

高阻燃硬质泡沫塑料 组合料的研究

刘绍忠

方大锦化化工科技股份有限公司

聚氨酯组合料是聚氨酯的主要原料之一。随着国家对建筑节能的重视，研制高阻燃硬质泡沫塑料迫在眉睫。而组合料由于使用的便捷性，将有广阔的市场前景。

国内硬泡组合聚醚行业需求将面临高增长。未来硬泡组合聚醚行业最大的看点在于建筑节能领域。随着国家对建筑节能的重视，聚氨酯材料在建筑保温领域的应用增加是必然趋势，从而将为硬泡组合聚醚的需求增长带来长期支撑。国内、国际市场份额在逐渐扩大。

特别是自2010年11月15日，上海一高层住宅楼着火后，各方对建筑外墙保温材料的阻燃要求也都相继提高。因此，研制高阻燃硬质泡沫塑料迫在眉睫。而阻燃组合料由于使用的便捷性，将有广阔的市场前景。

普通的聚氨酯硬质泡沫密度一般在20---100kg/m³，未经阻燃处理的泡沫氧指数一般低于19，属易燃材料，而我们研究的组合料所制得的泡沫，氧指数在32以上，可以达到国家阻燃B1级要求。

1、实验部分

1.1主要原料

阻燃聚醚，自制；阻燃聚酯，自制；硅油B8558，德国高斯米特公司；磷酸三（ β -氯乙基）酯(TCEP)，磷酸三（2-氯丙基）酯(TCPP)，甲基磷酸二甲酯(DMMP)，浙江淳安助剂厂；膨胀石墨（EG），青岛百川石墨有限公司；五甲基二亚乙基三胺（PC-5），二甲基环己胺（PC-18），1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氨三嗪（PC-41），美国气体公司；二丁基锡二月桂酸酯(T-12)，美国气体公司；一氟二氯乙烷 HCFC-141B，工业级，南京杰拉华聚氨酯有限公司；异氰酸酯，5005，上海亨斯曼聚氨酯有限公司等。

1.2设备和仪器

电热鼓风干燥箱，发泡搅拌机，电子天平，泡沫切割机，氧指数仪，烟密度测试仪，冰箱等。

1.3聚氨酯泡沫配方和合成工艺

配方：组合多元醇	100
硅油	2.0-3.0
阻燃剂	10-80
催化剂	1.0-4.0
水	0.5-2.0
发泡剂	20-55
异氰酸酯	100-450

在塑料杯中按配方称量所需的多元醇、表面活性剂、催化剂、水、阻燃剂、发泡剂等，所得组分为A组分；并在另一塑料杯中称取异氰酸酯，所得为B组分。将称量好的A组分搅拌均匀，并控制料温（ 23 ± 2 ） $^{\circ}\text{C}$ ，将B组分迅速加入A组分中，在转速5000r/min下搅拌6s后迅速倒入模具中，将所得泡沫在室温条件下存放熟化后测试性能。

1.4性能测试

聚氨酯泡沫的表观密度按照GB6343-1986标准测试；

氧指数按照GB/T2406-93标准测试；烟密度按照GB/T8627-1999标准测试。

2结果与讨论

2.1阻燃剂的选择

阻燃剂的使用可提高聚氨酯泡沫的难燃性，延缓燃烧速度或阻止其燃烧。^[2]不同类型的阻燃剂阻燃机理不同。添加型阻燃剂是以物理方式分散于聚氨酯基体中，与聚氨酯基体及其反应原料之间不发生化学反应。阻燃剂单独使用时，阻燃效果不好，多种阻燃剂配合使用，可产生协同效应，提高阻燃性能。^[3]最常见的阻燃剂有DMMP，TCEP，TCPP，EG等，表1.1列出了各阻燃剂的加入量与氧指数之间的关系。从图表可以看出，单独使用时，DMMP的阻燃效果最好，而TCEP由于耐水解性比较差，所以作为组合料不太合适。因此，在综合考虑下，使用DMMP、TCPP、EG复配使用，效果比较明显。

加入量	1	2	3	4	5	6
DMMP	10				10	10
TCEP		15				
TCPP			15		20	20
EG				20		30
氧指数	26.3	23.8	23.2	23.6	28.9	32.2

表1 各阻燃剂的加入量与氧指数之间的关系

2.2密度对泡沫阻燃性能的影响

密度，是硬质泡沫的一项重要性能，它不仅影响泡沫的机械强度，而且影响泡沫的其他物理性能。泡沫的密度主要取决于物理发泡剂的用量，图1列出了发泡剂的用量与密度、氧指数、烟密度的关系。由图中可以看出，随着发泡剂量的增加，密度、氧指数和烟密度都不同程度的下降。因此，可以根据客户的要求选择合适的氧指数和密度。

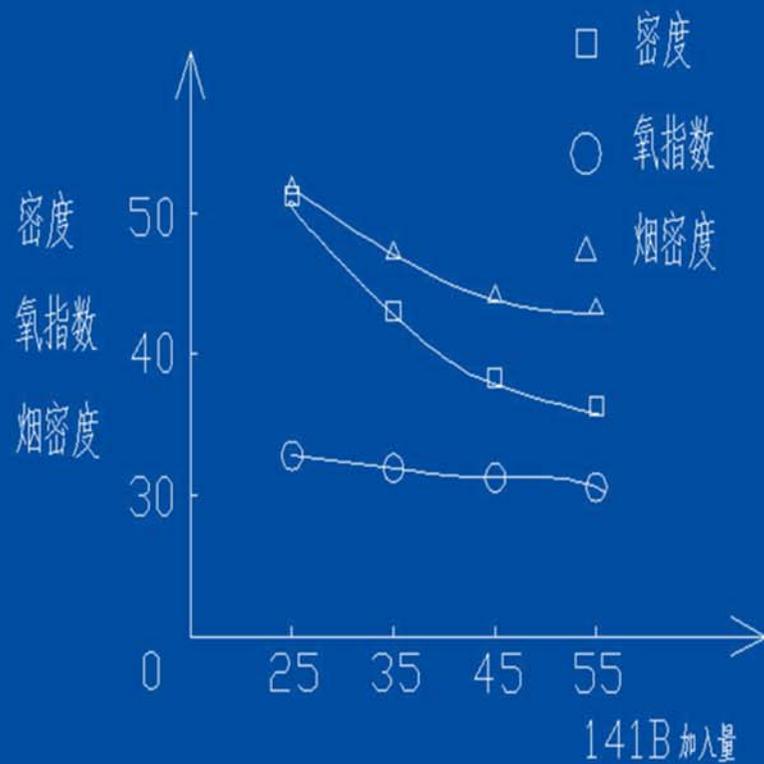


图1 发泡剂的用量与密度、氧指数、烟密度的关系

2.3 异氰酸酯指数对泡沫阻燃性能的影响

图2列出了氧指数随异氰酸酯指数变化的关系。随着异氰酸酯指数的增加，泡沫氧指数也随之增加。这主要是因为随着异氰酸酯的增加，异氰酸酯三聚后，形成含许多异氰脲酸酯六元杂环的聚合物，即PIR泡沫。^[4]三聚体含量越高，泡沫的阻燃性能越好。但当异氰酸酯指数从4增加到4.5时，氧指数增加比较小。但是超过了32，达到了国家B1级阻燃的要求。

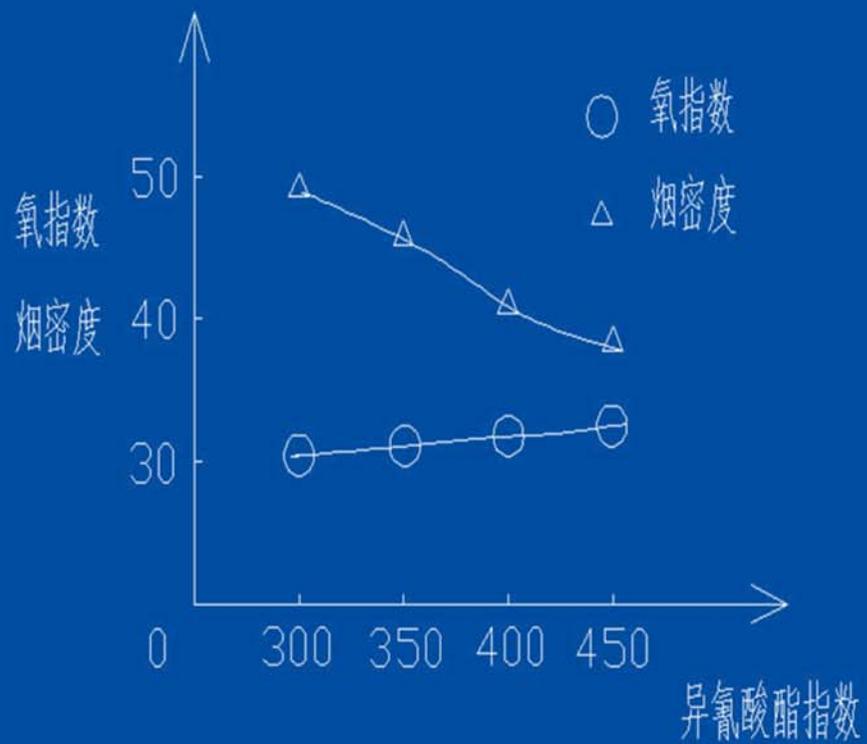


图2 氧指数随异氰酸酯指数变化的关系

3、结论

(1) 单独使用一种添加型阻燃剂时，阻燃效果均不理想，当同时使用液体阻燃剂和固体阻燃剂复配时，效果比较理想。

(2) 随着发泡剂量的增加，密度、氧指数和烟密度都不同程度的下降。因此，可以根据客户的要求选择合适的氧指数和密度。

(3) 随着异氰酸酯指数的增加，泡沫氧指数也随之增加。当异氰酸酯指数从400增加到450时，氧指数增加比较小。但是可以超过32，达到了国家B1级阻燃的要求。