

矿物阻燃剂在聚氨酯阻燃泡沫材料中的应用进展*

张安振 张以河**

[矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083]

摘要 综述了常用的无卤阻燃矿物及其阻燃机理,介绍了国内外矿物阻燃聚氨酯建筑保温泡沫材料的研究现状及发展方向。

关键词 矿物 阻燃 聚氨酯泡沫 研究进展

随着我国对建筑节能的重视,建筑保温材料具有巨大的发展潜力。建筑外墙外保温是目前最有效的建筑节能措施之一,而我国外墙外保温系统中主体保温材料以保温效果较差的聚苯乙烯材料为主,聚氨酯(PUR)泡沫材料是目前性能最好的保温材料,具有热导率低、粘结能力强、防水性能好等优点,欧美国家建筑保温材料中约49%为PUR材料,而我国尚不足10%。为丰富我国建筑墙体保温体系,加快建筑保温材料的革新,2005年6月成立了“聚氨酯建筑节能应用推广工作组”,2007年5月建设部发布《聚氨酯硬泡外墙外保温工程技术导则》与GB 50404-2007《硬泡聚氨酯保温防水工程技术规范》。但是,PUR泡沫材料比表面积大、热导率小,燃烧时会以极快的速度蔓延,同时产生大量毒气和烟雾,在施工及使用中存在着巨大的安全隐患^[1]。近年来,由于不当施工等原因引燃保温材料而引发严重火灾的事件时有发生。这些火灾造成的损失触目惊心,教训非常深刻,因而研制具有良好阻燃功能的PUR泡沫材料已经迫在眉睫,而目前广泛使用的卤系阻燃剂因环保问题受到了各国的严格限制,环保无卤阻燃剂成为各国研发的热点。矿物阻燃剂具有环保无毒、资源丰富、价格低等优点,广泛地应用于塑料行业,笔者为此论述了国内外矿物阻燃PUR泡沫材料的研究状况。

1 矿物阻燃剂

矿物阻燃剂按照其阻燃机理的不同可以分为普通矿物类(氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐等^[2])、粘土矿物、可膨胀石墨等。矿物阻燃剂具体的性能如表1所示。

1.1 普通矿物阻燃剂

金属氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐等作为阻燃剂一般要满足以下条件^[3]:可在一定温度(100~300℃)下吸热分解,能够释放质量分数25%以上的H₂O或者CO₂;加工性及填充性能好;原料丰富,成本低,具有低溶解度和较少的有害杂质。该类矿物在分解过程中能够吸收聚合物燃烧放出的热量及火焰中的辐射能,分解产生的水蒸气或(和)CO₂能够稀释聚合物燃烧产生的可燃性气体和氧气的浓度,降低材料表

表1 常见及潜在的矿物阻燃剂

矿物	起始分解温度/℃	分解焓 × 10 ³ / kJ · g ⁻¹	理论可挥发量/% (质量分数)		
			总量	H ₂ O	CO ₂
三水菱镁矿	70~100	1750	71	39	32
氢氧化铝	180~200	1300	34.5	34.5	0
水菱镁矿	220~240	1300	57	19	38
片钠铝石	240~260		43	12.5	30.5
氢氧化镁	300~320	1450	31	31	0
碳酸镁水合物	340~350		56	9	47
氢氧化钙	430~450	1150	24	24	0
勃姆石	340~350	560	15	15	0
磷酸镁	140~150		35.5	35.5	0
二水合硫酸钙	60~130		21	21	0

面的温度,减慢燃烧速度、阻止燃烧继续进行;分解产生的金属氧化物可作为覆盖层,隔绝空气和阻断火焰,防止火焰蔓延。与卤系及磷系阻燃剂相比,其阻燃过程中不产生有毒和腐蚀性气体,在环保方面有明显的优势,呈现蓬勃发展趋势。

由于受到原料成本、技术发展、使用条件等方面的限制,目前大规模应用的矿物阻燃剂主要为氢氧化铝阻燃剂、氢氧化镁(水镁石)阻燃剂。氢氧化铝是世界上用量最大和应用最广的矿物阻燃剂,约占阻燃剂总用量的45%,国内外市场上阻燃剂用氢氧化铝主要是 α -三水合氧化铝(ATH, α -Al₂O₃ · 3H₂O)^[4]。氢氧化镁是继氢氧化铝之后的又一大环保型阻燃剂,美国是氢氧化镁阻燃剂产量最大、品种最多的国家,我国具有丰富的氢氧化镁资源,但氢氧化镁阻燃剂研究较晚,产量、规模、品种和质量一直明显落后于国际水平。水镁石是蛇纹岩或白云岩中典型低温热液蚀变矿物,是天然的氢氧化镁阻燃剂,其热失重集中于400~500℃之间^[5],纤维水镁石洁白、易劈分、出绒率高,在340℃开始分解,到470℃结束,峰值温度在450℃。水镁石只需经过粉碎和适当的表面处理就可以制成低烟、环境友好的高性能阻燃

* 北京市教委共建项目和矿物岩石材料开发应用国家专业实验室开放基金课题(08A004, 08A006)

** 通讯作者

收稿日期: 2011-09-20

填料,与化学方法生产的氢氧化镁阻燃剂相比,具有原料易得,选矿加工工艺简单,成本低,环境污染小等优点,具有广阔的发展前景。另有一些发展中的阻燃剂新品种,如水滑石、勃姆石阻燃剂。但该类矿物阻燃剂在使用时,因其填充量较大,对制品的加工和力学性能会产生不利的影响。

1.2 纳米粘土矿物阻燃剂

粘土矿物通常以纳米尺度均匀分散在聚合物中,粘土矿物的纳米片层在二维方向对聚合物燃烧产生的小分子、可燃蒸气和放出的热量起到了阻隔作用,对聚合物凝聚相的降解燃烧产生重大影响,粘土片层在二维方向也能阻碍气相燃烧产生的热量向凝聚相的反馈,从而提高了聚合物的阻燃性能。纳米尺寸分散的粘土片层对聚合物大分子链的活动性具有明显的限制作用,从而使大分子链在受热分解时比完全自由的分子链具有更高的分解温度^[6-7]。

聚合物/粘土矿物复合材料发展迅速,由最早的尼龙6/粘土纳米复合材料,发展了乙烯-乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、环氧树脂、聚己酸内酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯和聚丙烯等聚合物/粘土矿物复合材料。与其它矿物相比,纳米粘土矿物添加量少、易加工、成炭倾向明显并且有助于改善复合材料力学性能,能使高分子材料具有优良的热稳定性和尺寸稳定性,当纳米粘土矿物在聚合物中分散均匀时,仅需添加质量分数为3%~5%即可以显著提高复合材料的力学性能,降低复合材料的热释放速率^[3]。纳米粘土矿物为解决低烟无卤阻燃塑料的阻燃、加工、力学性能难以平衡的问题提供了一个途径。

1.3 可膨胀石墨阻燃剂

可膨胀石墨(EG)是由天然鳞片石墨经化学处理而形成的特殊的石墨层间化合物。石墨具有层状结构,碱金属、强氧化性含氧酸等可嵌入层间,形成层间化合物,在200℃左右通过层间化合物的分解、气化、膨胀而开始膨胀,900℃左右达到最大值,膨胀幅度可达280倍^[8],膨胀后的石墨由鳞片状变成密度很低的“蠕虫”状,以交联网络形式增强了炭化层的稳定性,防止炭化层脱落,可在材料表面形成高效绝热、隔氧层,能够阻断热量向材料表面的传递及材料内部分解产生的小分子可燃气体向材料表面燃烧区的扩散,防止聚合物的进一步降解,从而阻断了燃烧链,起到高效防火阻燃的作用。

EG以稳定的晶形存在,具有优良的耐候性、耐腐蚀性和耐久性,膨胀形成的炭层具有良好的稳定性,可以起到良好的骨架作用。EG作为一种新型的无卤物理膨胀型阻燃剂,其自身在火灾中的热释放率很低,质量损失很小,产生的烟气很少,符合环保的要求,可以作为膨胀体系的协同增效剂及阻燃剂来制备无卤、低烟、低毒、理化性能及防火性能均更

佳的新型膨胀型阻燃产品,EG作为阻燃剂将得到广泛的应用。

2 矿物阻燃 PUR 泡沫材料研究进展

2.1 普通矿物阻燃 PUR 泡沫材料

目前,氢氧化铝、氢氧化镁阻燃剂在塑料中广泛使用,但是由于PUR泡沫材料密度低,氢氧化铝等阻燃剂所形成的氧化物保护层在泡沫表面不易形成,导致固态覆盖效应所起到的阻燃作用不大^[9],为达到高的阻燃效果,必须加大阻燃剂的添加量,而矿物与高分子基体相容性差,大量加入对PUR泡沫材料的力学、热学性能又会造成很多不良的影响,这限制了氢氧化铝等阻燃剂在PUR泡沫材料中的使用。

J.Chandrasir^[10]比较了氢氧化铝和 Sb_2O_3 阻燃软质PUR泡沫材料的阻燃性能,结果发现, Sb_2O_3 阻燃软质PUR泡沫材料的热释放速率峰值略低,而氢氧化铝的平均热释放速率和总热释放量、平均比消光面积、平均 CO 生成量和平均 CO_2 生成量都低,对氢氧化镁和氢氧化铝阻燃的PUR泡沫材料进行12s垂直燃烧试验,均不能通过测试。

王荣涛等^[11]采用液相沉淀法制备纳米镁铝水滑石微粉,镁铝水滑石微粉经硅烷偶联剂KH-550表面改性后填充到聚醚多元醇组合料中,采用原位聚合法制备出软质PUR/镁铝水滑石纳米复合材料,研究发现复合材料的极限氧指数(LOI)随阻燃剂添加量的增加而增加,镁铝水滑石阻燃剂填充软质PUR复合材料的阻燃效果要优于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃剂。

氢氧化铝、氢氧化镁等阻燃剂添加量较大,与基体相容性差,对材料的理化性能影响较大,为了获取高效阻燃,减小对材料本身性能的负面影响,可采用超细及纳米阻燃剂、表面处理、协同增效复合体系等方面。如利用表面活性剂、偶联剂进行表面改性,采用微胶囊技术包覆阻燃剂,克服其在聚合物基体中分散不均、相容性差等缺点;发展氢氧化物-含磷阻燃剂协效阻燃体系,从而获得高效阻燃效果。

2.2 粘土矿物阻燃 PUR 泡沫材料

纳米粘土矿物添加量少、成炭倾向明显,可以改善复合材料的阻燃性能,降低阻燃剂的添加量。

李茄等^[12]采用原位聚合法制备了蒙脱石阻燃硬质聚氨酯泡沫(RPUF)材料,研究发现,复合材料的热释放速率、质量损失速率与纯RPUF相比均显著降低,峰值热释放速率最多降低到RPUF的55%。

王亮等^[13]用酸化、钠化对蛭石进行结构修饰,以十六烷基三甲基溴化铵为插层剂,制备了有机化蛭石(OVMT)与聚磷酸铵(APP)复配阻燃RPUF材料,当OVMT和APP质量分数分别为5%和10%时,LOI达到26.8%,比单独添加质量分数为7%的OVMT、10%的APP分别高出5.4%和3.2%。与纯RPUF相比,复合材料吸热峰温度从358.1℃提

高到 369.6℃。

冯威^[14]采用含有烷基季铵盐插层剂改性的蒙脱石(MMT)、含有羟基插层剂改性的 MMT 和含有氨基插层剂改性的 MMT 分别增强 PUR 泡沫材料,研究表明,烷基季铵盐改性的 MMT 在 PUR 中以插层的形式存在,而含有活性羟基和氨基的 MMT 在 PUR 中以剥离的形式存在,蒙脱石的加入使 PUR 泡沫泡孔变小并且更均匀,复合材料的热稳定性有所提高。

唐希玲^[15]分别以十八烷基季胺盐(ODTMA)、十八烷基伯胺盐(ODPA)、癸二胺(DDA)处理的有机蒙脱石(OMMT)改性 PUR 泡沫材料。研究发现,加入 OMMT 并没有明显改变复合材料的起始分解温度,而复合材料的峰值分解温度也只是稍微有所降低,但复合材料在 350℃ 以上时的残炭率却明显得到了提高,其中以 PUR/ODPA-MMT 和 PUR/DDA-MMT 复合材料残炭率的提高最为明显,具有最低平均质量损失速率的 PUR/DDA-MMT 复合材料的最大热释放速率值降低了 26.4%。

孔维维^[16]分别采用经十六烷基三甲基溴化铵、甲基牛脂基双(2-羟乙基)季铵氯和三羟甲基氨基甲烷改性所得的三种不同的有机蒙脱石(OMMT),制备出相应的 RPUF/OMMT 复合材料。研究表明,由于改性剂中含有可与异氰酸根反应的羟基,甲基牛脂基双(2-羟乙基)季铵氯和三羟甲基氨基甲烷改性的 MMT 有部分剥离分散于复合材料中;而改性剂中不含有反应性基团的十六烷基三甲基溴化铵改性的 MMT 则主要表现为插层分散,三羟甲基氨基甲烷改性的 MMT 的加入使得复合材料的热稳定性及阻燃性能都有所提高,并且其复合材料的阻燃性能最好。

M.Thirumal 等^[17]制备了水发泡的 RPUF/有机粘土复合材料。研究表明,有机粘土以剥离的方式分散在基体中,添加质量分数 3% 的有机粘土时,复合材料的压缩强度达到最大;随着有机粘土含量的提高,复合材料的玻璃化转变温度(T_g)下降,分解温度略有上升,阻燃性能也有所提高。

2.3 EG 阻燃 PUR 泡沫材料

相对于普通覆盖效应,EG 的高效膨胀阻燃在 PUR 泡沫材料中具有重要应用价值,1987 年 Dunlop Limited 首先申请了 EG 阻燃 PUR 泡沫材料的专利^[18],随后 EG 在 PUR 泡沫材料中的应用越来越广泛。EG 的阻燃性能受到 EG 粒度、含量、表面特性及 PUR 泡沫密度的影响。

M.Thirumal 等^[19]以不同粒径 EG 阻燃 PUR 泡沫材料,研究发现,填充较大粒径的 EG 能够使 PUR 泡沫材料具有较好的力学和阻燃性能。石磊等^[20]采用高速混合破碎机对 EG 进行处理,考察不同粒径 EG 填充 RPUF 塑料的微观形态和对泡沫燃烧行为的影响。研究表明,未处理的 EG 在

高温条件下有足够的膨胀倍率,可完全覆盖样品的表面,而破碎后的 EG 膨胀倍率较小,不足以覆盖样品表面,最终导致阻燃性能较差。质量分数为 20% 未经处理的 EG 填充的 RPUF 的 LOI 为 39.5%,而经过 13 min 破碎的 EG 其 LOI 仅为 23.5%。

M.Modest 等^[21]研究了 EG 和 EG-磷酸三乙酯(TEP)对聚异氰脲酸酯-PUR 泡沫塑料阻燃性能的影响,结果表明,复合材料的 LOI 随着 EG、EG-TEP 含量的增加成线性增长,热释放速率显著降低,对于 EG-TEP 复合阻燃泡沫,TEP 含量越高,热释放速率越高。

B.Eling^[22]对 EG 阻燃 RPUF 的 LOI 进行了测试,当 EG 的添加量为 14 (质量份,以下简称份)、22 份和 30 份时,LOI 分别为 20.6%、22.6% 和 22.7%。

李来丙等^[23]研究了 APP、三聚氰胺氰尿酸酯(MC)和 EG 对聚异氰酸酯-PUR (PIR-PUR)泡沫材料阻燃性能的影响。结果表明,当 EG 的质量分数为 25% 时,EG 对 PIR-PUR 泡沫材料具有很好的阻燃效果,防火性能达到德国 DIN 4102-B2《防火标准》,LOI 达到 28% 以上;APP 和 MC 对 PIR-PUR 泡沫材料阻燃性能的改善不明显,特别是 MC 形成炭层后不能有效防止聚合物进一步分解,但 MC 能降低聚合物燃烧时 CO 与 CO₂ 的质量比。

李忠明等^[24]通过密闭模具浇注成型制备了 RPUF/EG 复合材料。研究发现,RPUF 的 LOI 随着 EG 含量的增加呈线性增长,LOI 从 RPUF 的 22.5% 提高到 39.5%,当 EG 的质量分数达到 20% 时,RPUF/EG 复合材料的热稳定性略有增长,而 EG 的加入使力学性能略微降低。

边祥成等^[25-26]研究发现,EG 阻燃 RPUF 具有密度依赖性,随着 PUR 泡沫密度的提高,阻燃性能提高,EG 的加入可提高 RPUF 的 T_g ,也可使 RPUF 泡沫的有效阻燃温域变宽。

Ling Ye 等^[27]制备了甲基丙烯酸甲酯包覆量为 22.09% 的微胶囊 EG (pEG-PMMA),研究发现,pEG-PMMA 复合颗粒能够同时提高 PUR 泡沫材料的压缩强度、模量和阻燃性能,与未包覆的 EG 相比,pEG-PMMA 中的 EG 在加工中受到的破坏小,有助于增强 EG 的膨胀能力。

Meng Xian-yuan^[28]分别以 EG 和 APP 阻燃 RPUF。研究结果表明,EG 阻燃效果要好于 APP,当 APP 和 EG 的质量分数为 15% 时,LOI 分别为 24.5% 和 32%;APP 与 EG 质量比为 1:1 时,添加质量分数为 15% 的复合阻燃剂时,RPUF 的 LOI 达到 30.5%。APP 和 EG 的加入都能提高复合材料的残炭率,RPUF/APP 残炭率要高于 RPUF/EG。

EG 在遇火膨胀时,容易造成炭层的脱落并会形成孔洞、空隙等缺陷,不能很好地覆盖材料表面,影响材料的防火性能。与磷系阻燃剂复配使用时,磷系阻燃剂不仅能够促进材

料基体的成炭,在气相中阻断燃烧链,在材料燃烧时还能够生成粘稠的偏磷酸,在膨胀炭层的表面形成保护层,促进 EG 之间的粘结,减少炭层内的孔洞,提高炭层的阻燃作用。EG 阻燃 PUR 泡沫时,EG 在高温下膨胀形成石墨和芳烃杂环聚合物组成的高效绝热、隔氧的炭层^[29-30]。

S.Duquesne 等^[31-32]研究发现,未阻燃的 PUR 燃烧时表面的炭化层出现孔洞和裂纹,为火焰的纵深传播提供了通道,而 EG 的加入限制了这种情况;与 APP 相比, PUR/EG 能够形成一层比较厚的低密度、高隔热性的炭层,而 PUR/APP 遇火时形成粘稠的炭层,起到阻隔火焰的作用。在 RPUF 中, APP 和 TEP 的存在可以提高成炭层的致密度与强度, APP 分解放出的 NH_3 在燃烧界面有覆盖作用,协助 EG 在凝聚相发挥阻燃作用; TEP 在凝聚相中促进成炭的同时,分解放出的 $\text{PO}\cdot$ 游离基能捕获 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 游离基,阻止气相燃烧的进行^[8],但是随着 EG 含量的增加,所释放 CO/CO_2 的比值上升^[21]。

3 结语

矿物阻燃剂具有环保无毒、价格低等优点,在 PUR 泡沫材料阻燃方面具有十分广阔的应用前景,对于建筑的节能保温具有重要的促进作用。目前用于 PUR 泡沫材料阻燃的主要是 EG,氢氧化铝、氢氧化镁等阻燃剂,由于阻燃效率等原因,在 PUR 泡沫材料中的应用受到了限制。矿物阻燃剂添加量大,与 PUR 泡沫基体相容性差,对泡沫材料的理化性能影响较大,为了获取高效阻燃,减小对材料本身性能的负面影响,矿物阻燃剂向表面处理、协效阻燃体系方面发展,如发展超细及纳米氢氧化铝、氢氧化镁, EG-磷系协效阻燃体系以及研发水滑石、三水菱镁矿等新型矿物阻燃剂。

参考文献

- [1] Charles A W, et al. Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition [M]. US: CRC Press, 2009.
- [2] Charles A W, et al. Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition [M]. US: CRC Press, 2009.
- [3] Michel L B, et al. Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers [M]. British: Royal Society of Chemistry, 2005.
- [4] 欧育湘,等. 精细与专用化学品, 2007, 15(2): 1-4.
- [5] 衡磊. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2002, 25(2): 223-224.
- [6] 王立,等. 特种橡胶制品, 2006, 27(6): 19-22.
- [7] 舒中俊,等. 高分子通报, 2000(4): 65-70.
- [8] 胡兴胜,等. 塑料, 2004, 33(1): 45-47.
- [9] 张理平,等. 材料开发与应用, 2006, 21(3): 4-6.
- [10] Chandrasiri J, et al. Journal of Fire Sciences, 2000, 18(6): 430-455.
- [11] 王荣涛,等. 功能材料, 2009, 40(12): 2119-2122.
- [12] 李茄,等. 中国塑料, 2005, 19(8): 21-26.
- [13] 王亮,等. 中国塑料, 2008, 22(1): 40-43.
- [14] 冯威. 硬质聚氨酯泡沫塑料/层状硅酸盐复合材料的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [15] 唐希玲. 高性能硬质聚氨酯泡沫塑料的制备及其阻燃性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [16] 孔维维. 有机蒙脱土改性硬质聚氨酯泡沫复合材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [17] Thirumal M, et al. Journal of Macromolecular Science Part A—Pure and Applied Chemistry, 2009, 46(7): 704-712.
- [18] Bell R W H. Flexible, flame-retardant polyurethane foams: US, 4698369[P]. 1987-10-06.
- [19] Thirumal M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(5): 2586-2594.
- [20] 石磊,等. 中国塑料, 2006, 20(4): 25-30.
- [21] Modesti M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 195-202.
- [22] Eling B, et al. Process for making rigid and flexible polyurethane foams containing a fire retardant: EP, 1230297[P]. 2002-08-14.
- [23] 李来丙,等. 石油化工, 2008, 37(2): 178-182.
- [24] 李忠明,等. 含能材料, 2004, 12(A2): 677-683.
- [25] 边祥成. 可膨胀石墨阻燃硬质聚氨酯泡沫的性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2007.
- [26] Bian Xiangcheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5): 3347-3355.
- [27] Ling Ye et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(6): 971-979.
- [28] Meng Xianyan. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2): 853-863.
- [29] Camino G, et al. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2000, 220: 333-334.
- [30] Sophie D, et al. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 493-499.
- [31] Duquesne S, et al. Fire and Materials, 2003, 27(3): 103-117.
- [32] Duquesne S, et al. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 333-344.

APPLICATION DEVELOPMENT OF MINERAL FLAME RETARDANT AGENTS IN POLYURETHANE FOAM MATERIAL

Zhang Anzhen, Zhang Yihe

(National Laboratory of Mineral Materials, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

ABSTRACT Mineral fillers commonly used for the halogen-free flame retardant agents and their flame retardant mechanism were summarized. The present research situation and development direction of mineral flame retardant polyurethane(PUR) insulation foam used for building at home and abroad were introduced.

KEYWORDS mineral, flame retardant, polyurethane foam, research development