

综述

硬质聚氨酯泡沫材料用无卤阻燃剂的研究进展

程士金, 庞绪富, 姜贵全, 庞久寅*

(北华大学 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132013)

摘要: 聚氨酯常用卤系阻燃剂存在燃烧时释放卤化氢腐蚀性气体及有毒有害物质的问题, 危害人体健康。近年来, 无卤阻燃剂以无卤、低烟、环保的优势, 已逐渐替代卤系阻燃剂用于硬质聚氨酯泡沫阻燃。该文介绍了添加型阻燃剂和反应型阻燃剂最新研究进展, 重点概括了添加型无机阻燃剂(如金属氢氧化物及氧化物、无机磷系、无机硅系及其协同阻燃剂、纳米材料)、添加型有机阻燃剂(如有机氮系、有机磷系、有机硅系及有机硅系及其协同阻燃剂)、膨胀型阻燃剂(可膨胀石墨、氮、磷膨胀型阻燃剂)及含氮、磷、硅的反应型阻燃剂的特点、阻燃机理及其对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响; 对聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂阻燃机理进行了阐述; 最后, 对聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂今后发展的热点进行了展望。

关键词: 聚氨酯; 无卤化阻燃剂; 添加型; 反应型; 阻燃机理

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-0929-14

Research progress on flame retardants for polyurethane foaming materials

CHENG Shijin, PANG Xufu, JIANG Guiquan, PANG Jiuyin*

(College of Material Science and Engineering, Beihua University, Jilin 132013, Jilin, China)

Abstract: The commonly used halogenated flame retardants in polyurethane have the problem of releasing corrosive gases as well as toxic and harmful substances such as hydrogen halide during combustion, which poses a threat to human health. In recent years, halogen-free flame retardants, with the advantages of no halogen, low smoke and environmental protection, have gradually replaced halogen flame retardants for flame retardancy of rigid polyurethane foam. In this review, the latest research progress on additive flame retardants and reactive flame retardants was introduced, emphasis on the characteristics, flame retardancy mechanism as well as their flame retardancy effect on rigid polyurethane foam of additive inorganic flame retardants (such as metal hydroxides and oxides, inorganic phosphorus, inorganic silicon and their co-flame retardants, nanomaterials), additive organic flame retardants (such as organic nitrogen, organophosphorus, organosilicon and organosilicon and their co-flame retardants), expansive flame retardants (expandable graphite, nitrogen, phosphorus expansion flame retardants) and reactive flame retardants containing nitrogen, phosphorus and silicon. The common universal flame-retardant mechanisms of halogen-free flame retardants for polyurethane foam were then described. At last, the development hotspots of halogen-free flame retardants for polyurethane foam were discussed.

Key words: polyurethane; halogen-free flame retardants; additive type; reactive type; flame-retardant mechanism

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)是由具有支化结构的多元醇与异氰酸酯发生酯化反应而成^[1-4], 主链上含有

重复氨基甲酸酯基团的有机高分子材料, 其制品泡孔均为闭孔结构且导热系数仅为0.020~0.030 W/(m·K),

收稿日期: 2023-04-18; 定用日期: 2023-08-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230321

基金项目: 吉林省科学技术厅项目(20200402101NC); 北华大学研究生创新计划项目(北华研创合字[2021]015号)

作者简介: 程士金(1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1615528673@qq.com。联系人: 庞久寅(1974—), 男, 教授, E-mail: pangjiuyin@163.com。

保温性能优异, 远超其他保温材料, 同时具有质量轻、力学性能好及制备工艺简单等优点, 被广泛应用于建筑外墙保温、管道保温、冰箱冰柜绝热等领域^[5-7]。

硬质聚氨酯发泡材料的极限氧指数极低(约 18%), 防火性能差, 市面上广泛使用的卤系阻燃剂在燃烧时又存在释放卤化氢腐蚀性气体及有毒致癌物质, 危害环境和人类健康的问题。因此, 寻求新型聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂成为阻燃领域的重要研究内容。近年来, 无卤阻燃剂以无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体、环保等优势, 已逐渐替代卤系阻燃剂用于硬质聚氨酯泡沫阻燃。

基于此, 本文专注于硬质聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂的研究, 先将其以添加型、反应型按大类进行划分, 再以有机、无机、膨胀型、氮、磷、硅、纳米等按小类细分展开, 从阻燃剂特点、阻燃机理、常见应用阻燃剂、阻燃效果及横向优劣势等方面对硬质聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂进行系统综述, 最后提出其面临的挑战及未来的发展热点趋势, 以期为后续硬质聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂的研究提供一定思路。

1 添加型阻燃剂

添加型阻燃剂是一类不具备反应活性, 与基体不发生化学反应, 仅以物理分散方式分散在聚氨酯中的无卤阻燃剂, 具有选择范围广、操作简单等优点, 被广泛用于各种复合材料的阻燃, 但其同时存在添加量大、与基体相容性差等缺陷, 进而影响泡沫体的阻燃及力学等相关性能。近年来, 通常通过纳米化、微胶囊化以及表面改性^[8]等方式来提高其与基体的相容性。添加型阻燃剂主要分为添加型无机阻燃剂、添加型有机阻燃剂及膨胀型阻燃剂。

1.1 添加型无机阻燃剂

添加型无机阻燃剂则为物理分散在基体中的无机阻燃化合物, 其以成本低的绝对优势, 在阻燃领域占据了重要市场, 同时具有低毒性、不易挥发及消烟的优点, 是一种应用最为广泛的无卤阻燃剂。添加型无机阻燃剂主要包括: 金属氢氧化物及氧化物、添加型无机磷系阻燃剂、添加型无机硅系阻燃剂以及纳米材料阻燃剂。

1.1.1 金属氢氧化物及氧化物

金属氢氧化物及氧化物主要以氢氧化铝、氢氧化镁、三氧化二锑、三氧化钨等为代表, 其阻燃机理主要是通过氢氧化物脱水吸收大量燃烧产生的热量, 降低聚合物表面温度, 分解生成的水气同时能够稀释聚合物表面氧气及可燃气体浓度。氢氧化物脱水后同时形成 Al_2O_3 、 MgO 等金属氧化物, 一定

程度上能够起到催化成炭的作用, 同时其自身形成的致密氧化膜覆盖在可燃物表面, 炭层及氧化膜共同发挥凝聚性阻燃作用, 阻隔热量、氧气向聚合物内部传递, 阻止可燃气体、烟雾向外扩散, 同时能够吸收熔化残留物阻止其熔滴, 具有阻燃、消烟及防熔滴的多重效果^[9]。LIU 等^[10]以氢氧化铝(ATH)和聚磷酸铵(APP)为阻燃剂, 制备了 RPUF 复合材料 Fa~Fc, 其中, Fa 中 ATH 含量(以 RPUF 的质量计, 下同)为 20%; Fb 中 APP 含量为 20%; Fc 中 ATH、APP 含量分别为 5%、15%。研究发现, Fc 燃烧会降解形成球形突起(氧化铝)及“绒毛状”液膜(磷酸)覆盖在炭层表面, 如图 1a、b 所示, 这提高了炭层的致密性, 更好地阻碍了热量、烟雾、氧气及可燃气体等的传输, 协同阻燃样品改性后总热释放量(THR)从 9.6 MJ/m^2 降至 8.6 MJ/m^2 (图 1c), 总烟排放量由 854.2 m^2 降低到 361.1 m^2 。

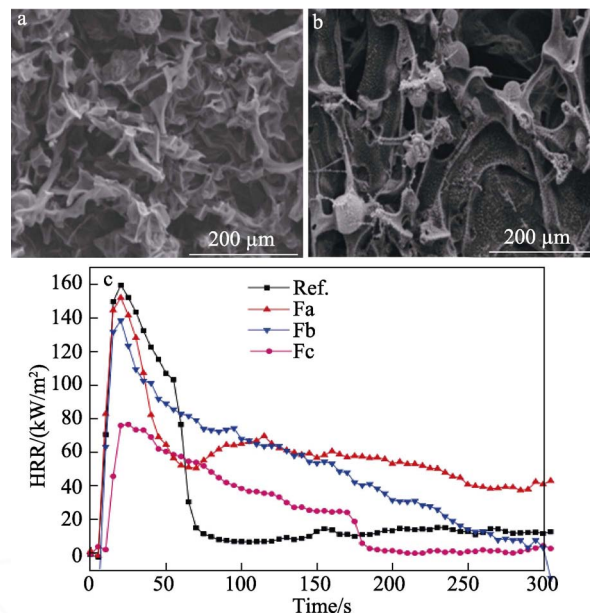


图 1 纯 RPUF 参考样品(Ref.) (a) 及 Fc (b) 锥形量热后焦炭的 SEM 图; 样品的锥形量热热释放速率(HRR)曲线(c)^[10]

Fig. 1 SEM images of chars after cone calorimeter test of RPUF reference sample (Ref.) (a) and Fc (b); Heat release rate (HRR) curves of samples (c)^[10]

高山嵩^[11]以 MoO_3 -壳聚糖分散液为阳离子电解质溶液, APP 溶液为阴离子电解质溶液, 采用层层自组装的方法, 制备了表面涂覆有 APP- MoO_3 涂层的阻燃聚氨酯软泡, 燃烧时 MoO_3 及 APP 更快速有效地发挥吸热降温及催化成炭的作用, 泡沫峰值热释放速率(PHRR)、THR 和总产烟量(TSP)分别降低了 53.84%、38.35% 和 57.22%。

1.1.2 添加型无机磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是指含磷元素的阻燃剂, 其阻燃机

理为气相和凝聚相双重阻燃的作用,同时具有高效、低毒、抑烟及防熔滴等多重功效。磷系阻燃剂发挥气相阻燃机理主要是受热降解产生 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{P}\cdot$ 等自由基捕捉聚合物燃烧产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基,抑制燃烧的链式反应,阻止燃烧。同时其受热分解产生的难燃气体(水气、二氧化碳及五氧化二磷等)也可稀释可燃气体、氧气浓度,增加聚合物燃烧难度。凝聚相阻燃机理则为受热分解生成磷酸,磷酸脱水缩合形成焦磷酸及多聚磷酸,焦磷酸作为主要产物进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸聚合成聚偏磷酸。聚偏磷酸作为强酸和其他含氧酸能够催化聚合物脱水炭化形成覆盖型炭化层,提高泡沫体残炭量,在这个过程中均可吸热,降低聚合物表面温度。最终,多聚磷酸形成的玻璃状液膜和聚合物脱水形成的覆盖型炭层,可阻隔燃烧热量及氧气向聚合物内部传递,隔绝可燃性气体进一步向聚合物外部扩散,抑制聚合物的进一步降解燃烧。磷系阻燃剂又可细分为添加型无机磷系阻燃剂、添加型有机磷系阻燃剂和反应型磷系阻燃剂。添加型无机磷系阻燃剂主要为红磷、次磷酸铝等。红磷作为添加型无机磷系阻燃剂的主要代表,其催化速度快,相同质量的红磷能比其他磷系阻燃剂产生更多的磷酸,加速催化聚合物脱水炭化,但红磷同时存在易燃易爆、与基体相容性差、易氧化、易吸湿及长期存储在空气中易放出磷化氢气体等缺陷,常通过微胶囊改性来改善红磷应用的局限性。马蕊英等^[12]制备了三聚氰胺甲醛树脂包覆的红磷微胶囊(MF-MRP),改性后 MF-MRP 着火点由红磷的 247 °C 提高至 430 °C,解决了红磷易燃易爆的缺陷。同时阻燃剂 MF-MRP 通过表面带有的氨基与聚氨酯反应提高其与基体的相容性,改性的聚氨酯泡沫极限氧指数(LOI)提高至 29.5%,高温热稳定性也获得提升。CAO 等^[13]也采用该方法改性聚氨酯泡沫,研究发现,三聚氰胺甲醛树脂包覆后的红磷胶囊(MFcP)粒径有一定程度的增大(图 2a~d)。MFcP 催化泡沫形成的覆盖型炭层及其自身分解形成的液膜抑制了烟气扩散,泡沫烟雾释放量减少了 75%,有毒气体释放量降低 50%以上。WU 等^[14]以次磷酸铝(AHP)为阻燃剂,制备了 RPUF/AHP_x 复合材料,其中, x 为 AHP

含量(以 RPUF 的质量计,下同),研究发现,AHP 能够促进 RPUF 基体中 C 和 N 元素形成更加稳定致密的芳香族杂环结构炭层,如表 1 所示,RPUF 焦渣中 C—H/C—C 含量为 51.38%, C—O/C—N 含量为 38.89%, C=O/C=N 为 9.73%。相比之下,RPUF/AHP30 焦渣中的 C—C/C—H 和 C=O/C=N 含量则分别为 55.86%和 13.09%,表明负载的 AHP 加速了 RPUF 基质中 C 元素在燃烧过程中形成稳定的芳香族杂环结构。聚合物残炭同时与磷酸液膜、磷酸铝盐无机阻隔层结合,进一步提高了炭层的强度及致密性,如图 3a~d 所示。由图 3a~d 可知,随着 AHP 含量的增加,样品炭层碎片减少,变得更致密,更好地抑制了燃烧中的传质和传热,RPUF/AHP30 呈现出 164 W/g 的峰值热释放速率(PHRR),比 RPUF 降低了 20.3%,THR 由 25.6 MJ/m²降低到 22.0 MJ/m²(图 3e)。

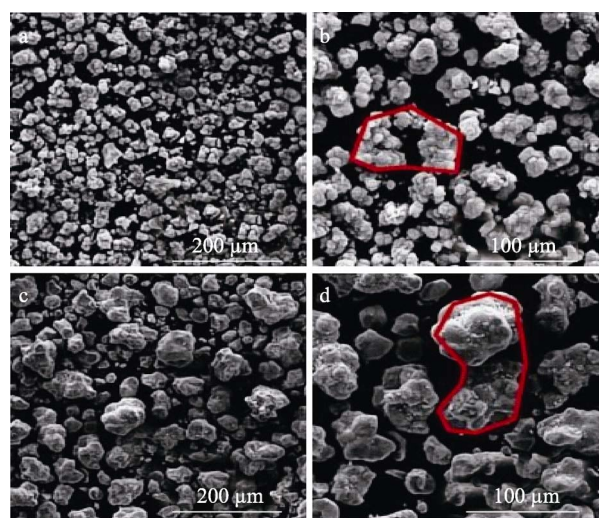


图 2 红磷(a、b)及 MFcP(c、d)在不同放大倍数下的 SEM 图^[13]

Fig. 2 SEM images of red phosphorus (a, b) and MFcP (c, d) at different magnification times^[13]

1.1.3 添加型无机硅系及其协同阻燃剂

硅系阻燃剂是指含硅元素的阻燃剂,具有抑烟、防熔滴、无毒环保以及改善基材加工及力学性能等多重效果^[15-17]。

表 1 RPUF 和 RPUF/AHP30 残炭基中 C、O、N 的结合态数据^[14]

Table 1 Bonding state data of C, O, N in char residue of RPUF and RPUF/AHP30^[14]

样品	C 含量/%			O 含量/%			N 含量/%	
	C—C/C—H	C—O/C—N	C=O/C=N	O ₂ /H ₂ O	—O—	=O	—NH—	=N
RPUF	51.38	38.89	9.73	63.98	16.72	19.30	49.06	50.94
RPUF/AHP30	55.86	31.05	13.09	15.00	63.42	21.58	26.63	73.37

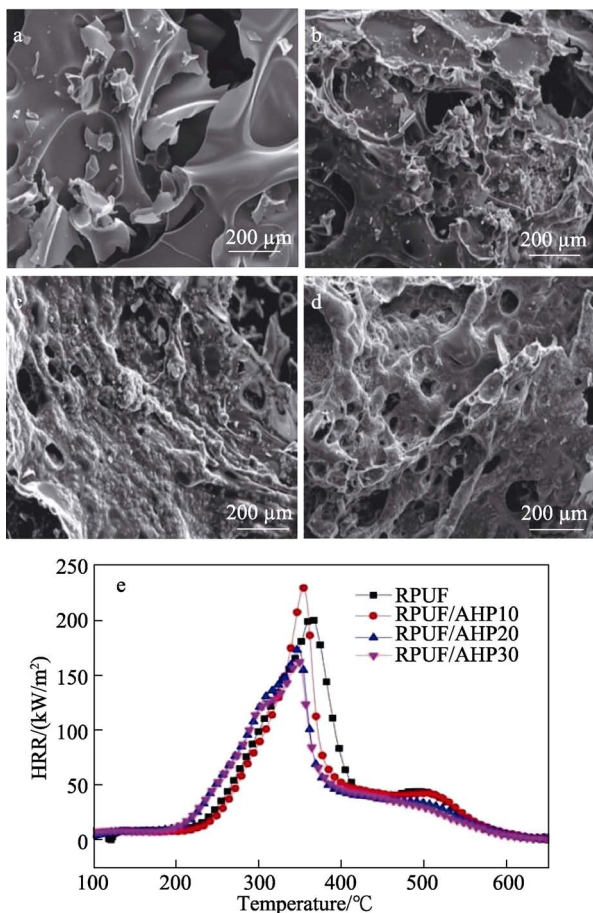


图 3 RPUF (a)、RPUF/AHP10 (b)、RPUF/AHP20 (c)、RPUF/AHP30 (d) 复合材料残炭的 SEM 图及其热释放速率曲线 (e) [14]

Fig. 3 SEM images of carbon residues of RPUF (a), RPUF/AHP10 (b), RPUF/AHP20 (c), RPUF/AHP30 (d) composites and their heat release rate curves (e) [14]

硅系阻燃剂的阻燃机理主要是凝聚相阻燃机理, 燃烧时形成抗氧化性及热稳定性更强的 Si—C 和 Si—O 无机炭层, 能够增强炭层坚固性及致密性, 更好地发挥炭层的阻隔作用, 阻隔内部未燃烧材料与外界氧气接触, 阻止分解产物可燃性气体和自由基等外逸, 隔绝热量, 延缓抑制高分子材料进一步降解。

硅系阻燃剂自身燃点普遍较高, 作为填料加入聚氨酯中也能够提高基材的热稳定性, 但硅系阻燃剂也存在单独使用时阻燃效率欠佳的缺陷, 通常与其他阻燃剂组合使用。硅系阻燃剂按化学构成也可分为添加型无机硅系阻燃剂及添加型有机硅系阻燃剂。添加型无机硅系阻燃剂主要有二氧化硅、硅胶、滑石粉及硅酸盐等。本课题组 [18-19] 利用废旧聚氨酯泡沫为原料, 通过浸渍法和高温煅烧法处理, 制备了具有 SiO₂、SiC 及 Si₃N₄ 结构的新型无卤素阻燃剂——杂化硅, 如图 4a、b 所示。杂化硅同其他无机添加型硅系阻燃剂一样, 燃烧时形成抗氧化性及热

稳定性更强的 Si—C 和 Si—O 无机炭层, 能更好地抑制燃烧传质与传热, 其阻燃改性硬质聚氨酯泡沫的 LOI 提高至 28.5%, 高温热稳定性也得到了提高, 添加泡沫质量 5% 的木质素 (Lig) 与 11% 的杂化硅 RPUF 复合材料 (5%Lig/11%Si-RPUF) 800 °C 残炭率提高至 30.4% (图 4c)。泡沫力学性能也得到了改善, 压缩强度由 0.184 MPa 提高至 0.241 MPa。进一步与 EG 复配, 加强凝聚相作用, LOI 提高至 29.6%, 再进一步与甲基磷酸二甲酯 (DMMP) 复配, LOI 可提高至 30% 以上。

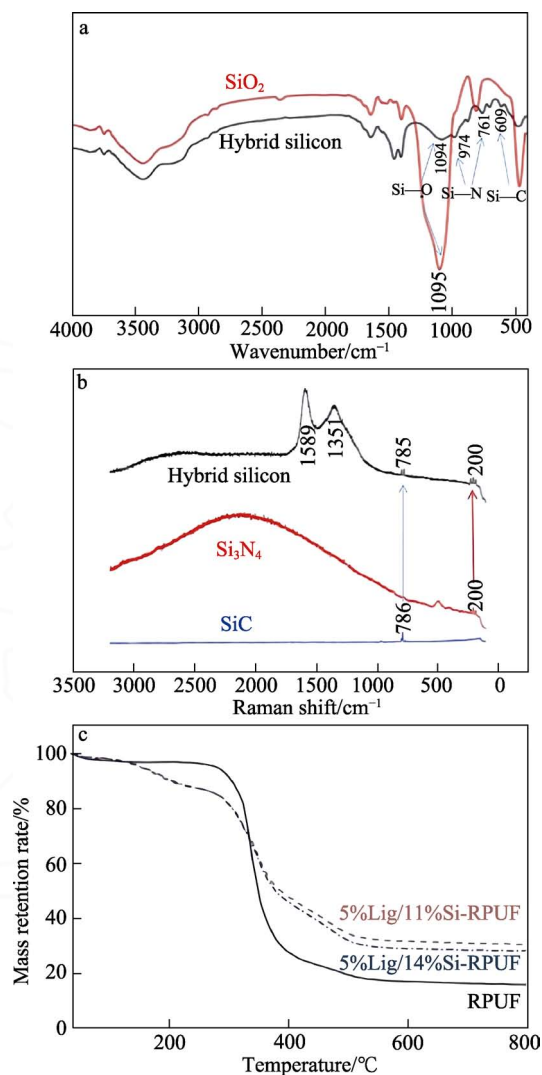


图 4 杂化硅与 SiO₂ 的 FTIR 谱图 (a)、杂化硅与 Si₃N₄、SiC 的拉曼光谱 (b) 及硬质聚氨酯泡沫的 TG 曲线 (c) [18-19]

Fig. 4 FTIR spectra of hybrid silicon and SiO₂ (a), Raman spectra of hybrid silicon, Si₃N₄ and SiC (b), TG curves of rigid polyurethane foam (c) [18-19]

1.1.4 纳米材料阻燃剂

经过半个世纪的蓬勃发展, 纳米材料阻燃剂已成为阻燃领域的重要方向之一。纳米材料阻燃剂主要是通过降低粒径, 提高分散性及与基体的相容性

来改善其阻燃等相关性能。相比于传统填料阻燃剂, 纳米材料阻燃剂用于阻燃聚氨酯时不仅不会降低聚氨酯的机械性能, 反而能够改善聚氨酯基体的力学性能, 同时具有添加量少、与基体相容性好、比表面积大及阻燃效率高等优势, 是一类具有广阔发展前景的聚氨酯阻燃材料。纳米材料阻燃剂分类方式有多种, 但主要为添加型无机阻燃剂, 按维度可分为3种且其代表物分别为: 片状, 如纳米黏土(蒙脱土、高岭土等)、石墨烯等; 条状, 如碳纳米管、硫酸钙等晶须; 粒状, 如纳米氢氧化物(氢氧化镁、氢氧化铝等)、纳米二氧化硅、聚倍半硅氧烷(有机)等^[20-22]。

纳米材料阻燃剂阻燃主要通过以下方式: 纳米材料阻燃剂均匀分散在聚合物中, 使聚合物炭化后形成更加致密、坚固及热稳定性更强的炭层, 部分纳米阻燃剂自身能够受热脱水炭化, 进一步提高残炭量, 最终形成的炭层能够隔绝氧气、燃烧热量向聚合物内部传递, 阻隔聚合物分解产生的可燃性气体向外扩散, 延缓抑制聚合物的进一步燃烧, 发挥凝聚相阻燃作用。其中, 层状结构的纳米阻燃剂分散在聚合物基体中时, 能够发挥上述作用, 同时能够限制聚合物分子链的移动或松动, 提高聚合物的热稳定性, 延缓抑制聚合物的降解。在聚合物分解后, 层状纳米材料能够向聚合物表面移动, 同时推动聚合物降解炭层向表面聚集, 进一步提高炭层含量及热稳定性, 发挥阻隔层作用, 延缓抑制内部聚合物的降解; 纳米材料阻燃剂的氧化物或过渡金属

离子等能够推动聚氨酯氧化还原和热氧化交联反应, 催化聚合物成炭; 纳米材料阻燃剂中含有的过渡金属离子, 或层状纳米材料层间插层含有的大量活性反应位点均可捕获聚合物降解产生的活性自由基, 抑制燃烧的链式反应; 发生分解、脱水、相变等吸热反应, 能够降低聚合物的温度, 延缓抑制降解, 纳米材料阻燃剂相比于传统阻燃剂分散更均匀, 吸热效果更显著。胡静等^[23]采用改进的 Hummers 法对 EG 进行加压密闭氧化处理, 制备了彼此交缠卷曲的透明纱状氧化石墨烯(GO), 见图 5a。EG 经氧化后在 $2\theta=25^\circ$ 和 $2\theta=54^\circ$ 呈现单层碳原子紧密堆积的特征衍射峰消失, 在 $2\theta=10^\circ$ 左右出现 GO 的特征衍射峰(图 5b), 衍射峰向低角度移动, 证明 EG 的晶体结构受到了较大程度的破坏, 片层排列的规整性降低, 层间距离增大, 表明 EG 已被很好地氧化。再进一步用原位乳化法制备了氧化石墨烯/水性聚氨酯(GO/WPU)纳米复合材料, 该层状纳米材料也能够降低聚合物的热降解速率。层状结构的氧化石墨烯分散在 WPU 中(图 5c~e), 限制了水性聚氨酯(WPU)分子链的移动, 提高了 WPU 的热稳定性。与此同时, 层状结构 GO 进一步推动其催化 WPU 形成的炭层向表面聚集, 形成了比纯 WPU 更致密、坚固、热稳定性及炭含量更高(0.99% 增至 3.10%)的复合炭层(图 5f~h), 更好地抑制了传质与传热。添加 WPU 质量 2.0% GO 的纳米复合材料(WPU-2.0)的 PHRR、THR、TSP 以及烟因子比纯 WPU 分别降低了 34%、19%、27% 和 43%。

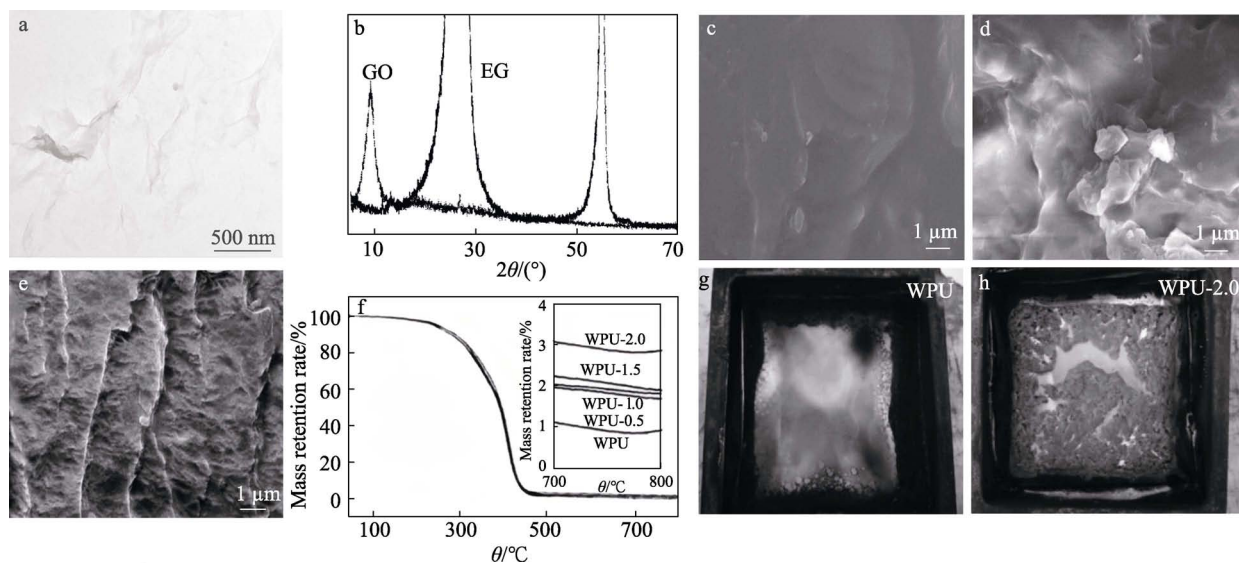


图5 GO的SEM图(a)、EG和GO的XRD谱图(b)、WPU(c)、聚氨酯质量0.5%(d)及2.0%(e)的GO/WPU的SEM图、WPU及聚氨酯质量0.5%~2.0%的GO/WPU(WPU-0.5~2.0)的TG曲线(f)、WPU(g)及WPU-2.0(h)的锥形量热测试后的残炭照片^[23]

Fig. 5 TEM image of GO (a), XRD patterns of GO and EG (b), SEM images of WPU (c), GO/WPU with polyurethane mass 0.5% (d) and 2.0% (e) of GO, TG curves of WPU and GO/WPU with polyurethane mass 0.5%~2.0% of GO (WPU-0.5~2.0) (f), photos of carbon residue after cone calorimeter testing of WPU (g) and WPU-2.0 (h) samples^[23]

高铭^[24]采用多壁碳纳米管提高聚氨酯泡沫的热稳定性及抑烟等性能,改性后泡沫最大热失重速率、PHRR (165.0 kW/m^2)、THR (11.6 MJ/m^2)、峰值产烟速率 (SPR) ($0.048 \text{ m}^2/\text{s}$) 及 TSP ($237 \text{ m}^2/\text{m}^2$) 比 RPUF 分别降低了 14.0%、38.5%、22.7%、15.7%、60.0%。

添加型无机阻燃剂因其成本低、毒性低、不易挥发及消烟的优势,在阻燃领域占据了重要市场,但通常以固体形式存在的添加型无机阻燃剂本身粒度较大,在基材中的添加量也在 30% 以上,且其与基材相容性较差,这导致了其在聚合物中分散不均匀,材料的力学、加工及阻燃等相关性能下降。近年来,研究人员通过细化甚至纳米化的形式,降低添加型无机阻燃剂平均粒径或通过微胶囊化包覆添加型无机阻燃剂,改善了添加型无机阻燃剂相容性及分散性较差的问题,聚氨酯泡沫材料力学、加工及阻燃等相关性能得到提高,已成为添加型无机阻燃剂研究领域的发展趋势。此外,硅系除纳米化外还可进一步进行反应型改性将其直接键入聚氨酯 (PU) 大分子链中来改善其分散性,提高泡沫阻燃性及相关性能。

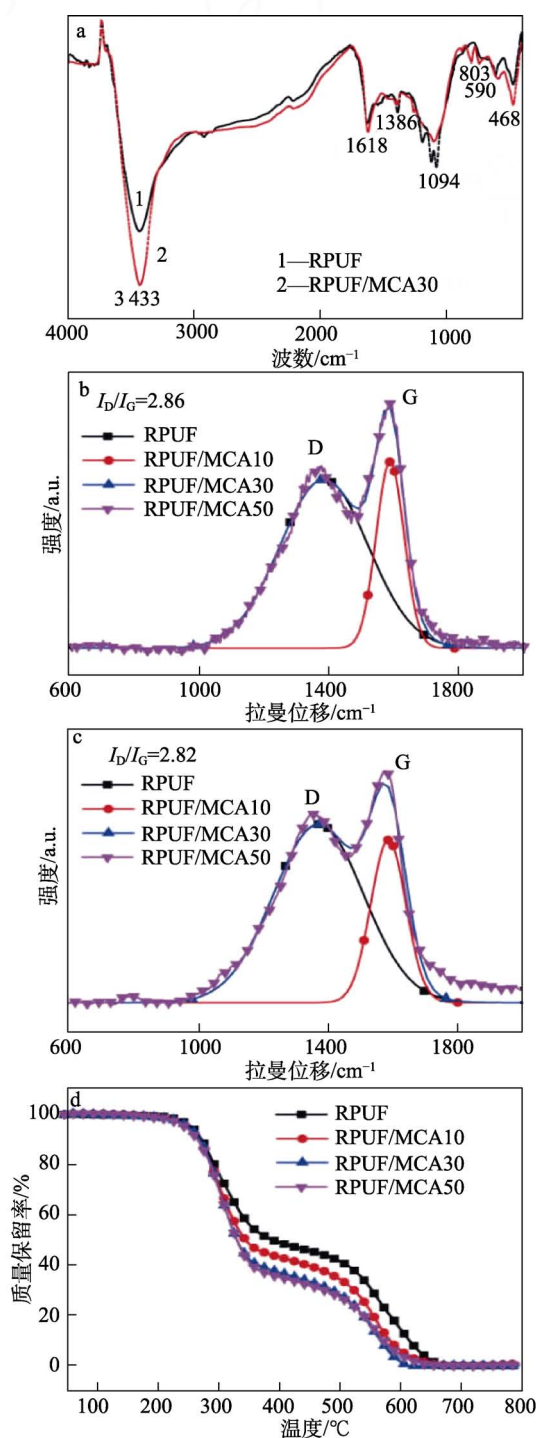
1.2 添加型有机阻燃剂

近年来,以氮系、磷系以及硅系为主的无卤添加型有机阻燃剂已逐渐替代传统的卤系阻燃剂,成为新型添加型有机阻燃剂的主流,减少了腐蚀性气体及有毒有害物质的产生,保护了人体健康及生命财产安全。

1.2.1 添加型有机氮系阻燃剂

氮系阻燃剂是指不含其他阻燃元素的氮类阻燃化合物,具有成本低、毒性小、腐蚀性低及抑烟等优点,聚合物燃烧时主要通过分解吸热以及生成难燃性气体 (NH_3 、 N_2 和 H_2O 等) 稀释可燃性气体及氧气浓度,同时能够产生捕获 $\text{H}\cdot$ 的分解产物氮氧自由基,抑制链式燃烧,实现气相阻燃。氮系阻燃剂主要为添加型有机阻燃剂,包括三聚氰胺、双氰胺、胍盐及其衍生物。姜浩浩等^[25]研究发现,以三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA) 为阻燃剂制备了硬质聚氨酯泡沫 (RPUF/MCA_x) 复合材料,其中, x 为 MCA 含量 (以 RPUF 质量计,下同),研究发现, RPUF/MCA30 与 RPUF 炭渣红外特征峰基本吻合 (图 6a), 两样品拉曼光谱炭渣 C 原子晶格的缺陷峰 (I_D) (1300 cm^{-1} 附近) 与 C 原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动峰 (I_G) (1580 cm^{-1} 附近) 强度比 (I_D/I_G) 分别为 2.82 和 2.86 (图 6b、c), 表明 2 种炭渣的成分基本相同, MCA 主要通过气相机理发挥了阻燃作

用。RPUF/MCA 初始热分解温度有一定下降 (图 6d), 表明 MCA 也发挥了一定的催化成炭作用,但泡沫高温热稳定性及残炭率提升不大。MCA 产生难燃气体使泡沫形成了膨胀炭层 (图 6e、f), 但 LOI 最高也仅提高至 21.5%。通过以上研究可知,添加型有机氮系阻燃剂单独使用时阻燃效果欠佳,其相关研究及应用也较少。近年来,以氮系、磷系阻燃剂复配制备高效膨胀型阻燃剂或以氮系阻燃剂为原料改性制备反应型含氮多元醇的相关研究已逐渐成为氮系阻燃剂的重要探究方向。



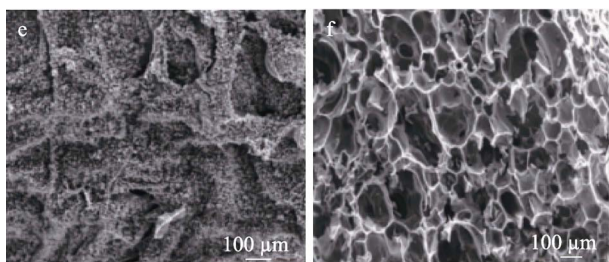


图 6 RPUF 和 RPUF/MCA30 复合材料炭渣的 FTIR 谱图 (a); RPUF (b)、RPUF/MCA30 (c) 的炭渣拉曼谱图; RPUF 和 RPUF/MCA 复合材料的热重曲线 (d); RPUF (e) 及 RPEF/MCA30 复合材料 (f) 炭渣的 SEM 图^[25]

Fig. 6 FTIR spectra of carbon residue from RPUF and RPUF/MCA30 composites (a); Raman spectra of carbon residue from RPUF (b) and RPUF/MCA composites (c); TG curves of RPUF and RPUF/MCA composites (d); SEM images of carbon residue from RPUF (e) and RPUF/MCA30 composites (f)^[25]

1.2.2 添加型有机磷系阻燃剂

添加型有机磷系阻燃剂种类最多, 主要包括磷酸酯类 (甲基磷酸二甲酯、乙基磷酸二乙酯)、磷酸酯类 (磷酸三乙酯)、亚磷酸酯类 (亚磷酸二乙酯)、磷杂菲类 [9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 及其衍生物] 以及聚磷腈类 (苯氧基磷腈) 等^[26-27]。相比添加型无机磷系阻燃剂粉末, 添加型有机磷系阻燃剂为有机液体, 其与聚氨酯基体的相容性得到了提高。于泽等^[28]采用甲基磷酸二甲酯 (DMMP) 阻燃聚氨酯泡沫材料 (PUF) 时, 在炭层表面形成了磷酸液膜, 残炭呈现连续、光滑形貌 (图 7a、b), 这加强了炭层的凝聚相阻隔能力, 降低了聚合物降解速率, 泡沫 HRR、THR 及 TSP 分别降至 166.8 kW/m^2 、 12.1 MJ/m^2 和 $3.4 \text{ m}^2/\text{m}^2$, LOI 提高至 27.3%。王楠等^[29]则以二苯氧基磷酰氯及木质素为原料合成了含磷木质素阻燃剂 (Lig-P), Lig-P 呈现出良好的热稳定性和成炭能力, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时残炭量由 Lig 的 2% 增至 Lig-P 时的 35%。本课题组^[30]进一步以 Lig-P 复配 EG 作阻燃剂, 并采用乙醇/水无卤发泡的方法制备了 RPUF, 体系中磷酸液膜黏结了蠕虫状膨胀石墨炭层及聚氨酯降解后的残渣炭层, 提高了炭层的热稳定性, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的残炭量由纯 RPUF 的 19.3% 提高至添加 Lig-P 后的 27.4%。

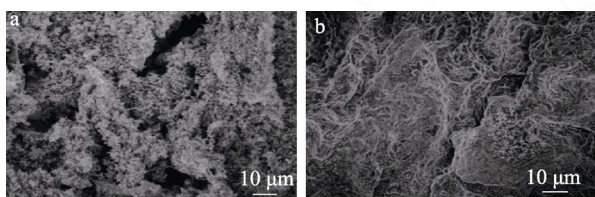


图 7 PUF (a) 及 DMMP/PUF (b) 残炭的 SEM 图^[28]
Fig. 7 SEM images of carbon residue from PUF (a) and DMMP/PUF (b)^[28]

1.2.3 添加型有机硅系及其协同阻燃剂

添加型有机硅系阻燃剂主要以聚硅氧烷 (硅油、硅树脂、硅橡胶)、聚倍半硅氧烷为主。近年来, 改善分子结构, 提高阻燃性能成为添加型有机硅系阻燃剂的研究热点。相比于添加型无机硅系阻燃剂, 添加型有机硅系阻燃剂在基体未燃烧时, 其乙烯基可促使阻燃剂迁移到材料表面, 形成表面为有机硅阻燃剂富集层的高分子梯度液膜材料, 聚合物开始燃烧时, 可以发挥凝聚相阻隔阻燃作用, 阻止材料进一步降解。当其自身达到降解温度, 降解为 Si—C 及 Si—O 结构后, 阻燃机理与添加型无机硅系阻燃剂相同。陈一民等^[31]使用阻燃性能更佳的有机硅表面活性剂 L-61005 替换 L-5511。表面富集的有机硅高分子梯度液膜材料及降解后的 Si—C、Si—O 无机炭层抑制传热传质, 替换后的泡沫 LOI 提高至 27.6%, 烟密度降低了 3.72%。刘娟等^[32]采用二(1-硫代-1-磷杂-2,6,7-三氧杂双环[2,2,2]辛烷-4-亚甲基)二甲基硅烷与磷酸三乙酯阻燃 RPUF, 研究发现, $n(\text{P}) : n(\text{Si}) = 3.6 : 1$ 为硅磷协效的最佳比, 泡沫热稳定性明显提高, 残炭量提高至 44.2%。泡沫力学性能得到了改善, 冲击强度、压缩强度分别提高至 0.152 kJ/m^2 、 0.2 MPa 。YANG 等^[33]制备了以硅酸四乙酯 (TEOS) 为壳、APP 为核的微胶囊 (SiAPP), 其制备过程示意图及其 SEM 图如图 8a 所示, SiAPP 改善了 APP 耐水性较差的问题。添加 RPUF 质量 30% 的 SiAPP 的硬质聚氨酯泡沫 (RPUF/SiAPP30) 在水中浸泡 15 d 后, 垂直燃烧测试仍能达到 V-1 级。RPUF/SiAPP30 呈现更加连续、光滑的残炭形貌 (图 8b、c), RPUF/SiAPP30 比 RPUF 呈现更高的热阻 (图 8d、e)。

与添加型无机阻燃剂相比, 添加型有机阻燃剂作为有机物在与基体相容性问题上具有天然的优势, 这有利于赋予材料更高的阻燃性。与此同时, 化学性质的差异自然为其带来了毒性及生产成本更高的劣势, 并且液态类添加型有机阻燃剂存在易挥发泄漏的问题。因此, 从设计、生产源头上降低添加型有机阻燃剂成本及毒性, 提高其在基体中的稳定性应为添加型有机阻燃剂研究领域的重要方向之一。针对于液态添加型有机阻燃剂易挥发泄漏的问题, 对其进行改性, 将其以化学键的形式结合到 PU 大分子链中, 既改善了其易挥发泄漏的问题, 又进一步提高了其在基体中的分散性及阻燃效率, 已逐渐发展成为添加型有机阻燃剂重要发展趋势之一。与此同时, 与添加型无机、有机阻燃剂复配 (包括膨胀型阻燃剂的制备) 的协同阻燃改性, 可提高其阻燃聚氨酯泡沫的综合性能, 也同样是未来添加阻燃领域研究的重要课题。

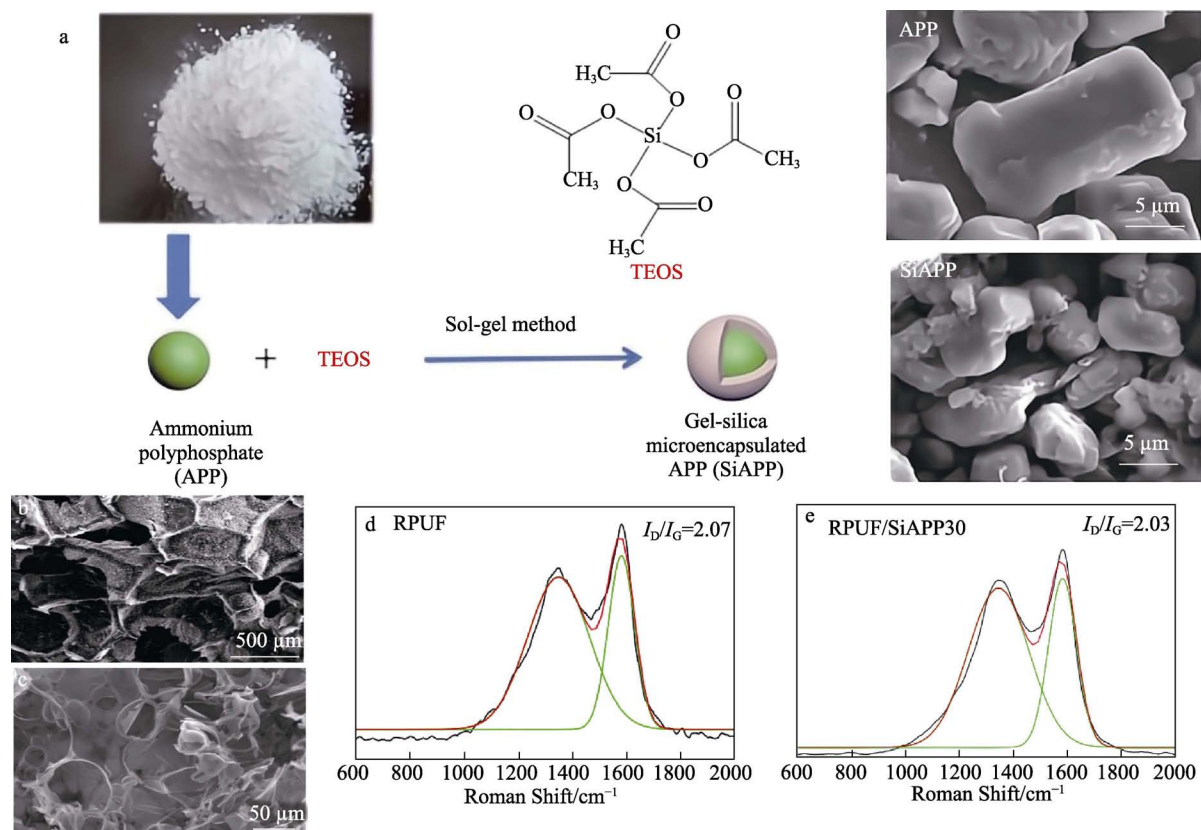


图 8 SiAPP 的制备过程示意图及其 SEM 图 (a)、RPUF (b) 及 RPUF/SiAPP30 (c) 残炭的 SEM 图、RPUF (d) 及 RPUF/SiAPP30 (e) 残炭的拉曼光谱^[33]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation and SEM images of SiAPP (a), SEM images of carbon residue of RPUF (b) and RPUF/SiAPP30 (c), Raman spectra of carbon residue of RPUF (d) and RPUF/SiAPP30 (e)^[33]

1.3 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂顾名思义是一种聚合物燃烧时,能在其表面形成膨胀型充气炭层的功能性阻燃剂,相比传统炭层具有更强的阻隔作用,具有低毒、抑烟、防熔滴及阻燃效率高等优点,是阻燃领域的新型无卤环保型阻燃剂。膨胀型阻燃剂目前主要可分为可膨胀石墨及氮、磷膨胀型阻燃剂两种。

1.3.1 可膨胀石墨

可膨胀石墨是天然鳞片石墨经化学或物理方法将硫酸等插层剂插入到石墨层间形成的一种特殊层间化合物。可膨胀石墨阻燃机理为:在 200~280 °C 时^[34-35],层间点阵中的硫酸会和石墨层间的碳原子发生氧化还原反应,产生大量 SO₂、CO₂、H₂O 等气体及热量^[36]。

由此产生的力大于石墨层间的范德华力,石墨会沿 C—C 轴方向膨胀数百倍^[37],膨胀体积在 230~400 mL/g,形成“蠕虫状”膨胀炭层。膨胀炭层可阻止可燃气体进入气相,阻止高聚物与氧气接触,同时具有阻隔热量、抑烟及防熔滴的作用,有效抑制聚氨酯材料的燃烧。膨胀炭层的阻燃效果受炭层的刚性和厚度影响,刚性越强、炭层越厚阻燃效果

越好^[38]。可膨胀石墨蠕虫状炭层存在的问题即为炭层不牢固、可靠性较差,其极易遭到破坏。因此,目前针对 EG 的研究,多为对其进行复配或改性改良。张慧萌等^[39]以泡沫质量 10% 的 APP 与质量 30% 的 EG 阻燃改性 RPUF (APP/EG/RPUF),APP 生成的“球状”炭层将 EG 生成的“蠕虫状”炭层固定在材料表面(图 9a~d),改善了 EG 蠕虫状炭层易被气体吹动的缺陷,泡沫 LOI 提高至 35.5%,高温热稳定性增强,烟密度降低 20%。

WANG 等^[40]采用起始降解温度比 EG 高 100 °C 的氢氧化镁纳米片 (MH),通过异质凝聚法包覆 EG 制备了新型阻燃粒子 (EG@MH),如图 10a 所示。燃烧时,EG@MH 壳层比 EG 壳层保存更加完整,膨胀体积从纯 EG 的 338 mL/g 提高至 456 mL/g,更好地发挥了凝聚相阻燃作用,EG@MH 阻燃泡沫 (PU-EG@MH) 的高温热稳定性、HRR 比 EG+MH 共混阻燃泡沫 (PU-EG+MH) 及 RPUF 均有明显改善(图 10b、c),LOI 提高至 32.6%。

1.3.2 氮、磷膨胀型阻燃剂

氮、磷膨胀型阻燃剂是指氮系阻燃剂与磷系阻燃剂的复配协同阻燃或直接为氮-磷系阻燃剂,其阻

燃时比普通炭层能够在聚合物表面形成热稳定性及阻隔性更强的膨胀型充气炭层, 更好地阻止氧气、热量及可燃气体的扩散传播, 已发展成为聚氨酯无卤阻燃的一个重要研究方向。同时, 氮系、磷系阻燃剂复配阻燃也能够改善添加型有机氮系阻燃剂单独使用时阻燃效果欠佳的问题, 而氮-磷系阻燃剂的化学结合在添加有机磷系阻燃剂上引入了氨基等强极性基团, 增强了与基体的界面作用, 一定程度上也改善了添加型有机磷系阻燃剂的易泄漏、挥发的问题。

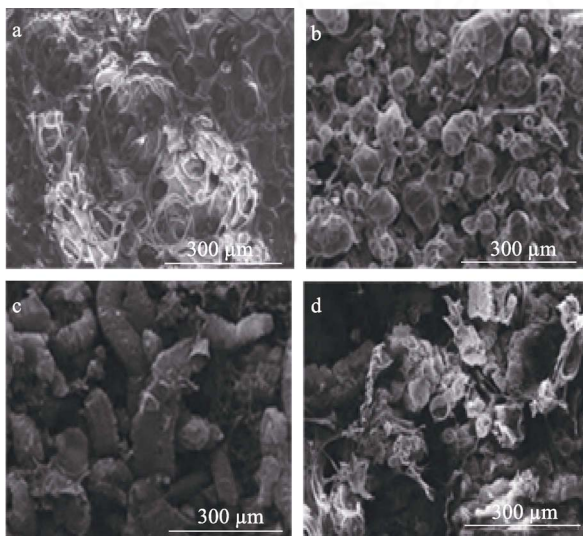


图 9 RPUF (a)、APP 阻燃 RPUF (b)、EG 阻燃 RPUF (c)、APP/EG/RPUF (d) 炭层的 SEM 图^[39]

Fig. 9 SEM images of carbon layers of RPUF (a), APP flame retardant RPUF (b), EG flame retardant RPUF (c), and APP/EG/RPUF (d)^[39]

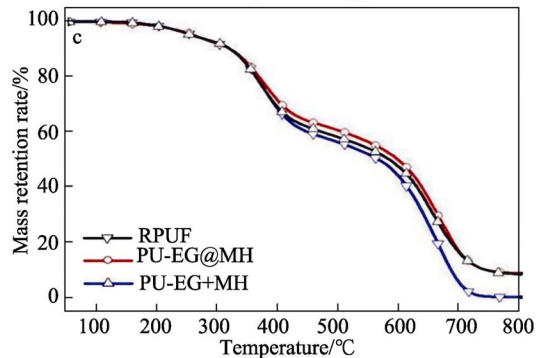
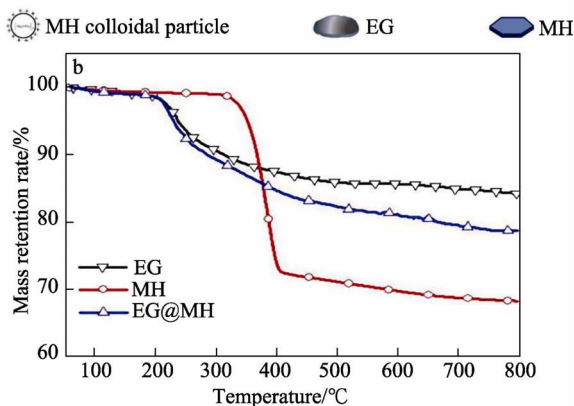
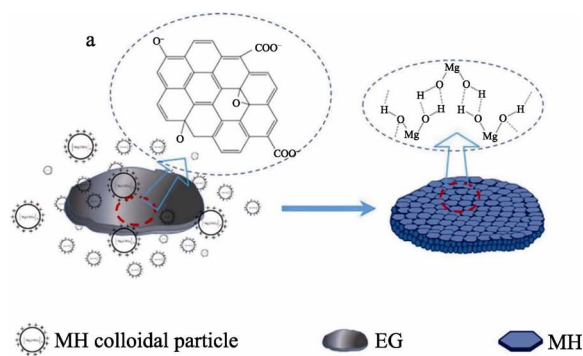


图 10 MH 封装 EG 的示意图 (a); EG、MH、EG@MH 的 TG 曲线 (b); RPUF、PU-EG@MH、PU-EG+MH 的 TG 曲线 (c)^[40]

Fig. 10 Schematic diagram of EG encapsulated by MH (a); TG curves of EG, MH and EG@MH (b)^[40]; TG curves of RPUF, PU-EG@MH, PU-EG+MH (c)^[40]

膨胀型炭层的形成过程主要是在聚合物燃烧时, 酸源先行受热分解形成强酸, 进而催化碳源脱水成炭, 同时, 气源也受热分解产生不燃性气体, 填充刚刚形成的熔融炭层, 使其膨胀, 随之固化, 最后则在聚合物表面形成了致密的膨胀型炭层^[41]。由此可知, 氮、磷膨胀型阻燃剂是由酸源(脱水剂)、气源(发泡剂)及碳源(成炭剂)组成。目前, 膨胀型阻燃剂常用酸源主要是以磷系为主的有机酸或无机酸化合物, 主要代表为磷酸、磷酸盐、磷酸铵盐、磷酸酯、红磷、次磷酸铝、硫酸、硼酸等。气源则主要是有机含氮化合物, 代表物主要为三聚氰胺及其衍生物、双氰胺及其衍生物、尿素等。氮-磷系阻燃剂则是一种同时含有氮、磷双阻燃元素的阻燃剂, 包括添加型无机氮-磷系阻燃剂〔 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、聚磷酸铵、磷腈等〕和添加型有机氮-磷系阻燃剂(三聚氰胺磷酸盐等), 其具有氮系、磷系阻燃剂的双重特征, 能够同时发挥酸源催化成炭与气源产气的双重作用。碳源则为含碳量较高的多羟基化合物或碳水化合物, 常用碳源主要有多元醇、季戊四醇、淀粉等, 因聚氨酯本身就含有可作为成炭剂多元醇, 因此在聚氨酯用无卤阻燃剂中, 仅含有酸源及气源的氮系、磷系阻燃剂复配组合或氮-磷系阻燃剂即可形成膨胀型阻燃剂的整体。近年来, 氮、磷即气源与酸源的配比逐渐成为氮、磷膨胀型阻燃剂研究的重点, 其关系到生成炭层与气体的速率, 合理的氮、磷配比将有利于最终形成致密且膨胀适度的隔热绝氧炭层。姜浩浩等^[42]利用 APP 阻燃 RPUF 制备了复合材料 (APP/RPUF)。与纯 RPUF 相比, APP/RPUF 燃烧后形成了膨胀型炭层 (图 11a、b), 使其更好地抑制了烟气、氧气及热量等的扩散, 泡沫最大烟密度由改性前的 67.42%降

至 45.36%，LOI 提高到 25.5%，第二阶段最大热失重温度由 545 °C 降至 537 °C。DING 等^[43]研究发现，添加纯聚氨酯密封胶（PUS）质量 5% 的 APP 与质量 1% 的 AHP 制备了聚氨酯密封胶（5：1PUS），产气与成炭速率最为协同，形成的膨胀炭层更为致密、连续、裂缝更少且面积更大，残炭基照片如图 12a~c 所示，SEM 图如图 12d~f 所示。5：1PUS 的 LOI 最高达到 35.1%，与纯 PUS 相比，PHRR 从 904 kW/m² 降至 160 kW/m²，THR 从 460 MJ/m² 降至 143 MJ/m²。

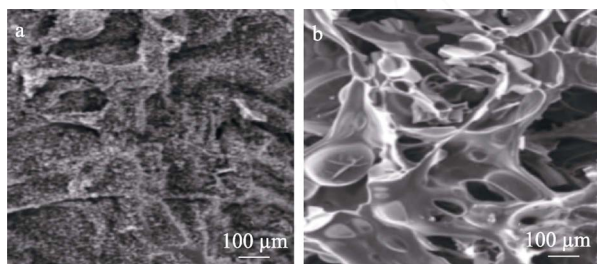


图 11 RPUF (a) 及 APP/RPUF (b) 炭层的 SEM 图^[42]
Fig. 11 SEM images of carbon layers of RPUF (a) and APP/RPUF (b)^[42]

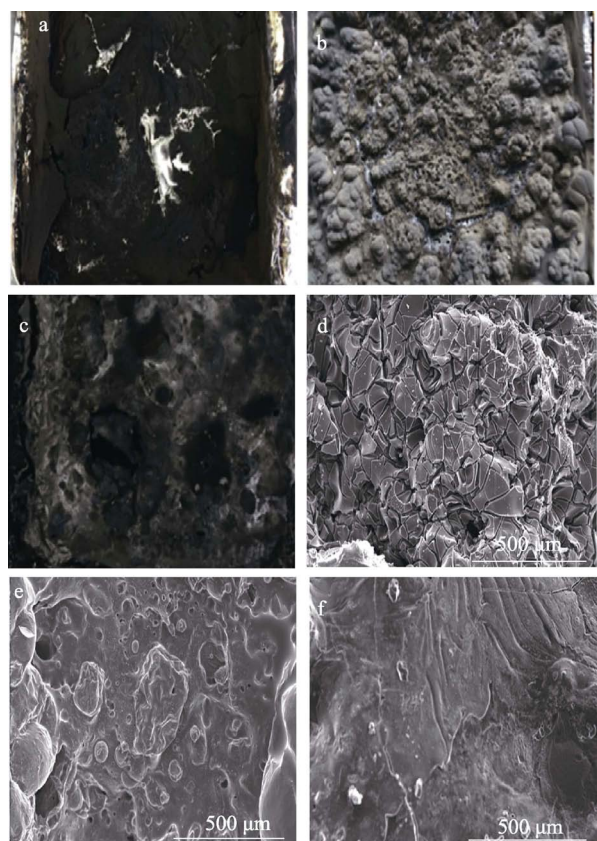


图 12 纯 PUS (a)、7：1PUS (b)、5：1PUS (c) 的残炭照片；纯 PUS (d)、7：1PUS (e)、5：1PUS (f) 残炭 SEM 图^[43]

Fig. 12 Photographs of carbon residue of PUS (a), 7：1PUS (b) and 5：1PUS (c); SEM images of carbon residue of PUS (d), 7：1PUS (e) and 5：1PUS (f)^[43]

添加型膨胀阻燃剂作为阻燃领域新兴无卤阻燃剂，具有低毒、高效、抑烟及防熔滴的优势，是一类环保的阻燃剂，已成为阻燃领域的研究热点之一。其中，可膨胀石墨类膨胀型阻燃剂膨胀蠕虫状炭层存在松散、可靠性较差的缺陷，因此，对 EG 的复配或改性以提高其炭层的可靠性也成为可膨胀石墨类膨胀型阻燃剂未来的研究趋势。氮、磷膨胀型阻燃剂的问题是配比难协调、阻燃剂整体添加量较大及与基体相容性差。调节配比、提高产气与成炭的协同性以提高炭层的膨胀性及强度，实现更高的阻燃效率仍是氮、磷膨胀型阻燃剂的重要研究方向。近年来，反应型氮、磷系阻燃剂的制备逐渐成为氮、磷膨胀型阻燃剂新的研究热点，该类阻燃剂具有反应型阻燃剂的特征，可参与到聚氨酯泡沫反应中，改善了阻燃剂与基体相容性及分散性，同时提高了阻燃效率，是未来氮、磷膨胀型阻燃剂新兴的重要研究方向。

2 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂是指含有磷、氮、硅等阻燃元素或阻燃基团并带有活性官能团的有机化合物，活性官能团与 PU 发生化学反应，以化学键的形式引入到 PU 大分子链中。反应型阻燃剂按反应引入结构单元的不同可分为软段阻燃改性和硬段阻燃改性。软段阻燃改性是先通过活性官能团将反应型阻燃剂与多元醇或异氰酸酯反应，生成带有阻燃元素或基团的多元醇或异氰酸酯，再发泡制备阻燃聚氨酯泡沫。硬段阻燃改性是反应型阻燃剂参与聚氨酯发泡，直接与 PU 发生化学反应，将阻燃元素或基团引入到 PU 分子链上或生成键能更高的共价键，提高 PU 的阻燃性能。

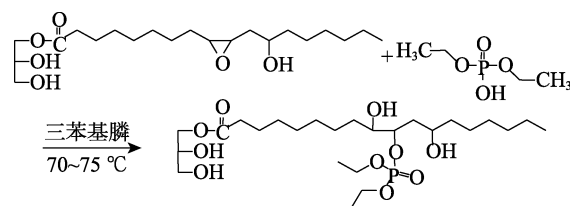
2.1 反应型氮系阻燃剂

反应型氮系阻燃剂主要以三聚氰胺基阻燃聚醚多元醇为代表。李玉松等^[44]以三乙醇胺和蔗糖为三聚氰胺-甲醛树脂复配起始剂，在 80 °C 下加入部分环氧丙烷进行预反应，合成了羟值为 787 mg KOH/g 的阻燃三聚氰胺基聚醚多元醇，其可完全替代聚醚 4110，制备的纯聚氨酯硬泡 LOI 最高达 22.2%，相比 4110 硬泡同比增加 2.8%~4.1%。LI 等^[45]采用改进的环保型三聚氰胺双醛树脂与环氧丙烷开环聚合，降低了甲醛释放量，减少了对人体的危害，最终合成的阻燃多元醇（GPP）虽然羟值有轻微下降，仅为 390~420 mg KOH/g，但 RPUF 可完全由 GPP 制备，且制备的泡沫（GPP/RPUF）具有优异的阻燃效果，LOI 最高可达 30.4%，同时具有良好的高温热稳定性。

2.2 反应型磷系阻燃剂

反应型磷系阻燃剂通常通过羟基化改性或直接制备磷系阻燃多元醇而得, 这改善了磷系阻燃剂易渗漏挥发的问题, 将阻燃剂以化学键形式引入到聚氨酯分子中, 提高了其在基体中的稳定性, 从而进一步提高其阻燃效率。伍毓强^[46]将磷杂菲阻燃剂 DOPO、顺丁烯二酸 (MA)、乙二醇 (EG') 及丙三醇 (VG) 通过亲核加成与酯化缩聚反应, 制备出具有良好热稳定性和成炭性的阻燃多元醇 (DOPO-MA-EG'+VG), 其呈现较低的热释放速率, 垂直燃烧等级达到 V-0 级, LOI 达到 26% 以上。DOPO-MA-EG'+VG 还具有稳泡效果, 随着其添加量的增加, 泡沫孔径逐渐变小。张立强^[47]以磷酸二乙酯及环氧甘油醇解蓖麻油为原料、三苯基磷为催化剂, 合成了一种产率为 92.54% 蓖麻油基磷酸酯阻燃多元醇, 其合成路线如下所示。蓖麻油基磷酸酯阻燃多元醇分子上的磷酸二乙酯基团催化聚氨酯成炭, 并生成

大量磷酸黏结炭层, 与 EG 复配泡沫的 LOI 提高至 29.7%。



XU 等^[48]则采用反应型 DOPO 基多元醇与 EG 阻燃 RPUF。DOPO 基多元醇的高基体相容性、高分散性及其催化多元醇成炭一体化使 EG 表面附着了更多的烟雾碎片, 从而更好地强化了炭层, 增强了对残炭的阻隔和保护作用, 炭层隔热、绝氧凝聚相阻燃作用得到加强。DOPO 基含磷多元醇同时发挥气相阻燃作用, 受热分解产物捕捉 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}\cdot$, 燃烧过程产生的 CO_2 等难燃气体稀释可燃气体, 如图 13 所示, 泡沫 LOI 提高至 30% 以上。

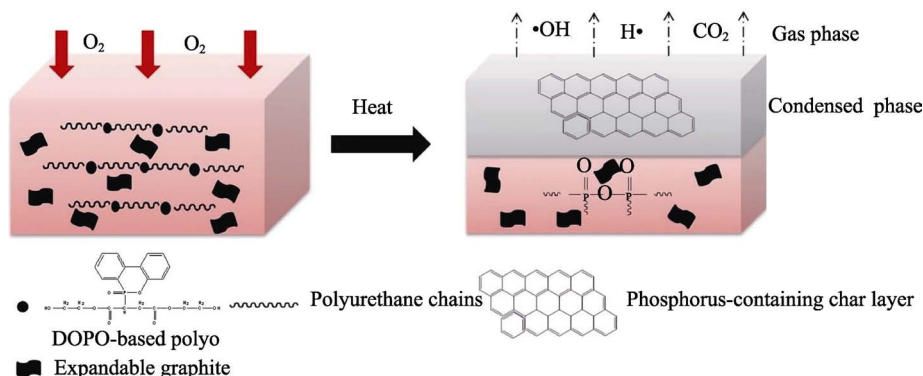


图 13 反应型 DOPO 基多元醇和 EG 对硬质聚氨酯泡沫的阻燃机理图^[48]

Fig. 13 Flame retardant mechanism of reactive DOPO-based polyol and EG on rigid polyurethane foam^[48]

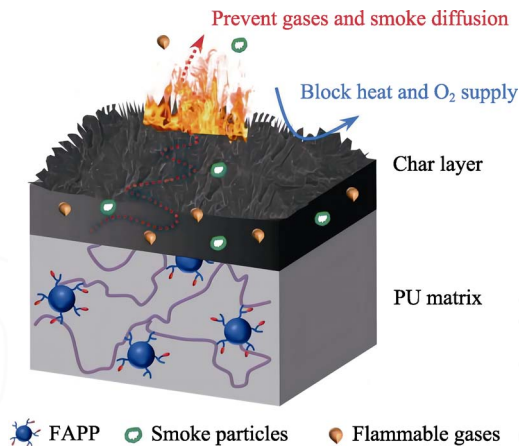
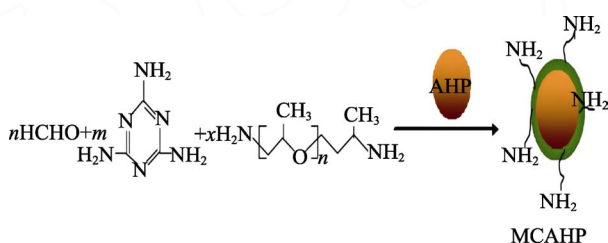
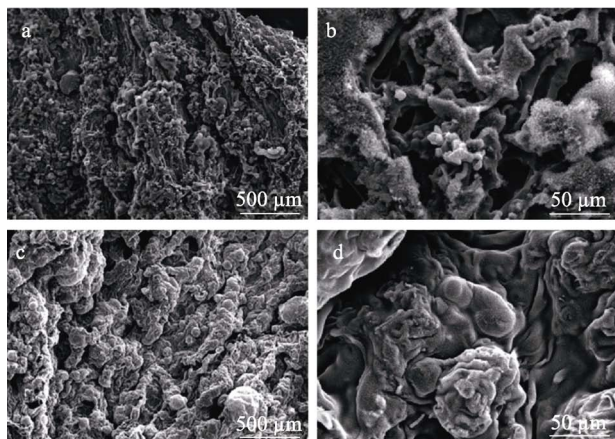
2.3 反应型氮-磷系 (膨胀型) 阻燃剂

反应型氮-磷系阻燃剂具有反应型阻燃剂的特征, 可参与到聚氨酯泡沫反应中, 改善了与基体相容性及分散性, 有利于形成更连续、致密的膨胀炭层, 提高阻燃效率。YAN 等^[49]采用 3-氨基-1,2-丙二醇对 APP 在水中表面改性, 构建了一种多羟基功能化 APP (FAPP)。然后, 通过热固化过程将 FAPP 作为交联剂引入到 PU 大分子链中, 从而改善了 FAPP 的分散性。制得的 FAPP/PU 凝聚相形成了致密、膨胀的炭层, 有效阻隔了热量、氧气向聚合物内部传递, 同时防止氧气、烟雾向外部扩散, 下面的 PU 得到了更好的防护, 避免了进一步的燃烧, 如图 14 所示。FAPP/PU 的 PHRR 及 THR 比 PU 分别降低 64.5%、37.8%, LOI 提高至 27.2%, 垂直燃烧等级达到 V-0 级。LUO 等^[50]采用三聚氰胺衍生物表面改性 AHP, 制备了用于聚氨酯泡沫的反应型固

体阻燃剂 (MCAHP), 合成路线示意图如图 15 所示。MCAHP 表面改性后同样与 PU 基体发生了交联反应, 在基体中的相容性及分散性得到改善, 制备的泡沫玻璃化转变温度比 AHP 阻燃泡沫提高了 4 °C。张冰等^[51]以生物质植酸与三聚氰胺为原料制备了三聚氰胺植酸 (MPA), 制备的泡沫 (RPUF/MPA) 自身具有酸源、炭源及气源, 三者协同更高效, 形成了更致密厚实的膨胀炭层 (图 16a~d), 抑制热量、可燃及有毒气体等扩散, 泡沫高温热稳定性得到提高, 烟密度等级由 40.06 降低至 19.02。

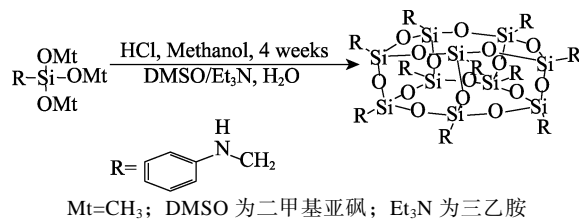
2.4 反应型硅系及其协同阻燃剂

反应型硅系阻燃剂主要是羟基硅油、新型聚倍半硅氧烷、活化改性后的硅羟基二氧化硅以及偏硅酸制备的聚醚等, 引入到聚氨酯大分子链中的硅系阻燃剂进一步提高了 PU 的高温热稳定性及力学性能。

图 14 FAPP/PU 的阻燃机理^[49]Fig. 14 Flame retardant mechanism of FAPP/PU^[49]图 15 MCAHP 合成路线示意图^[50]Fig. 15 Schematic diagram of synthesis route of MCAHP^[50]图 16 RPUF (a, b) 和 RPUF/MPA (c, d) 在不同放大倍数下的 SEM 图^[51]Fig. 16 SEM images of RPUF (a, b) and RPUF/MPA (c, d) at different magnification times^[51]

刘昊耕等^[52]采用羟基硅油 (PDMS) 与 RPUF 反应合成了复合材料 (PDMS/RPUF), 包含 Si—O 键的 PDMS 引入到 PU 大分子链中, 使 RPUF 高温热稳定性及力学性能获得了提升, PDMS/RPUF 失重 50% 时的分解温度比纯 RPUF 提高了 10.7%, 且最高分解速率降低了 27.3%, 压缩强度由 0.36 MPa 提高至 0.42 MPa。张秋红^[53]以苯胺甲基三乙氧基硅烷为原料, 通过单体的水解缩合制备了苯胺甲基笼型聚倍半硅氧烷 (POSS)。以 POSS 为纳米交联剂,

与聚氨酯预聚物进行反应, 制备了一系列具有不同 POSS 含量的复合物 (POSS/PU)。POSS 内部苯环结构及 Si—O—Si 笼状骨架结构具有较好的高温热稳定性及力学性能, 外层有机官能团提供了良好的聚合物相容性, 使其通过—NH₂ 以化学键的形式引入到 PU 中, 提高了 POSS/PU 相关性能, 复合物的玻璃化转变温度、储能模量及拉伸性能随着 POSS 含量的增加而增加, POSS 降解后形成的氧化硅膜层也同样发挥了凝聚相阻燃作用, POSS/PU 阻燃性能获得提升。高霞^[54]采用溶胶-凝胶法合成了纳米 SiO₂, 并在其表面通过阴离子开环聚合法制备了表面接枝一定量聚环氧丙醇的反应型纳米 SiO₂, 合成路线如下所示。与接枝前相比, 接枝后制备的聚氨酯泡沫孔径相对减小, 泡孔结构得到优化, 泡沫力学、导热及热稳定性等相关性能得到增强。泡沫玻璃化转变温度相比接枝前提高了约 10 °C, 储能模量提高了约 12 MPa, 损耗模量提高约 2 MPa。



Mt=CH₃; DMSO 为二甲亚砜; Et₃N 为三乙胺

反应型阻燃剂以化学键的形式引入到 PU 大分子链中, 改善了添加型阻燃剂与基体相容性欠佳及分散性较差的缺陷, 提高了阻燃效率, 降低对材料性能的影响, 是未来阻燃领域开展研究的重要方向之一。然而, 反应型阻燃剂通常是存在制备工艺复杂, 普遍存在生产成本高的问题, 这限制了其应用推广。因此, 开发制备工艺更简便, 生产成本更低廉的反应型阻燃剂成为今后的发展趋势。

3 聚氨酯泡沫用无卤阻燃剂阻燃机理

RPUF 用无卤阻燃剂的阻燃机理大致可分为气相、凝聚相及中断热交换阻燃机理。

3.1 气相阻燃机理

(1) 自由基捕获: 如图 17a 所示, 阻燃剂受热分解产生自由基捕捉聚合物燃烧产生的自由基 •HO、H•, 或阻燃剂受热分解产生的细小颗粒使自由基结合^[55], 降低燃烧反应时的自由基浓度, 中断自由基链式氧化连锁反应, 从而中断或延缓可燃气体在气相中的燃烧, 阻止聚合物继续分解, 其阻燃过程一般是由物理和化学作用共同实现的^[56]。(2) 稀释可燃气体、助燃气体: 阻燃剂受热分解生成不燃性气体, 如 CO₂、N₂、NH₃、H₂O 等, 降低氧

及可燃性气体浓度, 延缓抑制燃烧, 如图 17b 所示。

3.2 凝聚相阻燃机理

(1) 玻璃状液薄膜: 阻燃剂分解形成玻璃状液薄膜覆盖在材料表面, 可隔绝氧气、阻止热传递、隔绝同时降低可燃性气体释放量, 如图 17c 所示。

(2) 焦炭层: 阻燃剂在聚合物表面脱水炭化或催化聚合物提前脱水炭化形成炭含量更高的焦炭层, 覆盖在聚合物表面, 可更高效地隔绝氧气、热量向聚合物内部传递, 阻隔可燃性气体向外扩散, 延缓或阻止材料升温、分解^[57], 增加下层聚合物燃烧的难度, 如图 17d 所示。

3.3 中断热交换阻燃机理

(1) 吸热反应: 阻燃剂发生吸热脱水、相变等吸热反应, 降低燃烧区和聚合物表面的温度, 延缓

或阻止热分解, 实现阻燃, 如图 17e 所示 (2) 熔融滴落: 阻燃剂受热熔化滴落将大部分热量带走, 减少反馈至本体材料的热量, 延缓或终止燃烧^[58-59], 如图 17f 所示。

3.4 综合调控策略

(1) 协同阻燃: 无卤阻燃剂阻燃 RPUF 过程中, 可能不仅仅是单一阻燃机理发挥作用, 也可能是多种阻燃机理共同作用的协同阻燃。因此, 合理调控各类阻燃剂的配比以发挥多种阻燃机理的协同作用, 往往能实现更加优异的阻燃效果。(2) 相容性及分散性: 阻燃剂在基体中的相容性及分散性也是影响其阻燃效果的重要因素, 具有良好相容性及分散性的阻燃剂在聚合物中分散及分布更广更均匀, 在阻燃时往往能够更迅速高效。

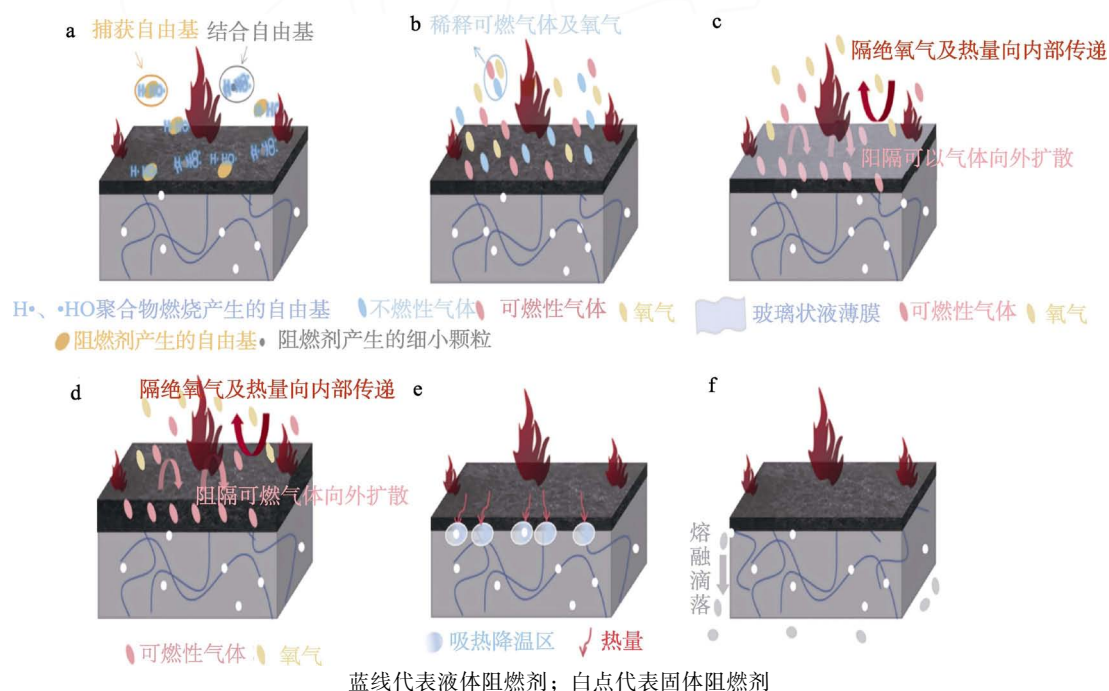


图 17 自由基捕获 (a)、稀释可燃性、助燃气体 (b)、玻璃状液薄膜 (c)、焦炭层 (d)、吸热反应 (e)、熔融滴落 (f) 阻燃机理示意图

Fig. 17 Flame retardant mechanism diagrams of free radical capture (a), combustion supporting gas (b), glassy liquid film (c), coke layer (d), endothermic reaction (e), molten dripping (f)

4 结束语与展望

随着中国生态优先、绿色发展方针政策的推行, 淘汰燃烧即会产生卤化氢腐蚀性气体及有毒有害物质的卤系阻燃剂的行动势在必行, 推动开发新型高效、环保、价廉的无卤阻燃剂将成为聚氨酯用无卤阻燃剂发展的重要方向。目前, 传统添加型阻燃剂已在中国实现大批量工业化生产, 但与国外相比, 中国生产的阻燃剂在添加型无机阻燃剂与基体相容性、添加型有机阻燃剂易挥发泄漏问题上仍存在较

大问题。细化甚至纳米化, 微胶囊或表面改性等表面处理技术势必成为未来无卤阻燃剂改善基体相容性, 提高稳定性的关键, 也将是未来无卤阻燃剂发展的热点及趋势。与此同时, 协同阻燃提高阻燃效率也会是阻燃领域的重要课题, 将会一直伴随无卤阻燃剂继续发展。

参考文献:

- [1] ZHANG X D, MACOSKO C W, DAVIS H T, *et al.* Role of silicone surfactant in flexible polyurethane foam[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 215(2): 270-279.

- [2] KRÄMER R H, ZAMMARANO M, LINTERIS G T, *et al.* Heat release and structural collapse of flexible polyurethane foam[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(6): 1115-1122.
- [3] ZENG L H (曾林辉), XIONG L M (熊联明), GUO L (郭亮). New research progress in modifications of the polyurethane rigid foams[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials (化学推进剂与高分子材料)*, 2008, 6(4): 6-10.
- [4] RAVEY M, PEARCE E M. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 63(1): 47-74.
- [5] AKINDOYO J O, BEG M D H, GHAZALI S, *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-A review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [6] ZHANG T (张通), BAI F D (白富栋), LI Z (李政), *et al.* Preparation of polyurethane rigid foams using fermentation residue of corn stalk[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(9): 1491-1495.
- [7] ZHANG X G (张晓光), WANG L P (王列平), NING B K (宁斌科), *et al.* Research progress of halogen-free fire-retardant polyurethane foams[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2012, 31(7): 1521-1527.
- [8] SUI Z H (隋智慧), SONG J (宋佳), PANG W W (庞薇薇), *et al.* Research progress of environmental friendly flame retardants for textiles[J]. *Textile Auxiliaries (印染助剂)*, 2014, 31(4): 4-9.
- [9] YIDIZ B, SEYDIBEYOĞLU M Ö, GÜNER F S. Polyurethane-zinc borate composites with high oxidative stability and flame retardancy [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(7): 1072-1075.
- [10] LIU Y L, HE J Y, YANG R J. The effects of aluminum hydroxide and ammonium polyphosphate on the flame retardancy and mechanical property of polyisocyanurate-polyurethane foams[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2015, 33(6): 459-472.
- [11] GAO S S (高山嵩). Preparation and properties of flexible polyurethane foam with synergistic flame retarded by MoO₃ and APP[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China (中国民用航空飞行学院), 2022.
- [12] MA R Y (马蕊英), ZHAO L (赵亮), WANG H Y (王海洋), *et al.* Preparation of microencapsulated red phosphorus and its flame-retardance for polyurethane rigid foam[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2013, 42(9): 1014-1018.
- [13] CAO Z J, DONG X, FU T, *et al.* Coated vs. naked red phosphorus: A comparative study on their fire retardancy and smoke suppression for rigid polyurethane foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 136: 103-111.
- [14] WU S H, DENG D, ZHOU L, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of rigid polyurethane foams composites based on aluminum hypophosphite[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(10): 105365-105382.
- [15] ZHANG Z, DONG C H, LIU J, *et al.* Preparation of a synergistic reactive flame retardant based on silicon, phosphorus and nitrogen and its application to cotton fabrics[J]. *Cellulose*, 2020, 27(3): 1799-1815.
- [16] LIU J, DONG C H, ZHANG Z, *et al.* Durable flame retardant cotton fabrics modified with a novel silicon-phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant[J]. *Cellulose*, 2020, 27(15): 9027-9043.
- [17] FAN S, YUAN R C, WU D Q, *et al.* Silicon/nitrogen synergistically reinforced flame-retardant PA6 nanocomposites with simultaneously improved anti-dripping and mechanical properties[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(14): 7620-7628.
- [18] CHENG S J, PANG X F, PANG J Y, *et al.* Studies of polyurethane foams prepared with hybrid silicon and hydroxymethylated lignin[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2023, 18(1): e2850-e2864.
- [19] JIANG G Q (姜贵全), PANG X F (庞绪富), CHENG S J (程士金), *et al.* Study on preparation of flame-retarding rigid polyurethane foam by hybrid silicon/expandable graphite[J]. *China Forest Products Industry (林产工业)*, 2022, 59(3): 25-29, 35.
- [20] LEI H M (雷慧敏). Preparation and properties of flame retardant polyacrylate/ α -zirconium phosphate nanocomposite emulsion with nitrogen-containing phenolic resin[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2016.
- [21] DING Y (丁勇). Study on the flame retardant effects of ammonium polyphosphate and its compounds with inorganic particles on silicone rubber[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2017.
- [22] SUN Y (孙艺), JIANG R T (姜润韬), JIN J (金晶), *et al.* Separation design strategy for flame retardancy and smoke suppression of polymer materials[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(1): 18-31.
- [23] HU J (胡静), LI X J (李兴建), ZHANG F (张峰), *et al.* Fabrication and flame retardant properties of graphite oxide/waterborne polyurethane nanocomposites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2015, 31(3): 163-168.
- [24] GAO M (高铭). Study on improvement of flame retardant properties of polyurethane foam by carbon nanotubes[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University (沈阳航空航天大学), 2019.
- [25] JIANG H H (姜浩浩), WANG L (王丽), LIU X L (刘新亮), *et al.* Melamine cyanurate flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *Plastics (塑料)*, 2020, 49(2): 18-22.
- [26] AO X, DU Y, YU D, *et al.* Synthesis, characterization of a DOPO-based polymeric flame retardant and its application in polyethylene terephthalate[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020, 30(2): 66-73.
- [27] JIN S L, QIAN L J, QIU Y, *et al.* High-efficiency flame retardant behavior of bi-DOPO compound with hydroxyl group on epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 166: 344-352.
- [28] YU Z (于泽), LI X (李旭), WANG J N (王佳楠), *et al.* Preparation and flame retardant properties of dimethyl methylphosphonate/sodium lignosulfonate polyurethane foam[J]. *Biomass Chemical Engineering (生物质化学工程)*, 2021, 55(2): 50-54.
- [29] WANG N (王楠), SONG Y (宋艳), LI J C (李锦春), *et al.* Synthesis of lignin-based charring agent containing phosphorus and its application in flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2018, 34(4): 7-13.
- [30] CHENG S J (程士金), JIANG G Q (姜贵全), PANG J Y (庞久寅), *et al.* Study on preparation and performance of ethanol/water halogen-free foaming and lignin phosphate flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2022, 50(11): 29-35.
- [31] CHEN Y M (陈一民), LI X Q (李心强), NI J (倪军). Influence of flame retardant silicon surfactants on polyurethane foam flame retardant performance[C]//Seminar on Efficient Advanced Mold Manufacturing Technology (高效先进模具制造技术研讨会), 2011: 221-225.
- [32] LIU J (刘娟), LI Q F (李青芳), HAN Y (韩悦), *et al.* Effect of the P/Si ratio on properties of rigid polyurethane foam[J]. *Plastics (塑料)*, 2017, 46(2): 54-57.
- [33] YANG Y D, CHEN W, LIU M R, *et al.* Flame retarded rigid polyurethane foam composites based on gel-silica microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(1): 212-223.
- [34] XU W, WANG G J, ZHENG X R. Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 111(1): 142-150.
- [35] CHANG C, LIU L W, LI P, *et al.* Preparation of flame retardant polyurethane foam from crude glycerol based liquefaction of wheat straw[J]. *Industrial Crops and Products*, 2020, 160(5): 113098-113108.
- [36] MAO X Q (毛晓琪). Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam plastics[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2014.
- [37] TANG S (汤朔), JIN Y J (靳玉娟), QIAN L J (钱立军). Research progress in intumescent flame retardant[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2012, 26(8): 1-8.

- [13] HUANG L J, HAN X X, CHEN H B, *et al.* Preparation and barrier performance of layer-modified soil-stripping/cassava starch composite films[J]. *Polymers*, 2020, 12(7): 1611.
- [14] QUIGLEY J P, BAIRD D G. Improved mechanical properties of organoclay/nylon 6 nanocomposites prepared *via* a supercritical carbon dioxide-aided, melt blending method[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(3): 527-537.
- [15] BAGHERZADEH M R, MAHDAVI F. Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 60(2): 117-120.
- [16] LIMA A C, JOU L M, BARCIA O E, *et al.* Montmorillonite as corrosion protective pigment[J]. *Corrosion Science*, 2018, 141: 182-194.
- [17] LIU C (刘畅), CHEN X (陈旭), YANG J (杨江). Corrosion inhibitors and its application in CO₂ corrosion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(11): 6305-6314.
- [18] SUN F (孙飞), FU X P (傅晓萍), LI B G (李本高). Review on the research and application of imidazoline corrosion inhibitor[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工)*, 2014, 45(6): 96-102.
- [19] XU C X (许长新), FANG J B (方建波), REN Q (任强). The influences of the structure of chain segments of emulsifier on the performance of waterborne epoxy resin[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2022, 52(4): 44-50, 58.
- [20] WANG P X, WU X L, XUE D H, *et al.* Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane-THF-water media[J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(7): 855.
- [21] OKAY O, DURMAZ S. Charge density dependence of elastic modulus of strong polyelectrolyte hydrogels[J]. *Polymer*, 2002, 43(4): 1215-1221.
- [22] XU W B, BAO S P, HE P S. Intercalation and exfoliation behavior of epoxy resin/curing agent/montmorillonite nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84(4): 842-849.
- [23] BAKSHI M I, AHMAD S. *In-situ* synthesis of synergistically active ceria doped polypyrrole oleo-polyesteramide hybrid nanocomposite coatings: Corrosion protection and flame retardancy behaviour[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 147: 105778.
- [24] KIM H, YARIN A L, LEE M W. Self-healing corrosion protection film for marine environment[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 182: 107598.

(上接第 942 页)

- [38] BIAN X C, TANG J H, LI Z M, *et al.* Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3347-3355.
- [39] ZHANG H M (张慧萌), ZHANG Q (张琪), SANG X M (桑晓明). Preparation and property of APP/EG compounding flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2016, 44(11): 103-104, 107.
- [40] WANG Y T, WANG F, DONG Q X, *et al.* Expandable graphite encapsulated by magnesium hydroxide nanosheets as an intumescent flame retardant for rigid polyurethane foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46749-46756.
- [41] FAN R L (范瑞兰), WANG L S (王利生), LI M Y (李弥异). Synthesis and applications of phosphorus-nitrogen containing flame retardant[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2008, 36(7): 9-12.
- [42] JIANG H H (姜浩浩), LIU X L (刘新亮), ZOU Y (邹勇), *et al.* Preparation and flame retardant properties of rigid polyurethane foam/ammonium polyphosphate composites[J]. *China Plastics Industry (塑料工业)*, 2019, 47(1): 89-93.
- [43] DING H Y, HUANG K, LI S H, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of halogen-free flame-retardant bio-based polyurethane composites based on ammonium polyphosphate and aluminium hypophosphite[J]. *Polymer Testing*, 2017, 62: 325-334.
- [44] LI Y S (李玉松), HAO J Y (郝敬颖), GUAN S Y (关淞云), *et al.* Synthesis of flame-retardant melamine-polyether polyol and its application in rigid PU foam[J]. *Polyurethane Industry (聚氨酯工业)*, 2018, 33(6): 28-30.
- [45] LI X, YU Z Q, ZHANG L. Synthesis of a green reactive flame-retardant polyether polyol and its application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(14): 50154-50164.
- [46] WU Y Q (伍毓强). Synthesis of reactive phosphorous flame retardant and its application in rigid polyurethane foam[D]. Fuzhou: Fujian Normal University (福建师范大学), 2016.
- [47] ZHANG L Q (张立强). The synthesis of castor oil phosphate-based flame retardant polyols and the preparation of rigid polyurethane foam[D]. Beijing: Chinese Academy of Forestry (中国林业科学研究院), 2014.
- [48] XU J S, WU Y Q, ZHANG B L, *et al.* Synthesis and synergistic flame-retardant effects of rigid polyurethane foams used reactive DOPO-based polyols combination with expandable graphite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(16): 50223-50232.
- [49] YAN J, XU P F, ZHANG P K, *et al.* Surface-modified ammonium polyphosphate for flame-retardant and reinforced polyurethane composites[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626(1): 127092-127102.
- [50] LUO F B, WU K, LU M G, *et al.* Surface modification of aluminum hypophosphite and its application for polyurethane foam composites [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 129(2): 1-9.
- [51] ZHANG B (张冰), YANG S J (杨素洁), HAN X X (韩祥祥), *et al.* Preparation and properties of melamine phytic acid modified rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Nanjing Tech University (Natural Science Edition) (南京工业大学学报: 自然科学版)*, 2021, 43(2): 197-203, 218.
- [52] LIU H G (刘昊耕), HE D P (贺栋培), SHI M X (石敏先), *et al.* Study on preparation and flameretardancy of silicone modified polyurethane foam[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (武汉理工大学学报)*, 2018, 40(7): 5-9.
- [53] ZHANG Q H (张秋红). Synthesis of novel *N*-phenylaminomethyl silsesquioxanes and their cooperation with PU[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2012.
- [54] GAO X (高霞). Nano SiO₂ grafted with polyether and its application in polyurethane foam (PUF)[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology (西南科技大学), 2015.
- [55] LIN S L (林绍铃), LUO Z H (罗祖获), CHEN D Q (陈丹青), *et al.* Research progress on halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(1): 1196-1202.
- [56] MA S C (马世聪). Synthesis of DOPO derivatives and study on properties of flame retardant flexible polyurethane foam[D]. Hefei: University of Science and Technology of China (中国科学技术大学), 2020.
- [57] HUANG H L (黄泓磷), HE J X (何瑾馨). Preparation and flame retardancy of P-Si modified graphene/waterborne polyurethane composites[J]. *China Dyeing & Finishing (印染)*, 2021, 47(5): 35-39.
- [58] ZHANG C (张聪), SHANG X L (尚小磊), LUO X L (骆晓蕾), *et al.* Preparation of phenylferric phosphate and its flame retardation for TPU[J]. *Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences) (浙江理工大学学报: 自然科学版)*, 2022, 47(5): 671-677.
- [59] ZHAO X L (赵小龙), ZHOU H T (周海涛), ZHOU S C (周斯琛), *et al.* Preparation and properties of intumescent flame retardant thermoplastic polyurethane composites[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology) (清华大学学报: 自然科学版)*, 2022, 62(6): 1074-1080.