剂用量控制在 10 ~20 份。

2.1.3 催化剂

催化剂是控制发泡反应、氨酯化反应和异氰脲酸酯反应之间平衡的关键, 合理地选用催化剂是确保 RPUR 泡沫塑料成型时获得良好发泡工艺参数的必要条件。目前, RPIR 泡沫塑料经常使用的催化剂种类较多, 主要有乙烯亚胺类化合物(如二甲基环己胺)、有机碱性化合物(如六氢化三) 及脂肪族羧酸金属盐类(如辛酸钾、乙酸钾和季胺盐类) 等。经过试验选用了对发泡及氨酯化反应有较好催化效果的二甲基环己胺和对异氰脲酸酯化反应有强烈催化效果的辛酸钾并按一定比例配制的复合催化剂, 可满足泡沫塑料混合初期需要的流动时间长、后期脱模时间需要短的 RIM 工艺要求。复合催化剂用量对 RIM 工艺参数的影响如表 2 所示。

表 2 复合催化剂用量对 RIM 工艺参数的影响

项 目	复合催化剂用量/份		
	1	2	3
乳白时间/s	54	36	11
凝胶时间/s	123	102	62
不粘时间/s	160	128	90

2.1.4 发泡剂

发泡剂是控制产品密度的关键。RPUR 泡沫塑料使用的发泡剂分为两种: 一种是化学发泡剂即水; 另一种是物理发泡剂即低沸点的烷烃类如环戊烷、

HCFC-141b 等。用水作发泡剂时,若控制不当常会造成放热量过大,导致产品出现烧芯、开裂现象而影响质量,因此制备 RPUR 泡沫塑料多采用后者。另外在通常情况下,随着低沸点烷烃类发泡剂用量的增加,多元醇组合料的粘度下降,这有利于 RIM,但发泡剂用量过大,产品密度和力学强度也随之降低。经试验确定 HCFC-141b 的最佳用量为 5~10 份。

2.1.5 稳定剂

稳定剂的主要作用是调节泡沫塑料的泡孔大小和均匀性,并在物料的预混合和成型过程的各阶段对不同反应物进行乳化^[7]。经试验确定采用 B8418 稳定剂,因为它具有较强的乳化能力,能提高多元醇与异氰酸酯及其它物料的相容性,有效地消除 RPUR 泡沫塑料的表面针孔等缺陷。

2.2 阻燃 RPUR 泡沫塑料的基本配方

经优选试验,确定航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料的基本配方由 70~80 份复合聚醚多元醇、20~30 份聚酯多元醇(P3152)、8~16 份复合阻燃剂、1~3 份复合催化剂、5~10 份发泡剂(HCFC-141b)、1.5~3 份稳定剂(B8418)及 140~180 份 PAPI(M20S)组成。

2.3 制备工艺的影响

2.3.1 过量填充

为了保证阻燃 RPUR 泡沫塑料成型时能够正常充满模腔,在将原料注入模具时,必须使注入量有一定的过量,因为泡沫塑料过量填充程度与产品表层厚度和泡沫塑料密度关系极大^[8]。通常情况下,增加过填充量会增大泡沫塑料表层的密度和厚度,使泡沫塑料强度增加,但太高的过量填充同时会造成发泡时模具型腔内压力过大,这样不仅可能损坏模具,而且当固化至脱模的时间不足时还有可能使产品出现中空现象,影响制品质量。表 3 列出在本试验基本配方和工艺条件下过量填充对产品成型的影响。

表 3 过量填充对产品成型的影响

过量填充 ¹⁾ /份	产品成型情况
5	有轻微缺损现象
10	成型正常
15	有少量溢料,成型正常
20	溢料较多,成型基本正常

注:1) 指按照产品芯密度正常充满模腔用量为 100 份计。

通过试验可知,制备航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料时,将泡沫塑料的过填充量控制在 10~15 份最为

合适。

2.3.2 温度

由于温度对原料的活性和粘度,以及产品的成型质量都有一定影响,所以必须对下列几种温度加以控制。

(1) 模具温度的控制 如果模具温度过低,当将 A、B 组分混合料注入模具时,因为吸热(尤其是金属模具)会使原料中各成分的活性降低,影响发泡工艺,造成产品表层密度过大,脱模时间延长;当模具温度过高,则可能使产品表层密度太低,甚至在与模具的接触面上产生气泡,影响产品的硬度和物理性能,因此,模具温度必须控制在 40~60℃。

(2) 原料温度的控制 料温是确保发泡工艺顺利进行的必要条件,若原料温度过低会使原料粘度过大,活性太低,物料混合效果差;而原料温度过高可能造成发泡剂损失、计量失准,影响产品质量,所以,原料温度一般应控制在(22±1)℃。

(3) 熟化温度的控制 在固化成型后三聚反应并没有停止,产品中的异氰酸酯将继续反应,因此产品在脱模后必须有一定的熟化温度和时间,一般情况下应在 25℃时放置 72 h,或者在 70~80℃时放置 12~24 h,即可使产品性能达到最佳状态。

2.4 阻燃 RPUR 泡沫塑料的性能及应用

经过对主要原材料品种和用量的选择,以及严格的制备工艺条件的控制,所制备的航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料具有良好的综合性能,达到和满足了用户的使用要求,其性能见表 4。

表 4 航空用阻燃 RPUR 泡沫塑料的性能

项 目	性能数据
密度 /g·cm ⁻³	0.28
邵氏硬度 A	85
导热系数 /W·(m·K) ⁻¹	0.03
拉伸强度 /MPa	6.9
压缩强度 /MPa	7.2
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	1.1
无缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	1.3
氧指数 /%	32

注:导热系数、氧指数由山西省建筑科学研究院测定;其它性能由山西省塑料产品质量检验站测定。

经贵州省遵义某军工单位使用表明,该产品不仅具有绝热、阻燃性能好,而且质轻、质地坚韧、强度高,满足了使用要求。

3 结论

通过对配方中原料的优化,以及制备工艺中影响因素的严格控制,开发出一种新型航空用阻燃硬

质聚氨酯泡沫塑料。这种泡沫塑料不仅具有高的阻燃性,而且具有优良的力学性能和绝热保温性能。其密度为 0.28 g/cm^3 ,邵氏硬度 A 为 85,压缩强度为 7.2 MPa ,拉伸强度为 6.9 MPa ,导热系数为 $0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,氧指数为 32%,并已在航空领域得到应用,使用效果良好,是一种有较好的发展前景的阻燃、隔热的高分子材料。

参 考 文 献

1 马天信,姜波. 聚氨酯材料在航天工业方舱中的应用. 聚氨酯工业,2003,18(1):30
2 黄宝军.玻璃钢蒙皮/聚氨酯泡沫塑料夹芯结构无人机机翼制造. 江苏电器,2001(3):45

3 贺伟,张冬梅,于桦平. 浅谈硬泡在军事伪装中的应用. 聚氨酯工业,2003,18(3):25
4 翁汉元. 聚氨酯工业的最近发展. 化学推进剂与高分子材料,2003,19(1):8
5 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料. 第 2 版. 北京:化学工业出版社,1994.469
6 薛恩钰,曾敏修. 阻燃科学及应用. 北京:国防工业出版社,1992.299
7 凯文.F. 曼斯菲尔德,刘益基. 用新发泡剂生产 PU 硬质泡沫塑料时所用的新型添加剂. 第二届聚氨酯中国 98 国际会议论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,1998.130
8 扬秀娣. 家具用聚氨酯硬质结构泡沫. 聚氨酯工业,1997,12(3):30

DEVELOPMENT OF RIGID PUR FOAM OF FLAME RETARDANCE FOR AVIATION

Zou Jun

(Yangquan Foam Plastic Co. Ltd. of Shanxi Province, Yangquan 045000, China)

ABSTRACT By selection tests of polyether polyol, polyester polyol, isocyanic ester flame retardant and catalyser, a new kind of rigid polyurethane foam of flame retardance for aviation was developed. And the effect of some major factors such as overage filler level, temperature in the RIM process of the foam was discussed. The results showed that the rigid polyurethane foam had good flame retardance, insulation and heat preservation properties and mechanical properties, whose density was about 0.28 g/cm^3 , Shore A hardness was 85, compressive strength was about 7.2 MPa , tensile strength was 6.9 MPa , thermal conductivity was $0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ and oxygen index was 32%. The foam was expected to be used widely in aviation filed in the future.

KEYWORDS polyurethane, rigid foam, flame retardance, development

车用塑料回收利用不可忽视

随着我国汽车工业的进步,到 2010 年我国的汽车塑料总用量将达到 78 万 t 左右。而与此同时,每年从报废汽车上拆下来的废弃塑料以万 t 计,因此对废旧车用塑料的回收、再生和利用的问题已成为摆在我们面前的重要课题。

废旧车用塑料的最理想出路是回收、再利用,但其回收处理工艺十分复杂,即使在一些回收处理技术较先进的国家,也主要还是采用燃烧热能利用的方法来处理废旧车用塑料,并通过一定的清洁装置将不能利用的废气和废渣进行清洁处理。目前废旧车用塑料的回收、再生与利用在国外已成为一个“热点”并逐渐形成一个新兴的朝阳产业。

现在,随着中国汽车工业的迅速崛起,对废旧车用塑料的回收、再利用已显得十分重要。在我国,由于环保理念的落后,目前对废旧车用塑料的回收、再生和利用问题尚未提到一定的高度上来认识,相当一部分还是采用简单焚烧的方法来处理,造成了严重的大气污染问题。国家有关部门应迅速采取措施并制定相关的政策来解决这个问题,尽早完善节能、节材和回收处理废旧制品的法规,并通过一定的政策鼓励支持对废旧车用塑料的回收和再生利用工作。同时还要加快再生资源回收利用技术的开发。废旧塑料的回收、再生和利用应从源头抓起,科学地进行汽车部件的选材尤其是新产品的选材,以促进塑料的回收和再生利用。为此,选择车用塑料时应兼顾材料问题,同时加大回收、再生和利用技术

开发的力度,建设一批具有一定规模和水平的回收利用示范基地,引导和鼓励塑料回收再生行业的发展。

总体上看,解决废旧车用塑料的回收、利用问题是一项系统工程。希望有关方面能通力合作,共同解决这一困扰人们的环保与可持续发展的难题。

(阿华)

双壁锯齿结构 PC 板保温抗冲

最近 GE 欧洲塑料建筑产品公司与美国农业和环境工程学院共同开发了一种全新的锯齿形结构双壁聚碳酸酯(PC)板,并成功用于暖房屋顶。

据介绍,双壁锯齿形结构 PC 板比一般双壁 PC 板强度高,且保温性更好。当暖房屋顶具有与单层玻璃窗同样的透光率时,锯齿形结构可将反射光再次射入暖房里,从而提高暖房的温度。

由于这种新 PC 板透光好,不会减慢作物的生产速度,因此种植者可以因其比单层玻璃保温效果高 45% 而受益。由于双壁锯齿形 PC 板保温性好,根据不同作物热量和通风要求,减少峰能(能耗最高时)消耗最多可达 50%,每年可节省能源 20% ~40%,因而收回该产品生产装置投资实际上可能比传统玻璃屋顶生产装置更快。

除节能外,该新产品还具有高抗冲性、长期耐冰雹、无破碎之虞,以及阻燃、质轻、安装方便、不发雾等优点,因其生产时内壁涂了防雾涂层和防滴剂,外层经防紫外(UV)处理,因而易于清洗,也不会因 UV 辐射而损坏。

(刘强)