开发与应用

多孔有机聚合物在隔热和阻燃方面的应用

魏慧娟 王 菲 张 政 孙寒雪 李 安*

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 作为一类新型的纳米多孔材料,多孔有机聚合物(Porous organic polymer,POP)由于其具有比表面积大,吸附性能强、相对密度低和环境友好等优点,在离子交换、催化、气体分离和气体储存等领域具有巨大的潜在应用前景,并引起了学术界的广泛关注。多孔有机聚合物高的孔隙率以及其独特的孔道结构,使其具有良好的隔热特性,通过引入含有不同阻燃元素或官能团的有机砌块可提升其阻燃性。因此,多孔有机聚合物可作为隔热和阻燃材料被使用。

关键词 多孔有机,聚合物,隔热,阻燃

Application of porous organic polymer in thermal insulation and flame retardant

Wei Huijuan Wang Fei Zhang Zheng Sun Hanxue Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract As a new class of nanoporous materials, porous organic polymers have enormous advantages of larger specific surface area, strong adsorption performance, low relative density and environmental friendliness. It has aroused widespread concern in academia with potential application prospects in ion exchange, catalytic, gas separation, gas storage and so on. The high porosity of the polymer and its unique pore structure give it excellent thermal insulation properties. The flame retardance of the polymer can be improved by introducing organic blocks contained different flame retardant elements or functional groups. Therefore, the porous organic polymer can be used as thermal insulation and flame retardant materials.

Key words porous organic matter, polymer, heat insulation, flame retardant

近年来,开发具有阻燃性能的隔热材料日益受到研究者的关注。一方面,居民住宅和商业建筑都需要使用大量的化石燃料,进而对能源造成了消耗。大量使用化石燃料,会导致温室效应、能源短缺和环境污染等一系列问题,人类将面临一个令人生畏的未来。建筑能耗约占全球能源需求的 40%,建筑物空间采暖和制冷所需的能源约占建筑总能耗量的 60%,占能源消费量的比例最大[1-2]。降低能源损失,选择更节能的建筑设计是建筑采暖和建筑降温最有效的手段,隔热就是实现这一价值最有效的工具[3]。因此,为了提高现代建筑物的能源利用效率,隔热材料的开发必不可少。另一方面,大多数的建筑保温材料都属于易燃有机聚合物,如聚苯乙烯[4]、聚氨酯[5]、聚乙烯[6]、壳聚糖[7]和纤维素[8]等,这些材料容易引起巨大的火灾事故,造成严重的财产损失和人员伤亡。因此,开发具有良好的隔热性和阻燃性的新型材料是现代建筑业的一大挑战。

1 多孔有机聚合物

多孔有机聚合物(POP)具有比表面积高、孔隙度良好、较高的热稳定性和化学稳定性等优点[9-10]。POP 的合成路线具有多样性,在多孔框架或孔的表

基金项目:国家自然科学基金项目(51663012,51462021)

作者简介:魏慧娟(1985-),女,博士,主要从事隔热材料和阻燃材料的研究。

联 系 人:李安(1973-),男,博士,研究员,博士生导师,主要研究领域为微纳孔化工材料,作为项目负责人主持了有关国家自然科学基金、甘肃省杰出青年基金、甘肃省自然科学基金等项目的研究。

面结合不同的化学官能团，可设计合成许多的POP[11-12]。POP还具有易加工的特性，可加工形成块体[13-14]和薄膜[15-17]，使其在实际应用中具有显著的优势。POP的制备方法包括直接模板法、嵌段共聚自组装和直接合成法，每种方法都有优势和局限性。

1.1 直接模板法

直接模板法是制备POP最简单、最通用的方法。通过选择合适的模板，可合成不同形状的POP，如球形多孔聚合物、管状多孔聚合物和有序多孔聚合物。一般来说，采用直接模板法合成多孔聚合物包括3个步骤[18]：(1)将制备聚合物框架所需的原材料渗入或吸附到模板的表面或者模板的间隙中；(2)分散的原料在原位聚合或凝固；(3)除去模板。筛选模板时要注意[19]：模板表面特性必须与合成聚合物的原材料具有兼容性，才会使模板被准确的复制，多数情况下，模板都需要进行表面改性使其与原材料兼容或者为聚合物提供更多的反应位点；模板必须具有明确的结构，通过合理的选择模板来调整聚合物的多孔结构；模板必须容易除去。二氧化硅是最常用的模板，因为它容易用氢氟酸(HF)或氢氧化钠(NaOH)进行化学刻蚀除去[20]。无论聚合物是线型的还是交联的，模板要足以承受较高的界面能和强大的毛细管作用，否则除去模板后孔会变形甚至发生坍塌。聚合物的壁面应该提供用于目标应用时可设计的功能。

模板的种类包括二氧化硅纳米材料、阳极氧化铝和聚合物纳米材料。直接模板法制备聚合物的原料包括预聚物和单体。采用聚合物作为原料时，原料引入模板的孔隙中或涂在它的表面上的相互作用是基于非共价相互作用。采用单体作为原料时，原料和模板之间除了有非共价相互作用外，还存在着模板表面原位生长聚合物框架时的共价作用(如表面接枝聚合技术)。聚合方法有常规聚合、电化学聚合和可控/活性聚合。

1.2 嵌段共聚自组装法

嵌段共聚物的合成和自组装已被研究者关注了很多年[21]。嵌段共聚物是通过共价键链接的2个或多个化学不同的聚合体组成的一类大分子。选用不同的方式连接这些嵌段会产生各种大分子结构，如二嵌段、三嵌段、星形或接枝共聚物。嵌段共聚物在纳米医学、脱氧核糖核酸(DNA)重组技术、能量和电子学等领域都具有潜在的应用[22-24]。多孔聚合物可采用嵌段共聚自组装的方法制备，自组装的过程不仅可以在纯的嵌段共聚物中进行，也可在嵌段共聚物和其他材料的复合物中进行。采用嵌段共聚物制备纳米结构的多孔聚合物时，嵌段聚合物可扮演两个不同的角色：嵌段共聚物作为孔模板，与预聚物进行自组装，再将其刻蚀除去产生孔隙，它也可以作为多孔聚合物框架的原料。

1.3 直接合成法

直接模板法和嵌段共聚自组装法制备多孔聚合物时，要形成聚合物孔隙就需要除去模板或嵌段共聚物，并可以精确确定其孔径的大小，但这两种方法也存在着一定的缺点：多孔聚合物的孔隙都是通过除去模板或共聚物形成，这降低了材料的利用率，而且多孔聚合物中缺少微孔。直接合成法就不存在这些缺点，它通过选择特定的聚合反应直接制备多孔聚合物，除去孔中的反应溶剂制备出较高比表面积的微孔聚合物、中/大孔聚合物和分级孔聚合物。直接合成多孔聚合物的材料通常包括可聚合单体，这就需要正确的选择单体以确保框架结构具有足够的稳定性。微孔聚合物，通常选用具有多功能反应位点和刚性的单体，形成线型或网络的框架结构。微孔聚合物都具有相对稳定的共价键(如C—C、C—H、C—N)，通常以无定形固体的形式存在[25]。直接合成多孔结构和功能性聚合物的工艺过程受到很多因素的影响，如单体的结构、反应类型和反应条件等，不同的参数条件下合成的多孔聚合物的结构和功能特性各不相同，因此多孔聚合物的种类繁多，功能各异，其应用领域极为广泛。

2 多孔有机聚合物的隔热和阻燃性

2.1 多孔有机聚合物的隔热性

POP是一种常见的多孔材料，因此多孔材料的隔热机理同样适用于POP。多孔材料是一种孔隙率高、体积密度小和比表面积高的功能材料，可用于化学、生态、航空、新能源和建筑等领域。多孔材料具有较低的导热系数，可有效的降低热量的传递，孔结构对隔热材料的影响最为显著。多孔隔热材料主要有2种：内部孔隙材料(如海绵和泡沫)和外部孔隙材料(粒状和颗粒)[26]。多孔隔热材料具有复杂的多孔结构，其传热途径主要有3种：不同气体分子之间的传热、沿着骨架结构传输热量和辐射传热。在孔隙很小条件下，对流可以忽略[27]。在低温条件下，辐射能很小，辐射传热可忽略，在高温条件下，辐射能提高。因此，传导是隔热材料最主要的传热方式。隔热行为是一个非常复杂的过程，多孔材料中

热量的传递包括穿过气孔的气相传热和绕开气孔的固相传热。Schlichting 等[28]研究了稠密和多孔氧化锆的导热系数,发现多孔性会使其导热系数下降。Nait-Ali[29]研究了体积分数为 45%～75%的多孔氧化锆,孔最多的样品其热导率接近 0.1W/(m·℃),这表明,孔体积分数越高,隔热性能越好。

隔热材料是导热系数小于 0.12W/(m·℃)的材料,通常具有轻质、多孔和导热系数低的特性,而 POP 材料具有比表面积大、孔径可控、骨架密度低、良好的化学物理性、可修饰性以及制备方法多样性等特点[30-31]。可见,POP 材料具备隔热材料的特性。因此,开发出高效隔热和阻燃的多孔有机聚合物材料,对节约能源和环境保护具有重要的现实意义。多孔隔热材料正在迅速发展,通过研究者深入的研究和完善,相信能够设计出各种结构和功能化的多孔有机聚合物,以满足实际需求。

2.2　多孔有机聚合物的阻燃性

阻燃的实质是延缓、抑制燃烧的传播或减少引燃出现的概率。阻燃处理的最终目标是通过引入阻燃剂使材料难以被燃或使材料能够自熄。阻燃剂有很多不同的类型,主要包括卤系阻燃、磷系阻燃、氮系阻燃、硅系阻燃和无机阻燃。

卤系阻燃剂燃烧时会产生卤化氢气体,这可以抑制燃烧的链式反应,产生的气体还可以稀释可燃性气体和氧气的浓度,起到阻燃作用,但是这种阻燃剂燃烧会释放大量的浓烟,产生腐蚀性气体和有毒物质。磷系阻燃剂受热分解产生磷酸,磷酸会促使聚合物脱水炭化形成焦炭层,阻隔氧气和热量进入基底材料,起到阻燃效果。常见的磷系阻燃如二乙基次磷酸铝、9,10-二氢-9-氧杂-10-膦菲-10-氧杂(DOPO)、磷酸酯和磷酸盐等[32-36]。氮系阻燃剂受热分解可释放出氨气、氮气、氮氧化物和水蒸气等气体,产生的这些气体不仅可以带走热量又可以起到稀释可燃性气体和氧气的浓度。硅系阻燃剂中的硅氧基团能够促使聚合物在高温下炭化,硅氧基团在炭层中还有助形成连续的、抗氧化的保护层,保护基底材料不被燃烧。常见的硅系阻燃剂主要有二氧化硅、聚倍半硅氧烷和蒙脱土等。常用的无机阻燃剂主要是氢氧化镁和氢氧化铝。氢氧化物受热分解时属于吸热过程,这会降低聚合物的热解温度;受热分解时还会放出水蒸气,稀释可燃气体和氧气的浓度进而起到阻燃的作用。无机阻燃剂的热稳定性好、不挥发、无毒、发烟量小和无腐蚀性,属于绿色阻燃剂。阻燃剂可通过添加的方式和反应的方式引入到聚合物中[37]。近年来,嫁接技术、微胶囊技术和层层自组装(LBL)技术也被广泛的应用于阻燃领域中。

一般而言,POP 材料是由刚性的砌块通过共价键链接而成的多孔三维网络结构。因此,POP 的化学组成和孔性能也可以通过调控有机砌块的化学组成和空间构型而进行调控,而且其合成方法多样。通过设计、选择含有不同阻燃元素或官能团的有机砌块,以 POP 砌块的化学组成和结构两个方面入手调控其隔热、阻燃性能。当然,也可以对 POP 进行改性(如微胶囊技术、LBL 技术)以提升其阻燃性。

3　结语

POP 具有较高的比表面积、良好的热稳定性及合成方法多样等优点,已广泛应用于工业、农业、交通和日常生活等领域。由于 POP 优异的孔性能,作为隔热材料具有巨大的优势,尤其是作为现代建筑节能保温材料其应用前景巨大。然而作为有机材料,其具有一定的易燃性。在现实中,不管是自然发生的还是人类活动造成的建筑物火灾,在全球范围内都已经造成了严重的财产损失和人员伤亡,并产生浓烟及有毒气体,使得生态系统遭受到了严重的破坏。因此,研究具备良好阻燃、隔热性能的 POP 材料引起了人们的高度重视。

相对于常规的多孔材料如多孔碳等,POP 在砌块设计、合成方法上灵活多变,为设计、制备具有特定功能性的 POP 材料提供了极大的便利。因此,可从化学组成和结构两个方面入手调控 POP 的隔热、阻燃性能,为隔热和阻燃领域开发出更多的 POP 材料。

参考文献

[1] Zheng G, Jing Y, Huang H, et al. Application of improved grey relational projection method to evaluate sustainable building envelope performance[J]. Applied Energy, 2010, 87(2): 710-720.

[2] Bolattürk A. Determination of optimum insulation thickness for building walls with respect to various fuels and climate zones in Turkey[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(11): 1301-1309.

[3] Wang Y, Huang Z, Heng L. Cost-effectiveness assessment of insulated exterior walls of residential buildings in cold climate [J]. International Journal of Project Management, 2007, 25(2): 143-149.

[4] Papadopoulos A M, Giama E. Environmental performance evaluation of thermal insulation materials and its impact on the building[J]. Building and Environment, 2007, 42(5): 2178-2187.

[5] Kumar A, Suman B M. Experimental evaluation of insulation materials for walls and roofs and their impact on indoor ther-

mal comfort under composite climate[J]. Building and Environment, 2013, 59: 635-643.

[6] Lakatos Á, Kalmár F. Investigation of thickness and density dependence of thermal conductivity of expanded polystyrene insulation materials[J]. Materials and Structures, 2013, 46(7): 1101-1105.

[7] Mati-Baouche N, De Baynast H, Lebert A, et al. Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan[J]. Industrial Crops and Products, 2014, 58: 244-250.

[8] Jelle B P. Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions-properties, requirements and possibilities[J]. Energy and Buildings, 2011, 43(10): 2549-2563.

[9] Ben T, Ren H, Ma S, et al. Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121(50): 9621-9624.

[10] Rose M, Klein N, Senkovska I, et al. A new route to porous monolithic organic frameworks via cyclotrimerization[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(3): 711-716.

[11] Jiang J X, Trewin A, Su F, et al. Microporous poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) networks: synthesis, properties, and atomistic simulation[J]. Macromolecules, 2009, 42(7): 2658-2666.

[12] Hu X, An Q, Li G, et al. Imprinted photonic polymers for chiral recognition[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(48): 8145-8148.

[13] Wood C D, Tan B, Trewin A, et al. Microporous organic polymers for methane storage[J]. Advanced Materials, 2008, 20(10): 1916-1921.

[14] Melosh N A, Davidson P, Chmelka B F. Monolithic mesophase silica with large ordering domains[J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(5): 823-829.

[15] Phillip W A, Rzayev J, Hillmyer M A, et al. Gas and water liquid transport through nanoporous block copolymer membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 286(1): 144-152.

[16] Bernards D A, Desai T A. Nanoscale porosity in polymer films: fabrication and therapeutic applications[J]. Soft Matter, 2010, 6(8): 1621-1631.

[17] Yang S Y, Park J, Yoon J, et al. Virus filtration membranes prepared from nanoporous block copolymers with good dimensional stability under high pressures and excellent solvent resistance[J]. Advanced Functional Materials, 2008, 18(9): 1371-1377.

[18] Thomas A, Goettmann F, Antonietti M. Hard templates for soft materials: creating nanostructured organic materials[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(3): 738-755.

[19] Wu D, Xu F, Sun B, et al. Design and preparation of porous polymers[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(7)3959-4015.

[20] Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E. Ordered mesoporous polymers of tunable pore size from colloidal silica templates[J]. Science, 1999, 283(5404): 963-965.

[21] Upadhyaya L, Semsarilar M, Fernandez-Pacheco R, et al. Porous membranes from acid decorated block copolymer nano-objects via RAFT alcoholic dispersion polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(10): 1899-1906.

[22] Hoheisel T N, Hur K, Wiesner U B. Block copolymer-nanoparticle hybrid self-assembly[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 40: 3-32.

[23] Figg C A, Simula A, Gebre K A, et al. Polymerization-induced thermal self-assembly(PITSA)[J]. Chemical Science, 2014, 6(2): 63-80.

[24] Kim J K, Yang S Y, Lee Y, et al. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1325-1349.

[25] Holst J R, Cooper A I. Ultrahigh surface area in porous solids[J]. Advanced Materials, 2010, 22(45): 5212-5216.

[26] Carson J K, Lovatt S J, Tanner D J, et al. Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005, 48(11): 2150-2158.

[27] Loeb Arthur L. Thermal conductivity: Ⅷ, a theory of thermal conductivity of porous materials[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 37(2): 96-99.

[28] Schlichting K W, Padture N P, Klemens P G. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(12): 3003-3010.

[29] Nait-Ali B, Haberko K, Vesteghem H, et al. Thermal conductivity of highly porous zirconia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(16): 3567-3574.

[30] McKeown N B, Hanif S, Msayib K, et al. Porphyrin-based nanoporous network polymers[J]. Chemical Communications, 2002, 23: 2782-2783.

[31] Kuhn P, Thomas A, Antonietti M. Toward tailorable porous organic polymer networks: a high-temperature dynamic polymerization scheme based on aromatic nitriles[J]. Macromolecules, 2009, 42(1): 319-326.

[32] Yang R, Hu W, Xu L, et al. Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 122: 102-109.

[33] Liu X, Xu D M, Wang Y L, et al. Smoke and toxicity suppression properties of ferrites on flame-retardant polyurethane-polyisocyanurate foams filled with phosphonate[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 125(7): 245-254.

[34] Toldy A, Szlancsik Á, Szolnoki B. Reactive flame retardancy of cyanate ester/epoxy resin blends and their carbon fibre reinforced composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 128: 29-38.

[35] Wirasaputra A, Yao X, Zhu Y, et al. Flame-retarded epoxy resins with a curing agent of DOPO-triazine based anhydride[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(8): 982-991.

[36] Wirasaputra A, Zheng L, Liu S, et al. High-performance flame-retarded polyamide-6 composite fabricated by chain extension[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301(5): 614-624.

[37] Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1661-1712.

收稿日期: 2018-04-13
修稿日期: 2019-06-20