

塑料助剂
与配混

CHPA 对 PU 软泡的阻燃作用 及其机理研究

郭金全 黄耀煌 袁亿文

(厦门大学化学系, 361005)

本文研究了含活性氢的氯羟丙基磷酸酯(CHPA)对聚氨酯(PU)软泡的化学阻燃作用及其阻燃机理。结果表明,含12PHR CHPA的PU软泡阻燃性达到GB10800—89/I级。通过对阻燃机理的研究,可以认为,在燃烧初期PU—CHPA中的C—Cl键断裂释出HCl,HCl可与磷酸酯相互作用生成POCl₃、PCl₃和POCl₂等不燃性物,在气相起阻燃作用;在燃烧过程中,这些含P化合物在高温有氧存在下又形成具有很强脱水作用的各种形态磷酸,它们使含氧的PU软泡炭化形成阻隔燃烧的覆盖层,这些是使软泡具有较佳阻燃性的原因。

关键词: 聚氨酯泡沫 氯羟丙基磷酸酯 阻燃效应 阻燃机理

1 前言

聚氨酯泡沫分子链含—O—和—RO(CO)NH—等热稳定性差的基团,遇火容易燃烧,而不适用在需要阻燃的领域中。对其阻燃的方法中,由于添加型阻燃剂不参与配方组份的反应,会从泡沫体中迁移出来,而不能持久起阻燃作用。根据一些文献报道,新近发展的卤羟烷基磷酸酯,因结构中含有活性氢和卤、磷灭火元素,被认为是赋予聚氨酯泡沫阻燃较有发展前途的阻燃剂。虽然有人^[1~2]对它的阻燃作用曾做过一些研究工作,但仅局限用在硬质聚氨酯泡沫方面。采用含活性氢的卤羟烷基磷酸酯对软质聚氨酯泡沫(简称PU软泡)阻燃的系统研究,至今未见报道。本文选用氯羟丙基磷酸酯(简称CHPA)作为PU软泡的阻燃剂,在聚氨酯发泡之前加入配方中,发泡时使它参加主要组份化学反应,合成PU软泡。然后用燃烧试验和物理—化学分析相配合的方法,着重研究氯磷酸酯基键合在PU分子中的阻燃效能及其机理。

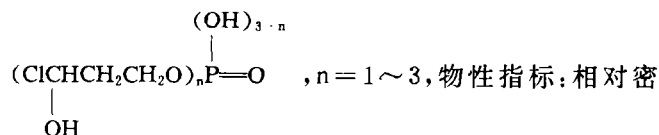
2 实验部分

2.1 主要原料

多元醇,分子量3000~4000,羟值56mg KOH/g;甲苯二异氰酸酯(TDI),异构比80/20。

2.2 阻燃剂

氯羟丙基磷酸酯(CHPA)^[3]结构:



度1.428, $\eta=9800\text{mPa}\cdot\text{s}$, Cl含量23.7~37.2%, P含量

9.4~4.9%; 三(β-氯乙基)磷酸酯(TCEP): Cl含量37.2%, P含量10.8%。

2.3 样品制备

将上述阻燃剂分别与多元醇、助剂组成的原料物,在高速搅拌器中(转速8000r/min)搅拌混合后,再加入TDI使之混匀,然后把混合料移入模具内反应发泡,即合成阻燃PU软泡。

2.4 物性试验

极限氧指数(LOI)采用国产HC-1氧指数仪参照ASTM—D2863—1977规定进行试验;热分析用国产CDR—1差动热分析仪进行(参照物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,温速 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);压缩变形按SG252—82规定用国产LJ—500型拉力机进行测定;回弹率按SG252—82规定用自制回弹仪试验。

2.5 元素分析^[4]

Cl含量测定 样品在Schoniger氧瓶中猛烈燃烧后,用NaOH水溶液和硫酸联氨溶液吸收,再用AgNO₃溶液吸收,最后用NH₄CNS溶液滴定(铁铵矾作指示剂)

$$\text{Cl}\% = (C_1V_1 - C_2V_2) \times 35.46 / W \times 100$$

式中: C₁—AgNO₃溶液摩尔浓度, V₁—AgNO₃溶液毫升数; C₂—NH₄CNS溶液摩尔浓度, V₂—滴定消耗NH₄CNS毫升数, W—样品重量(mg)。

P含量测定 按Cl元素测定方法,把样品在氧瓶中燃烧,然后用NaOH溶液吸收,并将吸收液煮沸数分钟,再加入La(NO₃)₃溶液,以铬黑T为指示剂,用EDTA滴定。

$$\text{P}\% = (C_1V_1 - C_2V_2) \times 31 / W \times 100$$

式中: C₁—La(NO₃)₃溶液摩尔浓度, V₁—La(NO₃)₃溶液毫升数; C₂—EDTA溶液摩尔浓度, V₂—滴定消耗EDTA毫升数, W—样品重量。

3 结果与讨论

3.1 CHPA 对软质聚氨酯泡沫阻燃效果的分析

图1是 PU 软泡体系中含 CHPA 量对其极限氧指数 (LOI) 和燃烧失重率 (W) 影响的关系曲线。由图1可知: 当其含量从0逐渐增加到17PHR 时, 氧指数曲线在12PHR 处有明显峰, 而燃烧失重率曲线在此处出现峰谷。与不含阻燃剂 PU 软泡的燃烧性相比, 此处 PU/CHPA 软泡的 LOI 增加了10、燃烧失重率约减少10倍, 达到 GB10800—89/1 阻燃级别 (不含阻燃剂的软泡全燃), 也就是说 PU/CHPA—12PHR 软泡的抗燃强度最佳。

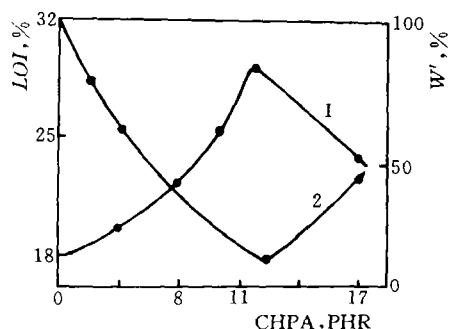


图1 PU 软泡中含 CHPA 对燃烧性的影响曲线
1—极限氧指数; 2—燃烧失重率

值得指出, CHPA 是一种含活性氢的阻燃剂, 能参与 PU 发泡配方主成份的反应而键合在 PU 分子链上, 从而有效地提高 PU 软泡抗燃持久性和弹性强度。这可与添加型阻燃剂 (TCEP) 对比实验结果证实: 1) 比较 PU/CHPA (反应型) 和 PU/TCEP (添加型) 两种阻燃软泡贮存19个月 (从1992年5月至1993年12月) 后的燃烧性变化, 发现前者氧指数和燃烧长度几乎无变化 (贮存前 LOI = 27.3, $L_{\text{烧失长}} = 42\text{mm}$; 贮存后 LOI = 26.8, $L_{\text{烧失长}} = 41\text{mm}$); 后者的燃烧性变得劣化 (贮存前 LOI = 25, $L_{\text{烧失长}} = 45\text{mm}$; 贮存后 LOI = 23, $L_{\text{烧失长}} = 60\text{mm}$)。2) 测定 PU/CHPA (反应型) 和 PU/TCEP (添加型) 两种软泡的弹性强度, 与不含阻燃剂 PU 软泡弹性强度相比, 发现前者回弹率 (37.8%) 升高 (不含阻燃剂回弹率37.2%); 压缩变形 (3.4%) 变低 (不含阻燃剂压缩变形4.2%); 后者的回弹率 (3.2%) 降低、压缩变形 (6%) 增大。其结果暴露了添加型阻燃剂在泡沫 PU 阻燃中的不足之处, 清楚证明了 CHPA 对 PU 泡沫阻燃的较好效果。

3.2 CHPA 对软质聚氨酯泡沫阻燃机理的探索

为探明 PU/CHPA 软泡的阻燃原因, 首先将 PU/CHPA 软泡置于氧指数仪中, 调节 LOI 稍大于自熄氧指数值进行燃烧, 观察到燃烧过程放出既多又重的灰白烟, 并逐渐沉降到燃烧筒底部, 用精密 pH 试纸检验其烟呈酸性 (变红), 导入 AgNO_3 溶液中出现白色絮状物, 测定燃烧残余物的含 Cl 量仅为 0.073%, 而燃烧前 PU/CHPA

软泡的含 Cl 量为 5.46%, 可见其燃烧释出气体含有 HCl; 又观察到燃烧残渣表面出现黑色玻璃状物, 测定其含 P 量约 2%, 并检出有 PO_4^{3-} 存在; 从而推断是 PU/CHPA 分解转化成磷的含氧酸及其缩聚物聚多磷酸的结果; 其次进行 PU/CHPA 和普通 PU 两种软泡的热分析 (图 2)。

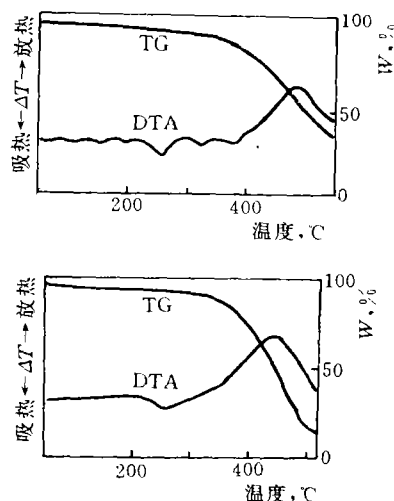


图2 含与不含 CHPA 的 PU 软泡的 TG 和 DTA 曲线
上图—含12PHR CHPA 的 PU 软泡;
下图—不含阻燃剂的 PU 软泡

对照两种软泡的热分析图谱可以看出, 前种软泡的热分解温度低于后种软泡, 在 230~480°C 温区内出现3个很小吸热峰, 失重率比后种软泡少15%, 450°C 左右的放热峰变弱, 推断是热解放出小分子气体, 带走热量的结果; 最后我们进行了 PU/CHPA 体系的配方试验, 考察 TDI 指数变化对其阻燃软泡氧指数的影响 (图3)。

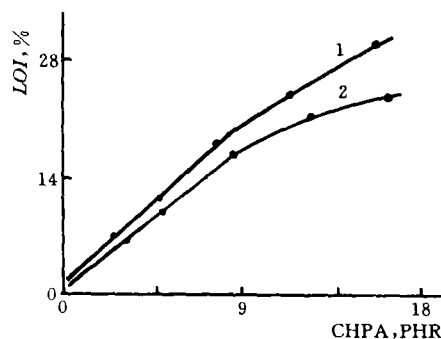


图3 TDI 指数对 PU/CHPA 软泡 LOI 的影响
1—TDI 指数150; 2—TDI 指数105

由图3显见, 曲线1的氧指数高于曲线2, 且斜率大, 即增加 TDI 指数 (含 N 素随之增加) 有利于增强软泡的阻燃性, 我们认为其阻燃性增强不是一般的数学叠加, 而是 N 素的电子结构特征决定它与 P 素作用形成稳定的 P—N 键^[5] 的缘故, 所以可认为在 PU/CHPA 体系中, N 对

(下转第38页)

The Development of Plasticizer Dibutyl AGS Acid Ester

Zhou Liben Bai Yufen

(Dept of Chemical Engineering, Tangshan Institute of Engineering)

Abstract

The technology for the preparation of plasticizer dibutyl AGS acid ester, the property and application of the plasticizer are described in this paper. The raw material for the preparation of the plasticizer is AGS acid, the side product in the production of hexanedioic acid, and the plant for the production of the plasticizer is no much different from that for the production of such plasticizers as DOP and so on. The production of AGS acid is characterized by low investment, low production cost and simple technology. The prepared plasticizer has good compatibility with PVC, superior low temperature resistance, and is a promising plasticizer.

Keywords: PVC Aid Plasticizer AGS Acid

(上接第35页)

CHPA 起了阻燃协同作用。

通过对 PU/CHPA 阻燃机理的探索,可以归纳为如下结论:在低温区,PU/CHPA 体系中的 C—Cl 键断裂并生成 HCl 气体,HCl 与磷酸酯互相促进分解生成的 POCl_3 、 PCl_3 、 POCl_5 等含 P、Cl 化合物是不燃性气体,不仅可稀释 PU 软泡燃烧时产生的可燃气体和冲淡燃烧区域氧的浓度,而且,当它们挥发带走的热量,如使体系温度降至燃点之下,即可抑制其燃烧发生,即使已燃,这些 P/Cl 化合物均能捕捉活性高的自由基($\text{HO}\cdot$),抑制燃烧连锁反应^[6],起停止燃烧的作用,更为重要的是这些含 P 化合物在高温有氧存在下能生成磷酸,一部分磷酸进一步脱水生成偏磷酸—聚偏磷酸(呈玻璃状);另一部分可能受到来自 PU 分子中—NH 亲核袭击形成磷酸铵,由于 P—N 键具有较大极性,结果使 P 原子的亲电性增加,即路易氏酸性增加,根据 Lion 理论^[7],此过程生成的各种

形态磷酸都有强的脱水作用,使含氧的 PU 软泡炭化形成具有三维牢固立体结构的炭覆盖层,起到良好阻隔作用,又由于聚偏磷酸的玻璃状面层的保护,限制了碳焦粒与空气中氧的接触,生成的产物多为 CO ,这就比生产 CO_2 时少产生 1.228kJ/mol 的热量^[6],即是说改变了 PU 软泡的燃烧过程,从而呈较佳的抗燃效果。

参考文献

- 1 Eur Polym J, 1989, 25:1027
- 2 阻燃材料与技术, 1992, (3):26
- 3 阻燃材料与技术, 1994, (6):13
- 4 陈耀祖, 有机分析, 北京: 高等教育出版社, 1983, 178
- 5 工程塑料应用, 1993, (1):3
- 6 徐应麟等, 高聚物材料的实用阻燃技术, 北京: 化学工业出版社, 1987, 22, 88
- 7 化学工业(日), 1978, (5):30

(本文于1994-10-24收到)

Studies of the Flame-retarding Effect and Mechanism of CHPA on Flexible PU Foam

Guo Jinqun Huang Yaohuang Yuan Yixun

(Dept of Chemistry, Xiamen University)

Abstract

The flame-retarding effect and mechanism of chlorohydroxypropylphosphate (CHPA) containing active hydrogen on PU foam were studied. The results showed the foam containing 12 PHR CHPA hit the flame-retarding specification of GB10800-89/I. The result of the study of the flame-retarding mechanism of CHPA showed in the early stage of combustion, the C—Cl bond in PU—CHPA was broken and HCl was released to interact with the phosphate so that incombustible compounds such as POCl_3 、 PCl_3 、 POCl_5 were given off to act as flame-retardants. In the very stage of combustion, under higher temperatures the compounds containing phosphorus reacted with oxygen to lead to the producing of varieties of phosphoric acids, whose extremely strong effect of dehydration carbonized the PU foam to form an insulation surface layer to prevent the material from further combustion. These two aspects were the major reasons because of which the foam had a fairly good flame-retardant property.

Keywords: PU Chlorohydroxypropylphosphate Flame-retarding Effect Flame-retarding Mechanism