

氮磷协效阻燃剂对软质聚氨酯泡沫热解特性的影响

高亚萍 王 晓

(中国人民武装警察部队学院, 廊坊 065000)

摘要 选用两组不同的氮磷协效阻燃剂配制不同磷氮比例的阻燃剂溶液,用浸渍阻燃的方法制备了阻燃软质聚氨酯(PUR) 泡沫,利用热重分析仪分析不同种类和磷氮比例的阻燃剂对软质 PUR 泡沫热解特性的影响,找出较优阻燃剂种类及其最适磷氮比例。结果表明,利用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃软质 PUR 泡沫时,其最佳磷氮比例为 $\text{P}:\text{N}=1:2$ 。 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃软质 PUR 泡沫时,其最佳磷氮比例为 $\text{P}:\text{N}=1:1.5$ 。利用这两种氮磷协效阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时,在最佳磷氮比例下, $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃效果较好。

关键词 阻燃剂 软质聚氨酯泡沫 热解特性

软质聚氨酯(PUR) 泡沫广泛应用于家庭用品、运动器材、交通工具、医疗卫生设备、国防工程、建筑装饰、管道保温、商品包装等领域,其用量已经占到了整个 PUR 行业的 85%,已成为当代社会生活中不可缺少的一种合成材料。但未经阻燃处理的 PUR 泡沫是可燃物,遇火燃烧并且分解,产生大量的有毒烟雾,给人员疏散和灭火带来很大困难。因此,对软质 PUR 泡沫塑料进行阻燃非常必要。在软质 PUR 泡沫的阻燃工艺中,阻燃剂的种类和磷氮比例是影响其阻燃效果的两大主要因素^[1],而其与 PUR 的热解特性密切相关。笔者通过研究两种氮磷协效阻燃剂阻燃前后软质 PUR 泡沫热解特性的变化,研究阻燃剂种类及磷氮比例对 PUR 阻燃效果的影响,找出较优阻燃剂及其最适磷氮比例,为磷氮协效阻燃剂阻燃软质 PUR 泡沫提供指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

软质 PUR 泡沫:市售;
六偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_6]$ 、磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ 、硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$:化学纯,市售。

1.2 主要设备、仪器

电热鼓风干燥箱:CS101-1E 型,重庆四达实验仪器公司;

热重分析(TG) 仪:TGA851e 型;瑞士梅特勒公司。

1.3 试样制备

(1) 阻燃剂的配制

选用两种磷系阻燃剂 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NaPO}_3)_6$ 和一种氮系阻燃剂 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,分别配制成不同磷氮比例的磷氮协效阻燃剂溶液,溶液浓度为 10%,磷氮比例见表 1。

(2) 阻燃试样的制备

利用配制好的阻燃剂溶液对软质 PUR 泡沫进行浸渍阻燃处理^[2-4],浸泡 15 h 后沥干,放入干燥箱中烘干至恒重,取出后放入干燥皿中备用,各阻燃剂对应的试样编号见表 1。

表 1 阻燃剂磷氮比例及试样编号

项 目	空白样	磷 氮 比					
		1 0	1 0.5	1 4	1 4.5	1 2	1 2.5
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PU0			PU13	PU14	PU15	PU16
$(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	PU0	PU21	PU22	PU23	PU24	PU25	PU26

1.4 性能测试

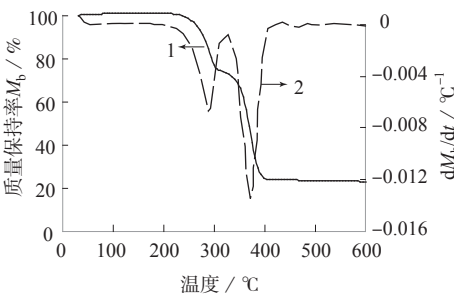
将试样剪切成细小的碎屑,各取 8 mg 左右,放入 TG 仪的加热炉中进行热解特性测试,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,升温区间为 $30\sim 600^\circ\text{C}$,天平保护性气体和反应性气体均为氮气,流速为 $30\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 普通软质 PUR 泡沫热解分析

图 1 为普通软质 PUR 泡沫热解的 TG 和 DTG 曲线,图中 $\text{d}M_b/\text{d}t$ 为 TG 曲线对温度的微分,其绝对值即为失重速率。由图 1 可以看出,普通软质 PUR 泡沫的热解过程由两个失重阶段组成,对应的温度区间为 $237\sim 329^\circ\text{C}$ 和 $329\sim 409.5^\circ\text{C}$ 。在第一失重阶段, PUR 失重速率较慢,该阶段最大失重速率为 $0.00658528/^\circ\text{C}$,失重率约为 27.1683%。在此过程中有异氰酸酯、多元醇、氨和二氧化碳等气体放出,异氰酸酯呈黄色烟状挥发,造成质量的损失。在第二失重阶段, PUR 分解速率加快,失重率增大,该阶段失重率大约为 48.6815%,此阶段主要是以残渣形式存留下来的多元醇开始分解放出乙烯、乙烷、

甲醛、丙烯、环氧乙烷、丙酮、异丙醇等造成的质量损失。由 DTG 曲线可以看出软质 PUR 泡沫空白试样有两个较大的失重峰,说明普通 PUR 的热解过程由两个失重阶段组成,且在 369.25℃ 出现最大失重速率 0.0134269 /℃。普通 PUR 整个热解过程总失重率为 76.9663%,残炭量为 23.0337%。

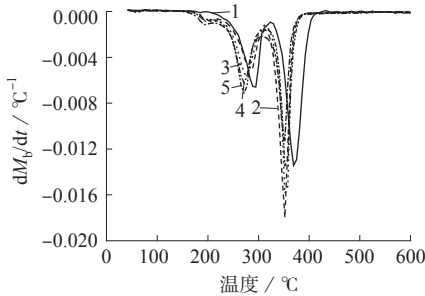
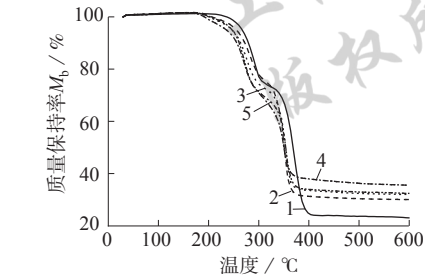


1—TG曲线; 2—DTG曲线
图 1 普通 PUR 的 TG 曲线和 DTG 曲线

2.2 不同磷氮比例的阻燃剂阻燃软质 PUR 泡沫的热解分析

(1) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

图 2 为不同磷氮比例的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂作用下软质 PUR 泡沫的 TG 和 DTG 曲线,表 2 为由此图 2 得到的热解参数。



1—PU0; 2—PU13; 3—PU14; 4—PU15; 5—PU16
a—TG; b—DTG
图 2 不同磷氮比例的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂
阻燃 PUR 的 TG 和 DTG 曲线

由图 2 和表 2 可以看出,经 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂阻燃的 PUR 热解均有两个失重阶段。在第一失重阶段,各试样的失重温度区间按

表 2 不同磷氮比例的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂
阻燃 PUR 的热解参数

项目	失重阶段	失重率 / %	最大失重速率 / $^{\circ}\text{C}^{-1}$	总失重率 / %	残炭量 / %
PU0	第一阶段	27.1683	0.00658528	76.9663	23.0337
	第二阶段	48.6815	0.0134269		
PU13	第一阶段	26.7334	0.00507967	69.9663	30.0337
	第二阶段	42.6598	0.0179795		
PU14	第一阶段	28.8624	0.00562542	68.035	31.965
	第二阶段	37.9298	0.0158552		
PU15	第一阶段	31.0147	0.00624243	64.4567	35.5433
	第二阶段	31.1585	0.0112299		
PU16	第一阶段	31.5415	0.00713959	67.591	32.409
	第二阶段	34.2842	0.013456		

照 PU15、PU16、PU14、PU13、PU0 的顺序依次向高温区偏移,此阶段的失重率排序为 $\text{PU13} < \text{PU0} < \text{PU14} < \text{PU15} < \text{PU16}$,最大失重速率排序为 $\text{PU13} < \text{PU14} < \text{PU15} < \text{PU0} < \text{PU16}$ 。在第二失重阶段,各阻燃试样的失重温度区间相差不大,但均比 PU0 变窄且低于 PU0,此阶段的失重率排序为 $\text{PU15} < \text{PU16} < \text{PU14} < \text{PU13} < \text{PU0}$,最大失重速率排序为 $\text{PU15} < \text{PU0} < \text{PU16} < \text{PU14} < \text{PU13}$ 。整个热解过程中,各试样的总失重率排序为 $\text{PU15} < \text{PU16} < \text{PU14} < \text{PU13} < \text{PU0}$,残炭量排序为 $\text{PU15} > \text{PU16} > \text{PU14} > \text{PU13} > \text{PU0}$ 。综合上述分析结果,试样 PU15 的总失重率最小,残炭量最大,说明试样 PU15 的阻燃作用最好,即利用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 协效阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时,其最佳磷氮比例为 $\text{P} : \text{N} = 1 : 2$ 。

在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂发挥阻燃作用时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 受热分解放出氨气,冲淡了软质 PUR 泡沫表面可燃性气体的浓度,减缓了热解反应的进行,剩下的硫酸可消耗 $\text{HO} \cdot$ 自由基,抑制 PUR 表面的气相反应,从而减缓了热解反应的进行。

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 一方面可以分解吸热,同时,其中的磷能在燃烧过程中与聚合物或周围环境的氧相互作用生成磷酸、偏磷酸和聚偏磷酸等一系列衍生物,这些玻璃状的液态衍生物热稳定性高,可在 PUR 的表面形成一层隔离膜,它的存在阻止了进一步的热分解,导致较低的失重率。

(2) $(\text{NaPO}_3)_6 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

图 3 为不同磷氮比例的 $(\text{NaPO}_3)_6 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂作用下软质 PUR 泡沫的 TG 和 DTG 曲线,表 3 为由此图 3 得到的热解参数。由图 3 和表 3 可以看出,经 $(\text{NaPO}_3)_6 / (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂阻燃的 PUR 热解均有两个失重阶段。在第一失重阶段,各试样的失重温度区间相差不大,此阶段的失重率排序为 $\text{PU24} < \text{PU25} < \text{PU22} < \text{PU21} < \text{PU23} < \text{PU0} < \text{PU26}$,最

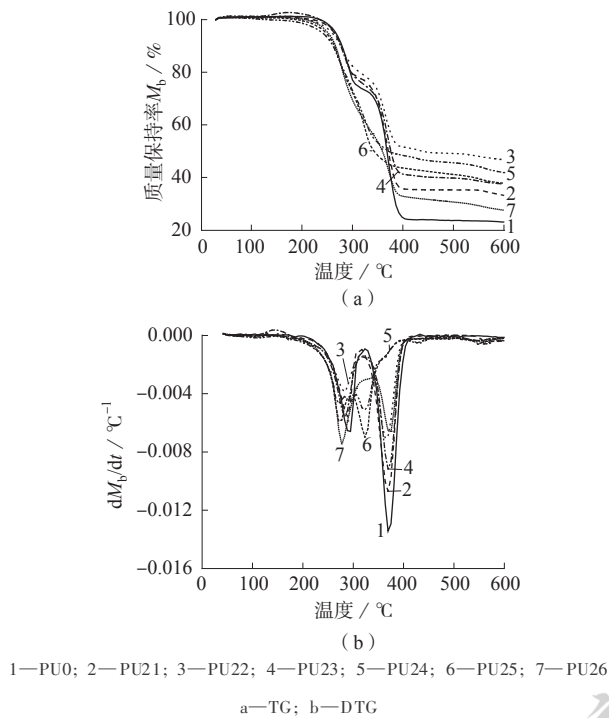


图3 不同磷氮比例的 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂
阻燃 PUR 的 TG 和 DTG 曲线

表3 不同磷氮比例的 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂
阻燃 PUR 的热解参数

项目	失重阶段	失重率/%	最大失重速率/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	总失重率/%	残炭量/%
PU0	第一阶段	27.1683	0.00658528	76.9663	23.0337
	第二阶段	48.6815	0.0134269		
PU21	第一阶段	22.3374	0.00557613	66.8091	33.1909
	第二阶段	42.2616	0.0106898		
PU22	第一阶段	19.9863	0.00388777	53.275	46.725
	第二阶段	27.9487	0.00705832		
PU23	第一阶段	24.8959	0.00557868	62.47	37.53
	第二阶段	35.6423	0.00917638		
PU24	第一阶段	13.5504	0.00467196	58.1454	41.8546
	第二阶段	36.7746	0.00511225		
PU25	第一阶段	16.7515	0.00588733	62.1815	37.8185
	第二阶段	37.9849	0.0069933		
PU26	第一阶段	32.4425	0.00747489	72.4541	27.5459
	第二阶段	34.2746	0.00657625		

大失重速率排序为 $\text{PU22} < \text{PU24} < \text{PU21} < \text{PU23} < \text{PU25} < \text{PU0} < \text{PU26}$ 。在第二失重阶段, 各试样的失重温度区间按照 PU25 、 PU24 、 PU26 、 PU0 、 PU23 、 PU21 、 PU22 的顺序依次向高温区偏移, 此阶段的失重率排序为 $\text{PU22} < \text{PU26} < \text{PU23} < \text{PU24} < \text{PU25} < \text{PU21} < \text{PU0}$, 最大失重速率排序为 $\text{PU24} < \text{PU26} < \text{PU25} < \text{PU23} < \text{PU21} < \text{PU0}$ 。整个热解过程中, 各试样的总失重率排序为 $\text{PU22} < \text{PU24} < \text{PU25} < \text{PU23} < \text{PU21} < \text{PU26} < \text{PU0}$, 残炭量排序为 $\text{PU22} > \text{PU24} > \text{PU25} > \text{PU23} > \text{PU21} > \text{PU26} > \text{PU0}$ 。综合上述分析结果, 试样 PU24 在两个热解阶段失

重率、最大失重速率都较小, 残炭量最大, 虽然 PU22 在第一阶段的最大失重速率和第二阶段的失重率较 PU24 还小, 但其失重温度区间相对 PU24 向高温区偏移非常大。因此试样 PU24 的阻燃作用最好, 即利用 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 协效阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时, 其最佳磷氮比例为 $\text{P}:\text{N}=1:1.5$ 。

在 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂发挥阻燃作用时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 受热分解出氨气而挥发, 冲淡了软质 PUR 泡沫表面可燃性气体的浓度, 减缓了热解反应的进行, 剩下的硫酸可消耗 $\text{HO}\cdot$ 自由基, 抑制软质 PUR 泡沫表面的气相反应, 从而减缓了热解反应的进行。 $(\text{NaPO}_3)_6$ 含磷量非常高, 其中的磷能在燃烧过程中与聚合物或周围环境的氧相互作用生成磷酸、偏磷酸和聚偏磷酸等一系列衍生物, 这些玻璃态的液态衍生物热稳定性高, 可在软泡的表面形成一层隔离膜, 它的存在阻止了进一步的热分解, 导致较低的失重率。

2.3 最佳磷氮比例的不同阻燃剂阻燃软质 PUR 泡沫的热解分析

由表 2 和表 3 可知, 具有最佳磷氮比例的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂试样为 PU15 和 PU24 , 其与 PU0 的失重温度区间和残炭量的对比如表 4 所示。

表4 PU15、PU24 与 PU0 的失重温度区间和残炭量的对比

项 目	失重温度区间/ $^{\circ}\text{C}$		残炭量/%
PU0	第一阶段	237 ~329	23.0337
	第二阶段	329 ~409.5	
PU15	第一阶段	185.25 ~306	35.5433
	第二阶段	306 ~380.75	
PU24	第一阶段	185.25 ~271.5	41.8546
	第二阶段	271.5 ~386.5	

由表 4 可以看出, 在整个失重阶段, 各试样的失重温度区间基本按照 PU24 、 PU15 、 PU0 的顺序依次向高温区偏移, 各试样的残炭量排序为 $\text{PU24} > \text{PU15} > \text{PU0}$ 。综合上述分析, 试样 PU24 的总失重率最小, 残炭量最大, 这说明试样 PU24 的阻燃作用最好, 即在利用上述两种氮磷协效阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时, $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃作用最好, 其最佳磷氮比为 $\text{P}:\text{N}=1:1.5$ 。

3 结论

氮磷协效阻燃剂阻燃软质 PUR 泡沫的 TG 与 DTG 热解分析结果表明, 利用 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时, 其最佳磷氮比例为 $\text{P}:\text{N}=1:2$; 利用 $(\text{NaPO}_3)_6/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时, 其最佳磷氮比例为

P : N=1 : 1.5; 利用上述两种氮磷协效阻燃剂对软质 PUR 泡沫阻燃时,在最佳磷氮比例下, (NaPO₃)₆ / (NH₄)₂ SO₄ 阻燃作用最好。

参考文献

[1] 张力平,张强,张琨. 阻燃剂复配对聚氨酯软泡阻燃性能影响的研究[J]. 延安大学学报(自然科学版), 1997 (3) : 28 - 31.

[2] 刘其. 软质聚氨酯泡沫塑料浸渍阻燃技术[J]. 聚氨酯工业 · 消息动态, 2000, 15 (4) : 10.

[3] 刘益军, 柏松. 聚氨酯泡沫塑料的阻燃[J]. 塑料工业, 2003, 31 (10) : 1 - 4, 15.

[4] 修玉英, 谢菲菲, 罗钟瑜. 聚氨酯泡沫的阻燃[J]. 合成材料老化与应用, 2005, 34 (2) : 39 - 43.

EFFECT OF N-P COOPERATIVE FLAME RETARDANT ON PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF SOFT PUR FOAM

Gao Yaping, Wang Xiao

(Chinese People's Armed Police Force Academy, Langfang 065000, China)

ABSTRACT Two groups of flame retardants with the cooperation of phosphorus and nitrogen were selected to prepare the solution of flame retardant with different P/N proportion and the flame-retardant soft PUR foam was prepared by soakage flame-retardant method. The effect of flame retardant kinds and the P/N proportion on pyrolysis characteristics of the soft PUR foam were analyzed by means of thermogravimetric analyzer in order to find better kind and the best P/N proportion of flame retardants. The results showed that, while NH₄H₂PO₄ / (NH₄)₂ SO₄ was used in the flame resistant of the soft PUR foams, the best P/N proportion was P : N = 1 : 2. While (NaPO₃)₆ / (NH₄)₂ SO₄ was used in the flame resistant of the soft PUR foams, the best P/N proportion was P : N = 1 : 1.5. While using the two groups of flame retardants which were provided above, under the best P/N proportion, (NaPO₃)₆ / (NH₄)₂ SO₄ had the best flame-resistant effect.

KEYWORDS flame retardant, soft PUR foams, pyrolysis characteristics

欧文斯科宁又一玻璃纤维生产厂在杭州启动

全球领先的玻璃纤维(GF)增强材料生产商欧文斯科宁近日在杭州余杭经济开发区为其新的生产厂举行了开业典礼。欧文斯科宁集团高层、客户、供应商以及当地政府代表等近 300 人出席了这一仪式。全新的余杭工厂将有助于大幅拓展公司在中国的产能,是欧文斯科宁公司 73 年发展史中的一个重要里程碑。

“在中国建立新的生产基地是我们全球业务战略之一。根据这一战略,我们将在全球新兴市场中实现本地化供应,从而更好地服务当地客户。”欧文斯科宁公司董事会主席兼首席执行官 MikeThaman 先生对此评论道。“新的余杭工厂体现了欧文斯科宁致力为广大客户以及迅速发展的中国市场提供优质服务的承诺”。

目前处于一期运作阶段的余杭新工厂,加上临近的另一处工厂,将使欧文斯科宁的整体产能再上一个台阶,并更好地为亚太市场供应粗纱产品,而这一市场的粗纱产品目前还需要依靠从欧洲及美洲地区进口。新工厂拥有约 280 名员工,将是欧文斯科宁在亚洲地区设立的第八家生产基地。新工厂在能源效率上按照国际的高标准进行设计,将采用欧文斯科宁专利技术的 Advantex 无硼无氟玻璃配方与先进玻璃熔融技术进行完美结合。20 世纪 90 年代末期,欧文斯科宁的成熟专利产品——Advantex 玻璃正式投放全球市场。该款产品既属于 E 玻璃也属于无硼耐腐蚀的 E-CR 玻璃,在酸性、碱性或中性环境中均表现出优异的抗腐蚀性能。此外, Advantex 玻璃还具有高力学性能、高抗疲劳性以及出色的比

强度,尤其适用于风机叶片、管道以及压力釜等多种纤维增强塑料(FRP)应用领域。

欧文斯科宁副总裁兼中国区执行总裁 Jean-MarcSinkora 评论说:“本次投资为我们采用本地化供应体系服务亚太地区的客户提供了便利条件,从而协助客户以最低的成本和最快的速度将产品投放市场。” (慧聪网)

巴斯夫推出高效吸音隔热材料

德国巴斯夫最近推出一款更具生态效益的高效吸音隔热材料,它主要用于对消防安全要求较高的场所,如建筑物、汽车和火车上。

新产品是一种基于三聚氰胺树脂的开孔泡沫。当人与产品直接接触时,有害物质不会通过皮肤被人体吸收。该材料吸热性低,阻燃能力强,无矿物纤维,易加工。这种泡沫材料几乎不吸收光线,同时具有很好的反光性。它最高可承受 240℃ 的温度,并在较大温度范围内保持其性能,即使在低温下也能保持弹性和吸音、隔热的功效。 (中化报)

日本用微生物研制成新型塑料模具

日本东京大学农学生命科学系教授堀之内末所在的研究小组以微生物为原料成功研制出一种超高性能的新型塑料模具。

该研究小组利用存在于土壤中的一种微生物(放线菌的一种)作为主要原料,制成了 3-氨基-4-羟基苯甲酸(3,4-AHBA)这种化合物,合成反应中仅使用了两种新型酶,再以这种化合物聚合成塑料模具,该塑料模具比以前的产品在耐热性等性能方面有很大突破。 (商情网)