

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.024

阻燃型聚氨酯材料的制备

高丽君,李留洋,郝丽丽,周立明,崔静,方少明

(郑州轻工业学院,河南省表界面科学重点实验室,郑州 450002)

摘要:以异佛尔酮二异氰酸酯、聚乙二醇 400、阻燃剂四溴双酚 A 双(2-羟乙基)醚和甲基丙烯酸- β -羟乙酯为基本原料,以二月桂酸二丁基锡为催化剂,偶氮二异丁腈为引发剂制备一系列不同配比的透明丙烯酸酯类聚氨酯。用热重分析、动态黏弹谱、透光率测试仪、X射线衍射仪和极限氧指数(LOI)测定仪对材料的性能进行了表征。结果表明,丙烯酸酯类聚氨酯材料的透光率在 91% 以上,热分解温度在 250℃ 以上,并且材料的 LOI 随着阻燃剂含量的增加而增大。

关键词:透光率;阻燃;丙烯酸酯类聚氨酯

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0106-04

Preparation of Flame Retardant Polyurethane Materials

Gao Lijun, Li Liuyang, Hao Lili, Zhou Liming, Cui Jing, Fang Shaoming

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A series of transparent poly(urethane-acrylate)s was prepared with isophorone-diisocyanate, polyethylene glycol 400, 4,4'-isopropylidenebis[2-(2,6-dibromophenoxy)ethanol], 2-hydroxyethyl methacrylate. Dibutyltin dilaurate and 2,2-azobisisobutyronitrile were used as the catalyzer and initiator, respectively. The properties of transparent poly(urethane-acrylate)s were characterized by thermogravimetry, dynamic mechanical analysis, transmittance detector, X-ray powder diffraction and limiting oxygen index (LOI) apparatus. The results show that the transmittance of poly(urethane-acrylate)s is above 91% and the thermal decomposition temperature is over 250 °C. Furthermore, LOI of the material increases with the increase of flame retardant content.

Keywords: transmittance; flame retardant; poly(urethane-acrylate)

由于聚氨酯材料具有良好的机械、保温、隔音、耐老化、力学、抗撕裂以及耐化学腐蚀等性能,因此,近年来其在建筑、交通运输、家具、工业设备、管道保温、装饰等领域的应用发展非常迅速^[1-4]。

但是未经任何处理的聚氨酯塑料在空气中非常容易燃烧,其极限氧指数(LOI)仅有 16%~18%^[5-7],远远达不到阻燃使用要求。近年来,因为火灾造成生命和财产损失不可估量^[8]。随着人们防火意识的逐渐增强,尤其是在建筑材料使用上提出了更高的要求,聚氨酯作为建筑上常用的材料对其进行阻燃改性,提高其阻燃级别是大势所趋,为此很多国家都制定了日趋严格的防火试验标准,在研究领域投入了巨大的人力、物力和财力,以便找到更加可

靠的阻燃方法,使之更好地为人类所使用^[9-11]。

阻燃型聚合物的制备主要有掺杂法和键合法。笔者采用键合法在丙烯酸酯类聚氨酯(PUA)大分子单体中引入阻燃元素,获得了阻燃型 PUA 材料,并且对所得材料的光学性能、热稳定性能、动态力学性能和阻燃性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI):工业品,上海和氏璧化工有限公司;

聚乙二醇 400(PEG400):分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;

四溴双酚 A 双(2-羟乙基)醚:化学纯,梯希爱

基金项目:国家自然科学基金项目(21671178,21571159),河南省基础与前沿技术研究项目(162300410033)

通讯作者:方少明,博士,教授,主要从事功能聚合物材料研究 E-mail: 2003072@zzuli.edu.cn

收稿日期: 2017-11-20

引用格式:高丽君,李留洋,郝丽丽,等.阻燃型聚氨酯材料的制备[J].工程塑料应用,2017,46(1):106-109.

Gao Lijun, Li Liuyang, Hao Lili, et al. Preparation of flame retardant polyurethane materials[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1):106-109.

(上海)化成工业发展有限公司;

二月桂酸二丁基锡(DBTL):化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

甲基丙烯酸- β -羟乙酯(HEMA):化学纯,天津市化学试剂研究所。

1.2 主要仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:TEMSOR27型,德国Bruker公司;

综合热分析仪:Diamond TG/DTA型,美国Perkin Elmer公司;

LOI仪:HC-2型,江宁县分析仪器厂;

透光率/雾度测试仪;WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE型,德国Bruker公司;

动态黏弹谱仪:Q800型,美国TA公司。

1.3 试样的制备

反应原料配比为IPDI:(PEG400+阻燃剂):HEMA=2:1:2(物质的量之比),AIBN按总量的3‰加入,DBTL按总量的1‰加入,四溴双酚A双(2-羟乙基)醚(阻燃剂)分别按PEG400物质的量的1%,3%,5%,7%,9%加入。

将IPDI和阻燃剂置于250 mL圆底烧瓶中搅拌10 min,加入PEG400和DBTL,加热至25℃,搅拌30 min,再将HEMA和AIBN加入烧瓶中,继续搅拌30 min。将所得体系真空脱泡,倒入模具中。程序升温固化:30℃加热1 h,40℃加热1 h,50℃加热1 h,60℃加热1 h,70℃加热24 h。开模取样,得到PUA板材。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR测试:波数600~4000 cm^{-1} ;波普分辨率4 cm^{-1} ;扫描次数16次。

XRD测试:测试电压为40 kV,电流为30 mA,使用Cu/ K_{α} 射线靶,扫描范围为5°~70°,扫描步长为0.04°,每步停留的时间为0.5 s。

透光率测试:仪器每次使用前预热30 min,每测完一组样品后对仪器进行校正,以使测得的数据更准确。

热重(TG)测试:氮气气氛,气体流速为200 mL/min,从30℃升温到700℃,升温速率为10℃/min。

动态热机械分析(DMA)测试:测试温度为40~120℃,拉伸频率为1 Hz,采用多频应变模式,升温速率为3℃/min,样品尺寸为35.5 mm×12.5 mm,厚度是试样的实际厚度。

LOI测试:用制样机把PUA板材制成长100 mm、宽6~7 mm的试样,选用试样在燃烧3 min时是否自熄作为评判标准^[12-13]。

2 结果与讨论

2.1 FTIR分析

图1为不同阻燃剂含量的PUA材料FTIR谱图。由图1可知,随阻燃剂四溴双酚A双(2-羟乙基)醚含量的增加,阻燃型PUA材料的FTIR谱图与非阻燃性PUA材料的FTIR谱图基本一致,并且在2200~2400 cm^{-1} 和1650 cm^{-1} 没有出现异氰酸根($-\text{NCO}$)和双键($-\text{C}=\text{C}$)特征吸收峰,说明体系中的 $-\text{NCO}$ 和 $-\text{C}=\text{C}$ 反应完全,同时说明了四溴双酚A双(2-羟乙基)醚反应完全。

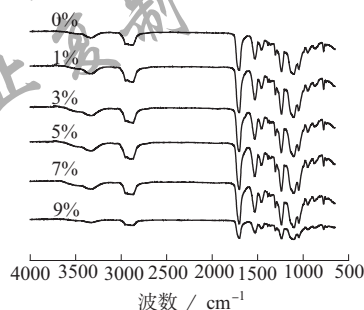


图1 不同阻燃剂含量的PUA的FTIR谱图

2.2 XRD分析

图2为不同阻燃剂含量的PUA材料的XRD谱图。由图2可知,阻燃型和非阻燃型PUA材料的XRD谱图基本一致,在 2θ 为20°左右均出现了馒头峰,并且没有出现明显的结晶峰,说明材料为无定型材料,阻燃剂键合到PUA体系,而不是物理掺杂。

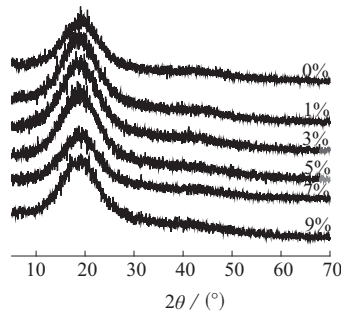


图2 不同阻燃剂含量的PUA材料的XRD谱图

2.3 透光率分析

图3是阻燃型PUA材料的透光率。由图3可知,

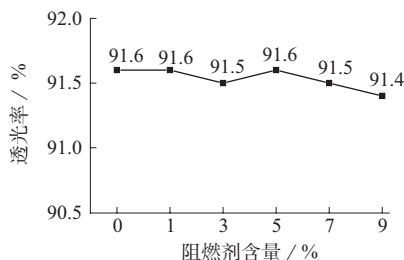


图3 阻燃型 PUA 材料的透光率

阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚的加入对 PUA 材料基本没有影响,当阻燃剂的物质的量为 9% 时,PUA 材料的透过率高达 91.4%,基本可以与有机玻璃相媲美,这也与 XRD 谱图证明 PUA 材料为无定型结果相互印证。

2.4 热稳定性分析

图 4 为阻燃型 PUA 材料的 TG 曲线。由图 4 可知,阻燃型 PUA 材料的 TG 曲线与非阻燃型 PUA 材料的 TG 曲线基本保持一致,热分解温度均在 250℃ 以上,说明阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚的加入对 PUA 材料的热稳定性没有影响,这也证明了四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚是以氨基键接入 PUA 体系。在 250℃ 之前几乎没有质量损失,说明经过四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚改性的阻燃 PUA 材料具有良好的热稳定性。

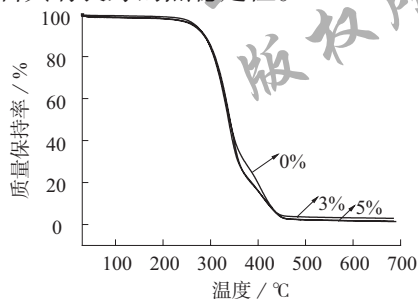


图4 阻燃型 PUA 材料的 TG 曲线

2.5 动态力学分析

图 5 为阻燃型 PUA 材料的损耗因子图。

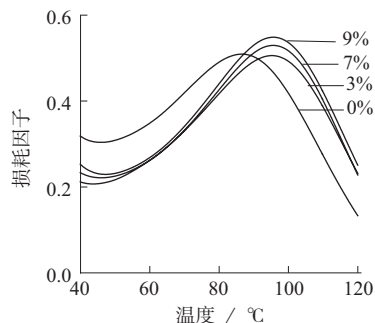


图5 阻燃型 PUA 材料的损耗因子

由图 5 可知,随着温度的增加,阻燃型 PUA 材料和非阻燃型 PUA 材料的损耗因子均是先增加,达

到峰值以后,随着温度的升高随之减小。随着阻燃剂含量的增加,损耗因子曲线峰值向右移动,即材料的玻璃化转变温度 (T_g) 增大。这是由于阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚中含有苯撑基和丙撑基,苯撑基为大共轭芳环,两个苯撑基与中间的丙撑基构成一个庞大的刚硬基团,限制了分子链段内旋转,赋予分子刚性。醚氧键为典型的柔性基团,使分子链呈现一定的柔性,但总体而言,分子链上苯撑基影响大于醚键的影响,所以 T_g 随着阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚含量的增加而增加。

2.6 阻燃性能分析

图 6 为阻燃型 PUA 材料的 LOI 图。由图 6 可知,LOI 随着阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚含量的增加逐渐增大。这是由于随着阻燃剂含量的增加,阻燃元素溴的含量随之增加,燃烧过程产生的溴自由基增加,抑制了燃烧。所以阻燃剂四溴双酚 A 双 (2- 羟乙基) 醚含量越高,阻燃效果越好。

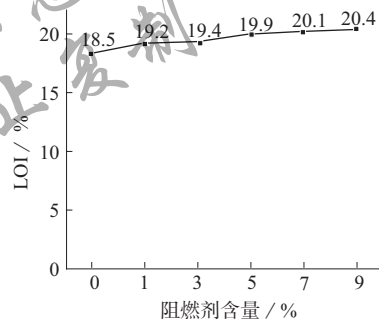


图6 阻燃型 PUA 材料的 LOI

3 结论

利用阻燃剂中的羟基将阻燃剂以化学键的形式引入到 PUA 材料中,合成了一种新型的阻燃型丙烯酸酯类聚氨酯高透明材料。随着阻燃剂含量的增加,材料的玻璃化转变温度和 LOI 随之增加。阻燃剂的引入对体系的透光率和热稳定性基本没有影响。引入阻燃剂之后的材料透光率仍保持在 91 % 以上,说明 PUA 材料具有良好的光学性能;PUA 材料在 250℃ 之前基本没有失重,说明阻燃型 PUA 材料具有良好的热稳定性。

参考文献

- [1] 金军. 聚氨酯硬质泡沫阻燃技术研究及趋势 [J]. 安徽冶金科技职业学院学报, 2007, 17(4): 67-69.
Jin Jun. Discussion about the trend of flame-retardant technique of using rigid polyurethane foams [J]. Anhui Vocational College of Metallurgical and Technology, 2007, 17 (4): 67-69.
- [2] 李跃文, 陈兴华. 聚氨酯阻燃改性研究进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(5): 53-56.
Li Yuewen, Chen Xinghua. Research advance of flaming retarding

- modification of polyurethane[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2014, 26(5):53-56.
- [3] 周立明. 聚氨酯丙烯酸酯大分子单体及其聚合物的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2004.
- Zhou Liming. Study on polyurethane acrylate macromonomer and its polymers[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2004.
- [4] 周立明, 杨彩霞, 高丽君, 等. 耐高温丙烯酸酯类聚氨酯材料的制备与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(7):21-24.
- Zhou Liming, Yang Caixia, Gao Lijun, et al. Preparation and properties of poly(urethane-methacrylate) materials with high temperature resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(7):21-24.
- [5] 董金路, 曹宏斌, 张懿. 阻燃型聚氨酯硬质泡沫塑料的制备[J]. 中国塑料, 2007, 21(12):50-54.
- Dong Jinlu, Cao Hongbin, Zhang Yi. Preparation of flame-retardant rigid polyurethane foam[J]. China Plastics, 2007, 21(12):50-54.
- [6] Aslzadeh M M, Abdouss M, Sadeghi G M M. Preparation and characterization of new flame retardant polyurethane composite and nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127(3):1 683-1 690.
- [7] Wang Lijin, Duan Yiheng, Xu Ning. Non-monotonic pressure dependence of the dynamics of soft glass-formers at high compressions[J]. Soft Matter, 2012, 8(47):11 831-11 838.
- [8] 张五一. 聚氨酯用反应型阻燃剂的制备与实验研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- Zhang Wuyi. Preparation and experimental study of reactive flame retardants based on polyurethane[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [9] 高玉玲, 尹国永, 惠继星, 等. 聚氨酯泡沫的阻燃方法研究进展[J]. 化工科技, 2013, 21(4):76-79.
- Gao Yuling, Yin Guoyong, Hui Jixing, et al. Research progress in flame retarding methods of polyurethane materials[J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2013, 21 (4):76-79.
- [10] 温中印, 马宏明, 罗振扬. 硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃研究进展[J]. 高分子通报, 2014(7):7-12.
- Wen Zhongyin, Ma Hongming, Luo Zhenyang. Review of flame-retardant rigid polyurethane foam[J]. Polymer Bulletin, 2014(7):7-12.
- [11] 张铁江. 常见阻燃剂的阻燃机理[J]. 化学工程与装备, 2009(10):114-115.
- Zhang Tiejiang. Flame retardant mechanism of common flame retardants[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2009(10):114-115.
- [12] 陈立君. 浅谈用氧指数法测试塑料燃烧性[J]. 广西轻工业, 2010, 26(6):63-64.
- Chen Lijun. Analysis of testing the flammability of plastics by oxygen index method[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2010, 26(6):63-64.
- [13] 吴述扬, 张柏梁, 刘昌梁. 氧指数-塑料燃烧特性的评价[J]. 塑料工业, 1982 (6):57-59.
- Hao Shuyang, Zhang Bailiang, Liu Changjiang. Oxygen index-evaluation of plastic combustion characteristics[J]. China Plastics Industry, 1982(6):57-59.
- (上接第 88 页)
- Mai Miao, Huo Yan, Zeng Yan, et al. The distribution characteristics of total solar radiation in Jiangsu province[J]. Journal of the Meteorological Sciences, 2012, 32(3):269-274.
- [17] 沈义. 我国太阳能的空间分布及地区开发利用综合潜力评价[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- Shen Yi. The spatial distribution of solar energy and the comprehensive potential evaluation of regional exploitation and utilization in China[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [18] 张维, 邵德民. 影响上海地区太阳紫外辐射的研究[J]. 气象, 2002, 28(11):48-54.
- Zhang Wei, Shao Demin. A study of solar ultraviolet radiation influencing Shanghai[J]. Meteorological Monthly, 2002, 28(11):48-54.
- [19] 董显权, 刘结平, 王鲁民, 等. 纳米改性高密度聚乙烯耐老化性能的研究进展[J]. 渔业信息与战略, 2014, 29(2):103-109.
- Dong Xianquan, Liu Jieping, Wang Lumin, et al. Nano-modification research progress of anti-aging properties of high density polyethylene[J]. Fishery Information and Strategy, 2014, 29(2):103-109.
- [20] 付敏, 郭宝星. 聚乙烯材料热及光氧老化的研究进展[J]. 四川化工, 2004, 7(6):25-27.
- Fu Min, Guo Baoxing. The research progress on thermal and photo-oxygen aging of polyethylene materials[J]. Sichuan Chemical Industry, 2004, 7(6):25-27.
- [21] 吴茂英. 聚合物光老化、光稳定机理与光稳定剂(下)[J]. 高分子通报, 2006(4):76-83.
- Wu Maoying. Photo-aging and photostabilization of polymers and light stabilizers(II) [J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006(4):76-83.
- [22] 卢赞, 张磊, 谭惠民. 含稳态氮氧自由基的光稳定剂对 PE/EVA 薄膜老化性能的影响[J]. 中国塑料, 2006(4):95-99.
- Lu Yun, Zhang Lei, Tan Huimin. Effect of light stabilizer containing stable nitroxyl oxides of free radical on light aging-resistance of PE/EVA films[J]. China Plastics, 2006(4):95-99.
- [23] 吴琿, 王峰. 受阻胺在聚烯烃材料中的应用研究进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(3):97-102.
- Wu Hui, Wang Feng. Progress in application research on HALS from being in polyolefin material[J]. Development and Application of Materials, 2011, 26(3):97-102.
- [24] 王俊, 彭坚. 老化试验中 PE-HD 的结构与力学性能研究[J]. 中国塑料, 2005(1):44-47.
- Wang Jun, Peng Jian. Study on structure and mechanical properties of PE-HD during the aging test[J]. China Plastics, 2005(1):44-47.