

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.027

建筑用阻燃聚氨酯研究进展

戎贤¹, 矫立超^{1,2}, 孔祥飞³, 苑广普⁴

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津 300401; 2. 河南城建学院管理学院, 河南平顶山 467036;
3. 河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401; 4. 天津华汇工程建筑设计有限公司, 天津 300380)

摘要: 综述了有机阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃改性研究进展。其中有机阻燃剂主要有磷系、氮系、磷/氮复合型等, 其中磷/氮复合型的阻燃剂的改性效果要明显高于单一磷系或单一氮系的改性效果。另外, 将有机阻燃剂与无机阻燃剂进行复配, 利用有机和无机之间的协同作用, 能够有效地提高聚氨酯的极限氧指数, 降低其发烟量和热释放速率, 而且还会在一定程度上影响到聚氨酯泡沫塑料的密度、热导率和压缩强度等性能。并指出复配性阻燃剂将是今后的研究方向。

关键词: 聚氨酯; 阻燃改性; 有机阻燃剂; 复合型阻燃剂

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0132-04

Research Progress of Flame Retardant Polyurethane for Building

Rong Xian¹, Jiao Lichao^{1,2}, Kong Xiangfei³, Yuan Guangpu⁴

(1. School of civil engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 2. School of management, Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467036, China; 3. College of energy and environmental engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China; 4. Tianjin Huahui Engineering Architectural Design Co., Ltd., Tianjin 300380, China)

Abstract: The progress of flame retardancy modification of rigid polyurethane foam by organic flame retardants was reviewed. Among them, the organic flame retardants mainly include phosphorus, silicon, phosphorus nitrogen compound etc. The modification effect of phosphorus nitrogen compound flame retardants is significantly higher than that of single phosphorus or single nitrogen system. In addition, organic flame retardants and inorganic flame retardants were combined. The synergistic effect of organic and inorganic can effectively improve the limiting oxygen index of polyurethane, reduce its smoke volume and heat release rate, and also affect the density, thermal conductivity and compressive strength of polyurethane foam to a certain extent. It was pointed out that the compound flame retardant would be the research direction in the future.

Keywords: polyurethane; flame retardant modification; organic flame retardant; composite flame retardant

高分子材料通常具有较为优异的防腐性能、比强度、隔热防水性能, 而且与无机材料和金属材料相比, 高分子材料的成本较低, 常用于建筑工程领域, 例如木塑复合材料、泡沫塑料、管材等等^[1-5]。在建筑物中, 外墙的保温层通常是利用高分子材料制备的, 主要有聚苯乙烯泡沫塑料、硬质聚氨酯泡沫塑料、酚醛树脂泡沫塑料等^[6-10]。

聚氨酯泡沫塑料是一种含有聚氨基甲酸酯基团的高分子材料, 当 M_c 值 (交联点之间的分子量) 为 400 ~ 700 时, 由于其力学强度较高, 称之为硬质聚氨酯泡沫塑料。硬质聚

氨酯泡沫塑料的导热系数较低, 仅为 $0.023 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 具有优异的隔热保温性能; 而且聚氨酯硬泡闭孔率高、密度小、比强度高, 还具有优异的防水性能和力学强度。若将硬质聚氨酯泡沫塑料应用于建筑物中, 能够在很大程度上起到节能的作用, 降低供暖和制冷的能耗, 是一种具有较大应用潜力的保温高分子材料。

然而, 聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数仅有 17%, 是一种极易燃烧的高分子材料, 因此用于建筑物中, 无法有效抑制火势蔓延, 限制了硬质聚氨酯泡沫塑料的应用。因此, 若要

基金项目: 河北曲港高速公路开发有限公司科技计划项目 (QG2018-3)

通讯作者: 矫立超, 博士, 主要从事建筑节能材料研究及现代工程项目管理工作 E-mail: jiaolichao2006@126.com

收稿日期: 2019-11-07

引用格式: 戎贤, 矫立超, 孔祥飞, 等. 建筑用阻燃聚氨酯研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(1):132-135.

Rong Xian, Jiao Lichao, Kong Xiangfei, et al. Research progress of flame retardant polyurethane for building[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):132-135.

拓展硬质聚氨酯泡沫塑料在建筑工程领域的应用,必须对其阻燃性能进行改善。含卤化合物是最典型的阻燃剂之一,然而将其添加到聚氨酯中后,聚氨酯燃烧会产生大量有毒气体,对人体健康危害极大,因此无卤聚氨酯的研究受到了极大关注。无卤阻燃聚氨酯主要包括碳材料改性聚氨酯、磷系阻燃剂改性聚氨酯以及磷/氮协同改性聚氨酯等几种^[11-15]。例如,罗凤姿^[16]在聚氨酯基体中添加了15%的膨胀石墨后,聚氨酯的质量保持率可由9.08%提高至16.51%;而且其热释放速率和发烟量均大幅降低,其中热释放速率峰值由2384 kW/m²降低至103 kW/m²,发烟量由836.7 m²/m²降低至23 m²/m²。张小博等^[17]利用水滑石和钴沸石作为阻燃剂,添到了硬质聚氨酯泡沫塑料中,成功地对其阻燃性能进行了改善。其中,当水滑石和钴沸石的质量分数分别为16%和14%时,相应聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数可提高至41.4%,而压缩强度可保持为183 kPa,密度仅为0.47 g/cm³,导热系数低至0.024 W/(m·K)。

然而,单独使用无机阻燃剂的改性效果往往无法满足应用要求,因此对有机或有机无机复合型阻燃剂改性聚氨酯材料的开发愈加迫切。近年,国内外有众多研究学者对其阻燃性能进行了改性和研究,并取得了一定的研究成果,笔者将相应的研究进展进行介绍和评述。

1 添加型阻燃聚氨酯

最为典型的复合型阻燃剂体系有磷系阻燃剂复合体系、磷/氮阻燃剂复合体系等。有机阻燃剂与聚氨酯基体的相容性较好,对其阻燃改性效果也较为明显。贾积恒^[18]利用两种磷系阻燃剂对聚氨酯进行改性,当在聚氨酯基体中分别添加10%的六(对羟甲基苯氧基)环三磷腈和甲基磷酸二甲酯时,相应的聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数可提高至24.5%,热释放由21.6 kJ/g降低至16.9 kJ/g。除了磷系复合阻燃剂体系外,磷/氮复合阻燃剂体系的应用也较为常见,而且磷系阻燃剂和氮系阻燃剂的阻燃机理不同,利用二者之间的协同效应,能够更好地对聚氨酯的阻燃性能进行改善。例如,赵义平等^[19]配制了N,N-二(2-硫代-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己基)乙二胺/三聚氰胺复配阻燃剂和N,N-二(2-硫代-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己基)乙二胺/聚磷酸铵复配阻燃剂,并将其添加到聚氨酯泡沫塑料基体中进行阻燃改性。实验研究表明复配型阻燃剂的阻燃改性效果要明显优于单一阻燃剂的改性效果,其中,N,N-二(2-硫代-5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己基)乙二胺/聚磷酸铵复配阻燃剂的改性效果最好。赵义平等所制备的聚氨酯泡沫塑料的氧指数可提高至26%左右,热分解温度可以提高至400℃以上,且相应材料的力学强度依然保持在较高水平。李双等^[20]利用季戊四醇和聚磷酸胺

复配添加到聚氨酯基体中,成功地对聚氨酯的阻燃性能进行了改善,当季戊四醇和聚磷酸胺的质量分数分别为6%和24%时,相应聚氨酯的极限氧指数可高达32.8%。研究表明,在该比例复配下,氮、碳、磷元素的比例为1.2:1:1.1,相应聚氨酯泡沫塑料受热燃烧时,泡沫表面可形成致密的膨胀炭层,聚氨酯的热释放速率和热释放量均保持在较低水平。宋艳等^[21]合成了一种新型的磷/氮型阻燃剂,并将其与聚磷酸胺复配添加到了聚氨酯基体中。实验结果表明,利用他们所制备的复配型阻燃剂能有效将聚氨酯的极限氧指数提高至24%,而且相应聚氨酯泡沫的热稳定性得到有效提高,800℃的质量保持率依然可以保持在33.7%。刘娟等^[22]将笼状季戊四醇磷酸酯用作聚氨酯的阻燃剂,所制备的改性聚氨酯的极限氧指数可达到26.1%,烟密度和烟密度等级分别为24.70和16.70,而且相应的泡沫塑料的压缩强度也得到了有效提高,提升了55.6%。王佳楠等^[23]将碱木质素和聚磷酸胺复配,并将其用于聚氨酯泡沫塑料的阻燃改性。研究结果表明,当复配阻燃剂添加量为30%,碱木质素和聚磷酸胺质量比为1:6时,相应聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数可提高至26.3%。这种复配阻燃剂属于膨胀型阻燃剂,相应聚氨酯泡沫塑料在受热时会产生致密的炭层,从而改善了材料的阻燃性能。

2 反应型阻燃聚氨酯

与添加型阻燃聚氨酯不同,反应型聚氨酯是将具有阻燃效果的元素直接通过化学反应引入到聚氨酯主链中,能改善阻燃剂与聚氨酯基体相容性不好的问题。钱立军等^[24]利用添加型的甲基磷酸二甲酯和反应型的聚磷酸酯多元醇对聚氨酯进行了阻燃改性,实验研究表明当聚氨酯泡沫塑料基体中二者的添加量分别为8%和2%时,相应聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数可达24.4%,热释放速率的峰值可降低至144.51 kW/m²。刘娟等^[25]制备了一种主链中含有磷、氮元素的反应型阻燃聚氨酯,并在聚氨酯基体中复配使用了聚磷酸胺。实验结果表明,与单纯添加型阻燃聚氨酯相比,该反应型阻燃聚氨酯在相同条件下,热稳定有所改善,且随着聚磷酸胺的用量提高,相应聚氨酯的极限氧指数也有所提升。当阻燃剂用量为20%时,相应聚氨酯的极限氧指数为24%。邓前军等^[26]制备了一种磷/氮复合反应型阻燃剂,并将其用于聚氨酯的改性。当阻燃剂的用量为24%时,相应聚氨酯的极限氧指数可提高至26.2%,阻燃级别可达到V-0级,而且700℃下阻燃聚氨酯的质量保持率提高了4.91%。薛竹林等^[27]利用含磷元素的多元醇制备了一种反应型聚氨酯,并在基体中添加聚磷酸胺,利用磷/氮协同作用对聚氨酯的阻燃性能进行了改善。研究发现,这种反应型阻燃聚氨酯的阻燃性能得到了有效改善,极限氧指数为21.7%,烟密度等

级为40,750℃下的残炭率提高了6.13倍。而且该反应型阻燃聚氨酯的力学性能也得到了改善,压缩强度和冲击强度分别提高了1.25%和101.53%。

有机阻燃剂往往与聚氨酯基体的相容性较好,能够有效改善聚氨酯的阻燃性能。某些反应型阻燃聚氨酯,由于其主链中便含有阻燃元素,因此材料不仅具有较为优异的阻燃性能,往往还会具有较好的力学性能。

3 有机/无机复配型阻燃聚氨酯

大部分情况下,无机阻燃剂会与有机阻燃剂进行复配,然后掺杂到聚氨酯基体中,利用无机阻燃剂和有机阻燃剂的协同作用,能够有效提高聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数。李晶等^[28]在聚氨酯泡沫塑料基体中添加了甲基膦酸二甲酯和氢氧化铝作阻燃剂,其中甲基膦酸二甲酯为有机阻燃剂,氢氧化铝为无机阻燃剂。研究表明,当利用有机和无机阻燃剂复配的时候,相应的聚氨酯泡沫塑料的阻燃效果要明显优于分别单独添加有机或无机阻燃剂的阻燃效果。当甲基膦酸二甲酯和氢氧化铝的添加量分别为16%和4%时,相应聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数可提高至28.5%,且所制备的聚氨酯泡沫塑料的热稳定性也得到了有效的提升。王泽等^[29]分别利用亚膦酸二甲酯、甲基膦酸二甲酯和甲基膦酸(5-乙基-2-甲基-2-氧代-1,3,2-二氧磷杂环己-5-基)甲基甲基酯与膨胀石墨复配,制备了三种有机/无机复配型阻燃剂,并将其用于聚氨酯的阻燃改性。实验结果表明,甲基膦酸二甲酯/膨胀石墨复配阻燃剂改性的聚氨酯的阻燃效果最好,当甲基膦酸二甲酯的添加量为10%,膨胀石墨添加量为8%时,所制备的硬质聚氨酯泡沫塑料的极限氧指数最高,为30.6%。这主要是由于同样质量的甲基膦酸二甲酯中磷元素含量较高,其气相、凝聚等效果配合石墨的膨胀效果,协同产生了较好的阻燃性能。谢松明等^[30]分别以硼酸锌和蒙脱土为无机阻燃剂,与磷酸三(β-氯异丙基)酯和可膨胀石墨复配,制备了两种三组分的有机/无机复合型阻燃剂。谢松明等利用所制备的复合型阻燃剂对硬质聚氨酯泡沫塑料进行阻燃改性,研究表明,硼酸锌/磷酸三(β-氯异丙基)酯/可膨胀石墨改性的聚氨酯的阻燃性能更好,具有更高的氧指数,较低的产烟量和热释放速率。管崇生等^[31]利用笼型聚倍半硅氧烷和氧化石墨烯进行复配,制备了一种有机/无机复合型阻燃剂,并将其用于硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃改性。笼型聚倍半硅氧烷和氧化石墨烯的加入使得聚氨酯泡沫塑料的泡孔壁厚变厚,泡孔直径降低,由于笼型聚倍半硅氧烷和氧化石墨烯之间的协同阻燃效应,相应聚氨酯泡沫塑料的阻燃效果要明显优于任何一种阻燃剂单独使用时的效果。当氧化石墨烯和笼型聚倍半硅氧烷的添加量分别仅为2%时,相应聚氨酯泡沫塑料在800℃下的质量保持率便可由9.2%提升至18.4%,而且热释放速率峰值、热释放

总量、平均燃烧热均得到明显降低。张立强等^[32]自行合成了一种磷/氮复合型阻燃剂9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物-4-[(苯胺)甲基]苯,并将其与磷酸三乙酯、膨胀石墨复配,制备了三组分的有机无机复合型阻燃剂。将所制备的三组分复合型阻燃剂添加到聚氨酯基体中后,将极限氧指数提高至32%,而且相应聚氨酯泡沫塑料的力学性能和热稳定性也得到了改善。杨荣等^[33]利用了一种反应型磷系阻燃剂—六(4-磷酸二乙酯羟甲基苯氧基)环三磷腈与可膨胀石墨复配,并将其用于聚氨酯泡沫塑料的阻燃改性。实验结果表明,加入了该复合型阻燃剂后,聚氨酯泡沫塑料的热稳定性得到了有效的提升,700℃下的残炭率可提高至37.9%,极限氧指数可提高至29%。另外,聚氨酯泡沫塑料的密度、热导率和压缩强度也受到阻燃剂用量的影响,随着膨胀石墨添加量提高,聚氨酯泡沫塑料的密度和热导率相应升高,压缩强度先升高后降低。而且,有机阻燃剂与无机阻燃剂进行复配,还会对聚氨酯的产烟量、产烟密度和一氧化碳释放量等产生较为显著的影响。王圣程等^[34]研究发现,当在聚氨酯泡沫塑料中添加磷系阻燃剂后,聚氨酯泡沫塑料受热燃烧时的一氧化碳释放量虽然能降低33%左右,但烟气密度却会提高20%。若将磷系阻燃剂与膨胀石墨复配使用时,相应聚氨酯泡沫塑料的烟气密度会出现大幅降低,而且磷系阻燃剂与膨胀石墨之间的协同作用也会进一步降低一氧化碳的释放量。

4 结语

有机阻燃剂,如磷系、硅系、磷/氮复合型,与聚氨酯基体之间具有较好的相容性,能够有效地改善聚氨酯的阻燃性能。利用含有多种阻燃元素的阻燃剂对聚氨酯泡沫塑料进行改性,其效果要优于含单一阻燃元素的改性效果;而利用有机与无机阻燃剂进行复配使用,阻燃改性效果又可以得到进一步提升,甚至是聚氨酯泡沫塑料的密度、热导率和压缩强度都会受到一定程度的影响。复配型阻燃剂改性聚氨酯泡沫塑料的效果显著,是今后研究的重要方向之一。

参考文献

- [1] 赵青华,等. 纺织学报,2019,40(1):109-113.
Zhao Qinghua, et al. Journal of Textile Research, 2019, 40 (1):109-113.
- [2] 王海燕. 建材与装饰,2018,530(21):53-54.
Wang Haiyan. Building Materials and Decoration, 2018, 530 (21):53-54.
- [3] 舒文博. 林业机械与木工设备,2019,47(2):5-7.
Shu Wenbo. Forestry Machinery and Woodworking Equipment, 2019, 47(2):5-7.
- [4] 李丽渝,等. 中国石油和化工标准与质量,2019,39(2):175-177.
Li Liyu, et al. China Petroleum and Chemical Industry Standards and Quality, 2019, 39(2):175-177.
- [5] 郭壮,等. 建材与装饰,2019,562(1):31-32.

- Guo Zhuang, et al. Building Materials and Decoration, 2019, 562 (1):31-32.
- [6] 雷忠琦,等. 高压物理学报, 2019, 33(2):100-109.
Lei Zhongqi, et al. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2019, 33 (2):100-109.
- [7] 曹少剑. 江西建材, 2019, 240(1):118-119.
Cao Shaojian. Jiangxi Building Materials, 2019, 240(1):118-119.
- [8] 张娜,等. 林产化学与工业, 2019, 39(1):53-60.
Zhang Na, et al. Chemistry and Industry of Forest Products, 2019, 39(1):53-60.
- [9] 孙恒,等. 山东化工, 2018(17):22-26.
Sun Heng, et al. Shandong Chemical Industry, 2018(17):22-26.
- [10] 李平舟. 乙醛醋酸化工, 2015(10):28-33.
Li Pingzhou. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2015(10):28-33.
- [11] 田长思. 环保阻燃水性聚氨酯乳液制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2019.
Tian Changsi. Preparation and properties of environmentally friendly flame retardant waterborne polyurethane emulsion[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2019.
- [12] 刘艳平,等. 聚氨酯工业, 2019, 34(1):48-51.
Liu Yanping, et al. Polyurethane Industry, 2019, 34 (1):48-51.
- [13] 李旭,等. 功能材料, 2019, 50(5):116-121.
Li Xu, et al. Journal of Functional Materials, 2019, 50(5):116-121.
- [14] 赵丹,等. 聚氨酯工业, 2017, 32(5):21-24.
Zhao Dan, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32 (5):21-24.
- [15] 董全霄,等. 高分子材料科学与工程, 2019(7):38-43.
Dong Quanxiao, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019(7):38-43.
- [16] 罗凤姿. 塑料工业, 2015, 43(10):81-86.
Luo Fengzi. China Plastics Industry, 2015, 43(10):81-86.
- [17] 张小博,等. 聚氨酯工业, 2017, 32(3):13-16.
Zhang Xiaobo, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32 (3):13-16.
- [18] 贾积恒. 聚氨酯工业, 2015(5):22-25.
Jia Jiheng. Polyurethane Industry, 2015 (5):22-25.
- [19] 赵义平,等. 功能材料, 2013(5):697-699.
Zhao Yiping, et al. Journal of Functional Materials, 2013(5):697-699.
- [20] 李双,等. 化工新型材料, 2017(12):107-110.
Li Shuang, et al. New Chemical Materials, 2017 (12):107-110.
- [21] 宋艳,等. 复合材料学报, 2016, 33(11):2461-2467.
Song Yan, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33 (11):2461-2467.
- [22] 刘娟,等. 塑料, 2016(1):64-66, 78.
Liu Juan, et al. Plastics, 2016 (1):64-66, 78.
- [23] 王佳楠,等. 塑料科技, 2019, 47(7):42-45.
Wang Jianan, et al. Plastic Science and Technology, 2019, 47 (7):42-45.
- [24] 钱立军,等. 塑料工业, 2013, 41(8):100-103.
Qian Lijun, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(8):100-103.
- [25] 刘娟,等. 功能材料, 2017(1):1236-1243.
Liu Juan, et al. Journal of Functional Materials, 2017 (1): 1236-1243.
- [26] 邓前军,等. 工程塑料应用, 2014(6):88-92.
Deng Qianjun, et al. Engineering Plastics Application, 2014 (6):88-92.
- [27] 薛竹林,等. 塑料科技, 2019, 47(5):31-36.
Xue Zhulin, et al. Plastic Science and Technology, 2019, 47 (5):31-36.
- [28] 李晶,等. 中国塑料, 2017, 31(10):61-65.
Li Jing, et al. China Plastics, 2017, 31(10):61-65.
- [29] 王泽,等. 中国塑料, 2018, 32(3):37-43.
Wang Ze, et al. China Plastics, 2018, 32 (3):37-43.
- [30] 谢松明,等. 聚氨酯工业, 2015(4):22-25.
Xie Songming, et al. Polyurethane Industry, 2015 (4):22-25.
- [31] 管崇生,等. 消防科学与技术, 2018, 37(2):238-240.
Guan Chongsheng, et al. Fire Science and Technology, 2018, 37 (2): 238-240.
- [32] 张立强,等. 中国塑料, 2013, 27(11):84-88.
Zhang Liqiang, et al. China Plastics, 2013, 27 (11):84-88.
- [33] 杨荣. 化工学报, 2016, 67(5): 2169-2175.
Yang Rong. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2016, 67(5): 2169-2175.
- [34] 王圣程,等. 塑料工业, 2018, 46(9):91-94.
Wang Shengcheng, et al. China Plastics Industry, 2018, 46 (9):91-94.

(上接第 122 页)

- [11] Hu Shuang, Song Lei, Pan Haifeng, et al. Effect of a novel chitosan-based flame retardant on thermal and flammability properties of polyvinyl alcohol[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 112:859-864.
- [12] Yu Senlong, Xiang Hengxue, Zhou Jialiang, et al. Enhanced flame-retardant performance of poly (lactic acid) (PLA) composite by using intrinsically phosphorus-containing PLA[J]. Materials International, 2018, 28:590-597.
- [13] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49(15):3187-3204.
- [14] Shen Yucai, Harkin-Jones E, Hornsby P, et al. The effect of temperature and strain rate on the deformation behaviour, structure development and properties of biaxially stretched PET-clay nanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2011, 71(5):758-764.
- [15] Anurag Gautam, Ram S. Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 119:266-271.
- [16] 王平华,宋功品,徐国永,等. PVC/蒙脱土复合材料的制备与结构研究[J]. 中国塑料, 2003(1):35-38.
Wang Pinghua, Song Gongpin, Xu Guoyong, et al. Preparation and structure research of PVC / montmorillonite composite[J]. China Plastics, 2003(1):35-38.