

## 硬质聚氨酯泡沫无卤阻燃体系的研究进展

李贺, 高大海, 方兵, 闫宝林, 于建香, 戴玉华\*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

**摘要:** 硬质聚氨酯泡沫(RPUF)作为一种性能良好的保温材料, 常常应用于建筑、制冷、管路运输等, 但其易燃性也带来极大的安全隐患。传统的卤系阻燃材料虽然能大幅改善其阻燃性能, 但也会对环境产生较大的危害, 因此开发无卤阻燃体系变得尤为重要。本文综述了近年来用于硬质聚氨酯泡沫阻燃改性的无卤阻燃体系的研究进展, 包括无机阻燃剂、有机磷系阻燃剂以及其他无卤阻燃剂, 重点介绍了这三类阻燃剂对于RPUF阻燃性的影响。最后讨论了近年来新型材料在RPUF阻燃改性上的应用, 以及未来研究的可能。

**关键词:** 硬质聚氨酯泡沫; 无机阻燃剂; 有机磷系阻燃剂; 无卤阻燃剂

**中图分类号:** TQ 328.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-9278(2026)04-0137-12

**DOI:** 10.19491/j.issn.1001-9278.2026.04.021

## Research progress on halogen-free flame retardant systems for rigid polyurethane foam

LI He, GAO Dahai, FANG Bing, YAN Baolin, YU Jianxiang, DAI Yuhua\*

(College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Key Laboratory of Special Elastomeric Composite Materials, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Rigid polyurethane foam (RPUF), as a type of high-performance thermal insulation material, is widely used in construction, refrigeration, pipeline transportation, and other fields. However, its flammability presents a significant safety hazard. Although conventional halogenated flame retardants can effectively enhance its flame retardancy, they also pose serious environmental risks. Therefore, the development of halogen-free flame retardant systems has become particularly crucial. This article reviews recent research progress in halogen-free flame retardant systems for the flame retardant modification of rigid polyurethane foam. These systems include inorganic flame retardants, organic phosphorus-based flame retardants, and other halogen-free alternatives, with a focus on the effects of these three types of flame retardants on the flame retardancy of RPUF. Finally, the article discusses the application of novel materials in RPUF flame retardant modification in recent years and outlines potential future research directions.

**Key words:** rigid polyurethane foam; inorganic flame retardants; organophosphorus flame retardants; halogen-free flame retardants

### 0 前言

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)具有密度低、强度高、热导率低以及优良的吸声和缓震性等优点, 在建筑、制冷、管道运输、家具等领域得到广泛应用。然而, 硬质聚氨酯发泡材料含有大量有机成分, 极易燃烧, 极限氧指数仅为17%~19%, 且燃烧时会释放大量烟雾和有毒气体, 对环境造成污染, 导致人员伤亡和经济损失<sup>[1]</sup>。因此, 对RPUF进行阻燃改性以提高其性能变得尤为迫切。

传统的阻燃剂以卤系阻燃剂为主, 包括氟系、氯系和溴系等, 如全氟丁基磺酸钾盐、聚四氟乙烯氯化石蜡、双(六氯环戊二烯)环辛烷、以及高溴单体型、元素复合型和高分子聚合型等。虽然卤系阻燃剂效果显著、应用广泛, 但近年来由于十溴二苯醚和六溴环十二烷被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机物名单, 人们在关注卤系阻燃剂对环境的潜在危害的同时<sup>[2]</sup>, 也在研究无卤阻燃剂。

目前, 用于RPUF的无卤阻燃剂可分为三类, 分别为无机阻燃剂、有机磷阻燃剂及其他无卤阻燃剂。无

收稿日期: 2025-04-29

第一作者: 李贺(1999—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事阻燃硬质聚氨酯泡沫的研究, 2023540070@bipt.edu.cn

\*通信作者: 戴玉华(1971—), 女, 博士, 主要从事功能高分子材料的研究, daiyuhua@bipt.edu.cn

机阻燃剂主要包括氢氧化铝、氢氧化镁、蒙脱土、玻璃微珠和次磷酸铝等(如图1所示)。该类阻燃剂主要通过燃烧时分解吸热和释放水蒸气稀释可燃性气体来发挥阻燃抑烟作用。有机磷阻燃剂主要包括磷酸酯类、磷腈类、磷杂菲类等,不同种类的有机磷其阻燃机理亦不相同。磷酸酯类阻燃剂在燃烧过程中会分解释放具有猝灭作用的 $PO\cdot$ 和 $PO_2\cdot$ 自由基,捕捉可燃性自由基,在气相中发挥阻燃作用,同时生成的偏磷酸等物质催化聚合物成碳,从而形成更加完整致密的炭层,阻隔热量和可燃性气体的传递,在凝聚相中发挥阻燃作用。磷腈类阻燃剂主要是P—N之间的协同作用发挥阻燃作用,且分解温度较高、不产生大量的烟雾及有毒气体,是一种环境友好型阻燃材料。磷杂菲类主要通过高效的气相猝灭效应来达到阻燃效果<sup>[3-6]</sup>。其他无卤阻燃剂主要包括聚磷酸铵、可膨胀石墨、三聚氰胺及其衍生物等膨胀型阻燃剂,以及MOF、Mxene等新型结构材料。膨胀型阻燃剂受热时膨胀,在基体表面形成炭层,抑制烟雾,隔绝氧气和热量,进而起到阻燃作用<sup>[7]</sup>。

根据无卤阻燃剂的加入方式,无卤阻燃RPUF的制备方法主要包括添加反应型阻燃剂法、添加非反应型阻燃剂法、表面涂覆法<sup>[8]</sup>。添加反应型阻燃剂法是将分子结构中含有P、N等阻燃元素的多元醇或者异氰酸酯作为部分反应物,参与到聚氨酯基体制备中。该方法中阻燃剂通过化学反应键接到RPUF的结构中,制得本征型阻燃RPUF,其稳定性好,阻燃剂不易从基体中脱离。添加非反应型阻燃剂法则是通过物理共混的方式,将阻燃剂混入聚氨酯基体中,虽然存在一些相容

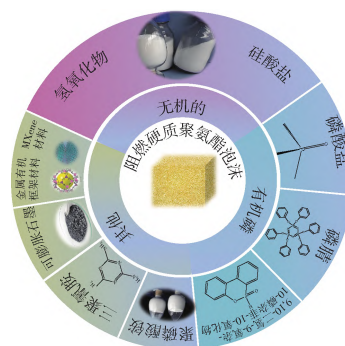


图1 阻燃材料分类示意图

Fig. 1 Flame retardant materials classification diagram

性差阻燃剂迁移等缺点,但是价格低廉、易操作且生产工艺简单,因此是目前常用的改性方法之一。表面涂覆法是在聚氨酯泡沫表面覆盖一层阻燃涂层,此方法可以明显降低泡沫的热释放速率并且对材料的物理机械性能影响较小。但涂覆法制得的聚氨酯泡沫材料在耐候性、耐腐蚀、耐物理磨损等方面存在问题<sup>[9-10]</sup>。

### 1 无机阻燃剂及其改性RPUF

无机阻燃剂具有无毒、无烟、价格低廉、来源广泛等优点,在聚氨酯发泡材料的阻燃改性中应用广泛。如氢氧化镁、氢氧化铝,分解产生金属氧化物和水,吸收PU燃烧的热量,从而降低了持续燃烧的可能性。同时,产生的金属氧化物还会作为阻隔层,抑制燃烧和烟雾的产生。此外,蒙脱土和次磷酸铝也经常用于RPUF的阻燃改性。无机阻燃剂在聚氨酯发泡材料中主要是作为非反应型阻燃剂添加,几种无机阻燃剂的应用情况如表1所示。

表1 无机阻燃剂对RPUF阻燃性能的影响

Tabl. 1 Effect of inorganic flame retardants on flame retardant properties of RPUF

阻燃剂	LOI值/%	UL 94	PHRR变化率/%	THR变化率/%	参考文献
2.5ATH/7.5MDH	—	—	-27.4	-10.7	[11]
60水镁石/10DMMP	28.4	—	—	—	[12]
60ATH/10DMMP	32.4	—	—	—	[12]
29ATH/5.8TPP	29.5	—	—	—	[13]
6.97GOBP/18.59BHAPE/39.77ATH	30.1	V-0	-51.1	-36.9	[14]
27.4ATH/27.4BH/12EG	34.0	—	-63.7	-25.8	[15]
5ZnO/8DMMP/8APP	28.0	—	-39.6	—	[16]
5MMT/8DMMP/8APP	28.5	—	-42.5	—	[16]
5Zeolite/8DMMP/8APP	29.5	—	-56.0	—	[16]
15EG/5AHP	37.8	—	-55.2	-80.0	[17]

注: LOI值: 极限氧指数又称氧指数,是在规定条件下,试样在氮、氧混合气体中,维持平衡燃烧所需的最低氧浓度,以体积分数表示。该数值越大说明阻燃性越强。UL 94: 常用的塑料阻燃性能评价标准,可分为12级,包括HB、V-0、V-1、V-2、5VA、5VB、VTM-0、VTM-1、VTM-2、HBF、HF-1、HF-2等。PHRR为热释放速率峰值,样品点燃后单位面积释放热量的速率峰值。THR为总热释放量,指材料从点燃到火焰熄灭所释放热量的总和。

Chai等<sup>[11]</sup>使用不同比例的氢氧化铝和氢氧化镁制备阻燃RPUF。当两者比例为1:3时,RPUF的阻燃性

能和热稳定性都得到显著提高,点燃时间延长到14.33 s,热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量

(THR)分别下降了 50.79 kW/m<sup>2</sup>和 2.60 MJ/m<sup>2</sup>。然而,由于金属氧化物的添加量较高,导致材料的抗压性能明显下降,从而影响材料的力学性能。因此,目前的研究方向主要是将氢氧化物与其他阻燃剂配合使用。如 Zhang 等<sup>[12]</sup>将氢氧化物同甲基磷酸二甲酯(DMMP)协同使用制备了一系列硬质聚氨酯泡沫。当添加 60%的氢氧化铝和 10%的 DMMP 时,极限氧指数(LOI 值)提高到 32.4%。Thirumal 等<sup>[13]</sup>以氢氧化铝(ATH)和磷酸三苯酯(TPP)的混合物为阻燃剂制备了 RPUF,ATH 和 TPP 的加入显著降低了聚氨酯发泡材料的火焰蔓延速度,LOI 值最高可达 29.5%,并且烟密度也有所下降。Bo 等<sup>[14]</sup>合成了一种地沟油生物基多元醇(GOBP)和反应型阻燃剂双(2-羟乙基)-氨基甲基磷酸二乙酯(BHAPE),并将该阻燃剂同氢氧化铝一同添加到聚氨酯发泡材料中,制成生物基阻燃硬质聚氨酯泡沫。该硬质聚氨酯泡沫的极限氧指数为 30.1%,通过了 UL 94 的标准测试。除了将氢氧化铝同另外一种阻燃剂组成二元协同阻燃体系,也可以将氢氧化铝同两种阻燃剂组成三元协同阻燃体系,进而大幅提升硬质聚氨酯泡沫材料的阻燃性能。如 Xi 等<sup>[15]</sup>将氢氧化铝、[双(2-羟乙基)氨基]-甲基磷酸二甲酯(BH)和可膨胀石墨(EG)组成的三元协同阻燃体系,用于制备阻燃硬质聚氨酯泡沫,其极限氧指数提高至 34.0%。

除了常见的氢氧化物外,蒙脱土和次磷酸铝也被广泛用作无机阻燃剂。它们通常与其他阻燃剂一起构成协同阻燃体系。Xu 等<sup>[16]</sup>将纳米氧化锌(ZnO)、沸石(Zeolite)、蒙脱土(MMT)分别与聚磷酸铵(APP)和甲基磷酸二甲酯(DMMP)结合,制备了用于硬质聚氨酯泡沫的协同阻燃体系。研究发现,5MMT/8DMMP/8APP/PU 配方可以使硬质聚氨酯泡沫的 LOI 值提高至 28.5%。MMT 的加入主要促进了炭层的形成,从而起到了隔热的作用。Xu 等<sup>[17]</sup>以 EG 和次磷酸铝(AHP)为阻燃剂制备了阻燃 RPUF,可使 LOI 值最高达到 37.8%,热释放速率峰值和总热释放量均低于纯 RPUF。

## 2 有机磷阻燃剂及其改性 RPUF

有机磷阻燃剂主要包括磷酸酯类、磷腈类、磷杂菲类等。磷酸酯类通常为小分子液体,具有黏度低、相容性好等特点。磷腈类则是以 P、N 交替双键排列为主链结构的一类无机化合物,通常以环状或者线型结构存在。磷杂菲类则主要是由 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与其他不饱和基团发生反应生成

的一系列衍生物,也是目前阻燃聚氨酯硬泡领域常用的一种阻燃剂。有机磷阻燃剂一般具有较高的磷含量,燃烧过程中生成的磷酸、偏磷酸使聚合物脱水成碳,形成碳层,阻挡热的传递,在凝聚相中发挥阻燃作用。同时燃烧时还会分解产生具有猝灭效应的 PO·和 PO<sub>2</sub>·自由基,捕捉可燃性气体,在气相中发挥阻燃作用(图 2)。

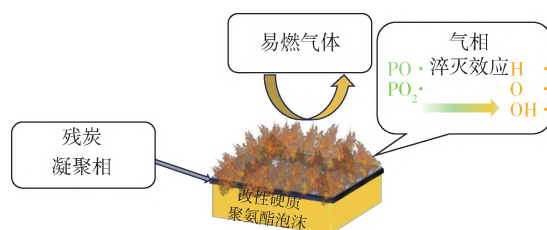


图 2 有机磷系阻燃剂的阻燃机理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the flame retardant mechanism of organophosphorus flame retardants

### 2.1 磷酸酯类阻燃剂

磷酸酯类阻燃剂是以三氯氧磷为主要原料,与酚、醇等化合物发生消除反应而制备得,常见结构如图 3 所示。磷酸酯类阻燃剂可作为非反应型和反应型阻燃剂添加到 RPUF 中。

DMMP 中磷含量高达 25%,是阻燃聚氨酯泡沫材料中效率较高的一种添加型阻燃剂,并经常与其他阻燃剂协同使用。Zhu 等<sup>[18]</sup>研究了 DMMP 和 APP 对 RPUF 阻燃性能的影响。结果显示极限氧指数提高到 29.1%,热释放速率峰值和总热释放量分别下降至 161.1 kW/m<sup>2</sup>和 21.8 MJ/m<sup>2</sup>,相比于单独添加两种阻燃剂阻燃性能有所改善。DMMP 也可与无机物配合使用,如氧化石墨烯、可膨胀石墨等。Wang 等<sup>[19]</sup>制备了氧化石墨烯/二氧化硅纳米球杂化物(SNGO),并将该杂化物与 DMMP 进行组合。当配方为 2SNGO/18DMMP/RPUF 时,极限氧指数可达 24.0%,热释放速率峰值和总热释放量分别下降了 44.8%和 43.8%。Feng 等<sup>[20]</sup>制备了一系列含 DMMP 和 EG 的阻燃 RPUF,DMMP/EG 体系可以使 RPUF 的 LOI 值提高到 33.0%。Gao 等<sup>[21]</sup>以氧化石墨烯(GO)、硼酸以及 3-氨基丙基三乙氧基硅烷为原料制备了功能化氧化石墨烯(fGO),并将其同 EG、DMMP 组成阻燃体系用于 RPUF 的阻燃性能研究。该体系可以使 RPUF 的 LOI 值达到 28.1%,UL 94 测试达到 V-0 等级,热释放速率峰值下降 32.9%。

除了常用的甲基磷酸二甲酯外,一些反应型磷酸酯类阻燃剂也用于改善硬质聚氨酯泡沫的阻燃性能。

如 Xu 等<sup>[22]</sup>合成出了一种阻燃剂甘油/乙醇磷酸酯 [GEP, 图 3(c)], 添加 8 % 的 GEP 可以使极限氧指数达到 23.5 %, 峰值放热率降低到 133 kW/m<sup>2</sup>。Jia 等<sup>[23]</sup>以三氯氧磷和缩水甘油合成了反应型阻燃剂磷酸三缩水甘油酯 [POG, 图 3(d)], 当 POG 的添加量为 33 % 时, LOI 值可达 22.3 %, 并且总放热量下降了 30.2 %。Xing 等<sup>[24]</sup>制备了木质素衍生阻燃剂 [Lignin-POH, 图 3(e)], 与改性 APP 组成了协同阻燃体系, 降低了 RPUF 的放热率、总放热率, 改善了阻燃性能。

GEP、POG、Lignin-POH 等反应型阻燃剂提高了阻燃剂与聚氨酯基体之间的相容性, 降低了对力学性能的影响, 但相比于 DMMP 等非反应型阻燃剂, 阻燃效率还有待提升。添加磷酸酯类阻燃剂的 RPUF 其

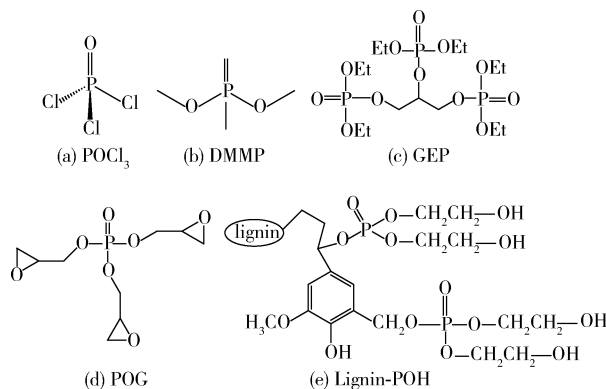


图 3 三氯氧磷及其衍生阻燃剂<sup>[22-24]</sup>

Fig. 3 Triclosan and its derived flame retardants<sup>[22-24]</sup>

阻燃性能如表 2 所示。

表 2 磷酸酯类阻燃剂对 RPUF 阻燃性能的影响

Tab. 2 Effect of phosphate flame retardants on the flame retardant properties of RPUF

阻燃剂	LOI 值/%	UL 94	PHRR 变化率/%	THR 变化率/%	参考文献
28.3EMF/2.8DMMP/2.8APP	29.1	—	-10.4	-22.4	[18]
2SNGO/18DMMP	24.0	—	-44.8	-43.8	[19]
12.8EG/3.2DMMP	33.0	—	-65.5	-57.8	[20]
6.8EG/2.3DMMP/0.2fGO	28.1	V-0	-32.9	-25.1	[21]
8GEP	23.5	—	-35.7	-	[22]
33POG	22.3	—	-5.6	-30.2	[23]
15PFAPP/30PL	24.5	—	-58.9	-27.1	[24]

## 2.2 磷腈类阻燃剂

磷腈类阻燃剂的结构特点为 P、N 交替双键排列。作为一种全磷氮杂环非共轭化合物, 具有出色的耐高低温特性、高氧指数和低排烟量。聚磷腈化合物在阻燃方面发挥作用主要体现在 3 个方面: (1) 在高温下, 六元环结构使其能够生成致密碳层, 有效隔热。(2) 受热分解后产生的磷酸、偏磷酸和聚磷酸在聚合物表面形成一层保护膜, 隔绝热量和空气。(3) 燃烧时, PO· 和 PO<sub>2</sub>· 基团能够与火焰中的 H· 和 HO· 自由基反应, 抑制火焰的蔓延<sup>[25-26]</sup>。

用于改善硬质聚氨酯阻燃性能的聚磷腈类化合物通常为六氯环三磷腈 (HCCP) 和六苯氧基环三磷腈 (HPCTP)。由于六氯环三磷腈中磷氯键活泼且含有对环境有害的卤素氯, 所以一般是将六氯环三磷腈作为中间体来合成无卤阻燃剂六苯氧基环三磷腈, 如图 4 所示<sup>[27]</sup>。

Yang 等<sup>[28]</sup>以六氯环三磷腈、亚磷酸二乙酯和对羟基苯甲醛为原料合成了反应型阻燃剂六(磷酸-羟甲基-苯氧基)环三磷腈 (HPHPCP), 添加 15 % 的 HPHPCP 可使 RPUF 的 LOI 值达到 25 %, 并且通过了 UL 94 水平燃烧测试的 HF-1 级。Yang 等<sup>[29]</sup>又合成了基于环三

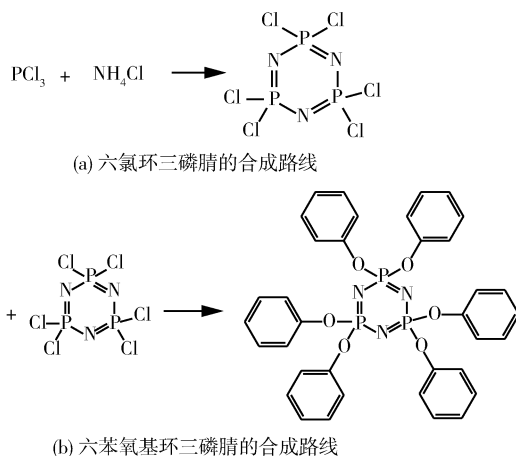


图 4 六氯环三磷腈和六苯氧基环三磷腈的合成路线<sup>[27]</sup>

Fig. 4 Synthetic routes for hexachlorocyclotriphosphonitrile and hexaphenoxy cyclotriphosphonitrile<sup>[27]</sup>

磷腈的多元醇 (HDPCP), 当 HDPCP 添加量为 25 % 时, LOI 值高达 25 %。Zhang 等<sup>[30]</sup>则通过六氯环三磷腈 (HCCP) 制备出了具有优异热稳定性的六苯氧基环三磷腈 (HPCTP), 同时添加 5 % 的玻璃纤维 (GF), 可以使硬质聚氨酯泡沫的 LOI 值达到 28.7 %, 明显改善了 RPUF 的阻燃性能。

目前,六氯环三磷腈以及六苯氧基环三磷腈在国内外都已经实现了工业化,且需求较大。目前其他聚磷腈类化合物尚停留在实验室阶段。未来应用于硬质聚氨酯泡沫的聚磷腈类阻燃剂,应是环保型、可便于工业化生产且对于硬质聚氨酯泡沫本身特性不产生影响的产品。

### 2.3 磷杂菲类阻燃剂

磷杂菲类阻燃剂主要由DOPO与其他不饱和基团反应制得。DOPO具有活泼的P—H基团,易与不饱和化合物发生自由基加成反应、与醇发生脱水反应、与酯发生酯交换反应等。DOPO类化合物燃烧过程中能够释放具有猝灭作用的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,可以抑制基体的进一步分解;分解产生的聚磷酸类物质能够黏附在基体表面,促进基体形成完整致密炭层而发挥阻隔火源的作用<sup>[31]</sup>。

磷杂菲类阻燃剂因为可以与不同的基团相连接,所以既可以作为添加型阻燃剂也可以作为反应型阻燃剂。基于DOPO基的添加型阻燃剂类型众多(结构如图5所示)。Zhang等<sup>[32]</sup>以苯甲醛、苯胺和DOPO合成

了一种添加型的新型磷氮阻燃剂(DOPO-BA),可使RPUF的LOI值提高到28.1%,DOPO-BA的加入也促进了焦炭的形成。Liu等<sup>[6]</sup>通过DOPO与乙醇胺、2-乙炔基-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪、丙烯酰胺等分别反应制备了3种DOPO衍生阻燃剂,ETA-DOPO、DTE-DOPO、AAM-DOPO,并探究了不同磷含量对RPUF阻燃性能的影响。Liu等<sup>[33]</sup>通过甲醛以及三聚氢氯与DOPO反应制备了一种DOPO基的无卤阻燃剂ODOPM-CYC。ODOPM-CYC的加入明显改善了RPUF的阻燃性能,可以使LOI值达到26%,最高可以达到UL 94 V-0等级。除了在DOPO上引入提高阻燃性能的基团外,也有研究者在DOPO上引入提高抗静电性能的基团,以此来满足RPUF在电子设备上应用的需求。如Zhan等<sup>[34]</sup>将聚苯胺与DOPO以及针状焦炭(NC)偶联制备了一种新型阻燃抗静电材料DPA@NC,在RPUF中加入后,复合材料的体积电阻降低。当添加量为25%时,水平燃烧实验达到了HB等级,极限氧指数可达27.2%,*PHRR*和*THR*分别降到321.6 kW/m<sup>2</sup>和101.8 MJ/m<sup>2</sup>。

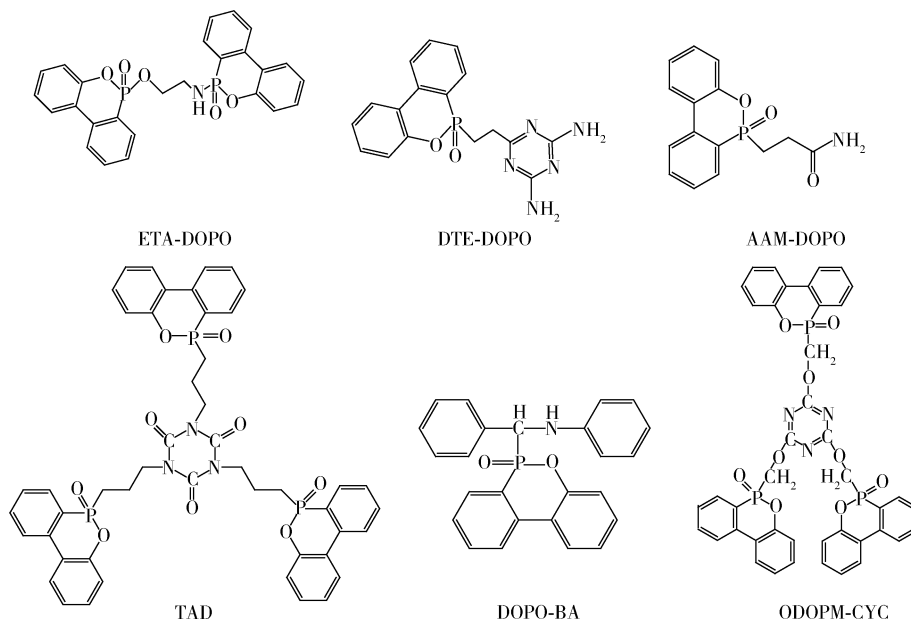


图5 基于DOPO的添加型阻燃剂<sup>[6,31-33]</sup>

Fig. 5 Additive DOPO-based derived flame retardants<sup>[6,31-33]</sup>

为了提高阻燃剂与硬质聚氨酯泡沫材料的相容性,一些研究者制备了基于DOPO的反应型无卤阻燃剂(结构如图6所示)。Wu等<sup>[35]</sup>以DOPO、马来酸(MA)、乙二醇(EG)为原料合成出了新型的芳香族含磷阻燃多元醇DOPO-MA-EG,加入到RPUF中后,RPUF的LOI提高到26.3%,在UL 94的水平燃烧实验中达到HF-1等级,*PHRR*和*THR*均有所下降。

Wang等<sup>[36]</sup>用DOPO与富马海基硅氧烷(FPASO)制备了阻燃剂FPASO-DOPO,并成功引入到了RPUF的交联网络中。FPASO-DOPO的加入使极限氧指数提高到26.1%,总烟雾释放量降低了17.5%,且达到了UL 94的V-0等级。Wang等<sup>[37]</sup>设计并合成出具有2个磷基基团的阻燃剂PDEP,并与可膨胀石墨(EG)协同使用。添加12%PDEP和8%

的可膨胀石墨,可以使RPUF的LOI达到27.2%,并且达到V-0等级。Gong等<sup>[38]</sup>则以DOPO、马来酸酐、二乙醇胺和三乙氧基(3-缩水甘油氧基丙基)硅烷(KH-561)制备了含有P、N、Si 3种阻燃元素的反应型阻燃多元醇DOPO-MASi。当其添加量为20%,同时加入

5%EG,可使RPUF的LOI值达到30%,并且UL 94垂直燃烧实验达到V-0等级,热释放速率峰值、总热释放量、总烟释放量均大幅下降,改善了RPUF的阻燃性能,同时在该添加量下RPUF也保持了良好的力学性能。

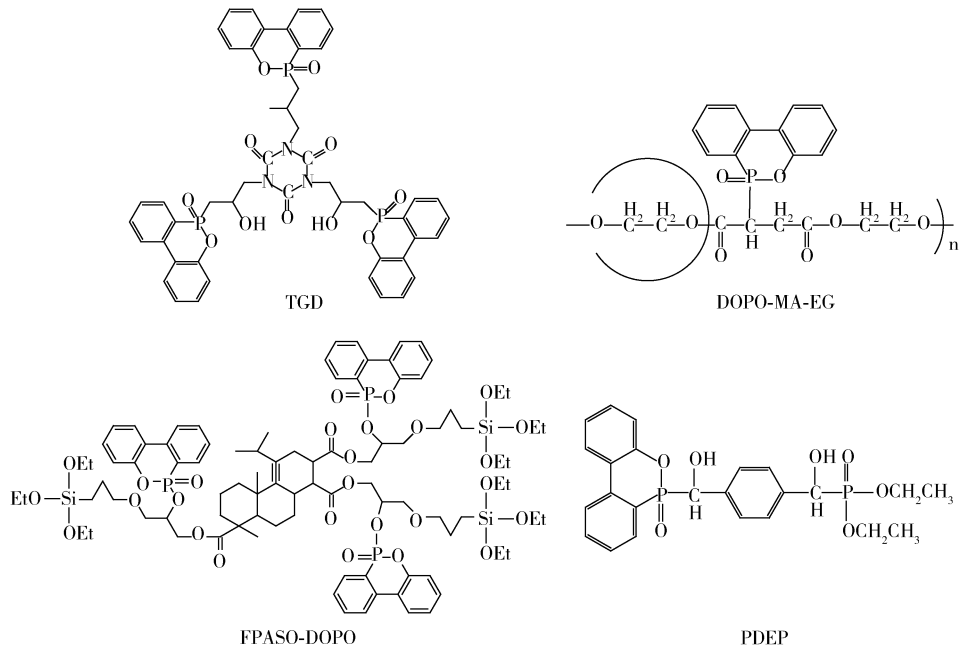


图6 基于DOPO的反应型阻燃剂<sup>[31,35-37]</sup>

Fig. 6 Reactive DOPO-based derived flame retardants<sup>[31,35-37]</sup>

DOPO基的阻燃剂除了作为反应型、添加型外,也有研究者将其作为涂覆型阻燃剂应用于RPUF。Zhang等<sup>[39]</sup>以酚醛树脂(PF)、DOPO、纳米SiO<sub>2</sub>为原料设计合成了阻燃涂料,将其涂覆在RPUF上,可使

RPUF的LOI值达到29.3%,UL 94垂直燃烧实验测试为V-0等级,并可抑制烟雾的释放量,提高了RPUF的阻燃性和抑烟性能。磷杂菲类阻燃剂用于改善RPUF阻燃性能的研究情况如表3所示。

表3 磷杂菲类阻燃剂对RPUF阻燃性能的影响

Tab. 3 Influence of phosphorus-hexaphenanthrene flame retardants on the flame retardant properties of RPUF

阻燃剂	LOI值/%	UL 94	PHRR变化率/%	THR变化率/%	参考文献
7.9DOPO-BA	28.1	—	-8.4	-19.5	[32]
ETA-DOPO	22.2	HF-1	-25.6	-7.6	[6]
DTE-DOPO	22.2	HF-1	-23.0	-7.2	[6]
AAM-DOPO	22.3	HF-1	-37.6	-22.5	[6]
ODOPM-CYC	26.5	V-0	-33.8	-24.0	[33]
25DPA@NC	27.2	—	-27.6	-15.2	[34]
20.3 DOPO-MA-EG	26.3	HF-1	-33.5	-30.8	[35]
20FPASO-DOPO	26.1	V-0	-33.6	-14.6	[36]
12PDPE/8EG	27.2	V-0	-56.9	-24.4	[37]
20DOPO-MASi/5EG	30.0	V-0	-47.6	-58.0	[38]
2DOPO/纳米SiO <sub>2</sub>	29.3	V-0	-49.9	-45.7	[39]

此外,基于DOPO的阻燃剂还可以兼顾其他性能需求,如同时引入阻燃和抗静电性能基团<sup>[34]</sup>,可同时提高RPUF的阻燃性能与抗静电性能,使其可以在更多

的场景应用。

综上所述,有机磷系阻燃剂具有同时在气相和凝聚相发挥阻燃作用的特点,性能较优。但也存在产烟

量较高以及在燃烧时释放有毒气体等问题。阻燃RPUF的市场需求量大,而产业化的有机磷系阻燃剂却较少,大多仅在试验阶段,这都将影响有机磷阻燃剂在RPUF中的应用。

### 3 其他无卤阻燃剂及其改性RPUF

其他无卤阻燃剂主要包括聚磷酸铵、可膨胀石墨、三聚氰胺及其衍生物等膨胀型阻燃剂和近年来研究较多的MOF、Mxene类等阻燃剂。膨胀型阻燃剂有3个组成基本要素,即酸源、炭源和气源。酸源一般是无机酸或者在加热条件下能够原位生成酸的化合物,如磷酸、硼酸等。炭源又称成碳剂,主要是一些含碳量较高的多羟基化合物,如淀粉、蔗糖、环糊精、季戊四醇等。气源也称发泡源或膨胀剂,受热会释放惰性气体,主要为三聚氰胺、双氰胺、聚磷酸铵等<sup>[40-42]</sup>。在3种组分中,酸源占主导地位,气源和炭源起协同阻燃作用<sup>[43]</sup>。MOF、Mxene类阻燃剂则具有良好的促进成碳和抑烟作用,常常作为协同阻燃剂应用于RPUF的阻燃改性。

#### 3.1 聚磷酸铵类阻燃剂

聚磷酸铵(APP),又称多聚磷酸铵或缩聚磷酸铵,是一种含有P、N两种阻燃元素的聚磷酸盐,主要作为膨胀型阻燃体系的酸源和气源。APP有低聚、中聚、高聚3种聚合度,且聚合度越高吸湿性、水溶性越小。由于聚磷酸铵的吸湿性较高,在聚合物中不易分散且阻燃持久性较低,因此常将APP表面改性或微胶囊化后再应用到硬质聚氨酯泡沫中。

Lu<sup>o</sup>等<sup>[44-46]</sup>分别以4种共聚物,包括聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸羟乙酯、三聚氰胺甲醛树脂、聚乙烯醇-三聚氰胺甲醛树脂、纳米纤维素-双氰胺甲醛等为壳,制备了4种微胶囊化的聚磷酸铵,即MHAPP、MFAPP、VMFAPP以及DFNAPP。4种微胶囊化的APP阻燃

剂均可使RPUF的LOI值达到24%左右,UL 94垂直燃烧实验达到V-0等级,且经过浸水试验后仍保持良好的阻燃性能。Li<sup>[47]</sup>以聚甲基丙烯酸甲酯为壳制备了PMAPP,添加量为25%时,可使RPUF的LOI从18.4%增加到25.3%,PHRR和THR分别降低到169.9 kW/m<sup>2</sup>和8.53 MJ/m<sup>2</sup>,与未添加的RPUF相比,分别降低33.7%和39.2%。Cheng等<sup>[48]</sup>以聚脲为壳制备了微胶囊聚磷酸铵POAPP,添加量为20%时,RPUF的LOI值达到24.8%,PHRR和THR均有所下降,且RPUF的力学性能也有所改善。

上述研究通过为APP引入壳结构,以保证APP能够在硬质聚氨酯泡沫中分散良好且具有持久的阻燃性能。除此之外,也有研究者通过引入带有阻燃元素的壳或者对APP进行表面改性,以改善与聚氨酯基体的相容性,并促进成碳物质的生成。如Li等<sup>[49]</sup>用β-环糊精对APP进行表面改性制备了β-APP,β-APP可以与聚氨酯中的异氰酸酯反应,并可促进成碳。添加25%β-APP,RPUF的LOI值提高到24.9%,PHRR、THR均降低。Yang等<sup>[50]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了微囊化聚磷酸铵(Si-APP),可使RPUF的LOI值达到22.8%,UL 94达到V-0级,在水中浸泡15天后UL 94仍可通过V-1级,LOI值为21.8%。Si元素的引入使RPUF具有更致密的焦碳渣和更高的热阻,从而抑制燃烧过程中的传质和传热,改善RPUF的阻燃性能。

表4中列出了改性APP对RPUF阻燃性能的影响,不难发现RPUF的阻燃性能均有所提高。核壳结构及阻燃元素的一并引入,为今后APP的改性研究提供了思路。即可以将另一种阻燃物质作为壳,APP作为核,二者组成新型的核壳结构阻燃剂,极少量添加就可以大幅提高RPUF的阻燃性能,从而解决添加量较多造成的RPUF泡沫结构不稳定等问题。

表4 改性APP对RPUF阻燃性能的影响

Tab. 4 Effect of modified APP on flame retardant properties of RPUF

阻燃剂	LOI值/%	UL 94	PHRR变化率/%	THR变化率/%	参考文献
16.7MHAPP	24.4	V-0	—	—	[44]
16.7MFAPP	24.5	V-0	—	—	[45]
16.7VMFAPP	25.5	V-0	—	—	[45]
16.7DFNAPP	24.5	V-0	—	—	[46]
25PMAPP	25.3	—	-33.7	-39.2	[47]
20POAPP	24.8	—	-39.4	-33.9	[48]
25β-APP	24.9	—	-43.8	-37.6	[49]
30Si-APP	22.8	V-0	—	—	[50]

#### 3.2 三聚氰胺类阻燃剂

三聚氰胺含氮量较高,燃烧时释放的大量惰性气

体稀释可燃气体,达到阻燃功能。在膨胀型阻燃体系中三聚氰胺常作为气源发挥作用,单独添加三聚氰胺,

RPUF 达不到阻燃等级,所以通常以三聚氰胺为基体引入其他阻燃元素衍生出一系列的阻燃剂进行应用。如三聚氰胺与甲醛反应,形成可包覆的三聚氰胺甲醛树脂外壳,与其他阻燃剂形成核壳结构发挥阻燃性能。Liu 等<sup>[51]</sup>以三聚氰胺甲醛树脂(MF)为外壳,焦磷酸哌嗪为核,在制备微胶囊过程中再引入钴离子形成络合物,形成 MF 配位 Co 微胶囊的焦磷酸哌嗪(MF-Co@PAPP)。加入 17% MFCo@PAPP,可使 RPUF 的 LOI 值达到 23.2%,UL 94 达到 V-0 等级,并且经过 14 天的浸水测试后,LOI 值仅下降 1.1%,仍能通过 V-1 等级测试。Xu 等<sup>[52]</sup>采用三聚氰胺(MA)包覆沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)制备了核壳结构,并用硅藻土修饰 ZIF-8@MA,得到了核壳阻燃剂 ZMD。添加 10.0% ZMD 后,RPUF 的 LOI 提高到 25.4%,*PHRR* 和 *THR* 分别降低 50.1% 和 61.8%。

三聚氰胺除了与甲醛反应形成三聚氰胺甲醛树脂壳结构外,一些研究者也以三聚氰胺为基体衍生得到反应型阻燃剂(图 7)。Yuan 等<sup>[53-54]</sup>制备了三聚氰胺基的含氮多元醇(MADP),并将其与自制的含磷多元醇(BHPP)以及 DOPO 复配,用于 RPUF 的阻燃改性。发现 MADP/BHPP 以 1:1 比例复配,加入量为 22% 时,可以改善 RPUF 的阻燃性能。当再加入 15% 的可膨胀石墨, RPUF 的 LOI 值可达到 33.5%,*PHRR*、*THR* 分别降低了 52.4% 和 48%。Li 等<sup>[55]</sup>以自制的环保型三聚氰胺树脂(EFMR)与环氧丙烷合成了绿色反应型聚醚多元醇 GPP。以纯 GPP 为原料制备的 RPUF,其 LOI 值达到 30.4%。Liu 等<sup>[56]</sup>以 1,2-丙二醇(PG)和六甲氧

基亚甲基三聚氰胺(HMMM)制备出三聚氰胺基聚醚多元醇(HMMM-PG),与普通多元醇相比,其制备的 RPUF 阻燃性能有所改善,LOI 值达到 20.9%。

基于三聚氰胺基的反应型阻燃剂大多是引入了羟基基团,除此之外,一些研究者也通过在三聚氰胺中引入含 P 基团而制备添加型三聚氰胺基阻燃剂。如 Wang 等<sup>[57]</sup>合成了 2,2-二乙基-1,3-丙二醇磷酰三聚氰胺(DPPM)阻燃剂。添加 9.0% DPPM 使 RPUF 达到 UL 94 的 V-0 等级,LOI 值为 29.5%。Gao 等<sup>[58]</sup>则合成了一种含 P、N 元素的三聚氰胺衍生物阻燃剂(MI-FR),添加量为 9% 时,可以使 RPUF 的 LOI 值达到 24.5%,UL 94 为 V-0 等级。Liu 等<sup>[59]</sup>制备了一种新型氮磷阻燃剂,三聚氰胺氨基三甲基磷酸(MATMP),其添加量为 15% 时,RPUF 的 UL 94 为 V-0 等级,LOI 值为 25.5%。

近年来生物材料发展迅速,也有研究者合成了生物基三聚氰胺甲醛树脂,用来改善 RPUF 的阻燃性能。Wang 等<sup>[60]</sup>分别通过甘油改性(GMF)、海藻酸钠改性(SGMF)和木质素磺酸改性(LGMF)制备了 3 种三聚氰胺甲醛反应型阻燃剂,如图 7 所示。GMF、SGMF、LGMF 的加入可使 RPUF 的 LOI 值分别达到 23.0%、25.8%、25.2%,热释放速率峰值和总热释放量均明显降低。综上所述,三聚氰胺衍生得到的各种阻燃剂均可改善 RPUF 的阻燃性能(详见表 5)。生物基聚合物作为一种绿色环保可持续发展材料正越来越受到研究者的青睐,或许将成为 RPUF 阻燃改性的主要研究方向。

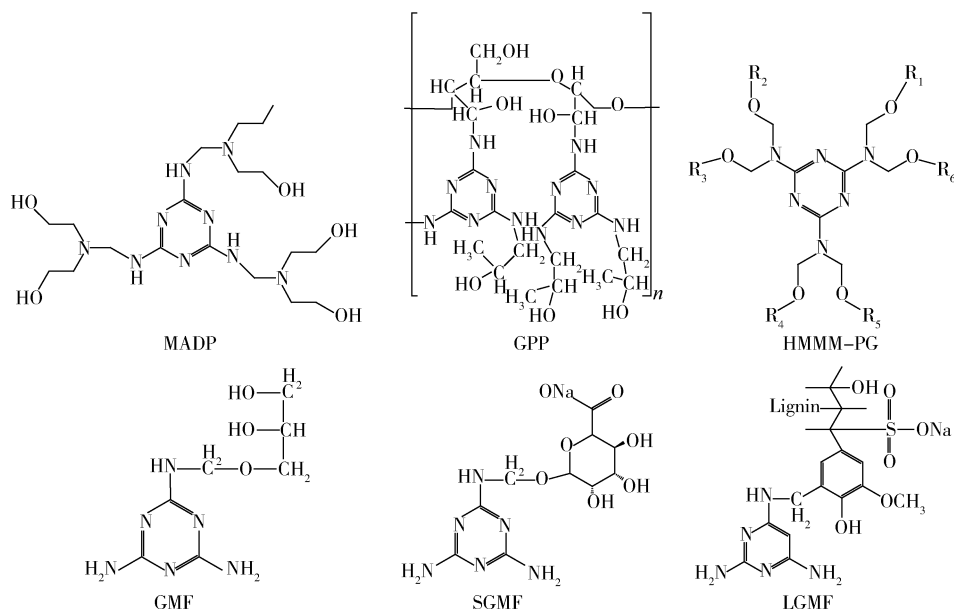


图 7 基于三聚氰胺的反应型阻燃剂<sup>[53,55-56,60]</sup>

Fig. 7 Melamine-based derived reactive flame retardants<sup>[53,55-56,60]</sup>

表5 三聚氰胺基阻燃剂对RPUF阻燃性能的影响

Tab. 5 Effect of melamine-based derived flame retardants on the flame retardant properties of RPUF

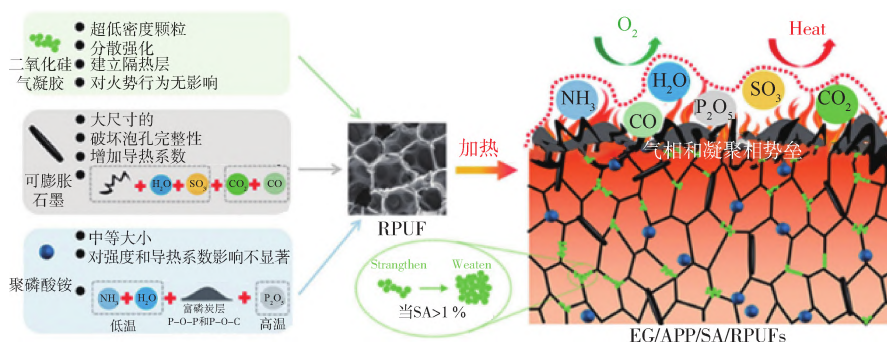
阻燃剂	LOI值/%	UL 94	PHRR变化率/%	THR变化率/%	参考文献
10ZMD	25.4	—	-50.1	-61.8	[52]
11MADP/11BHPP/15EG	33.5	—	-52.4	-48.0	[53]
7.5MADP/7.5DOPO	27.0	—	-32.9	-46.7	[54]
9DPPM	29.5	V-0	-50.4	-50.4	[57]
25MIFR	24.5	V-0	—	—	[58]
15MATMP	25.5	V-0	34.0	-34.0	[59]
9GMF	23.0	—	-39.5	-36.9	[60]
9SGMF	25.8	—	-35.5	-37.6	[60]
9LGMF	25.2	—	-29.0	-24.6	[60]

注:GPP、HMMM-PG,文献中只给出了LOI值,已在文本中体现,所以未列于表中。

### 3.3 可膨胀石墨类阻燃剂

可膨胀石墨(EG)是一种石墨插层化合物,由天然晶质石墨经过特殊处理后生成的一种物质。可膨胀石墨通过产生大量的绝热层和保护底层聚合物不被进一步分解

来窒息复合材料的火焰发挥阻燃作用<sup>[61]</sup>。可膨胀石墨资源丰富、制备简单、成本低,是一种广泛使用的阻燃剂。使用时,EG既可以单独添加,也可以与其他阻燃剂形成双组分、三组分协同阻燃体系,其阻燃机理如图8所示。

图8 EG/APP/SA/RPUF复合材料的阻燃机理示意图<sup>[62]</sup>Fig. 8 Schematic diagram of flame retardant mechanism of EG/APP/SA/RPUF composites<sup>[62]</sup>

Pablo等<sup>[63-64]</sup>将两种不同粒径的可膨胀石墨(300  $\mu\text{m}$ 、500  $\mu\text{m}$ )分别添加到RPUF中,用量10%,均可使RPUF的LOI值提高,并且通过了UL 94 V-0等级测试,热释放速率峰值和总放热量都有所下降。Wang<sup>[65]</sup>等用氢氧化镁纳米片封装可膨胀石墨,制备了核壳型EG@MH,添加11.5%的EG@MH,可使RPUF的LOI值达到32.6%。Zhang等<sup>[66]</sup>制备了可膨胀石墨-聚(甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸)共聚物的粉末状阻燃剂(EG@PMA),当添加量为10%时,LOI值达到26%,UL 94达到V-1等级。此外,也有研究者<sup>[61]</sup>制备了甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA)包覆的微胶囊化可膨胀石墨(EG@PGMA),添加量为10%时,LOI值从21.0%提高到27.5%,UL 94达到V-0等级,壳结构赋予EG更高的膨胀效果。

EG与其他阻燃剂协同使用会进一步提升其阻燃效果,同时也会减少EG引入所造成的RPUF力学性能降低的问题。如氨基三亚甲基磷酸锆(Zr-AMP)<sup>[67]</sup>、聚

磷酸铵(APP)<sup>[68]</sup>、氨基三亚甲基磷酸镁(Mg-AMP)<sup>[69]</sup>、磷杂非氧化物(DOPO-HQ)<sup>[70]</sup>、哌嗪类化合物(BDEMPP)<sup>[71]</sup>等,均可与EG构成双组分协同阻燃体系。其中Liu等<sup>[67]</sup>在RPUF中加入12%的EG,同时加入3%的新型磷氮阻燃剂(Zr-AMP),RPUF的LOI值可达到30.5%。燃烧时Zr-AMP促进RPUF形成致密碳层,并与EG加热后形成的蠕虫状碳层相结合,协同发挥阻燃作用。DOPO衍生的硅烷通过溶胶-凝胶反应对钢渣(SS)废弃物进行微胶囊化制得改性钢渣(mSS)<sup>[72]</sup>以及二乙烯N,N',N''-三(二乙氧基)磷酸胺(DTP)<sup>[73]</sup>也可与EG复配。Liu等<sup>[74]</sup>则使用焦磷酸哌嗪(PAPP)与EG构成二元协同阻燃体系,PAPP和EG各加入10%,可使RPUF的LOI值达到28.8%,UL 94达到V-0等级。该体系中,PAPP与EG一同促进RPUF形成更致密的碳层,有效隔绝氧和热,改善RPUF的阻燃性能。

除此之外,EG也与可其他阻燃剂组成三元协同阻

燃体系,如与ATH、[双(2-羟乙基)氨基]-甲基膦酸二甲酯(BH)组成三元体系<sup>[15]</sup>,或与功能化氧化石墨烯(fGO)、DMMP组成三元体系<sup>[21]</sup>,均可明显改善RPUF的阻燃性能。Li等<sup>[62]</sup>则以APP、硅胶气凝胶(SA)和EG组成三元协同阻燃体系,该体系使RPUF达到了V-0阻燃等级,抗压强度提高了49%。SA的加入降低了导热系数,提高了抗压强度,弥补了APP/EG体系的

不足。

可膨胀石墨作为一种阻燃材料,自1841年首次发现后,便快速进行工业化生产。EG单独使用时,便可以使RPUF的LOI值达到29%左右,并且可以通过UL 94的V-0等级测试,阻燃效果显著(详见表6)。但EG也有许多缺点,如会导致RPUF的热导率增加、外观颜色变深等,进而影响RPUF的使用。

表6 可膨胀石墨类阻燃剂对RPUF阻燃性能的影响

Tabl. 6 Influence of expandable graphite flame retardant on the flame retardant properties of RPUF

阻燃剂	LOI值/%	UL 94	PHRR变化率/%	THR变化率/%	参考文献
10EG(300 μm)	29.8	V-0	-57.9	-43.8	[63]
10EG(500 μm)	31.8	V-0	-54.1	-47.2	[64]
11.5EG@MH	32.6	—	—	—	[65]
10EG@PMA	26.0	V-1	—	—	[66]
10EG@PGMA	27.5	V-0	—	—	[61]
12EG/3Zr-AMP	30.5	V-0	-74.4	-61.5	[67]
10EG/10APP	29.7	V-0	-54.1	-14.3	[68]
12EG/3Mg-AMP	29.5	V-0	-52.4	-42.9	[69]
10EG/5DOPO-HQ	28.7	V-0	-58.5	0.0	[70]
10EG/15BDEMPP	25.7	V-0	-45.2	-35.6	[71]
10EG/10mSS	24.0	V-0	-55.0	-47.0	[72]
8EG/18EMD	31.3	—	-55.5	-41.5	[9]
8EG/16DTP	30.2	—	-40.4	-12.0	[73]
10EG/10PAPP	28.8	V-0	-64.2	-26.5	[74]
6EG/2APP/1SA	26.1	V-0	+17.7	-9.2	[62]
12EG/27.4ATH/27.4BH	34.0	—	-63.7	-25.8	[15]
6.8EG/2.3DMMP/0.2fGO	28.1	V-0	-32.9	-25.1	[21]

### 3.4 MOF、Mxene类阻燃剂

近年来,MOF、Mxene等二维材料发展迅速,一些研究者也将其应用到RPUF的阻燃改性。如BO等<sup>[75]</sup>制备了MOF/MWCNTs和C-MOF/MWCNTs,并将其分别与含磷含氮反应性阻燃剂(TBPBP)一起制备硬质聚氨酯泡沫,得到的RPUF的LOI值最高可达到28.0%,UL 94达到V-0等级。Liang等<sup>[76]</sup>则设计合成了高氮含量的沸石咪唑盐框架构架化合物(N-ZIF-8),该阻燃剂可使RPUF的残碳率提高20%,PHRR和THR分别下降35.7%和39.1%,阻燃性能得到改善。在三聚氰胺类衍生阻燃剂中,Xu等<sup>[52]</sup>制备的ZMD阻燃剂也添加了MOF材料,对RPUF的阻燃性能也有所改善。Chen等<sup>[77]</sup>则制备了含有Mxene的阻燃涂料,并应用到RPUF的阻燃改性上。MOF、Mxene材料具有促进成碳的作用,在上述研究中一般作为协同阻燃剂来发挥作用。

## 4 结语

本文综述了近年来硬质聚氨酯泡沫材料无卤阻燃改性的研究进展,总结了无机阻燃剂、有机磷阻燃剂以

及其他无卤阻燃剂对于硬质聚氨酯泡沫材料阻燃性能的影响。整体而言,3种阻燃体系各有优势,但也存在一定问题。无机阻燃剂需较大添加量才能发挥良好的阻燃作用,但又会造成RPUF力学性能的降低,所以常常与其他类型阻燃剂协同使用。有机磷系阻燃剂可以衍生得到非反应型阻燃剂、反应型阻燃剂和表面涂覆3种适用于聚氨酯阻燃改性方法的阻燃剂。反应型阻燃剂可增强与基体的相容性,但需较大添加量才能达到较好的阻燃效果。非反应型阻燃剂通常则相容性较差,虽能很好提高阻燃性能,但在实际生产中很容易造成堵塞。涂覆型阻燃剂则存在耐久性的问题。其他无卤阻燃剂中,聚磷酸铵由于较强的吸湿性、溶解性,需要进行微胶囊处理,但这将增加生产成本。可膨胀石墨类则会对RPUF的泡孔结构产生影响,提高RPUF的热导率,使其在一些低热导率领域的应用受限。三聚氰胺类受热则会产生有毒气体。MOF、Mxene等二维材料本身价格较高,难以实现大规模工业化应用。

针对上述各类无卤阻燃剂存在的问题,笔者认为可从以下方向继续探索。对于无机阻燃剂,注重协同

阻燃体系的研究,减少无机材料的用量,或者对其进行表面改性增加与基体的相容性,从而保证RPUF具有良好阻燃性能的同时力学性能不降低。对于有机磷系阻燃剂中的非反应型阻燃剂同样也可进行表面改性在增加阻燃性的同时增加相容性,而对于反应型的阻燃剂则在设计合成中引入更多的阻燃元素从而减少添加量,对于涂覆型的则可以考虑寻找耐久性较好的材料在其中引入阻燃元素,在提高阻燃性的同时也可改善涂覆型阻燃剂的耐久性。对于膨胀型阻燃剂,可以探索在三聚氰胺中接入更多的酸源、炭源和气源,再同APP组成微胶囊,从而提高阻燃体系的阻燃效率。此外,生物基绿色阻燃体系的开发也值得探索。

### 参考文献:

- [1] 王莫涵,吴宁晶,王菲,等. 聚氨酯硬质泡沫材料的阻燃改性进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(9):182-190.
- [2] 王晓君,赵伟,刘吉平. POPs公约与溴代阻燃剂的关系,正对待溴系阻燃剂[C] 2013年全国阻燃学术年会会议论文集.
- [3] Yang H, Wang X, Song L, et al. Aluminum hypophosphite in combination with expandable graphite as a novel flame retardant system for rigid polyurethane foams [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(9): 1 034-1 043.
- [4] Xu D, Yu K, Qian K. Thermal degradation study of rigid polyurethane foams containing tris(1-chloro-2-propyl)phosphate and modified aramid fiber [J]. *Polymer Testing*, 2018, 67: 159-168.
- [5] Xu W, Wang G. Influence of thermal behavior of phosphorus compounds on their flame retardant effect in PU rigid foam [J]. *Fire and Materials*, 2015, 40(6): 826-835.
- [6] Liu X, Salmeia K A, Rentsch D, et al. Thermal decomposition and flammability of rigid PU foams containing some DOPO derivatives and other phosphorus compounds [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 124: 219-229.
- [7] Yang R, Ma B, Zhang X, et al. Fire retardance and smoke suppression of polypropylene with a macromolecular intumescent flame retardant containing caged bicyclic phosphate and piperazine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(25):47593.
- [8] Dasari A, Cai G P, Mai Y W, et al. Flame retardancy of polymer-clay nanocomposites [M]. *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*. 2010: 347-403.
- [9] Li L, Chen Y, Qian L, et al. Addition flame-retardant effect of nonreactive phosphonate and expandable graphite in rigid polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(10):45960
- [10] 冯文静,李守平,陈雅君,等. 软质聚氨酯泡沫阻燃技术的研究进展[J]. 中国塑料, 2020, 34(3): 93-102.
- [11] Chai H, Duan Q, Jiang L, et al. Effect of inorganic additive flame retardant on fire hazard of polyurethane exterior insulation material [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 135(5): 2 857-2 868.
- [12] Zhang A, Zhang Y, Lv F, et al. Synergistic effects of hydroxides and dimethyl methylphosphonate on rigid halogen-free and flame-retarding polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 128(1): 347-353.
- [13] Thirumal M, Singha N K, Khastgir D, et al. Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foams: Effect of alumina trihydrate and triphenylphosphate on the properties of polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 116(4): 2 260-2 268.
- [14] Bo G, Xu X, Tian X, et al. Synthesis and characterization of flame-retardant rigid polyurethane foams derived from gutter oil biodiesel [J]. *European Polymer Journal*, 2021, 147:110329
- [15] Xi W, Qian L, Li L. Flame Retardant behavior of ternary synergistic systems in rigid polyurethane foams [J]. *Polymers*, 2019, 11(2):207.
- [16] Xu W, Wang G, Zheng X. Research on highly flame-retardant rigid PU foams by combination of nanostructured additives and phosphorus flame retardants [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 111: 142-150.
- [17] Xu W Z, Liu L, Wang S Q, et al. Synergistic effect of expandable graphite and aluminum hypophosphite on flame-retardant properties of rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(47): 42842
- [18] Zhu H, Xu S. Preparation of flame-retardant rigid polyurethane foams by combining modified melamine-formaldehyde resin and phosphorus flame retardants [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(17): 9 658-9 667.
- [19] Wang Z, Li X. Mechanical Properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams containing SiO<sub>2</sub> nanospheres/graphene oxide hybrid and dimethyl methylphosphonate [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(9): 884-892.
- [20] Feng F, Qian L. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams [J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(2): 301-309.
- [21] Gao M, Li J, Zhou X. A flame retardant rigid polyurethane foam system including functionalized graphene oxide [J]. *Polymer Composites*, 2018, 40(S2):E1274-E1282.
- [22] Xu W, Wang G. Synthesis of polyhydric alcohol/ethanol phosphate flame retardant and its application in PU rigid foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(30):42298
- [23] Jia D, Guo X, He J, et al. An anti-melt dripping, high char yield and flame-retardant polyether rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 167: 189-200.
- [24] Xing W, Yuan H, Zhang P, 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, 20:1-12
- [25] 李梦迪,王波,王哲慧,等. 基于环三磷腈磷氮阻燃剂的合成及其在聚氨酯泡沫的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(4):1 871-1 880.
- [26] 周林涛,苏毅,查坐统. 聚磷腈的合成与应用研究[J]. 化工科技, 2012, 20(4): 68-72.
- [27] 钱立军. 现代阻燃材料与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021:142-143.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Zhang P, Ma D, Cheng J, et al. Effects of hexaphenoxycyclotriphosphazene and glass fiber on flame-retardant and mechanical properties of the rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(9): 3 521-3 527.
- [31] 钱立军,陈雅君,奚望,等. 新型无卤阻燃硬质聚氨酯泡沫材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2020: 78-84.
- [32] Zhang M, Luo Z, Zhang J, et al. Effects of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120: 427-434.
- [33] Liu L, Lv R. Synthesis of a DOPO-triazine additive and its flame-retardant effect in rigid polyurethane foam [J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 235-243.
- [34] Zhan Z, Shi Q, Shen J, et al. Novel multifunctional DOPO-containing polyaniline for highly efficient flame retardance and static electricity control for rigid polyurethane foam [J]. *Composites Communications*, 2024, 48:101951.
- [35] Wu Y, Xu J, Zhang J, et al. Effects of innovative aromatic phosphorus containing flame-retardant polyols on rigid polyurethane foams [J]. *Chemical Papers*, 2021, 75(7): 3 373-3 385.
- [36] Wang S, Wang S, Shen M, et al. Biobased phosphorus siloxane-containing polyurethane foam with flame-retardant and smoke-suppressant performances [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(25): 8 623-8 634.
- [37] Wang J, Xu B, Wang X, et al. A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 186:109516.
- [38] Gong Q, Qin L, Wang N. Combining hyperbranched polyol containing three flame retardant elements, P, N and Si, with expanded graphite to improve the flame retardancy of bio-based rigid polyurethane foam [J]. *European Polymer Journal*, 2023, 196: 112307.
- [39] Zhang W, Zheng H, Zhu C N, et al. The coating based on pheno-

- lic resin gives rigid polyurethane foam excellent flame retardant properties [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(11): 3 527-3 537.
- [40] 林绍铃, 罗祖获, 陈丹青, 等. 无卤阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(1): 1 196-1 202.
- [41] Li B, Xu M. Effect of a novel charring - foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(6): 1 380-1 386.
- [42] 马志领, 卢光玉. 膨胀型阻燃剂阻燃环氧树脂的阻燃性能及其影响因素[J]. *中国塑料*, 2010, 24(8): 45-48.
- [43] Yang R, Ma B, Zhang X, et al. Fire retardance and smoke suppression of polypropylene with a macromolecular intumescent flame retardant containing caged bicyclic phosphate and piperazine [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(25): 47593.
- [44] Luo F, Wu K, Li D, et al. A novel intumescent flame retardant with nanocellulose as charring agent and its flame retardancy in polyurethane foam [J]. *Polymer Composites*, 2015, 38(12): 2 762-2 770.
- [45] Luo F, Wu K, Li Y, et al. Reactive flame retardant with core-shell structure and its flame retardancy in rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(46): 42800.
- [46] Luo F, Wu K, Lu M, et al. Thermal degradation and flame retardancy of microencapsulated ammonium polyphosphate in rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(2): 1 327-1 335.
- [47] Li S, Zhou Y, Cheng J, et al. Mechanical property improvement and fire hazard reduction of ammonium polyphosphate microencapsulated in rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(4): 48307.
- [48] Cheng J, Niu S, Ma D, et al. Effects of ammonium polyphosphate microencapsulated on flame retardant and mechanical properties of the rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(48): 49591.
- [49] Li Q, Wang J, Chen L, et al. Ammonium polyphosphate modified with  $\beta$ -cyclodextrin crosslinking rigid polyurethane foam: Enhancing thermal stability and suppressing flame spread [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161: 166-174.
- [50] Yang Y, Chen W, Liu M, et al. Flame retarded rigid polyurethane foam composites based on gel-silica microencapsulated ammonium polyphosphate [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 98(1): 212-223.
- [51] Liu M, Gong Z, Wang G, et al. Melamine resin coordinated cobalt@piperazine pyrophosphate microcapsule: An innovative strategy for imparting long-lasting fire safety to rigid polyurethane foams [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 219: 110605.
- [52] Xu W, Wang G, Xu J, et al. Modification of diatomite with melamine coated zeolitic imidazolate framework-8 as an effective flame retardant to enhance flame retardancy and smoke suppression of rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 379: 120819.
- [53] Yuan Y, Yang H, 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): 10 813-10 822.
- [54] Yuan Y, Ma C, Shi Y, et al. Highly-efficient reinforcement and flame retardancy of rigid polyurethane foam with phosphorus-containing additive and nitrogen-containing compound [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 211: 42-53.
- [55] Li X, Yu Z, Zhang L. Synthesis of a green reactive flame-retardant polyether polyol and its application [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(14): 50154.
- [56] 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*, 2016, 52(8): 4 700-4 712.
- [57] Wang C, Wu Y, Li Y, et al. Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 29(1): 668-676.
- [58] Gao M, Wu W, Liu S, et al. Thermal degradation and flame retardancy of rigid polyurethane foams containing a novel intumescent flame retardant [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 117(3): 1 419-1 425.
- [59] Liu L, Wang Z, Xu X. Melamine amino trimethylene phosphate as a novel flame retardant for rigid polyurethane foams with improved flame retardant, mechanical and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39): 45234.
- [60] Wang Y, Zheng X, Jiang K, et al. Bio-based melamine formaldehyde resins for flame-retardant polyurethane foams. [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 273(P1): 132836.
- [61] Zhang X-L, Duan H-J, Yan D-X, et al. A facile strategy to fabricate microencapsulated expandable graphite as a flame-retardant for rigid polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(31): 42364.
- [62] Li H, Hou L, Liu Y, et al. Balanced thermal insulation, flame-retardant and mechanical properties of PU foam constructed via cost-effective EG/APP/SA ternary synergistic modification [J]. *Polymers*, 2024, 16(3): 330.
- [63] Acuña P, Santiago-Calvo M, Villafane F, et al. Impact of expandable graphite on flame retardancy and mechanical properties of rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Composites*, 2019, 40(S2): E1705-E1715.
- [64] Acuña P, Li Z, Santiago-Calvo M, et al. Influence of the characteristics of expandable graphite on the morphology, thermal properties, fire behaviour and compression performance of a rigid polyurethane foam [J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 168.
- [65] Wang Y, Wang F, Dong Q, et al. Expandable graphite encapsulated by magnesium hydroxide nanosheets as an intumescent flame retardant for rigid polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(39): 46749.
- [66] Zhang X G, Ge L L, Zhang W Q, et al. Expandable graphite-methyl methacrylate-acrylic acid copolymer composite particles as a flame retardant of rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(2): 932-941.
- [67] Liu L, Wang Z, Zhu M. Flame retardant, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foam modified by nano zirconium amino-tris-(methylenephosphonate) and expandable graphite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 170: 108997.
- [68] Pang X Y, Xin Y P, Shi X Z, et al. Effect of different size-modified expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame retardancy, thermal stability, physical, and mechanical properties of rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2019, 59(7): 1 381-1 394.
- [69] Liu L, Wang Z. Synergistic effect of nano magnesium amino-tris-(methylenephosphonate) and expandable graphite on improving flame retardant, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foam [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 219: 318-327.
- [70] Shi X, Jiang S, Zhu J, et al. Establishment of a highly efficient flame-retardant system for rigid polyurethane foams based on bi-phase flame-retardant actions [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(18): 9 985-9 995.
- [71] Zhang Z, Li D, Xu M, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing flame retardant and its application in rigid polyurethane foam with expandable graphite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 173: 109077.
- [72] Tang G, Liu X, Yang Y, et al. Phosphorus-containing silane modified steel slag waste to reduce fire hazards of rigid polyurethane foams [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(4): 1 420-1 430.
- [73] Liu D Y, Zhao B, Wang J S, et al. Flame retardation and thermal stability of novel phosphoramidate/expandable graphite in rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(27): 46434.
- [74] Liu M, Shen H, Luo Y, et al. Rigid polyurethane foam compounds with excellent fire performance modified by a piperazine pyrophosphate/expandable graphite synergistic system [J]. *Fire and Materials*, 2023, 47(7): 925-937.
- [75] Bo G, Xu X, Tian X, et al. Bio-based rigid polyurethane foams modified with C-MOF/MWCNTs and TBPBP as building insulation materials: synergistic effect and corresponding mechanism for enhancing fire and smoke safety [J]. *Polymers*, 2022, 14(17): 3 630.
- [76] Liang C, Lin W, Liu Y, et al. Preparation of zeolitic imidazolate frameworks with high nitrogen as an effective flame retardant to enhance flame retardancy of rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2023, 148(18): 9 511-9 518.
- [77] Chen B, Yang L. Enhanced flame retardancy of rigid polyurethane foams by polyacrylamide/MXene hydrogel nanocomposite coating [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(20): 12632.