

近年来国外聚氨酯泡沫塑料
阻燃及低密度化技术发展

化工部塑料情报中心站聚氨酯泡沫塑料情报协作组

江苏省化工研究所情报室

一九九〇年四月

编者语

近年来，聚氨酯泡沫塑料的阻燃性及低密度化，一直是国外主要发展动向。许多国家和地区对泡沫的燃烧性都制订了很严格的法规。另外，在当前竞争特别激烈的形势下，降低泡沫成本是企业增强竞争力的重要手段之一。目前，国内外在泡沫塑料的低密度化技术开发方面，相当活跃。为此，本组有计划地收集了有关这方面的技术资料，供国内同行参考，现编印发行，欢迎批评指正。

编者：范星河

一九九〇年四月

目 录

一、耐燃聚氨酯泡沫塑料分类及实现方法·····	1
1、耐燃聚氨酯泡沫塑料分类·····	1
2、耐燃聚氨酯泡沫塑料实现方法·····	5
二、阻燃剂的分类·····	7
三、国外阻燃剂市场与趋势·····	9
四、溴系阻燃剂的应用及发展·····	12
1、溴系阻燃剂的应用·····	13
2、溴系阻燃剂的发展·····	17
3、近年来国外溴系阻燃剂商业新产品·····	18
五、无机系阻燃剂的应用及发展·····	20
1、锑系阻燃剂·····	20
(1) 美、日锑系阻燃剂市场·····	21
(2) 三氧化二锑在聚氨酯中应用·····	21
(3) 近年来国外锑系阻燃剂新产品·····	23
2、硼系阻燃剂·····	24
3、氢氧化铝、氢氧化镁及其它阻燃剂新产品·····	26
六、磷系阻燃剂的应用及发展·····	28
1、添加型磷系阻燃剂·····	28
2、反应型磷系阻燃剂·····	33
3、具有阻燃性能的齐聚含磷酯类·····	35

4. 近年来国外磷系阻燃剂新产品.....	3 5
七. 其它类型反应型阻燃剂.....	3 7
八. 我国阻燃剂现状.....	3 9
九. 近年来国内阻燃剂新产品.....	4 3
十. 耐燃聚氨酯泡沫塑料应用、配方及性能.....	4 4
十一. 近几年各国有关耐燃聚氨酯泡沫塑料制备、应用 及性能的专利八十余篇.....	5 4
十二. 低密度硬质聚氨酯泡沫塑料技术进展.....	7 7
十三. 附录. 有关聚氨酯制品规格.....	9 1

前 言

近几年来,我国聚氨酯工业发展很快。由于该产品具有优良的性能,已为众多的工业部门及民用单位所采用。但是,聚氨酯与其它有机高分子材料一样是一种可燃性较强的聚合物,特别是聚氨酯泡沫塑料因其密度小、表面积大和本身又是优良的绝热材料,因此其燃烧问题在各类聚氨酯材料中尤为突出。对一些低密度泡沫制品来说,其燃烧性能更由于它的特大面积而倍增。随着聚氨酯泡沫塑料的广泛应用,其材料的耐燃、防火等问题成为迫切需要解决的重要课题。在我国由于聚氨酯泡沫燃烧而导致的火灾事故时有发生,它已成为严重的社会问题。国内外许多专家一致认为聚氨酯泡沫塑料耐燃化是今后几年聚氨酯能否继续发展的关键之一。在聚氨酯泡沫塑料应用领域中,许多国家都制定了日趋严格的试验标准和应用规范。目前,研究人员正花大量的精力及时间去研制一种可降低聚氨酯泡沫塑料可燃性的方法。我国于1980年也开始建立了四项塑料燃烧性试验方法的国家标准,即氧指数法(GB 2406—80)、炽热棒法(GB 2407—80)、水平燃烧法(GB 2408—80)和垂直燃烧法(GB 2409—84)。人们对耐燃性越来越关注,促进了阻燃剂研究和开发的极大重视,使得阻燃剂这一新兴助剂成为塑料助剂中发展最快的品种。

一、耐燃聚氨酯泡沫塑料分类及实现方法

1. 耐燃聚氨酯泡沫塑料分类

适用于泡沫塑料的燃烧性试验方法非常多，需要根据试验目的分别选择不同的试验方法。若进行分类，就可大致区分如下：按目的区分有两类：一是与基本性能评价有关，一是与不同使用性能评价有关；按试片所保持的角度区分也有两类：45°（35°）法和垂直法。

ISO DP 1528

评定级别：

不易燃的——火源离开后，不再有火焰；

不扩展的——不超过第一条标线；

自熄性的——不超过第二条标线；

扩展的——超过第二条标线。

ASTM D1692

评定要点：

可燃性——火焰超过标线；

自熄性——火焰不超过标线。

ASTM E84

评定级别：

一级 火焰传播指数 ≤ 2.5

烟密度 ≤ 450

二级 火焰传播指数 ≤ 7.5

烟密度 ≤ 450

ASTM D2863

评定级别:

难燃一级	$OI \geq 30\%$
难燃二级	$OI 27 \sim 30\%$
难燃三级	$OI 24 \sim 27\%$
难燃四级	$OI 21 \sim 24\%$
难燃五级	$OI < 21\%$

JISA 1322

评定级别:

防焰一级	炭化长度 $< 5\text{ cm}$, 残留火焰 无, 火星 1 分钟后没有;
防焰二级	炭化长度 $< 10\text{ cm}$, 残留火焰 < 5 秒, 火星 1 分钟后没有;
防焰三级	炭化长度 $< 15\text{ cm}$, 残留火焰 < 5 秒, 火星 1 分钟后没有。

日本铁运第 81 号

评定级别:

级 别	酒精燃烧时			酒精烧完后		
	火焰	烟	火 势	残 焰	炭 化	变 形
不燃性	无	很少	—	—	100 毫米以下 变形	100 毫米以下 变形
极难 燃性	无 有	无 有	— 弱	无 无	没有达到边缘 30 毫米以下	150 毫米以下 变形
难燃性	有	一般	火焰不超过上端	无	达到边缘	达到边缘局部 烧穿
缓燃性	有	多	火焰超过上端	< 30 秒	面积的 $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ 以上面积
可燃性	有	多	火焰超过上端	> 30 秒	烧 完	烧 完

ASTM D 1433

评定级别:

不燃性——不超过第一标线。

自熄性——不超过第二标线。

可燃性——超过第二标线。

JISA 1321

评定级别

准不燃——难燃 2 级。

难级——难燃 3 级。

材 料	难 燃	准 不 燃
加热时间 (分)	6	10
温度时间面积 (°C. 分)	≤ 350	≤ 100
发烟量 (CA)	≤ 120	≤ 60
残焰时间 (秒)	< 30	
熔化开裂	里面开裂宽度在全原的 1/10 以下	
有害的变形, 有害的气体	都不产生	
排气温度曲线	在三分钟以内, 不超过标准温度曲线	

目前大部份的测试方法都是小规模。从这些测试方法中, 可看出泡沫塑料样品的燃烧程度或速度, 亦可看出当火头被移离泡沫塑料时, 泡沫塑料是否自动熄火。此外, 亦可看到燃烧时所产生的浓烟密度。这方面对硬质泡沫塑料至为重要; 无火焰的熏烧情况或者燃烧中的泡沫塑料是否产生下滴的粒子而将火种蔓延到邻近的易燃物件上。这些小规模测试方法只能看出大概的燃烧特性, 它们的结果并不代表真实情况。

2. 耐燃聚氨酯泡沫塑料实现方法

实现耐燃聚氨酯泡沫塑料的方法, 可根据不同制品, 采用不同方法。

对高回弹软质泡沫塑料, 一般采用加入大量氢氧化铝 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而氢氧化铝可同时产生三种阻燃原理——高吸热性分解过程, 气体冲淡

法和焦碳表皮。另一种方法是加入大量三聚氰氨在高回弹泡沫塑料配方中，这方法在聚合物多元醇、PHD或PIPA多元醇中特别见效。它产生的阻燃原理包括惰性气体冲淡法和焦碳表皮。

硬质泡沫的耐燃方法主要是运用环形结构去组成焦碳表皮。比较流行的方法称为改性异氰脲酸酯泡沫制作法。其主要原理是将MDI的指数在配方中提高至200或300，MDI用量在高于正常的100%~200%时产生出来的泡沫塑料会较难燃烧，但这种泡沫塑料会有较脆弱的物理性能。

异氰脲酸酯可从二聚或三聚作用产生。由三聚作用产生出来的分子结构较稳定，故此在烧焦时会更易抵挡火焰。当异氰脲酸酯的技术配方中加入适当的阻燃剂后，产品连最严格的B1测试也能通过。可惜这方法不能应用在需求高流量的冰箱和其它电器上。主要是它的粘度增加很快。所以只能局限应用在建筑上。

另外一种方法，是用由酯化了的邻苯二甲酸和对苯二酸为主的人造纤维副产品演变出来的聚酯多元醇去生产硬质泡沫塑料。成本不但因此而减低而且产生非常优良的阻燃作用。

在生产聚氨酯泡沫塑料时使用聚硅氧烷嵌段共聚物是惯常之事，当燃烧测试力求改革及加倍严厉时，研究者便试图找出可否将阻燃剂和聚硅氧烷嵌段共聚物在分子上联系。例如，AMP固体阻燃剂可和加上使硅油稳定剂变为极性的分子连系而提高阻燃性能。

稳定剂和阻燃剂的结合使用在软质泡沫塑料中较为明显。特级的阻燃性能稳定剂确能使阻燃效能更显著。

本文主要论述用阻燃剂来达到耐燃化效果，其方法一般可分为物理法和化学法两大类。

物理法又分为后处理法和添加法。后处理法又可分为浸渍或涂敷聚氨酯制品，随后取出、干燥。开孔硬泡和较薄的软质聚氨酯片材及异型材通常采用浸渍法。它能达到较高的耐燃化要求，但成本较高，对泡沫的最终性能有一定影响；涂渍法适用于闭孔硬泡和较厚的制品。添加法可根据添加的阻燃剂用量分为填充型阻燃剂和添加型阻燃剂。填充型阻燃剂用于充填聚合物，降低可燃成分的浓度，一般用量低于树脂量的30%；添加型阻燃剂可分为无机添加型阻燃剂和有机添加剂阻燃剂。

化学法是将聚氨酯泡沫的结构进行改性，使其聚合物分子骨架上引入难燃元素或形成耐热的分子结构。它可分为反应型阻燃剂和结构改性法。反应型阻燃剂一般适用于硬质泡沫，软质泡沫一般使用添加型阻燃剂。

二、阻燃剂的分类

根据其使用方法，阻燃剂可分为反应型和添加型两大类。

添加型阻燃剂是目前世界各国产量最大的阻燃剂，占阻燃剂总产量的90%左右。它是在泡沫塑料加工过程中掺入塑料中，但不参与氨基甲酸酯反应的物质。反应型阻燃剂是在聚合物反应过程中作为单体化学键合到聚合物的分子链上。但有些反应型阻燃剂也可在加工过程中添加。

按化学结构，阻燃剂又可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂两大类。

无机阻燃剂铝、锑等金属元素氧化物、磷酸盐、硼酸盐等，有机阻燃剂有卤脂肪烃和芳香烃、有机磷化合物、卤化有机磷化合物等。

反应型阻燃剂与树脂起一定的化学反应，即阻燃剂与树脂之间有键的结合，故反应型阻燃剂在树脂中比较稳定，它对火焰的抑制作用通常比添加型持久。一般用作有机反应中间体。而添加型阻燃剂只是与树脂物理混合，无化学反应。因此添加型阻燃剂特别是有机添加型阻燃剂就存在一个与树脂相溶性和逸散问题。环境温度对阻燃剂逸散有较大影响，而分子量大的阻燃剂的逸散量就相对少一些。如软质聚氨酯泡沫中使用不同阻燃剂的逃失率见下表。

软质聚氨酯泡沫中阻燃剂逃失率

阻 燃 剂	150 °C 5 小时 失重 %	200 °C 2 小时 失重 %
磷酸氯乙酯	94.0	94.0
磷酸二氯丙酯	6.5	36.7
卤烷聚磷酸酯	4.3	10.5
反应型卤烷基磷酸酯	1.2	3.0

阻燃剂通常还可以按其起阻燃作用的主要元素分为含磷阻燃剂、卤素阻燃剂及铝、锑、硼等金属氧化物；也可以按大的类别分为磷系、氯系、溴系和锑基、铝基、硼基阻燃剂。磷系可分为不含卤磷酸酯、含卤磷酸酯及含磷多元醇类等。

聚氨酯泡沫塑料中几种阻燃剂并用比单独使用更能发挥阻燃作用，它们之间存在协同作用的配伍问题。对磷—卤系阻燃剂并用时，二者元素比有一较相宜的比值。对硬泡， $P : Cl = 1 : 3.5$ ；对软泡， $P : Cl = 1 : 3 \sim 4$ 较适宜。磷—溴并用时，符合下式中含量，泡沫难燃性较好，

$$P \% + \frac{Br \%}{10} = 1.5$$

聚氨酯泡沫塑料达到自熄性所需要最低难燃元素量见下表:

元 素	所 需 要 量 %	元 素	所 需 要 量 %
Br	12~14	P + Br	0.5 + 4—5
Cl	18~20	P + Cl	1 + 10—15
P	1.5	Sb ₂ O ₃ + Br	2.5 + 2.5
Sb ₂ O ₃	—	Sb ₂ O ₃ + Cl	4 + 4

三、国外阻燃剂市场与趋势

国外五十年代后期阻燃剂已应用到工业上。随着塑料工业的发展,阻燃剂很快就成为塑料加工助剂的主要门类,仅次于增塑剂,跃居第二位。

美国是世界上最早使用阻燃剂的国家,也是世界上阻燃剂生产和消费量最大的国家。美国阻燃剂是五十年代后期才广泛应用到工业上的,到六十年代末,其需要量急剧增加,七十年代一直保持高速发展。八十年代初期,在世界经济危机中,美国阻燃剂消耗量下降,但到1983年又开始回升。美国阻燃剂消耗量中以添加型阻燃剂为主,一般约占阻燃剂总消耗量的85%。在反应型阻燃剂中以聚氨酯硬质泡沫为主。

美国各类阻燃剂消耗量(1985年,单位:千吨): (1) 添加型,三 水合铝 93.9; 氧化锑 16.0; 硼化物 5.0; 溴化物

17.0；氯化石蜡13.0；磷酸酯类36.1（非卤化的17.0，卤化的11.0，其它8.1）。(2)反应型，软质聚氨酯泡沫1.0；硬质聚氨酯泡沫4.0。

美国阻燃剂品种数，发展相当迅速，到1976年已增加到100种以上。经过更新换代，目前作为商品出售的仍有94种，其中添加型阻燃剂用量占90%。据美国费里顿集团的预测，美国1990年阻燃剂的消耗量为27.6万吨，而三水合铝仍然在阻燃剂的产量中占压倒的优势。

日本阻燃剂的生产起步较晚，从70年代开始发展异常迅速，但生产厂家多为中小型企业，生产量不大。所用阻燃剂的相当一部份主要从美国进口，日本1984年阻燃剂总消耗量接近9万吨，其中增长速度最快的是溴系阻燃剂。主要生产厂有帝人化成、旭硝子等。

西欧阻燃剂生产也是70年代兴起的，但当时的产量还低于美国。八十年代初期没有因石油危机而徘徊，产量一直上升。目前西欧阻燃剂的消耗量占各类添加剂总市场的35%。

美国用聚氨酯泡沫塑料的主要阻燃剂厂如下：

Alcoa 公司，主要生产三水合铝系列产品，

Albright Sc Wilson 公司，主要生产有机和无机磷化合物，

Ameribrom 公司，主要提供溴系阻燃剂和反应型溴化合物。

Ameribrom 公司 Cuyahoga Falls 分公司，主要配制各种分散型阻燃剂。

Ampacel 公司，主要生产卤化阻燃剂和氧化锑。

Anzon America 公司 Freehold 分公司，主要生产氧化锑。

DOW 化学公司, 主要生产溴化阻燃剂,

Efthyl 公司, 主要生产溴化阻燃剂,

Ferro 公司, 主要生产溴化阻燃剂,

Great Lakes 化学公司, 主要生产氯化, 溴化及磷阻燃剂,

Laurel 工业公司, 主要生产各种超细品级氧化锑,

M S C T 化学公司, 主要生产溴化阻燃剂和氧化锑分散体,

Mc Gean Rohco 公司, 主要生产氧化锑,

Nortech 公司, 主要生产卤化阻燃剂和氧化锑,

Olin 公司, 可提供有卤化磷阻燃剂,

PPG 工业公司, 可提供溴化阻燃剂和氧化锑,

Witco 公司 Pearsall 化学分公司, 可提供溴化阻燃剂和氯化阻燃剂,

Stallffer 化学公司, 可提供有机磷阻燃剂,

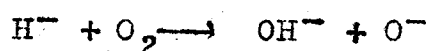
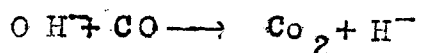
下表为国外一些常见的用于聚氨酯泡沫的阻燃剂

类 别	应 用
A. 非反应型液体	
三(2-氯丙基)磷酸酯 Daltogard F	所有聚氨酯泡沫, 包括聚酯为基的泡沫和微孔弹性体
三(2-氯乙基)磷酸酯 FYrel FR2 Celluffex FR2	聚醚为基的软泡和硬泡
四(2-氯乙基)-2, 2-双 -(氯甲基)丙基磷酸酯 Phosgard 2xc20	用于软泡和硬泡的低挥发材料
二甲基甲基磷酸酯	硬 泡

B、异氰酸酯反应型添加剂	
三(聚氧烷撑乙二醇)磷酸酯和亚磷酸酯	软泡和半硬泡
三(卤代多元醇)磷酸酯	软泡和硬泡
三溴戊基乙二醇FR1138	聚醚为基的聚氨酯
溴化聚酯和聚醚二醇 Saytech RB-79和M2-43	硬质聚氨酯和聚异氰酸酯泡沫
四溴双酚A	硬质聚氨酯和聚异氰酸酯泡沫
四溴邻苯二酸酐	同上
C、其它	
氨盐、硫酸酯、聚磷酸酯等	在硬质聚氨酯中与卤化添加剂一起使用
氢氧化铝 密胺	用于所有聚氨酯类,但对于低密度软泡的点燃和烟抑制特别有效
碳酸钙	吸热填料

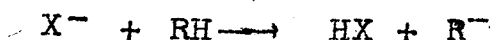
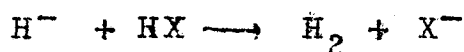
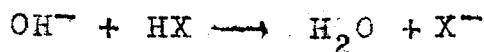
四、溴系阻燃剂的应用及发展

聚氨酯泡沫的燃烧基本上有二种类型——燃烧时在火焰中发生的氧化反应和在固态或含碳相中的碳发生的氧化反应。而火焰的发生主要是底物高温分解成低分子量挥发物的结果,这些挥发性物质可进行多种反应,生成用于链增长的羟基和氢原子团:



由于来源于有机卤化物的卤化氢,可置换羟基和氢原子团从而

可抑制上述增长反应，反应式为：



这里，X是卤素。因此，有机卤化物可以用作阻燃剂。

含溴高的化合物能够阻止着火和燃烧。许多有机溴化物已作为阻燃剂成批生产，并且已形成一类具有独特阻燃性能及应用范围的系列化产品——溴系阻燃剂。溴系阻燃剂是含卤素阻燃剂中最重要和最有效的一类。其阻燃性好，用量小，对最终产品特性影响小，故近几年发展较快。但它也存在价格较高，缺乏较理想的溴衍生物合成工艺。

1、溴系阻燃剂的应用

八十年代以来，含溴阻燃剂已发展成为一类具有本身独特性能和应用范围的系列产品。溴的阻燃效能一般比氯高2.5~4倍。这是因为在结构上H—Br键合强度比H—Cl键小，因此，HBr与HO基团的反应速度比HCl要大，所以，含溴化合物的阻燃作用大于同类含氯化合物。

另外，卤素阻燃剂与含磷阻燃剂组合使用可以增强阻燃效果。这是由于产生的PX_n和PCX_n（如PBr₃，PBr₅，POBr₃等）较之HBr等为重，不易逸散。

溴化烃阻燃剂比氯化烃类的耐热性高，在聚氨酯加工时，因受热分解的情况较小，适用于某些聚醚多元醇，能使其混合；反应型阻燃剂中有氯化多元醇类，几乎全部用于硬质聚氨酯泡沫塑料，溴化二元醇用于软质聚氨酯泡沫塑料。