

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.025

含磷聚氨酯泡沫阻燃性能研究进展

蔡锦尚¹, 刘琦², 田华峰², 欧阳玉阁²

(1.江西省药品检查员中心,南昌 33000; 2.北京工商大学轻工科学与工程学院,北京 100048)

摘要:高可燃性及燃烧过程中释放的有毒气体严重限制了聚氨酯泡沫材料的安全应用。近年来,含磷化合物作为高效、低烟、环保的阻燃剂在聚氨酯泡沫阻燃改性中受到广泛关注。综述了添加型与反应型磷系阻燃剂的结构特征、阻燃机制及其在硬质/软质聚氨酯泡沫中的应用研究进展,分析了其在提升泡沫热稳定性、降低热释放速率和抑烟性能方面的关键作用。进一步探讨了异氰酸酯、多元醇分子结构调控在提升阻燃性能方面的影响。最后,结合当前研究热点,提出了构建协同高效、绿色可持续阻燃体系的发展方向。

关键词:聚氨酯泡沫;磷系阻燃剂;添加型阻燃剂;反应型阻燃剂;协同效应;热稳定性

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0178-08

Research progress of flame retardant properties of phosphorus-containing polyurethane foams

CAI Jinshang¹, LIU Qi², TIAN Huafeng², OUYANG Yuge²

(1. Jiangxi Provincial Drug Inspection Center, Nanchang 33000, China;

2. School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract : High flammability and emission of toxic gases during combustion significantly limit safe application of polyurethane foam. In recent years, phosphorus-based flame retardants have attracted increasing attention due to their high efficiency, low smoke emission, and environmental friendliness. The recent advances in additive and reactive phosphorus flame retardants, including their structural characteristics, flame-retardant mechanisms, and performance in rigid and flexible polyurethane foams were summarized. The critical roles of this flame retardants in enhancing foam thermal stability, reducing heat release rate, and suppressing smoke production were analyzed. The effects of molecular structure modifications of isocyanates and polyols on enhancing flame-retardant performance were also discussed. Finally, future directions were proposed for developing synergistic, high-efficiency, and sustainable flame-retardant systems.

Keywords : polyurethane foam ; phosphorus flame retardant ; additive flame retardant ; reactive flame retardant ; synergistic effect ; thermal stability

聚氨酯作为一种关键的高性能高分子材料,因其独特的物理和化学特性,在现代工业中扮演着至关重要的角色。这种材料具有优异的性能,使其在多个领域中广泛应用。聚氨酯泡沫(PUF)材料作为隔温、隔热的环保节能材料,具有低热导率、低密度等特点,该材料已广泛应用于冷藏运输车、建筑的外墙保温板、电冰箱、热水管道等领域^[1-2]。但由于PUF材料作为聚合物,其分子链上有较多的碳氢链段,具有高度易燃性,且燃烧过程会产生大量的有毒物质^[3],并生成熔融滴落物易引发火势的蔓延,研究表明,每1 g 聚氨酯的燃烧,便能产生0.21 g一氧化碳和0.008 g氰化氢等有毒有害气体,这些有毒有害气体会让人体在短时间内呼吸阻塞、心肺功能异

常,严重者窒息可能导致死亡,PUF的易燃性、烟毒性及燃烧熔滴性严重限制了聚氨酯的应用领域,因此,对PUF材料进行阻燃性能研究尤为重要^[4]。

PUF材料阻燃的实质是通过添加阻燃剂以提高泡沫材料热稳定性能的同时降低燃烧热释放速率和烟气释放,抑制火焰传播,使材料燃烧速度下降或自熄来延缓火灾蔓延。近些年来,研究人员在提高PUF材料阻燃性能方面做了大量研究。其中含磷阻燃剂被认为是最有前途的阻燃剂,因为它们阻燃效率高,有毒气体和烟雾的产生量相对较低。含磷PUF是一种通过在PUF材料中引入含磷化合物来提高其阻燃性能的PUF。该材料中含磷化合物在高温条件下分解释

通信作者: 田华峰,教授,研究方向为高分子材料加工

收稿日期: 2025-03-02

引用格式: 蔡锦尚,刘琦,田华峰,等. 含磷聚氨酯泡沫阻燃性能研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5): 178-185.

CAI Jinshang, LIU Qi, TIAN Huafeng, et al. Research progress of flame retardant properties of phosphorus-containing polyurethane foams [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5): 178-185.

放磷酸等物质,与多羟基化合物反应生成阻燃性磷酸酯,并释放水蒸气。同时,在高温作用下,材料气化产生不燃性气体,使熔融泡沫炭化,形成疏松多孔的阻燃层,从而提升材料的防火性能^[5]。含磷PUF中的磷含量达到一定比例时,可以显著提高材料的阻燃效果,通常认为,当泡沫体中的磷含量达到约1.5%时,可以实现较好的阻燃效果。

而含磷PUF材料的阻燃剂主要可以分为最常用的添加型阻燃剂^[5]和研究最多且难度比较大的反应型阻燃剂^[6]。使用最多的是有机阻燃剂,磷系阻燃剂因其较高的阻燃效率被广泛应用,同时由于磷和卤素之间具有显著的协同作用,两者经常被结合使用。目前,磷-卤协效阻燃剂在PUF材料的阻燃市场中仍占据主导地位^[7-8]。其中的磷系阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯、麟酸酯、有机磷盐,还有磷杂环化合物及聚合物磷(麟)酸酯等^[9]。PUF材料中常用的磷系阻燃剂主要包括:小分子磷酸酯、磷酸酯低聚物、有机和无机磷酸盐等。这些化合物在燃烧过程中能够发生一系列的化学反应,形成稳定的化合物,例如,聚偏磷酸盐,由于其超强的脱水能力,可以在高分子材料表面生成一种保护膜,使高分子材料与外界隔绝,起到防火的作用。笔者梳理了近年来含磷PUF在阻燃性能的应用研究及其机理^[5]。

1 添加型阻燃剂

添加型阻燃剂是在反应釜中,加入聚合多元醇、发泡剂、催化剂、表面活性剂、填料等^[9],并与聚氨酯的合成原材料及阻燃剂一起,通过机械搅拌,让它们均匀地分散开^[10],然后加入异氰酸酯,两者没有发生化学反应的状态下^[11],将包括聚磷酸铵^[12]、氢氧化铝(ATH)^[13]、二甲基亚磷酸甲酯(DMMP)^[14]、膨胀石墨(EG)^[15]、包覆红磷^[16]、磷酸三苯酯等^[17-19]阻燃剂在发泡时将阻燃剂分散于PUF塑料表面或埋入泡沫塑料内的阻燃方法^[20]。当前工业应用中常见的添加型阻燃剂主要是有机、无机和有机-无机复配的阻燃剂,对PUF进行阻燃^[21]。

1.1 无机磷系阻燃剂

无机磷系阻燃剂因其高效阻燃性与环境友好特性,成为聚合物阻燃改性领域的研究热点。该类阻燃剂主要包括红磷(微胶囊化红磷)、聚磷酸铵(APP)及磷酸盐(如磷酸氢二铵、磷酸二氢铵等)^[22]。其作用机理涵盖凝聚相与气相阻燃协同:红磷受热氧化生成 P_2O_5 ,催化聚合物分子链脱水交联,形成致密炭层隔绝热量与氧气;APP及磷酸盐则通过热分解产生聚偏磷酸等酸性物质,促进炭层形成的同时释放 NH_3 、 H_2O 等不可燃气体,稀释气相可燃物浓度^[23]。然而,红磷存在易吸潮、与基体相容性差等缺陷,需通过微胶囊化或化学改性优化。例如,桑洁^[18]采用氢氧化铝与MQ硅树脂双层包覆红磷,利用化学沉淀-原位聚合复合工艺制备微胶囊化红磷,使其在聚氨酯中的分散性提升40%,吸湿率降低至1.2%以下;郭芳等^[19]设计合成线性富磷化阻燃剂,通过磷杂菲结构与聚氨酯链段化学键合,实现阻燃剂-基体界面强化,与8%可膨胀石墨(EG)复配后,硬质PUF(RPUF)的极限氧指数

(LOI)值达26.1%,峰值热释放速率(PHRR)和总热释放量(THR)分别下降35.7%与49.3%。进一步研究表明,在生物基聚氨酯中添加15% EG时,泡沫闭孔率提升至90%,燃烧时间从80 s缩短至6 s,且LOI值提高至26%,验证了EG在改善材料隔热性和阻燃性中的高效性^[24]。

近年研究聚焦于复合阻燃体系构建与多尺度协同增效。蔡昌辰等^[20]将次磷酸铝(ALHP)与APP以1:2质量比复配,用于PUF(PUF)时,两者在180 °C即触发酯化交联反应,类似地,APP与三聚氰胺焦磷酸盐(MPP)以3:1复配时,LOI值可提升至27.5%,且PHRR下降58.9%,其协同机制源于APP的凝聚相成炭作用与MPP的气相稀释效应^[25]。促使材料提前脱水成炭,形成连续膨胀石墨/磷酸铝杂化炭层,使PUF残炭率从12.5%提升至28.4%,UL 94垂直燃烧达到V-0级。薛建英等^[21]进一步发现,APP与氢氧化镁(MH)以3:1复配时,聚氨酯的LOI值提升至27.5%,PHRR与烟密度(SDR)分别降低58.9%和41.2%,归因于APP/MH在气相(释放水蒸气稀释氧气)与凝聚相(生成镁/磷协效炭层)的双重阻隔效应。

尽管取得显著进展,无机磷系阻燃剂的规模化应用仍面临关键挑战。首先,阻燃效率与力学性能的平衡难题突出:例如,APP添加量超过25%时,聚氨酯拉伸强度下降超过30%;其次,部分改性技术成本高昂,如微胶囊化红磷的生产成本较普通红磷增加2~3倍,制约工业化应用;再者,磷酸盐的耐水性缺陷导致长期湿热环境下阻燃性能衰减,如磷酸氢二铵在85%湿度环境中存放30 d后,阻燃效率下降18.7%^[22]。未来研究需着力于以下方向:开发纳米包覆、原位磷化等低成本改性技术,提升阻燃剂-基体界面相容性;设计动态协效阻燃体系,通过阻燃剂/协效剂分子级配伍减少添加量;系统评估阻燃剂全生命周期环境影响,避免磷系物质迁移引发的生态风险。

1.2 有机阻燃剂

有机磷系阻燃剂包括磷酸酯、亚磷酸酯、有机磷盐,还有磷杂环化合物等^[21]。有机磷系阻燃剂既可以作为添加型阻燃剂通过物理共混的方式加入基体中,也可以作为反应型阻燃剂参与聚合物的合成反应^[26],但由于工艺较为复杂,成本较高,还是以添加型为主要研究方向^[27]。经济性分析表明,添加型阻燃剂(如包覆红磷)的工业化成本仅为反应型阻燃剂的1/3~1/2,且工艺时间缩短50%以上^[28],进一步巩固了其主流地位。

磷酸酯类阻燃剂是聚氨酯硬泡中应用最广泛的一类阻燃剂,其特点是添加量少且阻燃效率高,是一种环保型的添加型阻燃剂^[29]。例如,TCPP[磷酸三(2-氯丙基)酯]和TDCP[磷酸三(1,3-二氯丙基)酯]作为典型有机磷阻燃剂,在添加量为20%时可使硬质PUF(RPUF)的LOI值提升至28.5%以上,且拉伸强度仅下降约25%,显著优于传统磷酸三苯酯^[30]。这类阻燃剂通过在燃烧过程中释放 $PO\cdot$ 和 $PO_2\cdot$ 自由基,有效猝灭火焰,并捕获气相中的可燃性自由基,从而达到阻燃效

果;同时还可生成偏磷酸等物质,催化聚合物形成一层阻止热及易燃气体转移的致密碳层,实现凝聚相阻燃作用^[31]。主要成分包括甲基磷酸二甲酯、季戊四醇笼状磷酸酯、三(1-氯-2-丙基)磷酸酯以及磷酸二乙酯等^[32]。

洪晓东等^[33]以红磷、包覆红磷、聚磷酸铵、包覆聚磷酸铵、含磷膨胀型阻燃剂磷-氮-膨胀型阻燃剂(PNP)和三聚氰胺焦磷为主要原料,研究了6种不同类型的含磷阻燃剂对聚氨酯材料的阻燃和力学性能的影响。研究表明,随着阻燃剂用量的增加,材料的LOI值总体呈上升趋势,拉伸强度先增加后降低,而冲击强度则逐渐下降。包覆红磷和包覆聚磷酸铵的材料在阻燃性和力学性能方面均优于普通的红磷和聚磷酸盐^[34]。对上述6种含磷阻燃剂聚氨酯的最佳综合性能进行比较得到表1。

表1 6种含磷阻燃剂聚氨酯的最佳综合性能对比

Tab. 1 Comparison of the best overall performance of six phosphorus-containing flame retardant polyurethanes

Flame retardant	Additive quantity/%	Tensile strength/MPa	Impact strength/(kJ·m ⁻²)	LOI/%
Red phosphorus	20	3.5	6.25	28.6
Microencapsulated red phosphorus	20	3.9	7.5	29.2
APP	25	3.3	5.4	27.9
Wrap APP	25	4.2	7.8	28.7
PNP	25	5.3	8.7	29.5
MPP	25	3.8	6.7	28.1

Notes: LOI is limiting oxygen index.

为克服软质聚氨酯泡沫塑料(FPUF)中阻燃效率有限^[35]和市售甲基磷酸二甲酯(DMMP)迁移的缺点,Zhou等^[36]通过羟甲基磷酸二甲酯和二氯磷酸苯酯合成了一种新型液态含磷阻燃剂,命名为双苯基磷酸酯(BDMPP),与DMMP相比,BDMPP含有两种分子量更高的磷,表现出更好的阻燃性,当掺入20% BDMPP时,泡沫复合材料获得了23.0%的LOI值并比含有DMMP的FPUF具有更好的热稳定性和更高的碳产量,表现出更好的抗迁移性。

Wang等^[37]合成了一种新型的、易于制造的含超支化磷多元醇(HPEAP),与传统的RPUF和溴化RPUF相比,HPEAP质量分数为50%的复合材料的峰值热释放率(65.56%)和总热释放(72.38%)显著降低,此外,总烟雾产生显著降低了66.34%,克服了磷基阻燃剂通常具有增加烟雾产生的缺点,这归功于HPEAP出色的热稳定性及其促进超高炭化率的能力。

Zhou等^[38]合成了3种新型液体次磷酸乙酯衍生物(EDP)并掺入FPUF中。当对-(二氧基甲基)-N-苯基磷酰胺酯添加量为20%时,FPUF的LOI值增加到23.6%,因为EDPs可在气相中释放含磷化合物,生成含磷自由基,可起到自由基清除剂的作用。在凝聚相中,EDPs可以促进FPUF表面形成致密、完整和热稳定的炭层,其结构对阻燃性的影响归因于

与中心磷相连的原子。

Ma等^[39]合成了含磷的单丙烯酸酯和三丙烯酸酯、(二甲氧基磷酰基)丙烯酸甲酯(DMPMA)和三(丙烯酰氧基甲基)氧化磷(TAMPO)。将液体DMPMA和/或TAMPO与自由基引发剂一起添加到FPUF成分中,发泡后在加热过程中聚合形成FPUF/聚丙烯酸酯复合材料,提高了FPUF的阻燃性和压缩强度,也提升了热稳定性和回弹性,DMPMA和TAMPO作为液体添加剂型阻燃剂,可用于制造座椅和缓冲应用中的阻燃、支撑和舒适FPUF。

磷腈类阻燃剂是一类以磷和氮元素交替排列为主链结构的化合物,具有环状或线形结构。这类阻燃剂因磷/氮之间的协同作用,展现出较高的热分解温度和优异的阻燃性能,同时在燃烧过程中产生的烟雾和有毒气体较少,是一种环保型的阻燃材料。磷腈类化合物通过分解产生的磷酸、偏磷酸、聚磷酸等物质,在高分子材料的表面生成一种保护膜,将热和氧隔离开来,并在加热过程中分解出不能燃的气体,如二氧化碳、氨气、氮气、水蒸气等,对氧进行稀释,实现了阻燃增效、协同增效的效果^[32]。同时,在燃烧过程中生成PO·和PO₂·自由基,可与H·和HO·活性基团结合,从而实现对火焰的抑制。由于气相和凝聚相同时发挥阻燃作用,从而赋予体系良好的阻燃性能。

磷腈类阻燃剂常与其他阻燃剂(如膨胀石墨、三聚氰胺等)结合使用,以发挥协同效应。例如,六苯氧基环三磷腈(HPCP)与EG的复合阻燃剂能够大大降低PUF塑料的燃烧性,并且减少了易燃成分的降解。这种协同作用不仅提高了材料的阻燃性能,还减少了烟雾的生成。

Ma等^[40]合成了一系列含磷和氮的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物(DOPO)衍生盐,其中10-羟基-9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物二氰胺盐(D-DICY)表现出最佳的阻燃性。当D-DICY负载量为20份时,泡沫的LOI值达到24.5%,PHRR和THR分别降低了55.7%和52.9%。

李梦迪等^[41]以六氯环三磷腈、对羟基苯甲醛、苯胺及亚磷酸二乙酯等原料,成功合成阻燃剂六(4-苯胺基次甲基苯氧基-亚磷酸二乙酯基)环三磷腈(HADPPCP),用于阻燃基于苹果酸多元醇的聚氨酯硬泡,添加25%的HADPPCP可以将PUF的LOI值从18%提高到25%,PHRR和THR分别从230 kW/m²和20.1 MJ/m²降低至213 kW/m²和16.6 MJ/m²,总产烟量从10.5 m²下降到5.3 m²。

尽管上述研究取得显著进展,磷系阻燃剂的缺陷仍制约其工业化应用。磷腈类阻燃剂因分子极性差异与聚氨酯基体相容性较差,当添加量超过20%时,冲击强度下降15%~30%^[41];部分液态阻燃剂如BDMPP虽改善迁移性,但其热稳定性不足(初始分解温度<200℃)导致高温加工时易分解失效^[36]。此外,现有阻燃体系普遍需添加20%~25%方可达到UL 94 V-0级标准,高添加量可能引发材料密度上升、回弹性降低等问题。未来研究需聚焦于磷-氮-碳协同体系构建,例如将磷腈化合物与膨胀石墨复合,通过二维片层阻隔效应

将阻燃剂添加量降低至15%以下;同时开发反应型阻燃单体(如含磷丙烯酸酯衍生物),通过化学键合提升阻燃耐久性并减少对力学性能的影响^[38-39,41]。

1.3 有机无机杂化

有机-无机杂化磷系阻燃PUF是近年发展的高效防火材料,其通过有机磷化合物(如磷酸酯、磷腈衍生物)与无机材料(层状硅酸盐、可膨胀石墨等)的复合或化学键合,构建协同阻燃体系,兼具有机相的高反应活性与无机相的热稳定性,为解决PUF高可燃性和燃烧烟雾毒性问题提供了创新途径^[42-44]。其阻燃机理主要基于气相-凝聚相协同作用:在气相中,有机磷组分热解释放 $\text{PO}\cdot/\text{PO}_2\cdot$ 等含磷自由基,淬灭火焰中的 $\text{H}\cdot/\text{HO}\cdot$ 活性基团;在凝聚相中,无机材料(如微晶白云母、膨胀石墨)通过物理屏障效应延缓热质传递,同时与磷系组分协同催化形成致密炭层,阻隔氧气扩散并抑制可燃气体释放^[42-43]。此类体系优势显著,包括阻燃效率高(UL 94 V-0级达标)、热稳定性优异(残炭率提升30%~50%)及环境友好性,但存在加工工艺复杂、无机相分散不均导致力学性能下降等问题^[42-44]。

当前研究聚焦于杂化体系设计与性能优化。Zheng等^[42]将磷基化合物(DBHP/DMMP)与有机改性微晶白云母(OM-MCM)复合,利用OM-MCM在发泡过程中的原位剥离效应,形成纳米增强结构,使硬质PUF的LOI值提升至28.5%,拉伸强度提高22%,同时通过磷自由基淬灭与纳米矿物炭化强化实现UL 94 V-0级阻燃。Chan等^[43]开发的EG-磷系阻燃剂(P-FR)杂化体系,利用EG膨胀形成的蠕虫状炭层与P-FR催化炭化的协同效应,使PUF总热释放率降低65%,烟雾毒性减少40%。研究表明,EG与P-FR的复配可使残炭层厚度增加2~3倍,显著提升隔热性能。

尽管有机-无机杂化磷系阻燃剂展现出巨大应用潜力,其实际推广仍面临技术瓶颈:无机相与有机基体相容性差,高添加量(>20%)易导致泡沫闭孔率下降与压缩强度损失10%~15%;杂化工艺复杂(如原位剥离需精确控制发泡参数),规模化生产成本较高;长期使用中无机填料的迁移与聚集可能削弱阻燃耐久性^[42-44]。未来研究需通过表面功能化修饰改善无机相分散性,开发反应型杂化阻燃单体以简化制备流程,并系统评估复合体系在全生命周期内的环境风险。

1.4 磷/氮系阻燃剂

磷/氮协同阻燃体系通过凝聚相与气相协同作用显著提升PUF(PUF)的阻燃性能。其核心机理在于磷系组分与氮系组分的热响应行为及化学协同效应。在热解过程中,磷酰胺类化合物在300~400℃范围内分解生成磷酸、聚偏磷酸等强路易斯酸,并能促进高分子脱水交联,生成致密炭层;同时,三聚氰胺等氮系阻燃剂受热释放 NH_3 、 N_2 等不可燃气体,有效稀释气相可燃物浓度并降低燃烧温度。更为重要的是,磷、氮元素通过化学键合形成协同催化网络,磷化物中的 $\text{R}-\text{O}-\text{P}$ 键与胺类基团发生亲核取代反应,生成热稳定性优异的磷氮杂环化合物,从而抑制 CO 、 $\text{CH}_3\cdot$ 等自由基的链式

反应。

近年研究表明,磷-氮协同体系在提升阻燃效率的同时可优化材料综合性能。Zhou等^[45]开发的两性离子液体TPT在3.4%低添加量下,通过磷阳离子促进炭层石墨化结构形成,硫氰酸根分解产生 SO_2/CO_2 等惰性气体,使PUF的LOI值从18.5%提升至23.7%,PHRR降低40.5%,且材料压缩强度保持率超过95%。Dong等^[46]以苡烯为原料,成功合成了一种含有磷和氮的新型化合物(DOPONIBAM),通过磷自由基($\text{PO}\cdot/\text{PO}_2\cdot$)捕获气相活性自由基,并形成含 $\text{P}/\text{N}/\text{O}$ 交联网络增强炭层致密度,成功实现PUF的LOI值从17.2%跃升至24.3%,压缩强度由0.12 MPa显著提升至0.32 MPa。这些进展表明,新型磷/氮阻燃体系已突破传统阻燃剂效率瓶颈,在阻燃性能与力学特性协同优化方面取得重要突破。

尽管研究取得显著成果,当前体系仍存在亟待解决的关键问题。首先,磷/氮协同增效的定量构效关系尚未明确,特别是 P/N 物质的量比对炭层结构演化的影响缺乏理论模型支撑。其次,生物基阻燃剂的热分解温度窗口(如DOPO-NIBAM的 $T_{5\%}$ 为218℃)^[46]与PUF加工温度(160~180℃)接近,存在加工过程热分解风险。此外,阻燃剂迁移率测试显示,TPT在50℃/30 d老化后质量损失率达7.8%,可能影响材料的长效阻燃性能。未来研究需重点发展多尺度阻燃机理建模技术,设计具有稳定化学键的反应型磷氮结构,并建立涵盖加工性能、环境毒性及生命周期评价的综合评估体系,以推动磷/氮阻燃体系的实际应用进程。

2 反应型阻燃剂

降低基质可燃性的另一种方法是将阻燃片段化学结合到高分子链中发挥作用,将磷元素引入到聚氨酯结构中以显著提高其阻燃性能^[47]。添加剂的使用通常会导致添加剂向材料表面迁移或挥发,从而导致产品的抵抗力和美学价值的丧失,反应型阻燃剂形成含有特殊官能团的化合物,这些官能团在聚合过程中可以与单体进行化学键合,从而防止挥发或迁移到材料表面。将磷元素与活泼官能团(如羟基和异氰酸酯基团)结合的阻燃剂通过参与发泡反应,被嵌入泡沫基材的分子链中。这种方法通常能够赋予PUF良好的持久阻燃性能,并有效解决了添加型阻燃剂容易迁移和析出的问题,同时对基材本身的性能影响较小,因此更受工业界的青睐。

不过,这类阻燃剂对泡沫反应体系的匹配性要求较高,其合成工艺相对复杂,尤其在对异氰酸酯进行阻燃改性方面仍存在一定技术难点,当前相关研究相对较少。因此,开发更易合成、结构优化且适用于异氰酸酯体系的反应型阻燃剂,已成为研究的热点之一。

基于阻燃剂的化学特性和应用策略,当前反应型阻燃剂可分为两类:一种是以有机反应型多元醇为基础的有机型阻燃剂;另一种是在此基础上引入无机助剂形成的有机-无机复合型反应型阻燃剂^[48]。

2.1 异氰酸酯的阻燃改性

异氰酸酯作为聚氨酯材料合成的核心单体,其高反应活性为材料设计提供基础,但未改性产物的易燃性严重制约其应用安全。针对异氰酸酯的阻燃改性需在保留其反应特性与力学性能的前提下,通过分子设计赋予材料本征阻燃能力,以满足防火安全标准。当前主要改性策略包括两类:其一为原位生成功能化单异氰酸酯,通过环氧化合物等阻燃单元与异氰酸酯反应,将阻燃官能团(如磷、氮元素)直接嵌入聚氨酯分子链;其二为调控异氰酸酯指数(NCO/OH比值),通过改变异氰脲酸酯基团含量优化材料阻燃性能。

研究表明,上述改性策略可通过凝缩相与气相协同机制提升阻燃效率。例如,Wang等^[49]采用*N,N*-二乙醇氨基磷酸二乙酯与异氰酸酯反应,发现阻燃官能团在聚氨酯链段中的均匀分布可拓宽材料热分解温度窗口,促使高温下形成致密炭层(残炭率提升27%),同时减少可燃性挥发物生成;Kanemoto等^[50]通过磷羟基前驱体与异氰酸酯反应制备的磷-聚氨酯泡沫(P-PUF),则利用磷元素的气相自由基淬灭效应使LOI值提高32%,其压缩强度与孔隙率调控表明阻燃基团对材料微结构具有定向调控能力。此类化学改性方法可避免传统物理共混导致的界面缺陷,实现阻燃性能与力学特性的协同优化。

尽管异氰酸酯阻燃改性展现出显著优势,当前研究仍存在明显局限:首先,原位功能化反应多依赖多步合成工艺,导致生产成本增加(如磷系改性剂合成成本较基础异氰酸酯提升45%~60%);其次,异氰酸酯指数调控对阻燃性能的改善存在阈值效应(NCO/OH>2.5时泡孔结构劣化),限制其性能提升空间;此外,改性产物的长期热稳定性与阻燃耐久性尚未系统评估,加速老化试验显示部分磷系改性泡沫在80℃/60 d条件下出现阻燃剂迁移现象(质量损失率>5%)。未来研究需聚焦高效催化体系的开发以简化合成路径,同时结计算化学手段建立阻燃基团构效关系模型,为高性能本征阻燃异氰酸酯的设计提供理论支撑。

2.2 多元醇的阻燃改性

含磷的多元醇反应型阻燃PUF的改性是指在PUF的制备过程中,通过化学方法将含磷化合物引入到多元醇分子链中,形成具有阻燃性能的反应型阻燃多元醇,进而与异氰酸酯反应生成具有阻燃特性的PUF材料。这种改性方法能够使阻燃元素与PUF的基体形成化学结合,从而提高材料的阻燃性能,并减少阻燃元素的迁移和流失,提高阻燃效果的持久性。

He等^[51]设计了一种受阻胺含磷多元醇(DTAP)并将其化学引入FPUF中,受阻胺和含磷结构之间独特的协同作用使与氨基甲酸乙酯形成多个氢键,同时还可以在很宽的温度范围内有效捕获自由基,仅加入5.1%的DTAP就使材料成功通过了垂直燃烧测试,并且拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度显著提高。即使在加速热老化168 h后,泡沫仍保持了出色的阻燃性和力学性能。

Lu等^[52]通过简单的机械研磨制备了一种高度分散的三聚氰胺/红磷(MA/RP)复合阻燃剂,用聚醚多元醇在135℃下进行共热预处理后,以聚异氰酸酯和硅酸钠等为原料制备了含有MA/RP阻燃剂的有机/无机杂化泡沫塑料(MA/RP/HF),获得的MA/RP/HF塑料呈现出均匀封闭的孔隙和优异的基本性能,并且表现出良好的热稳定性,此外,其PHRR和THR与RPUF相比分别降低了30.1%和51.7%,与纯RPUF相比分别降低了40.1%和30.0%。

Cao等^[53]提出了一种涉及将含磷二醇与聚磷酸铵合并以制备磷杂化二氧化硅气凝胶(P-SiA)的方法,P-SiA内的多羟基结构增强了其与RPUF的相容性,与原始RPUF相比,RPUF/P-SiA-5的抗压强度提高了约46.4%且隔热效果进一步增强,其LOI值为23.2%,相对于含有纯二氧化硅气凝胶的RPUF,RPUF/P-SiA复合材料的热释放和烟雾释放都得到了有效抑制。

Wang等^[54]通过甲基磷二氯和乙二醇的缩聚反应合成了一种反应性阻燃剂聚(PEMPT),随后,PEMPT与FPUF链发生化学结合,仅10%PEMPT负载的阻燃剂FPUF的LOI值为23.5%,其PHRR和THR分别降低了25.8%和24.0%。同时,PEMPT的掺入改善了泡沫的压缩和可逆性能。这些结果表明,PEMPT是一种很有前途的阻燃剂,可赋予FPUF优异的阻燃性和力学性能。

Wang等^[55]以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和甲基丙烯酸酯-2-羟乙酯磷酸酯(HEMAP)为单体,通过开环聚合反应成功制备了含磷预聚物HEMAP-co-GMA(HPG)。随后,研究者利用自由基热固化方法,在RPUF表面构建了阻燃型HPG共聚物涂层(HPG/RPUF)。该涂层使RPUF达到了UL94 V-0阻燃等级。实验结果表明,这种三维交联结构的HPG涂层不仅显著提升了材料的耐水性,还增强了其压缩性能和隔热效果。该高效阻燃涂层在隔热泡沫材料的防火应用中展现出广阔的应用潜力。

Qian等^[56]通过反应性阻燃二醇(BEOPMS)和二甲基磷酸酯(DMMP)之间的加法效应,进一步提高阻燃性并减少含磷阻燃聚异氰脲酸酯-聚氨酯泡沫(FPIR)释放的有毒烟雾量,DMMP的添加降低了FPIR的热降解温度和压缩强度,在FPIR系统中仅添加72份DMMP的情况下,观察到FPIR的PHRR,THR和总烟释放量(TSR)分别降低了82%,82%和38%,FPIR的LOI值在同时引入BEOPMS和25份DMMP后可从22.0%显著提高到29.5%,这主要得益于BEOPMS和DMMP之间主要气相的加性效应来达到抑制热量和烟雾释放的有益作用。

Öztaskin等^[57]设计和合成了用于PUF生产的磷/氨基生物多元醇,该多元醇具有双重功能、可再生性和不燃性,是通过环氧大豆油(ESBO)与含磷和含氮四醇产品(DYM)的环氧开环反应合成的,增加PUF中的磷含量提高了热稳定性,在泡沫配方中使用100%环氧化大豆油-多元醇复合物(ESBO-DYM)作为多元醇在降低泡沫压缩强度的同时可将

LOI值提高到22.9%,并产生最高的炭化率。

Zeng等^[58]设计了一种含磷多尺度能量耗散网络(PMN)的具有卓越的韧性和防火安全性的PUF,通过利用含磷阻燃分子(PM)的极性/反应性,在发泡过程中原位制造互穿PMN,其由用于塑化的分子级悬垂和具有相间/增强机制的微米级颗粒组成,独特的PMN协同促进外部应力的重新分配和消散,使PUF具有出色的能力来承受较大的变形,避免了传统交联网络或刚性填料造成的脆弱性,羟甲基二苯基氧化膦(DPM)赋予的更多具有自由基清除能力的含磷物质,使PUF能够以1.8%的低添加量快速自熄,协同效应的PMNs,跨越分子和微米尺度,为解决材料的阻燃和力学性能以及强度和韧性的矛盾提供了新的灵感,在实际应用中显示出明显的优越性。

Yin等^[59]为制备具有增强力学性能和阻燃性的高性能FPUF提供了一种简便的方法。合成了有机硅和苯基磷化合物,并通过原位聚合将其接枝到 $Ti_3C_2T_x$ ($Ti_3C_2T_x$ -BPA-PCL)表面,然后结合本征阻燃性(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲烯10-氧化物-二乙醇胺:DH-DOPO)和 $Ti_3C_2T_x$ -BPA-PCL制备了FPUF复合材料,得益于 $Ti_3C_2T_x$ -BPA-PCL的刚性结构,FPUF的拉伸强度和压缩强度分别提高了24.0%和253%,并且其抗疲劳性能得到了显著提高,其PHRR和THR分别降低了36.1%和44.0%,二氧化碳和二氧化硫的产生率也分别降低了40.3%和52.1%。

多元醇的阻燃改性在PUF中具有显著的应用前景,特别是在提高阻燃性能和环保方面。然而,如何解决羟值、黏度和官能度的控制问题,以及如何在软质泡沫中实现高效的阻燃效果,仍然是需要克服的主要挑战。未来的研究应聚焦于开发更高效反应型多元醇,并优化其合成工艺和发泡配方,以实现高性能、低成本和环保的阻燃PUF材料。

含磷多元醇反应型阻燃PUF的改性是通过在多元醇分子链中引入含磷化合物,形成反应型阻燃多元醇,进而与异氰酸酯反应生成具有阻燃特性的PUF材料。该改性方法通过化学结合提高了阻燃性能的持久性,并减少了阻燃元素的迁移和流失。研究显示,He等^[51]设计的新型受阻胺含磷多元醇(DTAP)显著提升了PUF材料的阻燃性和力学性能;Lu等^[52]开发的三聚氰胺/红磷复合阻燃剂有效降低了PUF的热释放率;Cao等^[53]的磷杂化二氧化硅气凝胶增强了PUF材料的压缩强度和隔热性能。尽管此类改性方法展现出巨大的应用潜力,但在羟值、黏度和官能度的控制以及软质泡沫中的高效阻燃效果方面仍面临挑战。未来的研究方向应着重于开发高效的反应型多元醇,并优化合成工艺和发泡配方,以实现高性能、低成本和环保的阻燃PUF材料。

含磷多元醇反应型阻燃PUF通过化学键合策略实现阻燃元素的本征化,其阻燃机制涵盖凝缩相成炭与气相自由基淬灭协同作用,有效提升阻燃持久性并减少元素迁移。研究证实,磷基多元醇改性可同步优化材料力学性能与阻燃效率。然而,该技术仍面临工艺适配性挑战:阻燃多元醇的高

黏度易导致发泡不均,而部分生物基体系存在力学性能折中及环境风险。未来研究需聚焦低黏度阻燃—增强双功能体系开发,并通过全生命周期评估模型量化环境足迹,推动阻燃PUF向高性能化与绿色化方向发展。

3 结语及展望

目前,添加型阻燃剂依然是含磷PUF材料中应用最为广泛的一类阻燃体系,凭借其成本相对较低、应用工艺简便等优势,在工业生产中得到广泛应用。然而,添加型阻燃剂通常需要较高的添加量方能满足阻燃性能要求,这在一定程度上降低了泡沫材料的力学性能和加工性能,且存在阻燃剂迁移和析出的潜在问题。因此,开发高效低添加量的复合型阻燃体系,尤其是添加型与反应型阻燃剂的协同应用,正成为当前研究的重点方向之一。

未来,含磷阻燃PUF材料的发展可从以下几个方面具体推进:

(1) 高效低添加量协同阻燃体系的构建。

结合磷/氮/碳等多元元素的协同效应,充分发挥气相自由基抑制与凝聚相炭化双重作用,力争在阻燃剂添加量低于15%条件下,实现UL 94 V-0级阻燃效果,并保持泡沫材料的力学性能和加工性能不受影响。

(2) 反应型阻燃剂的绿色化设计与功能化开发。

通过绿色化学合成路径,设计低黏度、高反应活性的新型含磷多元醇和含磷异氰酸酯单体,优化官能团分布,提高阻燃剂与基体的化学结合效率,增强阻燃体系的耐久性与热稳定性,减少有害物质释放。

(3) 多功能集成化材料体系的开发。

在满足优异阻燃性能的基础上,实现隔热、隔音、低烟毒、耐疲劳等多重性能集成化设计,开发高性能、低环境影响的多功能PUF材料,以满足建筑、交通、家电等领域日益多样化的应用需求。

(4) 加工工艺的优化与智能化制造技术应用。

探索如原位负载、溶胶-凝胶、3D打印增材制造等先进加工工艺,解决有机/无机杂化体系中阻燃剂分散不均与界面相容性差的问题,实现精细化泡孔调控,提升泡沫材料整体性能。

(5) 阻燃耐久性与全生命周期环境影响评估。

系统评估阻燃泡沫材料在服役过程中的性能保持性及阻燃剂迁移行为,建立多维度全生命周期评价体系,确保材料在长期服役环境下依然具备优异的阻燃效果与环境友好性。

(6) 智能响应型阻燃体系的探索。

发展能够根据外部环境变化(如温度、烟雾浓度)自适应调节阻燃性能的智能型阻燃体系,实现对火灾初期的快速响应与自我保护功能,提升材料的本质安全水平。

(7) 产业化推广与标准化对接。

面向建筑节能、轨道交通、电子电器等应用场景,制定相应的材料设计标准与工程化制备路线,实现实验室成果的规

模化生产与应用,积极对接国内外阻燃安全标准体系,推动产业化进程。

综上所述,含磷阻燃PUF材料在保障消防安全与满足环保要求方面展现出广阔的发展前景。随着新型高效阻燃剂的不断开发、先进加工技术的应用以及绿色低碳理念的深入实施,含磷阻燃PUF有望实现阻燃性能与综合性能的全面突破,为PUF材料产业的绿色可持续发展提供强有力的技术支撑。

参考文献

- [1] GAMA N V, et al. *Materials*, 2018, 11(10). DOI: 10.3390/MA11101841.
- [2] 杨智,等. *中国塑料*, 2022, 36(8):28–35.
YANG Zhi, et al. *China Plastics*, 2022, 36(8):28–35.
- [3] USTA N. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(4): 3 372–3 382.
- [4] 刘艳林. 硬质聚氨酯泡沫多元复合阻燃体系及其阻燃机理研究[D]. 北京:北京理工大学, 2017.
LIU Yanlin. Study on multi-component flame retardant system for rigid polyurethane foams and its flame retardant mechanism[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2017.
- [5] 刘贺,等. 合成材料老化与应用, 2017, 46(5):113–119.
LIU He, et al. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2017, 46(5):113–119.
- [6] 程博,等. *纺织科学研究*, 2018, 29(9):78–80.
CHENG Bo, et al. *Textile Science Research*, 2018, 29(9):78–80.
- [7] 张旭,等. *沈阳航空航天大学学报*, 2019, 36(6):80–90.
ZHANG Xu, et al. *Journal of Shenyang Aerospace University*, 2019, 36(6):80–90.
- [8] QIAN L J, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 175. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107186.
- [9] 王晓英,等. *天津化工*, 2009, 23(1):8–11.
WANG Xiaoying, et al. *Tianjin Chemical Industry*, 2009, 23(1): 8–11.
- [10] WANG X C, et al. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2022, 34(8). DOI:10.1088/1361-648X/ac3b27.
- [11] THONG Y X, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(14). DOI:10.1002/app.51888.
- [12] ZHANG W, et al. *Designed Monomers and Polymers*, 2021, 24(1):46–52.
- [13] CHENG C, et al. *Thermochimica Acta*, 2021, 700. DOI:10.1016/j.tca.2021.178931.
- [14] XU B, et al. *Polymer International*, 2022, 71(10):1 210–1 219.
- [15] AKDOGAN E, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1). DOI:10.1002/app.47611.
- [16] 袁铁. *中国新技术新产品*, 2014(16):3–4.
YUAN Tie. *China New Technologies and Products*, 2014(16):3–4.
- [17] 梁聪,等. *广东化工*, 2022, 49(21):96–98, 130.
LIANG Cong, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2022, 49(21): 96–98, 130.
- [18] 桑洁. 微胶囊红磷阻燃剂的制备工艺研究[D]. 郑州:郑州大学, 2014.
SANG Jie. Research on the preparation process of microcapsule red phosphorus flame retardant[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [19] 郭芳,等. *中国塑料*, 2020, 34(9):66–72.
GUO Fang, et al. *China Plastics*, 2020, 34(9):66–72.
- [20] 蔡昌辰. 无卤阻燃聚氨酯的制备与性能研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2021.
CAI Changchen. Preparation and properties of halogen-free flame retardant polyurethane[D]. Zibo:Shandong University of Technology, 2021.
- [21] 薛建英,等. *科学技术与工程*, 2020, 20(30):12 507–12 511.
XUE Jianying, et al. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(30): 12 507–12 511.
- [22] 虞鑫海,等. *绝缘材料*, 2014, 47(4):6–11.
YU Xinhai, et al. *Insulating Materials*, 2014, 47(4):6–11.
- [23] 芦宇晓. 基于三嗪环的化合物合成及其阻燃性能的研究[D]. 上海:东华大学, 2016.
LU Yuxiao. Triazine ring-based compound synthesis and its flame retardant properties[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [24] ASARE M A, et al. *Polymers*, 2022, 14(23). DOI: 10.3390/polym14235282.
- [25] MUŠIČ B, et al. *Polymers*, 2022, 14(21). DOI: 10.3390/polym14214616.
- [26] 焦德来. 含磷多巴胺类阻燃剂的合成及阻燃应用[D]. 长春:吉林大学, 2024.
JIAO Delai. Synthesis and flame retardant application of phosphorus dopamine[D]. Changchun: Jilin University, 2024.
- [27] HUO S Q, et al. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101366.
- [28] YUAN Y, et al. *Molecules*, 2023, 28(22). DOI: 10.3390/molecules28227549.
- [29] 王静,等. 锂离子电池有机磷系阻燃剂的研究进展[D]. 电源技术, 2016.
WANG Jing, et al. Research progress of organophosphate flame retardant in lithium-ion batteries[D]. Power Supply Technology, 2016.
- [30] GÜRKAN E H, et al. *Journal of Taibah University for Science*, 2023, 17(1). DOI:10.1080/16583655.2023.2233757.
- [31] 李林洁. 基于有机磷化合物多元复合阻燃聚氨酯硬泡的研究[D]. 北京:北京工商大学, 2019.
LI Linjie. Research on multicomponent composite flame retardant rigid polyurethane foam based on organophosphorus compounds[D]. Beijing:Beijing Technology and Business University, 2019.
- [32] 沈旺. 锂硫电池材料改性及阻燃添加剂的研究[D]. 上海:上海交通大学, 2016.
SHEN Wang. Study on modification of lithium-sulfur battery materials and flame retardant additives[D]. Shanghai: Shanghai

- Jiao Tong University, 2016.
- [33] 洪晓东,等.工程塑料应用,2013,41(8):95-99.
HONG Xiaodong, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):95-99.
- [34] 徐平选,等.聚氨酯工业,2014,29(4):1-5.
XU Pingxuan, et al. Polyurethane Industry, 2014, 29(4):1-5.
- [35] 邢硕.新型磷氮硼协效阻燃剂构筑及在软质聚氨酯泡沫中的应用研究[D].北京:北京化工大学,2023.
XING Shuo. Research on the construction of new phosphorus, nitrogen and boron coactive flame retardant and its application in soft polyurethane foam[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [36] ZHOU F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 171. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.109029.
- [37] WANG S H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2024, 225. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110786.
- [38] ZHOU F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2021, 188. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109557.
- [39] MA C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2021, 189. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109602.
- [40] MA S C, et al. Polymer Degradation and Stability, 2020, 177. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109160.
- [41] 李梦迪,等.化工学报,2020,71(4):1 871-1 880.
LI Mengdi, et al. CIESC Journal, 2020, 71(4):1 871-1 880.
- [42] ZHENG W Q, et al. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2024, 63(4):385-398.
- [43] CHAN Y Y, et al. Polymers, 2022, 14(13). DOI: 10.3390/polym14132562.
- [44] 刘磊,王正洲.纳米氨基三亚甲基膦酸镁/还原氧化石墨烯杂化物的制备及其在酚醛泡沫中应用研究[C]//第九届全国火安全材料学术会议论文集,2018:152-154.
LIU Lei, WANG Zhengzhou. Preparation of nanosized magnesium aminotrimethylene phosphonate/reduced graphene oxide hybrids and their application in phenolic foams[C]//Proceedings of the Ninth National Academic Conference on Fire Safety Materials, 2018:152-154.
- [45] ZHOU H H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 195. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109789.
- [46] DONG F H, et al. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105057.
- [47] 许凯翔,等.聚氨酯工业,2016,31(2):1-4.
XU Kaixiang, et al. Polyurethane Industry, 2016, 31(2):1-4.
- [48] 张佳燕,等.高分子学报,2022,53(7):842-855.
ZHANG Jiayan, et al. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(7): 842-855.
- [49] WANG X L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (2):276-282.
- [50] KANEMOTO S O, et al. Iranian Polymer Journal, 2024, 33(12): 1 701-1 711.
- [51] HE L, et al. Materials Horizons, 2024, 11(18):4 462-4 471.
- [52] LU W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(9). DOI: 10.1002/app.53546.
- [53] CAO J T, et al. Chemical Engineering Journal, 2024, 485. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149909.
- [54] WANG Y, et al. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(5): 2 924-2 932.
- [55] WANG M H, et al. Chemical Engineering Journal, 2024, 493. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152825.
- [56] QIAN X, et al. Polymer Degradation and Stability, 2023, 213. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110351.
- [57] ÖZTAŞKIN D, et al. Turkish Journal of Chemistry, 2024, 48(2): 237-250.
- [58] ZENG F R, MEN X F, CHEN M J, et al. Molecular-micron multi-scale toughening and flame retarding for polyurethane foams[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454. DOI: 10.1016/j.cej.2022.140023.
- [59] YIN Z T, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 626:208-220.