

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.021

# 含磷阻燃剂阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能研究

洪晓东,代文娟

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院,辽宁阜新 123000)

**摘要:**研究了无卤、含磷添加型阻燃剂红磷、包覆红磷、聚磷酸铵、包覆聚磷酸铵、含磷膨胀型阻燃剂 PNP、三聚氰胺焦磷酸盐等 6 种阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃及力学性能的影响。结果表明,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数 (LOI) 总体上呈升高趋势,拉伸强度呈先上升后下降趋势,而冲击强度呈逐渐下降趋势。包覆红磷和包覆聚磷酸铵阻燃材料的阻燃性能和力学性能均明显好于普通红磷和聚磷酸铵阻燃剂, PNP 阻燃材料具有最佳的阻燃性能和力学性能,当 PNP 添加量为 25% 时,阻燃材料的 LOI 为 29.5%,拉伸强度和冲击强度分别为 5.3 MPa 和 8.7 kJ/m<sup>2</sup>。

**关键词:**聚氨酯;无卤阻燃;含磷阻燃剂;极限氧指数

**中图分类号:** TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0095-05

## Study on Properties of Rigid Polyurethane Foams Plastics with Phosphorus-Containing Flame Retardants

Hong Xiaodong, Dai Wenjuan

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**Abstract :** The influences of non-halogen and phosphorus-containing flame retardants on the flame resistances and mechanical properties of rigid polyurethane foam plastics were studied, the flame retardants include red phosphorus, encapsulated red phosphorus, ammonium polyphosphate (APP), encapsulated APP, phosphorus-containing inflation flame retardant PNP and melamine pyrophosphate (MP). The results show that, with increase of filling content of flame retardant, the limited oxygen index (LOI) value of flame retarded rigid polyurethane foam plastics generally increase, the tensile strength increase firstly and decline later, and the impact strength decrease gradually. The flame retarded rigid polyurethane foam plastics with encapsulated red phosphorus and encapsulated APP have better flame resistances and mechanical properties than those of the foam plastics with ordinary red phosphorus and APP, the flame retarded rigid polyurethane foam plastics with PNP have the best flame resistance and mechanical properties, when the rigid polyurethane foam plastics is filled by PNP which's mass fraction is 25%, LOI is 29.5%, tensile strength and impact strength is 5.3 MPa and 8.7 kJ/m<sup>2</sup> respectively.

**Keywords :** polyurethane ; non-halogen flame retardancy ; flame retardant containing phosphorus ; limited oxygen index

聚氨酯合成材料是目前世界六大合成材料之一,其性能优异,用途广泛,其中尤以聚氨酯泡沫塑料的用途最为广泛,被广泛应用于家具、建筑、交通运输和石油化工管道的隔热材料等行业<sup>[1]</sup>。

未经阻燃处理的硬质聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数 (LOI) 仅为 17% 左右,在空气中极易燃烧,燃烧时会产生大量的烟雾及有毒气体,远远达不到材料使用所需的防火阻燃要求,使其应用场所存在极大的火灾隐患,对人们的生命财产安全具有很大的潜在危害<sup>[2]</sup>。随着聚氨酯泡沫塑料的大量生产及广泛应用,国内外对其阻燃性能提出了越来越严格的要求,纷纷制订了相关的法令、法规,使得聚氨酯泡沫塑料的无卤阻燃性能的研究成为业内的热门课题。在添加型无卤阻燃剂中,含磷阻燃剂具有较高

的阻燃效率,逐渐被研究者们所采用<sup>[3-4]</sup>。笔者等曾在文献 [5-6] 中研究了红磷、聚磷酸铵 (APP) 阻燃剂的微胶囊包覆方法,并将其添加到环氧树脂中,研究了阻燃环氧树脂的性能。在本实验中,笔者分别将红磷、包覆红磷、APP、包覆 APP、含磷膨胀型阻燃剂 PNP、三聚氰胺焦磷酸盐 (MP) 等 6 种无卤含磷阻燃剂添加到硬质聚氨酯泡沫塑料中,具体研究阻燃剂类型和添加量对材料阻燃及力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

异氰酸酯: PM200, 烟台万华聚氨酯股份有限

联系人: 洪晓东, 博士, 讲师, 研究方向为高分子材料无卤阻燃、自组装纳米材料

收稿日期: 2013-05-20

公司;

聚醚多元醇: 303,工业级,沈阳东南化工研究所;

辛酸亚锡: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

消泡剂: L-6930,宁波市劲翔化工有限公司;

红磷: 四川什邡市川鸿化工厂;

APP: 聚合度为 1 000,杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

含磷膨胀型阻燃剂 PNP: 杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

包覆红磷和包覆 APP: 自制<sup>[5-6]</sup>;

三聚氰胺焦磷酸盐 (MP): 青岛海大化工有限公司。

## 1.2 主要仪器与设备

微机控制电子万能试验机: RGL-30A 型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU222 型,承德试验机有限公司;

氧指数测定仪: HC-2C 型,南京江宁分析仪器厂。

## 1.3 试样的制备

事先分别将阻燃剂红磷、包覆红磷、APP、包覆 APP、PNP、MP 研磨过筛,筛孔孔径为 48  $\mu\text{m}$  (300 目),得到的阻燃剂粒径约 40  $\mu\text{m}$ ,然后分别置于干燥箱内进行烘干,烘干温度为 95  $^{\circ}\text{C}$ ,时间为 3 h,以避免阻燃剂潮湿造成阻燃材料性能下降。将称量好固定比例的聚醚多元醇 31 g、辛酸亚锡 0.016 g、消泡剂 0.332 g 以及不同添加量的阻燃剂依次加入 150 mL 的一次性纸杯中,用电动搅拌机高速搅拌混合物,使其混合均匀,然后将 35.4 g 异氰酸酯 PM200 倒入上述纸杯中,继续搅拌,使其充分混合并发生反应,当反应物达到乳白状态时 (实验中达到乳白状态所需时间为 10 s),将混合液倒入预先准备好的模具中,反应初期先有少量发泡,等待发泡完全后,将其连同模具一同放入 65  $^{\circ}\text{C}$  的烘箱中熟化 1.5 h,最后取出模具,脱模,得到阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料试样。

## 1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,测试试样为哑铃形,宽度为 10 mm,厚度为 4 mm,拉伸速率为 5 mm/min,每个样品测试 5 个试样,取平均值。

冲击强度按 GB/T 1943-2007 测试,简支梁落

锤冲击,测试试样尺寸为 80 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm,每个样品测试 5 个试样,取平均值。

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试,测试试样尺寸为 120 mm  $\times$  6.5 mm  $\times$  3 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红磷和包覆红磷阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

通过添加红磷和包覆红磷阻燃剂对聚氨酯硬质泡沫塑料进行阻燃,阻燃剂的添加量分别为材料总质量的 10%、15%、20% 和 25%。测试阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能。

红磷、包覆红磷添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料 LOI 的影响如图 1 所示。

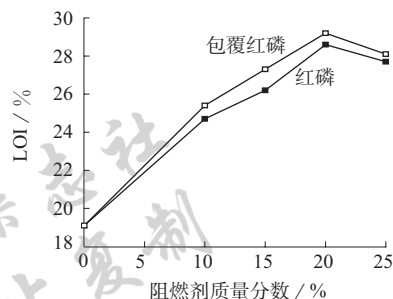


图1 红磷、包覆红磷添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料 LOI 的影响

由图 1 可以看出,未添加阻燃剂的硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 为 19.1%,添加红磷阻燃剂后,硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 随阻燃剂添加量的增加先增大后减小,当添加量为 20% 时,LOI 均达到最大值,其中红磷阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 为 28.6%,微胶囊红磷阻燃聚氨酯硬质泡沫塑料的 LOI 为 29.2%。通过对比可以明显看出,包覆红磷阻燃的效果好于普通红磷,其主要原因是红磷经过密胺甲醛树脂包覆后,其表面的亲水性得到改善,并且包覆物与聚氨酯具有更好的相容性,因此,具有更好的阻燃性能。然而,当阻燃剂添加量超过 20% 后,材料的阻燃性能 (LOI) 出现下降趋势。这主要是由于红磷阻燃剂本身具有一定的易燃性,在聚合物材料中的填充量过大会使材料的阻燃性能下降。

图 2、图 3 分别为红磷、包覆红磷添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸和冲击强度的影响。

由图 2 可以看出,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势。在阻燃剂添加量相同条件下,包覆红磷阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度明显好于普通红磷,当阻燃剂添加量为 15% 时,材料的拉伸强度

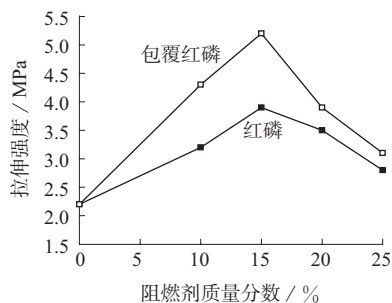


图2 红磷、包覆红磷添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸强度的影响

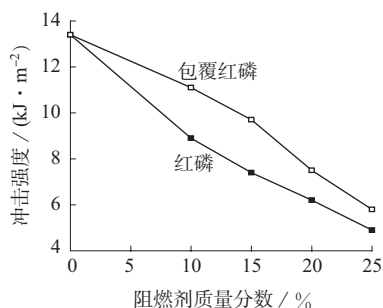


图3 红磷、包覆红磷添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料冲击强度的影响

均达到最大值,分别为 5.2 MPa 和 3.9 MPa。

由图3可以看出,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的冲击强度呈显著下降趋势,在阻燃剂添加量相同条件下,包覆红磷阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的冲击强度明显好于普通红磷,在实验范围内,当添加量为25%时,材料的冲击强度均为最小值。

综合红磷、包覆红磷阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能和力学性能,当包覆红磷的添加量为20%时,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的综合性能最佳,LOI为29.2%,拉伸强度为3.9 MPa,冲击强度为7.5 kJ/m²。

## 2.2 APP和包覆APP阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

通过添加APP和包覆APP对硬质聚氨酯泡沫塑料进行阻燃,阻燃剂的添加量分别为材料总质量的10%、15%、20%和25%。测试阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能。

APP、包覆APP添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料LOI的影响如图4所示。由图4可以看出,添加APP或包覆APP阻燃剂后,硬质聚氨酯泡沫塑料的LOI呈逐渐增大趋势,在实验范围内,当添加量为25%时,材料的LOI均达到最大值,其中APP阻燃材料的LOI为27.9%,包覆APP阻燃材料的

LOI为28.7%。通过对比可以看出,包覆APP阻燃的效果明显好于普通APP。其主要原因是APP经过密胺甲醛树脂包覆后,在聚氨酯中的分散性得到改善,因此,包覆APP具有更好的阻燃性能。

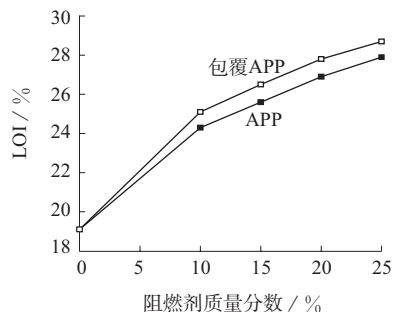


图4 APP、包覆APP添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料LOI的影响

图5、图6分别为APP、包覆APP添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸和冲击强度的影响。

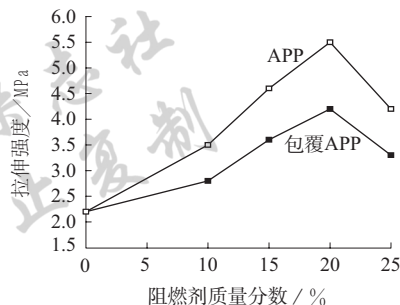


图5 APP和包覆APP添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸强度的影响

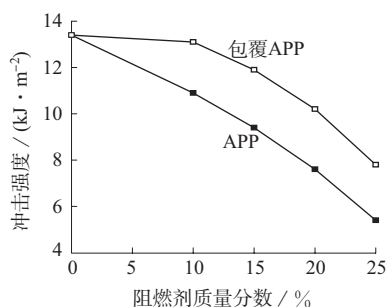


图6 APP和包覆APP添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料冲击强度的影响

由图5、图6可以看出,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,拉伸强度呈下降趋势。在阻燃剂添加量相同条件下,包覆APP阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能明显好于普通APP。当阻燃剂添加量为20%时,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度达到最大值,分别为5.5 MPa和4.2 MPa。在实验范围内,当阻燃剂添加量为25%时,阻燃材料的冲击强度均为最小值。

综合 APP、包覆 APP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能和力学性能,当包覆 APP 的添加量为 25% 时,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的综合性能最佳,LOI 为 28.7%,拉伸强度为 4.2 MPa,冲击强度为 7.8 kJ/m<sup>2</sup>。

### 2.3 PNP, MP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

通过添加 PNP, MP 对硬质聚氨酯泡沫塑料进行阻燃,阻燃剂的添加量分别为材料总质量的 10%, 15%, 20% 和 25%, 测试阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能。

PNP, MP 添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料 LOI 的影响如图 4 所示。

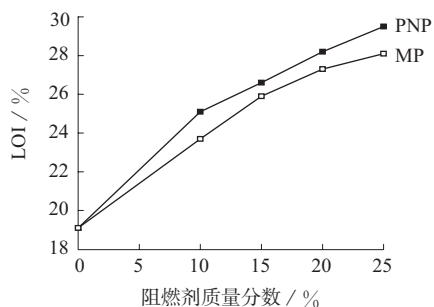


图 7 PNP, MP 添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料 LOI 的影响

由图 7 可以看出,添加 PNP, MP 阻燃剂后,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 呈逐渐增大趋势,在实验范围内,当质量分数为 25% 时,材料的 LOI 均达到最大值,其中 PNP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 为 29.5%, MP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 为 28.1%。通过对比可以看出, PNP 的阻燃效果明显好于 MP。其主要原因是 PNP 是一种高效的膨胀型阻燃剂,该阻燃剂具有较高的阻燃效率,但是该阻燃剂的价格较高,阻燃聚氨酯产品的成本较高,适合用于制备高端性能的聚氨酯类产品。

图 8、图 9 分别为 PNP, MP 添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸强度和冲击强度的影响。由图 8、图 9 可以看出,随着阻燃剂添加量的增加,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的拉伸强度呈现先上升后下降趋势,冲击强度呈逐渐下降趋势。在阻燃剂添加量相同条件下, PNP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能明显好于 MP。当添加 20% 的 PNP 阻燃剂时,阻燃材料的拉伸强度达到最大值 (6.6 MPa); 当添加 15% 的 MP 阻燃剂时,材料的拉伸强度达到最大值 (5.1 MPa)。阻燃材料的拉伸强度呈现先增加后减小的趋势主要是由于阻燃剂添加量增大到一定程度

后,阻燃剂颗粒的分散性变差,导致材料内部的阻燃剂分布不均匀,分布不均匀区域会导致材料的整体强度大幅度下降。在实验范围内,当阻燃剂添加量为 25% 时,阻燃材料的冲击强度均为最小值。

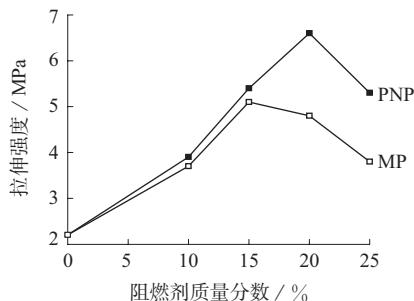


图 8 PNP, MP 添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料拉伸强度的影响

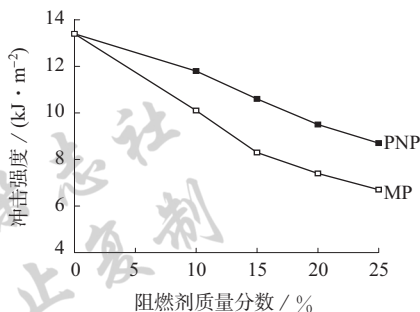


图 9 PNP, MP 添加量对阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料冲击强度的影响

综合 PNP, MP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的性能, PNP 的阻燃效率明显好于 MP, 当 PNP 的质量分数为 25% 时,阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的综合性能最佳, LOI 为 29.5%, 拉伸强度为 5.3 MPa, 冲击强度为 8.7 kJ/m<sup>2</sup>。当 MP 的质量分数为 25% 时,阻燃材料的 LOI 为 28.1%, 拉伸强度为 3.8 MPa, 冲击强度为 6.7 kJ/m<sup>2</sup>。

### 2.4 几种含磷阻燃剂阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料性能的比较

对上述 6 种含磷阻燃剂阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的最佳综合性能进行对比, 结果见表 1。由表 1 可以看出, PNP 阻燃剂具有最佳的阻燃性能和力学性能, 当添加量为 25% 时, 阻燃材料的 LOI 最高, 达 29.5%, 同时其力学性能在 6 种阻燃剂中也是最好的; 其次, 包覆红磷 also 具有很高的阻燃效率, 当添加量为 20% 时, 材料的 LOI 为 29.2%。由此可知, 无论是红磷还是 APP, 经过包覆之后, 添加到聚氨酯材料中, 均能够显著改善阻燃材料的阻燃性能和力学性能。在上述 6 种阻燃剂中, APP 阻燃剂的阻燃效率最低, 其阻燃材料的力学性能也最低。

表1 6种含磷阻燃剂阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料最佳综合性能对比

| 阻燃剂    | 添加量 / % | 拉伸强度 / MPa | 冲击强度 / (kJ·m <sup>-2</sup> ) | LOI / % |
|--------|---------|------------|------------------------------|---------|
| 红磷     | 20      | 3.5        | 6.2                          | 28.6    |
| 包覆红磷   | 20      | 3.9        | 7.5                          | 29.2    |
| APP    | 25      | 3.3        | 5.4                          | 27.9    |
| 包覆 APP | 25      | 4.2        | 7.8                          | 28.7    |
| PNP    | 25      | 5.3        | 8.7                          | 29.5    |
| MP     | 25      | 3.8        | 6.7                          | 28.1    |

### 3 结论

(1) 添加红磷和包覆红磷阻燃剂后,硬质聚氨酯泡沫塑料的 LOI 均呈先上升后下降趋势,包覆红磷阻燃材料的性能明显好于普通红磷阻燃材料。当包覆红磷的添加量为 20% 时,阻燃材料的 LOI 为 29.2%,拉伸强度为 3.9 MPa,冲击强度为 7.5 kJ/m<sup>2</sup>。

(2) 添加 APP 和包覆 APP 阻燃剂后,硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能明显提高,包覆 APP 阻燃材料的性能好于普通 APP 阻燃材料。当包覆 APP 的添加量为 25% 时,阻燃材料的 LOI 为 28.7%,拉伸强度为 4.2 MPa,冲击强度为 7.8 kJ/m<sup>2</sup>。

(3) 添加 PNP 和 MP 阻燃剂后,硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能明显提升,相同条件下,PNP 阻燃材料的性能好于 MP 阻燃材料。当 PNP 添加量为 25% 时,阻燃材料的 LOI 最高,为 29.5%,拉伸强度为 5.3 MPa,冲击强度为 8.7 kJ/m<sup>2</sup>。

(4) 6 种含磷阻燃剂中,PNP 阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料具有最佳的阻燃性能和力学性能,包覆红磷和包覆 APP 阻燃剂均比未包覆阻燃剂具有更好的阻燃和力学性能,APP 阻燃剂的阻燃效率最低。

### 参考文献

- [1] 赵秀丽,田春蓉,周秋明. 无卤型阻燃聚氨酯泡沫塑料研究 [J]. 塑料工业,2013,41(1):123-126.  
Zhao Xiuli, Tian Chunrong, Zhou Qiuming. Study on non-halogen flame retarded polyurethane foams[J]. China Plastics Industry, 2013,41(1):123-126.
- [2] 李秉海,欧育湘,房晓敏,等. 高回弹聚氨酯软泡的无卤阻燃研究 [J]. 化工进展,2007,26(6):857-860.  
Li Binghai, Ou Yuxiang, Fang Xiaomin, et al. Study on halogen-free flame retardancy of high resilience polyurethane foam[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007,26(6):857-860.
- [3] 陶亚秋,周云,祝社民. 无卤添加型阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能研究 [J]. 塑料工业,2012,40(8):123-125.  
Tao Yaqiu, Zhou Yun, Zhu Shemin. Inflaming retarding of rigid polyurethane foams added with halogen-free retardant agent[J]. New Chemical Materials, 2012,40(8):123-125.
- [4] 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 compound halogen-free flame retardant polyurethane foams[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(5):697-699.
- [5] 洪晓东,孙超,黄金辉,等. 微胶囊红磷的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究 [J]. 工程塑料应用,2012,40(8):86-89.  
Hong Xiaodong, Sun Chao, Huang Jinhui, et al. Preparation of microencapsulated red phosphorus and properties of flame-retarded epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2012,40(8):86-89.
- [6] 洪晓东,杨东旭,黄金辉,等. 微胶囊聚磷酸铵的制备及阻燃环氧树脂的性能研究 [J]. 涂料工业,2012,42(12):7-10.  
Hong Xiaodong, Yang Dongxu, Huang Jinhui, et al. Study on preparation of microencapsulated ammonium polyphosphate and properties of flame retardant epoxy resin[J]. Paint & Coatings Industry, 2012,42(12):7-10.

### LAPEROS®: 下一代液晶聚合物

液晶聚合物(LCP)具有非常优越的耐热性、流动性、机械特性和成型加工性能等,广泛应用于电气电子元件领域。宝理塑料推出的 VECTRA® LCP 系列得到广大用户的高度评价。为适应小型化、薄型化等要求,需不断提高 LCP 的性能。宝理塑料一直致力于下一代 LCP 的研发,近期推出 LAPEROS® GA 系列和 SA 系列,在维持原来 LCP 已有的耐热性和机械特性的基础上,在流动性方面实现了突破性提高,另外其低翘曲性和尺寸稳定性良好,是一种性能全面优良的产品。

( 栗维涛,钟小燕)

### “山东造”环保无苯型增塑剂走出国门

不久前,由山东万图高分子材料有限公司研发的高端 WT 系列新型环保无苯增塑剂产品引起国际关注。俄罗斯、巴西等国的客商先后前往山东万图考察洽谈业务。

山东万图先期成功研发的 WT98, WT99, WT108 等系列环保卫生安全型增塑剂,申报了 5 项国家发明专利,处于

国际领先的地位。该产品以植物提取物为主要原料,采用世界尖端的加工、分离、提纯等工艺生产,具有相容性好、绝缘性好、耐寒、耐挥发性、无毒环保和增塑效率高等特点。WT 系列增塑剂与 DINCH 相比,具有更好的降解性,与 ATBC 相比,具有更优越的耐迁移性和耐挥发性。产品已通过国际权威检测认证机构瑞士 SGS 的 76 项物质检测、邻苯 17P 检测,欧盟 RoHS 的 6 项(铅、镉、汞、六价铬、PBB、PBDE)检测和 REACH 的 138 项检测,并通过国内权威检测机构的毒理学检测,不含重金属、苯类及环状结构等有毒成分,完全符合欧盟市场要求。已成为食品级软管、食品包装、医疗用品、儿童玩具、家装材料、高档油漆等行业升级换代的关键核心材料,对保障人们身体健康和环境清洁具有重要意义。

最近,山东万图研发的又一环保新产品——WTCa/Zn 复合稳定剂顺利通过瑞士 SGS 的邻苯 17P 检测。至此,拥有完全自主知识产权的新型稳定剂获得了进军国际市场的通行证。

( 工程塑料网)