

微烟气量阻燃型聚氨酯弹性体的合成及性能研究

马 慧¹, 刘玉存¹, 郭嘉昀^{1,3}, 荆苏明¹, 钟伦超², 何伟明³

(1. 中北大学 化工与环境学院, 山西 太原 030051; 2. 北京理工大学 机电学院, 北京 100081; 3. 四川科技职工大学 职业安全健康与环保工程系, 四川 成都 610101)

摘要:通过正交试验优化预聚体各组分配比和调整阻燃剂、抑烟剂和成炭剂的用量合成聚氨酯(PU)弹性体, 并对其物理性能和燃烧性能进行研究。结果表明: 优化配方制备的 PU 弹性体拉伸强度达 3.99 MPa, 拉断伸长率达 800%, 具有良好的成炭性和显著的绝热效果, 极限氧指数达 37.4%, 线烧蚀速率为 $0.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 且在燃烧时低烟、微烟甚至几乎达到无烟。

关键词:聚氨酯弹性体; 合成; 微烟; 物理性能; 燃烧性能; 正交试验设计

中图分类号: TQ332.1⁺2; TQ327.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)01-0031-05

聚氨酯(PU)是一类用途非常广泛的高分子材料, 具有物理性能、电性能、耐化学性能优良以及易加工、尺寸稳定等特点, 被广泛应用于固体橡胶、塑料、粘合剂、涂料及固体火箭发动机隔热内衬等多种产品的加工和制造^[1-2]。目前, 全球 PU 年产量已超过 1 000 万 t, 居合成高分子材料第 6 位, 成为广泛应用的基础材料^[3-4]。但未经处理的 PU 通常为可燃物, 遇火易燃烧分解并释放大烟雾及有毒有害气体, 使其在生产、使用过程中存在着严重的安全健康隐患, 同时还可能对环境造成污染^[5-11]。因此, 低烟、微烟气量阻燃型 PU 逐渐成为该领域的研究热点之一^[12-16]。

本工作以聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)、氧化丙烯二醇(PPG)和 1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)为主要原料制备 PU 预聚体, 以三羟甲基丙烷(TMP)为扩链交联剂, 在 100 °C 下通过正交试验固化合成 PU 弹性体, 添加自制阻燃剂, 对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

PTMEG(平均相对分子质量 1 000)和 PPG

基金项目: 中北大学博士创新基金资助项目(DRIF1310.13X); 四川科技职工大学科技研发计划项目(SCSUTR20130503X)

作者简介: 马慧(1984—), 女, 辽宁锦州人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事化工安全环保技术的研究。

(平均相对分子质量 2 000), 烟台万华聚氨酯股份有限公司产品; HDI, 上海博枫贸易公司(进口封装)提供; 交联剂 TMP, 分析纯, 山西省化工研究院产品; 三聚氰胺和季戊四醇, 云南三环化工股份有限公司产品; 纳米二氧化硅, 北京德科岛金科技有限公司产品; 二月桂酸二丁基锡(催化剂 DBTDL), 分析纯, 天津市博迪化工有限公司产品; 阻燃剂纳米氢氧化镁、偶氮二膦酸酯与聚磷酸铵共混物, 实验室自制。

1.2 试样制备

1.2.1 预聚体

将准确称量的 PTMEG 和 PPG 加入四口烧瓶中, 在 110 °C/0.08 MPa 条件下抽真空脱水 1 h, 加入准确称量的纳米二氧化硅并快速搅拌均匀, 自然冷却至 50 °C; 加入一定量 HDI 搅拌均匀, 升温至 100 °C 后恒温反应 2 h; 最后在 90 °C/0.08 MPa 条件下抽真空 30 min, 滴定异氰酸酯基(—NCO)达到预定含量停止反应, 制得 PTMEG/PPG 预聚体。

1.2.2 PU 试样

将 PTMEG/PPG 预聚体加热至 100 °C, 准确称量后加入 100 °C 的研钵中研磨均匀后一次加入一定量的阻燃剂、抑烟剂和成炭剂, 然后加入固化交联剂 TMP 和催化剂 DBTDL 混合均匀, 并倒入 100 °C 的平板硫化机模具中, 在此温度下观察、记录凝胶过程。当试样开始凝胶后立即盖上

上模板并加压至 150 MPa 保持 30 min,脱模制得 PU 试样。

1.3 性能测试

拉伸性能按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定;极限氧指数按 GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分:室温》进行测定;氧-乙炔烧蚀速率按 GJB 323A—1996《烧蚀材料烧蚀试验方法》进行测定。

2 结果与讨论

2.1 预聚体的合成及性能

在前期的研究中得出:采用 PTMEG,PPG 和 HDI 制备预聚体时,纳米二氧化硅与 PTMEG 和 PPG 的质量比分别为 9/100 和 7/100 时,PU 的耐熔滴性和物理性能较好;当单独加入纳米二

氧化硅时,PPG 成炭性较好,但物理性能较差;而单独加入纳米二氧化硅时,PTMEG 的物理性能较好,但产生较为严重的熔滴,二者配合使用可以相互弥补性能上的不足,即在提高物理性能的同时提高耐熔滴性。在此基础上,设计了以纳米二氧化硅/PTMEG 质量比(A)、纳米二氧化硅/PPG 质量比(B)和 PTMEG/PPG 质量比(C)为因子,A,B,C 因子设为三水平。具体因子水平如表 1 所示,试验方案和结果如表 2 所示。

表 1 预聚体合成试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
A	6/100	9/100	12/100
B	6/100	7/100	8/100
C	2/8	3/7	4/6

表 2 预聚体合成 L₉(3⁴)正交试验方案和结果

方案	因子			物理性能		燃烧性能	
	A	B	C	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	极限氧指数/%	燃烧现象
1#	1	1	1	0.54	281	15.6	产生白烟,熔滴滴块,成炭少,炭层有空泡
2#	1	2	2	1.36	410	16.1	产生白烟,熔滴严重,成炭比 1# 好,炭层有空泡
3#	1	3	3	1.54	251	15.8	产生白烟,熔滴滴块,成炭少,炭层有空泡
4#	2	1	2	0.93	213	15.9	产生白烟,熔滴严重,成炭比 2# 好,炭层有空泡
5#	2	2	3	1.44	380	17.5	产生少量白烟,熔滴稍比 1# 轻微,成炭好,炭层碎
6#	2	3	1	1.43	460	22.8	产生少量白烟,熔滴滴块比 1# 好,成炭比 4# 好,炭层密实
7#	3	1	3	1.84	290	16.4	产生白烟,不熔滴,因重力会滴大块,成炭一般
8#	3	2	1	1.61	560	18.7	产生少量白烟,不熔滴,成炭稍好,炭层碎
9#	3	3	2	1.75	300	16.2	产生白烟,熔滴与 1# 相似,成炭差

从表 2 可以看出:采用方案 2[#],5[#],6[#],8[#] 和 9[#] 预聚体的拉断伸长率均超过 300%,其中采用方案 2[#] 和 6[#] 预聚体的拉断伸长率分别达到 410%和 460%,方案 8[#] 预聚体的拉断伸长率接近 570%;采用方案 3[#],7[#],8[#] 和 9[#] 预聚体的拉伸强度较大,均大于 1.5 MPa,其中,方案 3[#] 和 8[#] 预聚体的拉伸强度分别为 1.54 和 1.61 MPa,方案 7[#] 和 9[#] 预聚体的拉伸强度接近 1.85 MPa。这说明填料纳米二氧化硅的加入、原材料的配比都对预聚体的物理性能产生较明显的影响。

从表 2 还可以看出:采用方案 5[#],6[#],7[#] 和 8[#] 预聚体的极限氧指数较大,分别为 17.5%,22.8%,16.4%和 18.7%。其中方案 5[#] 和 6[#] 预聚体仅产生轻微熔滴和少量白烟,成炭较好;方案

7[#] 和 8[#] 预聚体不发生熔滴,方案 8[#] 预聚体成炭较好,但方案 7[#] 预聚体成炭一般,且产生白烟。

综合考虑,由于方案 5[#],6[#] 和 8[#] 预聚体的物理性能最好(拉断伸长率和拉伸强度最大),同时其燃烧性能也较好,因此选用这 3 组方案作为 PU 预聚体的优选配方。

2.2 助剂用量对阻燃性能的影响

阻燃剂的使用可以提高材料的阻燃性能和耐烧蚀性能,但通常会加大材料的发烟量,三聚氰胺具有良好的抑烟效果,但其耐烧蚀效果较差^[17-18]。在前期试验中发现材料的成炭性不理想,因此在本试验中添加一定量的季戊四醇充当炭源。以预聚体配方中方案 6[#] 为基础进行助剂用量的正交试验,以三聚氰胺用量(D)、季戊四醇用量(E)和

自制阻燃剂用量(F)为因子, D,E,F 因子设为三水平。具体因子水平如表 3 所示,试验方案和结果如表 4 所示。

从表4可以看出,加入自制阻燃剂后,PU的极限氧指数和耐烧蚀性能均明显提高,所有方案

表 3 阻燃剂用量试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
D	3.9	3	2
E	3	2	1
F	3.9	2	1.6

表 4 阻燃剂用量 $L_0(3^4)$ 正交试验方案和结果

方案	因子			燃烧性能	
	D	E	F	极限氧指数/%	燃烧现象
1 [#]	1	1	1	35.4	发烟量一般,成炭好,炭层脆,耐烧蚀性能优
2 [#]	1	2	2	31.9	发烟量低,成炭好,炭层脆,耐烧蚀性能优
3 [#]	1	3	3	29.6	发烟量低,成炭优,炭层表面有金属光泽,耐烧蚀性能优
4 [#]	2	1	2	34.3	发烟量一般,成炭好,炭层脆,炭层表面有金属光泽,耐烧蚀性能较差
5 [#]	2	2	3	30.8	发烟量一般,成炭优,炭层致密,耐烧蚀性能良
6 [#]	2	3	1	32.5	发烟量低,成炭优,炭层致密,耐烧蚀性能良
7 [#]	3	1	3	29.2	发烟量一般,成炭一般,炭层较致密,耐烧蚀性能较差
8 [#]	3	2	1	33.7	发烟量一般,成炭好,炭层稍有韧性,耐烧蚀性能良
9 [#]	3	3	2	30.3	发烟量低,成炭好,炭层稍有韧性,耐烧蚀性能优

的极限氧指数均超过或接近 30%,表现出良好的阻燃效果。但阻燃剂的加入会导致 PU 在燃烧过程中的发烟较多,为了达到阻燃材料低烟、微烟效果,因此优先选择阻燃剂用量较小的配方。方案 3[#]、5[#] 和 6[#] 制备 PU 的极限氧指数较高、发烟较少、成炭好、燃烧发泡较致密、较耐烧蚀,因此选择三聚氰胺/季戊四醇/自制阻燃剂质量比为 3.9/1/1.6、3/2/1.6 和 3/1/3.9 进行后续试验。

2.3 填料/PU 弹性体的性能

文献[19-20]表明,以填料(三聚氰胺/季戊四醇/自制阻燃剂)配比(G)、预聚体试验方案(H)和填料与预聚体用量比(I)为因子, G,H,I 因子设为三水平。具体因子水平如表 5 所示,试验方案和结果如表 6 所示。

表 5 填料配比试验因子与水平

因 子	水 平		
	1	2	3
G	3.9/1/1.6	3/2/1.6	3/1/3.9
H	3	5	6
I	15/100	25/100	35/100

从表 6 可以看出,各试验方案制备阻燃 PU 弹性体的拉伸强度和拉断伸长率均比 PU 预聚体(表 2)大。

G,H,I 因子的均方差分别为 0.130,0.989

和 0.353。可以看出,各因子对阻燃 PU 弹性体物理性能的影响大小依次为 H,I,G 。因此,可以确定微烟气量阻燃 PU 弹性体物理性能较好的优化方案为 $G_2H_1I_2$ (方案 4[#]),该方案制备阻燃 PU 弹性体的拉伸强度为 3.99 MPa,拉断伸长率为 800%。

从表 6 还可以看出,各试验方案制备阻燃 PU 弹性体的极限氧指数均比 PU 预聚体(表 2)大,其中方案 4[#] 制备阻燃 PU 弹性体的极限氧指数较大,线烧蚀速率较低,1 min 后才产生熔滴,生烟少,成炭好,炭层厚且致密,阻燃效果最好。确定合成微烟阻燃 PU 弹性体的最优试验方案为 4[#],即预聚体配方为:纳米二氧化硅/PTMEG 用量比为 12/100,纳米二氧化硅/PPG 用量比为 7/100,PTMEG/PPG 用量比为 3/7,填料与预聚体用量比为 25/100(其中填料三组分三聚氰胺/季戊四醇/自制阻燃剂质量比为 3/2/1.6)。

采用方案 4[#] 制备微烟气量阻燃 PU 弹性体的耐烧蚀性按 GJB 323A—1996《烧蚀材料烧蚀试验方法》进行测试,得出线烧蚀速率为 0.35 mm·s⁻¹。方案 4[#] 制备微烟气量阻燃 PU 弹性体烧蚀后形成炭层的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 1 所示。

从图1可以看出,阻燃PU弹性体烧蚀后生

表 6 填料配比 L₉(3⁴)正交试验方案和结果

方案	因子			物理性能		燃烧性能	
	G	H	I	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	极限氧指数/%	燃烧现象
1 [#]	1	1	1	3.23	740	29.3	发烟量低,30 s 熔滴,成炭好,炭层薄、脆、致密
2 [#]	1	2	2	3.45	500	31.5	发烟量低,20 s 熔滴,成炭好,炭层薄、脆、致密
3 [#]	1	3	3	3.32	540	36.8	发烟量低,40 s 熔滴,成炭一般,炭层薄、脆、致密
4 [#]	2	1	2	3.99	800	37.4	发烟量很低,1 min 熔滴,成炭好,炭层厚、致密
5 [#]	2	2	3	2.75	540	35.6	发烟量高,30 s 熔滴,成炭好,炭层厚、脆、致密
6 [#]	2	3	1	3.69	460	30.5	发烟量低,50 s 熔滴,成炭好,炭层厚、脆、致密
7 [#]	3	1	3	3.51	530	31.2	发烟量高,1 min 后熔滴,成炭一般,炭层薄、脆
8 [#]	3	2	1	3.24	600	32.4	发烟量高,1 min 后熔滴,成炭好,炭层厚、脆
9 [#]	3	3	2	3.37	470	32.7	发烟量低,1 min 后熔滴,成炭好,炭层厚、致密

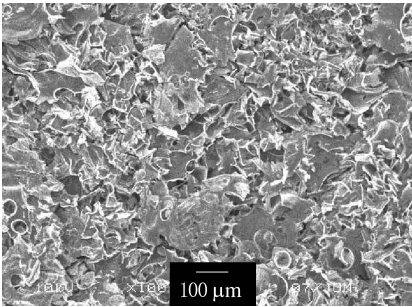


图 1 阻燃 PU 弹性体烧蚀后形成炭层的 SEM 照片

成的炭层呈片状层叠结构,表明在燃烧过程中自制阻燃剂起到了很好的脱水炭化作用,在成炭剂季戊四醇的协同作用下,生成的片层状炭层紧紧地附着在材料表面,一方面阻断了氧气的深入和热量向内部的传递,另一方面阻燃剂中的三聚氰胺和自制阻燃剂在受热分解生成气体从片层状炭层的缝隙中逸出,不但结合了氢自由基使链支化反应终止,而且释放出的惰性气体还可以稀释燃烧区的氧气浓度,使片状层叠结构轻微蓬松,进一步阻滞了热量向内部的传递,因此具有非常优异的阻燃抑烟性能。

3 结论

以用量比为 12/100 的纳米二氧化硅/PT-MEG、用量比为 7/100 的纳米二氧化硅/PPG、用量比为 3/7 的 PTMEG/PPG 制备预聚体,以填料/预聚体用量比为 25/100(其中填料三组分三聚氰胺/季戊四醇/自制阻燃剂质量比为3/2/1.6)制备的 PU 弹性体的拉伸强度为 3.99 MPa,拉断伸长率为 800%,具有良好的成炭性和显著的绝热效果,极限氧指数达 37.4%,线烧蚀速率为

0.35 mm·s⁻¹,且在燃烧时低烟、微烟甚至几乎达到无烟。

参考文献:

[1] 袁开军,江治,李疏芬,等. 聚氨酯的阻燃性机理研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(5):1-4.

[2] 常海,王吉贵,甘孝贤. 国外含磷系、卤系阻燃聚氨酯材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2004,27(2):56-59.

[3] 邹德荣. 低特征信号绝热层用硅氧树脂研究[J]. 固体火箭技术,2000,23(2):65-67.

[4] 曾凡辉,姜其斌,陈宪宏. 阻燃型丙烯酸聚氨酯绝缘涂料的研制[J]. 绝缘材料,2006,39(4):13-15.

[5] Modesti M, Lorenzetti A, Besco S. Influence of Nanofillers on Thermal Insulating Properties of Polyurethane Nanocomposites Foams[J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(9):1351-1358.

[6] Bourbigot S, Turf T, Bellayer S, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(8):1230-1237.

[7] 梁书恩,田春蓉,王建华. 多壁碳纳米管改性聚氨酯弹性体的研究[J]. 橡胶工业,2009,56(9):543-546.

[8] 张田林,李再峰. 纳米氢氧化镁补强阻燃聚氨酯弹性体[J]. 弹性体,2004,14(5):16-19.

[9] Chasseaud P T. Adhesives, Syntactics and Laminating Resins for Aerospace Repair and Maintenance Applications from Ciba Specialty Chemicals[J]. Adhesion & Adhesives, 1999, 19: 217-229.

[10] 刘波,兰建武,吴乐,等. 一种磷酸酯阻燃剂的合成[J]. 皮革科学与工程,2007,17(4):39-42.

[11] 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.

[12] Gavgani J N, Adelnia H, Gudarzi M M. Intumescent Flame Retardant Polyurethane/Reduced Graphene Oxide Composites with Improved Mechanical, Thermal, and Barrier Properties[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1):

243-254.

- [13] Bourbigot S, Samyn F, Turf T, et al. Nanomorphology and Reaction to Fire of Polyurethane and Polyamide Nanocomposites Containing Flame Retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(3): 320-326.
- [14] Borreguero A M, Sharma P, Spiteri C, et al. A Novel Click-Chemistry Approach to Flame Retardant Polyurethanes[J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73(9): 1207-1212.
- [15] 肖大玲, 赵秀英, 张立群. 受阻胺/热塑性聚氨酯复合材料的结构与性能研究[J]. 橡胶工业, 2009, 56(4): 197-201.
- [16] 邹德荣, 王维明, 王宏, 等. 低烟聚醚聚氨酯弹性体材料研究[J]. 聚氨酯工业, 2001, 16(2): 13-15.
- [17] El-Wahab H A, El-Fattah M A, El-Khalik N A, et al. Synthesis and Performance of Flame Retardant Additives Based on Cyclodiphosphazane(V) of Sulfaguanidine, 1,3-di-[N/-2-pyrimidinylsulfanilamide]-2, 2, 2, 4, 4, 4-hexachlorocyclo-

diphosphazane(V) and 1, 3-di-[N/-2-pyrimidinylsulfanilamide]-2, 4-di [aminoacetic acid]-2, 4-dichlorocyclodiphosphazane(V) Incorporated into Polyurethane Varnish[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(3): 615-621.

- [18] Modesti M, Lorenzetti A, Besco S, et al. Synergism between Flame Retardant and Modified Layered Silicate on Thermal Stability and Fire Behaviour of Polyurethane Nanocomposite Foams[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2166-2171.
- [19] König A, Kroke E. Methyl-DOPO—A New Flame Retardant for Flexible Polyurethane Foam[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(1): 5-13.
- [20] Tirri T, Aubert M, Wilen C E, et al. Novel Tetrapotassium Azo diphosphonate (INAZO) as Flame Retardant for Polyurethane Adhesives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3): 375-382.

收稿日期: 2014-07-23

Preparation and Properties of Low Smoke-Flame Retardant Polyurethane Elastomer

MA Hui¹, LIU Yu-cun¹, GUO Jia-hu^{1,3}, JING Su-ming¹, ZHONG Lun-chao², HE Wei-ming³

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Sichuan Staff University of Science and Technology, Chengdu 610101, China)

Abstract: In this study, polyurethane elastomer (PU) was prepared by using orthogonal experimental design to optimize the ratio of pre-polymer components, the addition levels of flame retardant, smoke-suppression agent and charring agent. The physical properties and combustion performance of the PU elastomer were investigated. The results showed that, the tensile strength of the optimized PU elastomer reached 3.99 MPa, and the elongation at break was 800%. It possessed good charring effect and remarkable heat insulating effect. The limiting oxygen index reached 37.4%, the ablation rate was 0.35 mm · s⁻¹, and in the combustion test, the elastomer showed very little smoke or even no smoke.

Key words: polyurethane elastomer; synthesis; low smoke; physical property; combustion performance; orthogonal experimental design

具有三元乙丙橡胶层的汽车地毯的生产方法

中图分类号: TQ333.4; TQ336.4 文献标志码: D

由无锡吉兴汽车声学部件科技有限公司申请的专利(公开号 CN 104015646A, 公开日期 2014-09-03)“具有三元乙丙橡胶层的汽车地毯的生产方法”, 提供了一种具有三元乙丙橡胶(EPDM)层的汽车地毯的生产方法。将复合地毯面毯铺放在成型机的面毯送料台上并固定好(地毯原料有 3 层, 上层为提绒面毯, 中层为 EPDM, 下

层为无纺布); 将固定好的复合地毯面毯送入烘箱中加热; 将烘热的复合地毯面毯送入成型模具中制得地毯半成品; 将地毯半成品放置在水刀切割治具上, 切除地毯半成品的边缘余料; 取下切割后的地毯半成品, 去除孔位余料并吹干表面水渍制得地毯成品。该发明采用了面毯与 EPDM 结合的方法, 使原材料成本减低, 同时可以使地毯总成的吸音、隔音和环保等性能指标达到要求。

(本刊编辑部 赵 敏)