

阻燃聚氨酯硬泡阻燃剂的研究进展

许黛芳 俞科静 钱坤

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

文 摘 简要介绍了硬质聚氨酯泡沫的燃烧降解过程, 并对其阻燃机理以及常用阻燃剂进行了全面概述。总结了近年来国内外有关聚氨酯泡沫阻燃剂的研究进展, 重点介绍了添加型阻燃剂协同、添加型和反应型阻燃剂协同阻燃聚氨酯泡沫, 并展望了聚氨酯泡沫阻燃剂的研究发展方向。

关键词 聚氨酯硬泡, 阻燃, 进展, 协同作用

中图分类号: TB32

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2018.03.002

Development of Flame Retardants in Rigid Polyurethane Foam

XU Daifang YU Kejing QIAN Kun

(Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The combustion degradation process of rigid polyurethane foam, the flame retardant mechanisms of flame retardant and the common flame retardants for rigid polyurethane foams were reviewed. The latest development of flame retardants in the rigid polyurethane foam was summarized. The synergistic effects of addition-type flame retardants and between addition-type and reactive-type flame retardants were also emphasized. The future development prospect of flame retardants in the rigid polyurethane foams was elaborated.

Key words Rigid polyurethane foam, Flame retardancy, Development, Synergistic effect

0 引言

聚氨酯硬泡(RPUF)质轻、隔热保温性好、吸音及缓冲抗震性优良, 具有较高的压缩强度和较好的尺寸稳定性, 广泛地应用于建筑、交通运输、石油化工管道和设备制造等行业^[1-6]。但是聚氨酯泡沫塑料由于含可燃的碳氢链段、密度小、比表面积大, 未经阻燃处理的聚氨酯是易燃物, 其极限氧指数(LOI)一般在17%左右, 遇火燃烧并分解, 产生大量有毒烟雾, 限制了RPUF的应用^[7-8]。近年来随着硬质聚氨酯泡沫塑料的应用领域和使用数量不断增加, 潜在的火灾危险性也越来越大。因此进行聚氨酯硬泡阻燃改性研究具有十分重要的现实意义。本文主要介绍阻燃聚氨酯硬泡阻燃剂的研究进展。

1 RPUF的燃烧历程和阻燃机理

火灾发生的要素包括温度、可燃物和氧气, 还有自由基的链式反应, 少了任何一个条件, 都会导致火

焰自熄。因此, 阻燃的方法就是控制可燃物, 减少氧气, 降低温度或者抑制自由基反应。图1给出了RPUF的燃烧历程。RPUF受热首先分解形成大分子化合物异氰酸酯和多元醇, 进而裂解为低分子量化合物胺类、二氧化碳、烯烃及水等^[9-11], 这些低分子量化合物燃烧释放的热量又反馈到RPUF的表面进一步促进降解。

聚合物的阻燃机理可分为气相阻燃机理、凝聚相阻燃机理和中断热交换机理^[12], 由于燃烧和阻燃都是十分复杂的过程, 因此一种阻燃剂具有多种阻燃机理, 而且与聚合物基材及燃烧条件有关。

气相阻燃是指中断或延缓可燃气体在气相中的燃烧反应, 以下几种情况都属于气相阻燃作用: (1) 阻燃剂受热产生细微粒子能使自由基结合来终止链或燃烧反应; (2) 阻燃剂受热产生自由基能阻碍燃烧反应链增长, 应用较为广泛的卤系阻燃剂按此机理进

收稿日期: 2017-08-22

基金项目: 江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2014023-14, BY2014023-15, BY2015019-33); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51501, JUSRP51505); “十二五”国家科技支撑计划(2013BAG19B01); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

第一作者简介: 许黛芳, 1988年出生, 博士研究生, 主要研究方向为纺织复合材料。E-mail: xudaifang646388@163.com

通信作者: 钱坤, 1963年出生, 博士, 教授, 主要研究方向为纺织复合材料。E-mail: qiankun_8@163.com

行阻燃;(3)阻燃剂受热释放高密度蒸气,该气体覆盖于可燃气体之上,阻隔与氧气的接触,进而使燃烧停止;(4)阻燃剂分解释放大量惰性气体,稀释空气中的氧气及聚合物分解出的可燃性产物,降低可燃性气体的温度,致使燃烧终止。

凝聚相阻燃是指延缓或阻止固态物质产生可燃性气体的反应而阻止燃烧,以下几种情况均属凝聚相阻燃作用:(1)阻燃剂在固相中延缓或阻止高聚物热分解反应,该反应可产生可燃性气体和自由基;(2)填料类无机阻燃剂一般具有较大的比热容,可起到蓄热和导热作用,从而使聚合物不能达到热分解温度;(3)阻燃剂受热后在聚合物表面生成多孔碳层,起隔热、隔氧的作用;(4)阻燃剂受热分解吸热降温,阻止聚合物温度增加达到热分解温度。

中断热交换机理是指聚合物燃烧产生的一部分热量消除而减少原聚合物的吸热量,致使聚合物不能维持热分解温度,不能提供燃烧所需的可燃气体而自熄。

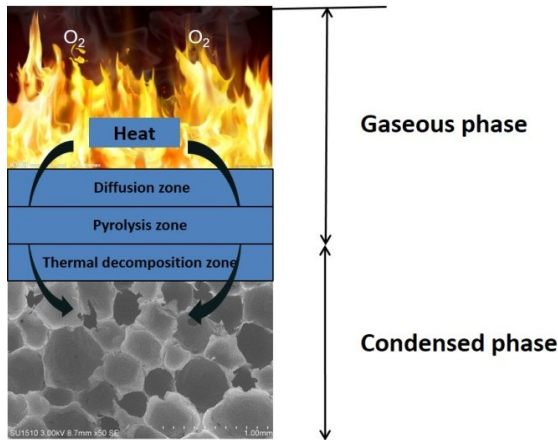


图1 RPUF 燃烧历程

Fig.1 The combustion behavior of RPUF

2 添加型阻燃 RPUF 的研究进展

添加型阻燃剂与基体及其原料之间不会发生化学反应,以物理分散方式分散于聚氨酯基体中。添加型阻燃剂种类多,选择范围广,包括无机阻燃剂,含磷阻燃剂和膨胀型阻燃剂^[13]。虽然添加型阻燃剂具有对泡沫生成反应影响小等优点,但存在的一些问题亟待解决,比如无机类添加剂存在添加量大,与反应原料混溶性差,降低硬泡力学性能等缺陷;磷-卤系阻燃剂存在环境不友好释放有毒气体的问题;膨胀型阻燃剂存在与基体相容性较差和碳层疏松的问题。

2.1 无机阻燃剂

无机阻燃剂包括层状硅酸盐、蒙脱土、三氧化二锑、氢氧化铝(ATH)、红磷、硼酸锌和膨胀石墨(EG)等。氢氧化物阻燃剂主要有氢氧化铝、氢氧化镁、层状双氢氧化物等,这类阻燃剂是无卤阻燃体系的主要宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018年 第3期

成分,通过分解吸热和释放水分以达到阻燃抑烟的效果。按照阻燃机理分类,其属于中断热交换阻燃剂。U.A.Pinto等^[14-15]研究了ATH对PUF的阻燃性能的影响。结果表明,ATH可明显改善泡沫的阻燃性能。当ATH质量分数为70%~80%时,经过UL-94测试,PUF可以达到V-0级,但是降低了泡沫的拉伸强度和抗磨损性。无机氢氧化物阻燃剂添加量大,恶化材料力学性能。将含磷阻燃剂与无机氢氧化物协同阻燃是目前研究的热点。

膨胀石墨(EG)具有资源丰富、环境友好、膨胀温度与RPUF分解温度匹配等优点,成为RPUF阻燃剂的首选。EG以致密的碳层作为物理隔离层,保护碳层下的聚合物,隔离热量和质量传递。M. Modesti等^[16]研究了EG对RPUF阻燃性能的影响。结果表明,添加25%EG后的RPUF极限氧指数提高了20%,并且燃烧后形成“蠕虫状”膨胀碳层以下的泡孔结构保持完整。而APP和红磷等阻燃聚氨酯泡沫时,碳层以下会出现一定程度的降解,对比发现“蠕虫状”膨胀石墨碳层具有良好的阻燃效果,有效地保护聚氨酯泡沫进一步降解。EG具有膨胀速度快、膨胀倍率高、阻燃效果好的优点,但其阻燃效率受粒径大小^[17]、密度和添加量^[18-19]的影响。尤其是碳层不致密^[20]与基体的相容性^[21]直接影响了阻燃材料的阻燃及力学性能,因此改善EG与基材的相容性^[22-32],使用协效剂来提高EG的阻燃性能成为人们关注和研究的热点。

2.2 含磷阻燃剂

含磷阻燃剂对含氧高聚物能提高材料的成碳率因而得到了广泛应用,而且可与其他添加型阻燃剂协同使用^[33]。它可分为磷-卤阻燃剂和无卤有机磷阻燃剂。根据磷元素不同的氧化态,含磷化合物被分为氧化磷、红磷、亚磷酸盐/酯、磷酸盐/酯和磷酸盐/酯^[34]。磷在凝聚相可以通过促进成碳^[35-37]、产生膨胀^[38-40]或形成多磷酸^[41-42]而发生作用,也可在气相中通过捕获自由基而起到作用^[43-45]。固相和气相都能同时起作用^[46-48]。

其中,液态磷酸酯类,尤其是卤代磷酸酯类是使用最多的一类有机阻燃剂。它因其本身的磷氯协效作用具有阻燃效率高、热稳定性适中、黏度低、与多元醇相容性好、及抗“焦化”、成本低廉等优点。但它容易迁移和挥发,阻燃持久性较差,含卤所以应用逐渐受到限制。使用协效剂来改善TCPP的不环保成为人们关注和研究的热点。温中印等^[49]研究了甲基磷酸二甲酯(DMMP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)与可膨胀石墨(EG)复配对硬质聚氨酯泡沫阻燃和热稳定性等性能的影响。从形貌与结构上分

析发现 EG 与 DMMP/TCPP 在燃烧后形成致密稳定的碳层,阻止泡沫进一步燃烧,从而达到协同阻燃的目的,可改善 TCPP 的不环保和 EG 碳层不致密的缺陷。并不是所有类型的阻燃剂都能与卤代磷酸酯产生协同效应,不与锑化合物产生协同阻燃效应。原因可能是当 PUF 受热时,卤代磷酸酯与锑化合物反应生成不挥发的磷酸锑,从而阻碍锑化合物进入气相发挥阻燃作用。

无卤磷酸酯/盐作为一类无卤阻燃剂得到了广泛应用,它所含磷的氧化态为+5 价。有机磷酸酯包括磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三苯酯(TPP)等。TEP 主要在气相上发挥阻燃作用,与无机阻燃剂协同阻燃可改善碳层不致密的缺陷。M.Modesti 等人^[16]研究了 EG 和 TEP 在泡沫中的协同阻燃效应,发现 EG 量添加越多,阻燃性越好,二者协同达到了最好的阻燃效果。因此将磷酸酯与无机阻燃剂协同是目前研究的热点。

2.3 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂是现代发展极快的一类环保型阻燃剂,它以磷、氮为主要活性组分,不含卤素,不采用卤化锑为协效剂。包括聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺磷酸盐(MP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)等。膨胀型阻燃剂具有少烟低毒,生成的碳层能有效防止聚合物融滴的优点,故普遍用于聚氨酯泡沫的阻燃。膨胀型阻燃体系由三个部分组成:(1)酸源,一般是脱水剂,是阻燃体系的关键,常用的是聚磷酸铵和硼酸锌,生成磷酸、硼酸及其衍生物;(2)碳源,一般是成碳剂,是形成泡沫碳化层的基础,主要是含碳量高的多羟基化合物,如淀粉,季戊四醇,双季戊四醇及其他多元醇等;(3)气源,一般是氮源,发泡源,其分解温度要与酸源、碳源相匹配,使用最多的一般为三聚氰胺、聚磷酸铵等。APP 在聚氨酯泡沫中经常被用作脱水剂和氮源,与成碳剂(聚醚多元醇)形成化学膨胀阻燃体系^[50]。APP 在大于 250 °C 受热分解生成氨和磷酸,磷酸作为脱水剂,催化聚合物热解生成的羟基化合物脱水成碳,起到隔热隔氧的效果。M. Barikani 等人^[51]研究了 APP、MCA、硼砂以及氢氧化铝对 RPUF 压缩强度和阻燃性能的影响,发现 APP 具有最高的阻燃效率。APP 在聚氨酯降解过程中有很好的脱水成碳的效果。将物理膨胀型阻燃剂 EG 与化学膨胀型阻燃剂 APP 协同建立环保高效的阻燃体系是目前研究的热点。

三聚氰胺及其衍生物作为一类无卤阻燃剂,常被用作氮源。三聚氰胺(MA)是一种有机碱,是氨脒的三聚体,带有 1,3,5-三嗪骨架。熔点为 345 °C,含氮量为 67%。三聚氰胺大于 250 °C 升华吸热、燃烧释放的不燃性含氮气体可以稀释聚合物基体热解产生的

可燃物或在聚合物表面形成膨胀碳层。三聚氰胺随着温度的升高受热分解形成蜜胺、蜜胺以及石墨化的氮化碳。在聚氨酯泡沫中三聚氰胺衍生物如三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)将受到广泛关注。由于 MPP 中磷氮的协效作用,而 MCA 主要在气相发挥阻燃作用。

3 反应型阻燃 RPUF 的研究进展

反应型阻燃剂是指能与硬质聚氨酯泡沫塑料的原料发生化学合成反应,使阻燃剂分子通过化学结合成为大分子链的一部分。这类阻燃剂具有与聚醚多元醇混容性好,对材料性能影响小,阻燃性能稳定,添加量少,阻燃效率高等优点。但其加工难度大应用受到限制,含磷、氮、硼等阻燃元素的多元醇作为反应型阻燃剂在硬质聚氨酯泡沫塑料中受到广泛关注。

3.1 含磷含氮的多元醇

含磷含氮的多元醇在提高聚氨酯硬泡阻燃性方面具有更高的效率,催化碳层的形成并在控制火焰传播和生烟量方面很有成效,而且也不会显著恶化材料的力学和热性能。M.Heinen 等人^[52]采用磷酸化的聚醚多元醇为反应型阻燃剂,磷酸化的聚醚多元醇以不同的比例与蓖麻油、甘油和乙二醇混合。大豆油与磷酸反应制备磷酸化的聚醚多元醇应用于 RPUF。结果表明磷酸化的聚醚多元醇具有良好的阻燃性。

3.2 含硼的多元醇

含硼三元醇也被用来制备硬质聚氨酯泡沫,提高了材料的闭孔率、压缩强度和燃烧后的残渣质量。但是它的阻燃效率不好,极限氧指数只增长了 1%~2%。J. Paciorek-Sadowska 等^[53]研究了用 N,N-二(亚甲基环氧基-2-羟乙基)尿素和硼酸衍生物制备含硼的多元醇,火焰测试结果发现:添加含硼多元醇的硬质泡沫塑料可以达到自熄级别。添加型阻燃剂添加量过大存在破坏材料力学性能的缺点,与反应型阻燃剂协同在提高阻燃性的同时也可提高力学性能,是目前研究的热点。

4 阻燃剂的协同作用

为了得到高阻燃性能的 PUF,在 PUF 的阻燃体系中,也常采用阻燃剂协同复配的方法阻燃。阻燃剂分为固态阻燃剂和液态阻燃剂。由于固态阻燃剂使物料黏度增加,而液态阻燃剂降低物料的黏度;二者结合使用也可调节反应物料的黏度,得到高阻燃的 PUF。

4.1 添加型阻燃剂的协同作用

4.1.1 卤-磷协同作用

卤-磷协同与卤-锑协同类似,可形成卤化磷或卤氧化磷。溴-磷阻燃配方不仅具有在气相中捕获自由基的功能,而且具有膨胀成碳能力。熊联明

等^[54]研究了不同包覆、用量、粒径的微胶囊红磷与其他阻燃剂的协同作用对聚氨酯软泡的阻燃、抑烟、力学性能的影响。研究发现三聚氰胺-甲醛树脂/硼酸锌双层囊材包覆微胶囊红磷阻燃聚氨酯软泡的阻燃性最优;材料的 LOI 随红磷粒径的减小逐渐增大,阻燃性增加,材料的拉伸强度和伸长率略有增加;微胶囊红磷分别与硼酸锌和十溴联苯醚复配具有很好的阻燃协同作用,而微胶囊红磷与硼酸锌、十溴联苯醚复配具有更好的阻燃协同作用。

4.1.2 磷氮协同作用

磷化合物和氮化合物反应生成含 P-N 键的中间体,氮化合物能减少磷化合物在凝聚相中的挥发损失。磷-氮系统中的氮化合物加强磷的氧化,在气相上放出包括氨在内的惰性气体。碳水化合物中含有 P-NH 键化合物,有助于更快成碳和使更多的磷保留于碳层中。M.Thirumal 等人^[55]研究了三聚氰胺及其衍生物 MPP 和 MCA 对无卤阻燃 RPUF 的力学、热学及阻燃性能的影响,结果发现填充 MPP 的泡沫比填充 MCA 的泡沫具有更好的阻燃性能,因为形成了膨胀碳层以及 MPP 中磷氮的协同作用。MCA 则产生更少的生烟量。

4.1.3 含磷阻燃剂与无机阻燃剂的协同作用

在含磷阻燃剂加入无机阻燃剂生成磷酸盐,可改善碳层质量和延长挥发性裂解产物在碳层中的滞留,从而提高阻燃性。在同一阻燃系统中选用两种或多种含磷阻燃剂,有时也能提高阻燃效果。据推测,这种协同可能是由一种气相有效的含磷阻燃剂和一种凝聚相有效的含磷阻燃剂共同作用产生的。郑晓瑞等^[56]研究了改性的蒙脱土和含磷阻燃剂对 RPUF 阻燃性能的影响。聚磷酸铵 (APP) 和磷酸三苯酯 (TPP) 组成磷的阻燃体系改善 RPUF 的热稳定性和成碳性能。改性的蒙脱土因其自身纳米层状结构与磷的阻燃体系结合进一步提高 PUF 的阻燃性能。归因于改性的蒙脱土与 APP 和 TPP 组成磷的阻燃体系之间的协同效应,形成更密实稳定的残碳。M.Modesti 等^[57]研究了层状硅酸盐和聚磷酸铵 (APP) 对 PUF 的协同阻燃性能的影响。层状硅酸盐和 APP 协同提高了 PUF 的热稳定性和阻燃性,形成的碳层更密实。层状硅酸盐明显改善 PUF 的阻燃性能。也采用蒙脱土,胺改性的粘土和磷改性的粘土分别与 APP 协同阻燃。研究发现磷改性的粘土轻微插层,胺改性的粘土分散性更好。磷改性的粘土改善了 PUF 的燃烧行为,粘土起着物理屏障的作用,阻止和减缓可挥发物和氧气的扩散,而 APP 和磷通过凝聚相和气相共同发挥阻燃作用。

4.1.4 膨胀型阻燃剂与含磷阻燃剂的协同作用

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 3 期

膨胀性阻燃剂与含磷阻燃剂都在凝聚相发挥阻燃作用,二者协同碳层数量增多,形成更致密的碳层。胡兴胜等^[58]、M.Modesti 等^[16,55]进一步研究三聚氰胺 (MEL)、磷酸三乙酯 (TEP)、聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA) 和 EG 协同阻燃 RPUF,发现随着 EG 含量的提高,材料的阻燃性能提高,且它们之间都存在一定的协同阻燃效应。

4.2 添加型和反应型阻燃剂的协同作用

添加型和反应型阻燃剂的协同阻燃在气相和凝聚相共同发挥作用。YAO Yuan 等人^[59]主要研究了含磷多元醇 (BHPP) 和含氮多元醇 (MADP) 在提高 RPUF/EG 热性能和阻燃性的协同效果。结果显示 BHPP 和 MADP 的最优比例是 1:1,当 EG 的含量为 15% 时,EG 的加入能够极大的提高 RPUF/BHPP/MADP 的阻燃性。主要是凝聚相起阻燃作用,含磷、含氮的碳层与 EG 的膨胀碳层结合形成更致密和结实的碳层。

5 结语

目前聚氨酯硬泡阻燃研究的热点主要集中在阻燃剂的协同作用,将含磷阻燃剂与无机阻燃剂协同;含磷阻燃剂与膨胀型阻燃剂协同;添加型和反应型阻燃剂协同建立环保高效的阻燃体系。阻燃剂的协同作用,不仅可改善碳层数量和质量,液体含磷阻燃剂通过增塑作用可改善无机阻燃剂和膨胀型阻燃剂对材料力学性能的破坏,而无机阻燃剂作为抑烟剂与含磷阻燃剂共同发挥凝聚相和气相阻燃效果,因此具有很好的研究前景。此外,阻燃性的纤维作为异相成核剂促进成核且改善泡孔结构,进而提高力学性能。但阻燃性的纤维与基体存在相容性的问题,因此改性的阻燃性纤维作为固体阻燃剂与含磷液体阻燃剂协同阻燃和增强聚氨酯硬泡成为未来研究的方向。

参考文献

- [1] ZATORSKI W, BRZOZOWSKI Z K, KOLBRECKI A. New developments in chemical modification of fire-safe rigid polyurethane foams [J]. Polym. Degrad. Stab., 2008, 93(11): 2071-2076.
- [2] LEVCHIK S V, WEIL E D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes- a review of the recent literature [J]. Polym. Int., 2004, 53(11): 1585-610.
- [3] CHATTOPADHYAY D K, WEBSTER D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes [J]. Prog. Polym. Sci., 2009, 34(10): 1068-133.
- [4] KULESZA K, PIELICHOWSKI K. Thermal decomposition of bisphenol A-based polyetherurethanes blown with pentane part II - influence of the novel $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHSO}_4$ flame retardant system [J]. J. Anal. Appl. Pyrol., 2006, 76(1/2): 249-53.
- [5] KÖNIG A, KROKE E. Flame retardancy working mech-

anism of methyl-DOPO and MPPP in flexible polyurethane foam [J]. *Fire Mater.*, 2012, 36(1):1-15.

[6] CHEN M J, SHAO Z B, WANG X L, et al. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane foam with a novel nitrogen-phosphorus flame retardant [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(29): 9769-76.

[7] SONNENSCHEN M F, WENDT B L. Design and formulation of soybean oil derived flexible polyurethane foams and their underlying polymer structure/property relationships [J]. *Polym.*, 2013, 54(10): 2511-20.

[8] USTA N. Investigation of fire behavior of rigid polyurethane foams containing fly ash and intumescent flame retardant by using a cone calorimeter [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 124(4): 3372-82.

[9] YOSHITAKE N, FURUGAWA M J. Thermal degradation mechanism of α , γ -diphenyl alkyl allophanate as a model polyurethane by pyrolysis-high-resolution gas chromatography/FT-IR [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1995, 33: 269-28.

[10] DUQUESNE S, BRAS M L, BOURBIGOT S, et al. Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2001, 74(3): 493-499.

[11] GRASSIE N, MENDOZA G A P. Thermal degradation of polyether-urethanes: 5. polyether-urethanes prepared from methylene bis(4-phenylisocyanate) and high molecular weight poly(ethylene glycols) and the effect of ammonium polyphosphate [J]. *Polymer Degradation & Stability*, 1985, 11(4): 359-379.

[12] 欧育湘. 阻燃剂-制造、性能及应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997: 3-4.

[13] 刘益军. 聚氨酯原料及助剂手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 407-480.

[14] PINTO U A, VISCONTE L L Y, GALLO J, et al. Flame retardancy in thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) with mica and aluminum trihydrate (ATH) [J]. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 69: 257-260.

[15] PINTO U A, VISCONTE L L Y, NUNES R C R. Mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate [J]. *Eur. Polym. J.*, 2001, 37: 1935-1937.

[16] MODESTI M, LORENZETTI A, SIMIONI F, et al. Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(2): 195-202.

[17] SHI L, LI Z M, XIE B H, et al. Flame retardancy of different-sized expandable graphite particles for high-density rigid polyurethane foams [J]. *Polymer International*, 2006, 55(8): 862-871.

[18] MENG X Y, YE L, ZHANG X G, et al. Effects of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of rigid polyurethane foams [J].

Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(2): 853-863.

[19] BIAN X C, TANG J H, LI Z M, et al. Dependence of flame-retardant properties on density of expandable graphite filled rigid polyurethane foam [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 3347-3355.

[20] DUQUESNE S, MICHEL L B, BOURBIGOT S, et al. Mechanism of fire retardancy of polyurethanes using ammonium polyphosphate [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82(13): 3262-3274.

[21] SHI L, LI Z M, YANG M B, et al. Expandable graphite for halogen-free flame-retardant of high-density rigid polyurethane foams [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, 44(7): 1323-1337.

[22] CELZARD A, KRZESIŃSKA M, BÈGIN D, et al. Preparation, electrical and elastic properties of new anisotropic expanded graphite-based composites [J]. *Carbon*, 2002, 40(4): 557-566.

[23] ZHENG W, WONG S C, SUE H J. Transport behavior of PMMA/expanded graphite nanocomposites [J]. *Polymer*, 2002, 43(25): 6767-6773.

[24] CELZARD A, MCRAE E, MAERCHE J F, et al. Composites based on micron-sized exfoliated graphite particles: electrical conduction, critical exponents and anisotropy [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, 57(6/8): 715-718.

[25] WANG W P, PAN C Y. Cationic polymerization of styrene on the surface of graphite expanded [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2003, 41(17): 2715-2721.

[26] XIAO P, XIAO M, LIU P, et al. Direct synthesis of a polyaniline-intercalated graphite oxide nanocomposite [J]. *Carbon*, 2000, 38(4): 626-628.

[27] CHEN G H, WU D J, WENG W G, et al. Preparation of polystyrene-graphite conducting nanocomposites via intercalation polymerization [J]. *Polymer International*, 2001, 50(9): 980-985.

[28] 郝建薇, 胡兴胜, 杜建新, 等. 膨胀石墨的表面改性及其在 PIR-RPUF 中的应用 [J]. *塑料*, 2006, 35(1): 15-17.

[29] 严春霞, 陈志刚, 吴卫林, 等. 聚乙烯醇改性膨胀石墨对甲基橙模拟废水的脱色性能 [J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2010, 22(1): 21-25.

[30] WANG G J, YANG J Y. Influences of expandable graphite modified by polyethylene glycol on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(21/22): 3599-3605.

[31] HONG S G, CHANG S Y. Fire performance and mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer/modified expandable graphite composites [J]. *Fire and Materials*, 2012, 36(4): 277-287.

[32] SAIDAMINOV M I, MAKSIMOVA N V, AVDEEV V V. Expandable graphite modification by boric acid [J]. *Journal of宇航材料工艺* <http://www.yhclgy.com> 2018年 第3期

[33] SCHARTEL B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development [J]. *Materials*, 2010, 3(10):4710-4745.

[34] MARIAPPAN T, YOU Z, HAO J W, et al. Influence of oxidation state of phosphorus on the thermal and flammability of polyurea and epoxy resin[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49: 3171-3180.

[35] LEWIN M, WEIL E D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers[M] // Horrocks A.R., Price D, eds. *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing Limited; Cambridge, UK, 2001, Chapter 2:31-68.

[36] LEVCHICK S V. Introduction to flame retardancy and polymer flammability[M]// MORGAN A B, WILKIE C A, eds. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley and Sons; Hoboken, NJ, USA, 2007, Chapter 1: 1-29.

[37] BOURBIGOT S, LE BRAS M. Flame retardant plastics [M] // Troitzsch J ed. *Plastics Flammability Handbook*, 3rd ed, Hanser; Munich, Germany, 2004, Chapter 5:33-157.

[38] BOURBIGOT S, LE BRAS M, DUQUESNE S, et al. Recent advances for intumescent polymers [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004, 289:499-511.

[39] KUNZE R., SCHARTEL B, BARTHOLMAI M, et al. TG-MS and TG-FTIR applied for an unambiguous thermal analysis of intumescent coatings[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002, 70: 897-909.

[40] CAMINO G, LOMAKIN S. Intumescent materials [M]//Horrocks A.R., Price D, eds. *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing; Cambridge, UK, 2001, Chapter 10: 318-336.

[41] BRAUMAN S K. Phosphorus fire retardance in polymers. 2. retardant-polymer substrate interactions[J]. *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 1977, 4: 38-58.

[42] LEVCHIK S V, LEVCHIK G F, BALABANOVICH A L, et al. Phosphorus oxynitride: A thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly (butylene terephthalate) [J]. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1999, 264:48-55.

[43] HASTIE J W. Molecular-basis of flame inhibition[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A-Physics and Chemistry*, 1973, 77A: 733-754.

[44] GREEN J. Phosphorus-containing fire-retardant compounds[M]//Grand A F, Wilkie C A, eds. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker Inc.; New York, NY, USA, 2000, Chapter 5: 147-170.

[45] BRAUN U, SCHARTEL B. Effect of red phosphorus and melamine polyphosphate on the fire behavior of HIPS [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2005, 23: 5-30.

[46] BRAUMAN S K, FISHMAN N. Phosphorus fire retardance in polymers. 3. some aspects of combustion performance[J]. *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 1977, 4:93-111.

[47] BRAUMAN S K. Phosphorus fire retardance in polymers. 1. general mode of action [J]. *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 1977, 4: 18-37.

[48] BRAURNA S K. Phosphorus fire retardance in polymers. 4. poly (ethyleneterephthalate)-ammonium polyphosphate, a model system [J]. *Journal of Fire Retardant Chemistry*, 1980, 7: 61-68.

[49] 温中印, 曹建鹏, 卞雷雷, 等. DMMP/TCPP 与 EG 对硬质聚氨酯泡沫阻燃协同效应及机理探讨 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(4): 111-115.

[50] TARAKCILAR A R. The effects of intumescent flame retardant including ammonium polyphosphate/pentaerythritol and ash fillers on the physicomechanical properties of rigid polyurethane foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(4): 2095-2102.

[51] BARIKANI M, ASKARI F, BARMAN M. A comparison of the effect of different flame retardants on the compressive strength and fire behaviour of rigid polyurethane foams [J]. *Cellular Polymers*, 2010, 29: 343-357.

[52] HEINEN M, GERBASE A E, PETZHOLD C L. Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 108:76-86.

[53] PACIOREK-SADOWSKA J, LISZKOWSKA J, et al. New polyol for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams, part 2: preparation of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams with the new polyol [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2010, 118(4):229-244.

[54] 熊联明, 舒万良, 刘又年. 微胶囊红磷阻燃剂在软质聚氨酯泡沫塑料中的应用研究 [J]. *中国塑料*, 2004(6):72-76.

[55] THIRUMAL M, KHASTGIR D, NANDO G B, et al. Halogen-free flameretardant PUF: Effect of melamine compoundson mechanical, thermal and flame retardant properties [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95:1138-1145.

[56] ZHENG X, WANG G, XU W. Roles of organically-modified montmorillonite and phosphorous flame retardant during the combustion of rigid polyurethane foam [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 101(5):32-39.

[57] MODESTI M, LORENZETTI A, BESCO S, et al. Synergism between flame retardant and modified layered silicate on thermal stability and fire behaviour of polyurethane nanocompositefoams [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(12):2166-2171.

[58] 胡兴胜, 郝建薇. 可膨胀石墨在硬质聚氨酯泡沫阻燃性能中的研究 [J]. *塑料*, 2004, 33(1):45-47.

[59] YUAN Yao, YANG Hongyu, YU Bin, et al. Phosphorus and nitrogen-containing polyols: synergistic effect on the thermal property and flame retardancy of rigid polyurethane foam composites [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, 55: 10813-10822.