

文章编号:1007-9629(2021)05-1011-07

含阻燃特性原子多元醇对硬质聚氨酯性能的影响

刘琳^{1,2}, 王晓俊²

(1. 同济大学 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804;
2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要:基于市场上现有的商业化原材料,通过改变硬质聚氨酯泡沫配方中多元醇的类型,寻找最佳阻燃性能的配方.选取常规高羟值聚酯多元醇A、常规低羟值聚酯多元醇B、含氮聚酯多元醇C、含溴和氯阻燃聚醚多元醇D、含溴阻燃聚醚多元醇E作为硬质聚氨酯泡沫配方中的多元醇组分,通过测定泡沫氧指数等阻燃性能,来研究多元醇对硬质聚氨酯泡沫阻燃性能的影响.结果表明:由于含氮聚酯多元醇C结构中含有三(2-羟乙基)异氰脲酸酯基团,同时具有氮和异氰脲酸酯的阻燃特性,因此其制得的硬质聚氨酯泡沫氧指数达到27.5%,阻燃性能最佳,同时具有环保、低毒的优点.

关键词:聚酯多元醇;阻燃聚醚多元醇;硬质聚氨酯泡沫;阻燃性

中图分类号:TQ328.3

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.05.015

Influence of Flame-Retardant Atom-Containing Polyols on Properties of Rigid Polyurethane

LIU Lin^{1,2}, WANG Xiaojun²

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Rigid polyurethane formulation with better flame retardancy was designed by changing the type of polyol in the formulation of rigid polyurethane based on current commercial raw materials. Selected high hydroxyl value conventional polyester polyol A, low hydroxyl value conventional polyester polyol B, nitrogen-containing polyester polyol C, chlorinated and brominated flame-retardant polyether polyol D and brominated flame-retardant polyether polyol E were used as the part of the polyol in the formulation. The influence of polyol formulation on the flame retardancy of rigid polyurethane insulation material was studied by testing oxygen index etc. The results show that nitrogen-containing polyester polyol C which contains tris-2-hydroxyethyl-isocyanurate provides rigid polyurethane foam with better flame retardancy property and its oxygen index is 27.5% due to flame retardancy of both nitrogen and polyisocyanurate foam, meanwhile, it is green and low toxic.

Key words: polyester polyol; flame-retardant polyether polyol; rigid polyurethane foam; flame retardancy

硬质聚氨酯泡沫作为保温材料广泛应用于民用和商用建筑,有着极其优秀的隔热保温性能,同时还具有强度高、重量轻、耐老化、防水、防潮等优点^[1-3].但是其结构上具有可燃的碳氢链段,遇火时容易燃烧且难以自熄,产生的火焰传播速度快,同时释放出大量热量和有毒有害气体,属于可燃材料^[4-5].常规硬

质聚氨酯泡沫通过外加非反应型阻燃剂来达到阻燃效果,但也存在诸多问题^[6-8],如:非反应型阻燃剂的增塑作用使泡沫力学性能下降;非反应型阻燃剂自身分子量低,随时间延长其容易从泡沫中迁移出去而导致阻燃性能变差.目前能够克服上述缺点的外加非反应型阻燃剂并不多见.多元醇是组成硬质聚

收稿日期:2020-06-11; 修订日期:2020-07-09

第一作者:刘琳(1964—),女,江苏海安人,同济大学副教授,硕士生导师,博士.E-mail:llsp@tongji.edu.cn

氨酯泡沫最主要的原料,通常并无阻燃效果.但如果使用的多元醇分子结构中含有阻燃特性原子如氮、卤元素等,所制得的聚氨酯泡沫就会具有优异的阻燃性能,同时由于其属于结构性阻燃,因此不会出现非反应型阻燃剂所存在的问题^[9-11].

本文选择常规的聚酯多元醇、含氮聚酯多元醇和含有不同卤元素的阻燃聚醚多元醇,按一定的比例加入硬质聚氨酯泡沫配方中.在保持硬质聚氨酯泡沫优异保温性能的前提下,来满足材料在实际使用当中的阻燃要求.同时可为硬质聚氨酯泡沫阻燃配方设计提供有效的依据和借鉴.

1 试验

1.1 主要原料

常规高羟值聚酯多元醇 A(PS 3152),羟值 315 mgKOH/g,官能度 2.0,购自 Stepan 公司;常规低羟值聚酯多元醇 B(PS 2022),羟值 210 mgKOH/g,官能度 2.0,购自 Stepan 公司;含氮聚酯多元醇 C(CF 6255),羟值 250 mgKOH/g,官能度 2.3,氮含量(文中涉及的含量均为质量分数)25.0%,购自江苏富盛有限公司;含溴和氯阻燃聚醚多元醇 D(B 251),羟值 330 mgKOH/g,官能度 3.0,溴含量 31.5%,氯含量 6.9%,购自 Solvay 公司;含溴阻燃聚醚多元醇 E(RB-79),羟值 220 mgKOH/g,官能度 2.0,溴含量 46.0%,购自 Albemarle 公司;聚酯多元醇,羟值 405 mgKOH/g,官能度 2.7,购自 Stepan 公司;聚醚多元醇,羟值 460 mgKOH/g,官能度 5.6,购自句容宁武新材料股份有限公司;阻燃剂采用三(2-氯丙基)磷酸酯,购自江苏雅克科技股份有限公司;硅油,购自 Momentive 公司;叔胺类催化剂,购自 AP 公司;有机金属盐类催化剂,购自江都市大江化工实业有限公司;物理发泡剂采用 HCFC-141b,购自 Sanmei 公司;异氰酸酯采用二苯甲基烷二异氰酸酯(Suprasec 5005),购自 Huntsman 公司.

1.2 试验方法

(1)组合料制备:按配方称取多元醇、阻燃剂、硅油、催化剂、水和物理发泡剂,通过机械方法进行预混,作为组合料.其中多元醇 A、B、C、D、E 在各自组合料中的含量均为 24%.通过调整组合料中水和物理发泡剂的用量,控制各配方硬质聚氨酯的自由泡沫芯密度在 30~35 kg/m³之间.通过调整组合料中催化剂的用量,使各配方硬质聚氨酯的凝胶反应时间保持在 80 s 左右.

(2)聚氨酯自由泡沫制备:控制组合料和异氰酸

酯温度为(20±1)℃,按异氰酸酯指数为 250 时的组合料/异氰酸酯质量比,称取组合料和异氰酸酯,并置于 500 mL 的纸杯中,使用高速搅拌机在 4 000 r/min 的速度下搅拌 6 s,迅速倒入发泡袋中,测定聚氨酯自由泡沫的反应时间和芯密度.芯密度试样取自泡沫芯部,试样体积不小于 100 cm³.

(3)聚氨酯模塑泡沫制备:控制组合料和异氰酸酯温度为(20±1)℃,按异氰酸酯指数为 250 时的组合料/异氰酸酯质量比和整体密度为 50 kg/m³时的投料量,称取组合料和异氰酸酯,并置于 1 000 mL 的纸杯中,使用高速搅拌机在 4 000 r/min 的速度下搅拌 9 s,迅速注入 40 cm×40 cm×10 cm 的金属模具中,模具温度控制在 50℃,20 min 后脱模.制得的聚氨酯泡沫试样放置 3 d 后测定各项性能.

1.3 试验仪器和测试标准

SFL-400 高速搅拌机(上海现代环境工程技术有限公司);金属模具,40 cm×40 cm×10 cm(自制);HSLQ-2L 泡绵直切机(苏州恒威海绵机械有限公司);GeminiSEM 360 扫描电镜(德国 ZEISS 公司).

采用 PL3002 电子天平(美国 METTLE-TOLEDO 公司)参照 ISO 845—2006《泡沫塑料和橡胶表观密度的测定》标准来测定试样密度.

采用 BS ISO 4589-2 型氧指数测定仪器(英国 FTT 公司)参照 ASTM D2863-17《Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index)》标准来测试氧指数.

采用 T Tech-GBT8626 型垂直燃烧测定仪器(泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司)参照 DIN4102-1—1998《Fire behaviour of building materials and elements》标准来测试垂直燃烧性能.

采用 MVUL 型水平燃烧测定仪器(美国 ATLAS 公司)参照 ISO 9772—2001《泡沫塑料小火焰小试样的水平燃烧特性的测定》标准来测试水平燃烧性能.

采用 Z05 型电子万能材料试验机(德国 Zwick/Roell 公司)参照 ISO 844—2014《硬质泡沫塑料压缩性能的测定》标准来测试压缩强度.

采用 HC-074 型热传导率测定仪器(日本 EKO 公司)参照 ASTM C518-17《Standard test method for steady-state thermal transmission properties by means of the heat flow meter apparatus》标准来测试热导率.

采用 Ultrapycnometer 100 型闭孔率测试机

(美国 Quantachrome 公司)参照 ASTM D2856-94《Standard test method for open-cell content of rigid cellular plastics by the air pycnometer》标准来测试闭孔率。

采用 ETH-072TR-SP-AR 烘箱参照 ISO 2796—1986《Cellular plastics, rigid - Test for dimensional stability》标准来测试试样在极限温湿度条件下的线性尺寸稳定性。

2 结果与讨论

2.1 硬质聚氨酯自由泡沫反应性和芯密度

硬质聚氨酯自由泡沫的反应性和芯密度见表1。

通过对各配方中的催化剂用量进行调整,同时保持水和物理发泡剂的用量相近,采用多元醇 A~E 制得的硬质聚氨酯自由泡沫的反应性和芯密度均达到试验预设值(凝胶反应时间在 80 s 左右,芯密度在

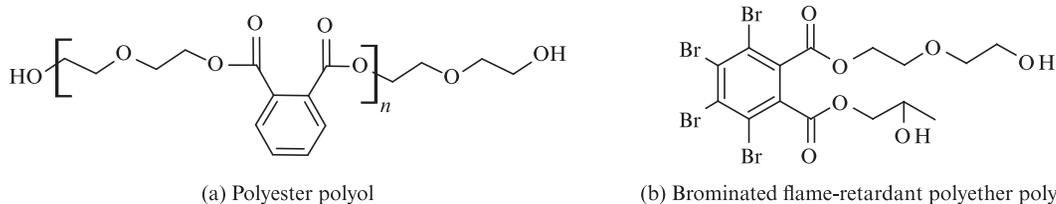


图1 聚酯多元醇和含溴阻燃聚醚多元醇E的分子结构
Fig. 1 Molecular structure of polyester polyol and brominated flame-retardant polyether polyol E

2.2 硬质聚氨酯模塑泡沫密度

模塑泡沫是工业上常见的应用方式,经常通过测定模塑泡沫的物理性能来评估原材料的优劣。硬质聚氨酯模塑泡沫的密度与自由泡沫芯密度有着密切联系,过填充量是其重要的表征指标。模塑泡沫整体密度与自由泡沫芯密度的比值即为过填充量,过填充量如果过低,泡沫就难以充满模具,而过填充量如果过高,模具就有漏料的风险。因此本试验确定模塑泡沫整体密度对于自由泡沫芯密度的过填充量在 150% 左右,即设计的模塑泡沫整体密度应为 50 kg/m^3 左右。表2列出了硬质聚氨酯模塑泡沫的整体密度和芯密度。

由表2可见:各硬质聚氨酯模塑泡沫的整体密度均接近试验预设值(50 kg/m^3);在整体密度相近的前提下,模塑泡沫的芯密度略有差异,这可能是由于各多元醇制得的模塑泡沫密度分布不均所致。

2.3 硬质聚氨酯模塑泡沫阻燃性能

各硬质聚氨酯模塑泡沫的阻燃性能测试结果见表3。

在垂直燃烧测试时,记录泡沫试样被点燃后燃

表1 硬质聚氨酯自由泡沫反应性和芯密度

Table 1 Reaction and core density of free rise foam of rigid polyurethane

Polyol	Cream time/s	Gel time/s	Core density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
A	24	81	31.7
B	19	81	31.2
C	27	81	32.9
D	26	83	34.6
E	18	82	32.0

$30\sim 35 \text{ kg/m}^3$ 之间)。

多元醇的端羟基种类不同,会造成其自身反应活性的不同。一般硬质聚氨酯泡沫选用的聚酯多元醇为伯羟基(见图1(a)),含溴阻燃聚醚多元醇E的分子结构中也含有伯羟基(见图1(b))。伯羟基的活性较高,为了保持反应性中凝胶时间基本相近,需对催化剂用量进行微调。

表2 硬质聚氨酯模塑泡沫整体密度和芯密度

Table 2 Overall density and core density of mould foam of rigid polyurethane

Polyol	Overall density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Core density/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
A	49.3	38.6
B	48.9	39.7
C	49.7	40.3
D	49.6	40.7
E	49.6	41.5

烧的火焰焰尖高度,火焰焰尖高度越低,阻燃性能越好。在水平燃烧测试中,火焰并未燃烧至各泡沫试样开始记录测试数据的 25 mm 标线处,因此表3中水平燃烧测试项都记录为0,说明采用多元醇 A~E 制得的硬质聚氨酯模塑泡沫在水平燃烧测试时都有优异的表现。由于各样品垂直燃烧测试和水平燃烧测试的结果非常接近,难以体现出阻燃性能的差别,故主要对比其氧指数的测试结果。由表3可知,含氮聚酯多元醇C和含溴阻燃聚醚多元醇E在配方体系中表现出更好的阻燃性能,其氧指数分别为 27.5%、27.0%,且属于结构阻燃,不会出现外加非反应型阻

表3 硬质聚氨酯模塑泡沫的阻燃性能
Table 3 Flame property of mould foam of rigid polyurethane

Polyol	Oxygen index/%	Vertical burning distance/cm	Horizontal burning		
			Distance/mm	Burning time/s	Burning rate/(mm·min ⁻¹)
A	26.5	8	0	0	0
B	26.5	8	0	0	0
C	27.5	8	0	0	0
D	26.7	9	0	0	0
E	27.0	8	0	0	0

燃剂随时间延长而从泡沫中迁出的问题。

不含阻燃特性原子的常规聚酯多元醇含有刚性的芳香族苯环,刚性基团对燃烧后的聚氨酯泡孔结构强度有贡献,并能提高泡沫的热分解温度^[12]。但是由表3可见,分子结构中不含阻燃特性原子的常规聚酯多元醇A和B的氧指数仍然逊色于含有阻燃特性原子的含氮聚酯多元醇C、含溴和氯阻燃聚酯多元醇D以及含溴阻燃聚酯多元醇E。

含氮聚酯多元醇C既具有常规聚酯多元醇耐热性好,制得的泡沫较难点燃的特点,又在制备时加入了三(2-羟乙基)异氰脲酸酯(分子结构见图2),使其化学结构中融入了碳氮杂环,氮含量为25.0%。当发生燃烧时,三(2-羟乙基)异氰脲酸酯更容易形成炭化层覆盖于泡沫表面,从而在凝聚相阻断氧气和可燃气体的交换,起到类似于异氰脲酸酯泡沫的阻燃效果。另外,含氮结构燃烧分解生成一系列不可燃气体N₂、NO₂、NH₃等,稀释了可燃气体和氧气浓度,从而起到气相阻燃的效果。因此含氮聚酯多元醇C制得的硬质聚氨酯泡沫氧指数显然高于常规聚酯多元醇。而且含氮聚酯多元醇C比含卤阻燃剂更加环保和低毒。

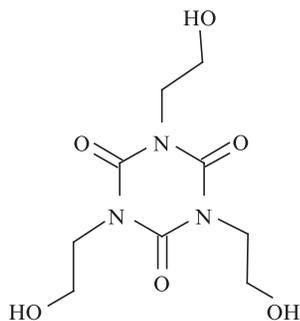


图2 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯的分子结构
Fig. 2 Molecular structure of tris-2-hydroxyethyl-isocyanurate

含溴和氯阻燃聚酯多元醇D和含溴阻燃聚酯多元醇E在分子结构中含有溴或氯,在泡沫燃烧时生成卤化氢,在气相捕获造成聚合物降解的高能自由基,可延

缓或终止燃烧反应,发挥阻燃作用。碳-溴键的离解能(226.0 kJ/mol)低于碳-氯键的离解能(280.5 kJ/mol),因此在泡沫燃烧时更容易生成溴化氢,溴化氢进入气相后可捕捉燃烧反应的自由基,起到更好的抑制燃烧作用^[13]。含溴阻燃聚酯多元醇E比含溴和氯阻燃聚酯多元醇D在分子结构中含有更多的溴,同时卤元素总含量也更高,故用其制备的硬质聚氨酯泡沫的氧指数更高。

2.4 硬质聚氨酯模塑泡沫力学性能

聚氨酯成型是一个泡沫膨胀的过程,在泡沫膨胀时会有一定取向性,聚氨酯泡沫的泡孔会随着泡沫膨胀方向拉伸,泡孔会呈现各向异性,最终导致泡沫力学性能的各向异性。平行于泡沫上升方向为压缩强度的强侧向,垂直于泡沫上升方向为压缩强度的弱侧向。本文使用金属模具制备聚氨酯模塑泡沫,其厚度(10 cm)方向为泡沫上升方向,故泡沫厚度方向的压缩强度最高。由于泡孔取向的原因,泡沫某一个方向上压缩强度越高,其他方向的压缩强度会越低,一般测定泡沫强侧向的压缩强度,但某些时候也会取各向压缩强度的平均值来判断聚氨酯泡沫力学性能的好坏。

本文分别测试平行于泡沫上升方向的压缩强度和垂直于泡沫上升方向的压缩强度,并取两者的平均值。表4列出了各硬质聚氨酯模塑泡沫的压缩强度。

表4 硬质聚氨酯模塑泡沫压缩强度
Table 4 Compressive strength of mould foam of rigid polyurethane

Polypol	Compressive strength/kPa		
	Parallel to foam blowing	Perpendicular to foam blowing	Average
A	296	183	240
B	275	167	221
C	310	165	238
D	256	190	223
E	243	146	195

由表4可见,常规高羟值聚酯多元醇A和含氮聚酯多元醇C制得的硬质聚氨酯模塑泡沫在厚度方向的压缩强度和各向压缩强度平均值明显高于其他多元醇.一般认为多元醇相对分子质量越小,泡沫压缩强度越高.常规高羟值聚酯多元醇A的相对分子质量为348,而其他多元醇的相对分子质量都在500以上,故常规高羟值聚酯多元醇A制得的硬质聚氨酯模塑泡沫压缩强度较好.而含氮聚酯多元醇C分子结构中含有较多的刚性苯环和异氰酸酯,因此提高了硬质聚氨酯模塑泡沫的压缩强度.

2.5 硬质聚氨酯模塑泡沫热导率和闭孔率

硬质聚氨酯泡沫作为市场上主要的隔热保温材料之一,热导率是其保温性能的重要指标,热导率越低,保温性能越好.发泡剂的种类、多元醇结构、泡孔细腻程度、泡沫密度、泡沫开闭孔率等因素都能影响聚氨酯泡沫热导率.发泡剂自身的热导率是影响聚氨酯泡沫热导率最主要的因素^[14].例如,全水发泡的聚氨酯泡沫热导率普遍高于含物理发泡剂的聚氨酯泡沫,水与异氰酸酯反应产生二氧化碳气体,二氧化碳的热导率 $\lambda(25\text{ }^{\circ}\text{C})$ 为 $16.3\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,明显高于其他发泡剂.聚酯多元醇和部分聚醚多元醇含有苯环等耐热性好的基团,会赋予聚氨酯泡沫较低的热导率.同时泡孔越细腻、泡沫密度越低、泡沫闭孔率越高,聚氨酯泡沫的热导率就越低.

各硬质聚氨酯模塑泡沫热导率和闭孔率测试结果见表5.

表5 硬质聚氨酯模塑泡沫热导率和闭孔率
Table 5 Thermal conductivity and close cell content of mould foam of rigid polyurethane

Polyol	Thermal conductivity/ ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Close cell content (by volume)/%
A	23	90
B	22	90
C	22	92
D	22	90
E	22	91

由表5可见,采用多元醇A~E制得的硬质聚氨酯模塑泡沫热导率为 $22\sim 23\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$,都体现出较好的保温效果,但结果相差不大,较难区分.由于各配方中对热导率起决定性作用的发泡剂种类相同,且发泡剂用量相近,同时泡沫闭孔率和泡沫密度

也相近,因此各试样热导率没有明显区别.聚酯多元醇和聚醚多元醇结构对热导率影响的区别,在本试验中可以忽略不计.

硬质聚氨酯泡沫闭孔率越高,保温效果越佳.一般硬质聚氨酯泡沫的闭孔率在90%以上.表5中多元醇A~E制得的硬质聚氨酯模塑泡沫闭孔率均达到或超过90%.

2.6 硬质聚氨酯模塑泡沫尺寸稳定性

硬质聚氨酯泡沫在不同极限温湿度条件下线性尺寸的变化,实际上是泡沫内部包裹的气体与空气的压差所致,受泡沫本身结构强度、密度和发泡剂种类等因素影响.一般认为当线性尺寸稳定性小于1.5%时,泡沫形变较小,不影响正常使用.本文各配方体系中使用相同的发泡剂,并且用量相近,同时泡沫密度也相近,故排除发泡剂和泡沫密度对线性尺寸稳定性的影响.

表6列出了硬质聚氨酯模塑泡沫在极限温湿度条件下的线性尺寸稳定性.由表6可见,在各极限温湿度条件下,多元醇A~E制得的硬质聚氨酯模塑泡沫线性尺寸稳定性均小于1.0%,都具有优良的尺寸稳定性.

表6 硬质聚氨酯模塑泡沫在极限温湿度条件下的线性尺寸稳定性

Table 6 Linear dimensional stability of mould foam of rigid polyurethane under limiting temperature and humidity

Polyol	Linear dimensional stability/%			
	-30 °C	70 °C	100 °C	70 °C, RH=95%
A	0.06	0.56	0.59	0.57
B	0.04	0.15	0.84	0.34
C	0.08	0.13	0.07	0.36
D	0.09	0.32	0.42	0.91
E	0.04	0.05	0.22	0.64

Note: Test time is 48 h; RH stands for relative humidity.

2.7 硬质聚氨酯模塑泡沫泡孔结构

利用扫描电镜(SEM)从微观角度对硬质聚氨酯模塑泡沫的泡孔结构进行观察,结果见图3.

由图3可见,各硬质聚氨酯模塑泡沫在相近的参数设定条件下单位体积内气泡数量相近,并且泡孔截面多呈圆形.相似的泡孔结构对泡沫热导率影响较小,也使多元醇A~E制得的硬质聚氨酯模塑泡沫的保温性能较为一致.

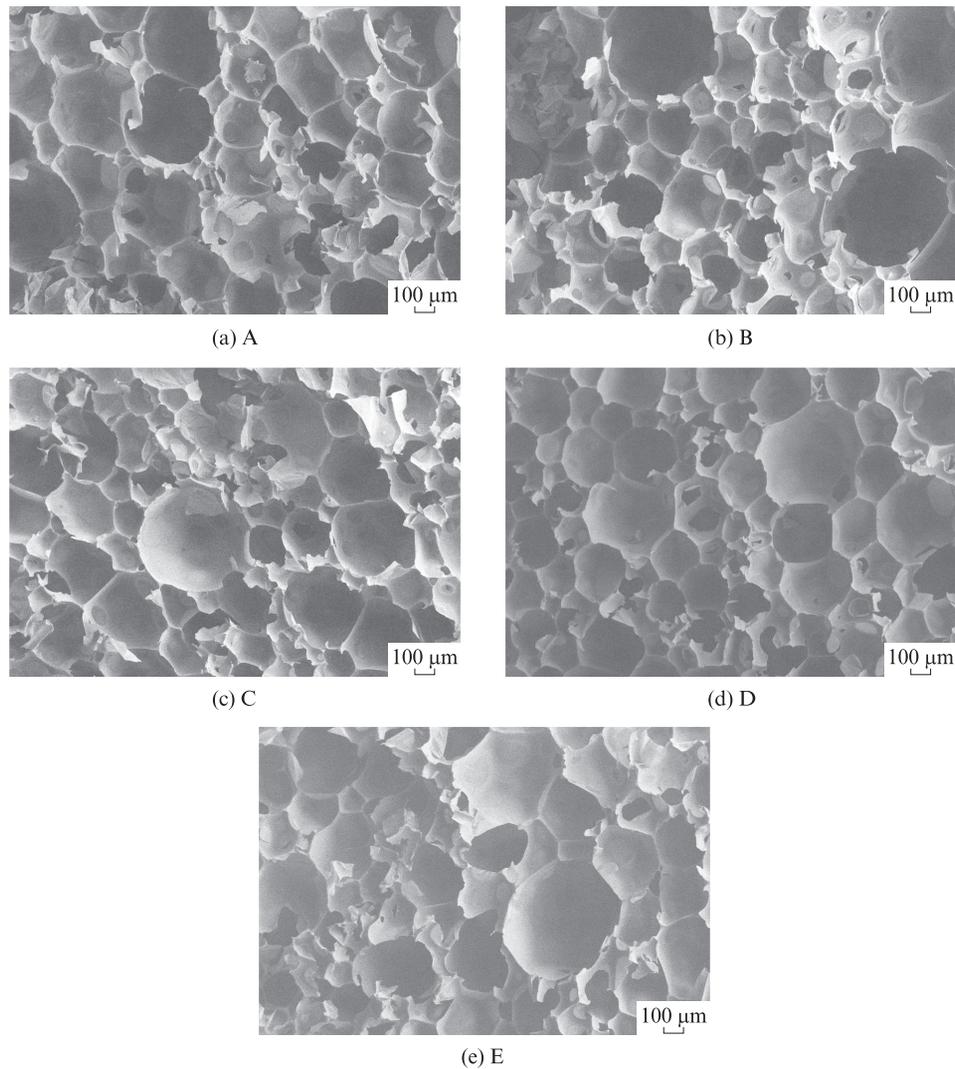


图3 硬质聚氨酯模塑泡沫的SEM图

Fig. 3 SEM micrographs of mould foam of rigid polyurethane

3 结论

(1)含氮聚酯多元醇C、含溴阻燃聚醚多元醇E、含溴和氯阻燃聚醚多元醇D制得的硬质聚氨酯泡沫氧指数分别为27.5%、27.0%、26.7%。分子结构分析表明含氮聚酯多元醇C不仅具有常规聚酯多元醇的热分解温度高和氮阻燃效果,而且其分子结构中含有三(2-羟乙基)异氰脲酸酯基团,使制得的硬质聚氨酯泡沫具备异氰脲酸酯泡沫的阻燃特点,因此其阻燃性能最佳,并且相较含卤阻燃剂更加环保低毒。

(2)通过对比压缩强度数据发现,相对分子质量较小以及分子结构中含有刚性基团的多元醇均能有效提升硬质聚氨酯泡沫的力学性能。

(3)当多元醇A~E在各自组合料中的含量为24%时,其对硬质聚氨酯泡沫热导率、闭孔率和极限湿度条件下的线性尺寸稳定性影响不大。

参考文献:

- [1] SOMARATHNA H M C C, RAMAN S N, MOHOTTID, et al. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review [J]. Construction and Building Materials, 2018, 190: 995-1014.
- [2] 矫立超,戎贤,孔祥飞,等.聚氨酯泡沫在节能建筑中的应用[J].工程塑料应用,2019,47(3):140-144.
JIAO Lichao, RONG Xian, KONG Xiangfei, et al. Application of polyurethane foam in energy-saving building [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3): 140-144. (in Chinese)
- [3] 靳伟,蔡敬林,余垠海,等.浅析硬泡聚氨酯在建筑节能领域的应用[J].建筑知识,2010,30(3):81-82.
JIN Wei, CAI Jinglin, YU Yin Hai, et al. Analysis of PUR application for architectural energy saving [J]. Architectural Knowledge, 2010, 30(3): 81-82. (in Chinese)
- [4] USTA N. Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by us-

- ing a cone calorimeter [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(4):3372-3382.
- [5] 刘益军, 柏松. 聚氨酯泡沫塑料的阻燃[J]. *塑料工业*, 2003, 31(10): 1-4, 15.
LIU Yijun, BAI Song. Flame retardation of polyurethane foams [J]. *China Plastics Industry*, 2003, 31(10): 1-4, 15. (in Chinese)
- [6] 陈一民, 刘芳, 周婵华, 等. 全水发泡非卤阻燃聚氨酯硬质泡沫塑料的制备与性能[J]. *聚氨酯工业*, 2007, 22(1): 24-27.
CHEN Yimin, LIU Fang, ZHOU Chanhua, et al. Preparation and properties of water-blown polyurethane rigid foam with halogen-free flame retardants [J]. *Polyurethane Industry*, 2007, 22(1): 24-27. (in Chinese)
- [7] 王新刚, 李风, 张泽江. 浅谈聚氨酯硬泡保温材料阻燃技术[J]. *广州化工*, 2012, 40(24): 4-6.
WANG Xingang, LI Feng, ZHANG Zejiang. Discussion on the flame retardant technology of polyurethane thermal insulation materials [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(24): 4-6. (in Chinese)
- [8] RAO W H, XU H X, XU Y J, et al. Persistently flame-retardant flexible polyurethane foams by a novel phosphorus-containing polyol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 198-206.
- [9] YUAN Y, MA C, SHI Y Q, 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.
- [10] 丁雪佳, 薛海蛟, 李洪波, 等. 硬质聚氨酯泡沫塑料研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(2): 278-282.
DING Xuejia, XUE Haijiao, LI Hongbo, et al. Review of rigid polyurethane foam plastic [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(2): 278-282. (in Chinese)
- [11] ZATORSKI W, BRZOZOWSKI Z K, KOLBRECKI A. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 2071-2076.
- [12] LI M J, LUO J, HUANG Y H, et al. Recycling of waste poly(ethylene terephthalate) into flame-retardant rigid polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(19): 40857.
- [13] 滕广远, 陈俊宏. 阻燃剂的现状及发展趋势[J]. *化工时刊*, 2018, 32(4): 28-32.
TENG Guangyuan, CHEN Junhong. Present situation and development trend of flame retardants [J]. *Chemical Industry Times*, 2018, 32(4): 28-32. (in Chinese)
- [14] DOHRN R, FONSECA J M, ALBERS R, et al. Thermal conductivity of polyurethane foam cell gases: Improved transient hot wire cell-data of isopentane + *n*-pentane mixtures - Extended Wassiljewa-model [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261(1/2): 41-49.