

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.023

建筑用膨胀石墨阻燃聚氨酯泡沫材料的制备及性能

费月英

(甘肃交通职业技术学院,兰州 730070)

摘要:在聚氨酯泡沫塑料基体中添加了不同含量的可膨胀石墨,利用其膨胀阻燃作用,制备出了一系列阻燃性能、力学性能和导热性能不同的聚氨酯泡沫塑料。结果表明,当聚氨酯泡沫塑料中添加了20质量份的可膨胀石墨时,相应聚氨酯泡沫塑料的综合性能最为理想:极限氧指数为30.1%,热释放速率峰值为 98 kW/m^2 ,火灾指数和火灾蔓延指数分别为0.420和1.273,初始热分解温度和质量保持率分别为 362°C 和29.8%,压缩强度为0.18 MPa,密度为 49.0 kg/m^3 ,热导率为 $0.027\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

关键词:聚氨酯;可膨胀石墨;阻燃性能;力学性能;导热性能

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0119-04

Preparation and Properties of Flame-Retardant Polyurethane Foam with Expanded Graphite for Construction

Fei Yueying

(Department of Road and Bridge Engineering of Gansu Vocational and Technical College of Communications, Lanzhou 730070, China)

Abstract : Different content of expandable graphite was added to the polyurethane foam matrix, and a series of polyurethane foam plastics with different flame retardancy, mechanical properties and thermal conductivity were prepared by using intumescent flame retardant. The experimental results show that when the polyurethane foam plastics are added 20phr of expandable graphite, the comprehensive properties of the corresponding polyurethane foam are the most ideal : The limiting oxygen index is 30.1%, the heat release rate is 98 kW/m^2 , the fire index and the fire spread index are 0.420 and 1.273, the initial thermal decomposition temperature and quality retention are 362°C and 29.8%, respectively, and the compressive strength is 0.18 MPa. The density is 49.0 kg/m^3 , and the thermal conductivity is $0.027\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$.

Keywords : polyurethane ; expandable graphite ; flame retardant ; mechanical property ; thermal conductivity

聚氨酯是一种用途极为广泛的工程塑料,可以用作建筑保温层、座椅内衬、弹性体、涂料、粘合剂等^[1-5]。其中,硬质聚氨酯泡沫塑料具有较低的热导率,是一种极好的保温材料,因此常用作建筑的保温层^[6-7]。

然而,硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能不理想,极限氧指数(LOI)仅为19%,属于一种易燃材料。若用于建筑物中,其安全性不能得到有效保障,因此对硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能进行改善是十分必要的。近年来,国内外研究学者对硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃改性进行了大量的研究,包括利用阻燃剂制备添加型阻燃聚氨酯,以及利用含有阻

燃元素的多元醇制备反应型阻燃聚氨酯材料。其中,添加型阻燃聚氨酯中的阻燃剂主要有无机阻燃剂、有机阻燃以及有机-无机复合型阻燃剂^[8-15]。例如,张小博等^[8]利用水滑石和钴沸石作为阻燃剂,添加到了硬质聚氨酯泡沫塑料中,成功对其阻燃性能进行了改善。其中,当水滑石和钴沸石的质量分数分别为16%和14%时,相应聚氨酯泡沫塑料的LOI可提高至41.4%。王泽等^[13]分别利用甲基膦酸二甲酯与膨胀石墨复配,制备了有机无机复配型阻燃剂,并将其用于聚氨酯的阻燃改性。当甲基膦酸二甲酯的质量分数为10%,膨胀石墨质量分数为8%时,所制备的硬质聚氨酯泡沫塑料的LOI最高为

通讯作者: 费月英,硕士,教授,研究方向为道路桥梁工程、建筑材料 E-mail : feiyueying@163.com

收稿日期: 2019-11-22

引用格式: 费月英. 建筑用膨胀石墨阻燃聚氨酯泡沫材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(2): 119-122.

Fei Yueying. Preparation and properties of flame-retardant polyurethane foam with expanded graphite for construction[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 119-122.

30.6%。

大量研究表明,在聚氨酯基体中添加阻燃剂后,能够有效地提高聚氨酯的 LOI,甚至能改善其热稳定性,降低其热释放速率峰值等。笔者以可膨胀石墨为阻燃剂,添加到聚氨酯泡沫塑料中,并对其阻燃性能、导热性能和力学性能进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

聚醚多元醇:DSU-4110 羟值 (450 ± 10) mg KOH/g,河北梓勋化工有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI):PM-200,烟台万华化学集团股份有限公司;

正戊烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

泡沫稳定剂:AK88064,南京美思德化工有限公司;

N,N-二甲基环己胺:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

可膨胀石墨:粒径 0.18 mm,含水量小于 1%,青岛富瑞特石墨有限公司。

1.2 仪器及设备

热重(TG)分析仪:Q50 型,美国 TA 仪器公司;

瞬态快速热线法导热系数测试仪:KDRX-III 型,湘潭湘仪仪器有限公司;

万能试验机:CMT4204 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

水平垂直燃烧试验仪:JL-A002 型,东莞市杰力自动化设备有限公司。

1.3 阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备

阻燃聚氨酯泡沫塑料按照表 1 中的配方进行制备。将不同配比的原料加入到烧杯中,快速搅拌 10 s,然后倒入尺寸为 50 mm×50 mm×10 mm 的模具中,放入 80℃烘箱中固化 4 h,然后再升温至 120℃熟化 4 h。

表 1 硬质聚氨酯泡沫塑料配料

材料	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
聚醚多元醇	100	100	100	100	100
PAPI	120	120	120	120	120
正戊烷	20	20	20	20	20
泡沫稳定剂	2	2	2	2	2
N,N-二甲基环己胺	2	2	2	2	2
膨胀石墨	0	5	10	15	20

1.4 性能测试与表征

热释放速率峰值按照 GB/T 16172-2007 测试;

热稳定性测试:聚氨酯泡沫塑料的 TG 曲线由

TG 分析仪测得,测试环境为氮气,升温速率为 20℃/min;

热导率按照 GB/T 3399-1982 测试;

压缩强度按照 GB/T 1041-2008 测试;

聚氨酯的密度利用排水法测试;

火灾指数为点燃时间和热释放速率峰值的比值,火灾指数越低,危险性越高;

火灾蔓延指数为热释放速率峰值和达到热释放速率峰值时间的比值,该比值越大,危险性越高。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能

首先对聚氨酯燃烧时的热释放速率峰值进行了测试,实验结果见表 2。对于未添加可膨胀石墨的硬质聚氨酯泡沫塑料,其热释放速率峰值高达 2410 kW/m²;而在聚氨酯泡沫塑料中添加了可膨胀石墨后,相应聚氨酯泡沫塑料的热释放速率峰值得到了大幅降低。当仅在聚氨酯泡沫塑料中添加了 5 质量份的可膨胀石墨后,便可以将聚氨酯泡沫塑料的热释放速率峰值降低至 376 kW/m²;当聚氨酯泡沫塑料中可膨胀石墨含量提高至 20 质量份后,相应硬质聚氨酯泡沫塑料的热释放速率峰值可降低至 100 kW/m² 以下,仅为 98 kW/m²。这主要是由于加入可膨胀石墨后,聚氨酯泡沫塑料燃烧时,其表面会形成致密的炭层,阻碍热量释放。

聚氨酯泡沫塑料的火灾指数和火灾蔓延指数是评价材料安全性能的重要指标。聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能见表 2。由表 2 可见,添加可膨胀石墨的聚氨酯泡沫塑料的火灾指数为 0.052,火灾蔓延指数为 10.12;当添加了 5 质量份的可膨胀石墨后,相应聚氨酯泡沫塑料的火灾指数为 0.1137,火灾蔓延指数降低至 4.045;继续提高可膨胀石墨含量至 20 质量份后,相应聚氨酯泡沫塑料的火灾指数和火灾蔓延指数分别改善至 0.420 和 1.273。这也说明了可膨胀石墨的加入有效提高了聚氨酯泡沫塑料的防火阻燃安全性能。

表 2 硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能

样品	热释放速率峰值/(kW·m ⁻²)	到达热释放速率峰值时间/s	火灾指数	火灾蔓延指数	LOI/%
1 [#]	2410	238	0.052	10.12	19.1
2 [#]	376	93	0.113	4.045	24.2
3 [#]	151	89	0.230	1.706	26.1
4 [#]	121	85	0.311	1.419	28.7
5 [#]	98	77	0.420	1.273	30.1

另外,材料的 LOI 是评价材料阻燃性能最直接的指标。未添加阻燃剂的硬质聚氨酯泡沫塑料的

LOI 为 19.1%,为可燃材料;而仅添加了 5 质量份的可膨胀石墨后,相应聚氨酯的 LOI 便提高至 24.2%;当可膨胀石墨添加量为 20 质量份时,相应聚氨酯泡沫塑料的 LOI 可提高至 30.1%,为难燃材料。以上研究结果说明,在聚氨酯泡沫塑料中添加了可膨胀石墨后,材料受热时会在其表面形成致密的炭层,阻碍热量释放,防止燃烧的进一步发生,可有效提高材料的 LOI 和阻燃性能。

2.2 聚氨酯泡沫塑料的热稳定性

除了聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能,可膨胀石墨的加入对聚氨酯泡沫塑料的热稳定性也产生了较为显著的影响。图 1 为硬质聚氨酯泡沫塑料 TG 曲线。未添加阻燃剂的硬质聚氨酯泡沫塑料的初始降解温度为 336℃;热失重为 50% 时的温度为 410℃;温度为 600℃ 时,材料的质量保持率为 9.8%;而仅添加了 5 质量份的可膨胀石墨后,相应聚氨酯的初始降解温度为 345℃;热失重为 50% 时的温度为 440℃;温度为 600℃ 时,材料的残炭率为 15.1%;当可膨胀石墨添加量为 20 质量份时,相应聚氨酯泡沫塑料的初始降解温度为 362℃;热失重 50% 时的温度为 442℃;温度为 600℃ 时,材料的质量保持率为 29.8%。以上实验结果表明,可膨胀石墨的加入能够有效地提高聚氨酯泡沫塑料的热稳定性。

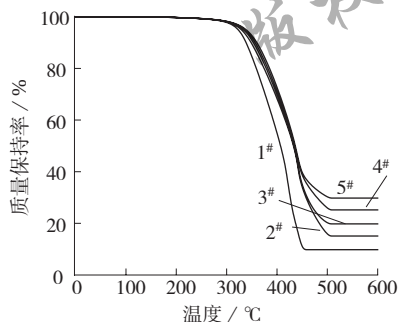


图 1 硬质聚氨酯泡沫塑料 TG 曲线

2.3 聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能

作为建筑墙体保温材料,聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能也是不容忽视的性能指标,因此在对其阻燃性能进行改性时,也需要对其物理力学性能进行研究。笔者对所制备的聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度进行了测试,实验结果见表 3。

当在聚氨酯泡沫塑料中添加了可膨胀石墨后,相应聚氨酯泡沫塑料的密度有所增加,其中添加了 20 质量份可膨胀石墨的聚氨酯泡沫塑料的密度提高至 49.0 kg/m³。相对于所有添加了可膨胀石墨的聚氨酯泡沫塑料来说,5# 样品的密度并未明显高

于 4# 样品。另外,加入了可膨胀石墨后,相应聚氨酯泡沫塑料的压缩强度出现较为明显的提升,并出现了先升高后降低的变化趋势,其中添加了 15 质量份和 20 质量份的可膨胀石墨的聚氨酯泡沫塑料的压缩强度较高,分别为 0.19 MPa 和 0.18 MPa。

表 3 硬质聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能

样品	密度/(kg·m ⁻³)	压缩强度/MPa
1#	26.5	0.09
2#	39.0	0.16
3#	41.0	0.17
4#	47.0	0.19
5#	49.0	0.18

2.4 聚氨酯泡沫塑料的导热性能

硬质聚氨酯泡沫塑料之所以可作为建筑的保温层,是因为其热导率较低,因此对其阻燃性能进行改善的同时,必须要保证其热导率不出现明显升高。笔者对所制备的阻燃聚氨酯的热导率进行了测试,实验结果如图 2 所示。

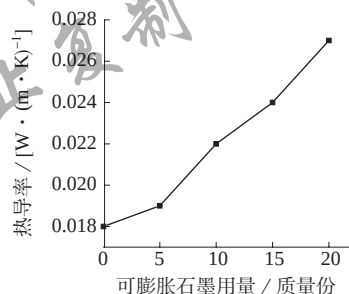


图 2 硬质聚氨酯泡沫塑料的热导率

当在聚氨酯泡沫塑料基体中加入可膨胀石墨后,由于可膨胀石墨的导热性及对泡孔的破坏,相应聚氨酯泡沫塑料的热导率出现上升。即使是对于加入了 20 质量份的可膨胀石墨的聚氨酯泡沫塑料,其热导率依然处于较低的水平,仅为 0.027 W/(m·K),依然是较为优异的保温隔热材料。结果表明,在聚氨酯泡沫塑料基体中添加可膨胀石墨后,聚氨酯的阻燃性能和热稳定性得到有效改善,压缩强度能得到一定程度提升,而隔热保温性能也能够得到有效的保障。

3 结论

以可膨胀石墨为阻燃剂,制备了一系列的阻燃聚氨酯泡沫塑料。实验结果表明,在聚氨酯泡沫塑料基体中添加了可膨胀石墨后,聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能、热稳定性和压缩强度均得到了一定程度的改善;虽然聚氨酯泡沫塑料的密度和热导率出现升高,但依然控制在较低的范围内。当聚氨酯泡沫塑料中添加了 20 质量份的可膨胀石墨后,相应聚

氨酯泡沫塑料的 LOI 可提高至 30.1%,热释放速率峰值降低至 98 kW/m^2 ,火灾指数和火灾蔓延指数分别改善至 0.420 和 1.273,初始热分解温度提高至 362°C ,质量保持率提高至 29.8%。另外,其力学性能和导热性能也得到了有效的保障,压缩强度为 0.18 MPa,密度为 49.0 kg/m^3 ,热导率为 $0.027 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

参考文献

- [1] 周威,贾普友,张猛,等.含氮杂环桐油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备及性能表征[J].林产化学与工业,2019,39(2):53-58.
Zhou Wei, Jia Puyou, Zhang Meng, et al. Preparation and characterization of nitrogen-containing heterocyclic tung oil-based rigid polyurethane[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2019, 39(2):53-58.
- [2] 黄兆阁,李长宇,王裕成,等.超临界发泡聚氨酯安全轮胎的设计与仿真分析[J].弹性体,2019(4):12-16.
Huang Zhaohe, Li Changyu, Wang Yucheng, et al. Design and simulation analysis of supercritical foam TPU safety tire[J]. China Elastomerics, 2019(4):12-16.
- [3] 张晓蕾,周海军,李彦涛.浇注型聚氨酯弹性体的制备与阻尼性能研究[J].聚氨酯工业,2019(4):5-7.
Zhang Xiaolei, Zhou Haijun, Li Yantao. Synthesis of casting polyurethane elastomers and their damping properties[J]. Polyurethane Industry, 2019(4):5-7.
- [4] 李治韬,程原,赵本波,等.功能性聚氨酯在防腐涂料中研究进展[J].高分子通报,2019(6):10-17.
Li Zhitao, Cheng Yuan, Zhao Benbo, et al. Research progress of polyurethane anticorrosion coatings[J]. Polymer Bulletin, 2019(6): 10-17.
- [5] 董忍娥,乔勋,马吉胜,等.一种新型环保非异氰酸酯聚氨酯丙烯酸酯胶黏剂制备工艺[J].现代化工,2019(6):135-139.
Dong Ren'e, Qiao Xun, Ma Jisheng, et al. Syntheses of a novel environmentally friendly non-isocyanate polyurethane acrylate adhesive[J]. Modern Chemical Industry, 2019(6):135-139.
- [6] 马跃.阻燃硬质聚氨酯保温隔热材料的制备及其性能研究[D].成都:西南交通大学,2017.
Ma Yue. Preparation and study on properties of flame retardant rigid polyurethane thermal insulation materials[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2017.
- [7] 薛竹林,王亚凤,闫莉,等.反应型含磷多元醇/APP复配阻燃聚氨酯泡沫的制备及性能[J].塑料科技,2019,47(5):31-36.
Xue Zhulin, Wang Yafeng, Yan Li, et al. Preparation and properties of reactive phosphorus containing polyol/APP flame retardant polyurethane foam[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(5):31-36.
- [8] 张小博,王海洋,刘海萍.水滑石/钴沸石复合阻燃聚氨酯保温材料制备和性能研究[J].聚氨酯工业,2017,32(3):13-16.
Zhang Xiaobo, Wang Haiyang, Liu Haiping. Preparation and properties of flame retardant polyurethane insulation materials using hydrotalcite/cobalt zeolite[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(3): 13-16.
- [9] 谢松明,糜婧,张广耀,等.硼酸锌与蒙脱土对阻燃聚氨酯硬泡抑烟作用的比较[J].聚氨酯工业,2015,30(4):22-25.
Xie Songming, Mi Jing, Zhang Guangyao, et al. Research on zinc borate and montmorillonite as smoke suppression agent of rigid polyurethane foams[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(4):22-25.
- [10] 贾积恒.HHPCP与DMMP复配阻燃聚氨酯硬泡的研究[J].聚氨酯工业,2015,30(5):22-25.
Jia Jiheng. Research of rigid polyurethane foam using HHPCP and DMMP as compound flame retardant[J]. Polyurethane Industry, 2015, 30(5):22-25.
- [11] 钱立军,冯发飞,许国志.两种磷系阻燃剂阻燃聚氨酯硬泡的对比研究[J].塑料工业,2013,41(8):100-103.
Qian Lijun, Feng Fafei, Xu Guozhi. Contrastive research on rigid polyurethane foam with two different type of phosphorus-containing flame retardants[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(8):100-103.
- [12] 宋艳,许亮,李锦春,等.新型磷氮型阻燃剂的制备及其阻燃聚氨酯泡沫塑料[J].复合材料学报,2016,33(11):2461-2467.
Song Yan, Xu Liang, Li Jinchun, et al. Synthesis of novel flame retardant containing phosphorus and nitrogen and its application in retardant polyurethane foam plastic[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2016, 33(11):2461-2467.
- [13] 王泽,李林洁,许博,等.典型添加型磷酸酯/可膨胀石墨阻燃聚氨酯泡沫行为研究[J].中国塑料,2018,32(3):37-43.
Wang Ze, Li Linjie, Xu Bo, et al. Flame-retardant behaviors of polyurethane foams containing expandable graphite and phosphates as typical add-type flame retardants[J]. China Plastics, 2018, 32(3): 37-43.
- [14] 李晶,戴时雨.DMMP和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复配阻燃聚氨酯泡沫材料制备及性能研究[J].中国塑料,2017(10):67-71.
Li Jing, Dai Shiyu. Preparation and properties of polyurethane foam flame retarded by DMMP and $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. China Plastics, 2017(10):67-71.
- [15] 管崇生,李振华.石墨烯协同硅氧烷阻燃聚氨酯硬泡的性能[J].消防科学与技术,2018,37(2):238-240.
Guan Chongsheng, Li Zhenhua. Properties of flame retardant polyurethane rigid foam with graphene and siloxane[J]. Fire Science and Technology, 2018, 37(2): 238-240.