

本征阻燃聚氨酯弹性体制备及其性能研究

张晓菲,徐佳宝,何颖,万晓晗,吴会咏*,李文泽,张潇飒*

(沈阳化工大学理学院,辽宁沈阳110142)

摘要: 研究采用商业化的双金属氰化物(DMC)催化剂,一锅法合成一种高效的反应型阻燃聚醚多元醇。研究设计分子量对阻燃聚醚多元醇聚合反应活性的影响。以阻燃聚醚多元醇作为阻燃载体,进一步制备本征阻燃聚氨酯弹性体(FR-PU)。与传统阻燃剂会降低材料力学性能不同,反应型阻燃聚醚制备的本征阻燃聚氨酯弹性体的力学并未显著降低。采用热重分析和锥形量热仪分别研究FR-PU的热稳定性和阻燃机理。结果表明:当阻燃聚醚在聚醚总配方中的添加质量分数增加至20%时,聚氨酯弹性体的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)均下降约40%,气相与凝聚相阻燃共同作用。该方法为阻燃聚氨酯材料的开发提供了新策略。

关键词: 一锅法;聚氨酯;阻燃性;聚醚多元醇

中图分类号: TQ328.3

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0034-05

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.006

Preparation and Performance Study of Intrinsically Flame Retardant Polyurethane Elastomer

ZHANG Xiaofei, XU Jiabao, HE Ying, WAN Xiaohan, WU Huiyong*, LI WENZE, ZHANG Xiaosa*

(College of Science, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: In the study, a highly efficient reactive flame retardant polyether polyol was synthesized by one-pot method using a commercial bimetallic cyanide (DMC) catalyst. The effects of design molecular weight and other parameters on the polymerization activity of flame retardant polyether polyols were studied. The intrinsic flame retardant polyurethane elastomer (FR-PU) was further prepared by using flame retardant polyether polyol as flame retardant carrier. Unlike traditional flame retardants that reduce the mechanical properties of the material, the mechanical properties of the intrinsic flame retardant polyurethane elastomer prepared by the reactive flame retardant polyether were not significantly reduced. The thermal stability and flame retardant mechanism of FR-PU were studied by thermogravimetric analysis and cone calorimeter, respectively. The results showed that the heat release rate (HRR) and total heat release (THR) of polyurethane elastomer both decreased by about 40% when the addition mass fraction of flame retardant polyether in the total formula of polyether increased to 20%, and the gas phase and condensed phase flame retardant worked together. The method provides a new strategy for the development of flame retardant polyurethane materials.

Keywords: One-pot method; Polyurethane; Flame retardancy; Polyether polyol

聚氨酯(PU)作为一种高分子材料,因其优异的力学性能和加工特性,被广泛应用于建筑材料、医疗器材、家具、汽车座椅及塑胶跑道等领域^[1-3]。然而,PU分子结构中碳-氮主链的易燃性导致材料自身防火安全性不足,在高温或明火条件下易引发火灾事故,因此限制其在生产生活中的

应用^[4-5]。针对PU的阻燃改性,当前主要策略包括通过添加含卤素、磷、氮元素或无机阻燃剂(如氢氧化铝、膨胀石墨)提升阻燃性,但此类添加剂易发生迁移,与基体相容性差,会显著劣化材料的力学性能。另一种方法是采用层层自组装(LBL)技术构筑阻燃涂层,但工艺复杂,难以实现大

收稿日期 Submitted date 2025-02-25; 修回日期 Revised date 2025-03-19; 录用日期 Accepted date 2025-04-21

基金项目: 辽宁省教育厅高校基本科研项目(LJ212410149041); 辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20220790); 辽宁省科技厅应用基础研究计划项目(2023JH2/101300231)

*联系人, wuhuiyong@syuct.edu.cn; xszhang@syuct.edu.cn

引用本文: 张晓菲,徐佳宝,何颖,等.本征阻燃聚氨酯弹性体制备及其性能研究[J].塑料科技,2026,54(2):34-38.

Citation: ZHANG X F, XU J B, HE Y, et al. Preparation and performance study of intrinsically flame retardant polyurethane elastomer[J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 34-38.

规模生产^[6-7]。基于上述缺陷,研究人员发现,含羟基阻燃多元醇因能与异氰酸酯单体发生定向聚合,在维持材料力学性能的同时实现分子级阻燃,展现出独特优势。LIU等^[8]采用酯交换反应合成含磷三醇磷酸三甲醇(PTMA),将其作为共聚单体应用于软质PU泡沫,经过改性的PU泡沫极限氧指数(LOI)提升至28%。除此之外,利用含磷多元醇(BHPP)和含氮多元醇(MADP),在硬质PU泡沫上进行锥形量热测试。结果表明:其在硬质PU泡沫中可同时发挥气相与凝聚相阻燃作用,热释放速率峰值(pHRR)降低至45%。

然而,现存的合成工艺仍面临许多挑战,例如碱金属催化剂易残留金属离子,影响产物电学性能^[7,9];磷腈催化剂成本高昂且存在水解风险^[10];双金属氰化物(DMC)催化虽具高效、无污染特性(反应不需要溶剂、无三废排放),但对含磷/氮引发剂耐受性差,易因羟基富集导致催化剂中毒^[11]。除此之外,还存在工业适配性障碍,比如:低分子量阻燃多元醇在弹性体体系中易引发凝胶化^[12-13];固态含卤素阻燃剂因熔点过高(>180 °C)难以与PU预聚体共混加工^[14-15]等。

为此,本研究采用卤系阻燃剂四氯双酚A等作为阻燃源合成反应型阻燃聚醚多元醇,系统研究合成工艺参数,包括反应温度、DMC催化剂浓度等关键因素对反应行为的调控作用,解析阻燃聚醚多元醇的微观结构,基于有效燃烧热(EHC)与烟气消光面积(SEA)数据进一步阐明,PU弹性体的阻燃机理,为开发本征阻燃型聚氨酯(FR-PU)提供了新策略。

1 实验部分

1.1 主要原料

四氯双酚A(GC),质量分数>98.0%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;DMC,实验室自制,均直接使用未经进一步纯化;环氧丙烷(PO),分析纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI),Lupranate T80,工业级,德国巴斯夫(BASF)公司;4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MOCA),工业级,苏州湘园新材料有限公司;聚醚多元醇,DL-1000D(为方便与自制聚醚对比,简称为DL-1000),山东蓝星东大有限公司。

1.2 仪器与设备

傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技公司;热重分析仪(TG),Q50,美国TA仪器公司;锥形量热仪,FTT,英国FTT公司;真空干燥箱,ZKF040,上海市实验仪器厂;凝胶渗透色谱分析仪(GPC),GPC-1260,美国安捷伦公司;氢核磁共振波谱仪(¹H-NMR),500 MHz,德国布鲁克公司;黏度计,2000+,美国博勒飞公司;万能拉伸试验机,TCS-2000,高铁检测仪器(东莞)有限公司;电子天平,CP124C,奥豪斯仪器(上海)有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 阻燃聚醚多元醇的合成

将四氯双酚A及DMC加入反应釜,加入适当浓硫酸,升温至130 °C,在真空条件下保温2 h以脱除水分。随后向反应釜滴加PO引发聚合反应,体系压力先升至0.20 MPa,待温度降至125~130 °C后,以约250~350 g/h速率继续滴加剩余PO并熟化1.5 h。最后,在真空条件下脱除未反应的PO,合成阻燃聚醚多元醇样品。根据合成阻燃聚醚多元醇分子量命名为FR700、FR800、FR900、FR1000和FR1200。

1.3.2 PU预聚物的合成和PU弹性体的合成

将TDI与DL-1000(80%~100%)及阻燃聚醚多元醇(0~20%)在80 °C恒温搅拌反应2 h,最终控制NCO基团含量约为6.5%。随后将熔融态MOCA与预聚物混合1 min,浇筑入模具并于平板硫化机中固化1 h,制得PU弹性体,根据阻燃聚醚多元醇的加入量,将合成的弹性体依次命名为PU-DL1000、PU-FR1000(10%)和PU-FR1000(20%)。其中,文中涉及的物质的添加量均为质量分数。

1.4 性能测试与表征

¹H-NMR测试:以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,于室温条件下进行,化学位移以溶剂峰为基准校准。

GPC分析:以四氢呋喃(THF)为流动相,测试温度为35 °C。

TG分析:测试范围为室温至600 °C,升温速率为10 °C/min。

力学性能测试:按照GB/T 1040.1—2018进行拉伸测试,样条为哑铃形,样品尺寸为75 mm×10 mm×2 mm,拉伸速度为50 mm/min。

锥形量热测试:样品尺寸为100 mm×100 mm×20 mm,测试热流密度为35 kW/m²。

2 结果与讨论

2.1 阻燃聚醚多元醇的合成与表征

基于DMC催化体系,本研究开发一种高效可控的阻燃聚醚多元醇合成策略。以四氯双酚A作为大分子引发剂,显著提升引发剂分散性与反应活性。通过一锅法连续进料工艺,在125~130 °C成功抑制副反应,获得窄分布产物,多分散指数(PDI)小于1.15。表1为阻燃聚醚多元醇的样品特性测试结果。从表1可以看出,根据羟值(OHv)计算所得数均分子量与理论值接近,证实了PO参与聚合反应,转化为聚醚多元醇。

通过GPC对阻燃聚醚多元醇系列的链结构进行表征。图1为阻燃聚醚多元醇的GPC谱图。从图1可以看出,所有样品均呈现单一窄峰,且没有未反应的大分子引发剂残留。

以所合成的FR700为例,利用¹H-NMR研究阻燃聚醚多元醇的微观结构。图2为阻燃聚醚多元醇(FR700)的¹H-NMR谱图。从图2可以看出,聚醚多元醇的¹H-NMR

谱图与文献[16]报道一致,芳环质子峰出现在6.78~7.14 1.31和3.10~3.70。值得注意的是,羟基质子峰位移至区间;PO的次甲基、亚甲基及甲基质子峰分别位于1.08~4.00~4.50。

表1 阻燃聚醚多元醇的样品特性测试结果

Tab.1 Test results of sample characteristics of flame retardant polyether polyols

试样	目标分析量/ (g·mol ⁻¹)	羟值/ (mg KOH·g ⁻¹)	黏度/ (mPa·s)	pH值	数均分子量 a/ (g·mol ⁻¹)	数均分子量 b/ (g·mol ⁻¹)	重均分子量/ (g·mol ⁻¹)	多分散指数	收率
FR700	700	155.7	79 843	7.8	720.6	664	773	1.16	0.96
FR800	800	136.4	33 000	7.5	822.6	766	896	1.17	0.97
FR900	900	120.4	13 675	7.7	931.9	858	1 012	1.15	0.98
FR1000	1 000	112.9	6 835	7.2	993.8	963	1 121	1.16	0.97
FR1200	1 200	95.7	3 071	7.7	1 172.4	1 147	1 319	1.15	0.96

注:数均分子量a根据OHv计算;数均分子量b、重均分子量和多分散指数使用聚醚作标准曲线,利用GPC测定。

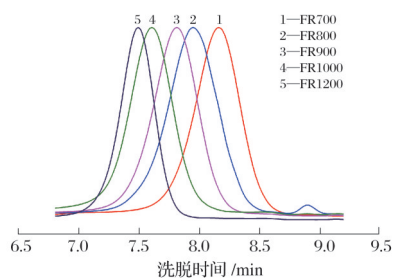


图1 阻燃聚醚多元醇的GPC谱图

Fig.1 GPC spectra of flame retardant polyether polyols

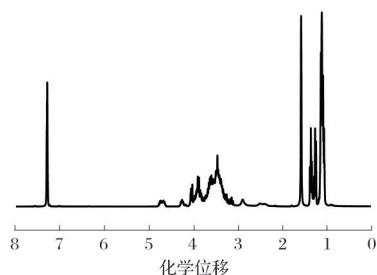
图2 阻燃聚醚多元醇(FR700)的¹H-NMR谱图Fig.2 ¹H-NMR spectra of flame retardant polyether polyol (FR 700)

图3为阻燃聚醚多元醇的FTIR谱图。从图3可以看出,其特征吸收峰与文献[17]中报道一致。其中3 443 cm⁻¹处为聚醚多元醇端羟基结构,随着阻燃聚醚多元醇分子量增加,FR800、FR1000及FR1200在此处峰依次减弱,证明PO顺利参与反应(见图3c)。

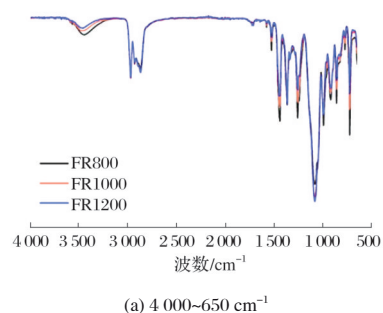
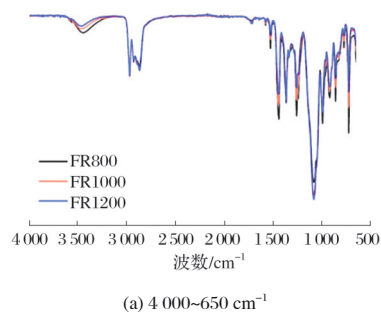
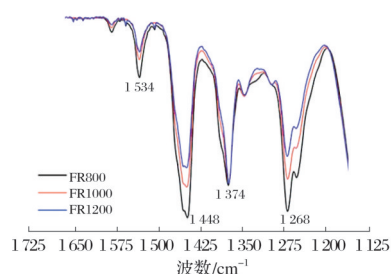
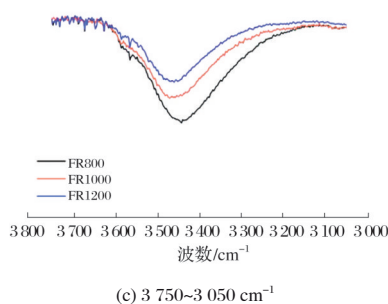
(a) 4 000~650 cm⁻¹(a) 4 000~650 cm⁻¹(b) 1 700~1 150 cm⁻¹(c) 3 750~3 050 cm⁻¹

图3 阻燃聚醚多元醇的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of flame retardant polyether polyols

GPC、FTIR和¹H-NMR结果共同证实了PO单体的开环聚合过程。从表1还可以看出,阻燃聚醚多元醇黏度随分子量增加从79 843 mPa·s显著降低至3 071 mPa·s,这与大分子引发剂的熔点较高有关。上述结果证实通过一锅法成功制备了阻燃聚醚多元醇。

2.2 聚氨酯的热性能和力学性能

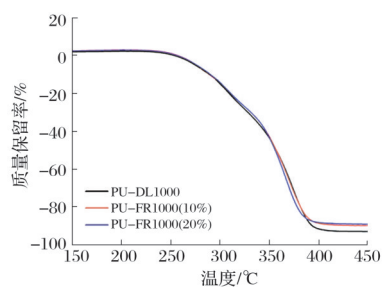
考虑阻燃聚醚多元醇黏度等因素的影响,采用弹性体

中常用的1 000 g/mol分子量的聚醚多元醇作为研究对象。对比PU弹性体中引入FR1000前后的阻燃性能的变化分析其阻燃机理。通过TG分析技术研究阻燃聚醚多元醇的添加量对PU热稳定性的影响。表2为PU和FR-PU的热性能。图4为PU和FR-PU的TG和DTG曲线。

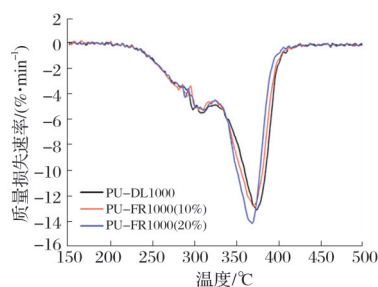
从表2可以看出,加入阻燃聚醚多元醇后弹性体的起始分解温度有所上升,含有20% FR1000的PU弹性体起始分解温度相较PU-DL1000提高约8 °C。这一现象可归因于四氯双酚A引发剂中刚性苯环结构所赋予的热稳定性。从图4可以看出,引发剂中具有较高的碳含量,FR-PU体系的残炭率相较于PU-DL1000体系高出约5%。此外,TG曲线可分为两个明显的分解区间,分别为225~325 °C和325~400 °C。这两个分解区域分别对应材料中的刚性相区和软相区。根据表2的数据,307.0 °C处的分解峰几乎保持恒定,进一步证实了刚性相优先进行分解。值得注意的是,在引入阻燃聚醚多元醇后,第二个分解峰的温度有所降低,其具体原因将在后续实验中进行探讨。

表2 PU和FR-PU的热性能
Tab.2 Thermal properties of PU and FR-PU

试样	起始分解温度/°C	主分解峰温度/°C	次级分解峰温度/°C
PU-DL1000	321.5	307.0	374.1
PU-FR1000(10%)	322.2	307.5	370.5
PU-FR1000(20%)	329.3	307.9	367.9



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

图4 PU和FR-PU的TG和DTG曲线
Fig.4 TG and DTG curves of PU and FR-PU

本研究通过拉伸测试的方法,研究不同FR1000含量的PU样品的力学性能。表3为PU和FR-PU的力学性能。从表3可以看出,与PU-DL1000样品相比,引入10%

的FR1000后,PU-FR1000(10%)的拉伸强度从20.89 MPa略微提升至21.10 MPa,而断裂伸长率则从338%降至260%。这一变化可归因于阻燃聚醚多元醇中刚性苯环结构的引入。值得注意的是,当FR1000的质量分数达到20%时,PU-FR1000(20%)的拉伸强度和断裂伸长率均呈现下降趋势。这一现象推测可能是阻燃聚醚多元醇的加入对PU体系内分子链排列的规整性产生了负面影响,降低了体系的规整性,从而导致了力学性能的略有降低。

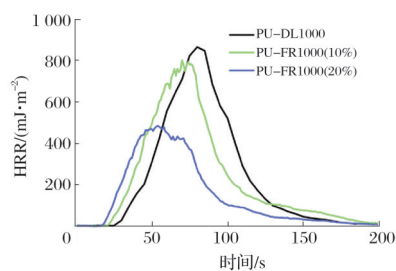
表3 PU和FR-PU的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of PU and FR-PU

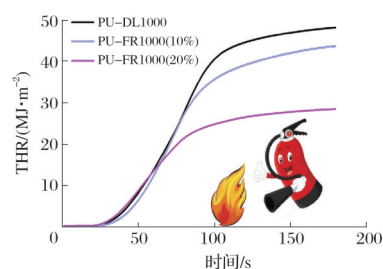
试样	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PU-DL1000	20.89±1.74	338±21.68
PU-FR1000(10%)	21.10±1.10	260±22.36
PU-FR1000(20%)	19.06±0.66	235±51.84

2.3 PU的消防安全特性

PU材料的可燃性很大程度上会限制其在某些特殊领域的应用,一些国家或地区已针对室内纺织品和建筑材料颁布了阻燃标准^[18]。上述标准明确要求在建筑材料领域,PU材料在火灾时具有一定的阻燃性能,降低火灾风险,最大限度地保证人员的生命财产安全^[19]。此外,PU材料的可燃性还会对环境造成污染,其燃烧过程中产生的有毒气体和烟尘,会对大气、土壤和水资源造成污染,影响生态平衡和人类健康^[5,20-24]。因此,深入探究阻燃PU弹性体材料的阻燃性能具有重要意义。为了深入探究阻燃聚醚多元醇对PU材料防火性能的影响,本研究采用锥形量热法对材料进行详细评估。图5为PU和FR-PU的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线。



(a) HRR曲线



(b) THR曲线

图5 PU和FR-PU的HRR和THR曲线
Fig.5 HRR and THR curves of PU and FR-PU

从图5可以看出,作为衡量材料防火性能的关键指标之一,pHRR随着阻燃聚醚多元醇含量的增加而显著下降。PU-FR1000(20%)的pHRR降至486 kW/m²,相较于PU-DL1000的848 kW/m²,降低42.7%。同样,FR-PU的THR呈现出与pHRR相似的趋势,其中PU-FR1000(20%)的THR下降至28.8 MJ/m²,而PU-DL1000的THR为49.4 MJ/m²。通过SEA和EHC进一步研究阻燃聚醚多元醇所制备的PU的阻燃机制。结果表明:气相自由基淬灭机制对材料防火安全性起主导作用。

图6为PU和FR-PU的生烟速率(SPR)曲线。从图6可以看出,所合成的FR-PU的SPR与PU-DL1000相比未见显著变化。这说明所合成含卤阻燃聚醚多元醇需要在后续研究中加以改进,通过多种阻燃剂协同来抑制烟气的性能。

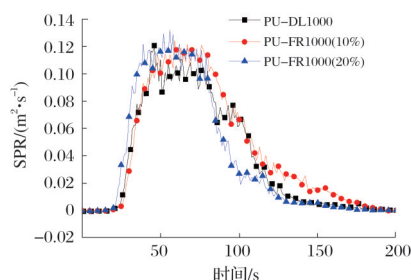


图6 PU和FR-PU的SPR曲线

Fig.6 SPR curves of PU and FR-PU

3 结论

本研究介绍一种经济且高效的合成策略,利用DMC催化剂,通过一锅法工艺成功制备含卤素阻燃的聚醚多元醇。通过GPC、¹H-NMR和FTIR分析技术对材料结构进行详细表征。通过增加催化剂的用量和提高反应温度,探讨聚合反应活性的变化,结果显示,此种新型材料可被成功合成并具有提升PU防火特性的特征。

利用上述聚醚多元醇成功制备出阻燃聚氨酯弹性体,通过TG分析和拉伸测试探讨不同体系的阻燃聚醚多元醇对PU的热稳定性和力学性能的影响。此外,文章还深入探究反应性阻燃聚醚多元醇对PU材料防火性能的影响,并对其阻燃机制进行了系统分析,即气相-凝聚相阻燃机理相结合,利用卤化氢在高温下分解生成卤素自由基,从而中断燃烧的链式反应。该新型阻燃聚醚多元醇的开发为制备具有优异防火安全性能的PU材料提供了新的思路。

参考文献

[1] 李冰,何明勇,曹路,等. 磷基阻燃水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 应用化工, 2024(10): 2325-2330.
 [2] 刘宜娜,杨荣杰,冯文静,等. 聚氨酯软质泡沫制品阻燃性能检测分析[J]. 材料导报, 2024, 38(3): 221-224.
 [3] 郭楠,苗威,程玲玲,等. 热塑性聚氨酯弹性体加强麻醉导管抗拉伸性能的试验研究[J]. 橡胶工业, 2024, 71(2): 127-131.

[4] 陈子衿. MOFs/硬质聚氨酯泡沫阻燃复合材料的制备及其性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2025.
 [5] 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.
 [6] 王瑞欣,王红妮,陈素明,等. 航空耐候阻燃水性丙烯酸聚氨酯涂料的制备及应用[J]. 电镀与涂饰, 2024(10): 108-115.
 [7] 吴俊华,姜展朋,杨兆杰,等. 木质素基发泡剂在硬质聚氨酯发泡中的阻燃性能研究[J]. 林产工业, 2024, 61(7): 6-11.
 [8] LIU W, TANG Y, LI F, et al. TG-FTIR characterization of flame retardant polyurethane foams materials[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2016, 137(1): 012033.
 [9] 张璟晨,鄢素华,倪凯,等. 阻燃聚醚多元醇的制备及对聚氨酯泡沫阻燃性能的影响[J]. 塑料科技, 2019, 47(10): 142-147.
 [10] 薛竹林,王亚凤,闫莉,等. 反应型含磷多元醇/APP复配阻燃聚氨酯泡沫的制备及性能[J]. 塑料科技, 2019, 47(5): 31-36.
 [11] 张莉,赵修文,李博,等. 阻燃聚醚多元醇在聚氨酯高回弹泡沫中的应用研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018(5): 40-43.
 [12] 蔡炜. 聚氨酯/黑磷纳米复合材料设计及其阻燃和光热蒸汽转化性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
 [13] 孟丹. 阻燃抑烟软质聚氨酯泡沫的构筑与机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2024.
 [14] 晁春艳,高明,孙英娟,等. 软质聚氨酯泡沫的改性及阻燃抑烟性能研究[J]. 塑料科技, 2016(5): 23-27.
 [15] 季洋,鲍文波,刘岩,等. DMMP/IFR阻燃发泡聚氨酯的研究[J]. 塑料科技, 2016, 44(8): 33-36.
 [16] 刘丽,王雪萌,赵东旭,等. 阻燃剂种类对聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 2024, 39(1): 30-33.
 [17] SHEN Q Q, WANG Z, XU H J, et al. Preparation and characterization of halogen-free flame retardants waterborne polyurethane co-modified with soft and hard segments[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 204: 109251.
 [18] 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(6): 9-11.
 [19] CHEN Y J, LUO Y F, GUO X H, et al. The synergistic effect of ionic liquid-modified expandable graphite and intumescent flame-retardant on flame-retardant rigid polyurethane foams[J]. Materials, 2020, 13(14): 3095.
 [20] ZHU J D, ZHAO F X, XIONG R J, et al. Thermal insulation and flame retardancy of attapulgite reinforced gelatin-based composite aerogel with enhanced strength properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 138: 106040.
 [21] 亢亢,王昀昊. 阻燃聚氨酯复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技, 2025, 53(1): 76-80.
 [22] 陈浩楠,金勇,周荣,等. 阻燃聚氨酯纳米复合材料的研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2024, 34(5): 50-59.
 [23] 吴晓霞,张旭东,甄茂民,等. 阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024(6): 39-46.
 [24] 程士金,庞绪富,姜贵全,等. 硬质聚氨酯泡沫材料用无卤阻燃剂的研究进展[J]. 精细化工, 2024(5): 929-942.