

新型阻燃级聚合物多元醇的开发

王兵¹, 刘博¹, 张格亮¹, 孙海涛², 刘绍忠¹

(1. 方大锦化化工科技股份有限公司, 辽宁葫芦岛 125001;

2. 葫芦岛高新技术产业园区开发办, 辽宁葫芦岛 125001)

摘要: 简要介绍聚合物多元醇的应用范围和市场价值, 详细叙述新型阻燃级聚合物多元醇的生产工艺及其阻燃机理, 并通过试验对其进行表征。

关键词: 聚醚多元醇 聚合物多元醇 阻燃

中图分类号: TQ223.1 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)03-0246-03

聚氨酯的主要用途是制作软、硬、半硬的各类泡沫塑料, 具有减震、隔热、吸音、耐磨、高弹等多种优异性能。硬质聚氨酯泡沫塑料具有密度小, 导热率低, 隔音效果好, 与其他材料具有很强的粘结性等特点。软质聚氨酯泡沫塑料则具有柔软, 高回弹, 较强的抗拉和抗撕裂强度。广泛应用于石油、化工管道、冷藏、建筑物的保温隔热等方面以及各种车辆、家具的坐垫、靠背材料和装修、装潢材料等^[1]。然而, 普通聚氨酯泡沫塑料的氧指数仅为 16.5, 接近蜡烛氧指数 15.01, 属于易燃材料范畴。它们燃烧时, 放出大量反应热、可燃气体以及有毒气体(如氧化氮, 氰化氢等)^[2]。

目前, 随着人们安全和环保意识的增强, 世界各国对聚氨酯泡沫塑料的难燃性和绿色环保都十分重视, 但制造聚氨酯制品的主要原料聚合物多元醇含有未反应的、有毒的丙烯腈、苯乙烯单体, 对人体危害极大; 另外, 聚氨酯泡沫易燃的特性也危害人们生命、财产的安全。所以, 开发研制环保型难燃聚合物多元醇有着重要的意义。随着聚氨酯泡沫塑料产品的应用领域越来越广, 聚合物多元醇的用量将越来越大, 使用绿色环保型难燃聚合物多元醇将会有更广阔的前景。

以往所用聚氨酯的阻燃方法: ①添加非活性的各种阻燃剂; ②用反应性阻燃剂作为制造聚氨酯的原料组分, 使其原料中含阻燃元素。在实际应用过程中, 方法①降低了最终制品的物理机械性能(如抗拉伸强度, 抗冲击强度弹性等); 由于阻燃填料在聚醚中分散不均影响机械发泡^[3]; 方

法②在聚醚连段中引入含卤元素, 阻燃效率得到提高, 但含该阻燃剂的材料在加工和燃烧时, 放出有毒气体(如卤化氢等), 腐蚀加工设备, 污染环境。

本试验合成机理主要是同时采用了纳米技术和膨胀阻燃技术, 通过化学纳米技术在聚醚多元醇中形成一种膨胀阻燃体系, 使聚氨酯泡沫塑料达到难燃的目的, 同时不影响聚氨酯泡沫塑料的机械性能。

通过试验确定新型聚合物多元醇的配方组成、工艺过程及最佳操作控制条件, 解决阻燃剂导致物料黏度大、颗粒粗、易沉降、难用于机械发泡, 以及泡沫成型后阻燃性随时间下降的问题, 用新型聚合物多元醇合成的聚氨酯泡沫塑料制品具有阻燃、环保性能。

1 试验部分

1.1 膨胀阻燃体系的组成和机理

1.1.1 膨胀阻燃体系组成

膨胀体系的组成: 膨胀催化剂, 成碳剂和膨胀剂(喷气剂)^[4]。

膨胀催化剂主要功能为促进和改变基本聚合物的热分解进程, 促进形成不易燃的三维空间碳层, 减少热分解产生的可燃焦油, 低分子可燃物,

收稿日期: 2011-04-25; 修回日期: 2011-07-20。

作者简介: 王兵(1968—), 男, 工程师。1993年毕业于锦州石化职工大学, 现在方大锦化化工科技股份有限公司技术研发部聚氨酯开发中心工作。电话: 13942927204。

促进产生不燃气体。膨胀催化剂是阻燃膨胀体系的关键组分;最早使用的是磷酸氢二铵和磷酸二氢铵;因它们有高的水溶性而逐步被淘汰。目前使用较多的是聚磷酸铵、磷酸铵镁、硼酸锌和三聚氰胺。

成碳剂(炭化剂)是膨胀剂和喷气剂的联合作用下,脱水形成三度空间的不易燃烧的碳质泡沫层的物质基础。常用的有季戊四醇、二季戊四醇及它们的缩醇衍生物;聚酰胺树脂、淀粉、糊精、糖类及聚醚多元醇。

膨胀剂(喷气剂),喷气剂一般为受热时放出惰性气体的化合物,如蜜胺(三聚氰胺)、尿素、双氰胺及其衍生物。

1.1.2 膨胀阻燃体系阻燃机理

膨胀阻燃体系受热时,成碳剂在膨胀催化剂的作用下,脱水形成碳,此碳质层或碳化物在喷气剂受热分解产生的不燃气体作用下,形成泡沫碳层,从而阻断可燃物的产生和火焰的传播。

1.2 纳米化学技术

将膨胀阻燃体系所选择的各种阻燃物,以溶液形式分散到聚醚多元醇中,通过化学手段控制阻燃物的聚合程度,以达到所需的颗粒状态^[3],实测颗粒为10~300 nm。

1.3 工艺过程设计

根据膨胀阻燃体系的要求选择了阻燃剂的组成;根据纳米化学技术设计了工艺过程:①聚醚多元醇的活化;②阻燃剂的溶解与分散;③阻燃剂聚合;④聚合终止;⑤脱除水分和溶剂。

1.4 聚合物多元醇的制备

1.4.1 试验仪器

1 000 mL 玻璃反应釜,恒压滴液漏斗,恒速搅拌机,加热油浴锅,真空泵,电子天平。

1.4.2 试验原料

聚醚多元醇(820),方大锦化化工科技股份有限公司;甲醛(37%),天津大茂化学试剂厂;三聚氰胺,天津大茂化学试剂厂;甲醇,沈阳万助化工有限公司。

1.4.3 阻燃聚合物多元醇的合成

(1) 聚合物多元醇 I 的制备在 1 000 mL 玻璃反应釜中,加入聚醚多元醇 400 g,三聚氰胺 40 g,37% 甲醛 120 g,甲醇 50 g,搅拌,于 40~150 °C 下反应 5 h;然后减压脱除水和溶剂,制得乳白色粘

稠状液体。

分析结果:黏度(25 °C) 2 000 MPa·s,羟值(KOH) 33 mg/g,pH 值 7.0,酸值 0.10,水分小于 0.1%,固含量 17.5%。

(2) 聚合物多元醇 II 的制备

在 1 000 mL 玻璃反应釜中,加入聚醚多元醇 350 g,三聚氰胺 92 g,37% 甲醛 170 g,甲醇 90 g,搅拌,于 40~150 °C 下反应 5 h;然后减压脱除水和溶剂,制得乳白色粘稠状液体。

分析结果:黏度(25 °C) 2 600 MPa·s,羟值(KOH) 31 mg/g,pH 值 8.0,酸值 0.16,水分小于 0.1%,固含量 30.7%。

(3) 聚合物多元醇 III 的制备

在 1 000 mL 玻璃反应釜中,加入聚醚多元醇 320 g,三聚氰胺 130 g,37% 甲醛 250 g,甲醇 200 g,搅拌,于 40~150 °C 下反应 5 h,减压脱除水和溶剂,制得乳白色粘稠状液体。

分析结果:黏度(25 °C) 5 000 MPa·s,羟值(KOH) 29 mg/g,pH 值 8.5,酸值 0.16,水分小于 0.1%,固含量 41.0%。

1.5 制备高回弹泡沫塑料试验

1.5.1 试验药品

聚醚(JH-820),方大锦化化工科技股份有限公司;接枝聚醚(JH-920),方大锦化化工科技股份有限公司;阻燃聚合物多元醇 I、II、III,前述试验制备;异氰酸酯(PAPI),德国拜耳化工有限公司;异氰酸酯(MDI),德国拜耳化工有限公司;硅油(B-8681),德国德固赛公司;二乙醇胺(DEA),上海凯奔化工公司;三乙烯二胺(A-33),美国气体公司。

1.5.2 设备仪器

双组分发泡机;350 mm×350 mm×100 mm 白钢模具,定制;拉力机,日本岛津制作所;落球回弹测定仪;氧指数测定仪。

1.5.3 发泡试验

按表 1 配方在白钢模具中进行泡沫试验。

所得的样品在 80 °C 烘箱中熟化 72 h 后测试泡沫的各项性能见表 2。

由表 1 与表 2 可知,在发泡过程中不添加其他阻燃剂的情况下,按配方 I~III 制得的泡沫塑料氧指数均不小于 24,优于按配方 IV 制得的泡沫塑料,因此,该阻燃体系阻燃效果明显。

表 1 聚合物多元醇发泡配方 g

组分	配方 I	配方 II	配方 III	配方 IV
聚合物多元醇 I	210			
聚合物多元醇 II		210		
聚合物多元醇 III			210	
JH - 920				210
JH - 820	490	490	490	490
H ₂ O	17.5	17.5	17.5	17.5
B - 8681	7	7	7	7
A - 33	3.5	3.5	3.5	3.5
DEA	7	7	7	7
PAPI	170	170	170	170
MDI	170	170	170	170

表 2 聚合物多元醇发泡性能数据

聚合物多元醇	配方 I 样品	配方 II 样品	配方 III 样品	配方 IV 样品
密度/(kg · m ⁻³)	67	78	82	79
回弹率, %	63	65	69	64
压陷硬度/(N · (0.032 m ²) ⁻¹)				
25% 变形	12.8	13.3	14.6	14.8
65% 变形	33.0	37.6	46.0	38.6
压陷因子	2.57	2.82	2.87	2.74
拉伸强度/kPa	3.25	3.78	3.99	3.93
伸长率, %	137	140	142	147
燃烧性(ASTM - D1962)	3 s 自熄	离焰自熄	离焰自熄	不自熄
氧指数	24	27	29	17

2 结论

通过化学纳米技术在聚醚多元醇中形成一种膨胀阻燃体系,使聚氨酯泡沫塑料达到难燃的目的,同时不影响聚氨酯泡沫塑料的机械性能。试验结果表明,纳米技术与膨胀阻燃技术相结合可制备新型阻燃级聚合物多元醇,且其阻燃效果明显。

参考文献

- [1] 方禹声,朱吕民. 聚氨酯泡沫塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社,1994.
- [2] 葛世成. 塑料阻燃实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社,2004.
- [3] 朱步瑶,赵振国. 界面化学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社,1996.

DEVELOPMENT OF NEW FLAME RETARDANT POLYMER POLYOL

Wang Bing¹, Liu Bo¹, Zhang Geliang¹, Sun Haitao², Liu Shaozhong¹

(1. Fangda Jinhua Chemical Technology Co., Ltd., Huludao Liaoning 125001;

2. Office of Huludao Hi - tec Development Zone, Huludao Liaoning 125001)

Abstract: This paper briefly introduced the application and market value of polymer polyol, and described the production process and the flame retardant mechanism of the new polymer polyol in detail.

Key words: polyether polyol; polymer polyol; flame retardant

(上接第 240 页)

RESEARCH AND DEVELOPMENT OF NEW TOUGHENING AGENT JHJD - 301 FOR EPOXY RESIN

Liu Shaozhong, Zhang Geliang, Zhang Xuebing, Zhao Liang

(Fangda Jinhua Chemical Technology Co., Ltd., Huludao Liaoning 125001)

Abstract: A new kind of active toughening agent was synthesized terminated by epoxy groups, via propylene oxide reaction with diphenol propane (bisphenol - A) as starting reagent. The catalyst system and its feeding method in the synthesizing process were discussed, as well as the excellent properties in application of the toughening agent.

Key words: epoxy resin; toughening agent; bisphenol - A