

HCFC-141b 阻燃组合聚醚的研制

陈兴舫 苑春华

(国家反应注射成型工程技术研究中心 洛阳 471001)

1 前言

随着 CFC-11 淘汰日期的来临, HCFC-141b 组合聚醚在工业上已逐步得到推广。黎明化工研究院在“八五”期间已成功地研制出 HCFC-141b 专用聚醚和组合聚醚, 并已在多家企业使用, 效果良好。根据用户的要求, 我们又着手开发阻燃 HCFC-141b 组合聚醚, 现已成功地研制出贮存期达半年, 氧指数超过 26% 的 HCFC-141b 组合聚醚。本文就聚醚多元醇、催化剂、泡沫稳定剂、阻燃剂等主要成分的选择作简单的叙述。

2 实验部分

2.1 主要原料

聚醚多元醇、含氯/含溴阻燃聚醚多元醇、泡沫稳定剂、催化剂、HCFC-141b、异氰酸酯。

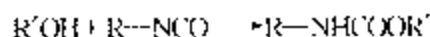
2.2 主要设备

试验设备: 电动搅拌器(功率 200 W, 转速不小于 1400 r/min)、冷柜、烘箱、电子称(精确度 0.01 g)、RA-80E 高压发泡机和层压式自动夹具。

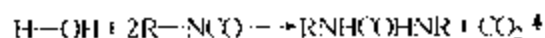
分析测试设备: INSTRON 1185 型材料万能试验机、SHOTHERM RIM 导热系数测定仪、旋转式粘度计、AccuPyc 1330 闭孔测定仪。

2.3 反应机理

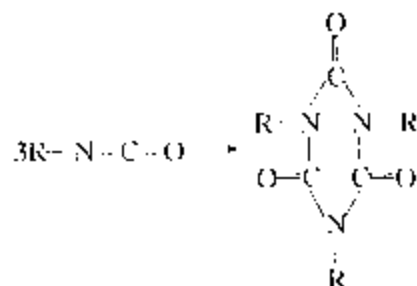
PUR 泡沫的基本反应是含活泼氢的多元醇与异氰酸酯反应, 形成氨基甲酸酯聚合物:



同时, 聚醚多元醇中含有少量的水, 加到组合聚醚中的水与异氰酸酯反应, 产物是 CO₂、脲:



多余的异氰酸酯在适当的催化剂作用下形成三聚体:



2.4 工艺过程

手工浇注法: 将聚醚多元醇、泡沫稳定剂、催化

剂、发泡剂、阻燃剂等混合均匀为 A 组分, 异氰酸酯作为 B 组分。发泡时, 调节好 A、B 料及模具的温度, 按配方要求的比例各称取 A、B 料, 然后倒在一起用电动搅拌器搅拌 5~10 s, 随即倒入模具使其发泡。同时依次测定乳白、凝胶、纤维及后固化时间。待泡沫熟化后测定其有关性能。

机器浇注法: 将 A、B 两组分分装于低压或高压发泡机的两个贮罐内, 通过循环控制料温, 然后在确定工艺条件下将反应物料注射进已预热好的模具内。固化后脱模, 取出制品。室温存放 1 周后测试其性能。

3 结果与讨论

3.1 聚醚多元醇的选择

HCFC-141b 具有溶剂效应, 不但在发泡过程中使泡壁溶解, 而且还可溶进树脂中使聚氨酯硬泡骨架强度降低, 因此宜选用官能度较高的聚醚来增加聚氨酯硬泡分子链的交联密度; 同时由于 HCFC-141b 的沸点比 CFC-11 高 8℃, 不利于泡孔的早期形成, 因此宜选用前期活性较高的聚醚, 这样制得的泡沫泡孔均匀, 同时也有利于物料在模腔内的流动。由于 HCFC-141b 对冰箱、冰柜等的腔体有溶胀作用, 所以在组合聚醚中还应尽量减少 HCFC-141b 的用量, 适当提高水的用量。为了提高泡沫的粘结强度, 聚醚多元醇的羟值(KOH)不宜太高, 最好在 430 mg/g 以下(表 1)。

表 1 不同聚醚多元醇对泡沫性能的影响

聚醚	泡沫外观	密度/ (kg·cm ⁻³)	10%抗 压强/ 度/kPa	尺寸稳定 性(24h) ΔV/%	流动 指数/ (mm·g ⁻¹)
4110 II	泡孔较细	31.9	102.1	0.58	7.91
835	泡孔较细	31.0	117.3	0.2	8.12
su-450L	泡孔较细	31.7	131.4	0.15	8.5
N-635s	泡孔均匀	31.5	136.1	0.21	8.7
LPM-03 ^①	泡孔均匀	31.9	145.2	0.18	8.9

注: ①此数据为国家建材局郑州质检中心测得; ②蔗糖/芳胺聚醚, 羟值(KOH)·420 mg/g, 本院自产。

表 1 表明, 采用 LPM-03 聚醚制得的泡沫物性较好。

3.2 阻燃聚醚的选择

组合聚醚中添加非反应型阻燃剂太多,会削弱泡沫的物理机械性能,也会影响到物料的反应性能,因此选用反应型阻燃聚醚与阻燃剂复合使用比较合适。在实验中,我们选用了含氮、含溴的聚醚多元醇来代替部分非反应型聚醚多元醇,效果较好(表2)。

表2表明,使用含溴型阻燃聚醚的使用量远远低于含氮型的聚醚,但其氧指数仍比后者高。

表2 反应型阻燃聚醚对泡沫氧指数的影响

阻燃聚醚	占总体聚醚 质量分数/%	氧指数/%
含氮型羟值(KOH)426 mg/g	82.5	24.3
含溴型羟值(KOH)280 mg/g	16.5	24.7

3.3 泡沫稳定剂的选择

泡沫稳定剂在组合聚醚中用量较少,只占总量的0.5%~1.5%,但它的作用相当重要。在组合聚醚混合时,它起到乳化作用;在泡沫生成时它起到成核作用,能使泡沫稳定地升起;同时好的泡沫稳定剂能使组合聚醚清澈透明,有利于长期贮存。几种泡沫稳定剂在相同配方、相同用量下的比较结果示于表3。

表3 几种泡沫稳定剂的比较

品种	组合聚 醚外观	泡沫 外观	闭孔率 /%	流动指数 ($\text{mm}\cdot\text{g}^{-1}$)	泡沫密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
LM-404 ^①	不透明	较好	87.82	8.13	27.03
B-8404	清澈透明	好	88.31	8.41	27.35
L-6900	不透明	好	90.57	8.44	28.11
B-8462	不透明	好	90.06	8.57	28.15

注:①LM-404为黎明院的普通硅油。

表3表明,使用B-8404能获得清澈透明的组合聚醚,而用B-8462和L-6900可获得闭孔率较高,流动性较好的性能。

3.4 催化剂选择

催化剂是形成泡沫重要的助剂之一,直接影响物料的反应时间、流动性、泡孔的质量以及组合聚醚的贮存稳定性。

由于HCFC-141b发泡剂的沸点比CFC-11高8℃,如采用普通活性的聚醚多元醇,必须添加能促进发泡反应的催化剂。同时由于HCFC-141b具有溶剂效应,添加非反应型阻燃剂后,又起到增塑效应,泡沫骨架强度有所削弱,机械性能降低(见表4)。为了减轻削弱程度,必须采用强凝胶型催化剂促进泡沫的交联反应,加速后熟化,以便形成均匀、细密的泡孔结构。通过多次试验,我们试制出了LM-III催化剂,所制得的泡沫物性见表5。

表4 不添加/添加阻燃剂的泡沫物性比较

物理性能	不添加阻 燃剂泡沫	添加20%的阻 燃剂的泡沫
密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	36.6	35.7
10%抗压强度/kPa	247.2	175.8
导热系数 $T_{30}=15^\circ\text{C}$ /($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	0.021	0.0227
闭孔率/%	91.89	90.99
氧指数/%	21.7	24.3
R尺寸稳定性(-25℃/24h) ΔV /%	0.34	0.4

表5 两种催化剂对泡沫性能影响的比较

物理性能	普通催化剂	LM-III
泡沫密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	35.7	35.1
流动指数/($\text{mm}\cdot\text{g}^{-1}$)	8.73	9.27
10%的抗压强度/kPa	134	155
R尺寸稳定性(-24℃/24h) ΔV /%	0.20	0.15
导热系数/($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	0.022	0.0189
表观闭孔率/%	95.9	96.5

3.5 阻燃剂的选择

阻燃剂的选择原则是阻燃性好,添加量少,较少影响泡沫的物性,有利于组合聚醚的长期贮存。

目前,国内市场上用于硬泡的有溴系、磷系以及无机等阻燃剂。溴系阻燃剂是卤素阻燃剂中最重要和最有效的一种,具有阻燃效果好、添加量少、相溶性好、稳定性优异、对阻燃制品性能影响小等特点。含磷无机阻燃剂因其热稳定性好、不挥发、不产生腐蚀性气体、效果持久、毒性低等优点而获得广泛应用。含磷无机阻燃剂受热分解成磷酸、偏磷酸,同时放出氨、水蒸气,偏磷酸聚合成聚偏磷酸,熔融覆盖于基材表面,脱水、碳化、阻热、绝氧阻燃,与卤素共存,其阻燃效果更佳。有机磷阻燃剂多为液体,同时兼有增塑剂、润滑剂的功效,是高聚物中较好的加工助剂。但是它挥发性、发烟量及毒性较大,水解稳定性及热稳定性较差,近年来开发的含磷齐聚物和含磷多元醇,克服了这些缺点。由于大多数有机阻燃剂(主要是卤素类),在燃烧时发烟量大,产生有毒或腐蚀性气体,因而近年来国外许多公司都在大力研制高性能的无机阻燃剂。随着阻燃法规的不断完善,阻燃技术的不断提高以及对火灾的综合研究,氢氧化铝在阻燃和消烟材料中越来越引起人们的关注。大多数由塑料燃烧引起的火灾表明,一般要考虑到燃烧时间、热释放量、燃烧热及烟毒毒性等4种因素。氢氧化铝不仅具有阻燃性能,而且还具有消烟作用。氢氧化铝的不足之处是需要较高的填充量。氢氧化镁和氢氧化铝同样具有抑烟、无毒、无腐蚀、安全价廉等优点,且氢氧化镁对某些需要在较高

温度下加工的塑料制品更为合适。

由于固体阻燃剂易沉淀,添加量多而致组合聚醚粘度偏大,不便于上机操作,限制了它的使用范围。目前,在硬泡体系中用量最大的是 TCEP、TCPP、TDCPP、DMMP 等,其中 TCEP、TCPP 阻燃效果基本上一致,DMMP 的阻燃性稍好一些,但添加量多后会影响到发泡性能以及泡沫的物理性能。表 6 中所列的数据是作者用上述 3 种阻燃剂测得的,配方相同,用量相同,泡沫密度为 $(26 \pm 1) \text{kg/m}^3$ 。

表 6 3 种阻燃剂制得的泡沫的氧指数/%

阻燃剂占泡沫的用量比	TCPP	TCEP	DMMP
2.5	21.98	21.77	23.03
5.0	22.84	22.85	24.53
7.5	23.40	23.17	25.33
10.0	24.07	24.31	26.07
12.5	24.30	25.00	26.29
15.0	25.05	25.22	26.41

3.6 组合聚醚的贮存稳定性

为了解决存放稳定性的问题,我们对多种国内阻燃剂及其复合型阻燃剂进行了筛选,确定了既能阻燃又能稳定存放的阻燃剂种类及其用量。一种加有阻燃剂的组合聚醚,在 9 个月的存放期内,我们分期对它的发泡性能和泡沫物理性能进行了检验(表 7 和表 8)。结果表明,HCFC-141b 阻燃组合聚醚存放 9 个月后,其外观及发泡性能基本上无变化,用贮存 9 个月后的组合聚醚所制得的泡沫其物理性能变

化也不大。

表 7 HCFC-141b 阻燃组合聚醚的贮存试验结果

存放期/月	0	3	6	9
组合聚醚外观	浅黄色透明液体	浅黄色透明液体,无沉淀不分层	浅黄色透明液体,无沉淀不分层	浅黄色透明液体,无沉淀不分层
发泡性能 ^①	泡沫外观好,泡孔细	泡沫外观好,泡孔细	泡沫外观好,泡孔细	泡沫外观好,泡孔细

注:①因在不同温度下发泡,凝胶时间不具有可比性,故不列出。

表 8 HCFC-141b 阻燃泡沫的物理性能比较

物理性能	初期	贮存 9 个月
密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	36.6	38.9
10% 抗压强度/kPa	247.2	230.8
导热系数 $T_M = 15^\circ\text{C} / (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$	0.021	0.0227
尺寸稳定性 $(-24^\circ\text{C}/24\text{h}) \Delta V/\%$	0.34	0.4
闭孔率/%	91.89	90.99
氧指数/%	26.3	26.3

4 结论

通过对聚醚/阻燃聚醚多元醇、泡沫稳定剂、催化剂以及添加型阻燃剂的筛选试验,制得贮存期超过 6 个月的 HCFC-141b 阻燃组合聚醚。

参考文献

- 徐淑英.“九五”期间聚合物助剂情报调研系列资料之一:阻燃剂, P12~25
- 陈兴筋. HCFC-141b 组合聚醚研制. 第十七届中南六省(区)石油、有机化学学术年会论文集(河南分册), 1998