

聚脲弹性体阻燃改性的研究进展

王文艳, 周立生, 刘晨, 史爱娟, 杨士山

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 介绍了聚脲的特性与燃烧机制, 从添加型和反应型2个方面总结了聚脲阻燃改性的研究现状, 包括添加卤系、磷系、氮系、纳米阻燃剂, 以及通过化学反应引入阻燃元素及结构等方法, 系统分析了阻燃机理及各自优缺点。提出添加型阻燃剂存在与基体相容性不佳的问题, 反应型阻燃改性技术难度大, 但是不存在界面问题, 结合不同阻燃剂的优势可实现协同提升的效果。研究结果为提高聚脲阻燃性能提供了技术参考。

关键词: 聚脲; 弹性体; 燃烧; 阻燃; 添加型; 反应型; 改性

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9242(2022)10-0055-10

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.10.008

Flame Retardant Modification of Polyurea Elastomers

WANG Wen-yan, ZHOU Li-sheng, LIU Chen, SHI Ai-juan, YANG Shi-shan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71006, China)

ABSTRACT: This paper aims to introduce the properties and combustion mechanism of polyurea and summarize the current research status of flame retardant modification of polyurea from two aspects, including the addition of halogen, phosphorus, nitrogen and nano flame retardants, and the introduction of flame retardant elements and structures through chemical reactions. We systematically analyzed the flame retardant mechanism and its advantages and disadvantages respectively and put forward that the additive flame retardant has the problem of poor compatibility with the substrate, while the reactive flame retardant modification is technically difficult with no interface problems. The combination of the advantages of different flame retardants can achieve a synergistic enhancement effect. The research results provide a technical reference for improving the flame retardant performance of polyurea.

KEY WORDS: polyurea; elastomer; burning; flame retardant; additive type; reactive type; modification

聚脲是为适应环保需求而研制、开发的一种新型聚合物弹性体材料, 由异氰酸酯和氨基化合物反应而成, 具备固化反应速度快, 对水分、湿度不敏

感, 力学性能优异, 耐腐蚀、耐老化性能好等诸多优点, 广泛应用于多个民用和军用领域^[1-2]。然而, 聚脲很容易起火燃烧, 导致其使用过程中存在严重

收稿日期: 2022-08-22; 修订日期: 2022-09-30

Received: 2022-08-22; Revised: 2022-09-30

作者简介: 王文艳(1995—), 女, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为高分子材料。

Biography: WANG Wen-yan (1995—), Female, Doctor, Assistant researcher, Research focus: polymer materials.

通讯作者: 杨士山(1977—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为装药包覆层配方、工艺与性能。

Corresponding author: YANG Shi-shan (1977-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: formulation, process and performance of charge coating.

引文格式: 王文艳, 周立生, 刘晨, 等. 聚脲弹性体阻燃改性的研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(10): 055-064.

WANG Wen-yan, ZHOU Li-sheng, LIU Chen, et al. Flame Retardant Modification of Polyurea Elastomers[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10): 055-064.

的安全隐患,限制了其应用领域的拓展。近年来,针对这一问题,国内外研究人员开展了大量研究工作。文中从添加型及反应型2种改性方式出发,对聚脲阻燃改性的研究现状进行了综述,并且针对不同阻燃改性方式的优缺点,对聚脲的阻燃改性研究进行了展望。

1 聚脲特性与燃烧机制

1.1 聚脲结构

聚脲(Polyurea, PUA)是由异氰酸酯与包括树脂和扩链剂在内的氨基化合物反应而成的聚合物弹性体材料,分子链上重复分布有脲键($-\text{NHCONH}-$),

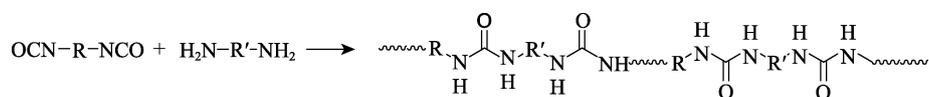


图1 聚脲的结构及合成反应
Fig.1 Structure and Synthesis of Polyurea

1.2 聚脲特点与应用

聚脲具备以下特点:

1) 快速固化的特点,源于异氰酸酯和氨基的快速反应,最快可在5s左右凝胶,1min即可达到最终力学性能的80%。聚脲固化过程中对水分和湿气不敏感。

2) 脲键基团具有很强的极性,可在分子间和分子内形成氢键,提高聚脲的物理交联程度,赋予其优异的力学性能。同时,聚脲还表现出良好的阻尼性能、耐腐蚀和耐老化性能,对多种基材有很强的附着能力。

3) 聚脲具有良好的耐高低温性能,在温度较低的情况下仍能够保持很好的柔韧性,在200℃以上仍可安全使用,5%热失重温度可达260℃以上。

4) 使用X射线衍射仪(XRD)对合成聚脲样品的表征结果证实,聚脲具有半结晶结构,而非无定形,分子链段由脲键间强氢键结合作用形成结晶区域,而碳链形成无定形区域。

5) 聚脲力学性能可调范围大,通过改变配方、组分分子量、支链度和添加剂,可调节材料的物理性能,以满足不同用途的要求^[5]。

由于具备合成条件易实现、施工操作简单、综合性能优异等特点,聚脲已广泛应用于包括民用建筑、水利、交通运输等民用领域以及军工行业中,发挥防腐、防水、防爆、抗冲击等作用^[6]。

1) 聚脲在建筑领域的应用。聚脲弹性体的防水性能优异,加之聚脲弹性体对多种基材均表现出很强的附着能力,能够与建筑防水卷材间形成良好的密封。因此,在建筑行业,如游泳池、房屋防水以及建

是国外近20年来为适应环保需求而研制、开发的一种弹性体材料^[3]。聚脲的分子结构及合成反应如图1所示。可以通过调控异氰酸酯和氨基化合物的种类和相对用量对聚脲的分子量及链结构进行调控。

异氰酸酯基($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)具有累积双键结构,其中碳原子表现出较强的碳正离子特征,具有很高的反应活性。聚脲弹性体的聚合反应机理主要是,异氰酸酯基中碳正离子受氨基化合物的攻击,从而引发亲核加成反应,生成脲键基团,该反应本质上属于逐步加成聚合反应。聚脲化学性质稳定,力学性能优异,其制备反应不需要催化剂,并且不需要快速加热,固化速度快、施工便捷、对湿气不敏感。在应力作用下,聚脲对体积形变表现出弹性响应行为^[4]。

筑地下防水等方面有着广泛的应用。

2) 聚脲在水利方面的应用。高速含沙水流会对混凝土建筑物过流面造成强大的冲刷磨损以及空蚀作用,对水工泄流建筑物的可靠性造成威胁,因此一直颇受重视。将聚脲涂层应用在水利方面,可对泄水表面起到保护作用,避免或减轻冲刷及空蚀危害^[7]。

3) 聚脲在交通运输领域的应用。聚脲在交通运输方面的应用起步较晚,但是发展极快,迄今已广泛应用于隧道以及铁路桥梁的防护工程等方面,例如我国京沪线防护工程中便大量使用了聚脲弹性体材料^[7]。

4) 聚脲在军工行业的应用。聚脲弹性体作为抗冲击防爆覆盖层,已成功应用于各种轮式和履带式军用车辆的表面和底部防护,以及重要建筑物的墙体抗爆。在生产水上救援快艇和冲锋舟时,聚脲也引起了很多关注。另外,由于聚脲(N+O)/C的摩尔比较高,具有燃烧发烟量少的特点,其在固体推进剂装药包覆中也具有良好的应用前景。

1.3 聚脲的燃烧与阻燃

聚合物因其质量轻、比强度高等优点而获得广泛应用,许多商品和工程聚合物正在取代传统的金属和陶瓷材料,与绝大多数高分子材料一样,聚脲也具有易燃的特点。此类材料的使用显著提高了火灾风险,近年来引起了政府、消费者和制造商的广泛关注。为确保人身安全和财产安全,加之在建筑及高温易燃环境等特殊领域的应用需求,开展聚脲阻燃改性研究势在必行^[8]。

聚合物燃烧最初是受热氧化降解的过程,当外界温度升高到特定值后,聚合物开始降解生成碳氢化合物等可燃的低分子量物质,温度进一步升高。可燃物

遇到氧气后发生质的变化, 便开始燃烧阶段, 如图 2 所示。聚脲的燃烧过程是聚脲大分子链在高温下键能较低的化学键首先发生断裂, 降解为低分子量分子,

其中可燃性挥发物组分与氧气混合参与燃烧, 燃烧反应进一步对聚合物分子链形成热量反馈, 进而影响燃烧反应的进行^[9]。

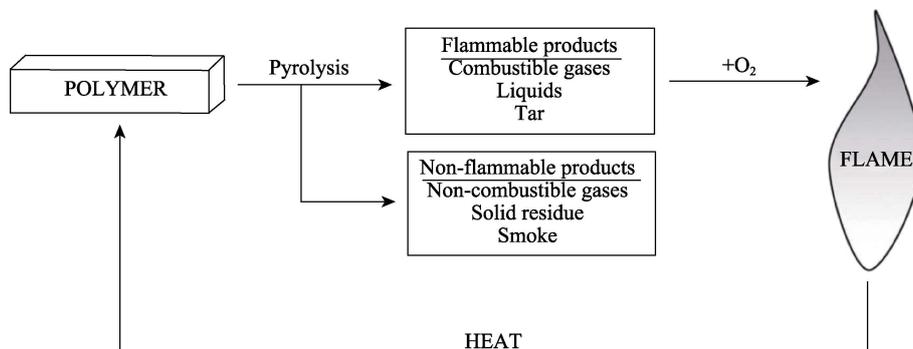


图 2 聚合物燃烧示意图^[9]

Fig.2 Schematic diagram of polymer combustion^[9]

极限氧指数 (LOI) 是衡量材料阻燃性能的重要指标之一。通常来说, LOI 值越大, 对应材料的阻燃性能越好。据文献报道, 纯聚脲的 LOI 值为 18% ~ 19.7%, 属于易燃材料^[10-11], 且燃烧过程会出现熔滴现象, 受热分解产物包括一氧化碳、异氰酸酯、氰化氢等剧毒物质。同时, 分解产物形成的烟雾会造成现场能见度降低, 妨碍逃生, 加重事故后果。熔滴现象会导致易燃材料的扩散、转移, 造成火势蔓延, 并引起二次伤害, 进一步增大火灾危害性^[12-14]。

有焰燃烧时, 通常伴随自由基链式反应的发生, 主要反应过程如式 (1) — (3) 所示^[15]。



其中, 式 (1) 为聚合物链燃烧产生自由基的反应过程, 属于吸热反应; 反应 (2) 和 (3) 为活性自由基反应, 属于放热反应。活性自由基反应放热量要远远大于分子断裂反应所吸收的热量, 保证了燃烧的链式反应可持续进行。燃烧反应中存在复杂的传热过程以及气相与凝聚相之间的传质过程, 影响因素较多, 但是始终围绕三要素 (可燃物、氧气和热)。研究表明, 聚合物的阻燃化学性质取决于其化学结构重复单元及其在聚合物燃烧时的相互作用。有研究提到, 主链结构中具有 sp^3 杂化形式碳键的脂肪族聚合物更容易释放较多的热量。相反, 具有 sp^2 杂化形式的碳键或芳环键合作用强, 破坏难度加大, 相应地, 聚合物表现出低水平的热释放量, 更加阻燃^[16-17]。可通过减少热量向基材的输入、稀释可燃气体的浓度、隔绝氧气的输送以及抑制自由基链式反应等途径达到聚合物阻燃改性的效果。

聚脲材料的阻燃改性是在聚氨酯阻燃改性技术的基础上发展而来的, 通常采用 2 类方式: 第一种是添加型改性方式, 具体是向聚合物或覆盖其表面的涂

层中直接掺入有阻燃作用但是不具备反应活性的物质; 第二种是对现有分子结构进行化学改性, 引入阻燃元素/结构基元, 或者引入热稳定性良好的芳环结构, 提高燃烧残余量, 可通过聚合单体的选择与结构调整实现。下面从这 2 个方面概述聚脲阻燃改性相关的国内外研究进展。

2 添加型聚脲阻燃改性研究

添加型阻燃改性方法具有极大的灵活性, 是成本和性能之间的折衷选择, 因此应用最为广泛, 通常作为聚合物阻燃改性的首选^[18]。目前, 针对聚脲阻燃改性的研究, 通常是将 1 种或多种阻燃剂以填料的形式通过物理共混方法引入聚脲基体中。阻燃剂大体可分为无机阻燃剂、有机阻燃剂和有机/无机杂化类阻燃剂。无机阻燃剂主要包括金属类、磷酸盐类和无机纳米材料等, 有机阻燃剂包括卤系、磷系、氮系、氮磷系等。

2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂具有阻燃效果好、成本低、对材料物理性能影响小的优点, 通过降解产生的气体和自由基等降低火焰区自由基的浓度, 延缓甚至终止燃烧, 作用机理主要为气相阻燃。但是燃烧时容易释放氯化氢、氰化氢和一氧化碳等有毒气体, 并可能产生具有剧毒作用的二噁英。此外, 小分子卤系阻燃剂可能会在人体内富集, 威胁人类健康^[19], 已逐渐被禁用。

2.2 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是无卤阻燃剂中很重要的类型之一, 具备阻燃效率高、成本低以及分解产物毒性低等优点, 主要包括磷酸酯、亚磷酸酯和氧化磷等小分子以及磷酸酯低聚物。近年来, 低成本、高效率的磷系阻燃剂日渐成为研究热点。潘健等^[20]对基于磷元素与金

属、氮元素、硅元素等形成的复合阻燃协同效应的研究进展和阻燃机理进行了综述与归纳。磷系阻燃剂可在气相和凝聚相中发挥作用,一方面,可通过降解产生气体和自由基等降低火焰区自由基的浓度,延缓甚至终止燃烧;另一方面,促进炭化物的生成、对凝聚相形成保护层,减少燃烧过程中的热质传递,发挥隔热、隔氧作用,从而抑制燃烧的进行^[21-24]。其中,磷酸盐阻燃剂可提高聚脲燃烧后的残余量^[25]。

磷系阻燃剂也是聚脲阻燃改性的研究重点^[26]。王新锋等^[27]考察对比了含磷阻燃剂的凝聚状态、用量及相对含量等对聚脲材料阻燃性能及力学性能等的影响,液态阻燃剂的加入对聚脲阻燃性能有一定的改善作用,LOI值由18.5%提升至22.5%~23.8%,但是同时也导致聚脲材料的力学拉伸强度大幅降低,凝胶时间增加,原因可能在于液体阻燃剂对材料的增塑作用以及磷对固化反应的延缓。在基于磷系阻燃改性聚脲材料的燃烧过程中,磷转化为磷化物,产生少量白色烟雾。使用固态阻燃剂部分替代液态阻燃剂后,阻燃聚脲LOI值可达26.5%,拉伸强度的损失减少,凝胶时间也可保持在20s之内,可能是由于固体阻燃剂的加入起到了力学性能增强的效果。Thirumal等^[28]将处于3种不同氧化态的磷系阻燃剂(亚磷酸酯、磷酸酯和氧化磷)分别引入聚脲基体中,制备了一系列阻燃聚脲材料,通过热失重(TGA)和锥形量热仪表征对比研究了不同磷氧化态对聚脲热稳定性和阻燃性能的影响情况。结果表明,在磷的质量分数为1.5%的条件下,改性后聚脲的热稳定性相较于纯聚脲基体均有所降低,3种阻燃剂相比,添加磷酸酯对聚脲阻燃性的改善效果更佳。正因为如此,磷酸酯在磷系阻燃剂中研究最多。翟秋子等^[7]将磷酸酯类阻燃剂FR-V6、FR-530和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯TCPP添加到聚脲基体中,制备了一系列不同磷酸酯含量(质量分数为1%~30%)的聚脲材料,并进行了燃烧测试。当不添加任何阻燃剂时,聚脲样品燃烧速率大,燃烧过程还伴随大量黑烟和滴落物。当阻燃剂的添加量大于等于5%时,按照GB 4609—84,所制备改性聚脲材料的阻燃等级均可达到V-0级,且随着阻燃剂添加量的增大,阻燃性能均有提高,但是力学性有所下降。

基于小分子阻燃剂加入聚脲阻燃改性的聚脲材料在一段时间的贮存后会有“出霜”现象,影响其阻燃性能的持久性,原因可能在于小分子与聚脲固化体系的相容性不佳^[29]。与小分子阻燃剂相比,聚合物阻燃剂更容易与聚脲基体相容,改善阻燃效果。章涛等^[30]通过三羟甲基氧化磷(THPO)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)的室温缩聚反应,设计合成了一种超支化磷酸酯聚合物阻燃剂(HPPU)。将HPPU与聚磷酸铵(APP)分别加入聚脲基体中进行阻燃改性,并考察了改性前后的热稳定性变化及阻燃效果。结果表明,相比纯聚脲,添加HPPU和APP后,聚

脲的初始降解温度有所降低,但是残炭量有显著提升。HPPU添加量为5%和10%时,改性聚脲的残炭量分别提高了0.8倍和2倍;而加入20%的APP后,聚脲残炭量可提高5.8倍,阻燃改性效果良好。分析上述研究结果可知,磷系阻燃剂的添加可改善聚脲的阻燃性能,但是会导致聚脲的热性能和力学性能恶化,主要问题在于磷系阻燃剂与聚脲基体相容性不佳、分散不均匀。

2.3 氮系阻燃剂

作为无卤阻燃剂中的又一重要类型,氮系阻燃剂具有毒性低、发烟量少、腐蚀性小等特征,通常在气相发挥阻燃作用。当温度升高到特定值后,氮系阻燃剂开始分解释放出 NH_3 、 N_2 、 NO_2 、 NO 等难燃气体,可以吸热降低材料表面温度,同时稀释可燃气体和氧气的浓度,抑制燃烧反应的扩展,发挥阻燃效果。单独使用氮系阻燃剂通常不易达到好的阻燃效果,因此常与磷系等其他体系阻燃剂共同使用,发挥各自的优势,表现出协同阻燃的效果^[31-32]。例如,Leistner等^[33]将三聚氰胺和六偏磷酸钠通过逐层涂层技术层积至聚合物基体上,形成三聚氰胺多磷酸盐用于聚合物阻燃改性,过程简单,且当阻燃成分的质量分数为12%时,样品在垂直燃烧试验中能离火可立即自熄,其有效阻燃的原因在于气相和凝聚相阻燃机制的共同作用。其中,三聚氰胺在聚氨酯燃烧过程中作为吸热组分,降低分子的流动性^[34],减弱熔滴现象,仅在凝聚相发挥作用,以达到阻燃改性效果。吴文文等^[10]将有机溶剂型磷系阻燃剂和无机填料型氮系阻燃剂分别加入到聚脲的两组分中,通过喷涂固化反应实现聚脲改性。结果表明,添加阻燃剂的总质量分数为10%时,聚脲材料的LOI值可达28%,点燃后可离火自熄,燃烧过程无熔滴滴落,但是力学强度有所下降(拉伸强度和断裂伸长率分别下降9.6%和1.9%)。另一氮系阻燃剂与其他阻燃剂协效阻燃的途径是引入兼具不同阻燃元素或结构的阻燃剂。例如,分子结构中含有交替的磷、氮单双键的磷腈化合物具有天然的阻燃效应。关于磷腈化合物相关的协同阻燃效果已在多种聚合物基体的改性研究中得到了验证。Qiu等^[35]通过在聚磷腈纳米管表面包覆一层交联的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),设计合成了一种新型阻燃剂FR@PZS(PZS为聚磷腈),添加至环氧树脂基体中进行阻燃改性。当添加量为3%时,相较于纯树脂,材料的峰值热释放速率降低46.0%,总放热量减少27.1%,材料热稳定性显著提高,同时有毒CO的释放量也大幅降低。Zhao等^[36]制备了各种聚磷腈微球,并将其引入到聚苯并恶嗪中,显著降低了基体的产烟率峰值和一氧化碳产量峰值。Reed等^[37]通过将聚二(4-羧基苯氧基)磷腈与齐聚物二元醇及二异氰酸酯混合,并进行原位聚

合反应, 制备得到聚磷脲改性的聚氨酯基复合材料。相比于纯的聚氨酯, 该复合材料的燃烧速度明显降低, 其中, 当聚磷脲的质量分数为 20% 时, 材料在点燃后离火可自熄。

2.4 无机纳米及杂化纳米材料类阻燃剂

聚合物纳米复合材料技术是改善聚合物材料性能的有效方法。在聚合物材料中仅引入少量无机纳米及杂化纳米材料类阻燃剂, 可以同时改善聚合物基体的阻燃性能和力学性能。

1) 石墨及改性石墨烯类纳米阻燃剂。聚合物纳米复合材料通常结合了无机纳米填料和聚合物材料的良好特性。Walid 等^[38]将聚磷酸铵和可膨胀石墨添加至聚脲中进行阻燃改性, 使用原子力显微镜 (AFM)、TGA、红外光谱和质谱等表征分析手段研究了阻燃改性聚脲的微观形态以及热降解过程。聚脲的热分解是一个复杂的非均相过程, 软硬链段降解非同步进行。磷酸铵和可膨胀石墨的添加对聚脲的分解有加速作用, 但是提高了残炭率, 在材料表面形成热稳定性更好的炭层结构, 为聚脲提供了良好的隔热层, 从而降低了炭层下面的聚脲表面的温度, 同时阻

碍了可燃气体向聚脲表面的扩散。聚合物基纳米复合材料的性能很大程度上取决于填料在聚合物基质中的分散情况。例如, 无机纳米材料石墨烯 (rGO) 具有优异的导电性、高比表面积和良好的化学、环境、热学、阻燃和力学性能, 缺点是易于聚集。Qian 等^[39]通过溶胶-凝胶工艺对石墨烯进行表面硅基功能化, 并以 1% 的负载量将其掺入聚脲中进行阻燃改性研究。结果表明, 聚脲复合材料的热稳定性和阻燃性能均有显著提高, 同时拉伸强度提高了 17% 以上。该研究团队还进一步利用 DOPO 改性乙烯基三甲氧基硅烷 (VTS) 得到 DOPO-VTS, 并将其修饰至 rGO 表面制备得到了新型有机磷改性的纳米杂化阻燃剂 (FGO), 进一步引入聚脲基体中进行阻燃聚脲材料的构筑, 如图 3 所示。FGO 纳米粒子的引入可以显著提高材料在空气气氛中的热稳定性, 当阻燃剂添加量为 5% 时, 材料的热释放速率峰值 (PHRR) 与纯聚脲相比降低了 19%^[40]。类似地, Wei 等^[41]将 Ni-Schiff 修饰的功能化石墨烯 (rGO-Salen-Ni) 引入到聚脲中, 当 rGO-Salen-Ni 的质量分数为 1.5% 时, 所制备聚脲复合材料的 PHRR 和总发烟量 (TSP) 显著降低, 聚脲的防火安全性大幅提高。

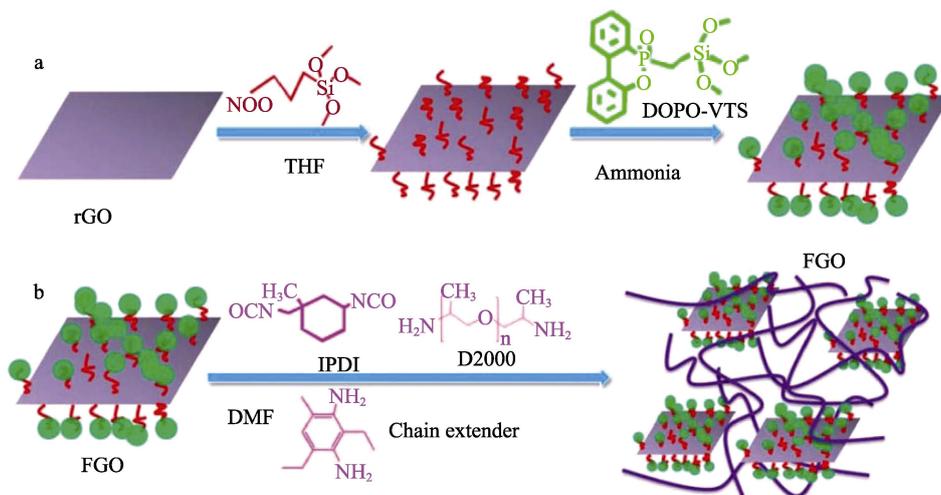


图 3 FGO 及 PUA/FGO 复合材料的制备^[40]

Fig. 3 Schematic illustrations: a) preparation of FGO; b) the preparation of the PUA/FGO composites^[40]

2) 金属类杂化纳米阻燃剂及相关复合型阻燃剂。金属类阻燃剂也是一类特殊的添加型阻燃剂, 包括传统金属氢氧化物, 如氢氧化铝和氢氧化镁、天然金属盐、层状双氢氧化物 (LDHs)^[42], 以及由过渡金属元素与有机配体形成的配合物及相关新型衍生产品。Liu 等^[43]以含镧、铈、钆元素的 LDHs、聚磷酸铵和炭化发泡剂为原料, 制备了一种新型复合阻燃剂, 用于聚合物的阻燃改性研究。结果表明, 阻燃改性效果显著, 同时材料燃烧过程的产烟率和一氧化碳产率大幅降低。LDHs 热稳定性优异, 燃烧过程中会失去层间水和插层阴离子, 可转化为复杂的金属氧化物, 具

有明显的阻燃和抑烟作用^[44]。吴江兵等^[11]用生物质阻燃剂壳聚糖 (CS) 植酸 (PA) 包覆氢氧化镁 (MH) 后, 将其引入聚脲制备体系中, 通过原位聚合的方法制备得到了含有阻燃剂的聚脲复合材料, 该体系中阻燃剂质量分数为 10% 时, 600 °C 下的残炭率约为纯聚脲基体的 4 倍, LOI 值提高至 28.7%, 阻燃性能改善效果较好, 且对材料的物理性能影响较小。Zhang 等^[45]采用原位聚合技术研究了无机纳米材料羟基磷灰石 (HAP) 对聚脲力学性能、热性能和阻燃性能的影响。实验结果表明, 相较纯聚脲, 添加 0.2% HAP 纳米棒时, 材料的初始降解温度提高了 5.8%, 抗拉强度提

高了 52.4%；HAP 质量分数为 0.2% 时，PUA/HAP-2.0 纳米复合材料的 PHRR 降低了 24.1%，可见 HAP 的加入可以一定程度降低聚脲的火灾危险性。陈酒姜等^[29]将氢氧化铝、三氧化二锑及硼酸锌组成的复合阻燃剂加入 R 组分，将溴系阻燃剂引入 A 组分中，得到的 SPUA-301 阻燃型喷涂聚脲弹性体材料有较好的协同阻燃效果，LOI 值最高可达 31%。氢氧化铝、硼酸锌等固体阻燃抑烟剂在抑制烟雾生成的同时，还可促进炭化层的形成，避免了燃烧过程中的熔滴现象，具有良好的实用性。

金属有机骨架 (MOF) 是一种由金属离子和有机配体组成的杂化纳米材料，已广泛应用于催化、吸波和超级电容器等诸多领域^[46-48]，在阻燃领域也有相关报道^[49]。其中，沸石咪唑骨架 (ZIF) 的配体是咪唑和咪唑衍生物，富含氮元素，金属离子和氮原子结构赋予 ZIF 优异的热稳定性和化学稳定性。同时，富氮结构可用于提高聚合物的防火安全性。其中过渡金属既可以催化有毒气体 CO 的进一步氧化反应，也可催化聚合物基体燃烧成炭，有效地屏蔽基体上的直接热辐射，进而达到阻燃效果^[50]。Xu 等^[51]合成了吸附硼酸盐离子的钴基 ZIF 材料，并探究了其在环氧聚合物阻燃改性方面的可能。结果显示，阻燃剂质量分数为 2% 时，相较改性前，材料的 PHRR、总热释放率分别降低了 65.1% 和 41.1%。过渡金属类阻燃剂改性聚脲材料方面，Wang 等^[52]首先以 ZnO 纳米花作为锌源，表面生长 MOF，进一步吸附聚磷腈在 MOF 表面生长，制备了一种高效的复合型纳米填料阻燃剂 ZnO@MOF@PZS，并采用共混法制备得到了基于 ZnO@MOF@PZS 的聚脲纳米复合材料，如图 4 所示。采用锥形量热仪 (CCT) 对材料阻燃性能进行表征，结果表明，当 ZnO@MOF@PZS 的质量分数为 3% 时，材料的 PHRR、总放热 (THR) 和总 CO 产量 (TCO) 分别下降 28.30%、19.61% 和 36.65%，阻燃效果良好。

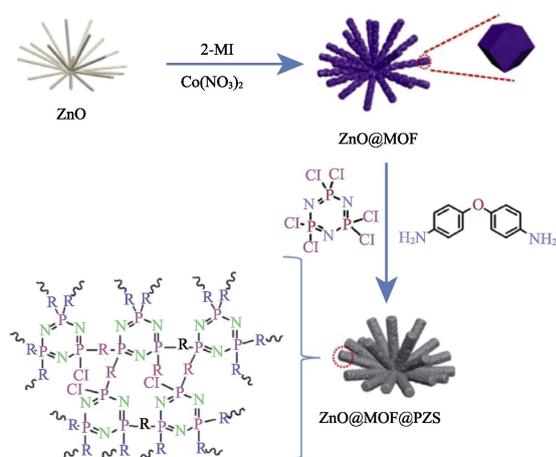


图 4 ZnO@MOF@PZS 的合成路线^[52]

Fig.4 Schematic diagram of the synthetic route of ZnO@MOF@PZS^[52]

无机纳米及杂化纳米材料对于聚脲等材料的阻燃改性往往是凝聚相阻燃和气相阻燃等多种阻燃机制同时作用的结果。通常而言，这类阻燃剂的成炭或促进成炭能力强于常见的磷系、氮系无卤阻燃剂体系，少量添加即可大幅改善基体阻燃性，同时对材料的力学性能有一定改善。然而，在聚合物的阻燃改性方面，无机纳米及杂化纳米杂化材料类阻燃剂需考察填料的分散情况及其与基体的相容性，有一定的局限性。

2.5 其他

硅系阻燃剂 (例如天然硅酸盐、多面体倍半硅氧烷和有机硅氧烷等^[53]) 是一种环境友好型高效阻燃剂，也可提高材料的力学性能^[20]。硅系阻燃剂的阻燃效果部分源于硅化合物燃烧释放的不燃气体具有“稀释”更易燃有机成分的特性，部分源于 Si—O—Si 结构可以与表面炭层结合形成的隔离屏障^[54-57]。例如，SiO₂ 可以催化聚合物的降解，并迁移到聚合物表面，延缓聚合物的燃烧，并减少烟雾的释放量，提高材料的阻燃性能^[50]。单独使用硅系阻燃剂进行聚脲阻燃改性的文献很少，关于通过硅系阻燃剂进行聚脲阻燃改性的研究大多是与其他阻燃剂 (磷系阻燃剂^[58-61]等) 协同使用。侯永博等^[62]使用 NiMoO₄/Co-Ni 层状双氢氧化物包覆 SiO₂ 制备得到新型阻燃剂，并将其加入聚脲基体中进行了阻燃改性。该阻燃剂添加质量分数为 2% 时，改性聚脲的 PHRR 与总 CO 释放量相比，纯聚脲基体分别下降了 26.2% 和 38.4%，阻燃性能得到显著改善。其中，SiO₂ 可以与金属氧化物协同催化聚合物燃烧成炭，从而屏蔽基体的直接热辐射，提升阻燃效果。

总体而言，添加型阻燃改性虽然简单易操作，成本也相对可控，但是仍然存在不可忽视的问题：一方面，阻燃效果依赖于阻燃剂在基体中的分散情况，阻燃剂与基体界面相容性差可能会导致阻燃剂迁移、析出等问题，影响材料的整体性能；另一方面，阻燃剂添加量的增加可提高阻燃性能，但是可能会形成应力集中点或热性能薄弱点，降低材料的力学性能或热性能，综合性能协同提高难度增大。反应型阻燃改性体系的研究和发展有望解决上述问题，因此目前研究人员逐渐将重点转向反应型阻燃改性研究。

3 反应型聚脲阻燃改性研究

反应型阻燃改性是将具有一定阻燃效果的元素、稳定的刚性芳香族或杂环结构以化学反应的方式引入到聚合物链中的方法。该方法需要开展特定的生产工艺研究，形成新的聚合物链段化学结构，不存在填料与聚合物的界面问题。然而存在机理研究不足、灵活性受限等问题，实际应用远不及添加型阻燃改

性普及^[16, 63]。

葛铁军等^[21]在聚氨酯基体的改性中开展了反应型阻燃改性研究探索, 该团队通过在多元醇上引入氮、磷元素在合成聚氨酯 (PU) 阶段引入阻燃元素, 从而在不添加阻燃剂的情况下提高 PU 的阻燃性能。随着磷、氮元素引入含量的增加, PU 泡沫塑料的 LOI 值大幅提高, 阻燃效果显著。反应型阻燃改性聚脲也可通过将已得到证实的具有阻燃效果的结构基元 (如磷腈衍生物等) 通过化学改性的方式引入聚脲主链或侧链结构中, 或者将阻燃结构基元化学修饰后作为反应单体参与聚脲的制备, 从而实现反应型阻燃聚脲材料的构筑。杨珂等^[64]通过在分子结构中引入阻燃元素以及杂环结构的方法, 开发了一种新型阻燃聚脲弹性材料。该阻燃剂可参与聚合反应, 通过化学键直接与基体分子链相连, 可以明显改善材料的物理力学性能, 且稳定性好, 无迁移现象。随着磷系阻燃剂用量的增加, 材料的点燃时间有显著的增加, 由 4 s 增加至 12 s, 改性后材料的 PHRR 约为纯聚脲基体的 1/7, LOI 值由 19% 增大至 24%, 效果显著。王镠旻等^[65]分别通过向 A 组分中引入有机硅、R 组分中引入环氧树脂, 以及通过将含端羟基的酚醛树脂直接加入到含氨基聚醚、胺类扩链剂的 R 组分中进行了聚脲分子主链改性。随着酚醛树脂添加量的增加, 高聚物中刚性基团和交联密度增加, 致使其玻璃化转变显著提高。当 R 组分中酚醛树脂的质量分数为 50% 时, 相较添加量 0%, 样品的玻璃化转变温度由 12.6 °C 提高至 73 °C, 耐热性显著提高。

4 结语

对于聚脲的阻燃改性, 基本原理大致分为以下 3 类: 通过形成保护层, 屏蔽热传递, 降低聚合物的降解速率, 磷系、硅系阻燃剂可能以此方式起作用; 通过添加剂吸热降解, 从而将基体冷却至低于维持燃烧过程所需的温度, 部分金属氢氧化物类阻燃剂可能在此原理下起作用; 通过稀释固相和气相可燃物, 使之低于点火下限, 如氮系阻燃剂以及部分纳米类阻燃剂。

针对各类阻燃改性的优缺点, 关于阻燃 PUA 的研究方向应聚焦以下几点:

1) 对现有的添加型阻燃剂进行结构改性, 以提升阻燃效果, 同时着力提升其与聚合基体的界面结合力, 改善阻燃剂在基体中的分布情况。

2) 开展不同阻燃剂复配后的协同作用机理研究, 进一步提高阻燃效果, 以指导阻燃改性配方设计。

3) 加强反应型阻燃改性体系的开发, 通过阻燃元素的引入及分子结构设计, 实现阻燃效果的大幅提升, 同时使其有增塑作用, 满足更多应用场景的性能需求。

4) 发展新的阻燃工艺, 如采用将阻燃剂采用微胶囊包覆的方法, 提高阻燃剂与基体的匹配灵活度, 实现阻燃性能与其他性能的协同提升。

参考文献:

- [1] 孙汉军. 喷涂型低表面能聚脲材料的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
SUN Han-jun. Preparation and Properties of Sprayed Low-Surface-Energy Polyurea Materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.
- [2] 黄微波, 杨宇润, 王宝柱. 喷涂聚脲弹性体技术[J]. 聚氨酯工业, 1999, 14(4): 7-11.
HUANG Wei-bo, YANG Yu-run, WANG Bao-zhu. Spray Polyurea Elastomer Technology[J]. Polyurethane Industry, 1999, 14(4): 7-11.
- [3] 吴江兵. 聚脲弹性体的合成及阻燃改性[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
WU Jiang-bing. Synthesis and Flame Retardant Modification of Polyurea Elastomer[D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.
- [4] 章涛. 阻燃聚脲复合材料的制备及其热解与燃烧特性的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
ZHANG Tao. Research on Design and Combustion Characteristics of Flame Retardancy Polyurea Composite[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [5] SHOJAEI B, NAJAFI M, YAZDANBAKHSI A, et al. A Review on the Applications of Polyurea in the Construction Industry[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(8): 2797-2812.
- [6] 周洪臻, 魏冬宏, 黄龙华, 等. 阻燃型改性防水防腐聚脲在液化天然气储罐防护工程中的应用[J]. 中国涂料, 2021, 36(6): 68-73.
ZHOU Hong-zhen, WEI Dong-hong, HUANG Long-hua, et al. Application of Flame-Retardant Modified Waterproof and Anticorrosive SPUA in the LNG Tank Protection Project[J]. China Coatings, 2021, 36(6): 68-73.
- [7] 翟秋子. 喷涂聚脲弹性体的合成及阻燃改性[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
ZHAI Qiu-zi. Synthesis of Spray Polyurea Elastomer and Flame Retardant Modification[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2015.
- [8] COSTACHE M C, KANUGH E M, WILKIE C A, et al. Fire Retardancy of Polyureas[J]. Journal of Fire Sciences, 2006, 24(6): 433-444.
- [9] LYON R E. Pyrolysis Kinetics of Char Forming Polymers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61(2): 201-210.
- [10] 吴文文, 崔洪犁, 刁振峰, 等. 阻燃型喷涂聚脲涂料的制备与性能表征[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 22-27.
WU Wen-wen, CUI Hong-li, DIAO Zhen-feng, et al. Preparation and Characterization of Flame-Retardant Spray Polyurea Coating[J]. Surface Technology, 2016,

- 45(6): 22-27.
- [11] 吴江兵, 熊玉竹, 李宜航, 等. 植酸锡包覆氢氧化镁对聚脲阻燃性能的影响[J]. 化工新型材料, 2021, 49(4): 166-170.
WU Jiang-bing, XIONG Yu-zhu, LI Yi-hang, et al. Influence of PA-SN@MH on the Flame Retardant Property of Polyurea[J]. New Chemical Materials, 2021, 49(4): 166-170.
- [12] 王娜, 张均, 蔡冠宇, 等. 喷涂聚脲材料改性研究进展[C]//中国聚氨酯工业协会第19次年会论文集. 上海: 中国聚氨酯工业协会, 2018.
WANG Na, ZHANG Jun, CAI Guan-yu, et al. Research Progress in Modification of Spray Polyurea Materials[C]//Proceedings of the 19th Annual Meeting of China Polyurethane Industry Association. Shanghai: China Polyurethane Industry Association, 2018.
- [13] 张伶俐, 陈博远, 黄汉裕, 等. 阻燃型聚脲防水涂料的制备及其应用[J]. 中国建筑防水, 2011(13): 16-19.
ZHANG Ling-li, CHEN Bo-yuan, HUANG Han-yu, et al. Preparation of Flame Retardant Polyurea Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2011(13): 16-19.
- [14] 杨媛, 刘吉平. 浅谈阻燃性喷涂聚脲弹性体材料[C]//2014年全国阻燃学术年会会议论文集. 襄阳: [出版者不详], 2014.
YANG Yuan, LIU Ji-ping. Discussion on Flame Retardant Spray Polyurea Elastomer Material[C]//Proceedings of the 2014 National Annual Conference on Flame Retardancy. Xiangyang: [s. n.], 2014.
- [15] MORGAN A B, WILKIE C A. Flame Retardant Polymer Nanocomposites[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [16] GIRI R, NAYAK L, RAHAMAN M. Flame and Fire Retardancy of Polymer-Based Composites[J]. Materials Research Innovations, 2021, 25(2): 104-132.
- [17] MORGAN A B, GILMAN J W. An Overview of Flame Retardancy of Polymeric Materials: Application, Technology, and Future Directions[J]. Fire and Materials, 2013, 37(4): 259-279.
- [18] BOURBIGOT S, DUQUESNE S. Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(22): 2283.
- [19] COVACI A, VOORSPOELS S, ABDALLAH M A E, et al. Analytical and Environmental Aspects of the Flame Retardant Tetrabromobisphenol-a and Its Derivatives[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(3): 346-363.
- [20] 潘健, 贾丽霞, 刘瑞. 含磷阻燃剂协同效应的研究进展[J]. 印染助剂, 2021, 38(6): 6-13.
PAN Jian, JIA Li-xia, LIU Rui. Research Progress on Synergistic Effect of Phosphorus-Containing Flame Retardant[J]. Textile Auxiliaries, 2021, 38(6): 6-13.
- [21] 葛铁军, 刘青, 刘禹. 含磷、氮元素结构型阻燃聚氨酯的合成与发泡研究[J]. 塑料科技, 2015, 43(6): 45-49.
GE Tie-jun, LIU Qing, LIU Yu. Study on Synthesis and Foaming of Flame Retardant Polyurethane with Phosphorus and Nitrogen Structure[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 43(6): 45-49.
- [22] WANG Hao, LI Shan, ZHU Zong-min, et al. A Novel DOPO-Based Flame Retardant Containing Benzimidazolone Structure with High Charring Ability towards Low Flammability and Smoke Epoxy Resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109426.
- [23] LIU Lu-bin, XU Yue, XU Miao-jun, et al. Economical and Facile Synthesis of a Highly Efficient Flame Retardant for Simultaneous Improvement of Fire Retardancy, Smoke Suppression and Moisture Resistance of Epoxy Resins[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 422-433.
- [24] CHEN Ren-jie, HUANG Xin-yu, ZHENG Rui-zhi, et al. Flame-Retardancy and Thermal Properties of a Novel Phosphorus-Modified PCM for Thermal Energy Storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122500.
- [25] 范方强, 李国荣, 张虎, 等. 单一阻燃剂对双组分聚脲弹性体阻燃性能影响的研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(7): 205-207.
FAN Fang-qiang, LI Guo-rong, ZHANG Hu, et al. Influence of Single Flame Retardant on the Flame Retardant Performance of 2K Polyurea Elastomer[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(7): 205-207.
- [26] CAI Gui-peng, WILKIE C A. Fire Retardancy of Polyurea and Silylated A-Zirconium Phosphate Composites with Ammonium Polyphosphate[J]. Journal of Fire Sciences, 2014, 32(1): 35-42.
- [27] 王新锋, 刘子康, 李红英, 等. 阻燃型喷涂聚脲弹性防水涂料的研制与应用[J]. 中国建筑防水, 2013(16): 12-14.
WANG Xin-feng, LIU Zi-kang, LI Hong-ying, et al. Development and Application of Flame-Retardant Spray Polyurea Waterproof Coating[J]. China Building Waterproofing, 2013(16): 12-14.
- [28] MARIAPPAN T, ZHOU You, HAO Jian-wei, et al. Influence of Oxidation State of Phosphorus on the Thermal and Flammability of Polyurea and Epoxy Resin[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(10): 3171-3180.
- [29] 陈酒姜, 黄微波, 杨宇润, 徐德喜, 王宝柱. SPUA-301喷涂聚脲阻燃材料的研制[J]. 聚氨酯工业, 2000, 15(2): 17-20.
CHEN Jiu-jiang, HUANG Wei-bo, YANG Yu-run, et al. Study on Flame-Retardant Spray Polyurea Elastomer SPUA-301[J]. Polyurethane Industry, 2000, 15(2): 17-20.
- [30] ZHANG Tao, TAO You-ji, ZHOU Feng, et al. Synthesis of a Hyperbranched Phosphorus-Containing Polyurethane as Char Forming Agent Combined with Ammonium Polyphosphate for Reducing Fire Hazard of Polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 165: 207-219.
- [31] ZHU Zong-min, WANG Luo-xin, LIN Xue-bao, et al. Synthesis of a Novel Phosphorus-Nitrogen Flame Retar-

- dant and Its Application in Epoxy Resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 169: 108981.
- [32] WANG Bin, XU Ying-jun, LI Ping, et al. Flame-Retardant Polyester/Cotton Blend with Phosphorus/Nitrogen/Silicon-Containing Nano-Coating by Layer-by-Layer Assembly[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145323.
- [33] LEISTNER M, ABU-ODEH A A, ROHMER S C, et al. Water-Based Chitosan/Melamine Polyphosphate Multi-layer Nanocoating that Extinguishes Fire on Polyester-Cotton Fabric[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 130: 227-232.
- [34] DENECKER C, LIGGAT J J, SNAPE C E. Relationship between the Thermal Degradation Chemistry and Flammability of Commercial Flexible Polyurethane Foams[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(4): 3024-3033.
- [35] QIU Shui-lai, WANG Xin, YU Bin, et al. Flame-Retardant-Wrapped Polyphosphazene Nanotubes: A Novel Strategy for Enhancing the Flame Retardancy and Smoke Toxicity Suppression of Epoxy Resins[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 325: 327-339.
- [36] ZHAO Ling, ZHAO Chun-xia, GUO Chang-yuan, et al. Polybenzoxazine Resins with Polyphosphazene Microspheres: Synthesis, Flame Retardancy, Mechanisms, and Applications[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(23): 20275-20284.
- [37] REED C S, TAYLOR J P, GUIGLEY K S, et al. Polyurethane/Poly[Bis(Carboxylatophenoxy)Phosphazene] Blends and Their Potential as Flame-Retardant Materials[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(2): 465-472.
- [38] AWAD W H, WILKIE C A. Investigation of the Thermal Degradation of Polyurea: The Effect of Ammonium Polyphosphate and Expandable Graphite[J]. *Polymer*, 2010, 51(11): 2277-2285.
- [39] QIAN Xiao-dong, SONG Lei, YU Bin, et al. One-Pot Surface Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with Long-Chain Molecules: Preparation and Its Enhancement on the Thermal and Mechanical Properties of Polyurea[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 233-241.
- [40] QIAN Xiao-dong. Functionalized Graphene with DOPO Based Organic/Inorganic Flame Retardants: Preparation and Its Reinforcements on the Flame Retardancy of Polyurea Composites[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39(12): 4637-4645.
- [41] WEI Wen-chao, DENG Cong, HUANG Sheng-chao, et al. Nickel-Schiff Base Decorated Graphene for Simultaneously Enhancing the Electroconductivity, Fire Resistance, and Mechanical Properties of a Polyurethane Elastomer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8643-8654.
- [42] JUNG I K, JO Y, HAN S C, et al. Efficient Removal of Iodide Anion from Aqueous Solution with Recyclable Core-Shell Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg}/\text{Al}$ Layered Double Hydroxide (LDH)[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135814.
- [43] LIU Yi-lin, LI Bin, XU Miao-jun, et al. Highly Efficient Composite Flame Retardants for Improving the Flame Retardancy, Thermal Stability, Smoke Suppression, and Mechanical Properties of EVA[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2020, 13(5): 1251.
- [44] WANG Bai-nian, CHEN Ming-yang, YANG Bao-jun. Modification and Compounding of CaMgAl-Layered Double Hydroxides and Their Application in the Flame Retardance of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Resin[J]. *Polymers*, 2019, 11(10): 1623.
- [45] ZHANG Tao, CAI Wei, CHU Fu-kai, et al. Hydroxyapatite/Polyurea Nanocomposite: Preparation and Multiple Performance Enhancements[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 128: 105681.
- [46] DAHANAYAKA M, BABICHEVA R, CHEN Zhong, et al. Atomistic Simulation Study of GO/HKUST-1 MOF Membranes for Seawater Desalination via Pervaporation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 503: 144198.
- [47] CHEN Si-ru, XUE Ming, LI Yan-qiang, et al. Rational Design and Synthesis of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles Derived from Multivariate MOF-74 for Supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(40): 20145-20152.
- [48] GU Wei-hua, LV Jing, QUAN Bin, et al. Achieving MOF-Derived One-Dimensional Porous ZnO/C Nanofiber with Lightweight and Enhanced Microwave Response by an Electrospinning Method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 806: 983-991.
- [49] HOU Yan-bei, HU Wei-zhao, ZHOU Xia, et al. Vertically Aligned Nickel 2-Methylimidazole Metal-Organic Framework Fabricated from Graphene Oxides for Enhancing Fire Safety of Polystyrene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(30): 8778-8786.
- [50] XU Wen-zong, YAN Hong-yi, WANG Gui-song, et al. A Silica-Coated Metal-Organic Framework/Graphite-Carbon Nitride Hybrid for Improved Fire Safety of Epoxy Resins[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 258: 123810.
- [51] XU Wen-zong, WANG Xiao-ling, WU Yun, et al. Functionalized Graphene with Co-ZIF Adsorbed Borate Ions as an Effective Flame Retardant and Smoke Suppression Agent for Epoxy Resin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 138-151.
- [52] WANG Rong-zhen, CHEN Yan, LIU Yan-yan, et al. Metal-Organic Frameworks Derived ZnO@MOF@PZS Flame Retardant for Reducing Fire Hazards of Polyurea Nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(12): 4700-4709.
- [53] CHEN Shan-shan, LI Xiang, LI Yang, et al. Intumescent Flame-Retardant and Self-Healing Superhydrophobic Coatings on Cotton Fabric[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4):

- 4070-4076.
- [54] PRZYBYLAK M, MACIEJEWSKI H, DUTKIEWICZ A. Preparation of Highly Hydrophobic Cotton Fabrics by Modification with Bifunctional Silsesquioxanes in the Sol-Gel Process[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 163-174.
- [55] ABOU-OKEIL A, EL-SAWY S M, ABDEL-MOHDY F A. Flame Retardant Cotton Fabrics Treated with Organophosphorus Polymer[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 2293-2298.
- [56] MOHAMED A L, EL-SHEIKH M A, WALY A I. Enhancement of Flame Retardancy and Water Repellency Properties of Cotton Fabrics Using Silanol Based Nano Composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 102: 727-737.
- [57] CHANG S, SLOPEK R P, CONDON B, et al. Surface Coating for Flame-Retardant Behavior of Cotton Fabric Using a Continuous Layer-by-Layer Process[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 3805-3812.
- [58] LI Sheng-nan, ZHAO Xiao-juan, LIU Xing-hua, et al. Cage-Ladder-Structure, Phosphorus-Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as Promising Reactive-Type Flame Retardants for Epoxy Resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(23): 47607.
- [59] CHAO Peng-jie, LI Yong-jie, GU Xiao-yu, et al. Novel Phosphorus-Nitrogen-Silicon Flame Retardants and Their Application in Cycloaliphatic Epoxy Systems[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(15): 2977-2985.
- [60] KUNDU C K, WANG Xin, HOU Yan-bei, et al. Construction of Flame Retardant Coating on Polyamide 6.6 via UV Grafting of Phosphorylated Chitosan and Sol-Gel Process of Organo-Silane[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 181: 833-840.
- [61] SHI Yan-chao, WANG Guo-jian. The Novel Silicon-Containing Epoxy/PEPA Phosphate Flame Retardant for Transparent Intumescent Fire Resistant Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 385: 453-463.
- [62] 侯永博, 张心怡, 王荣珍, 等. NiMoO₄/Co-Ni LDH/SiO₂ 制备及对喷涂聚脲阻燃性能研究[J]. *聚氨酯工业*, 2022, 37(1): 28-31.
- HOU Yong-bo, ZHANG Xin-yi, WANG Rong-zhen, et al. Preparation of NiMoO₄/Co-Ni LDH/SiO₂ and Study on Its Flame Retardant Properties of Spray Polyurea[J]. *Polyurethane Industry*, 2022, 37(1): 28-31.
- [63] 许弟, 崔正, 赵欣, 等. 国外聚氨酯材料无卤阻燃技术现状与发展趋势[J]. *聚氨酯工业*, 2012, 27(4): 1-4.
- XU Di, CUI Zheng, ZHAO Xin, et al. The Review and Prospect on the Halogen-Free Flame-Retardant Technology Status of Polyurethane in Abroad[J]. *Polyurethane Industry*, 2012, 27(4): 1-4.
- [64] 杨珂, 甄永乾, 王全国, 等. 建筑物用阻燃型抗爆弹性涂层的研发及其发展趋势分析[J]. *安全、健康和环境*, 2021, 21(11): 1-5.
- YANG Ke, ZHEN Yong-qian, WANG Quan-guo, et al. Research of Flame Anti-Explosion Elastic Coating for Buildings and Its Development Trend Analysis[J]. *Safety Health & Environment*, 2021, 21(11): 1-5.
- [65] 王镠旻. 聚脲材料的改性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2018.
- WANG Liu-yang. Study on Modification of Polyurea Material[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2018.

责任编辑: 刘世忠