

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.007

微胶囊化硅藻土吸附改性矿用聚氨酯泡沫

高明¹, 冯腾², 孙彩云³, 张春利⁴

(1. 华北科技学院化工安全学院, 河北三河 065201; 2. 华北科技学院矿山安全学院, 河北三河 065201;

3. 华北科技学院基础部, 河北三河 065201; 4. 内蒙古煤矿安全培训中心, 内蒙古包头 014000)

摘要: 针对目前矿用聚氨酯泡沫(RPUF)易燃以及阻燃剂磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、甲基膦酸二甲酯(DMMP)的应用易引起材料“坍塌”和力学性能下降等问题, 采用硅藻土吸附和仿贻贝材料表面包覆的方法对传统阻燃剂进行了改性, 设计并制备了环境友好的微胶囊化硅藻土吸附阻燃剂(MDFR)。利用万能试验机研究了 MDFR 对 RPUF 力学性能的影响; 采用极限氧指数、垂直燃烧、锥形量热的测试手段, 研究 MDFR 对 RPUF 阻燃性能的影响; 利用扫描电子显微镜和热重分析等表征, 研究了 MDFR 对 RPUF 微观形貌以及热稳定性的影响, 并探讨了阻燃机理。结果表明, 阻燃剂 MDFR 的加入, 相比于传统阻燃剂 DMMP 和 TCPP, RPUF 的力学性能得到明显改善, 微观泡孔结构完整, 并且其热解活化能升高, 热稳定性增加; 同时, MDFR 在抑制 RPUF 燃烧时的烟气释放和 CO 释放方面效果明显, 降低了有毒有害气体的释放。机理分析显示, MDFR 的加入使阻燃 RPUF 燃烧后炭层厚度和致密性增加, 有效阻止了材料燃烧过程中的热交换和可燃性气体、有毒气体的释放, 使之在使用过程中更加安全。对比两种改性阻燃剂 MDFR-1 和 MDFR-2, 以 TCPP 为原料改性的 MDFR-2 阻燃剂效果更优。

关键词: 聚氨酯泡沫; 硅藻土; 包覆; 阻燃性

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0041-07

Microcapsule diatomite adsorption modified mineral polyurethane foam

GAO Ming¹, FENG Teng², SUN Caiyun³, ZHANG Chunli⁴

(1. School of Chemical Safety, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China; 2. School of Mine Safety, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China; 3. Basic Department, North China Institute of Science and Technology, Sanhe 065201, China; 4. Inner Mongolia Coal Mine Safety Training Center, Baotou 014000, China)

Abstract : Aiming at the flammability of mining polyurethane foam (RPUF), the material collapse and the decline of mechanical properties because of the application of flame retardants tris (2-chloropropyl) phosphate (TCPP) and dimethyl methylphosphonate (DMMP) Traditional flame retardants were modified by diatomite adsorption and mussel-like material surface coating, and environmentally friendly microencapsulated diatomite adsorption flame retardant (MDFR) was designed and prepared. The influence of MDFR on the mechanics, the flame retardancy, the microscopic morphology and thermal stability of RPUF was studied by the universal test machine, the methods of limiting oxygen index, vertical combustion, cone calorimetry, scanning electron microscopy and thermogravimetric analysis. The results show that the mechanical properties of RPUF are significantly improved compared with traditional flame retardant DMMP and TCPP, the microcosmic vesicle structure is intact, the pyrolysis activation energy is elevated, and the thermal stability is increased; at the same time, the effect of MDFR in inhibiting the release of smoke and CO during the combustion of RPUF is obvious, and it reduces the release of toxic and hazardous gases. Mechanism analysis shows that the addition of MDFR increases the thickness and densification of the charcoal layer after combustion of flame retardant RPUF, effectively preventing the heat exchange and the release of combustible and toxic gases during the combustion process of the material, making it safer to use. Comparing the two modified flame retardants MDFR-1 and MDFR-2, the modified MDFR-2 flame retardant with TCPP as raw material is more effective.

Keywords : polyurethane foam ; diatomaceous earth ; cladding ; flame retardancy

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2023508002)

通信作者: 张春利, 本科, 工程师, 研究方向为矿山安全技术、应急救援技术

收稿日期: 2024-01-17

引用格式: 高明, 冯腾, 孙彩云, 等. 微胶囊化硅藻土吸附改性矿用聚氨酯泡沫[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 41-47.

GAO Ming, FENG Teng, SUN Caiyun, et al. Microcapsule diatomite adsorption modified mineral polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 41-47.

聚氨酯泡沫(RPUF)被广泛应用于采空区注浆充填、密闭堵漏、瓦斯抽采封孔等方面,但普通矿用RPUF的极限氧指数(LOI)在18%左右,属于易燃材料,与煤矿标准MT 113-1995 和国家防火标准GB 8624-2006的要求相差较远,并且燃烧时还会产生大量烟尘和CO、HCN等有毒气体,对施工人员健康和生产安全造成危害^[1-2]。因此,对矿用RPUF的阻燃改性研究尤为重要。

通过添加阻燃剂方法可以实现对矿用RPUF的防火改性。工业上以较低黏度的有机磷酸酯或含卤磷酸酯为主导,如磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)、磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三苯酯(TPP)等,且DMMP的阻燃效果最好^[3],其能有效降低RPUF燃烧热释放,使其LOI达到26%以上^[4],添加DMMP质量分数8%后材料离火自熄^[5]。TCEP添加质量分数为20%时,RPUF的LOI能够达到23.4%^[6]。然而,含卤阻燃材料燃烧时会产生大量的烟雾和有毒的腐蚀性卤化氢气体,造成二次危害,会导致下游煤化工企业催化剂中毒失活^[7],同时,当这些液体阻燃剂添加量进一步增大时会影响材料发泡,出现“坍塌”现象。

无机阻燃剂取材方便、成本较低,具有无卤、无毒、抑烟等特点,是环境友好型阻燃剂。但由于无机阻燃剂与聚合物的相容性差,材料的力学性能随阻燃剂粒径和用量的增大呈大幅下降的趋势^[8],在矿用RPUF中应用较少。鉴于此,笔者利用仿贻贝材料的普适黏附性对阻燃剂表面进行改性,有效地改善了阻燃剂的界面效应,在环氧树脂和不饱和聚酯材料应用中取得了较好效果^[9-11]。在此工作基础上,首先利用硅藻土吸附方法将DMMP等液态阻燃剂固化,再通过仿贻贝改性技术对之表面处理,解决RPUF液态阻燃剂引起的材料“坍塌”问题和相容性差导致的力学性能下降问题,获得环境友好的阻燃、力学性能较好的矿用RPUF材料,并对其阻燃机理进行了研究。

1 样品制备

1.1 主要原材料

聚酯多元醇(PG):PS-3152,山东烟台万华聚氨酯股份有限公司;

异氰酸酯(PAPI):PM-200,烟台亿达聚氨酯有限公司;

硅氧烷表面活性剂:L-580,徐州熠辉扬新材料有限公司;

三乙烯二胺(催化剂):A-33,南京德美世创化工有限公司;

一氟三氯甲烷(发泡剂):F-11,南京德美世创化工有限公司;

DMMP,TCPP:分析纯,唐山永发阻燃材料厂;

氢氧化钠、硅藻土、单宁酸、无水氯化铁:分析纯,天津永大化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

LOI仪:LZB-6,英贝尔(天津)测控设备有限责任公司;

热重(TG)分析仪:TGA-7,美国Perkin Elmer公司;

垂直燃烧仪:CFZ-1,中国江宁分析仪器有限公司;

锥形量热仪:PX-07-007,菲尼克斯质检仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):KYKY-EM3200/Ns-7,北京中科科仪股份有限公司;

微机万能试验机:CMT4204,美特斯工业系统有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 阻燃剂的制备

首先采用硅藻土分别对阻燃剂DMMP和TCPP进行吸附(硅藻土与阻燃剂质量比为1:1),烘干后得两种硅藻土吸附阻燃剂,然后采用仿贻贝改性技术^[9]对其进行表面改性,在碱性环境下将单宁酸铁溶液与两种硅藻土吸附阻燃剂按照一定比例混合搅拌,经烘干、研磨获得环境友好的微胶囊化硅藻土吸附阻燃剂(阻燃剂DMMP和TCPP改性后分别定义为MDFR-1和MDFR-2)。

1.3.2 矿用阻燃RPUF的制备

通过一步发泡工艺,按照表1配方比例将聚醚多元醇、泡沫稳定剂、催化剂、发泡剂和阻燃剂依次加入到塑料反应容器中,加完后使用电动搅拌机进行快速搅拌,以确保混合物的均匀性。在搅拌过程中,逐渐加入异氰酸酯,并持续搅拌至混合液的颜色即将变为发白状态,随后立即将混合液倒入模具中进行发泡。室温熟化0.5 h脱模即得具有阻燃性能的RPUF试样。

表1 RPUF配方含量
Tab. 1 RPUF formulation contents

Sample	PAPI	PG	DMMP	TCPP	MDFR-1	MDFR-2
RPUF-0	10	10	0	0	0	0
RPUF-1	10	10	5	0	0	0
RPUF-2	10	10	0	5	0	0
RPUF-3	10	10	0	0	5	0
RPUF-4	10	10	0	0	0	5

1.4 表征方法

1.4.1 压缩强度

根据 ASTM D 1621-2004,制成尺寸为 50 mm × 50 mm × 50 mm 规格的立方体试样。在测试过程中,试样被置于电子万能试验机的两个平板之间,并以 2 mm/min 的速度进行压缩。为确保足够的测试准确性,要求试样的相对变形至少达到 10%。每个试样都会进行三次测试,最终结果取三次测试的平均值。

1.4.2 LOI 测试

根据 ASTM D 2863-2004 进行测试,样品尺寸为 10 mm × 10 mm × 130 mm;每个试样测试三次求其平均值为该样品的 LOI。

1.4.3 垂直燃烧测试(UL 94)

根据 ASTM D 3801-2002 进行 UL 94 垂直燃烧试验。样品尺寸为 127 mm × 13 mm × 10 mm,测试三次求平均值。

1.4.4 TG 分析

称取 10 mg 待测试样,在空气氛围下,调整流量为 50 mL/min,设定升温速率为 20 °C/min,分析样品在 25~700 °C 间的质量变化曲线。

1.4.5 锥形量热分析

按照 ISO 5660-1-2002 进行测试,锥形量热仪的热辐射强度为 50 kW/m²,测试样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 40 mm,试样的质量误差小于 0.1 g,每个样品测试三次求其平均值,误差范围为 ±10%。

2 结果与讨论

2.1 压缩强度

图 1 为不同 RPUF 样品的压缩强度,从图 1 可以看出,随着阻燃剂添加量增加,压缩强度呈先增加后降低趋势。当 TCPP 和 DMMP 添加质量分数为 10% 时,RPUF 样品的压缩强度达到最大值,分别为 359 kPa 和 363 kPa。随着阻燃剂用量的增加,材料黏度下降,膨胀倍数增大,泡沫密度下降,压缩强度降低,由于加入过量阻燃剂会增大聚氨酯分子间

距,削弱氢键作用,破坏聚氨酯大分子链之间的作用力,在外力的作用下,聚氨酯大分子链可发生滑移,宏观表现为压缩强度降低。但加入的阻燃剂为 MDFR 时,随着添加量的增加,其压缩强度在达到峰值后,下降的趋势较 TCPP/DMMP 明显减缓,说明了 MDFR 的加入减小了阻燃剂对 RPUF 力学性能的影响,其力学性能远高于添加 TCPP 和 DMMP 的 RPUF 材料。

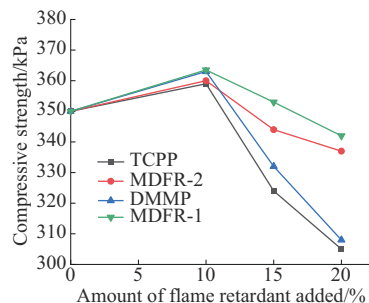


图1 添加不同阻燃剂RPUF样品的压缩强度

Fig. 1 Compressive strength of RPUF samples with different flame retardants

2.2 微观形貌分析

图 2 为纯 RPUF 和加入 MDFR 后阻燃 RPUF-3 的 SEM 图。由图 2 可以看出,纯 RPUF 与阻燃 RPUF-3 的微观形貌没有较大差异,泡孔完整,均为疏松多孔的结构。

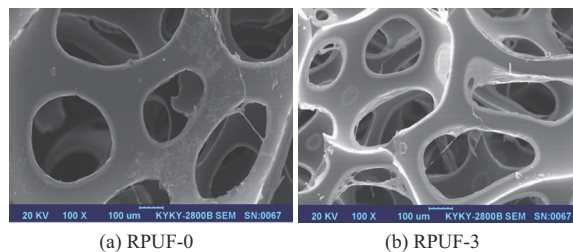


图2 RPUF-0和RPUF-3的SEM图

Fig. 2 SEM of RPUF-0 and RPUF-3

2.3 LOI和UL 94测试

前文提到RPUF的压缩强度随着添加的阻燃剂含量增加,呈现先上升后下降的趋势,且在添加量为 10% 时压缩强度最高,但是添加量为 10% 甚至 15% 时,其 UL 94 并未达到 V-0 级别,阻燃性能达不到要求。因此,下文仅讨论添加质量分数为 20% 的 RPUF 样品。RPUF 样品的 LOI 和 UL 94 见表 2。从表 2 可以看出,RPUF-0 的 LOI 值为 17.3%,说明未经阻燃处理的 RPUF 极易燃烧。当添加阻燃剂后,RPUF 的 LOI 大幅度增加,且在垂直燃烧测试中均达到了 V-0 级别。其中,添加 TCPP 质量分数 20%

的RPUF-2样品LOI达到了28.6%,为难燃材料。RPUF-3和RPUF-4相较于RPUF-1和RPUF-2的LOI值有所下降,其原因是MDFR中DMMP和TCPP含量较低所致。

表2 RPUF样品的LOI,UL 94等级和热解活化能

Tab. 2 LOI,UL 94 class and pyrolysis activation energy of RPUF samples

Sample	LOI/%	UL 94	Pyrolysis activation energy/ (kJ·mol ⁻¹)
RPUF-0	17.3	—	254.0
RPUF-1	27.8	V-0	108.5
RPUF-2	28.6	V-0	113.4
RPUF-3	26.5	V-0	170.2
RPUF-4	27.2	V-0	174.6

2.4 锥形量热分析

基于耗氧量原理的锥形量热测试是一种模拟火灾测试方法,可以有效地比较阻燃聚合物的燃烧行为^[12]。采用锥型量热测试评价RPUF材料的动态燃烧行为,根据相关的燃烧参数如热释放速率(HRR)、烟释放速率(SPR)及CO和CO₂释放量等随时间的变化,得出材料的燃烧行为。

2.4.1 HRR

通过锥形量热测试得到RPUF样品的HRR如图3所示。从图3可以看出,纯RPUF样品在点燃后迅速燃烧,在12 s时HRR达到峰值404.7 kW·m⁻²,此峰值为热释放速率峰值(PHRR),随着时间的增加,HRR数值迅速下降,说明纯RPUF样品无阻燃性,在火中会剧烈燃烧,其PHRR均低于其它经过阻燃处理的RPUF样品。

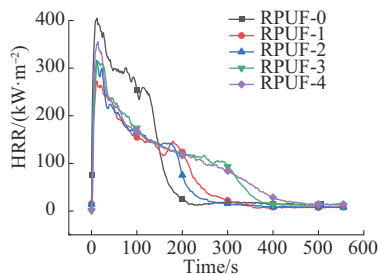


图3 RPUF样品的热释放速率

Fig. 3 Heat release rate of RPUF samples

从HRR曲线可以看出RPUF-1和RPUF-2的HRR增长较为平缓,分别在12 s和11 s时,达到峰值273.2 kW/m²和316.3 kW/m²,PHRR相比于纯RPUF分别降低了32.49%和21.84%,其原因是加入阻燃剂DMMP和TCPP后,阻燃RPUF样品在热辐射下形成膨胀炭层,该膨胀炭层作为保护层,有效阻止

了氧气和热量向材料内部传递,这是其阻燃效果的主要来源。MDFR的添加使得RPUF-3和RPUF-4样品HRR的增长比纯RPUF样品缓慢了很多,在15 s和14 s达到峰值313.8 kW/m²和355.6 kW/m²,比纯RPUF降低了22.46%和12.13%。同时,热释放时间进一步延长,说明MDFR的加入增强了样品燃烧时膨胀炭层的强度,从而有效保护层不易受到破坏。

2.4.2 火灾发生指数(FPI)

FPI为火灾性能指数,是材料本身的一个属性,是点燃时间(TTI)与PHRR的比值,火灾性能指数越高,表示火灾危险性越小,其反映了材料本身是否安全^[13]。表3为RPUF样品的火灾指数相关数据。根据表3数据可知:RPUF-0的FPI值最小,为0.012,说明其火灾危险性最高;而所有阻燃RPUF样品的FPI值均有所提高,其中RPUF-3的FPI值最高,为0.025。这表明MDFR的加入使RPUF具有更好的阻燃效果,从而大大降低了RPUF样品的火灾危险性。因此,通过合理地使用MDFR可以显著提高阻燃RPUF样品的安全性能。

表3 RPUF样品的火灾指数相关数据

Tab. 3 Fire index related data of RPUF samples

Sample	RPUF-0	RPUF-1	RPUF-2	RPUF-3	RPUF-4
TTI/s	5	4	5	8	6
PHRR/(kW·m ⁻²)	404.7	273.2	316.3	313.8	355.6
Time to PHRR/s	12	12	11	15	14
FPI	0.012	0.015	0.016	0.025	0.017
FSI	33.725	22.767	28.755	20.920	25.400

Note:FSI is Fire spread index.

2.4.3 火灾蔓延指数(FSI)

FSI是PHRR与到达PHRR时间的比值。FSI数值越大,表明到达一个较高PHRR所用时间越短,则火灾危险性越大^[14]。由表3可以看出,纯RPUF的FSI值最高,达到了33.725,这意味着其火灾危险性最大。相反,RPUF-3的FSI值最低,仅为20.920,表明其火灾危险性最小。这一结果进一步说明MDFR作为一种阻燃剂,在提升RPUF材料的阻燃性能方面要优于TCPP或DMMP这类阻燃剂。

2.4.4 烟气释放速率

当火灾发生时,聚合物燃烧会释放有毒有害气体与烟雾,会对人们的生命造成危害。探究有毒气体的释放有助于理解与材料有关的火灾危害。因此,CO和CO₂的释放也是评价聚合物材料阻燃性的重要参数。

图4为RPUF样品的CO释放速率。从图4可以

看出,纯RPUF的CO释放速率在燃烧初期均高于其他样品,随着反应的进行,CO释放速率迅速降低。纯RPUF的CO释放率峰值在23 s时达到了0.013 8 g/s。阻燃RPUF-1~RPUF-5的CO释放速率峰值分别为0.009 9,0.011 0,0.010 9,0.007 4 g/s,均低于纯样RPUF,这是因为易燃物质在燃烧过程中产生的CO迅速燃烧生成了CO₂,且燃烧非常充分。阻燃剂的加入导致RPUF在燃烧过程中产生膨胀炭层,隔热隔氧,使得RPUF燃烧不完全。

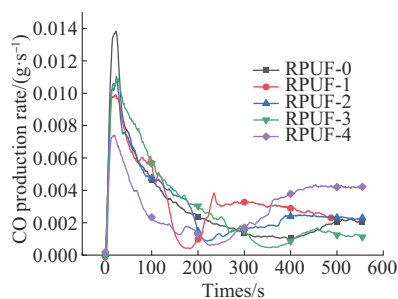


图4 RPUF样品的CO释放速率

Fig. 4 CO release rate of RPUF samples

图5为RPUF样品的CO₂的释放速率。从图5可以看出,纯RPUF的CO₂释放速率峰值远高于阻燃RPUF样品。这是因为纯RPUF在热分解过程中会完全燃烧,并产生大量CO₂气体,表明其具有高度的可燃性。在火灾条件下,纯RPUF很容易被点燃,并且燃烧速度极快,燃烧非常完全。CO₂产率的增加以及总释放量的增多,都意味着样品的燃烧越完全,相应的阻燃效果也就越不理想。纯RPUF在83 s左右达到产率最高峰0.203 g/s后迅速下降,加入阻燃剂后,阻燃RPUF样品的CO₂释放速率峰值较纯RPUF均有所下降,阻燃RPUF-1~RPUF-5的CO₂释放速率峰值分别为0.164,0.191,0.176 g/s和0.182 g/s。因此,阻燃剂的加入能够有效抑制RPUF样品燃烧后CO₂的释放。

图6为RPUF样品的SPR,由图6可见,RPUF-2

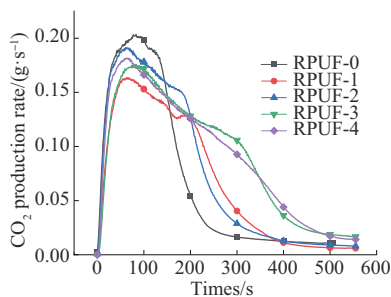
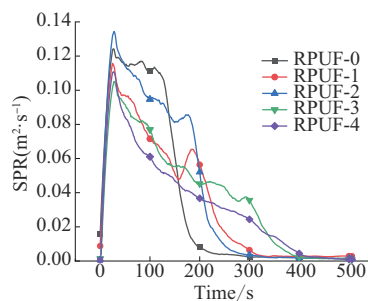
图5 RPUF样品的CO₂释放速率Fig. 5 CO₂ release rate of RPUF samples

图6 RPUF样品的SPR

Fig. 6 SPR rate of RPUF samples

的SPR高于纯样(RPUF-0),这是由于其凝聚相阻燃机理所致^[15],阻燃剂减少材料热解产生的可燃性气体并产生更多的残炭,部分小颗粒残炭增加了阻燃材料的烟释放。而RPUF-3的SPR明显低于纯RPUF的SPR,说明RPUF-3燃烧所产生的炭层对烟气的释放具有屏蔽作用,使烟密度下降。

2.5 热解动力学

为了进一步研究阻燃RPUF的热分解行为,采用Kissinger法^[16]研究其动态热降解行为。动态热降解法是在线性升温的条件下,连续测定质量与温度的关系曲线,通过这一曲线求出活化能、指前因子等动力学参数。从而研究复合材料的热稳定性和热降解过程。

Kissinger方程见式(1)。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{A \cdot R}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{pi}}, i = 1, 2 \dots, n \quad (1)$$

式中: A 为表观指前因子; E 为表观活化能; β 为加热速率; T_{pi} 为最大热失重速率温度; R 为通用气体常数,等于8.314 5 J/(mol·K)。

显然, $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 与 $\frac{1}{T_{pi}}$ 成线性关系,将二者作图可以

得到一条直线,根据直线斜率求 E ,根据截距得 A ,其线性相关性一般在0.99以上。

图7为RPUF-0在不同升温速率下的TG曲线。从图7可以看出,RPUF-0的热解反应主要在第二阶

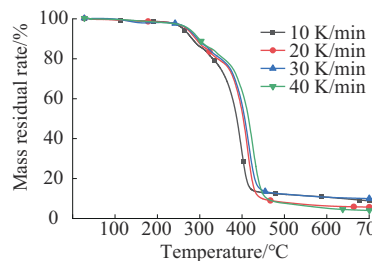


图7 RPUF-0在不同升温速率下的TG曲线

Fig. 7 TG curves of RPUF-0 at different heating rates

段,也就是曲线最陡峭的一段。因此,以RPUF第二阶段热解为研究对象来讨论其热解动力学问题。升温速率 β 分别为10, 20, 30 K/min和40 K/min,依据图7及其数据计算 $\lg\beta$ 和 $1/T$ 得出图8所示关系图。根据相同原理,得出表2中各RPUF样品的热解活化能。由表2可以看出,相比于RPUF-0,阻燃RPUF的热解活化能明显降低,这是由于含磷阻燃剂对材料热解具有催化成炭作用^[15],使其热稳定性降低。但加入磷含量较低的MDFR时,其热解活化能提高,使阻燃RPUF结构相比于DMMP/TCPP阻燃RPUF的结构更加稳定,这有利于材料的使用。

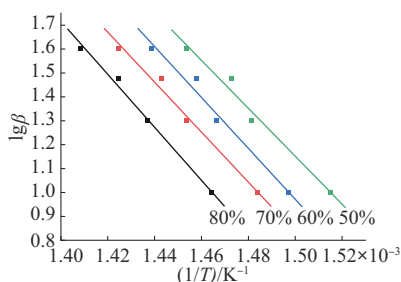


图8 RPUF-0的 $\lg\beta \sim 1/T$ 关系图

Fig. 8 $\lg\beta \sim 1/T$ relationship of RPUF-0

2.6 残炭分析

图9为不同RPUF样品宏观与微观下的残炭形貌图。由宏观图可以看出,未加阻燃剂时,RPUF-0在点燃后并未有所膨胀,且较为稀疏。加入阻燃剂DMMP和TCPP后,RPUF-1和RPUF-2样品的炭层变厚,但结构上有所塌陷。加入MDFR-1和MDFR-2后,RPUF-3和RPUF-4样品的炭层厚度和强度均增加。

从SEM图可以看出,RPUF-0燃烧后剩下的残炭微观表面疏松多孔,连续性差,这是由于RPUF燃烧时有 CO_2 和 CO 溢出,对表面炭层造成破坏。而添加DMMP和TCPP的RPUF-1和RPUF-2样品燃烧后,炭层孔洞减小,炭层连续。加入MDFR-1和MDFR-2的阻燃RPUF-3和RPUF-4样品,其残炭表面连续无孔,正是这致密的炭层隔绝了火焰的扩散且阻止了热量的传递,同时对烟气的释放具有屏蔽作用,使烟气释放下降。

3 结论

采用硅藻土吸附和防貽贝材料表面包覆的方法对阻燃剂进行改性,制备了环境友好的微胶囊化硅藻土吸附阻燃剂,以阻燃矿用聚氨酯泡沫材料,获得良好力学性能和阻燃抑烟效果。

(1)在力学性能方面,MDFR阻燃剂对RPUF压

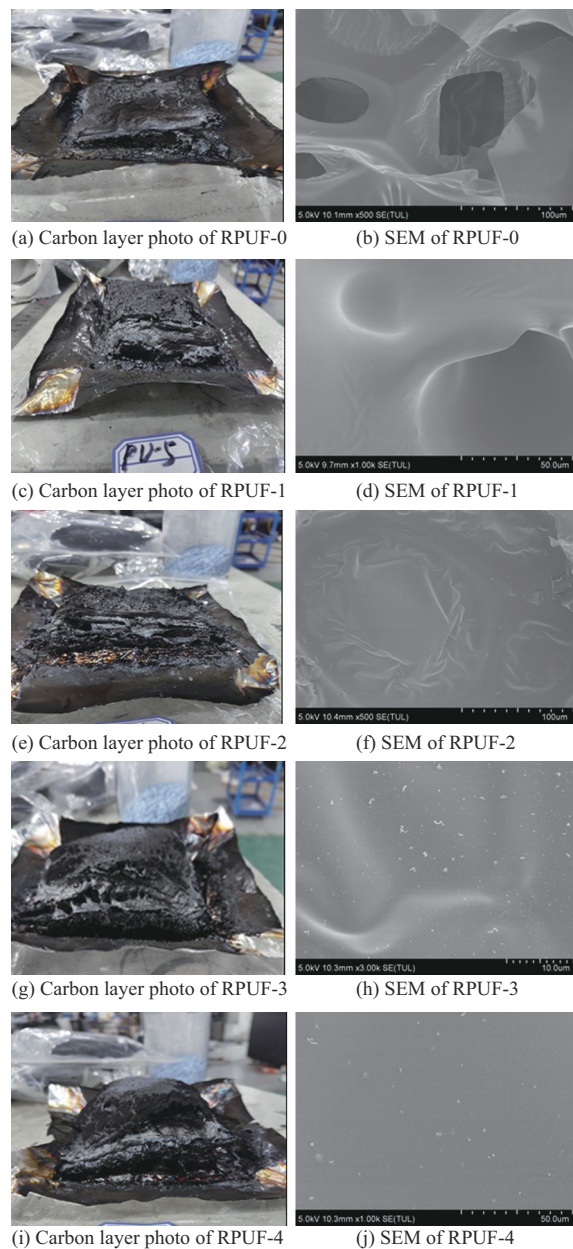


图9 RPUF样品残炭宏观与微观SEM图

Fig. 9 Macroscopic and microscopic SEM of RPUF samples char

缩强度的影响较小,添加质量分数20%时,RPUF泡孔微观形貌依旧完整。

(2)在阻燃性能方面,添加MDFR的阻燃RUPF-3和RUPF-4的LOI分别达到26.5%和27.2%,UL 94都达到V-0级别,且RUPF-3的火灾发生指数达到0.025,火灾蔓延指数为20.920,其火灾危险性最小,说明改性MDFR在提高RPUF阻燃性能方面优于TCPP或DMMP阻燃剂。

(3)烟气排放方面,相比于TCPP与DMMP阻燃RPUF-1和RPUF-2材料,MDFR-1和MDFR-2阻燃RPUF-3,RPUF-4材料燃烧的SPR和CO释放速率

降低,表明MDFR具有明显的抑制烟气和有毒性气体释放作用。

(4)热稳定性方面,相比于TCPP和DMMP阻燃RPUF-1和RPUF-2材料,MDFR-1,MDFR-2阻燃RPUF-3,RPUF-4的热解活化能提高,热稳定性增加,耐热性增强。

(5)残炭分析表明,MDFR-1,MDFR-2阻燃RPUF-3,RPUF-4时产生的炭层厚度增加,致密性增强,具有很好的隔热隔氧作用,有效抑制了可燃性气体和烟气的释放。

参考文献

- [1] 李春燕.微胶囊聚磷酸铵阻燃聚氨酯泡沫的阻燃性能研究[J].广东化工,2016,43(22):41-43.
LI Chunyan. Study on flame retardancy of microencapsulated ammonium polyphosphate flame retardant polyurethane foam[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(22):41-43.
- [2] 聂晓波,郑春林,刘梦雨,等.聚氨酯阻燃研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(5):25-29.
NIE Xiaobo, ZHENG Chunlin, LIU Mengyu, et al. Progress in polyurethane flame retardant research[J]. Chemical Propellant and Polymer Materials, 2020, 18(5):25-29.
- [3] 杨智,奚望,钱立军,等.四元复合体系在硬质聚氨酯泡沫材料中的逐级释放阻燃行为研究[J].中国塑料,2022,36(8):28-35.
YANG Zhi, XI Wang, QIAN Lijun, et al. Study on the step-by-step release flame retardant behavior of quaternary composite system in rigid polyurethane foam material[J]. China Plastics, 2022, 36(8): 28-35.
- [4] 李心强,于楠,信延垒.双组分聚氨酯树脂在煤矿注浆中的应用[J].聚氨酯工业,2012,27(4):31-34.
LI Xinqiang, YU Nan, XIN Yanlei. Application of two-component polyurethane resin in coal mine grouting[J]. China Polyurethane Industry, 2012, 27(4):31-34.
- [5] 杨绍斌,丁大勇.煤矿用矿用聚氨酯材料的制备及性能研究[J].塑料工业,2015,43(8):87-90.
YANG Shaobin, DING Dayong. Preparation and properties of polyurethane materials for coal mine[J]. Plastics Industry, 2015, 43(8): 87-90.
- [6] 杨绍斌,王阳,董伟,等.聚氨酯瓦斯封孔材料的制备及性能[J].中国塑料,2014,28(2):55-58.
YANG Shaobin, WANG Yang, DONG Wei, et al. Preparation and properties of polyurethane gas sealing materials[J]. China Plastics, 2014, 28(2):55-58.
- [7] 欧育湘,李建军.材料阻燃性能测试方法[M].北京:化学工业出版社,2007:17-28.
OU Yuxiang, LI Jianjun. Test method for flame retardancy of materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007:17-28.
- [8] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. Advanced Materials, 2022, 34(46).DOI:10.1002/adma.202107905.
- [9] GAO M, CHEN S, WANG H, et al. Design, preparation, and application of a novel, microencapsulated, intumescent, flame-retardant-based mimicking mussel[J]. ACS Omega, 2018, 3:6 888-6 894.
- [10] GAO M, WANG Y, CHEN X, et al. A mussel-inspired intumescent flame-retardant unsaturated polyester resin system[J]. J Therm Anal Calorim. 2019, 138(2):1 097-1 106.
- [11] 高明,陈顺,王昊.一种聚多巴胺包覆红磷微胶囊阻燃剂的制备及其使用方法:201811053467.7[P]. 2020-5-22.
GAO Ming, CHEN Shun, WANG Hao. Preparation of a polydopamine-coated red phosphorus microencapsulated flame retardant and its use method: 201811053467.7[P]. 2020-5-22.
- [12] KIM J, LEE J H. Estimating the fire behavior of wood flooring using a cone calorimeter[J]. J Therm Anal Calorim, 2012, 110: 677-683.
- [13] YU X, PAN Y, WANG D, et al. Fabrication and properties of bio-based layer-by-layer coated ramie fabric-reinforced unsaturated polyester resin composites[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56(16): 4 758-4 767.
- [14] CHEN X, SHEN J, WAN M, et al. Comparative study on flame retardancy of multiple solid super acids-containing epoxy resin composites[J]. Materials Today Communications, 2020, 25. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101436.
- [15] GONG J, HEN X, TANG T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2019, 94:1-32.
- [16] KISSINGER H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. J Research Natl Bur Standards, 1956, 57(4):217-221.