生物基改性DOPO的磷氮阻燃剂的合成及在聚氨酯泡沫中的应用性能研究

兰禄贵[1,2,3]，沈安阳[1,2,3]，谢于辉[1,2,3]，谢德龙[1,2,3]

（1. 昆明理工大学 化学工程学院，云南 昆明 650500；2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室，云南 昆明 650500；
3. 云南省环境友好高分子国际联合实验室，云南 昆明 650500）

［摘 要］软质聚氨酯泡沫塑料在家具和汽车等领域有着广泛的应用，但在防火和环境污染带来了巨大的挑战。传统卤系阻燃剂存在环境隐患，因此绿色无卤阻燃体系成为研究重点。本研究以香草醛、乙醇胺与9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）为原料，合成含P—C—N结构的环保阻燃多元醇（VED），并制备阻燃聚氨酯泡沫复合材料。采用热重、锥形量热、SEM、Py-GC/MS等表征材料的热分解、燃烧特性、残炭结构及阻燃机制。结果表明，当体系中加入20%VED时总热释放量降低14.67%，LOI提升至19.8%，可以明显地改善UL-94水平燃烧测试中的熔滴性，延缓燃烧速度，并且通过多种表征手段，揭示VED在凝聚相和气相中的阻燃机制。P、N协同构建致密炭层，为降低火灾风险环保型聚氨酯泡沫开发提供新路径。

［关键词］软质聚氨酯泡沫；生物基改性；DOPO；磷氮阻燃剂；阻燃性能
［中图分类号］TQ317 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）05-0021-10

Synthesis of phosphorus-nitrogen flame retardants based on bio-derived modified DOPO and its application performance in polyurethane foams

LAN Lugui[1,2,3], SHEN Anyang[1,2,3], XIE Yuhui[1,2,3], XIE Delong[1,2,3]

(1. *Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650500, *China*;
2. *Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming* 650500, *China*; 3. *The International Joint Laboratory for Sustainable Polymers of Yunnan Province, Kunming* 650500, *China*)

Abstract: Flexible polyurethane foam (FPUF) is widely used in furniture and automotive industries, but it faces significant challenges in terms of fire prevention and environmental pollution. Traditional halogen-based flame retardants have environmental hazards, so green halogen-free flame retardant systems have become the focus of research. The vanillin, ethanolamine, and DOPO (9, 10-dihydro-9-oxo-10-phosphaphenanthrene-10-oxide) are used as raw materials to synthesize an environmentally friendly flame-retardant polyol (VED) with P—C—N structure, and prepare flame-retardant polyurethane foam composite materials. The thermal decomposition, combustion characteristics, char structure and flame retardant mechanism of the materials are characterized by thermogravimetry, cone calorimeter, SEM, Py-GC/MS, etc. The results show that when 20% VED is added to the system, the total heat release is reduced by 14.67%, and the LOI is increased to 19.8%. This can significantly improve the dripping property in the UL-94 level burning test, delay the burning speed, and through various characterization methods, reveal the flame retardant mechanism of VED in the condensed phase and gas phase. P and N work together to form a dense carbon layer, providing a new path for the development of environmentally friendly flame-retardant polyurethane foam to reduce fire risks.

Key words: flexible polyurethane foam; bio-derived modification; DOPO; phosphorus-nitrogen flame retardant; flame retardant performance

收稿日期：2026-03-09

作者简介：兰禄贵（2000— ），男，云南昭通人，在读硕士研究生。
通信作者：谢于辉，副教授，硕士生导师，研究方向为金属腐蚀与防护、电化学、界面化学，有机-无机纳米复合材料，阻燃复合材料，二维纳米材料。

基金项目：云南省重点研发计划（202403AA080003）

0 引言

在能源与环境问题共存的背景下，开发兼具优异性能与环境特性的阻燃材料已成为材料领域的重要议题[1]。软质聚氨酯泡沫（FPUF）凭借优异的回弹性、低密度和拉伸强度而被广泛应用于软垫家具、装饰防震材料和汽车内饰等领域[2-3]。然而，FPUF在燃烧过程中火焰蔓延迅速、熔滴严重且释放大量有毒烟雾，存在巨大的火灾隐患，限制了其应用场景的拓展。因此，对聚氨酯泡沫进行阻燃改性、消除火灾安全隐患具有重要意义[4]。

FPUF阻燃改性最有效的方法是将阻燃剂通过物理或化学作用结合到聚氨酯泡沫的基质中[5]。卤素阻燃剂曾是应用最广泛的阻燃剂，被认为是提高阻燃性能的可行方案，然而，这些阻燃剂在高温下会释放有毒物质，给环境带来了新的挑战[6-7]。随着环保意识提升，研究热点转向非卤素阻燃剂。目前，已有多种非卤素阻燃剂被开发和研究，如磷基阻燃剂[8]、磷氮协同阻燃剂[9]、硼基阻燃剂[10]、硅基阻燃剂[11]以及硫基阻燃剂[12]。在基于磷的阻燃化合物中，9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）因在气相和冷凝相中卓越的阻燃效果[13]，已被广泛探索。此外，由于环境友好和化石原料问题，生物基阻燃剂正受到越来越多的关注[1,14]。尤其是对于生物质基聚氨酯泡沫，使用绿色生物基阻燃剂是缓解环境压力的重要方向。香草醛（VA）是由木质素衍生的小分子化合物，已经从第二丰富的天然可再生资源木质素中实现工业化生产。香草醛独特的结构非常适合于构建FPUF的生物基阻燃剂[15]；其苯环结构有利于提高FPUF的高温炭化和机械强度，活性酚羟基保证了阻燃耐久性，不饱和醛基提供了多种磷改性中心[16]。

因此，通过合理的结构设计，将香草醛与DOPO构建为生物基阻燃体系，有可能得到绿色、阻燃、抗熔滴、高性能的生物基泡沫材料。通过香草醛、乙醇胺（MEA）和DOPO的加成反应，合成了一种含磷、氮元素的绿色生物多元醇（VED）。由于VED的良好反应性，所得到的泡沫复合材料具有不受影响的泡孔结构、优异的机械强度。利用热重仪和锥形量热仪分析材料的热稳定性和燃烧性能，并对残炭和泡沫分解行为进行了综合分析，揭示了改性生物基泡沫的阻燃机制。

1 实验部分

1.1 实验试剂及表征仪器

香草醛、乙醇胺、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）均为分析纯，由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供；聚醚多元醇1030（$w(H_2O)$ ≤0.1%，w(酸) ≤0.08 mg KOH/g，w(OH) 230~250 mg KOH/g）、聚醚多元醇1621（$w(H_2O)$ ≤0.08%，w(酸) ≤0.08 mg KOH/g，w(OH) 33~39 mg KOH/g，黏度1 100~1 500 mPa·s）、聚醚多元醇3628（$w(H_2O)$ ≤0.05%，平均官能度3.0，w(OH)（28±3） mg KOH/g，黏度2 000~3 000 mPa·s）、稳泡剂硅油8002、开孔剂ZL360、改性异氰酸酯8019（MOI、多元醇改性二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯的混合物，—NCO质量分数26.0%~27.0%）购自济宁市贝达尔贸易有限公司。双（二甲氨基乙基）醚A-1、二月桂酸二丁基锡T12（DBTDL）和物理发泡剂141B由东莞市广思源聚氨酯材料有限公司提供。使用蒸馏水作为化学发泡剂，实验所需去离子水为实验室自制。

采用TENSOR Ⅱ型傅里叶变换红外光谱仪（美国Bruker公司）进行阻燃剂结构及残炭产物的红外测试，扫描范围为500~4 000 cm^{-1}。采用F3 Jupiter型热分析仪进行热重分析（TGA），测试氛围为氮气（流量50 mL/min），温度区间40~800 ℃，升温速率10 ℃/min；采用104B通用机械试验机（深圳市万策检测设备有限公司）根据GB/T 6344—2008进行抗拉强度测试，样品尺寸为27 mm × 15 mm × 152 mm的哑铃状样条，测试速度为500 mm/min；参照GB/T 10807—2006以及GB/T 33609—2017进行压缩–卸载测试，测试速度为20 mm/min，压缩应变为60%。依据ISO 5660—200标准，使用苏州凤凰质量保证仪器有限公司的BT300–2J型锥形量热仪，在35 kW/m^2 热通量下，对100 mm × 100 mm × 25 mm规格的样条进行燃烧特性测试；按照ASTM—D2863标准，采用Motis COI型氧指数测试仪，对100 mm × 10 mm × 10 mm规格的样品开展极限氧指数（LOI）测定；使用HORIBA AploRA PLUS型拉曼光谱仪对锥形量热测试（CCT）后泡沫试样的上层内部残炭石墨化程度进行测定，激光器波长532 nm，扫描全范围为50~4 000 cm^{-1}。利用美国蔡司GEMINI 300型扫描电子显微镜（SEM）观察材料燃烧后残炭的表面微观形貌，并结合EDS能谱技术对残炭表面的元素分布特征进行分析。采用热解气相色谱质谱（Py-GC/MS）方法，研究样品的热解特性，测试时，热解室充满氦气，并在1 000 ℃/min的速率下将样品（300 μg）从室温升温到400 ℃，并保持20 s。

1.2　VED阻燃剂制备工艺

该阻燃剂的合成路线如图1所示。称取53.2 g香草醛置于500 mL三口烧瓶中，加入200 mL无水乙醇，将三口烧瓶放入80 ℃带搅拌桨的油浴锅中，加热搅拌至香草醛完全溶解；预热期间，称取22.5 g乙醇胺溶于100 mL乙醇中，通过蠕动泵在20 min内滴加至三口烧瓶中，于80 ℃恒温反应8 h。反应全程通入流量40 mL/min的氮气，且接通冷凝回流装置。第一步反应结束后，维持体系温度不变，向三口烧瓶中加入63.6 g　DOPO，继续在80 ℃下冷凝回流、持续搅拌，反应16 h。反应结束后冷却至室温，采用抽滤装置进行固液分离并收集滤饼，用乙醇洗涤滤饼3次以去除残留试剂，最后将目标产物转移至培养皿中，置于60 ℃鼓风干燥箱内烘干，得到浅绿色粉末状产物（VED）。

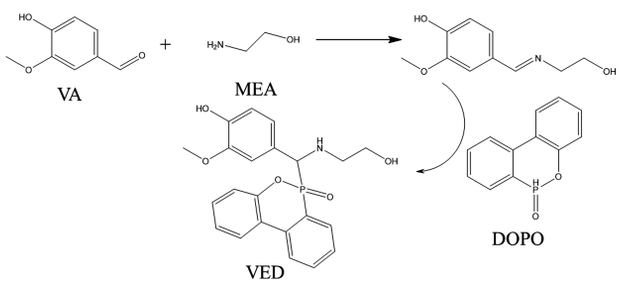


图1　VED的合成路径

Fig. 1　The synthetic pathway of VED

1.3　阻燃聚氨酯泡沫的制备

采用一步-自由上升法制备了所有的FPUF样品，具体发泡配方见表1，依次将聚醚多元醇1621、1030、3628，催化剂A-1、T12，开孔剂ZL360、稳泡剂硅油8002以及阻燃剂（VED）按照比例加到500 mL塑料烧杯中，然后用高速搅拌器以3 500 r/min的转速搅拌，搅拌期间按照配方称取相应质量的异氰酸酯备用，搅拌30 s后，快速倒入搅拌10～20 s，然后快速倒入模具进行自由发泡。再将其放入60 ℃的鼓风干燥箱中固化18 h后取出并进行样品切割与表征。

表1　FPUF发泡工艺配方

Table 1　Formula of FPUF foaming process

样品编号	m(聚醚多元醇1621)/g	m(聚醚多元醇1030)/g	m(聚醚多元醇3628)/g	m(A-1)/g	m(T-12)/g	m(水)/g	m(三乙醇胺)/g	m(开孔剂ZL360)/g	m(硅油8002)/g	m(发泡剂141B)/g	m(VED)/g	m(MDI 8019)/g	异氰酸酯指数R
纯FPUF	80	10	10	0.4	0.2	4	1.0	1.2	0.8	12	0	90	0.85
FPUF/VED-5%	80	10	10	0.4	0.2	4	1.0	1.2	0.8	12	5	90	0.85
FPUF/VED-10%	80	10	10	0.4	0.2	4	1.0	1.2	0.8	12	10	90	0.85
FPUF/VED-15%	80	10	10	0.4	0.2	4	1.0	1.2	0.8	12	15	90	0.85
FPUF/VED-20%	80	10	10	0.4	0.2	4	1.0	1.2	0.8	12	20	90	0.85

2　结果与讨论

2.1　VED阻燃剂的结构表征

为了证明VED的成功合成，首先对原料DOPO、MEA、VA和产物VED进行了傅里叶红外光谱分析（FTIR），如图2所示。由图2可知，3 438 cm^{-1}处为—NH_2的对称伸缩振动峰和—OH峰的重叠。3 174 cm^{-1}附近的—OH是VA中的较宽伸缩峰，经过反应后生成的—NH峰变得尖锐且较强，并且在3 458 cm^{-1}处可以明显观察到；1 664 cm^{-1}处较强且尖锐的峰是VA特有的—C═O峰，比普通的脂肪醛（1 725 cm^{-1}）低了40～60 cm^{-1}，这是因为醛基与苯环形成共轭效应，降低了C═O的键级，使其伸缩振动频率降低，经过反应后醛基峰消失，表明已经成功反应接枝[15]。DOPO谱图中，1 030 cm^{-1}处峰是P—O—ph的伸缩振动引起的强峰，反应后在VED谱图中也可以观察到，表明DOPO成功接枝在主链上。在742 cm^{-1}处由于芳香环C—H面外弯曲振动引起的吸收峰，在VA、DOPO和VED谱图中都可以观察到。综上可初步判断VED的成功合成。

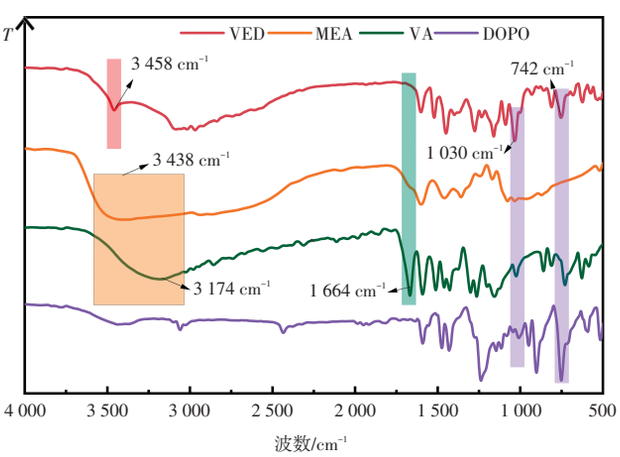
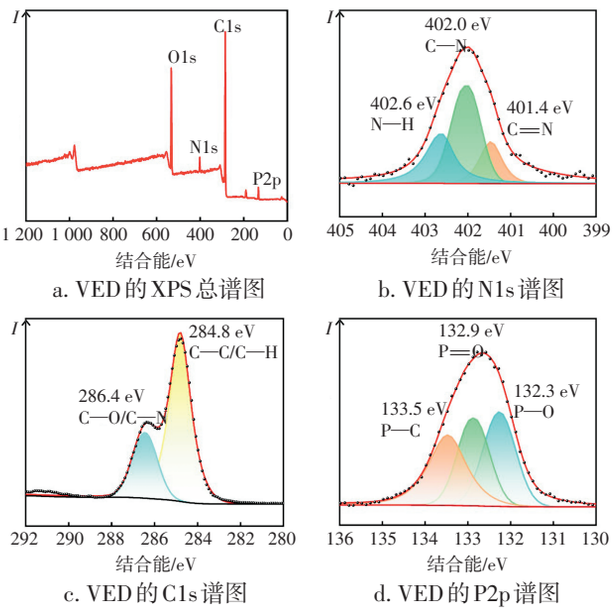


图2　VED、MEA、VA和DOPO的FTIR光谱

Fig. 2　FTIR spectra of VED, MEA, VA and DOPO

产物VED的XPS谱图见图3。由图3 XPS总谱图可知，在285、532、400、133 eV处分别出现C1s、O1s、N1s和P2p的特征峰，表明VED产物中成功引入了C、O、N、P 4种元素；N1s谱图拟合为3个子峰，401.4 eV处的C═N键、402.0 eV处的



a. VED 的 XPS 总谱图　b. VED 的 N1s 谱图

c. VED 的 C1s 谱图　d. VED 的 P2p 谱图

图 3　VED 的 XPS 谱图

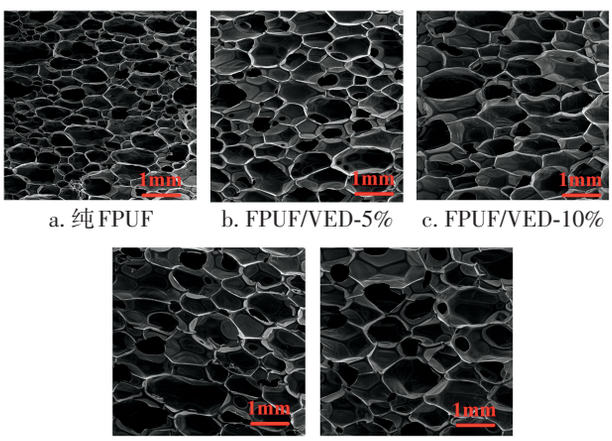
Fig. 3　The XPS spectrum of VED

C—N 键和 402.6 eV 处的 N—H 键的特征峰，证实了香草醛与乙醇胺之间席夫碱中间体的形成；C1s 谱图在 284.8 eV 和 286.4 eV 处的峰分别对应 C—C/C—H 和 C—O/C—N 键；P2p 谱图中 133.5、132.9、132.3 eV 处的峰分别是 P—C、P═O、P—O 键，表明了 DOPO 与 VED 骨架的成功加成。综上，XPS 的分析结果证明了生物基阻燃剂 VED 的成功合成。

2.2　FPUF 的微观表征

通常，阻燃剂与聚氨酯泡沫塑料良好的相容性有利于保持泡孔结构的稳定性[17]。为了直观看到泡沫材料的微观形貌，通过扫描电子显微镜（SEM）研究了 FPUF 的泡孔结构和形态，图 4 为 FPUF、FPUF/VED 复合材料断裂表面放大 50 倍的 SEM 图。从图 4 中可以观察到，纯泡沫泡孔破碎、大小不一且有较大孔洞，而生物基阻燃剂添加后此现象有所改善。从图 4 可以发现，添加 5%VED 后对 FPUF 的泡孔直径没有较大的影响，与纯 FUPF 的泡孔直径相当。但当 VED 添加量为 10%时，泡孔直径开始有所增大，这是由于 VED 的引入破坏了体系的表面张力，使得气泡成核不均匀，气泡更容易发生合并导致泡孔尺寸增大。随着添加量增加，可看出泡孔之间的泡孔壁变得更加宽厚，这可能与泡孔撑破后泡孔壁的合并有关。VED 的引入在很大程度上保持了 RPUF/VED–10%的细胞结构，并略微提高了泡沫的交联密度，可归因于 VED 的反应性。

随着 VED 的增加，其形貌并未有较大改变。且泡壁与壁之间的单元支柱处无破碎，反而逐渐增厚，有效维持了泡孔的有序形态。其原因是加入 VED 而使 MDI 的消耗量增加导致 FPUF 中硬段含量增加，提高了硬域的互连水平，改变了硬畴的各向异性形态。



a. 纯 FPUF　b. FPUF/VED-5%　c. FPUF/VED-10%

d. FPUF/VED-15%　e. FPUF/VED-20%

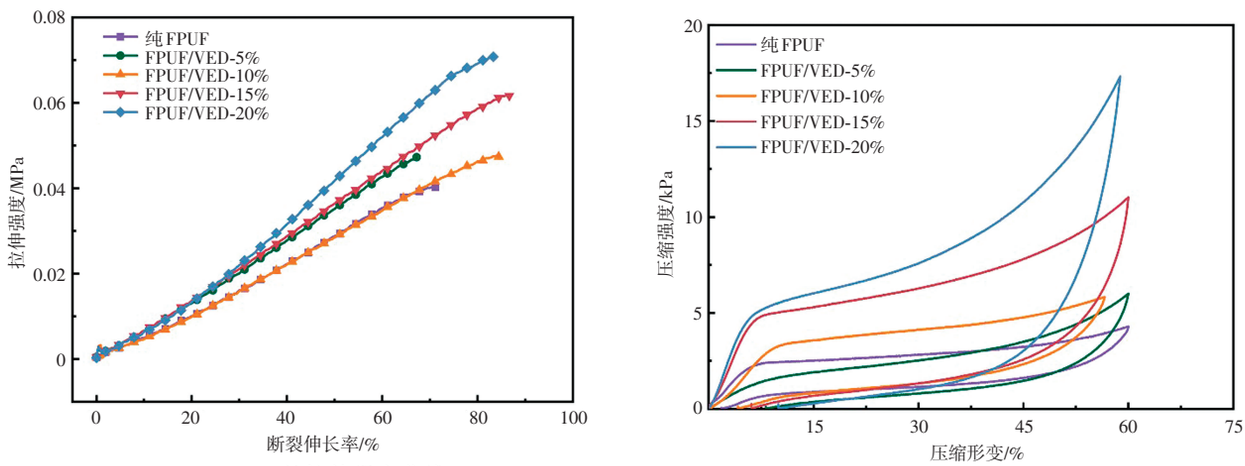
图 4　纯 FPUF 和 FPUF/VED 复合材料表面 SEM 图

Fig. 4　SEM photographs of pristine FPUF and FPUF/VED

2.3　FPUF/VED 复合材料的力学性能

为了评估阻燃泡沫的结构–机械性能，对所有泡沫样品进行了拉伸、压缩–卸载循环测试，结果如图 5 所示。通常情况下，添加阻燃剂会使 FPUF 泡沫塑料的力学性能恶化，而反应型阻燃剂可以在一定程度上解决这一问题。通过拉伸强度测试得到的曲线来看，阻燃泡沫比纯泡沫体现出更高的刚度和屈服强度。当 VED 添加量为 15%时，泡沫的拉伸强度明显增强，能承受的最大力为 0.061 7 MPa，相对于纯 FPUF 的 0.040 3 MPa 提升了 53.1%，这一现象与所得泡沫孔形态结构的变化一致，VED 作为反应型阻燃剂，通过共价键接枝到聚氨酯骨架中，增强了分子链间的相互作用和交联密度，从而提升了泡沫的拉伸强度[18]，因此，聚氨酯泡沫的总体对抗应力的耐受性增加。

同时，纯泡沫表现出 71%的断裂应变，而阻燃泡沫的断裂应变相较于纯泡沫略微提升，这得益于 VED 的交联密度提升改善了断裂应变。通过图 5 的压缩–卸载度测试得到的应力–应变曲线来看，在规定屈服应变为 60%的范围内，所有的泡沫都表现出弹性，即当压缩应力释放时，泡沫完全恢复到其原始形状。在 60%压缩形变处，FPUF/VED–20%的压缩强度达到 17.28 kPa，而纯 FPUF 仅为 4.26 kPa，提升了 305%。总体看来，所有添加了 VED 的压缩强度都大于纯泡沫。由于 VED 含有苯环的刚性结构，相



a. FPUF的拉伸强度曲线　　b. FPUF的压缩强度曲线

图5　纯FPUF和FPUF/VED复合材料的机械性能

Fig. 5　The pristine FPUF and FPUF/VED mechanical properties of composite materials

较纯的泡沫需要更大的力才能使泡孔致密化，但施加更大的力也都没有塌陷，可恢复至原来的形状，这是由于泡沫内的孔具有各向异性形状，而VED的加入改善了泡沫在各向异性方向上的弹性和完整性。

2.4　FPUF/VED复合材料的热稳定性

热降解性分析是评价FPUF热稳定性的重要手段之一。通过热重分析来评定纯FPUF和FPUF/VED等阻燃复合材料的热稳定性以及降解行为，结果见图6。由图6中的测试结果可以看出，复合材料的热分解分为两个阶段[19]。随着VED中添加量提高到20%，其泡沫的初始热分解温度（$t_{5\%}$）从280.9 ℃最高提高到330.5 ℃，提高了50.4 ℃（见表2）。残炭量从17.93%提高到21.13%，提高了17.8%。复合泡沫材料初始分解温度和残炭量总体随着VED的添加量增加而上升，表明VED生物基阻燃剂有效提高了聚氨酯泡沫的阻燃性能。

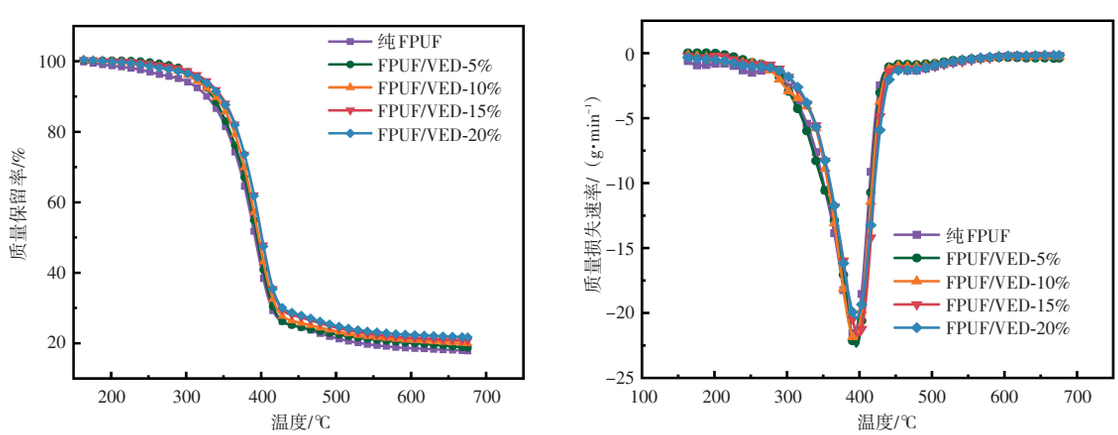
表2　FPUF及FPUF/VED复合材料热重数据

Table 2　TG data of pristine FPUF and FPUF/VED composite materials

样品编号	$t_{5\%}$/℃	t_{max1}/℃	w(残炭)/%
纯FPUF	280.9	395.8	17.93
FPUF/VED-5%	322.5	398.5	18.72
FPUF/VED-10%	323.1	399.0	19.32
FPUF/VED-15%	326.0	402.1	20.81
FPUF/VED-20%	330.5	400.1	21.73

注：在N_2气氛围下测试。

由图6可知，300～400 ℃为主要热分解区间，纯FPUF在此区间内质量急剧下降，而VED改性样品的质量损失速率明显减缓，其中FPUF/VED-20%的曲线最为平缓。这是因为VED中的磷氮协同阻燃体系在受热时分解，可能是含磷链段生成的多聚磷酸的降解，促进了热稳定性焦炭的形成，覆盖在泡沫表面，抑制了热量和可燃气体的传递，延缓了



a. FPUF/VED复合材料的TGA曲线　　b. FPUF/VED复合材料的DTG曲线

图6　N_2气氛下不同FPUF/VED复合材料的热重分析

Fig. 6　Thermogravimetric analysis of different FPUF/VED composites under N_2 atmosphere

基体的热分解[20]。

2.5 FPUF/VED 复合材料的阻燃性能

为了探究 VED 在 FPUF 中阻燃的实际效果，采用 LOI 评价纯 FPUF 和复合阻燃 FPUF 的阻燃性能。LOI 是评价聚合物材料阻燃性和可燃性的相关表征之一，它代表材料持续燃烧所需的最低氧气量，LOI 越高表明该材料在燃烧时所需要的氧气含量越高，即该材料的阻燃性能越好。图 7 显示纯 FPUF 的 LOI 值为 17.9%，意味着纯 FPUF 在空气中遇到火焰就会迅速燃尽。而 VED 的添加使得 FPUF 的 LOI 有所提高。FPUF/VED-5%、FPUF/VED-10%、FPUF/VED-15%、FPUF/VED-20% 的 LOI 分别为 18.7%、19.3%、19.6%、19.8%。当添加 20% 的 VED 时，LOI 相比于纯 FPUF 提升了 10.6%。这与引入的 VED 中磷元素含量有关，使得 LOI 没有大幅度提升，但相比于纯 FPUF 来说提高了复合材料的火灾安全系数。

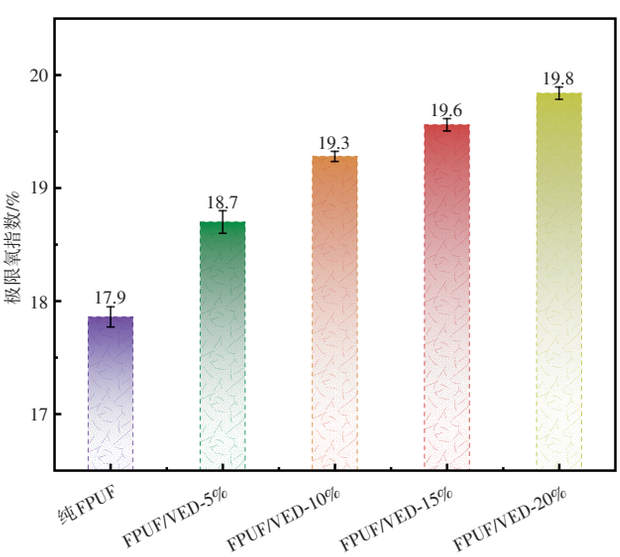


图 7 纯 FPUF 和 FPUF/VED 复合材料的极限氧指数

Fig. 7 LOI of pristine FPUF and FPUF/VED composites

为了更好地对复合材料进行进一步的阻燃级别评定，使用 UL-94 水平燃烧试验对其进行表征。图 8 为复合材料在进行水平燃烧测试时的数码照片。分别在 1、15、30、60 s 记录样品的燃烧情况。

由图 8 可以看出，纯 FPUF 点燃 1 s 左右就出现熔滴，30 s 左右出现较大熔滴。纯 FPUF 交联程度较低，且本身开孔结构数量众多。这一特性致使纯 FPUF 在被点燃后，热量能够借助泡孔迅速传导，使得整个样条在短时间内快速燃尽，同时伴有严重的熔滴现象。在火灾场景中，材料的熔滴现象危害极大。熔滴滴落不仅会扩大火灾受灾范围，造成二次危害，还会产生大量有害浓烟，极易导致人员伤亡。而加入 VED 阻燃剂后泡沫的燃烧速率逐渐减弱，5% 添加量下样条熔滴现象减弱，60 s 火焰基本熄灭，样条保留了大部分的炭层结构。当 VED 的添加量为 20% 时，燃烧至 30 s 时熔滴现象明显消失，没有熔滴物而是形成连续的残炭。点燃至 60 s 后，FPUF/VED-15%、FPUF/VED-20% 未燃烧完全。这可能是由于阻燃剂中的磷元素在高温下促进脱水成炭，形成致密的保护层；氮元素释放惰性气体，稀释可燃气体，两者协同抑制火焰传播。

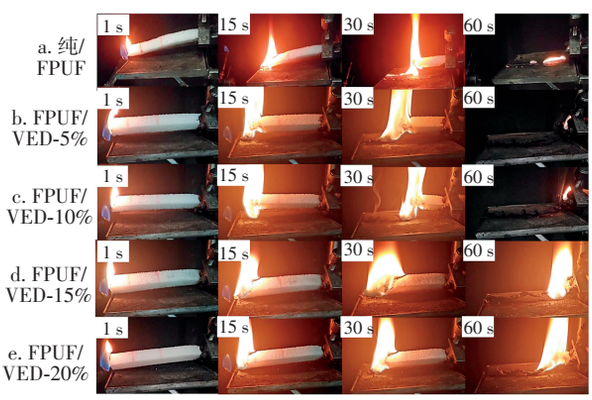


图 8 纯 FPUF 和 FPUF/VED 复合材料的 UL-94 水平燃烧试验结果

Fig. 8 UL-94 horizontal burning test results of pristine FPUF and FPUF/VED composite materials

目前，锥形量热测试（CC）已然成为研究材料实际燃烧状况必不可少的表征方法。图 9 中展示的是通过 CC 测试得到的 FPUF/VED 复合材料在燃烧过程中的各项数据曲线，具体涵盖热释放总量（THR）、热释放速率（HRR）、一氧化碳释放速率（COP）、二氧化碳释放速率（CO_2P）、烟释放速率（SPR）、总烟释放量（TSP）。同时，针对点火时间（TTI）、热释放速率峰值（PHRR）、达到 PHRR 所需的时间（t_p）和平均有效燃烧热（AvgEHC）等参数，也展开了深入研究，结果见表 3。

从图 9 中可以看出，随着 VED 的添加，复合阻燃 FPUF 的 THR 相较于纯 FPUF 有明显降低，纯 FPUF 的 THR 为 14.627 MJ/m^2，FPUF/VED-20% 的 THR 为 12.481 MJ/m^2，下降了 14.67%。从 HRR 的曲线可以看出，纯 FPUF 的 PHRR 最高，火焰最猛烈。随着 VED 添加量增加，PHRR 显著降低，FPUF/VED-20% 的 PHRR 最低，有效抑制了燃烧的剧烈程度。从表 3 中可以看到，随着 VED 添加量增加，复合材料 t_p 缩短，这可能是由于复合材料链段中的

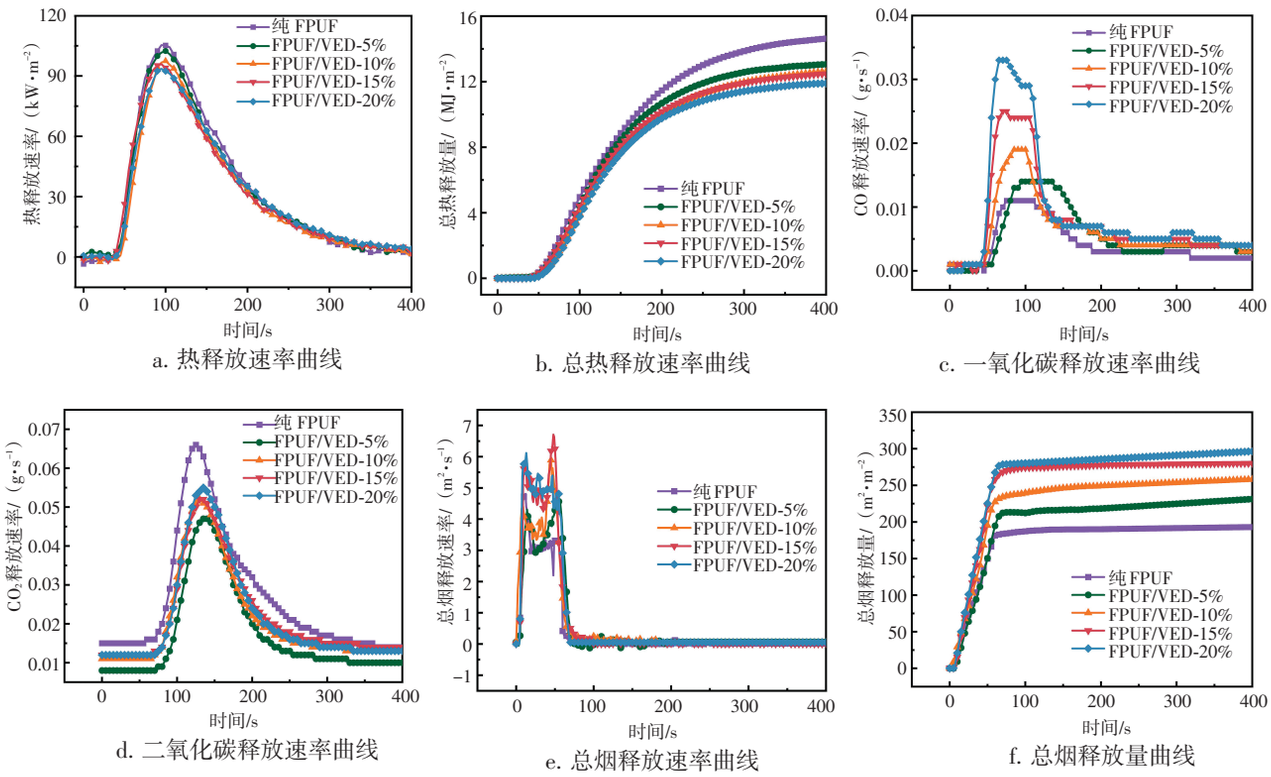


图9　纯FPUF和FPUF/VED复合材料的锥形量热曲线

Fig. 9　The composites obtained from CC test curves of pristine FPUF and FPUF/VED

VED提前分解，使得添加了阻燃剂的FPUF率先燃烧。从表3中可知，未添加阻燃剂纯FPUF的PHRR为105.349 kW/m²，添加5% VED的阻燃泡沫的PHRR为102.541 kW/m²，添加10%和20%VED的阻燃泡沫的PHRR进一步降低，这说明VED的添加能有效阻止火焰燃烧，因为大量添加VED，使得体系中的P、N元素含量上升，凝聚相阻燃效果占主导，在基材受焰面形成残炭保护层，抑制了热量的传递和可燃气体释放[9]。另一个原因可能是VED大量添加，在燃烧初期分解，导致材料的点火时间（TTI）延后。在燃烧前期，分解出来的P自由基可以捕捉存在的H·和OH·发生自由基反应，切断燃烧链式反应，生成不可燃含磷气体，进而减少可燃挥发物的供应，使其不完全燃烧，在气相中表现出火焰抑制，进而达到自熄的效果[21]。

在火灾事故的复杂危害体系中，热量释放绝非唯一的“元凶”，烟雾所带来的威胁同样不容小觑。加入VED的复合材料释放的CO比纯FPUF高很多，这可能是因为在燃烧阶段氧气与含磷物质反应，使得氧含量很低，进而不能完全燃烧，这也有效控制了火焰燃烧情况，使火焰逐渐熄灭。P和N元素含量增加，导致燃烧过程中产生大量的不可燃气体，不可燃气体构建了气相阻燃体系，减少有毒气体的释放。平均有效燃烧热（AvgEHC）定义为热释放率平均值（av-HRR）与平均质量损失率之比，揭示了可燃挥发性气体的燃烧程度，可用来进一步证实气相阻燃效果。表3显示，纯FPUF的AvgEHC）为22.790 MJ/kg，而FPUF/VED-20%的AvgEHC降为17.738 MJ/kg，下降了22.17%，这也表明VED在气相阻燃中也发挥了阻燃作用。

表3　通过锥形量热试验获得的纯FPUF和FPUF/VED复合材料的数据

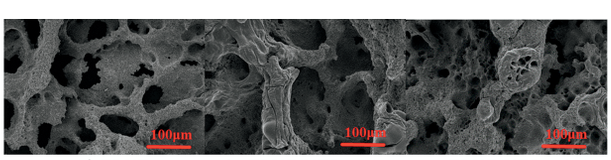
Table 3　Data of pristine FPUF and FPUF/VED composite/materials obtained by CC test

样品编号	TTI/s	t_p/s	PHRR/（kW·m⁻²）	THR/（MJ·m⁻²）	TSP/m²	Avg EHC/（MJ·kg⁻¹）
纯FPUF	7	105	105.349	14.627	1.93	22.790
FPUF/VED-5%	7	104	102.541	13.062	2.31	16.767
FPUF/VED-10%	8	102	97.581	12.611	2.58	17.538
FPUF/VED-15%	11	98	96.758	12.481	2.80	19.437
FPUF/VED-20%	12	97	93.640	11.899	2.96	17.738

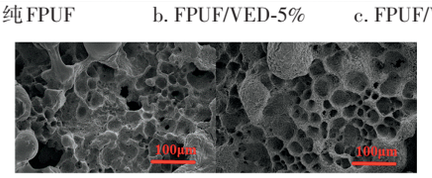
2.6　VED 的阻燃机制

2.6.1　凝聚相阻燃机制

为深入探究 VED 在凝聚相的具体作用机制，对复合材料燃烧后的残炭开展更为精细的表征分析。图 10 展示的是残炭在放大下的 SEM 成像结果。从图 10 中可以明显看出，纯 FPUF 的残炭表面状况不佳，较为粗糙，且分布着众多孔洞。这是由于其炭形成能力较差，燃烧过程中释放出大量有毒气体。在受热分解过程中，这些气体在释放过程中极易对炭层造成破坏，从而致使炭层表面呈现破碎状态。随着 VED 的添加，残炭表面逐渐变得光滑，表面破碎程度不断减小，这清晰地表明炭层正逐渐朝着精细且致密的方向发展。致密的炭层宛如一道坚固的屏障，不仅能够有效隔绝空气与部分热量，还在一定程度上抑制了烟雾等气体的产生。究其原因，VED 受热分解后会生成磷酸、聚磷酸等物质[15]。得益于致密炭层的抑制作用，凝聚相中留存了较多热解产物，使得炭残渣更加致密且体积更大。这一系列现象进一步证实了 P、N 元素的协同阻燃效应。



a. 纯 FPUF　　b. FPUF/VED-5%　　c. FPUF/VED-10%

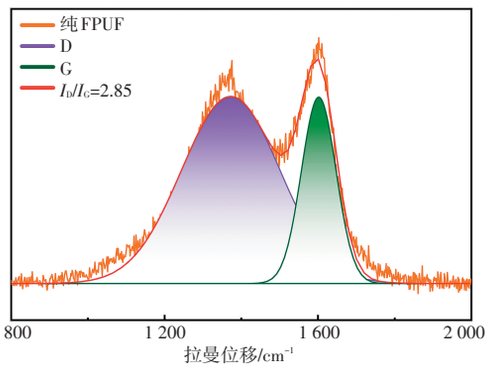


d. FPUF/VED-15%　　e. FPUF/VED-20%

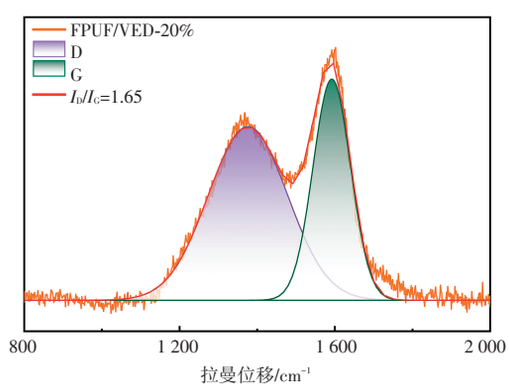
图 10　纯 FPUF 和 FPUF/VED 复合材料残炭的 SEM 图

Fig. 10　SEM photographs of pristine FPUF and FPUF/VED composite carbon residue

借助拉曼光谱技术，从原子尺度层面对 FPUF 以及 FPUF/VED-20% 复合材料燃烧后的残炭展开深入分析，见图 11。拉曼光谱在判断样品中碳晶体的连续化程度方面具有重要作用。具体而言，无序含碳化合物的碳振动峰处于 1 350 cm^{-1}，而含石墨化合物的碳振动峰则位于 1 580 cm^{-1}。其中，1 350 cm^{-1} 处的特征峰对应 C 原子的缺陷相，由边缘或缺陷位点所引发的散射形成，通常称为 D 带；1 580 cm^{-1} 处的特征峰代表 C 原子的连续相，意味着具有完整晶格结构的碳材料，即 G 带。一般情况下，通过两者的强度比 I_D/I_G（也就是 D 带与 G 带的面积比或者峰高比），能够有效判定样品的石墨



a. 纯 FPUF 的拉曼光谱



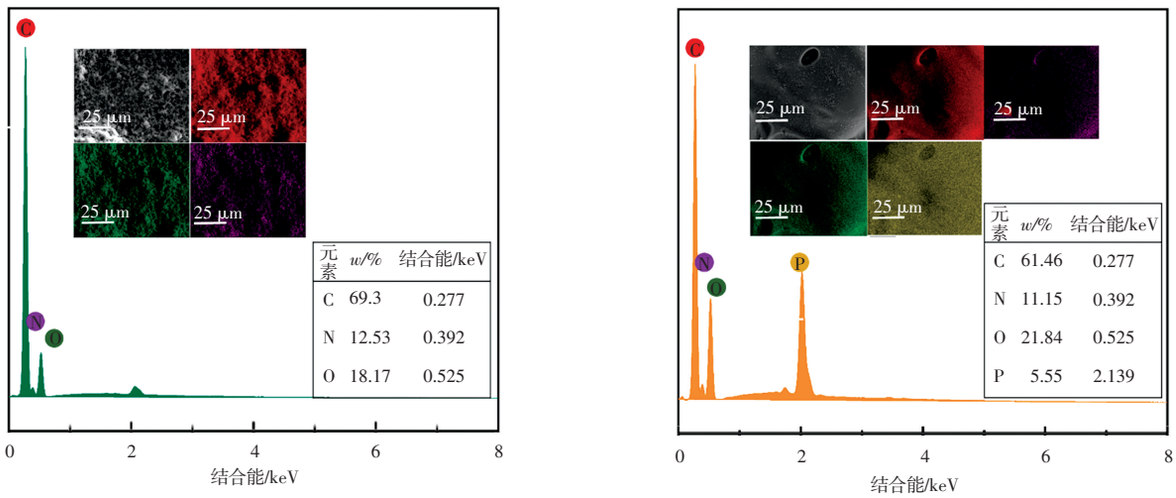
b. FPUF/VED-20%的拉曼光谱

图 11　纯 FPUF 和 FPUF/VED-20% 残炭的拉曼光谱

Fig. 11　Raman spectra of pristine FPUF and FPUF/ED-20% residual carbon

有序化程度[22]。该比值越小，表明样品的石墨化程度越高。从图 11 中可以看出，纯 FPUF 的 I_D/I_G 为 2.85，添加 20% 的 VED 之后的复合材料的 I_D/I_G 为 1.65，这表明由 FPUF/VED-20% 得到的炭残基具有更好的石墨化程度。

为深入探究并验证 P、N 元素是否参与残炭的形成过程，使用能谱仪（EDS），分别针对纯 FPUF 以及 FPUF/VED-20% 复合材料燃烧后的残炭展开元素分析，具体结果如图 12 所示。从分析结果可知，在加入 VED 的复合材料的残炭中，w(N) 为 11.15%，w(P) 为 5.55%，这一数据直观表明 P、N 元素参与了炭层的构建。并且图 12b. 显示的 C、N、O、P 4 种元素均匀分布，无明显团聚，说明 VED 在 FPUF 基体中分散良好，通过共价键合实现了均匀改性。通过对 EDS 图的进一步观察发现，纯 FPUF 和 FPUF/VED-20% 复合材料的残炭中，w(N) 从 12.53% 下降至 11.15%，这大概率是因为生成了含 N 的不可燃气体，并从炭层中逸出。从残炭的 SEM 图中同样可以观察到，当添加 5% 至 15% 的 VED 时，炭层四周表面出现一些较小的孔洞。这些孔洞



a. 纯 FPUF　　b. FPUF/VED-20%

图 12　纯 FPUF 和 FPUF/VED-20% 的残炭 EDS 图

Fig. 12　EDS date of the pristine FPUF and FPUF/VED-20% residual carbon

的产生是由于气体冲破炭层释放到空气中所致。

2.6.2　气相阻燃机制

为了验证阻燃剂在 FPUF 中的气相阻燃作用，使用热裂解气相色谱和质谱（Py-GC/MS）在 500 ℃的下对比分析纯 FPUF 和 FPUF/VED-20% 的热裂解行为。图 13 显示了所有离子演变所获得的典型碎片流，标记峰的分析结果列于表 4 和表 5 中。可以发现，纯 FPUF 的热裂解产物有二氧化碳、环丙烷、2-己酮、四甲基环氧烷、2-丙酮、1-（1-甲基乙氧基）和丙烯等烯烃、烷烃和其他含氧化合物等[23]。

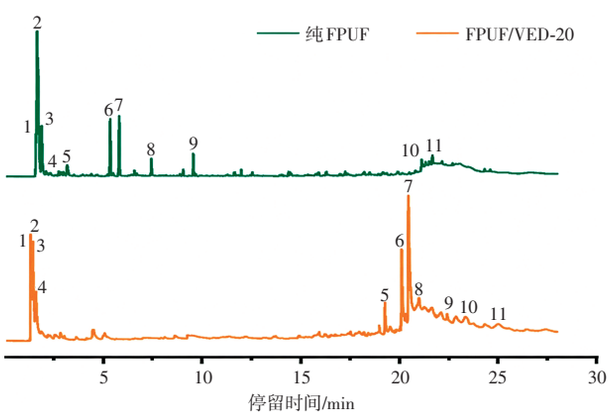


图 13　纯 FPUF 和 FPUF/VED-20% 复合材料的热裂解气相色谱图

Fig. 13　Py-GC/MS of pristine FPUF and FPUF/VED-20%

加入 VED 之后，除上述这些产物外，含 VED 的 FPUF 在停留时间 19 ~ 21 min 内产生了更多的芳香族含氮热裂解产物，如在停留时间 20.103 min 时产生的位于峰 6 的 2-[（4–氨基苯）甲基] 苯胺。在停留时间分别为 20 ~ 25 min 时，获得了大量含有 P═O、—OH 和—NH_2 活性基团的热裂解产物，这些活性产物可进一步与 FPUF 分解的异氰酸酯反应，减少可燃气体的含量，发挥气相阻燃作用。

表 4　通过热裂解气相和质谱试验获得的纯 FPUF 的分析结果

Table 4　Results of Py-GC/MS analysis of various fabric of pristine FPUF

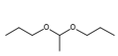
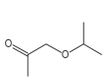
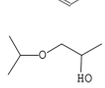
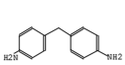
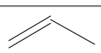
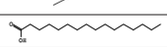
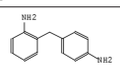
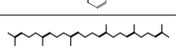
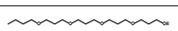
峰	保留时间/min	分子量	结构式
1	1.584	44	
2	1.652	42	
3	1.882	58	
4	2.103	60	
5	3.169	100	
6	5.349	146	
7	5.801	116	
8	7.437	104	
9	9.556	118	
10	21.108	198	
11	22.148	335	

表5 通过热裂解气相谱和质谱试验获得的FPUF/VED-20%复合材料的分析结果

Table 5 Results of Py-GC/MS analysis of various fabric of FPUF/VED-20%

峰	保留时间/min	分子量	结构式
1	1.330	44	
2	1.399	42	
3	1.440	44	
4	1.589	72	
5	19.260	256	
6	20.103	198	
7	20.440	198	
8	20.974	238	
9	22.407	278	
10	23.340	306	
11	25.020	306	

3 结论

以香草醛、乙醇胺和DOPO为原料，成功地合成了具有P—C—N结构的环保型阻燃多元醇(VED)。用红外光谱和XPS对其分子结构进行了表征。在此基础上，用VED引入多元醇制备柔性聚氨酯。由于具有反应性的—OH官能团，VED可以原位引入到FPUF的链段中，实现了与FPUF基质的良好相容性，可以改善FPUF链段的交联性，进而增强孔内的微观结构，使其具有良好的力学性能。同时，由于VED在凝聚相的作用，在800 ℃分解的FPUF/VED-20%的残炭质量比原始的FPUF增加了17.8%。其氧指数也达到了19.8%，比原始聚氨酯提高了10.6%。在水平燃烧试验中，即使VED的添加量在10%时，能显著改善熔滴行为，减缓聚氨酯的燃烧速度。CC测试表明，VED有效地降低了热释放峰值和总热释放量。最后，通过拉曼光谱、EDS和Py-GC/MS对VED在凝聚相和气相中的阻燃机制进行了研究。结果表明，VED在FPUF燃烧过程中具有良好的成炭作用，有效地促进了焦化层的形成。而VED的气相分解产物在气相中起着明显的抑制燃烧链式反应的作用，从而实现了一种在凝聚相和气相中都能有效发挥作用的协同阻燃体系。综上所述，绿色生物基阻燃体系为实现绿色、耐用、阻燃和抗熔滴生物基泡沫复合材料提供了一种很有前途的策略，从而促进了聚氨酯泡沫在更广泛领域的应用。

［参考文献］

［1］ PANG W L, ZHAI M Y, HU H J, et al. Closed-loop recycling of polyurethane waste [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2026, 227: 108757.

［2］ 杨建军，章芬成，吴庆云，等. 无卤阻燃型软质聚氨酯泡沫塑料的研究进展 [J]. 塑料工业，2013，41(2)：1-6.
YANG J J, ZHANG F C, WU Q Y, et al. Research Progress of Halogen-free Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams [J]. China Plastics Industry, 2013, 41(2): 1-6.

［3］ ZARMEHR S P, KAZEMI M, MADASU N G A, et al. Application of bio-based polyurethanes in construction: A state-of-the-art review[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2025, 212: 107906.

［4］ XU Y J, ZHANG K T, WANG J R, et al. Biopolymer-Based Flame Retardants and Flame-Retardant Materials [J]. Adv Mater, 2025, 37(22): 2414880.

［5］ YANG X M, SHI T, WANG X D, et al. Typical Applications and Flame-Retardant Strategies for Organic Phase-Change Materials [J]. Carbon Energy, 2025, 7(11): 45-83.

［6］ ZHU M H, MA Z W, LIU L, et al. Recent advances in fire-retardant rigid polyurethane foam[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 112: 315-328.

［7］ 陈林，蔡雨，谢于辉，等. 改性笼状磷酸酯阻燃剂协效三聚氰胺聚磷酸盐对复合天然橡胶阻燃性能的影响研究 [J]. 生态产业科学与磷氟工程，2025，40(6)：8-15，114.
CHEN L, CAI Y, XIE Y H, et al. Study on effect of modified caged phosphate flame retardant synergistic melamine polyphosphate on flame retardant properties of compounded natural rubber [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(6): 8-15, 114.

［8］ MARCIN I, ALEKSANDER P, SLAWOMIR M. Bio-Based Rigid Polyurethane Foams Modified with Phosphorus Flame Retardants [J] 2022, 14(1):102.

［9］ DONG F H, WANG Y Q, WANG S B, et al. Flame-retarded polyurethane foam conferred by a bio-based nitrogen-phosphorus-containing flame retardant[J]. Reactive and Functional Polymers, 2021, 168: 105057.

［10］ 魏婉妮，陈小轲. 硼系阻燃剂检测方法研究进展 [J]. 中国纤检，2019 (4)：59-61.
WEI W N, CHEN X K. Research Progress in Detection Methods of Boron Flame Retardants [J]. China Fiber Inspection, 2019 (4): 59-61.

［11］ 朱云燕，郭荣辉. 阻燃剂阻燃机理的研究进展 [J]. 纺织科学与工程学报，2023，40(4)：115-122.
ZHU Y Y, GUO R H. Research Progress of Retarding Mechanism of Flame Retardants [J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2023, 40(4): 115-122.

［12］ RUPP H, ULLMANN J, SHINDE K S, et al. Thiazole-based flame retardant for polyamide vs. a sulfur-free flame retardant with similar phosphorus and nitrogen content [J]. Materials Chemistry and Physics, 2025, 329: 130043.

［13］ WANG H, LIU Q, ZHAO X, et al. Synthesis of reactive DOPO-based flame retardant and its application in polyurethane elastomers [J]. Polym Degrad Stabil, 2021, 183: 109440.

（下转第51页）