DOI：10.19789/j.1004-9398.2022.02.014
文献引用：姜开森，林晓琪，陈维胜，等．聚氨酯泡沫用阻燃型多元醇的研究进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2022，43(2)：87-96.
JIANG K S，LIN X Q，CHEN W S，et al. Flame-retardant polyols for polyurethanes[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2022，43(2)：87-96.

聚氨酯泡沫用阻燃型多元醇的研究进展*

姜开森，林晓琪，陈维胜，张芹芹**

（青岛科技大学海洋科学与生物工程学院，山东 青岛　266042）

摘要：聚氨酯泡沫具有高强度、强吸震性和良好隔热保温效果等优点，但存在易燃的缺陷，可通过使用阻燃型多元醇增强其阻燃效果．本文概述了阻燃型聚氨酯泡沫的研究现状和阻燃机理，重点综述了卤系、磷系、氮系、磷-氮协同、硼系、生物质基及芳杂环阻燃型多元醇的最新研究进展，为今后进一步提升聚氨酯泡沫阻燃性能指明研究方向：继续加强含磷阻燃型多元醇的研究；深入探索磷-氮协同阻燃机理，开发新型阻燃体系；利用生物质及含磷、氮阻燃化合物合成生物质基阻燃型多元醇，提高聚氨酯泡沫阻燃性能的同时，增强其生物降解性能，促进聚氨酯工业的可持续发展．

关键词：聚氨酯泡沫；阻燃机理；阻燃型多元醇；磷-氮协同效应；生物质
中图分类号：TQ323.8

Flame-retardant polyols for polyurethanes*

JIANG Kaisen，LIN Xiaoqi，CHEN Weisheng，ZHANG Qinqin**

（College of Marine Science and Biological Engineering，Qingdao University of Science and Technology，Qingdao Shandong　266042）

Abstract：Polyurethane foams have the advantages of high strength，strong shock absorption and preferable heat insulation，but it has flammable defects，which can be avoided by using flame retardant polyols. In this paper，the research status and flame retardant mechanism of flame-retardant polyurethane foam are summarized. The latest research progress of flame-retardant polyols containing halogen，phosphorus，nitrogen，phosphorus-nitrogen synergistic，boron，aromatic heterocyclic and biomass used for polyurethane foams is reviewed. It points out the research direction for improving the flame retardant properties of polyurethane foams. The research on phosphorus flame-retardant polyols should be carried out continuously. The synergistic flame-retardant mechanism of phosphorus and nitrogen and the new flame-retardant system should be explored deeply. Biomass-based flame retardant polyols are synthesized from biomass and flame retardant compounds containing phosphorus and nitrogen，when improving the flame retardant property，and enhancing the biodegradation property to promote the sustainable development of polyurethane industry.

Keywords：polyurethane foam；flame-retardant mechanism；flame-retardant polyols；phosphorus-nitrogen synergistic effect；biomass
CLC：TQ323.8

收稿日期：2021-03-29
* 国家自然科学基金青年基金项目（51803107）
** 通信作者：qqzhang@qust. edu. cn

0 引 言

聚氨酯是一种有机高分子材料,是除聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯之外的"第五大塑料".聚氨酯材料有泡沫、弹性体、胶粘剂和涂料等类型,其中泡沫的使用量最大,2018年我国聚氨酯产量为1 306万t,聚氨酯泡沫就达到511万t.聚氨酯泡沫可分为硬泡和软泡2种类型,分别具有闭孔和开孔结构,因而具有高耐磨性、强吸震性、高强度、耐老化性、防水防潮性、隔热保温性和机械加工性等特点[1],被广泛应用于建筑、汽车和医疗等领域.然而聚氨酯泡沫分子中含可燃性的碳氢链段,极易燃烧,其极限氧指数(limiting oxygen index,LOI)值约为18.0%,且燃烧时会产生剧毒的HCN气体[2-3].随着建筑等领域对聚氨酯泡沫阻燃性能的要求越来越高,改善其阻燃性能是长期以来研究的热点.

本文在概述阻燃型聚氨酯泡沫研究现状及阻燃机理的基础上,重点综述聚氨酯泡沫用阻燃型多元醇的研究进展,特别是含磷(P)、氮(N)、P-N、硼(B)及生物质基阻燃型多元醇的研究现状,以飨读者.

1 阻燃型聚氨酯泡沫的发展概况

聚氨酯是由异氰酸酯(二元或多元)和至少含有2个活性H原子的羟基聚合物(多元醇)之间的缩聚反应制得的[4-5],多元醇和异氰酸酯的选择会影响聚氨酯泡沫的物理性能及阻燃性[6].目前异氰酸酯的改性比较复杂难以实现,所以大多数研究围绕多元醇的阻燃改性展开.多元醇可分为聚酯多元醇和聚醚多元醇2类,其中聚醚多元醇占80.0%~90.0%,多元醇的选择很大程度上决定了聚氨酯的最终性能[7].

聚氨酯泡沫阻燃性能的增强,主要依赖添加型和反应型2种阻燃剂[8].添加型是将阻燃剂以机械混合的方式,直接掺入到聚氨酯泡沫的原料中,以达到阻燃效果,由于存在增塑作用,会降低聚氨酯泡沫的力学性能,并且阻燃元素较易迁移脱除从而导致阻燃性能变差;反应型是通过多元醇链段和含P、卤素(X)等阻燃元素的化合物进行接枝改性反应,从而制得具备阻燃性能的聚氨酯泡沫,其可明显改善聚氨酯的物理机械性能,有效解决阻燃元素的迁移问题[9],阻燃性持久且与基体的相容性较好,不会融溶析出[10-12].

添加型阻燃剂制备方法简便、成本较低,是目前最常用的阻燃剂,其分为无机和有机2种类型,最常用的无机阻燃剂有$Al(OH)_3$、Sb_2O_3和硼酸盐等,目前其研究的重点在于微胶囊化、表面改性处理等[13],有机阻燃剂有以多溴二苯醚及多溴联苯类为代表的Br系阻燃剂,甲基膦酸二甲酯、三聚氰胺磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐以及二乙基次磷酸铝等为代表的环保型阻燃剂,其均是工艺成熟、应用广泛的阻燃剂.反应型阻燃剂存在开发难度大、改性工艺复杂和技术成本高等问题.因此,开发具有高效阻燃性、工艺简单且价格低廉的阻燃型多元醇是聚氨酯泡沫阻燃性能研究的主要方向.

2 阻燃机理

2.1 气相阻燃机理

气相阻燃过程中,会释放不燃性气体,降低可燃气体的浓度,捕捉燃烧链式反应中活性高的自由基,以及催化改变热分解形式达到阻燃的目的[14].气相阻燃包括2种方式:(1)含N化合物分解释放大量不燃性气体,如NH_3、$H_2O(g)$等,从而稀释可燃性气体及O_2的浓度[15-18];(2)含P化合物分解产生磷氧自由基(PO·),捕获燃烧链式反应中的氢自由基(H·)和氢氧自由基(HO·),从而终止燃烧链式反应[19].

2.2 固相阻燃机理

固相阻燃机理一般又称为凝聚相阻燃机理,在凝聚相中抑制聚氨酯泡沫的分解、可燃物的释放和热的传递,进而终止燃烧[20].凝聚相阻燃机理主要有3种类型:(1)阻燃剂吸收燃烧释放的热量,分子链发生断裂而脱水,降低聚氨酯泡沫表面及内部的温度,延缓甚至终止燃烧反应;(2)阻燃剂在温度低于聚氨酯泡沫的热解温度时,发生化学反应,抑制或终止生成的自由基和可燃气体;(3)阻燃剂受热分解,与聚氨酯泡沫相互作用,如含P多元醇分解产生H_3PO_4、HPO_3等作为脱水剂,同时多元醇富含碳(C)可作为成炭剂,其共同作用使聚氨酯泡沫表面形成膨胀C层,将泡沫与燃烧区域阻隔开,隔绝O_2和热量的传递以及可燃性气体的扩散,达到阻燃的目的.

2.3 协同阻燃机理

协同阻燃体系由阻燃剂和协效剂构成,起到协同阻燃作用[21].主要有:P-X、P-N、P-硅(Si)和X-锑(Sb)等协同体系.其中P-N协同体系是最常见的协同体系,如Thirumal等[22]研究了添加三聚氰胺焦磷酸盐或三聚氰胺尿酸盐的阻燃型多元醇对聚氨酯阻燃性能的影响,证实前者具有更好的阻燃性能,

表明P-N协同作用会显著增强聚氨酯的阻燃性能.这是因为P-N阻燃剂受热分解会形成含有P-N的中间化合物,其中含P组分可以使聚氨酯泡沫表面形成膨胀的C层,含N化合物可以加强P的氧化,同时固化P,降低分解产生的H_3PO_4和HPO_3等磷化物的挥发损失,进而释放更多的不燃性及难燃性气体,达到阻燃的效果[23].协同阻燃,特别是P-N阻燃体系,通常兼具气相和凝聚相双重阻燃作用,且具有低烟、低毒、环境友好和高阻燃性能的优点,是最常用的阻燃手段.

2.4 中断热交换阻燃机理

燃烧过程中释放的热量作用于材料,使其受热分解产生可燃物,如外界不能提供给材料足够的热量,材料将无法继续燃烧.中断热交换阻燃机理就是通过转移燃烧热,使材料无法达到自身的热降解温度,阻止材料分解成可燃物质达到阻燃目的.如Sb_2O_3与氯化石蜡能使燃烧的材料熔融滴落,同时带走绝大部分的热量,大大降低聚合物材料本体中的热量,使材料自然熄灭而终止燃烧[24-25].

3 阻燃型多元醇的研究进展

3.1 X系阻燃型多元醇

X系阻燃型多元醇成本低、阻燃效果好和应用较为广泛,其中以Cl和Br代的阻燃型多元醇为主[26],其自由基反应机理为:

$$\text{卤素(X)多元醇}\longrightarrow \text{X}\cdot, \quad (1)$$

$$\text{X}\cdot+\text{RH}\longrightarrow \text{R}\cdot+\text{HX}, \quad (2)$$

$$\text{HO}\cdot+\text{HX}\longrightarrow \text{H}_2\text{O}+\text{X}\cdot. \quad (3)$$

Guo等[27]分别将HBr、HCl和丙酮混合,强烈搅拌下滴加环氧大豆油(ESBO)合成大豆油Br代醇、Cl代醇,其阻燃效果良好;徐娜等[28]在120°C条件下,利用二溴丁烯二醇和环氧氯丙烷合成聚环氧氯丙烷,再与甲苯进行闭环反应,得到含Cl和Br的阻燃聚醚多元醇,该多元醇阻燃性强且阻燃效果持久;Bhoyate等[29]利用柠檬烯二硫醇、2,3-二溴-1,4-丁烯二醇等合成2种脂肪族和芳香族反应型含Br多元醇,得到闭孔率高、压缩强度、热稳定性和阻燃性能显著增强的聚氨酯硬泡.

含X的多元醇制备的聚氨酯泡沫在其燃烧时,会释放大量的烟雾及腐蚀性气体,如HCl和HF等[30],会伤害人体健康和污染环境.2006年,欧洲联盟及世界卫生组织出台了对含X阻燃剂的禁令[31-33],《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分的指令》(RoHS)法规严格限制含X阻燃剂的使用.目前,国内外对含X多元醇的研究已经越来越少,无X阻燃型多元醇是今后的重点研究对象[34].

3.2 P系阻燃型多元醇

P系阻燃型多元醇的性能优异、低烟无毒,具有高效的阻燃性能和环境友好性,是长期以来研究的重点.含P多元醇主要在凝聚相中起到阻燃作用,多元醇分解产生H_3PO_4、HPO_3等,覆盖在聚氨酯表面催化其脱水炭化,最终形成致密的C层,隔绝热量传递和O_2的渗透[35].此外,在气相中含P化合物高温热解释放PO·等,捕捉燃烧链式反应中的H·和HO·,从而终止反应.其自由基反应机理为[36-37]:

$$\text{PO}\cdot+\text{H}\cdot\longrightarrow \text{HPO}, \quad (1)$$

$$\text{PO}\cdot+\text{HO}\cdot\longrightarrow \text{HPO}+\cdot\text{O}\cdot, \quad (2)$$

$$\text{HPO}+\text{H}\cdot\longrightarrow \text{H}_2+\text{PO}\cdot, \quad (3)$$

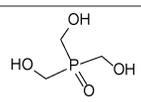
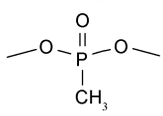
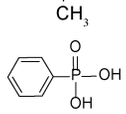
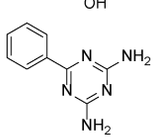
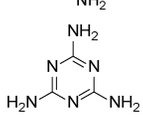
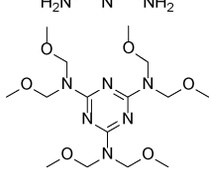
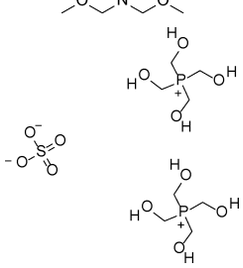
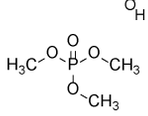
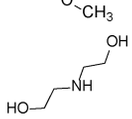
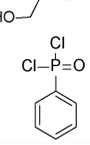
$$\text{P}_2+\cdot\text{O}\cdot\longrightarrow \text{PO}\cdot+\text{P}\cdot, \quad (4)$$

$$\text{PO}\cdot+\text{HO}\cdot\longrightarrow \text{HPO}_2. \quad (5)$$

常见阻燃改性剂如表1所示[38-47].李艳等[38]以三羟甲基氧磷(THPO)和环氧丙烷为主要原料,制备了一种含P的聚醚多元醇,其制备的聚氨酯硬泡LOI值达24.2%~25.6%,随着聚醚多元醇中P含量的增加,阻燃性能显著提高,硬泡密度逐步增强,但压缩强度出现明显下降;Rao等[39]利用甲基膦酸二甲酯(DMMP)、二乙醇胺(DEOA)和钛酸四丁酯(TBT)制得一种新型的聚酯多元醇(DMOP),掺入聚氨酯中,其制备的聚氨酯软泡可通过垂直燃烧和加速老化实验证实其较原始塑料的阻燃性更持久,LOI值从17.0%可增长到22.7%,在质量体积比为6.3%~12.6%DMOP添加量下,软泡的总热释放量(THR)可降低30.4%,放热率峰值(PHRR)也明显降低,残炭量最高可增加97.7%,由于DMOP热分解产生不燃性气体,总烟雾量(TSP)反而增加,但软泡总体阻燃性能显著增强,同时在低于12.6%掺入量下,软泡的柔韧性、抗拉强度和断裂伸长率等力学性能均有所提高;Bhoyate等[40]利用苯基膦酸和环氧丙烷等制得阻燃型多元醇,其制备的聚氨酯硬泡含P量为0~2.0%时,自熄时间减少,PHRR降低68.6%,THR降低23.4%,闭孔率和抗压强度提高,因此,不仅阻燃性能良好,且对硬泡的力学性能有积极的影响;Xing等[48]通过3步反应接枝含P化合物制得功能化木质素,以聚醇改性木质素和酚醛树脂包覆的聚磷酸铵为原料,制备聚氨酯硬泡,其密度和抗压强度均有所提高,热释放速率(HRR)、THR降低,残

炭量显著提高,LOI值可增至24.5%,硬泡的热稳定性和阻燃性能良好.

表1　常见P、N系阻燃改性剂的分子式及化学结构

化合物	分子式	化学结构
三羟甲基氧磷[38]	$C_3H_9O_4P$	
甲基膦酸二甲酯[39]	$C_3H_9O_3P$	
苯基膦酸[40]	$C_6H_7O_3P$	
苯代三聚氰胺[41]	$C_9H_9N_5$	
三聚氰胺[41-42]	$C_3H_6N_6$	
六甲氧基亚甲基三聚氰胺[43]	$C_{15}H_{30}N_6O_6$	
四羟基甲基硫酸鏻[44]	$C_8H_{24}O_{12}P_2S$	
磷酸三甲酯[45]	$C_3H_9O_4P$	
二乙醇胺[46]	$C_4H_{11}NO_2$	
氧苯磷酰二氯[47]	$C_6H_5Cl_2OP$	

3.3　N系阻燃型多元醇

含N多元醇分解释放NH_3、N_2等不燃性气体,降低可燃气体浓度,且吸收热量降低聚氨酯泡沫表面温度,起到气相阻燃作用[49].三聚氰胺等化合物含N量很高,且环状结构稳定,具有一定的刚性,掺入聚氨酯泡沫中可以显著增强其物理性能.因此,三聚氰胺及其磷酸盐等是制备含N阻燃型多元醇的常用试剂[50].

魏建辉和孔新平[41]利用三聚氰胺、苯代三聚氰胺和甲醛为原料,与环氧丙烷反应合成了一种含N的聚醚多元醇,相较于普通4110聚醚多元醇,其制备的聚氨酯硬泡LOI值可从18.0%显著提升至24.3%,烟密度降低42.2%,发烟量和发烟速度也显著降低,且不影响聚氨酯的闭孔率和导热系数,阻燃性能和力学性能均优于普通聚氨酯硬泡;朱国全等[42]以尿素、三聚氰胺和甲醛为原料,合成了含N阻燃聚醚多元醇(RPOLY),优化其掺杂比例,表明当RPOLY含量为30.0%时,其制备的含N阻燃聚氨酯硬泡的LOI值最大,为24.5%,且发泡速度相应增加,凝胶时间缩短,硬泡的交联密度增大;Liu等[43]利用六甲氧基亚甲基三聚氰胺和丙二醇共混反应,制得三聚氰胺基聚醚多元醇,与普通多元醇380A相比,其制备的聚氨酯硬泡具备更好的阻燃性能,其LOI值从18.8%上升至20.9%,残炭量增加,压缩强度提高3倍,导热系数降低,力学性能得到明显改善;殷宁等[51]利用乙二醇醚化改性三聚氰胺树脂,制备了聚氨酯软泡,当其掺入质量分数>8.0%时,拉伸强度、撕裂强度和回弹量等均显著提升,软泡形软质坚,THR、TSP降低,热解温度从150℃提高至195℃,LOI值可达29.7%,热稳定性和阻燃性能优异.

3.4　P-N协同阻燃型多元醇

引入单一阻燃元素往往不能满足使用需求,研究表明,同时含有P、N元素的阻燃剂具有优异的协同阻燃效果,因其同时具备气相和凝聚相的阻燃作用,可以显著提高聚氨酯泡沫的阻燃性能[52-54]. P-N协同阻燃型多元醇的阻燃机理如图1所示,含N化合物减少了P的挥发,同时增加了P的氧化,在凝聚相和气相中分别生成致密的C层以及NH_3、H_2O(g)等难燃性及不燃性气体,从而抑制聚氨酯泡沫的燃烧,达到阻燃的目的.引入P、N不但可以在不同程度上提高聚氨酯泡沫的阻燃性能,而且还可以相应提高聚氨酯泡沫的机械性能.

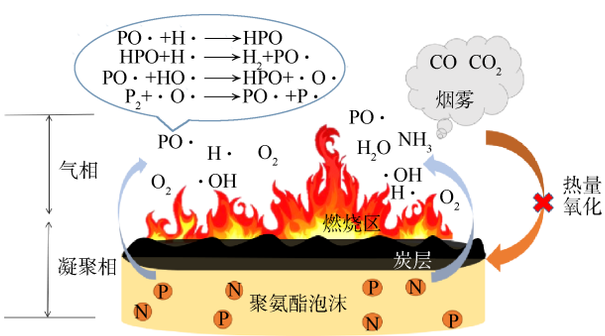


图1　P-N协同阻燃型多元醇的阻燃机理

张汪强等[44]利用四羟基甲基硫酸鏻(THPS)合成了反应型P-N阻燃聚醚多元醇三(N,N-双(2-羟乙基)氨甲基)氧化膦(THAPO),以不同质量分数的THAPO与聚醚4110作为反应原料,制备聚氨酯硬泡,当THAPO质量分数为50.0%时,聚氨酯的LOI值可高达24.8%,硬泡难以点燃且燃烧缓慢、阻燃性能优良,同时硬泡的压缩强度、残炭量、导热系数和热稳定性等也有所提高,总体性能良好;葛铁军等[45]首先合成了多元胺和含P多元醇,调节二者的比例合成聚脲多元醇,可得到LOI值为19.1%~26.5%的聚氨酯硬泡,且压缩强度和密度也有所提高;丁海阳等[46]以二乙醇胺、亚磷酸二乙酯和甲醛为原料合成了一种新型P-N多元醇,并与蔗糖型聚醚多元醇反应,制得复合型阻燃聚醚多元醇,当P-N多元醇的质量分数为40.0%时,其制备的聚氨酯硬泡压缩强度增大、热解温度提高和热稳定性增强,HRR、PHRR、THR和TSP等降低,CO和CO_2产生速率显著下降,LOI值达23.1%,阻燃性能大大提高;Yuan等[47]制得含P阻燃型多元醇(BHPP)和三聚氰胺衍生多元醇(MADP),在二者的质量添加比为1∶1时,其协同效应会显著降低聚氨酯硬泡的PHRR和THR,LOI值可达33.5%,这是因为磷氧基团(O=P—O—)、三嗪环基团和NH_3的存在都有助于提高聚氨酯硬泡的致密性和连续残炭量,提升其热稳定性和阻燃性能,此外,硬泡的导热系数、密度和压缩强度等均无明显变化,力学性能良好.

3.5 B系阻燃型多元醇

含B多元醇分解产生的氧化物会有效抑制含C化合物的氧化反应,阻止反应过程中的过氧基反应,且含B多元醇会生成H_3BO_3,在聚氨酯泡沫表面形成一层熔融物,可以隔绝热量和O_2的传播,阻燃性能优良、毒性低,是良好的阻燃材料[55].

Paciorek等[56-57]用N,N-二(亚甲基环氧基-2-羟甲基)尿素等为原料,与H_3BO_3反应形成含硼阻燃型多元醇,其制备的聚氨酯硬泡LOI值最高可达26.3%,且燃烧过程中的热量和质量损失都明显减少,CO和CO_2产生速率也显著降低.此外含B阻燃型多元醇制备的聚氨酯硬泡能够自熄,与普通聚氨酯的保留量(67.3%)相比,其保留量最高可达91.2%;夏莉[58]研究含B多元醇(硼酸双甘油酯)的阻燃性能,随着硼酸双甘油酯含量的增加,聚氨酯硬泡阻燃性能加强,当其质量分数从13.6%增至25.7%时,LOI值可从23.8%提升至30.0%,阻燃性能显著增强,且体系的放热率也相应降低,是良好的阻燃材料.

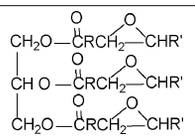
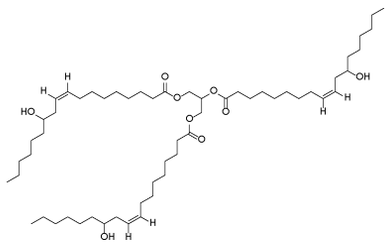
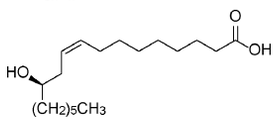
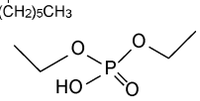
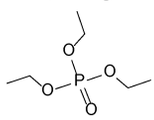
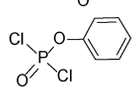
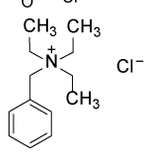
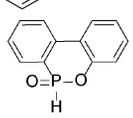
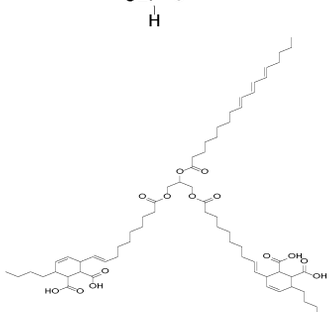
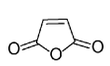
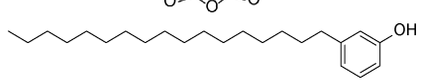
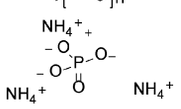
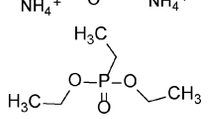
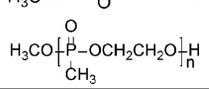
3.6 生物质基阻燃型多元醇

石油基多元醇是制备聚氨酯泡沫的传统原料,但是石油资源是不可再生资源,不仅存在污染性大、成本高的缺点,而且具有不可持续性.随着国家大力倡导绿色生产,环保、可再生的生物质资源越来越多地替代石油资源制备多元醇.一些低廉、来源丰富和性能优异的植物油,如蓖麻油、大豆油、菜籽油和桐油等,成为石油基聚醚/聚酯多元醇的替代物.生物质基多元醇取代传统的石油基多元醇是未来阻燃型多元醇的发展方向[59-61].生物质基多元醇及所用原料如表2所示[62-71],可知一般生物质多元醇的阻燃性能较差,常需与含P等多元醇复配以增强其阻燃性能,另外还可通过添加膨胀石墨(EG)、聚磷酸铵(APP)等阻燃剂来提高生物质多元醇的阻燃效果.

3.6.1 生物油基阻燃型多元醇

Melissa等[62]利用ESBO和磷酸制得大豆油磷酸化多元醇,其制备的聚氨酯硬泡拥有良好的阻燃性能,但合成的磷酸化多元醇,必须预先与三乙醇胺中和才能获得尺寸稳定的泡沫,有一定的局限性;Dhaliwal等[63]使用100.0%大豆油基多元醇制备聚氨酯硬泡,并混入不同量的硝酸纤维素(占多元醇质量分数的2.0%~10.0%),研究证实,添加纳米纤维素使大豆基聚氨酯硬泡的热性能和机械性能都有明显提升,抗张强度最高可从8.3%增至80.6%,热稳定性增强,燃烧速率降低38.0%,阻燃性能有所提高;Zhang等[64]利用ESBO、THPO和环氧丙烷等制得含P聚醚多元醇和大豆油基多元醇(SBP),2种多元醇相容性良好,以不同的质量比例掺杂到聚氨酯硬泡中,其热稳定性随着前者含量增加而有所下降,但其LOI值可增加到27.5%,阻燃性能得到较大的改善,压缩强度和交联密度也明显增加;Zhang等[65-66]利用蓖麻油(GCO)和磷酸二乙酯等制得蓖麻油磷酸酯阻燃型多元醇(COFPL),其制备的聚氨酯硬泡在不添加任何阻燃剂的情况下,LOI值可达24.3%,PHRR和HRR均有不同程度降低,残炭量大幅提升,热稳定性和阻燃性能良好,且硬泡结构更加均匀,密度无明显变化,压缩强度显著提高,力学性能优异;Ding等[67]以蓖麻油酸、苯基二氯磷酸酯、二丁基二月桂酸酯和苄基三乙基氯化铵等合成了一种新型的蓖麻油酸基含P-N阻燃型多

表2 生物质多元醇原料及改性助剂

化合物	分子式	化学结构
环氧大豆油[62-64]	$(RC_2H_2OR'COO)_3C_3H_5$	
蓖麻油[65]	$C_{57}H_{104}O_9$	
蓖麻油酸[66]	$C_{18}H_{34}O_3$	
磷酸二乙酯[66]	$C_4H_{11}O_4P$	
磷酸三乙酯[66]	$C_6H_{15}O_4P$	
苯基二氯磷酸酯[67]	$C_6H_5Cl_2O_2P$	
苄基三乙基氯化铵[67]	$C_{13}H_{22}ClN$	
9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧化物[68]	$C_{12}H_9O_2P$	
桐油[69]	$C_{65}H_{100}O_{14}$	
马来酸酐[69]	$C_4H_2O_3$	
腰果酚[70]	$C_{21}H_{36}O$	
多聚甲醛[70]	$(CH_2O)_n$	
聚磷酸铵[71]	$H_{12}N_3O_4P$	
乙基膦酸二乙酯[71]	$C_6H_{15}O_3P$	
聚甲基膦酸乙二醇酯[71]	$C_{3n+1}H_{7n+4}O_{3n+1}P_n$	

元醇,制得LOI值为24.1%的聚氨酯密封胶,其PHRR降低51.5%,THR降低11.4%,热分解加快,低热稳定性和点火时间(TTI)均降低,但高热稳定性显著提高,残炭量增加,阻燃性能优异,且聚氨酯密封胶的硬度和抗张强度明显提升,断裂伸长率下降,总体力学性能良好;随后,Ding等[68]在此基础上,以二乙醇胺和亚磷酸二乙酯等反应制得阻燃型二元醇[72],再将蓖麻油基脂肪酸酰胺(CFA)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂蒽-10-氧化物(DOPO)和三苯基膦混合反应,得到蓖麻油基阻燃型多元醇(FRPE),当阻燃型二元醇和FRPE的掺入质量比为4∶6时,其制备的聚氨酯硬泡压缩强度增加,PHRR降低61.1%,THR降低57.1%,CO和CO_2产生速率均减少,LOI值可达25.4%,实验证明,该阻燃型多元醇也可以显著提高聚氨酯硬泡的阻燃性能和力学性能;郑敏睿等[73]利用环氧桐油甲酯(ETOME)和三苯基膦等制得桐油基多元醇(TOBP),其制备的聚氨酯硬泡LOI值可达26.1%,具备良好的热稳定性和阻燃性能,硬泡的密度和压缩强度明显提升,具备良好的力学性能;郭智臣[74]利用桐油甲酯和马来酸酐等制得桐马酸酐聚酯多元醇,其制备的桐油基聚氨酯树脂也具备良好的阻燃性能.

3.6.2 其他生物质基阻燃型多元醇

张猛等[69]和张猛[70]利用三聚氰胺和多聚甲醛改性腰果酚合成阻燃型多元醇,并制备聚氨酯硬泡,其LOI值可达22.5%,这表明三嗪环结构起到了阻燃效果,此外混入EG、APP和乙基膦酸二乙酯等,均可显著提高聚氨酯硬泡的阻燃性能,加入EG的效果尤为明显;董懿嘉[71]将不同粒径范围的玉米秸秆粉(SP)掺入到聚氨酯硬泡中,当添加粒径为160目时,其LOI值可达19.5%,为了进一步增加聚氨酯硬泡的阻燃性能,又将聚甲基膦酸乙二醇酯(PEMP)作为多元醇与玉米秸秆复配,制得阻燃型玉米秸秆聚氨酯硬泡(FR-SP-RPUF),PEMP质量分数为15.0%时,硬泡的阻燃性能最好,LOI值可达24.8%.

3.7 芳杂环阻燃型多元醇

芳杂环阻燃型多元醇多采用苯环、异氰脲酸酯和亚胺基三嗪环等基团提高聚氨酯的阻燃性能和热稳定性等.王娟等[75]利用苯酐聚酯多元醇制备聚氨酯硬泡,其LOI值达到28.0%,阻燃性能明显提升;Rotaru等[76]利用三聚氰胺和环氧丙烷等,制得含有异氰尿酸酯杂环结构的阻燃型多元醇,其制备的聚氨酯硬泡热稳定性和阻燃性能优异;刘博等[77]利用苯酚和二乙醇胺等制得含有苯环结构的阻燃聚醚多元醇,该多元醇制备的聚氨酯硬泡LOI值可达28.0%,力学性能以及阻燃性能良好.芳杂环多元醇具有更高的耐热性和阻燃性能,且杂环基团的高耐热性赋予聚氨酯泡沫更好的尺寸稳定性、耐热性以及压缩强度,芳杂环阻燃型多元醇在提高聚氨酯泡沫的阻燃性能和综合物理性能方面起到了显著作用,从而得到了广泛的关注和研究[78].

4 结束语

合成阻燃型多元醇是提高聚氨酯泡沫阻燃性能的有效途径,具备广阔的市场前景.随着国家大力倡导绿色环保以及人们安全环保意识的增强,阻燃型多元醇将会向高阻燃性、低毒低烟性和绿色环保等方向发展,主要表现在以下几点:

(1)单阻燃元素的多元醇,因合成较简单及成本较低,仍有一定的发展前景.如含P的阻燃型多元醇,具备高效的阻燃性、稳定性且不易挥发,继续加强对含P阻燃型多元醇的研究是未来的重点.

(2)协同阻燃效应,可极大提高聚氨酯的阻燃性能,克服单一阻燃元素在气相或凝聚相中的单一阻燃效果.深入研究协同阻燃作用机理,合成具有协同阻燃效应的阻燃型多元醇,探索各种阻燃元素的相互协同阻燃效果,从而进一步优化配方设计,可有效提高聚氨酯泡沫的阻燃效果.

(3)生物质资源,因绿色环保、原料来源广泛而受到极大的关注,但原料阻燃效果欠佳,探索生物质原料合成阻燃型多元醇,并嵌入P、N等阻燃元素,是未来发展的重点方向.

(4)阻燃型多元醇,虽然具有阻燃效果持久、不破坏聚氨酯结构的优点,但阻燃性能逊色于添加型阻燃剂,在阻燃型多元醇的基础上,再引入适量添加型阻燃剂,如EG等,也是提高聚氨酯泡沫阻燃性能的发展方向.

参 考 文 献

[1] 陈铃,刘亚辉,周志伟,等.聚氨酯用阻燃聚醚多元醇的研究进展[J].合成纤维,2019,48(4):17-20.

[2] 马琳.阻燃型生物质基聚氨酯硬泡的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2015.

[3] TANG G, JIANG H H, YANG Y D, et al. Preparation of melamine-formaldehyde resin-microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame

retardant rigid polyurethane foam composites [J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(12): 375.
[4] CORNILLE A, DWORAKOWSKA S, BOGDAL D, et al. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams[J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 129-138.
[5] DHALIWAL G S, BAJWA D S, BAJWA S. Fabrication and testing of soy-based polyurethane foam with flame retardant properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29: 1153-1161.
[6] COOPER W, PEARSON R W, DARKE S. Isocyanate reactions and the structure of polyurethanes [J]. The Industrial Chemist, 1960, 36(3): 121-126.
[7] JEROME L, BENOIT B, MICHEL L B, et al. Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 88(1): 28-34.
[8] 刘涛,侯芳,吴越,等.阻燃聚合物多元醇的合成及应用[J].化学推进剂与高分子材料,2019,17(2):58-60.
[9] 张强,张卓,杨威,等.结构型阻燃聚氨酯硬质泡沫研究进展[J].化工新型材料,2019,47(9):211-214.
[10] ZHENG X R, WANG G J, XU W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam[J]. Polymer Degradation Stability, 2014, 101: 32-39.
[11] BORREGUERO A M, SHARMA P, SPITERI C, et al. A novel click -chemistry approach to flame retardant polyurethane [J]. Reactive and Functional Polymers, 2013, 73(9): 1207-1212.
[12] 姜男.生物质基阻燃聚醚多元醇的合成新工艺[D].长春:长春工业大学,2018.
[13] 聂晓波,郑春林,刘梦雨,等.聚氨酯阻燃研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(5):25-29.
[14] 丁海阳.蓖麻油基阻燃聚氨酯的制备及性能研究[D].北京:中国林业科学研究院,2016.
[15] NEFF R, WANG L, GERSHANOVICH A. Flame retardant polyurethane foam and method for producing same: US9908984[P].2018-03-06.
[16] DAI P B, YANG L Y, ZHENG T, et al. Flame retardant effect of a modified intumescent flame retardant on a rigid polyurethane foam[J]. Key Engineering Materials, 2017, 748: 51-54.
[17] DAI L, XIE C, LUO W, et al. Inherent flame retardant rigid polyurethane foam: US9718937[P].2017-08-01.
[18] YAN L, LIU J, LI Q, et al. Preparation and properties of phosphorus-containing intrinsic flame retardant rigid polyurethane foam [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(7): 6-10.
[19] XU Q, HONG T, ZHOU Z, et al. Flame-retardant effect of isocyanurate ring on polyisocyanurate foam [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 74-80.
[20] YANG R, WANG B, HAN X, et al. Synthesis and characterization of flame retardant rigid polyurethane foam based on a reactive flame retardant containing phosphazene and cyclophosphonate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017(144): 62-69.
[21] ZHANG K B, WANG X T, HONG Y B, et al. Preparation and characterization of soybean oil-based polyurethane flame retardant foam[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2017(3): 11-13+17.
[22] THIRUMAL M, KHASTGIR D, NANDO G B, et al. Halogen-free flame retardant PUF: effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(6): 1138-1145.
[23] 葛乘源.包覆红磷协同氮磷阻燃聚丙烯的制备与性能研究[J].山东化工,2018,47(23):26-28.
[24] 张旭,李森,朱泽宇,等.聚氨酯泡沫阻燃改性研究进展[J].沈阳航空航天大学学报,2019,36(6):80-90.
[25] CAMINO G, COSTA L, CORTEMIGLIA M L. Overview of fire retardant mechanisms [J]. Polymer Degradation and Stability, 1991, 33(2): 131-154.
[26] 朱吕民,刘益军,苏醒,等.聚氨酯泡沫塑料[M].北京:化学工业出版社,2004:209.
[27] GUO A, CHO Y J, PETROVIC Z S. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols [J]. Journal of Polymer Science A (Polymer Chemistry), 2000, 38(21): 3900-3910.
[28] 徐娜,尤勇军,陆敏,等.反应型阻燃聚醚多元醇的合成及应用[J].热固性树脂,2017,32(4):20-23+28.
[29] BHOYATE S, IONESCU M, RADOJCIC D, et al. Highly flame-retardant bio-based polyurethanes using novel reactive polyols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(12): 46027.
[30] ZHANG H, YANG H Y, YANG H, et al. Pyrolysis dynamics of dicyclohexyl phosphonic acid aluminium flame retardant polyamide [J]. Plastics Rubber and Composites, 2019, 48(6): 240-247.
[31] 李琳,杨建军.无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(4):25-29.
[32] HALE R C, LA G M J, HARVEY E P, et al. Persistent pollutants in land-applied sludges[J]. Nature, 2001, 412 (6843): 140-141.
[33] BLUM A. The fire retardant dilemma[J]. Science, 2007, 318(5848): 194-195.

[34] WU Q, ZHANG Q, ZHAO L, et al. A novel and facile strategy for highly flame retardant polymer foam composite materials: transforming silicone resincoating into silica self-extinguishing layer [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017(336): 222-231.

[35] LORENZETTI A, MODESTI M, GALLO E, et al. Synthesis of phosphinated polyurethane foams with improved fire behaviour [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(11): 2364-2369.

[36] HUO S, SONG P, YU B, et al. Phosphorous-containing flame retardant epoxy thermosets: recent advances and future perspective [J]. Progress in Polymer Science, 2021, 114: 101366.

[37] 李清英,夏正斌,范方强,等.反应型含磷阻燃剂的应用研究进展[J].化工进展,2012,31(8):1751-1755+1774.

[38] 李艳,贾积恒,田盛益,等.含磷阻燃聚醚多元醇的制备及其在聚氨酯硬泡中的应用[J].聚氨酯工业,2016,31(1):25-28.

[39] RAO W H, XU H X, XU Y J, et al. Persistently flame-retardant flexible polyurethane foams by a novel phosphorus-containing polyol[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 198-206.

[40] BHOYATE S, IONESCU M, KAHOL P K, et al. Highly flame-retardant polyurethane foam based on reactive phosphorus polyol and limonene-based polyol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(21): 46224.

[41] 魏建辉,孔新平.密胺阻燃聚醚多元醇的合成及应用研究[C]//中国聚氨酯工业协会多元醇专业委员会.第九届聚酯、聚醚多元醇(环氧丙烷)科研、生产、技术交流大会论文集.重庆:中国聚氨酯工业协会多元醇专业委员会,2015(8):44-51.

[42] 朱国全,张继伦,张扬,等.聚氨酯硬泡用含氮阻燃聚醚的制备及阻燃性能研究[J].山东化工,2020,49(15):50+53.

[43] LIU Y, HE J, YANG R. The synthesis of melamine-based polyether polyol and its effects on the flame retardancy and physical-mechanical property of rigid polyurethane foam [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(8): 4700-4712.

[44] 张汪强,郭刚,邱进俊,等.反应型磷氮复合阻燃多元醇制备聚氨酯阻燃硬泡及性能[J].高分子材料科学与工程,2015,31(9):141-146.

[45] 葛铁军,刘青,刘禹.含磷、氮元素结构型阻燃聚氨酯的合成与发泡研究[J].塑料科技,2015,43(6):45-49.

[46] 丁海阳,王基夫,王春鹏,等.阻燃型聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J].热固性树脂,2017,32(1):39-43.

[47] YUAN Y, YANG H Y, YU B, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41): 10813-10822.

[48] XING W, YUAN H, YANG H, et al. Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties [J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(9): 1-12.

[49] LAOUTID F, BONNAUD L, ALEXANDER M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites [J]. Materials Science and Engineering Reports, 2009, 63(3): 100-125.

[50] 陈佳蕾,陈华,应雷,等.聚氨酯泡沫用反应型阻燃剂的发展现状[J].聚氨酯工业,2014,29(6):1-4.

[51] 殷宁,李其峰,亢茂青,等.乙二醇醚化改性三聚氰胺树脂对软质聚氨酯吸音泡沫性能的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2018,16(5):54-58+62.

[52] CHEN M J, CHEN C R, TAN Y, et al. Inherently flame-retardant flexible polyurethane foam with low content of phosphorus-containing cross-linking agent[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53(3): 1160-1171.

[53] CAO K, WU S L, QIU S L, et al. Synthesis of N-alkoxy hindered amine containing silane as a multifunctional flame retardant synergist and its application in intumescent flame retardant polypropylene [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(1): 309-317.

[54] CHEN L, LEI S, LYU P, et al. A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen:preparation, thermal properties and application to UV curable coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 59-66.

[55] 赵雪,朱平,张建波.硼系阻燃剂的阻燃性研究及其发展动态[J].染整技术,2006(4):9-12+54.

[56] PACIOREK S J, CZUPPYNKSI B, LISZK O J. Boron-containing fire retardant rigid polyurethane-polyisocyanurate foams: part-preparation and evaluation [J]. Journal of Fire Science, 2015, 33(1): 48-68.

[57] PACIOREK S J, CZUPPYNKSI B, LISZK O J. New polyol for production of rigid polyurethane polyisocyanurate foams, part 2: preparation of rigid polyurethane polyisocyanurate foams with the new polyol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(4): 2250-2256.

[58] 夏莉.含硼聚氨酯的合成及阻燃性能研究[D].合肥:安徽建筑大学,2020.

[59] LLIGADAS G, RONDA J C, GALIÀM, et al. Plant oils

as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art[J]. Biomacromolecules, 2010, 11(11): 2825-2835.

[60] DE E L, MEIER M. Plant oils: the perfect renewable resource for polymer science [J]. European Polymer Journal, 2011, 47(5): 837-852.

[61] ZLATANIC A, LAVA C, ZHANG W, et al. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils[J]. Journal of Polymer Science, 2004, 42(5): 809-819.

[62] MELISSA H, ANNELISE E G, CESAR L P. Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 108: 76-86.

[63] DHALIWAL G S, BAJWA D S, BAJWA S. Fabrication and testing of soy-based polyurethane foam with flame retardant properties [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29: 1153-1161.

[64] ZHANG K B, HONG Y B, WANG N G, et al. Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil - based polyol and phosphorus containing polyol [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(5): 45779.

[65] ZHANG L Q, ZANG M, ZHOU Y H, et al. The study of mechanical behavior and flame retardancy of castor oil phosphate-based rigid polyurethane foam composites containing expanded graphite and triethyl phosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2784-2794.

[66] ZHANG L Q, ZHANG M, HU L H, et al. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols[J]. Industrial Crops & Products, 2014, 52: 380-388.

[67] DING H Y, WANG J F, WANG C P, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyols and its application in flame retardant polyurethane sealant [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 124: 43-50.

[68] DING H Y, HUANG K, LI S H, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyol and its application in flame retardant polyurethane foam [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 128: 102-113.

[69] 张猛,罗振扬,李书龙,等.结构阻燃型腰果酚基硬质聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J].聚氨酯工业,2014,29(5):13-17.

[70] 张猛.阻燃型生物质聚氨酯硬质泡沫的制备与性能研究[D].北京:中国林业科学研究院,2014.

[71] 董懿嘉.聚膦酸酯阻燃玉米秸秆粉复合聚氨酯材料研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2018.

[72] JIANG S, SHI Y, QIAN X, et al. Synthesis of a novel phosphorus- and nitrogen containing acrylate and its performance as an intumescent flame retardant for epoxy acrylate [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(49): 17442-17450.

[73] 郑敏睿,薄采颖,胡立红,等.桐油基阻燃多元醇制备及其在硬质聚氨酯泡沫中应用[J].工程塑料应用,2017,45(7):129-133.

[74] 郭智臣.天津大学研制出桐油基聚氨酯树脂[J].化学推进剂与高分子材料,2013(4):82.

[75] 王娟,闫格,魏秀琴,等.苯酐聚酯多元醇聚氨酯硬泡的阻燃性研究[J].聚氨酯工业,2004(2):37-39.

[76] ROTARU I, IONESCU M, DAN D, et al. Synthesis of a new mannich polyether polyol with isocyanuric Structure [J]. Material Plastice, 2008, 45(1): 23-28.

[77] 刘博,赵哲,董良建,等.芳香族聚醚的合成及用其制备的硬质聚氨酯泡沫的性能[J].化学推进剂与高分子材料,2017,15(6):82-85.

[78] 刘保花,苗军亮.芳杂环反应型阻燃聚醚多元醇的研究进展[J].化工时刊,2015,29(1):37-39.

(责任编辑:王　媛)