

引用格式: 余荣华, 刘杰, 唐涛. 基于化学与物理途径调控的低热释放高分子材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(8): 673-681.
YU R H, LIU J, TANG T. Research Progress of Polymer Materials with Low Heat-Release Modulated via Chemical and Physical Routes[J]. Materials China, 2024, 43(8): 673-681.

特约专栏

基于化学与物理途径调控的低热释放高分子材料研究进展

余荣华, 刘杰, 唐涛

(中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

摘要: 高分子材料在生活中广泛应用, 但其大部分由碳氢元素组成且易燃, 具有潜在的火灾危险性。降低高分子材料燃烧热释放是提高其火安全性的关键。高分子材料在高温下产生的可挥发热解产物扩散到气相并和氧气发生燃烧反应是放热的根本原因。因此, 控制可挥发热解产物的生成量与扩散速度以及在气相中的燃烧反应是降低高分子材料燃烧热释放的基本方法。介绍了作者团队基于化学与物理途径降低高分子材料燃烧热释放的研究进展, 主要包括以下 3 种途径: ① 调控聚合物碳化反应, 将降解产物尽可能固定在凝聚相区域, 减少可燃挥发组分的释放; ② 采用不同策略对炭层结构进行优化, 增强阻隔作用, 抑制可燃组分的传质和传热; ③ 抑制气相燃烧反应, 降低燃烧效率。通过探索聚合物结构、残炭炭层结构与热释放之间的内在关系, 提出了热分解机理和高质量炭层形成机制, 为低热释放高分子材料的设计与开发提供新思路。

关键词: 阻燃; 聚合物材料; 碳化反应; 炭层结构; 燃烧反应

中图分类号: O63; TQ323 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)08-0673-09

Research Progress of Polymer Materials with Low Heat-Release Modulated via Chemical and Physical Routes

YU Ronghua, LIU Jie, TANG Tao

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: Polymer materials are widely used in life, but most of them are composed of hydrocarbon elements and are flammable, therefore has a potential fire hazard. Reducing the heat release of polymers combustion is the key to improve their fire safety. The exothermic heat release is fundamentally attributed to the diffusion of volatile pyrolysis products of polymers at elevated temperatures and subsequent combustion reactions with oxygen. Therefore, the primary method to reduce the heat release of polymer involves controlling the generation quantity of volatile pyrolysis products, modulating the diffusion rate, and managing the combustion reaction in the gas phase. This paper introduces the research progress of the author team on reducing the heat release of polymers combustion based on chemical and physical routes. These routes encompass three key strategies: ① regulating the carbonization reaction of polymers to immobilize degradation products within the condensed phase region, thereby reducing the release of combustible volatile components; ② optimizing the char layer structure through various methods to enhance the barrier effect and curtail the mass and heat transfer of combustible components; ③ inhibiting

gas-phase combustion reactions, thereby reducing combustion efficiency. The relationships between heat release and both the polymer structure and char layer structure are discussed, and the mechanisms of thermal decomposition and the formation of high-quality char layer are elucidated. These findings may provide valuable insights for the development of low-heat release polymer materials.

Key words: flame retardant; polymer materials; carbonization reaction; char layer structure; combustion reaction

收稿日期: 2023-12-13 修回日期: 2024-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51991353)

第一作者: 余荣华, 男, 1995 年生, 博士

通讯作者: 刘杰, 男, 1980 年生, 副研究员,

Email: liujie@ciac.ac.cn

唐涛, 男, 1963 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: ttang@ciac.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202312008

1 前言

高分子材料是由大量重复单元组成的聚合物, 主要由碳、氢等元素组成, 它们具有质轻、机械强度较高、耐热和电绝缘等优点, 在日常生活、工农业生产等诸多方面应用广泛, 甚至在某些特殊领域不可或缺, 如航空和轨道交通。然而, 高分子材料的易燃性大大增加了火灾风险和火灾危险, 因此这类材料的火灾安全性备受人们的关注与重视^[1-3]。高分子材料燃烧发生氧气的消耗, 产生火焰, 并向环境中释放热量、烟雾和有毒气体, 严重威胁人类生命与财产的安全。根据美国国家标准与技术研究院的研究, 热释放速率是量化材料火灾危险性的最重要特征参数^[4]。因为从根本上看, 材料燃烧释放的热量会反馈到材料表面, 这是维持燃烧循环的基本条件, 也是导致火势发展和火灾加剧的主要因素。此外, 尽管火灾死亡事故的两大主要原因是吸入有毒气体和烧伤, 但两者均取决于材料的燃烧速度, 而热释放速率是评估材料燃烧速度的主要指标。因此, 在航空和轨道交通等领域已制定了控制热释放的相关标准^[5], 例如, 美国联邦航空局制定的飞机内部阻燃材料相应的热释放控制条例 FAR 25.853 和欧盟的 EN 45545-2 铁路防火标准。

高分子材料燃烧的本质是其本身分解产生的有机小

分子化合物发生剧烈放热的氧化反应, 其热释放主要取决于燃烧过程中凝聚相和气相中的化学和物理过程(图 1a), 如发生在凝聚相降解区的热解反应(图 1a 中 I 区), 包括分子链的断裂过程(如随机断裂和末端断裂)和聚合物的碳化过程(如环化、交联和芳构化), 最终生成两种产物: 气相(可挥发的)裂解组分和固相碳。如果控制聚合物的热分解过程生成更多的碳产物, 减少用于燃烧反应的气相裂解产物, 就能从根本上降低材料的燃烧热释放^[6, 7]。除此之外, 凝聚相中的炭层控制着热量传递和质量传递两种物理过程(图 1a 中 II 区), 因此碳产物的组成和性质也对热释放具有较大的影响。常见的膨胀型阻燃剂的阻燃机制就是在材料表面形成具有隔热、隔氧等作用的炭质保护层, 从而阻止热量传递和可燃气体的扩散, 最终降低材料燃烧热释放^[8-10]。裂解产物扩散到气相并和氧气发生燃烧反应则是导致火焰和放热现象的根本原因(图 1a 中 III 区), 因此控制气相中的燃烧反应也是降低热释放的有效途径。例如, 通过卤系阻燃剂和磷系阻燃剂在燃烧过程中捕获气相中的活性自由基来终止燃烧链反应, 从而降低气相燃烧效率^[11-13]。总之, 凝聚相的碳化反应、传质和传热以及气相的燃烧反应决定了材料的燃烧热释放。了解这些化学/物理过程与热释放之间的内在关系, 是开发低热释放高分子材料的关键。

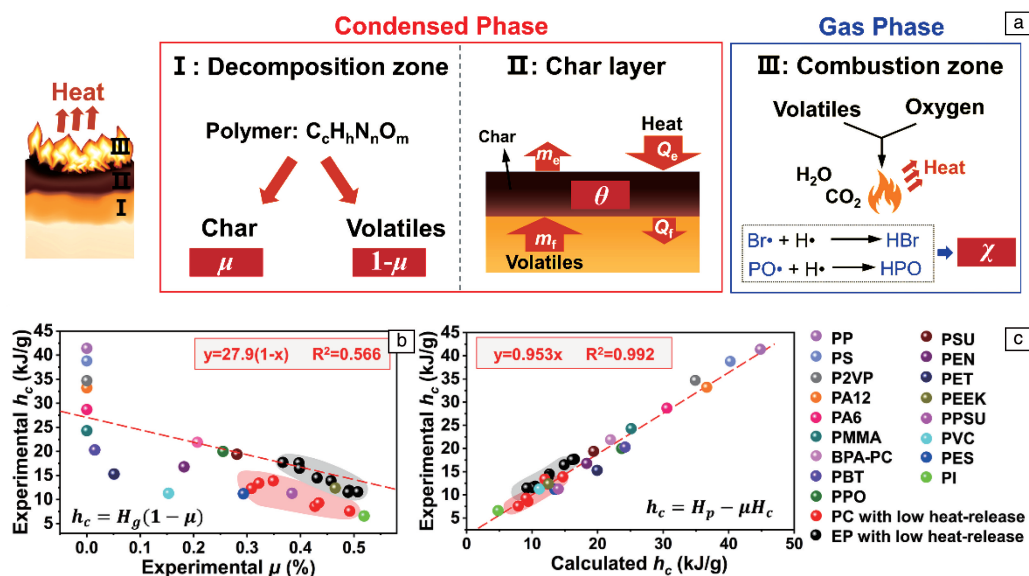


图 1 高分子材料燃烧时凝聚相和气相中的化学和物理变化(a); 聚合物 h_c 与 μ 的关系(b), 聚合物 h_c 实验值与计算值相关性(c)^[16-18] (聚丙烯(PP), 聚苯乙烯(PS), 聚(2-乙炔基吡啶)(P2VP), 聚十二内酰胺(PA12), 聚酰胺 6(PA6), 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC), 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT), 聚苯醚(PPO), 聚砜(PSU), 聚苯二甲酸乙二醇酯(PEN), 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), 聚醚醚酮(PEEK), 聚亚苯基砜(PPSU), 聚氯乙烯(PVC), 聚醚砜(PES), 聚酰亚胺(PI))

Fig. 1 Chemical and physical changes in the condensed and gas phases during polymer combustion (a); the relationship between h_c and μ for polymers (b), the correlation between experimental values and calculated values of h_c for polymers (c)^[16-18]

1917年, Thornton发现了耗氧原理, 即有机物质完全燃烧时消耗单位质量的氧气会产生相同的热量。1980年 Huggett通过系统计算给出耗氧燃烧热值(每消耗1 g 氧气对应的热释放量)平均值为13.1 kJ/g^[14], 根据该原理设计的仪器广泛用于高分子材料热释放的测量, 例如, 锥形量热测试仪和微型量热仪都是基于耗氧原理对材料的热释放性能进行评估。同时, 该原理也能够用于构建聚合物结构、成分与其燃烧热释放之间的内在关系, 有助于识别和设计新的低热释放高分子材料。聚合物热分解过程中所释放的气相裂解组分若完全燃烧(所有的C和H生成CO₂和H₂O), 则可以通过式(1)来计算聚合物的燃烧热 h_c ^[15]:

$$h_c = H_g(1 - \mu) \quad (1)$$

其中, H_g 是聚合物气相裂解产物的燃烧热; μ 是聚合物的成炭率, 成炭率可由惰性环境中初始质量和完全热分解后的质量计算得到。事实上, 依据质量守恒原理, 聚合物燃烧时成炭率的增加意味着可燃气相裂解产物的减少, 因此燃烧热释放会降低, 式(1)显示出 h_c 与 μ 呈现负相关性。图1b总结了不同结构的聚合物的 h_c 与 μ 实验值的散点图, 包括一系列商业聚合物的性能数据^[16]和作者团队设计的低热释放材料的性能数据^[17, 18], 结果表明随着成炭量的增加, 聚合物的燃烧热呈下降的趋势。根据 Lyon等^[19]的报道, 对于典型无卤高分子材料, 其气相裂解产物的平均 H_g 为(30±10) kJ/g, 这与图1b中一系列数据拟合所得的直线的斜率(27.9)是相近的。但线性拟合的曲线表现出较差的拟合程度, 这主要归因于聚合物的 H_g 与其组成密切相关, 不同聚合物的 H_g 差异较大, 如聚丙烯(PP)的 H_g 为41.6 kJ/g, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的 H_g 为24.3 kJ/g。实际上, 聚合物的元素组成是已知的, Walters等^[20]的研究结果也表明大多数情况下残炭组成接近于C₅H₂。因此, 聚合物的 h_c 也可以通过式(2)来计算^[21]:

$$h_c = H_p - \mu H_c \quad (2)$$

其中 H_p 为聚合物完全热解(无碳产物生成)和完全燃烧所释放的热量, 其与聚合物元素组成有关, 故可以通过聚合物结构式计算得到; H_c 为残炭完全热解和燃烧所释放的热量, 设定残炭结构为C₅H₂, 故 $H_c = 37.2$ kJ/g。图1c给出了一系列聚合物的 h_c 实验值与通过式(2)得到的 h_c 计算值的散点图, 线性拟合结果 R^2 达到0.992。由于式(2)同时考虑了聚合物的组成和成炭率, 所得的计算值与实验值有较好的相关性。

上述燃烧热释放 h_c 代表着聚合物的本征属性, 不受材料特性以外因素的影响, 如材料形状与尺寸、测试时热辐射量等, 实际上在真实火灾环境中, 采用材料的热

释放速率来评估火灾危害, 它需要考虑更多的因素。例如, 固体材料热释放速率(heat release rate, HRR)是 h_c 、质量损失速率和燃烧效率三者的乘积:

$$HRR = \chi h_c \theta Q_c / h_g \quad (3)$$

其中, χ 为气相产物的燃烧效率, Q_c 是材料表面所受的热辐射, h_g 是固体材料的气化热, θ 代表凝聚相与气相之间传递热量和质量的效率。 Q_c/h_g 代表非成炭聚合物的质量损失速率; 而对于成炭聚合物, 炭层的阻隔作用对材料的质量损失速率影响非常大^[22, 23], 质量损失速率为 $\theta Q_c/h_g$ ($0 < \theta < 1$)。

本文主要介绍作者团队从调控热解过程中的碳化反应、优化热解固相产物炭层结构以及抑制热解气相产物燃烧反应这3种主要途径设计与制备低热释放高分子材料的研究工作进展。

2 碳化反应调控

通过调控聚合物热解过程中的碳化反应, 尽可能生成不燃的固相碳产物, 降低可燃气相裂解组分的生成, 是实现高分子材料低热释放的根本途径。聚合物的化学结构是影响成炭反应最重要的因素, 因此通过分子链结构设计能有效提高聚合物成炭能力, 从而大幅度降低高分子材料燃烧热释放。然而, 分子链结构设计面临着如何平衡阻燃性能与其他性能的挑战, 例如阻燃性能与加工性能之间的平衡。大多数带有芳环或芳杂环骨架的刚性链聚合物, 如聚酰亚胺、聚苯并咪唑和聚苯并恶嗪, 具有高耐热性且燃烧时成炭率高, 因此具有优异的阻燃性和低热释放; 然而, 这些结构反过来又赋予聚合物材料链段较强刚性, 相应的熔点或者玻璃化转变温度升高, 熔体粘度与加工温度也高, 因而不可避免地导致这些材料的加工性变差和实用性受限。目前, 对于兼具良好加工性和低热释放的新型聚合物材料的需求日益迫切。基于科学直觉和反复试验的传统材料开发方法耗时长且效率低。基于数据-计算-实验集成的材料基因组方法(materials genome approach, MGA)是一种更高效且更经济的材料研发新范式^[24, 25]。作者团队建立了一种针对低热释放阻燃聚合物材料分子结构设计的MGA流程, 该方法已成功用于高通量筛选可加工的本征高火安全性聚碳酸酯(PC)^[17]。在MGA设计中(如图2a所示), 双酚单元被定义为PC的“基因”, 单位质量总热释放 h_c (即燃烧热, 采用微型量热仪测试)和玻璃化转变温度 T_g 分别作为表征燃烧热释放性能和加工性能的特征量。其中, h_c 和 T_g 均可以通过摩尔基团贡献法获得它们的理论预测值。随后, 在MGA的指导下, 通过两步筛选法得到了具有优选链结构的PC。第一步筛选中, 根据 h_c 理论计算值($h_{c,cal}$)对候

选双酚单体进行初步筛选(阈值定义为 $h_{c,cal} \leq 15 \text{ kJ/g}$), 有效地减少了下一步筛选过程的工作量。第二步筛选中, 为了平衡 PC 的加工性和火安全性两方面因素, 将候选双酚单体($h_{c,cal} \leq 15 \text{ kJ/g}$)进行共聚组合以获得一系列的共聚 PC, 同时限定两个特征量的筛选阈值($h_c \leq 10 \text{ kJ/g}$ 和 $T_g, cal \leq 200 \text{ }^\circ\text{C}$), 从而选出具有优化结构的共聚 PC。随后成功合成了两种优化结构的共聚 PC: 酚酞与 4,4'-二羟基二苯醚共聚 PC(PP-BPE) 和酚酞与 4,4'-二羟基二苯硫醚共聚 PC(PP-BPT), 它们的成炭率(质量分数, 下同)分别高达 42.7% 和 43.4%, 微型量热测试中 h_c 实验值分别为 8.6 和 9.3 kJ/g。实验值与预测值高度符合, 成功验证了 MGA 方法的有效性。在锥形量热测试中, 优选结构的共聚 PC 表现出极低的热释放和烟释放特性, 例如, PP-BPT 的峰值热释放速率(peak heat release rate, PHRR)仅为 150 kW/m^2 , 比双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC)降低 70%。而相较于 BPA-PC, PP-BPT 的总热释放(total heat release, THR)、总烟释放(total smoke production, TSP)和峰值一氧化碳生成速率(peak CO production, PCOP)也分别降低了 53%、75% 和 50%。此外, 这类具有优化结构的共聚 PC 材料不仅解决了材料加工难题, 它们还保持着高透明性和高拉伸强度。例如, PP-BPT 光透过率达到

89%(在 800 nm 波长处), PP-BPT 的拉伸强度由 BPA-PC 的 58.3 提升至 76.6 MPa。

近年来, 针对高分子材料, 已经开发了许多不同的成碳结构基元^[26-28], 并对其成碳机理进行了深入探索。然而, 单一成碳结构基元的引入对高分子材料的成碳能力和阻燃性能的提升有限, 而通过合理组合不同成碳结构基元可以为设计新型阻燃聚合物材料带来更多的可能。作者团队针对不同结构的双酚单体, 通过 Duff 反应设计合成了一系列含有芳香亚胺的双酚基环氧单体(图 2b)^[18]。其中双酚前体(BPX)之间在结构上的不同只是两个苯环之间的连接基团, 称为 G 基团。探究了不同 G 基团与芳香亚胺结构协同碳化作用, 并对相应环氧单体和 4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM)固化后得到的环氧固化物的热释放性能进行了研究。常见的双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA)/DDM 固化物成炭率仅为 8.6%, 微型量热测试中 THR 高达 30.2 kJ/g 。相比之下, BPI-E/DDM 固化物(BPI-E 为双酚 A 单体通过 Duff 反应制备得到的含有芳香亚胺的环氧单体)的成炭率提升至 36.7%, THR 降低至 17.7 kJ/g , 表明芳香亚胺基团的引入显著提升了环氧固化物的成炭率。进一步, 将 BPI-E 中 G 基团进行更换(即异亚丙基分别更换为苊基、亚甲基、醚基和苯酐基等 7 种不同基团), 结果表明在其他 G 基团与芳香亚胺协同碳化下, 环氧固化物的成炭率得到进一步的提高。当 G 基团为 3-苯酐基时, 环氧固化物 BPP-E/DDM 的成炭率高达 53.2%, THR 仅为 11.4 kJ/g 。进一步采用锥形量热仪测试探究了协同碳化作用对热释放和生烟量的影响。DGEBA/DDM 固化物的 PHRR 高达 1006 kW/m^2 , 而 BPP-E/DDM 的 PHRR 仅为 87 kW/m^2 , 降低幅度达到 91%。DGEBA/DDM 的峰值烟释放速率(peak of smoke production rate, PSPR)和 TSP 分别为 $0.36 \text{ m}^2/\text{s}$ 和 38 m^2 , 与此相比, BPP-E/DDM 的 PSPR 和 TSP 分别降低了 89% 和 79%。可见, 芳香亚胺和苯酐结构的协同碳化作用赋予了环氧固化物极低的热释放和烟释放特性。由于刚性芳香亚胺结构的引入, BPP-E/DDM 的拉伸模量比 DGEBA/DDM 提高了 49%, 但拉伸强度下降了 28%。因此, 芳香亚胺的结构还需要优化设计, 除了能进一步增强其碳化作用, 还要有效减弱刚性的芳香亚胺结构对环氧树脂拉伸强度的影响。

另一方面, 也可以通过在聚合物中加入促进碳化反应的添加剂或者催化剂, 使热解产物尽可能地保留在凝聚相成碳, 从而减少可燃气相裂解组分的产生。2005 年, 作者团队率先提出了组合催化碳化阻燃策略^[6, 7]。通过催化方法调控降解反应, 让降解产物形成易于成碳的反应型中间体, 然后在成碳催化剂的作用下脱氢芳构

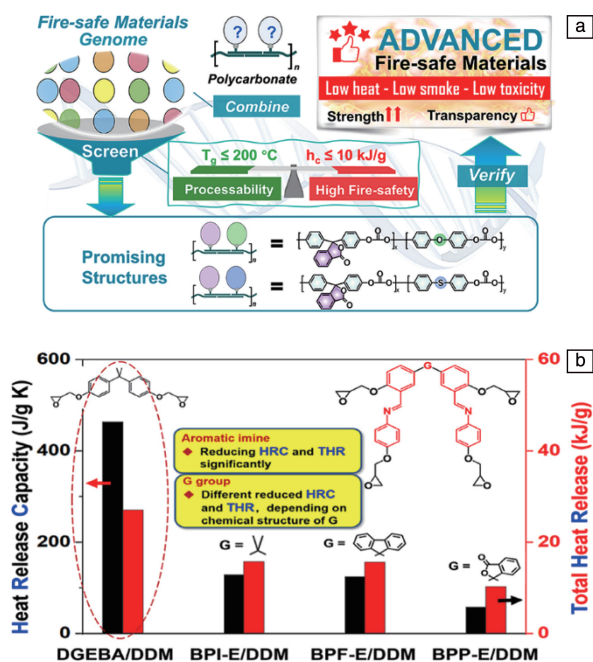


图 2 基于材料基因组方法的可加工高火安全性聚碳酸酯的设计概述(a)^[17]; (b)含芳香亚胺的不同双酚型环氧树脂及其热释放性能^[18]

Fig. 2 Overview of rational design for a highly fire-safe polycarbonate based on material genome approach (MGA) (a)^[17]; heat release performance of different bisphenol-based epoxy resin containing aromatic imine (b)^[18]

化形成固相的碳产物,大幅度减少易燃降解产物向火焰区域扩散,进而降低燃烧时的热释放。更为重要且有趣的是,采用降解催化剂/成碳催化剂组合催化碳化的策略所得的碳产物可控(如碳管、碳纤维、碳球等),且碳产物纯度很高^[29-31]。这一方法不仅为制备低热释放高分子材料提供了新思路,还能够用于合成纳米碳材料,为废旧聚合物的回收再利用提供新途径^[32]。在催化碳化阻燃体系中,催化剂的设计与结构优化是提高成炭率和降低材料热释放的关键。近十余年来,作者团队探索了多种不同的组合催化剂,如固体酸/镍化合物、卤化物/过渡金属、纳米碳/镍化合物以及杂多酸/过渡金属等,它们可催化 PP、聚乳酸(PLA)以及 PC 等不同类型聚合物碳化。例如,对于氯化物/镍化合物组合催化体系,体系中氯化物在反应中会分解生成 Cl 自由基,Cl 自由基促进 PP 生成小分子碳氢化合物和芳烃,这些降解产物在镍催化剂的作用下生成碳纳米管(CNT,图3)^[32]。在 PP 中加入 3% 的氯化 CNT 和 5% Ni_2O_3 (均为质量分数,下同)后,PP 的成炭率能高达 54.3%, PHRR 从 1486 (纯 PP)降低到 400 kW/m^2 ^[33]。然而,对于主链含有杂原子的聚合物,如 PLA,固体酸/镍化合物和卤化物/过渡金属组合催化剂的催化效率会在很大程度上受到限制。基于此,作者团队开发出了能有效催化 PLA 碳化的新型组合催化剂“碳黑/ Ni_2O_3 ”。在 PLA 中加入 5% 碳黑(CB)/5% Ni_2O_3 后,PLA 复合材料的碳转化率高达 50% (质量分数),PHRR 从 448 (纯 PLA)降低到 218 kW/m^2 ^[34]。

在上述的研究基础上,作者团队还提出了一些新的碳化策略来调控成碳聚合物的碳化反应,如双金属协同碳化法和快速碳化法。作者团队发现 Cu 和 MoO_3 的加入

显著提高了聚氯乙烯(PVC)复合泡沫的成炭率,并且提高幅度在很大程度上取决于 Cu 与 MoO_3 的质量比。当 Cu 与 MoO_3 质量比为 4:1 时,PVC 复合泡沫实现了最高的成炭率(27.2%)^[35],复合泡沫的烟密度等级(SDR)为 36%,不仅低于纯 PVC 泡沫(50%),也低于仅单独添加相同量的 Cu 或 MoO_3 的复合泡沫(45%和 41%)。快速碳化法中的催化剂可以极大提高聚合物的碳化反应速率,从而表现出“形状复制”的碳化反应现象。作者团队发现氯化 PVC(CPVC)微球(尺寸 100~200 μm)会在碳化初始阶段发生熔融黏接,碳化后形成了海绵状的碳化聚集体,而加入 Fe_2O_3 可以促进 CPVC 脱氯形成多烯结构,使得 CPVC 表面快速碳化从而避免了熔融黏接现象^[36]。因此,通过 Fe_2O_3 催化 CPVC 微球制备的碳产物是分散的微米碳球。此外,加入 5% 的 Fe_2O_3 后,CPVC 的成炭率从 27.3% 增加到 34.3%。除了铁化合物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 或 $\text{Fe}(\text{OH})_3$),作者团队在氯化聚氯乙烯/聚脲(CPVC/PUA)纳米复合泡沫体系中发现,脲基也可作为 CPVC 脱氯化氢过程的催化剂,实现上述的快速碳化过程。模型实验和 DFT 计算结果表明,PUA 中的脲基作为氢键供体可以降低脱氯化氢的能垒,从而有效地促进 CPVC 的脱氯化氢和交联反应^[37]。所制备的 CPVC/PUA 纳米复合泡沫在微型量热测试中的 THR 仅为 7.4 kJ/g,远低于商用的硬质聚氨酯(PUR)泡沫和聚甲基丙烯酸酞胺(PMI)泡沫的 THR (分别为 21.4 和 18.9 kJ/g)。此外,根据这种具有“形状复制”效果的快速碳化方法,作者团队利用 CPVC 微米纤维和 CPVC 泡沫制备出了功能性碳纤维材料和碳泡沫材料^[37, 38]。由于快速碳化法具有保持聚合物前驱体形貌的优势,故这种碳化策略也有望用于解决燃烧状态下泡沫材料的坍塌、薄膜材料的收缩以及纤维材料的熔滴等问题。

作者团队分别采用分子结构设计和催化碳化的方法来调控聚合物的碳化过程,从根本上减少了高分子材料燃烧过程中可燃气态裂解组分的释放。

3 炭层结构优化

从传质和传热方面优化炭层结构,通过抑制热量的传递和延缓可燃气态组分的扩散可以降低高分子材料的热释放速率。多孔结构通常能够有效地隔绝热量,而完整的闭孔结构则在限制传质方面有着显著效果。气凝胶是目前可行的导热系数最低的固体材料,如硅气凝胶在室温下的热导率仅为 $0.01 \sim 0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。基于此,作者团队设计合成了一种支化的聚硼硅氧烷(PBS),这种 PBS 有助于 PC 在燃烧时生成高膨胀的炭层结构,且在膨胀炭层表面处形成气凝胶结构(图 4a)^[39]。在锥形量

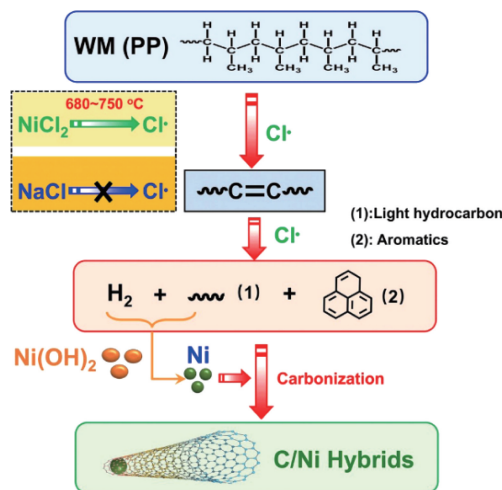


图3 $\text{NiCl}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3$ 组合催化 PP 碳化的机理示意图^[32]

Fig. 3 Schematic diagram for the possible mechanism of the carbonization of PP catalyzed by $\text{NiCl}_2/\text{Ni}_2\text{O}_3$ ^[32]

热测试中, 纯 PC 炭层膨胀高度为 6 cm, 加入 2% 的 PBS 后(样品 PC/PBS-1)炭层膨胀高度能达到 17 cm。从图 4b 和图 4c 的 SEM 照片可以观察到 PC/PBS-1 的炭层为核壳结构, 内部为光滑且致密的闭孔泡沫结构, 外部是大量直径小于 100 nm 的颗粒构成的气凝胶结构, 其比表面积高达 $760 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这种核壳炭层具有高效的阻隔作用: 炭层内部的闭孔结构有效地限制了传热和传质过程, 而外部的气凝胶状结构能够隔离外界热辐射, 进而抑制或减缓内部聚合物降解。加入 2% PBS 的样品 PC/PBS-1 的 PHRR 降低至 $220 \text{ kW}/\text{m}^2$, 相比于纯 PC 降低了 63%。同时, PC/PBS-1 的 PSPR 和 TSP 分别比纯 PC 降低了 45% 和 29%。通过对熔体粘度变化的监测和降解产物的分析, 证实了 PBS 降解生成的端基为硅氢键的线性聚硅氧烷(L-PDMS-H)是形成这种独特核壳结构炭层的主要原因: 燃烧过程中 L-PDMS-H 与 PC 的降解产物交联, 在表面形成气凝胶结构; 同时这种交联结构影响了熔体性质和气体释放, 使熔体强度与气体压力相互匹配, 形成了高膨胀的炭层。

纳米粒子物理阻隔作用对降低高分子材料燃烧热释放的有效性也已经被大量的报道所证实。然而, 大多数纳米颗粒由于缺乏原位物理连接或化学交联等驱动力, 很难在材料燃烧期间形成连续和完整的保护层。作者团队合成了一种温度响应型硼掺杂苯磷酸铜纳米片 BCuPP (图 4d), 通过该材料不同温度下的响应行为(物理和化学反应)在 PC 体系燃烧中成功构建了连续完整的炭层^[40]。高温下, BCuPP 中的氧化硼开始熔化并自由流动, 将 CuPP 纳米片和 PC 碳产物连接在一起, 从而修复了炭保护层中的缺陷。随后, 氧化硼与纳米片降解生成的磷化合物反应转化为 BPO_4 交联结构, 进一步提高了炭层的结构完整性。此外, 原位生成的 BPO_4 可以抑制

磷化合物释放到气相并促进 PC 基体成碳, 因此磷化合物和更多的可燃组分被固定在凝聚相中。图 4e 和 4f 展示了完整炭层的微观形貌与元素分布, Cu 元素集中分布于纳米片, 而 B 和 P 元素迁移到了整个炭层, 表明 B/P 化合物在促进纳米颗粒“焊接”在一起并促进纳米片插入炭层以形成致密完整的炭层方面发挥了关键作用。相较于纯 PC, 加入 3% BCuPP 的 PC 纳米复合材料 PHRR 和 TSP 分别降低 59% 和 43%。该研究中所设计的温度响应纳米粒子展示了形成大规模完整的阻隔保护层的作用机制, 这将拓展高效阻隔用纳米粒子的设计新思路。此外, 由于 BCuPP 与 PC 基体具有较强的界面相互作用, PC/3BCuPP 拉伸强度达到 62.5 MPa, 比纯 PC 高 6%。

在催化碳化阻燃体系中, 常规不成碳聚合物在组合催化剂作用下形成的碳产物一般呈现松散状态, 难以形成连续炭层。作者团队设计了一种“碳骨架”辅助的催化碳化体系^[41]: 选择易成碳的聚合物 PC 作为碳骨架来进行催化碳化, 新生成的碳产物会沉积到碳骨架上, 进而构建连续致密的炭层。加入 1% CB 和 2% Ni_2O_3 后, PC/1CB/2Ni 产生的碳产物具有更高的热氧化分解温度, 且具有较高的石墨化程度。此外, 纯 PC 燃烧后的炭层呈开孔泡沫状, PC/1CB/2Ni 则能形成整块的炭层, 表面平整致密, 只有少量闭合的泡孔。由于连续炭层的良好阻隔作用, PC/1CB/2Ni 阻燃性能明显提高, PHRR 降低了 50%。类似地, 传统磷系阻燃剂如聚磷酸铵(APP)单独作为阻燃剂, 燃烧所形成的炭层也存在强度低、空洞多等缺陷。在阻燃 PP/APP 体系中加入纳米 CB 作为协效剂后, 引入的反应交联网络结构能有效增强炭层支撑强度^[42]。为了量化 CB 对炭层的增强效果, 通过测量炭层在一定压力下的高度变化来评估炭层的支撑强度。单独

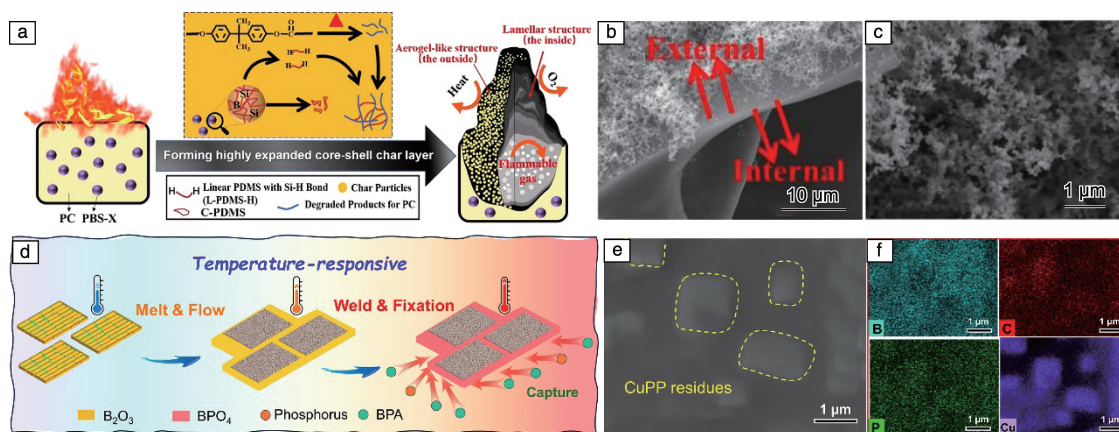


图 4 高膨胀核壳结构炭层形成机理(a), 核壳结构炭层的微观形貌(b, c)^[39]; BCuPP 纳米片的温度响应行为(d), 纳米片在炭层中的分布(e)和炭层中元素分布(f)^[40]

Fig. 4 Formation mechanism of highly expanded char layer with core-shell structure (a), micromorphology of core-shell char layer (b, c)^[39]; temperature response behavior of BCuPP nanosheets (d), distribution of BCuPP nanosheets in the char layer (e) and elements mappings of the char layer (f)^[40]

加入 25% APP 的炭层高度下降了 62.2%, 而加入 CB 后炭层的高度变化越来越小, 其中加入 7% CB 和 18% APP 后炭层高度降低率最低, 仅为 15.1%。由于高质量炭层的阻隔作用, 加入 7% CB 和 18% APP 的 PP 样品在锥形量热测试中的 PHRR 仅为纯 PP 的 25%。此外, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和膨胀石墨(expansible graphite, EG)协同阻燃聚丁二酸丁二醇酯研究中, 发现了一种“梯度结构”炭层的形成机制^[43]: 在受热条件下, EG 分解为轻质炭片, 同时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成氧化镁和水蒸气, 水蒸气促进了炭片向上运动, 最后形成了上方富集炭片, 下方富集氧化镁的“梯度结构”的炭层。这种具有迷宫效应的炭层有利于延缓内部降解产物的扩散, 同时延缓热量的传递, 从而大幅度提高聚合物阻燃性能。结果表明, 含 PBS 和 20% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的体系中只需加入 5% 的 EG 作为协效剂即可获得良好的阻燃性能, UL-94 达到 V0 等级, PHRR 降低 73%。而 PBS/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含量达到 40% 时才能达到 V0 等级, PHRR 降低 68%。更重要的是, PBS/20 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ /5EG 的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度分别比 PBS/40 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 提高了 4%、1600% 和 108%。

与实心固体材料相比, 具有多孔结构的聚合物泡沫材料在高温下存在热收缩和坍塌等行为, 因此连续完整炭层的构建面临着更大的难度。作者团队利用传统膨胀型阻燃剂(intumescent flame retardant, IFR)、二维填料可膨胀石墨和一维填料碳纳米管三者之间的协同效应, 设计了一种在 PP 复合泡沫燃烧过程中快速形成三维网状多孔炭层的新方法^[44]。燃烧过程中碳纳米管在膨胀后的石墨聚集体之间起到“桥梁”的作用, 使石墨炭层连接紧密, 有效防止了“飞灰”现象。PP/EG/CNTs/IFR 复合泡沫在火焰燃烧的情况下保持了样品的整体形状, 抑制了坍塌和熔滴现象的发生。此外, PP/10EG/5CNT/25IFR 复合泡沫达到了 HF-1 阻燃水平且表现出优异的耐烧蚀性能, 与纯 PP 泡沫相比, 其 PHRR 降低了 64%, THR 降低了 40%。

4 抑制燃烧反应

上述对聚合物碳化过程的调控和炭层结构的优化都是基于凝聚相的阻燃策略, 而作为凝聚相碳化机制之外的另一种阻燃机制, 气相阻燃作用也能有效降低聚合物的热释放, 使聚合物热分解产生不燃或难燃挥发性降解产物, 能够抑制气相的燃烧反应。例如富氮聚合物在热解过程中产生的氮气是不燃物质, 且氮气也能稀释其他可燃气体的浓度, 所以富氮聚合物在阻燃性能和热释放调控方面有独特的性质^[26]。然而, 大多数聚合物含有大量的碳和氢元素, 因此如何抑制碳氢小分子在气相中的燃烧至关重要。含卤阻燃剂是一种高效的燃烧抑制剂,

能够高效捕获气相中的反应自由基来终止燃烧链式反应。然而, 当前的环境压力要求开发新型环保型阻燃剂, 因此同样具有抑制气相燃烧作用的磷系阻燃剂现已成为卤系阻燃剂的重要替代品。

作者团队研究了二乙基次磷酸铝(ADP)和磷钼酸铵(AMP)在环氧树脂(EP)体系中的协同阻燃作用^[45]。单独加入 4.8% ADP 或者 AMP, PHRR 分别为 631 和 868 kW/m^2 , 而同时加入 2.4% 的 ADP 和 2.4% 的 AMP 时, PHRR 进一步降低至 467 kW/m^2 , 表现出良好的协同作用。图 5a 给出了 AMP 与 ADP 复配提高 EP 复合材料阻燃性能的可能机理: 在高温下 ADP 释放出含磷自由基, 而这些含磷自由基可以有效抑制气相中的燃烧反应; 同时 AMP 和 ADP 协同促进 EP 降解生成更多含氧杂环的二酮和酚类, 进一步形成更多的炭产物。

为避免传统添加型阻燃剂的迁移、析出和相容性等问题, 作者团队通过化学接枝合成了纳米阻燃/磷复合型阻燃剂 CB-g-DOPO(DOPO 在 CB 表面接枝率约 38%)^[46]。由于特殊的分子结构设计, CB 接枝 DOPO 后分子链保留有活性的羟基, 这些保留的羟基可以与 PLA 接枝马来酸酐(PLA-MA 作为相容剂)反应, 增强了纳米粒子与聚合物基体的界面作用, 因此 PLA 纳米复合材料的力学性能得到大幅度提高。相较于未改性 CB, CB-g-DOPO 的阻燃效率得到明显提升。加入 10% CB 后, PLA/10CB 在 UL 94 垂直燃烧测试中达到 V1 等级, 而仅加入 8% CB-g-DOPO 后, 复合材料能通过 V0 等级。锥形量热测试中, PLA/10CB-g-DOPO 的 PHRR 从 PLA 的 538 降低至 268 kW/m^2 。此外, 作者团队也合成了一种用于 EP 的新型含 DOPO 的芳香亚胺基反应性阻燃剂 DOPO-AI(图 5b)^[47]。单独加入 7% DOPO 阻燃剂后, 环氧固化物的 T_g 从 158 降低至 142 $^{\circ}\text{C}$, 断裂伸长率从 16.3% 降低至 13.3%。而在相同磷含量下, EP/20DOPO-AI 的 T_g 并未降低, 拉伸强度由 EP 的 92 提高至 104 MPa, 且断裂伸长率没有降低。在 DOPO 和芳香亚胺的协同阻燃作用下, EP/20DOPO-AI 在 UL 94 垂直燃烧测试中能达到 V0 等级。锥形量热测试中, 相较于 EP, PHRR 和 THR 分别下降了 26% 和 27%。

除了卤系和磷系这类传统阻燃元素能有效抑制气相的燃烧效率, 通过特殊的化学反应诱导气相降解产物的重排和环化等反应形成难燃的多环芳烃或者杂芳烃也是降低气相燃烧效率的一种可能途径。作者团队对比了含二苯硫醚的 PP-BPT 与含二苯醚结构的 PP-BPE 两种共聚 PC 在锥形量热测试中的热释放, 并对它们的热降解产物进行了研究^[17]。发现 S 自由基和碳酸酯基团的重组及其环化反应生成的硫杂稠环提供了一定的气相阻燃作用, 降低了热解产物的可燃性(图 5c)。比消光面积测试参数

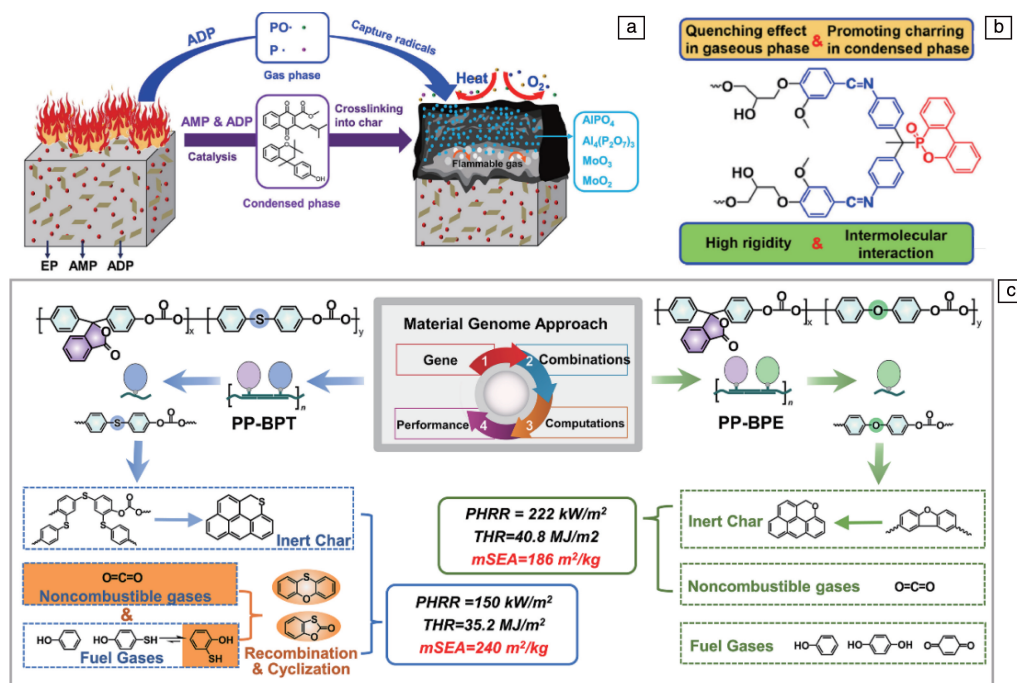


图 5 环氧树脂中 AMP 和 ADP 协同阻燃机理(a)^[45]；DOPO-AI 的化学结构(b)^[47]；PP-BPT 和 PP-BPE 聚合物阻燃机理(c)^[17]
 Fig. 5 Possible synergistic mechanism of AMP and ADP in improving flame retardancy of EP (a)^[45]；chemical structure of DOPO-AI (b)^[47]；the flame-retardant mechanism of PP-BPT and PP-BPE (c)^[17]

(specific extinction area, SEA)代表着挥发每单位质量的燃料所产生烟的能力。PP-BPT 和 PP-BPE 的平均 SEA 分别为 240 和 186 m²/kg, 较大的 SEA 意味着燃烧不充分, 故 PP-BPT 产生的含硫杂稠环气相产物可燃性更低。

5 结 语

高分子材料的燃烧性能直接影响到材料使用过程中的火安全性, 如何降低材料在人们生活中的火灾风险是非常古老的研究课题。随着当今更加科学的火灾危险评价体系的发展, 以及更加严苛的火安全标准的建立, 需要探索先进的火安全材料研究方法, 发展高效的火安全材料研发新范式。

高分子材料燃烧所释放的热量被认为是最能代表材料性能对火灾危害贡献的参数。调控碳化反应、优化炭层结构和控制气相燃烧反应是构建低热释放高分子材料的基本途径。

(1)在聚合物链上引入有利于碳化反应的结构单元是减少可燃组分产生的最直接的途径, 但引入新结构通常需要考虑材料所需性能(如力学性能、耐热性等)、加工性能和成本问题。因此, 确定高效成碳结构单元并将其与其他结构单元适当组合以获得所需的性能, 是设计新型低热释放高分子材料的有效方法。建立结构单元-碳化反应-热释放之间的构效关系, 以及寻找平衡阻燃性能、加工性和成本的高效方法, 可以极大促进新型低热

释放高分子材料的开发。催化碳化能够在聚合物燃烧的过程中原位生成碳材料, 从而降低材料的热释放。催化剂的催化效率与热释放性能密切相关, 为了使催化剂能在燃烧过程中发挥高效催化作用, 需要根据火灾的环境(如温度)来探索开发高效催化剂。此外, 由于不同类型聚合物的热解方式和降解产物各有差异, 故需要设计与相应聚合物类型匹配的催化剂或组合催化剂, 才能更精准地将降解产物固定在凝聚相。

(2)可以通过凝聚相中的炭层限制传质和传热过程来延缓降解产物的扩散, 通过优化炭层结构从而增强其阻隔作用可极大地降低材料燃烧热释放。然而, 目前炭层结构参数(密度、厚度和导热率等)与热释放之间的对应关系研究较少, 这导致对可高效降低热释放特性的炭层结构的研究缺乏相应的理论指导。

(3)对气相燃烧反应的抑制, 大多数磷系阻燃剂的效率仍然不如传统的卤系阻燃剂, 且燃烧时生成的烟量较大。因此, 高效和低烟的新型磷系阻燃剂仍有待进一步的开发。此外, 通过特殊化学反应诱导形成难燃的多环芳烃或者杂芳烃是具有发展潜力的一种抑制气相燃烧的新方法, 对于它的效率和生烟问题需要开展更多的研究工作。

参考文献 References

- [1] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced Materials[J], 2022, 34(46): 2107905.

- [2] HUO S, SONG P, YU B, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2021, 114: 101366.
- [3] MU X, JIN Z, CHU F, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2022, 238: 109873.
- [4] BABRAUSKAS V, PEACOCK R D. Fire Safety Journal[J], 1992, 18(3): 255–272.
- [5] CHEN D, ZHANG Y, HE J, *et al.* Polymer Testing[J], 2023, 117: 107876.
- [6] TANG T, CHEN X, MENG X, *et al.* Angewandte Chemie (German version)[J], 2005, 117(10): 1541–1544.
- [7] TANG T, CHEN X, CHEN H, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2005, 17(11): 2799–2802.
- [8] LAZAR S T, KOLIBABA T J, GRUNLAN J C. Nature Reviews Materials[J], 2020, 5(4): 259–275.
- [9] LI B, XU M. Polymer Degradation and Stability[J], 2006, 91(6): 1380–1386.
- [10] HE J H, FU T, LI S L, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2023, 172: 107620.
- [11] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(33): 10450–10467.
- [12] KLINKOWSKI C, ZANG L, DORING M. 中国材料进展[J], 2013, 32(3): 144–158.
KLINKOWSKI C, ZANG L, DORING M. Materials China[J], 2013, 32(3): 144–158.
- [13] QIAN L, QIU Y, WANG J, *et al.* Polymer[J], 2015, 68: 262–269.
- [14] HUGGETT C. Fire and Materials[J], 1980, 4(2): 61–65.
- [15] LYON R E, TAKEMORI M T, SAFRONAVA N, *et al.* Polymer[J], 2009, 50(12): 2608–2617.
- [16] WALTERS R N, LYON R E. Journal of Applied Polymer Science[J], 2003, 87(3): 548–563.
- [17] YU R, WANG S, ZHU Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2023, 11(17): 9700–9708.
- [18] WANG S, JIANG H, YU R, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2022, 34(19): 8629–8640.
- [19] LYON R E, EMRICK T. Polymers for Advanced Technologies[J], 2008, 19(6): 609–619.
- [20] WALTERS R N, SAFRONAVA N, LYON R E. Combustion and Flame[J], 2015, 162(3): 855–863.
- [21] SONNIER R, OTAZAGHINE B, IFTENE F, *et al.* Polymer[J], 2016, 86: 42–55.
- [22] KASHIWAGI T, DU F, DOUGLAS J F, *et al.* Nature Materials[J], 2005, 4(12): 928–933.
- [23] DITTRICH B, WARTIG K A, HOFMANN D, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2013, 98(8): 1495–1505.
- [24] 高鸿, 牛虎, 王向轲, 等. 中国材料进展[J], 2022, 41(11): 930–937.
GAO H, NIU H, WANG X K, *et al.* Materials China[J], 2022, 41(11): 930–937.
- [25] 都仕, 张宋奇, 王立权, 等. 高分子学报[J], 2022, 53(6): 592–607.
- DU S, ZHANG S Q, WANG L Q, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2022, 53(6): 592–607.
- [26] RYU B Y, EMRICK T. Angewandte Chemie (German Version)[J], 2010, 122(50): 9838–9841.
- [27] LIU B W, CHEN L, GUO D M, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2019, 58(27): 9188–9193.
- [28] 陈琳, 刘博文, 付腾, 等. 科学通报[J], 2020, 65(28/29): 3160–3172.
CHEN L, LIU B W, FU T, *et al.* Chinese Science Bulletin[J], 2020, 65(28/29): 3160–3172.
- [29] SONG R, JIANG Z, BI W, *et al.* Chemistry: A European Journal[J], 2007, 13(11): 3234–3240.
- [30] GONG J, CHEN X, TANG T. Progress in Polymer Science[J], 2019, 94: 1–32.
- [31] 龚江, 陈学成, 闻新, 等. 中国科学: 化学[J], 2018, 48(8): 829–843.
GONG J, CHEN X C, WEN X, *et al.* SCIENTIA SINICA Chimica[J], 2018, 48(8): 829–843.
- [32] YU R, WEN X, LIU J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2021, 298: 120544.
- [33] YU H, ZHANG Z, WANG Z, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2010, 114(31): 13226–13233.
- [34] WEN X, GONG J, YU H, *et al.* Journal of Materials Chemistry[J], 2012, 22(37): 19974–19980.
- [35] YOU J, XUE J, JIANG Z, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2022, 24(3): 2100858.
- [36] GONG J, YAO K, LIU J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(17): 5247–5255.
- [37] YOU J, CAI L, YU R, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2023, 177: 107931.
- [38] YAO K, GONG J, ZHENG J, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C[J], 2013, 117(33): 17016–17023.
- [39] ZHU Y, YU R, WANG S, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 446: 136742.
- [40] YU R, WEN X, ZHU Y, *et al.* Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2023, 175: 107812.
- [41] WANG D, WEN X, CHEN X, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2018, 164: 82–91.
- [42] YANG H, GUAN Y, YE L, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2019, 174: 107038.
- [43] CHEN H, WANG T, WEN Y, *et al.* Composites Part B: Engineering[J], 2019, 177: 107402.
- [44] SHI Z, YU R, LOU S, *et al.* Polymer[J], 2022, 251: 124940.
- [45] LOU S, YU R, WANG S, *et al.* Polymer[J], 2023, 268: 125715.
- [46] WEN X, LIU Z, LI Z, *et al.* Composites Science and Technology[J], 2020, 188: 107988.
- [47] WANG S, LOU S, FAN P, *et al.* Polymer Degradation and Stability[J], 2023, 213: 110364.