

结构型阻燃聚氨酯硬质泡沫研究进展

张 强¹ 张 卓² 杨 威² 张 均³ 姜志国^{3*}

(1.国家电网有限公司基建部,北京 100031;2.全球能源互联网研究院有限公司先进输电技术国家重点实验室,北京 102211;3.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 综述了近年来国内外研究者在硬质聚氨酯泡沫(RPUF)结构阻燃技术方面的研究进展,概述了 RPUF 阻燃机理,并对结构型阻燃 RPUF 的市场前景进行了展望。

关键词 聚氨酯硬质泡沫,结构阻燃,研究进展

Progress of structural flame-retardant RPUF

Zhang Qiang¹ Zhang Zhuo² Yang Wei² Zhang Jun³ Jiang Zhiguo³

(1.Capital Construction Department of State Grid Corporation of China,Beijing 100031;
2.State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology,Global Energy Interconnection
Research Institute,Beijing 102211;3.College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract The research progress of structural flame-retardant rigid polyurethane foam (RPUF) was reviewed from domestic and foreign scholars.The flame-retardant mechanism of RPUF was introduced,and the market potential of flame-retardant RPUF was previewed.

Key words rigid polyurethane foam(RPUF),structural flame-retardant,progress

硬质聚氨酯泡沫(Rigid Polyurethane Foam, RPUF)是一种热固性高分子材料,其导热系数为 $0.024\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$,是迄今绝热性能最好的保温材料,此外 RPUF 还具有优良的机械性能、热稳定性、耐化学性和质量轻等特点^[1-2],因此 RPUF 已广泛应用于家用保温、冷库及冷链物流、建筑外墙保温、管道保温和工业储罐绝热等各种保温领域^[3-6]。

尽管 RPUF 卓越的保温性能已得到广泛认可,但 RPUF 遇火易燃并难以自熄的缺点限制了其在某些特定领域的应用,尤其是在建筑保温领域。在欧美发达国家,建筑用 RPUF 占硬泡总消耗量的 50%以上,用量为冰箱、冰柜等硬泡用量的 1 倍;而国内保温市场的占有率不足 10%,远低于国外发达国家 50%以上的市场占有率^[7]。RPUF 阻燃等级是影响其应用性能的重要指标,如何在保证 RPUF 机械性能的前提下提高材料的阻燃等级,已成为学术界和工业界共同面对的难题。

提高 RPUF 阻燃性的方法主要分为 2 种:添加型阻燃和结构型阻燃,前者是通过外加阻燃剂的方

法提高材料的阻燃性能,后者是通过在分子结构中引入阻燃元素以及芳杂环结构的方法提高材料的阻燃性能。与添加型阻燃相比,结构型阻燃可以明显改善泡沫的物理机械性能,且不会发生迁移、稳定性好。结构型阻燃代表了 RPUF 阻燃性发展方向。笔者根据引入 RPUF 分子结构中阻燃元素的种类和结构,综述了结构型 RPUF 的研究进展。

1 RPUF 阻燃机理

结构型阻燃 RPUF 多是通过在多元醇分子结构中引入阻燃元素或阻燃基团,然后将带有阻燃元素或阻燃基团的多元醇与异氰酸酯反应得到具有自身阻燃结构的聚氨酯材料。与其他聚合物材料阻燃机理相同,RPUF 阻燃机理可以分为:气相阻燃机理和凝聚相阻燃机理^[8-10]。前者是通过稀释可燃气体浓度、捕捉活性自由基和催化改变燃烧物热分解模式等方式,实现阻燃效果;后者是通过形成多孔炭层覆盖燃烧物表面、受热分解吸热降低材料表面温度的方式,实现阻燃效果。

作者简介:张强(1971-),男,本科,高级工程师,主要从事电网技术,电网建设等工作。

联系人:姜志国(1965-),男,博士,副教授,长期从事特种功能性聚氨酯材料研发、改性以及应用研究。

2 结构型阻燃 RPUF

2.1 含磷阻燃 RPUF

含磷化合物的阻燃机理以凝聚相阻燃机理为主^[11]。在升温过程中,含磷化合物分解生成磷酸、偏磷酸和聚偏磷酸,一方面这些磷的含氧酸为黏稠状的半固体物质,形成一层覆盖在泡沫表面的液膜,覆盖在基体表面,另一方面这些分解产物能降低聚氨酯基体的 pH,催化聚氨酯泡沫脱水炭化,生成焦炭和水,且随着分解产生的挥发性气体冲击粘稠状液膜和熔融状炭层,形成了致密且厚度较大炭层,能有效隔绝热量和氧气,延缓材料进一步燃烧,从而起到较好的阻燃效果^[12]。

李艳等^[13]以三羟甲基氧磷(THPO)和环氧丙烷(PO)为主要原料制备了一种含磷聚醚多元醇,再以该含磷聚醚多元醇为原料制备了 RPUF,与采用普通聚醚多元醇 YD-4110 制备的 RPUF 相比,材料的极限氧指数最高可以提高 36.9%,仅使用含磷阻燃聚醚多元醇制备的聚氨酯硬泡极限氧指数可达 25.6%。

伍毓强等^[14]以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)、顺丁烯二酸(MA)、丙三醇(VG)和乙二醇(EG)为原料,制得反应型阻燃多元醇 DOPO-MA-VG+EG,并进一步制备得到含磷 0.75%、1.00%、1.25% 和 1.50% 的 RPUF。研究表明:多元醇 DOPO-MA-VG+EG 的加入可以大幅度降低 RPUF 热释放速率和总热释放速率,RPUF 极限氧指数最高为 26.7%,达到 UL-94V0 级,且压缩强度满足建筑用聚氨酯硬泡保温材料高承载的使用要求。刘娟等^[15]以甲醛和乙二醇胺合成得到中间体 3-(2-羟基乙基)-1,3-氧氮杂环戊烷(DAM),然后再与 DOPO 合成得到反应型阻燃多元醇 DAM-DOPO,与聚磷酸铵(APP)复配制备 DAM-DOPO/APP 阻燃 RPUF,在 DAM-DOPO:APP 的摩尔配合比为 1:4 条件下,极限氧指数为 24%,水平燃烧距离为 8mm。

Zhang 等^[16]以蓖麻油为起始原料,采用甘油醇解、双键环氧化、引入磷酸二乙酯得到阻燃蓖麻油多元醇(COFPL),通过热失重分析表明,COFPL 具有较好的耐热性能,二段热失重的起始分解温度接近 340℃,且具有 4.47% 的残炭率,并进一步研究了不同 COFPL 与甘油醇解蓖麻油(GCO)质量配合比所得 RPUF 的阻燃性能和机械性能。结果表明:随着 COFPL 用量从 0% 增加至 100% 条件下,RPUF 极

限氧指数从 20.1% 增加至 24.3%,700℃ 残炭率提高了 16.0%;在 COFPL 加入量 100% 条件下,RPUF 的热释放速率为 348kW/m²,小于 100% 加入 GCO 的 368kW/m²,说明 COFPL 具有良好的阻燃性能。

2.2 含氮阻燃 RPUF

含氮化合物受热时分解放出氨气(NH₃)、氮气(N₂)、深度氮氧化物和水蒸气等不燃气体,降低氧气浓度,同时吸收大量热量,极大地降低了聚合物表面的温度,并能够促进聚合物滴落,从而起阻燃作用^[17]。

含氮多元醇主要是以高含氮化合物为原料与甲醛通过 Mannich 反应制得^[18]。三聚氰胺具有很高的含氮量,并且拥有稳定的环状结构,是一种常用的添加型阻燃剂,将其与甲醛通过 Mannich 反应引入羟甲基,通过控制反应条件和原料配合比,可制备不同相对分子质量和官能度的含氮多元醇。

李兆星等^[19]将含氮的化合物(三聚氰胺、双氰胺和尿素)分散或者接枝到基础聚醚多元醇中,使基础聚醚多元醇具有阻燃性,且得到的高活性阻燃聚醚多元醇黏度低、物料流动性好,以其为基础树脂发泡制备的 RFUF 具有良好的阻燃性,且发烟量低。研究表明:添加 50% 的高活性阻燃聚醚多元醇,泡沫的氧指数便可达到 28.5%。

孔新平等^[20]以苯代三聚氰胺、三聚氰胺和甲醛为原料合成起始剂,然后与环氧丙烷反应合成含氮阻燃聚醚多元醇,并以这种含氮阻燃聚醚多元醇为主聚醚制备了 RPUF,与普通 4110 聚醚制备的 RPUF 相比,前者无论是极限氧指数还是烟密度方面都优于后者,未加阻燃剂的含氮阻燃 RPUF 的极限氧指数达 24.3%,且其闭孔率和导热系数与普通 RPUF 相当,可以满足隔热要求。

2.3 含硼阻燃 RPUF

硼和硼的氧化物对含碳化合物的氧化反应有抑制作用,可以消除氧化反应裂解产生的过氧基,是良好的阻氧化剂;且在燃烧过程中产生硼酸,硼酸在热裂解时形成类似的玻璃状的熔融物,隔绝氧气和热的传播,从而发挥阻燃的作用^[21]。

Paciorek-sadowska 等^[22-23]采用 N,N'-二(亚甲基环氧基-2-羟甲基)尿素、N,N'-二(亚甲基环氧基-4-羟丁基)尿素、N,N'-二(亚甲基环氧基-3-羟丁基)尿素、N,N'-二(亚甲基环氧基-2-羟甲基丙基)尿素分别与硼酸反应形成含硼多元醇,然后替代部分聚醚多元醇制得 RPUF。通过总释放热量、平均

质量损失率、最大热释放率、达到最大热释放率所需时间、一氧化碳释放量、二氧化碳释放量和极限氧指数等指标研究了含硼多元醇引入对 RPUF 阻燃性能的影响,结果表明:与标准 RPUF 相比,含硼 RPUF 的总热释放量、质量损失率明显减小,最大热释放速率减少,到达最大热释放速率的时间延长,一氧化碳和二氧化碳的释放量明显减少,极限氧指数最高达到 26.3%。

2.4 协同阻燃 RPUF

通过使用不同阻燃机理的阻燃剂在燃烧过程中的相互协同作用,可以显著提升材料的阻燃性能,达到阻燃目的。以聚磷酸铵为酸源,以多羟基化合物为炭源,以三聚氰胺及其衍生物为气源阻燃剂体系,即为典型的气相阻燃与凝聚相阻燃协同阻燃体系。

Yuan 等^[24]采用苯膦酰二氯和三聚氰胺为起始原料分别制备了含磷多元醇(BHPP)和含氮多元醇(MADP),研究了 BHPP 与 MADP 复配比例对膨胀石墨(EG)/RPUF 体系阻燃性能的影响,结果表明:在 BHPP 与 MADP 质量配合比为 1:1 条件下,两者的协同效应最明显;O=P—O 基团、三嗪环结构以及 NH₃ 可以有效地提高材料燃烧过程中的成炭,提高材料阻燃性能。

葛铁军等^[25]采用羟基醇与磷酸三甲酯在有机锡催化下进行酯交换生产含磷多元醇,通过三聚氰胺的甲醛化与三羟基甲基三聚氰胺的醚化制得多元胺,最后将所得多元胺与含磷多元醇反应得到聚脲多元醇;并研究了聚脲多元醇的用量对 RPUF 性能的影响,结果表明:在聚脲多元醇用量从 0 增加到 100% 条件下,RPUF 的极限氧指数从 19.1% 增加至 26.5%,且材料的压缩强度逐渐增大。

崔爱华等^[26]采用含氮、磷元素的结构型阻燃聚醚多元醇(LY-FP404)制备 RPUF,研究了 LY-FP404 用量对 RPUF 阻燃性能和物理性能的影响。结果表明:LY-FP404 的加入能够明显提高 RPUF 的极限氧指数、压缩强度和尺寸稳定性,在不添加阻燃剂的情况下,极限氧指数达到 25%,加入 20% (wt,质量分数,下同)~30% 混合阻燃剂条件下,极限氧指数可达 32%,且燃烧过程中发现使用 LY-FP404 可以抑制 RPUF 发烟量。

张汪强等^[27]采用四羟甲基硫酸磷(THPS)为主要原料,合成了反应型磷氮复合阻燃聚醚多元醇三[N,N-双(2-羟乙基)氨甲基]氧化磷(THAPO),并通过“一步法”发泡,制备了 10%、20%、30%、40%、50% 的 THAPO 与聚醚 4110 配制组合料发泡,并

以 50% 聚醚 635 和 50% 聚醚 4110 配制组合料发泡作为对比。结果表明:泡沫的起始玻璃化温度随着 THAPO 用量的增加而升高,热失重测试表明硬泡的残炭量也随 THAPO 用量的增加而升高,THAPO 制备的硬泡极限氧指数达到 24.8%,较未做阻燃处理的泡沫有明显提高。

2.5 含芳杂环阻燃 RPUF

阻燃 RPUF 常用的阻燃基团包括苯环、亚胺基三嗪环和异氰脲酸酯环等芳杂环结构。芳杂环多元醇不仅可以提高 RPUF 的阻燃性能和耐燃性能,还可以提高 RPUF 的耐热性、尺寸稳定性和压缩强度。

许乾慰等^[28]采用过量二苯基甲烷二异氰酸酯形成三聚体结构——异氰脲酸酯环,研究了异氰脲酸酯环作为结构阻燃结构对 RPUF 阻燃性能的影响,结果表明:异氰脲酸酯环结构对 RPUF 具有阻燃作用。与未含有异氰脲酸酯环结构的 RPUF 相比,前者可以将极限氧指数提高至 22%,在 330℃ 与 540℃ 的分解残留率分别由 65.8% 和 18.8% 提高至 82.7% 和 31.7%,表明异氰脲酸酯环结构具有很高的热稳定性,在高温条件下不易分解,减缓了泡沫燃烧时的热分解过程,提高了泡沫的阻燃性能;此外,含有异氰脲酸酯环结构的 RPUF 燃烧过程中热释放速率和烟释放速率均小于未含有异氰脲酸酯环结构的 RPUF,且异氰脲酸酯环结构有利于成炭,残炭量提高了 1 倍,且炭层更为致密,在燃烧过程中能够有效阻隔热量和氧气,提高 RPUF 的阻燃性能。

Rotaru 等^[29]采用 Mannich 反应,以二乙醇胺、甲醛、三聚氰胺和环氧丙烷为原料,制得含有异氰脲酸酯杂环结构的多元醇,该多元醇的羟值为 400~600mgKOH/g,黏度 2000mPa·s,此方法合成的含有异氰脲酸酯杂环结构的多元醇无需提纯便可直接用于制备 RPUF,提高 RPUF 的机械性能、热稳定性和阻燃性能。

井健^[30]合成了一种含有双酚类杂萘联苯单体 4-(4-羟基-苯基)-2,3-二氮杂-1-酮(DHPZ)结构的环氧树脂(D-EP),并将这种环氧树脂引入到 RPUF 分子链结构中,使分子链的刚性增加。结果表明:D-EP 改性的 RPUF 的尺寸稳定性增加,50% 失重温度和残炭率也明显提高,且随着 D-EP 含量的增加,改性硬泡的阻燃性能、机械性能均得到提高。

3 结论

伴随世界能源日益减少和需求日益增长,低碳

经济已成为全球发展的趋势。近年来我国聚氨酯产品的年消耗增长率约 20%，而且我国“十三五”明确提出将加快聚氨酯产品在建筑节能等产业领域的推广应用，因此可以预见在未来建筑节能领域的应用中，RPUF 的应用前景相当广阔。然而，如果 RPUF 阻燃性能不好，必将带来更大的安全隐患。

随着人们对环保要求的提高，含卤阻燃剂的使用逐渐受到制约，且添加型阻燃剂会影响聚氨酯的物理性能，其应用也有一定的局限性，因此结构型阻燃剂成为未来阻燃聚氨酯研究的发展方向。

近年来，结构阻燃剂在制备阻燃 RPUF 方面已取得了许多可喜的成果，这些成果将推动 RPUF 产品升级，使其在保温市场的消费量将保持稳步快速增长的态势，逐渐缩小与国外发达国家的差距。

参考文献

- [1] 王金平,陈景辉.阻燃聚氨酯硬泡在建筑领域中的应用[J].消防技术与产品信息,2011(3):57-58.
- [2] Yang C G, Fischer L, Maranda S, et al. Rigid polyurethane foams incorporated with phase change materials: a state-of-the-art review and future research pathways[J]. Energy and Buildings, 2015, 87: 25-36.
- [3] 沈坚,张骥红.中国聚氨酯泡沫塑料行业状况及“十三五”发展建议[J].聚氨酯工业,2015,30(4):1-4.
- [4] 韩海军,段鹏飞,李红英.阻燃型喷涂硬质聚氨酯泡沫技术及其在建筑屋面中的应用[J].中国建筑防水,2015(23):31-35.
- [5] 阎美功.硬质聚氨酯泡沫塑料装配式冷库在船舶上的应用前景[J].塑料工业,2015,43(11):108-110.
- [6] 朱则刚.建筑节能保温领域聚氨酯硬泡材料的绿色商机[J].聚氨酯,2013(4):52-59.
- [7] 王金平,陈景辉.阻燃聚氨酯硬泡在建筑领域中的应用[J].消防技术与产品信息,2011(3):57-58.
- [8] 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.
- [9] 毋登辉.单组份磷——氮膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃硬质聚氨酯泡沫材料的研究[D].太原:中北大学,2013.
- [10] 温中印,马宏明,罗振扬.硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃研究进展[J].高分子通报,2014(7):7-12.
- [11] 吴志豪,温作杨,邵晓林,等.非卤阻燃剂阻燃机理及聚氨酯材料的阻燃简述[J].聚氨酯工业,2016,31(6):9-11.
- [12] Lorenzetti A, Modest M. Synthesis of phosphinated polyurethane foams with improved fire behavior[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 2364-2369.
- [13] 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):25-31.
- [14] 伍毓强,杜鹏飞,刘志鹏,等.磷杂非反应型阻燃多元醇制备聚异氰酸酯硬泡及性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):12-16.
- [15] 刘娟,闫莉,张琪,等.DAM-DOPO/APP 阻燃聚氨酯泡沫塑料的制备与性能研究[J].功能材料,2017,48(1):1236-1242.
- [16] 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 and Products, 2014, 52(1): 380-388.
- [17] Laoutid F, Bonnaud L, Alexander M, et al. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites[J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2009, 63(3): 100-125.
- [18] 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.
- [19] 李兆星,段燕芳,刘小会.阻燃聚合物聚醚多元醇的合成及其阻燃性能的研究[J].聚氨酯工业,2011,26(4):21-24.
- [20] 孔新平,崔爱华,魏建辉.新型含氮阻燃聚醚多元醇的合成及应用研究[C].西安:中国聚氨酯工业协会聚氨酯泡沫塑料专业委员会,2015.
- [21] 赵雪,朱平,张建波.硼系阻燃剂的阻燃性研究及其发展动态[C].杭州:中国阻燃学会,2006.
- [22] Paciorek-sadowska J, Czuprynksi B, Liszkowska 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.
- [23] Paciorek-sadowska J, Czuprynksi B, Liszkowska J. Boron-containing fire retardant rigid polyurethane-polyisocyanurate foams; part II - preparation and evaluation[J]. Journal of Fire Science, 2015, 33(1): 1-21.
- [24] 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 & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41): 10813-10822.
- [25] 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.
- [26] 崔爱华,魏建辉.结构型阻燃聚醚多元醇对聚氨酯硬质泡沫阻燃性能的影响[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(2):50-52.
- [27] 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.
- [28] 许乾慰,洪涛,周志平,等.异氰酸酯三聚体对异氰酸酯泡沫塑料的阻燃作用[J].高分子材料科学与工程,2017,33(1):74-80.
- [29] Rotaru I, Ionescu M, Dan D, et al. Synthesis of a new mannich polyether polyol with isocyanuric Structure [J]. Materiale Plastice, 2008, 45(1): 23-28.
- [30] 井健.耐高温阻燃聚氨酯硬质泡沫材料的制备与性能[D].大连:大连理工大学,2014.

收稿日期:2017-12-22

修稿日期:2019-06-26