

低烟无卤阻燃热塑性聚氨酯弹性体护套料的改性

孙刚伟, 严波*

(会通新材料(上海)有限公司, 上海 200062)

摘要:为研究适用于低烟无卤阻燃线缆的热塑性聚氨酯弹性体(TPU),文中以TPU为基材,选用氢氧化铝(ATH)、二苯基磷酸酯(BDP)为阻燃剂,硼酸锌(ZB)、有机处理蒙脱土(OMMT)为阻燃协效剂,制备出低烟无卤阻燃TPU护套料,并通过垂直燃烧、极限氧指数(LOI)、NBS烟密度仪等手段,研究TPU护套料的阻燃及产烟性能。试验结果表明:表面处理ATH相比未处理ATH具有更高的机械性能;磷酸酯在提高材料阻燃性能的同时,还降低了改性过程对TPU的性能损伤;ZB、OMMT均能提高TPU的阻燃性能,降低材料的烟密度,但与ZB相比,OMMT对阻燃性能与烟密度的改进效果更佳。

关键词:热塑性聚氨酯;护套料;低烟无卤阻燃;烟密度

中图分类号:TQ323.8;TM21

文献标志码:A

文章编号:1672-6901(2024)05-0058-05

Modification of Low-Smoke Halogen-Free Flame Retardant Thermoplastic Polyurethane Elastomer Sheath Material

SUN Gangwei, YAN Bo*

(Orinko New Materials (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200062, China)

Abstract: To investigate thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) for low-smoke halogen-free flame retardant cables, TPU was prepared by using aluminium hydroxide (ATH) and diphenyl phosphate (BDP) as flame retardants, zinc borate (ZB) and organically modified montmorillonite (OMMT) as synergists. Vertical burning test, limiting oxygen index (LOI) and NBS smoke density test were used to evaluate the performance of TPU sheath material for low-smoke halogen-free flame retardant cables. Results showed that surface treated ATH had higher mechanical properties than the untreated ATH. Phosphate ester improve flame retardant performance of the material, and also reduce performance damage to TPU in the modification process. ZB and OMMT could improve flame retardant performance of TPU, and reduce smoke density of the material, but improvement effect of OMMT on flame retardant performance and smoke density was better than that of ZB.

Key words: thermoplastic polyurethane elastomers; sheath material; low-smoke halogen-free flame retardant; smoke density

0 引言

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是一种分子主链含有氨基甲酸酯基团的嵌段共聚热塑性弹性体,其独特的分子结构使TPU具有优异的柔韧性能、耐磨性能和拉伸强度,是适用于柔性线缆的护套材料。由于常规TPU的分子结构特性,TPU在燃烧时会产生大量烟雾和有毒气体,并伴随严重的滴落现象,限制了其在公共区域和密闭空间中的应用^[1-4]。为解决该问题,在TPU中引入无卤阻燃剂制备无卤阻燃

TPU材料,以满足线缆的阻燃要求。

目前,市场上阻燃TPU材料通常采用磷系、氮系阻燃剂。磷系、氮系阻燃剂具有较高的阻燃效率,但在燃烧过程中会产生大量黑烟,无法应用在地铁、机车、船舶等密闭空间及大型公共建筑的线缆中^[5-9]。此外,氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁等无机阻燃剂具有环保、成本低等优势,在线缆护套材料中应用广泛,但其阻燃效率较低、添加量大,会影响阻燃材料的力学性能。因此,通过对ATH等阻燃剂进行表面改性,提高阻燃剂与聚合物基材的相容性;同时,筛选合适的阻燃协效剂,提升ATH阻燃剂的阻燃效率,是拓展ATH在阻燃TPU材料中的应用的主要研究方向^[10-13]。

本文研究了二苯基磷酸酯(BDP)与ATH复配

收稿日期:2023-12-06

作者简介:孙刚伟(1983—),男,高级工程师。

*通信作者:bohryan@163.com

的阻燃 TPU 材料,以及不同表面处理的 ATH 阻燃剂对阻燃 TPU 机械性能和阻燃性能的影响。在此基础上,进一步研究有机处理蒙脱土(OMMT)和硼酸锌(ZB)两种阻燃协效剂对阻燃 TPU 材料阻燃性能、抑烟性能的影响,研制低烟高阻燃的 TPU 护套材料。

1 试验部分

1.1 主要原材料

TPU 基材牌号:A85P4394H,亨斯迈聚氨酯(中国)有限公司。ATH 阻燃剂牌号:104LEO(表面未处理)、104ZO(乙烯基硅烷处理)、104IO(氨基硅烷处理),邱博投资(中国)有限公司。BDP 阻燃剂牌号:FP-600,艾迪科(中国)投资有限公司。ZB 阻燃协效剂牌号:HT-207,山东泰星新材料有限公司。OMMT 牌号:CT4260,比克助剂(上海)有限公司。

1.2 主要设备及仪器

ZSE40CC-48D 型双螺杆挤出机,莱斯特瑞兹机械(太仓)有限公司;SHR-50A 型高混机,张家港亿利机械有限公司;MA1200-370G 型注塑机,宁波海天集团股份有限公司;HP800 型万能试验机,深圳万测试验设备有限公司;CZF-3 型垂直燃烧与氧指数测试仪器,分别采用南京江宁分析仪器有限公司与 FTT 公司生产的两种设备;NBS 型烟密度试验箱,昆山莫帝斯燃烧技术仪器有限公司;TG 209 型热重分析仪,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;SX2-8-10 型马弗炉,上海实验仪器厂有限公司。

1.3 阻燃护套料及试样制备

1.3.1 阻燃护套料的制备

按照配方比例,将所有物料在高混机中高速搅拌 5 min 后,投入双螺杆挤出机进行混炼和挤出,挤出温度为 170~180 ℃。挤出后的物料经过造粒机切粒处理,然后在 100 ℃下进行干燥,最后密封保存。

1.3.2 注塑样条的制备

护套材料粒子通过注塑机注塑分别加工成厚度为 1.0 mm 的 5 型哑铃片拉伸样条、厚度为 3.2 mm 的阻燃样条、厚度为 3.2 mm 的 IV 型氧指数样条,以及厚度为 1.0 mm 的烟密度方片(长和宽均为 75 mm),注塑温度设定为 200 ℃。

1.3.3 测试与表征

拉伸强度和断裂伸长率试验按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行,试样为 5 型哑铃片,厚度为 1.0 mm,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹;垂直燃烧试验按照 GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》进行,试样为厚度为 3.2 mm 的阻燃样条;极限氧指数测试按照 GB/T 2406.2—2009《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 2 部分:室温试验》进行,采用 IV 型氧指数样条,点火方式采用扩散点燃法;烟密度测试按照 GB/T 8323.2—2008《塑料 烟生成 第 2 部分:单室法测定烟密度试验方法》进行测试,试样厚度为(1.0±0.1) mm,试验热通量为 25 kW·m⁻²;材料灰分测试通过热重分析仪将温度升高至 800 ℃后进行测试,升温速率为 10 ℃·min⁻¹。残炭测试首先将试样在 600 ℃的马弗炉内处理 30 min,再通过计算残余质量与初始质量的百分比获得。

2 结果与讨论

2.1 ATH、BDP 含量对材料性能的影响

ATH 通过受热释放结合水、吸收燃烧热量及稀释可燃气体来实现阻燃,但其阻燃效率较低,需要大量填充;BDP 作为液体磷酸酯阻燃剂,具备阻燃与增塑效果。本文通过调整 ATH、BDP 与 TPU 基材的比例,研究阻燃 TPU 材料的性能。不同 ATH、BDP 含量下阻燃 TPU 材料的力学性能及阻燃测试结果见表 1。本次试验中采用表面未处理的牌号为 104LEO 的 ATH。表 1 中,样品编号定义规则:质量分数为 a% 的 ATH-104LEO 与质量分数为 b% 的 BDP 记为 AaPb。

表 1 不同 ATH、BDP 含量下阻燃 TPU 材料的力学性能及阻燃测试结果

样品编号	ATH-104LEO 质量分数/%	BDP 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	垂直燃烧等级	极限氧指数/%
A0P0	0	0	48.0	550	HB	19.0
A40P0	40	0	11.7	504	无等级	22.0
A50P0	50	0	8.8	68	V2	27.0
A55P0	55	0	8.8	27.5	V2	32.0
A60P0	60	0	6.0	<10	V0	36.0
A40P10	40	10	13.8	495	V2	23.0
A45P10	45	10	13.5	343	V2	24.3
A50P10	50	10	12.7	290	V0	28.2

由表1可知,ATH-104LEO的添加量对材料断裂伸长率的影响较为显著。在未添加BDP的阻燃材料中,当ATH-104LEO添加量不小于50%时,阻燃材料的断裂伸长率均不大于100%,已经不适用于柔性线缆护套。这是由于ATH-104LEO表面富含羟基和水分,大量填充会破坏TPU的分子空间网络,加剧TPU降解,致使其丧失机械性能。在相同的ATH-104LEO填充量下,与未添加BDP的阻燃材料相比,添加BDP后阻燃材料的断裂伸长率和拉伸强度均显著提升。该现象是由于BDP在ATH-104LEO与TPU之间形成了一定的隔离与润滑作用,降低了混炼过程中因物理摩擦导致的TPU降解;同时,在拉伸测试中,BDP有助于分子的滑移,从而提高了阻燃材料的断裂伸长率;此外,在燃烧过程中,BDP促进了成炭反应,提高了材料的氧指数。

灰分是指阻燃材料在高温处理后得到的残留物,通常灰分越高,材料的阻燃性能越好。通过热重分析仪测得的不同ATH含量阻燃TPU材料的灰分见图1。其中,灰分估算值经ATH灰分折算而得。

由图1可知,与估算值相比,灰分的实测值均有较大提高,未添加BDP的阻燃材料的实测值接近估算值的两倍。实测值偏大的原因是ATH阻燃剂导致部分TPU成炭,提高了灰分含量。在相同的

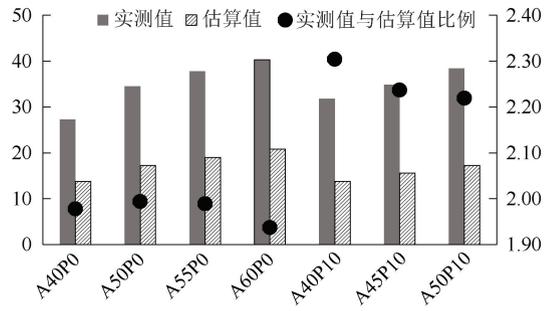


图1 不同ATH添加比例下材料的灰分

ATH含量下,添加BDP的阻燃材料的实测值进一步增加,接近估算值的2.2倍,表明BDP具有促进材料成炭的作用,有助于阻燃性能的提升。

2.2 表面处理ATH对材料性能的影响

因ATH与TPU相容性问题,大量填充导致阻燃TPU的力学性能显著下降。为改善阻燃剂与TPU基材的相容性,提高阻燃材料的力学性能,本文选用表面处理ATH制备阻燃TPU,并对比不同硅烷偶联剂处理ATH对阻燃材料物性的影响。不同表面处理ATH阻燃TPU物性的测试结果见表2。表2中,样品编号定义规则:质量分数为c%的ATH-104ZO与质量分数为d%的BDP记为AECd;质量分数为e%的ATH-104IO与质量分数为f%的BDP记为AAEPf。

表2 表面处理ATH对阻燃TPU物性的影响

样品编号	ATH 质量分数/%	BDP 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	垂直燃烧等级	极限氧指数/%
A40P10	40	10	13.8	495	V2	23.0
A45P10	45	10	13.5	343	V2	24.3
A50P10	50	10	12.7	290	V0	28.2
AE40P0	40	10	16.9	586	V2	23.5
AE45P10	45	10	16.5	501	V2	24.8
AE50P10	50	10	14.4	481	V0	28.8
AA40P10	40	10	26.0	446	V2	23.1
AA45P10	45	10	21.4	334	V2	23.6
AA50P10	50	10	20.6	211	V0	28.5

由表2可知,添加表面处理ATH-104ZO、ATH-104IO的阻燃TPU材料,其拉伸强度均高于未处理ATH-104LEO的阻燃TPU材料。同时,添加经乙烯基硅烷处理的ATH-104ZO的阻燃材料的断裂伸长率较高,而添加经氨基硅烷处理的ATH-104IO的阻燃材料的拉伸强度较高。产生该现象的原因是乙烯基硅烷与TPU材料中聚醚多元醇软段之间的拉伸缠结不够稳定,使其具有较高的断裂伸长率;氨基硅

烷与TPU中氨基甲酸酯硬段之间的结合力更强,使其拉伸强度较高且断裂伸长率较低。此外,由表2中数据还可以看出,相同ATH添加量下,材料的阻燃性能差异较小。

2.3 阻燃协效剂对材料阻燃性能的影响

质量分数为50%的硅烷处理ATH与质量分数为10%的磷酸酯复配的阻燃TPU能够实现V0级阻燃与不小于28的极限氧指数,且具备较适合的拉

伸性能。因此,在该阻燃剂组合的基础上,添加 ZB 和 OMMT 两种阻燃协效剂进行性能评估,以考核不同阻燃协效剂对材料阻燃性能的影响。为使得材料同时具有较优异的拉伸强度与断裂伸长率,质量分数为 50% 的 ATH 由氨基硅烷处理 ATH-104IO 与乙烯基硅烷处理 ATH-104ZO 按照 1 : 1 复配制成。

表 3 阻燃协效剂 OMMT 和 ZB 在不同添加比例下对阻燃 TPU 材料物性的影响

样品编号	OMMT 质量分数/%	ZB 质量分数/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	垂直燃烧等级	极限氧指数/%	烟密度无焰
AM50P10Z0M0	0	0	18.9	442	V0	28.6	341
AM50P10Z2	0	2	18.4	425	V0	34.1	312
AM50P10Z4	0	4	17.6	306	V0	36.4	294
AM50P10Z6	0	6	17.1	272	V0	37.1	263
AM50P10M2	2	0	20.6	441	V0	37.5	249
AM50P10M4	4	0	23.1	305	V0	39.5	211
AM50P10M6	6	0	19.2	217	V0	40.2	178

由表 3 可知,OMMT 和 ZB 两类阻燃协效剂均能显著提升阻燃材料的极限氧指数,但 OMMT 对极限氧指数的提升效果高于 ZB。与无协效剂的阻燃 TPU 材料相比,添加协效剂阻燃材料的烟密度均有改善。ZB 协效剂的添加量为 6% 时,阻燃材料 AM50P10Z6 的烟密度最低为 263,相比未添加协效剂的阻燃材料 AM50P10Z0M0 降低约 23%;OMMT 协效剂的添加量为 6% 时,阻燃材料 AM50P10M6 的烟密度降为 178,相比未添加协效剂的材料

阻燃协效剂 OMMT 和 ZB 在不同添加比例下对阻燃 TPU 材料物性的测试结果见表 3。表 3 中,样品编号定义规则:质量分数为 $g\%$ 的 OMMT 协效阻燃 TPU 材料记为 AM50P10M g ,质量分数为 $h\%$ 的 ZB 协效阻燃 TPU 材料记为 AM50P10Z h 。

AM50P10Z0M0 降低约 48%,有效改善了材料的燃烧产烟特性。

材料在燃烧过程中结壳,可以增强炭层的致密性和强度,能够有效提升材料的阻燃性能。通过观察阻燃 TPU 材料在马弗炉内高温处理后的显微照片,对比不同阻燃协效剂对材料结壳的影响。图 2 为添加不同比例阻燃协效剂 OMMT 和 ZB 的阻燃 TPU 材料在 600 °C 马弗炉高温处理后的显微照片。

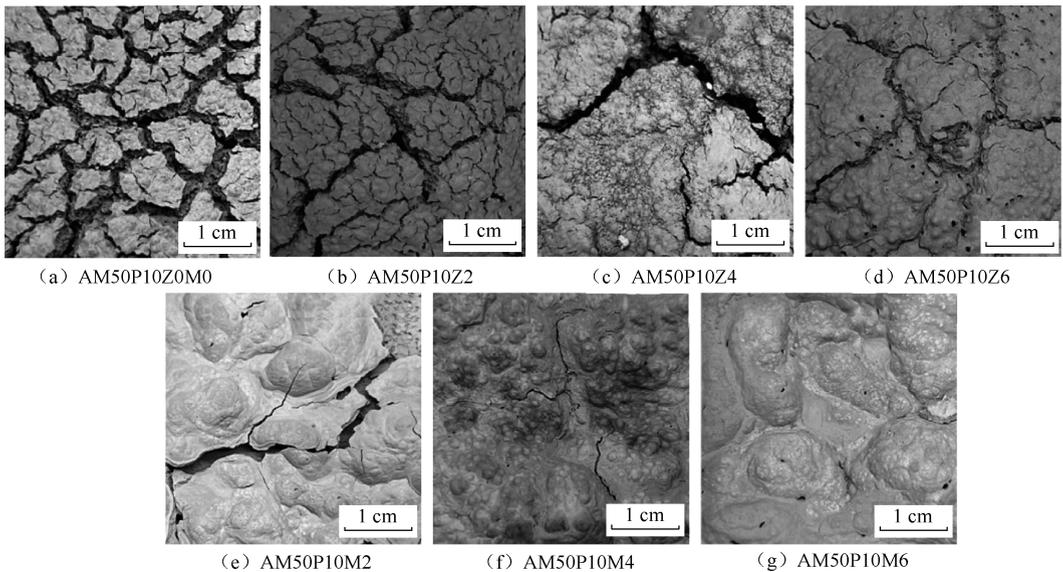


图 2 添加不同比例阻燃协效剂 OMMT 和 ZB 的阻燃 TPU 材料在 600 °C 马弗炉高温处理后的显微照片

由图 2 中的显微照片可知,未添加阻燃协效剂的阻燃 TPU 材料 AM50P10Z0M0 经高温处理后,材料表面结壳不致密,龟裂严重;添加阻燃协效剂的阻

燃 TPU 材料结壳与表面龟裂均有明显改善,具体反映为氧指数显著提升及烟密度明显下降。随着两种阻燃协效剂的添加比例从 2% 增加至 6%,材料表面

龟裂现象得以缓解。添加 OMMT 的阻燃 TPU 材料的结壳效果相比添加 ZB 的阻燃 TPU 材料表面更致密,表明 OMMT 的阻燃协效作用更佳。表 3 中极限氧指数与烟密度测试结果也可证明 OMMT 协效剂阻燃的有效性,表明致密的结壳对提高氧指数、降低烟密度更有效。

3 结论

为满足工业数据线对阻燃 TPU 护套性能高阻燃、低烟密度的要求,对低烟阻燃 TPU 材料开展研发和试验,并进行阻燃剂组合优化,得出如下结论。

1)同等含量 ATH 的阻燃 TPU 材料中,添加 BDP 阻燃剂,可提高低烟无卤阻燃 TPU 材料的断裂伸长率,并提高材料的阻燃性能与燃烧后的灰分含量。

2)添加表面改性 ATH 阻燃剂的阻燃 TPU 材料,与添加未处理的 ATH 阻燃剂相比,具有更好的断裂伸长率和拉伸强度。其中,添加经乙烯基硅烷处理的 ATH-104ZO 的阻燃 TPU 材料具有较高的断裂伸长率,添加氨基硅烷处理的 ATH-104IO 的阻燃 TPU 材料的拉伸强度较高。

3)OMMT 和 ZB 作为阻燃剂的协效剂时,均能够提高 TPU 材料的阻燃性能,降低烟密度,但 OMMT 对阻燃抑烟性能的改善效果更佳。

参考文献:

[1] 欧育湘,李建军. 阻燃剂——性能、制造及应用[M]. 北京:

化学工业出版社,2006.

- [2] 翟金国,许肖丽,尹亮. 硅烷微胶囊包覆聚磷酸铵的制备及其阻燃 TPU 的研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(6): 8-11.
- [3] 高振昊,任向征,苗志伟. 磷系阻燃剂阻燃聚碳酸酯研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(11): 1191-1199.
- [4] 王康琪,崔静宇,张咪,等. 热塑性聚氨酯弹性体的无卤阻燃研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(6): 6-8.
- [5] 李红霞,张立群,王炎祥,等. 两种有机磷酸铝无卤阻燃 TPU 的研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(4): 76-80.
- [6] 苏明. 含磷高效阻燃体系在热塑性聚氨酯中的应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2019.
- [7] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 北京:科学出版社, 2005.
- [8] 赵玥,罗岗,张志永,等. 次磷酸铝/三聚氰胺氰尿酸盐阻燃热塑性聚氨酯的性能研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(3): 84-87.
- [9] 胡志刚. 无卤阻燃聚醚型聚氨酯材料的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [10] 孟庆莉,陈酒姜,郑红伟,等. 阻燃剂在聚氨酯弹性体中的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2023, 26(4): 35-38.
- [11] 夏明慧,冷静,王超,等. 耐双油耐超低温低烟无卤橡胶护套料的研制[J]. 电线电缆, 2020(5): 32-34.
- [12] 赵赫赫. 低烟阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备及性能研究[D]. 天津:天津科技大学, 2022.
- [13] 廖勇飞,姚骞,解向前,等. 无卤热塑性弹性体在电线电缆中的应用[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2022(1): 8-12.