

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.024

# 复配阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃性能的影响

刘伟

(西安市公安消防支队,西安 710001)

**摘要:**研究了甲基膦酸二甲酯(DMMP)、尿素(UC)、磷酸三乙酯(TEP)单独添加及复配使用对硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)阻燃性能的影响。结果表明,UC与DMMP及TEP复配是气相和凝聚相双相协同阻燃机理的复合阻燃剂;UC与DMMP,UC与TEP复配阻燃RPUF,可达到垂直燃烧分级V0级;UC/DMMP复配使用,UC和DMMP含量分别为15%和25%时,其阻燃RPUF的氧指数最高,为27.3%,阻燃性能优于UC/TEP复配阻燃RPUF;复配阻燃RPUF的压缩强度比单独填充UC体系高,呈现协同作用。

**关键词:**硬质聚氨酯泡沫塑料;复配阻燃剂;阻燃性能;压缩强度

**中图分类号:**TQ32 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)06-0110-04

## Influence of Compound Flame Retardant on Flame Retardant Properties of Rigid Polyurethane Foam

Liu Wei

(The Fire Protection Association of Xi'an Public Security Bureau, Xi'an 710001, China)

**Abstract:** The effects of methyl phosphonic acid dimethyl ester (DMMP), urea (UC), triethyl phosphate (TEP) and their compounds on the flame retardancy of rigid polyurethane foam (RPUF) were studied. The results show that the UC and DMMP mixture, UC and TEP mixture are composite flame retardant agents of gas phase and condensed phase double coordinate flame retardant mechanism. UC and DMMP, UC and TEP compound flame retardant RPUF can achieve the vertical combustion grade V0. When UC is compound with DMMP, and the content of UC and DMMP is 15% and 25% respectively, the flame retardant RPUF has the highest oxygen index of 27.3%, the flame retardancy is better than that of UC / TEP flame retardant RPUF. The compressive strength of compound flame retardant RPUF is higher than that of UC alone flame retardant system.

**Keywords:** rigid polyurethane foam; compound flame retardant; flame retardancy; compressive strength

硬质聚氨酯泡沫塑料(RPUF)具有绝热性好、密度低、比强度大、绝缘、隔音、耐热、耐寒、耐溶剂等优良特性,广泛用作绝热材料、保温材料,少量用于非绝热场合、包装材料、吸音材料及结构材料等<sup>[1-2]</sup>。但RPUF为多孔结构,极易被点燃和燃烧,燃烧速度猛烈,不易扑灭,并且其燃烧过程中产生的烟雾有毒,极易造成人员窒息死亡。添加阻燃剂是提高RPUF阻燃性最简便的方法,常用的阻燃剂有磷酸酯、石墨、磷酸铵、硼酸盐、氯化石蜡等<sup>[3-5]</sup>。绝大多数阻燃剂会导致泡沫塌泡、收缩或开裂,而且制得产品的物理力学性能较差,仅有为数不多的阻燃剂可以使用。许多研究表明<sup>[6-9]</sup>,单一阻燃剂阻燃效果有限,多种阻燃剂复配使用后阻燃效果优异,复配高效阻燃剂已成为阻燃剂开发应用研究领域的前沿课题<sup>[10-13]</sup>。从目前阻燃剂的发展方向来看,主要向不含卤系等有机阻燃剂方向发展<sup>[14-17]</sup>,笔者研究了甲基膦酸二甲酯(DMMP)、尿素(UC)、磷酸三乙酯(TEP)

单独添加及复配使用对RPUF阻燃性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

聚醚多元醇:4110,羟值430 mg KOH/g,山东滨化集团股份有限公司;

多异氰酸酯:—NCO含量约31%,天津市科密欧化学试剂有限公司;

匀泡剂:B-8462,江苏美思德化学股份有限公司;

一氟二氯乙烷(HCFC-141b)、三乙醇胺、UC:天津市富宇精细化工有限公司;

甘油:广州化学试剂厂;

DMMP:天津市科密欧化学试剂有限公司;

TEP:济南国邦化工有限公司。

联系人:刘伟,主要研究方向为机械排烟

收稿日期:2016-03-20

## 1.2 仪器与设备

电子天平: JE1002 型, 上海浦春计量仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: JF-3 型, 沧州华瑞仪器设备有限公司;

水平-垂直燃烧仪: CZF-3 型, 沧州华瑞仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700 型, 日本电子公司;

泡沫切割机: S-500 型, 昆山市亚满精密机械有限公司;

万能试验机: Roell Z010 型, 德国 Zwick 公司。

## 1.3 试样制备

采用一步发泡法, 将聚醚多元醇、异氰酸酯、匀泡剂 B-8462、发泡剂 HCFC-141b、催化剂三乙醇胺、阻燃剂等原料按比例混合在一起, 用电动搅拌器搅拌均匀, 倒入模具中, 待其发泡。泡沫熟化彻底后测定其燃烧性能。

## 1.4 性能测试及表征

阻燃性能分析: 采用 LOI 测定仪按 GB/T 2406-2008 测试 LOI; 采用水平-垂直燃烧仪测试泡沫的水平-垂直燃烧性能。

SEM 分析: 采用 SEM 对燃烧后的残炭表面进行观察分析, 放大 1000 倍。

压缩性能分析: 采用万能试验机按 GB/T 8813-2008 对泡沫的压缩性能进行测试分析, 压缩速率为 5 mm/min, 每组测试 5 个样品, 取平均值, 样品尺寸 50 mm × 50 mm × 50 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单一组分阻燃剂对 RPUF 阻燃性能的影响

表 1 示出单一阻燃剂含量对 RPUF 的 LOI 的影响。由表 1 可以看出, 三种阻燃剂的添加对 RPUF 的阻燃性能均有所提高, LOI 随着阻燃剂添加量的增加明显提高, 在添加量相同的条件下, RPUF 的 LOI 为添加 UC 的最低, 添加 DMMP 的最高。实验选择的三种阻燃剂均为有机阻燃剂, UC 阻燃剂是在高温下产生氮气等不燃性气体, 这只是稀释了聚合物表面的可燃气体的浓度, 起到延缓燃烧的作用, 而不是抑制燃烧的作用; DMMP 阻燃剂是能消耗聚合物燃烧时释放的可燃性气体, 促进炭化物的形成; TEP 阻燃剂是受热分解产生大量的自由基, 从而减少了气相中支持燃烧的自由基。从表 1 还可以看出, 添加 TEP 阻燃剂与 DMMP 阻燃剂

泡沫的 LOI 相差较小, 与添加 UC 阻燃剂相差较大。

表 1 单一阻燃剂含量对 RPUF 的 LOI 的影响 %

| 阻燃剂  | 加入量  |      |      |      |      |
|------|------|------|------|------|------|
|      | 5    | 10   | 15   | 20   | 25   |
| UC   | 20.2 | 20.7 | 21.2 | 21.6 | 22.0 |
| TEP  | 21.5 | 23.8 | 24.6 | 25.2 | 25.7 |
| DMMP | 22.5 | 23.5 | 24.8 | 25.5 | 26.0 |

### 2.2 复配阻燃剂对 RPUF 阻燃性能的影响

采用 UC 分别与 DMMP 和 TEP 复配, 阻燃剂总添加量保持在 40% (质量分数), 考察不同配比对 RPUF 燃烧性能的影响, 结果见表 2。

表 2 复配阻燃剂对 RPUF 阻燃性能的影响

| 试样编号           | 阻燃体系      | 阻燃剂含量 / % | 燃烧等级 | LOI / % |
|----------------|-----------|-----------|------|---------|
| 1 <sup>#</sup> | UC        | 40        | HB-4 | 22.4    |
| 2 <sup>#</sup> | UC / TEP  | 20 / 20   | V0   | 25.8    |
| 3 <sup>#</sup> | UC / TEP  | 15 / 25   | V0   | 26.9    |
| 4 <sup>#</sup> | UC / DMMP | 15 / 25   | V0   | 27.3    |
| 5 <sup>#</sup> | UC / DMMP | 20 / 20   | V0   | 26.2    |

由表 2 可知, 纯 UC 阻燃 RPUF 的燃烧等级为 HB-4, 但 UC 与 DMMP, UC 与 TEP 复配阻燃 RPUF, 可达到燃烧等级 V0, 说明复配阻燃剂呈现协同效应, 显著提高了 RPUF 的阻燃性能。这是因为 UC 与 DMMP 复配阻燃, 其中的 DMMP 燃烧分解产生磷酸, 经过脱水等一系列反应, 最终形成磷酸液膜覆盖在材料表面, 磷酸液膜为粘稠状, 不挥发, 能够隔绝氧来抑制燃烧, 同时 UC 也在燃烧过程中分解不燃性气体, 促进泡沫成炭, DMMP 和 UC 在凝聚相和气相的协同阻燃, 从而提高了材料的阻燃性能。UC 与 TEP 复配阻燃效果类似, TEP 燃烧分解产生大量的自由基, 消灭了火焰中的 H· 和 OH· 自由基, 使泡沫燃烧终止, 在 UC 阻燃剂的协同下, 进一步提高了材料的阻燃性能。

从表 2 还可以看出, 阻燃剂的复配可以有效提高 RPUF 的 LOI。在保持阻燃剂总量同为 40% 的情况下, 随着 UC 含量减少, RPUF 的 LOI 逐渐增加, 当 UC / DMMP 或 UC / TEP 质量比为 15 / 25 时, RPUF 的 LOI 均达最高, 分别为 27.3% 和 26.9%。UC / DMMP 体系的协同阻燃效果要好于 UC / TEP 体系。

图 1 为 1<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup> 试样炭层的 SEM 照片。可以看出, UC 使炭层表面有较多泡孔和囊泡产生, 这是因为 UC 分解的不燃性气体 (氮气、氦气) 冲击熔融状的炭层产生的, 这种膨胀炭层的隔热隔氧性能一般, 因此单一 UC 只能轻微改善材料的阻燃性能; 3<sup>#</sup> 试样在燃烧过程中 TEP 产生大量的自由基捕

剂能发挥气相阻燃作用,而4<sup>#</sup>试样在燃烧过程中DMMP产生的HNO<sub>2</sub>和HNO<sub>3</sub>能促进泡沫脱水炭化,同时UC产生不燃性气体冲击熔融状炭层,两者的协同作用形成致密性好、强度高的膨胀炭层,能有效隔绝热量和气体传递。

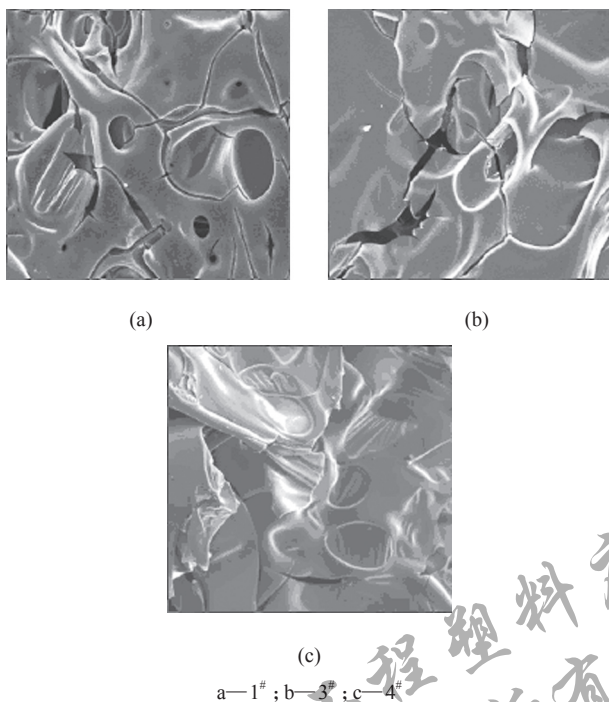


图1 试样残炭SEM照片

综合以上情况,在UC的协同下,DMMP对泡沫成炭的作用要比TEP好,因此4<sup>#</sup>复配体系对材料的阻燃性能要比3<sup>#</sup>体系好。

### 2.3 复配阻燃剂对RPUF力学性能的影响

图2示出不同阻燃复配RPUF体系的压缩强度(未加阻燃剂的试样编号为0<sup>#</sup>)。从图2可以看出,UC/DMMP, UC/TEP复配阻燃体系的压缩强度都比不加阻燃剂时的纯RPUF(350 kPa)的低,这是因为阻燃剂的加入使得RPUF的平均泡孔尺寸变大,大小分布不均,大泡孔出现增多。UC/DMMP, UC/TEP复配阻燃体系的压缩强度都比UC单独

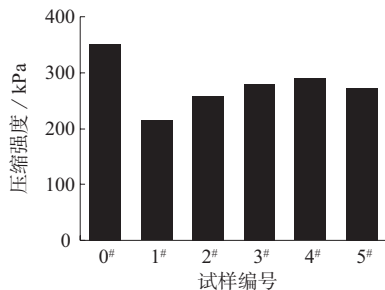


图2 不同阻燃复配RPUF体系的压缩强度

阻燃体系(210 kPa)的高,2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>试样的压缩强度分别是258,273 kPa,而3<sup>#</sup>,4<sup>#</sup>试样的压缩强度提高为279,290 kPa,这是因为不同质量比复配阻燃剂对泡沫泡孔结构不同的影响,复配阻燃的泡孔结构比阻燃剂单独使用的要好,因此复配阻燃RPUF的压缩强度比单独填充UC时高,呈现协同作用。

### 3 结论

(1) UC, DMMP, TEP单一阻燃剂的添加对RPUF的阻燃性能均有所提高, LOI随着阻燃剂添加量的增加明显提高,在添加量相同的条件下,阻燃RPUF的LOI为添加UC的最低,添加DMMP的最高。

(2) 通过水平-垂直燃烧分析发现, UC与DMMP或TEP复配阻燃聚RPUF,可达到垂直燃烧等级V0级,且UC/DMMP的复配阻燃效果好于UC/TEP体系。

(3) 复配阻燃RPUF的压缩强度比单独填充UC体系高,呈现协同作用。

### 参考文献

- [1] 杨伟平,戴震,许戈文. 聚氨酯阻燃的研究进展[J]. 聚氨酯, 2010(4):66-70.  
Yang Weiping, Dai Zhen, Xu Gewen. Research progress of polyurethane flame retardant[J]. Polyurethane, 2010(4):66-70.
- [2] 陈勇军,李斌,刘岚,等. 阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(3):103-109.  
Chen Yongjun, Li Bin, Liu Lan, et al. Research progress of flame retardant rigid polyurethane foam plastics[J]. Plastic Science and Technology, 2012, 40(3):103-109.
- [3] 许冬梅,丁飞,郝建薇,等. 改性可膨胀石墨的制备及在硬质聚氨酯泡沫中的阻燃性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(11):2674-2680.  
Xu Dongmei, Ding Fei, Hao Jianwei, et al. Preparation of modified expandable graphite and its flame retardant properties in rigid polyurethane foam[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2013, 34(11):2674-2680.
- [4] 孙付宇,秦泽云,张美. 聚氨酯泡沫的阻燃研究[J]. 化工中间体, 2011(5):46-49.  
Sun Fuyu, Qin Zeyun, Zhang Mei. Study on flame retardant of polyurethane foam[J]. Chemical Intermediate, 2011(5):46-49.
- [5] 吴蓁,郭青,沈军,等. 硬质聚氨酯泡沫塑料结构及其性能的研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(4):453-457.  
Wu Zhen, Guo Qing, Shen Jun, et al. Rigid polyurethane foam structure and performance[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(4):453-457.
- [6] Wang C Q, Ge F Y, Sun J, et al. Effects of expandable graphite and

- dimethyl methylphosphonate on mechanical, thermal, and flame-retardant properties of flexible polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(2):916–926.
- [7] Feng F F, Qian L J. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Composites, 2014, 35(2):301–309.
- [8] 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(2):44–46.
- Li Biying, Qiu Bing, Chen Hejiang, et al. Study on the synergistic effect of DMMP and EG in RPUF[J]. Polyurethane Industry, 2011 (2):44–46.
- [9] Hu X, Wang D, Wang S. Synergistic effects of expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate on the mechanical properties, fire behavior, and thermal stability of a polyisocyanurate-polyurethane foam[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(1):13–20.
- [10] Lorenzetti A, Modesti M, Besco S, et al. Influence of phosphorus valency on thermal behaviour of flame retarded polyurethane foams [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8):1 455–1 461.
- [11] Zhang X G, Ge L L, Zhang W Q, 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.
- [12] Hu X M, Wang D M. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129(1):238–246.
- [13] Meng Xianyan, Ye Ling, Zhang Xiaoguang, et al. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2):853–863.
- [14] 赵义平, 阎家建, 陈丁猛, 等. 复配无卤阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备与表征 [J]. 功能材料, 2013, 44(5):697–699.
- Zhao Yiping, Yan Jiajian, Chen Dingmeng, et al. Preparation and characterization of flame retardant polyurethane foam[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(5):697–699.
- [15] 陶亚秋, 周云, 祝杜民. 无卤添加型阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能研究 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(8):123–125.
- Tao Yaqiu, Zhou Yun, Zhu Dumin. Study on flame retardant properties of rigid polyurethane foam with halogen free additive flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(8):123–125.
- [16] 王成群. 无卤阻燃剂复配 / 包覆可膨胀石墨阻燃软质聚氨酯泡沫的性能 [D]. 上海: 东华大学, 2013.
- Wang Chengu. Properties of flexible polyurethane foam filled with expandable graphite compounded with or encapsulated by halogen-free flame retardant[D]. Shanghai:Donghua University, 2013.
- [17] 王志涛. 新型阻燃聚氨酯保温材料的制备及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- Wang Zhitao. Preparation and properties of new flame retardant polyurethane thermal insulation materials[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2014.

## 意大利 CRP 集团定制生产 Windform 3D 打印材料

意大利增材制造公司 CRP 集团的研发部门开发了 Windform 系列材料, 它们都是玻璃纤维或碳纤维增强的聚酰胺类材料。其应用范围广, 从摩托车到航空领域, 从包装到医疗设备。每个材料都有其专门定制的力学性能。

Windform XT2.0 和 Windform SP 都填充了碳纤维, 极其轻, 相比之下, Windform XT2.0 在所有 Windform 材料中有最高拉伸强度, Windform SP 更有弹性, 有较好的韧性, 保持较大的力学强度。填充玻璃纤维的聚酰胺基的 Windform GT 具有高弹性, 防水, 无需表面处理等特点。 (新材料在线)

## (上接第 109 页)

- [16] Menon A R R, Aigbodion A I, Pillai C K S, et al. Processability characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber modified with cashewnut shell liquid and cashewnut shell liquid-formaldehyde resin[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(1):163–168.
- [17] Parreira T F, Ferreira M, Sales H J S, et al. Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration[J]. Applied Spectroscopy, 2002, 56(12):1 607–1 614.
- [18] 康迷, 韩建, 丁新波, 等. 阻燃增塑剂对 PVC 材料阻燃性能影响的研究 [J]. 浙江理工大学学报, 2013, 30(5):663–666.
- Kang Mi, Han Jian, Ding Xinbo, et al. Study on influence of flame-retardant plasticizer on flame-retardation plasticizer on flame reterdation[J]. Journal of zhejiang Sci-Tech Univerity, 2013, 30(5):663–666.
- [19] Ullah A, Wu J. Feather fiber-based thermoplastics: Effects of different plasticizers on material properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(2):153–162.
- [20] 刘海军. PVC 增塑机理及 PVC-增塑剂的相互作用 [J]. 山西化工, 2011, 31(2):56–58.
- Liu Haijun. Mechanism of PVC plasticization and PVC-plasticizer interaction[J]. Shanxi Chemical Industry, 2011, 31(2):56–58.