

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.02.022

APBA/MEL 协效阻燃 TPEE 性能及阻燃机理

张紫涛¹, 向宇姝^{1,2}, 张晋川¹, 卯升诚¹, 何敏¹, 郭建兵^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025; 2. 贵州省材料产业技术研究院, 贵阳 550014)

摘要: 为了提升热塑性聚酯弹性体(TPEE)的阻燃性能以扩大其应用范围,采用二异丁基次磷酸铝(APBA)和三聚氰胺(MEL)复配构建膨胀型协效阻燃体系用于阻燃TPEE,并分析其协效阻燃机理。通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL 94)及锥形量热测试阻燃TPEE的阻燃性能,结果表明,当APBA/MEL(A/M)总质量分数为15%且两者的质量比为3:1时,TPEE/A/M复合材料的阻燃等级达到UL 94 V-0级,LOI提升至27.1%,与纯TPEE相比,热释放速率峰值降低了47.1%,总放热量降低了16.45%,其阻燃效果优于在相同阻燃剂添加量下的TPEE/APBA阻燃复合材料。采用热重(TG)分析、TG-傅里叶变换红外光谱联用(TG-IR)、扫描电子显微镜及拉曼光谱等分析A/M阻燃机理:TPEE/A/M协效体系中磷元素氧化会释放少量的磷氧自由基捕获燃烧反应中的H·和OH·,阻碍燃烧链反应,同时生成具有屏障增强作用的致密炭层;氮元素在燃烧中可产生N₂和NH₃等不可燃气体,既稀释了氧气和可燃气体的浓度,又能使材料形成膨胀炭层,有效增强炭层的隔热隔氧性能。A/M协效显著提升了TPEE材料的阻燃性能,同时能提高TPEE复合材料的体积电阻率,满足高绝缘需求,进一步拓宽TPEE应用范围。

关键词: 阻燃; 二异丁基次磷酸铝; 三聚氰胺; 磷/氮协效; 热塑性聚酯弹性体

中图分类号: TQ334.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)02-0174-10

Properties and flame retardant mechanism of APBA/MEL synergistic flame retardant TPEE

ZHANG Zitao¹, XIANG Yushu^{1,2}, ZHANG Jinchuan¹, MAO Shengcheng¹, HE Min¹, GUO Jianbing^{1,2}

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Guizhou Institute of Materials Industry Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract : In order to enhance the flame retardant performance of thermoplastic polyester elastomer (TPEE) and expand its application range, an intumescent synergistic flame retardant system was constructed by compounding aluminum diisobutylhypophosphite (APBA) and melamine (MEL) for flame retardant TPEE, and the synergistic flame retardant mechanism was analyzed. The flame retardant performances of the flame retardant TPEE were tested by limiting oxygen index (LOI), vertical burning (UL 94) and cone calorimetry. The results show that when the total addition amount of APBA/MEL(A/M) is 15wt% and their compound mass ratio is 3:1, the flame retardant rating of the TPEE/A/M composite reaches UL 94 V-0 and LOI increases to 27.1%. Compared with pure TPEE, the peak heat release rate is reduced by 47.1%, and the total heat release is decreased by 16.45%. The flame retardant effect of TPEE/A/M composite is superior to that of the TPEE/APBA flame retardant composite at the same addition amount of flame retardant. The flame retardant mechanism was analyzed by thermogravimetric analysis (TG), TG-Fourier transform infrared spectroscopy (TG-IR), scanning electron microscopy and Raman spectroscopy, etc. In the TPEE/A/M synergistic system, oxidation of phosphorus releases a small amount of phosphorus oxide free radicals to capture H· and OH· in the combustion reaction, thereby inhibiting the combustion chain reaction. Simultaneously, it contributes to the formation of a dense and protective char layer that enhances the barrier effect. Nitrogen can produce non-flammable gases such as N₂ and NH₃ during combustion, which not only dilute the concentration of oxygen and flammable gases but also enable the material to form an expanded char layer, effectively enhancing the heat insulation and oxygen isolation performance of the char layer. The synergy of A/M significantly enhances the flame retardancy of TPEE materials, while also increases the volume resistivity of TPEE composites, meeting the high insulation requirements and further expanding their application range.

Keywords : flame retardant ; aluminum diisobutylhypophosphate ; melamine ; phosphorus/nitrogen synergy ; thermoplastic polyester elastomer

基金项目: 国家自然科学基金项目(52263007)

通信作者: 向宇姝, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为阻燃剂的合成及阻燃材料开发应用; 郭建兵, 博士, 研究员, 硕士生/博士生导师, 研究方向为高性能复合材料研究及应用

收稿日期: 2025-12-01

引用格式: 张紫涛, 向宇姝, 张晋川, 等. APBA/MEL 协效阻燃 TPEE 性能及阻燃机理[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(2): 174-183.

ZHANG Zitao, XIANG Yushu, ZHANG Jinchuan, et al. Properties and flame retardant mechanism of APBA/MEL synergistic flame retardant TPEE[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(2): 174-183.

热塑性聚酯弹性体(TPEE)是由聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)硬段与聚醚或脂肪族聚酯软段通过嵌段共聚技术合成的高分子材料,其独特的硬-软段交替结构赋予其高弹性、高强度及优异的加工性能,成为汽车、电子、医疗等领域的核心材料之一^[1-2]。然而,TPEE极限氧指数(LOI)仅为17.5%左右,极易燃烧,燃烧过程中会产生有焰滴落,加速火焰传播,这种潜在的火灾风险严重制约了TPEE的应用和发展,所以研究TPEE复合材料的阻燃改性具有重要的现实意义^[3-5]。

目前TPEE的阻燃主要是采用以烷基次膦(磷)酸盐为主的阻燃体系,将该体系添加到TPEE中可以显著提高阻燃性能。Yang等^[6]在TPEE中引入了二异丁基次磷酸铝(APBA)作为阻燃剂,结果表明,APBA质量分数为17.5%时,TPEE复合材料的LOI提高至33.8%,垂直燃烧等级(UL 94)达到V-0等级。Zhong等^[7]研究了二乙基次磷酸铝(AIPi, OP1240)对TPEE的阻燃改性效果,当OP1240的质量分数为10%时,TPEE复合材料满足UL 94 V-2阻燃等级要求,LOI提高到27.0%。研究表明烷基次磷酸盐在TPEE中通过热分解释放含磷自由基(如 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}\cdot$)猝灭由燃烧链式反应产生的活性自由基($\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$),有效中断火焰传播,显著降低燃烧速率并减少有毒气体生成,在气相中发挥作用;在凝聚相中,通过催化形成致密且高黏度的炭层(如 AlPO_4 /碳化层),隔绝热量与氧气传递,同时凭借炭层的高黏附性抑制熔滴现象^[8-9]。但单独添加烷基次磷酸盐阻燃剂时会存在添加量大,导致材料力学性能下降和可加工性变差等问题,因此,当前常使用复配协效阻燃方法对TPEE进行阻燃改性。

磷/氮(P/N)协效阻燃体系具有独特的协同机制(磷系组分通过催化成炭和自由基捕获发挥双重作用,氮系组分则通过促进膨胀炭层形成和释放惰性气体增强阻燃效果),因而有着广泛的应用前景。赵依纯等^[10]将季戊四醇基烷基次磷酸盐(APCP)与三聚氰胺氰脲酸盐(MCA)复配作为膨胀型阻燃剂应用于TPEE中,当该复配阻燃剂质量分数为25%(APCP与MCA质量比为5.25:1)时,LOI提高到27.8%,阻燃等级达到UL 94 V-0级,燃烧无熔滴。Zhou等^[11]通过添加质量分数为10%的二乙基次磷酸铝(ADP)和3%的三聚氰胺(MEL),制备了阻燃酚醛树脂,其阻燃等级可达到UL 94 V-0等级,LOI达到34.6%,残炭率增加到

59.5%。Ding等^[12]将ADP与焦磷酸哌嗪(PAPP)复配掺入环氧树脂(EP)中,实验结果表明,当加入质量分数为3%的ADP和1%的PAPP时,EP复合材料具备良好的阻燃特性,不仅LOI达到39.3%、通过UL 94 V-0等级阻燃认证,同时热释放速率峰值(PHRR)降低了18.9%。然而,现阶段针对P/N协效阻燃改性TPEE的系统性研究仍相对匮乏,其对TPEE材料阻燃性能的作用机制及影响规律需进一步探究。

因此,本文选取文献报道在TPEE中具备良好阻燃效果的烷基次磷酸盐APBA作为主阻燃剂,将其与烷基次磷酸盐具有显著协同阻燃效应的含氮阻燃剂MEL进行复配,以构建P/N协同体系,通过系统分析P/N协效阻燃复合材料的阻燃性能、热降解行为、气固相产物,探究P/N协同作用对TPEE性能的影响规律,深入研究P/N协效在TPEE中的阻燃作用机制。

1 实验部分

1.1 实验原料

TPEE:工业级,宁波优聚新材料有限公司;

APBA:实验室自制;

MEL:纯度 $\geq 99.9\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器和设备

同向双螺杆挤出机:CTE20,张家港沛霖有限公司;

注塑机:SJZS-10B,佛山华昌仪器厂;

恒温电热鼓风干燥箱:DHG-9420A,常熟明远仪器仪表有限公司;

全自动LOI测试仪:JF-3,南京炯雷仪器设备有限公司;

垂直燃烧试验(UL 94)仪:SH5302,江苏卓恒测控技术有限公司;

锥形量热(CONE)仪:VOUCH 6810,苏州正标燃烧测试技术服务有限公司;

热重(TG)分析仪:TA Q50,美国TA仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Is-10,美国Nicolet公司;

拉曼光谱仪:SPEX-1403,美国SPEX仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG 250,美国FEI公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo

ESCALAB 250XI,美国赛默飞公司;

微机控制电子万能试验机:WDW-10C,陕西华鹏测试仪器公司;

超高阻计:SM7110,日本日置公司。

1.3 试样制备

将 APBA 阻燃剂、MEL 阻燃填料和 TPEE 粒料在烘箱中 105 °C 干燥 3 h 后,以不同物料配比进行混合,由课题组前期研究可知,APBA 质量分数为 15% 的 TPEE 阻燃等级为 V-2 级,APBA 质量分数为 17% 的 TPEE 阻燃等级才能达到 V-0 级,为验证协效阻燃的效果,故固定阻燃剂总质量分数为 15% 来进行协效研究^[6],复合材料的物料配比见表 1,将不同配比的混合粒料通过双螺杆挤出机挤出切粒,并在烘箱中 105 °C 干燥 3 h 后,通过注塑机制成标准样条,然后放置 48 h 进行测试与表征,记录每一项测试结果所得数据。挤出机各段温度分别为:I 区 155 °C、II 区 160 °C、III 区 165 °C、IV 区 170 °C、V 区 175 °C、机头 180 °C;螺杆转速为 360 r/min,喂料速度为 15 r/min。注塑机各段温度分别为:I 区 185 °C、II 区 190 °C、III 区 195 °C、射咀 200 °C。

表 1 阻燃 TPEE 复合材料的配方(质量分数)

Tab. 1 Formula of flame retardant TPEE composites (mass fraction) %

Samples	TPEE	APBA	MEL
TPEE	100		
TPEE/15wt%APBA	85	15	
TPEE/15wt%A/M(3:1)	85	11.25	3.75
TPEE/15wt%A/M(2:1)	85	10	5
TPEE/15wt%A/M(1:1)	85	7.5	7.5
TPEE/15wt%A/M(1:2)	85	5	10
TPEE/15wt%A/M(1:3)	85	3.75	11.25

1.4 测试与表征

UL 94 阻燃等级测试:按照 GB/T 2408-2021 标准,采用垂直燃烧试验仪测试材料的垂直燃烧阻燃等级,样条尺寸为(125±5) mm×(13.0±0.3) mm×(3.0±0.2) mm。

LOI 测试:按照 GB/T 2406.2-2009 标准,采用全自动 LOI 测试仪测试材料的 LOI 值,样条尺寸为(80±5) mm×(10±0.5) mm×(4.0±0.25) mm。

CONE 测试:按照 ISO 5660-1:2015 测试标准,采用 CONE 仪测试 TPEE 及其复合材料的燃烧行为,样条尺寸为(100±5) mm×(100±5) mm×(5±0.5) mm,测试辐射功率为 50 kW/m²。

TG 分析:称取 5~5.5 mg 样品,升温速率为

10 °C/min,气体流速为 60 mL/min,氮气气氛,从室温升至 700 °C。

TG 和 FTIR 联用(TG-IR)分析:样品质量为 20 mg 左右,氮气氛围,升温速率为 40 °C/min,温度区间为室温至 700 °C,红外气体池的波数范围为 450~4 000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 4 次。

SEM 分析:采用 SEM 分析 CONE 测试后 TPEE 复合材料残炭的微观结构。测试前对残炭样品表面进行真空喷金处理,测试时的加速电压设定为 20 kV。

XPS 分析:对 CONE 测试后 TPEE 复合材料的残炭进行全谱、细谱扫描,以分析残炭中相关元素的化学形态,其通能分别为 150 eV (步长 1 eV)和 50 eV (步长 0.1 eV)。

拉曼光谱分析:用于测试 CONE 试验后 TPEE 复合材料残炭的石墨化程度,激发光束波长为 514.5 nm,测试范围为 500~3 500 cm⁻¹。

力学性能测试:拉伸强度按照 GB/T 1040.2-2022 标准进行测试,拉伸速率为 250 mm/min,试样尺寸为 150 mm×10 mm×4 mm,每组至少测试 5 个样品,结果取平均值。

体积电阻率测试:样品尺寸为 13 mm×13 mm×3 mm,每组至少测试 5 个样品,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能分析

通过垂直燃烧和 LOI 测试研究 APBA 和 MEL 协效对 TPEE 的阻燃性能的影响,结果见表 2,UL 94 垂直燃烧测试过程如图 1 所示。

由表 2 可知,纯 TPEE 和 TPEE/15wt%APBA 的

表 2 TPEE 及其复合材料的 LOI 和 UL 94 测试结果

Tab. 2 LOI and UL 94 test results of TPEE and its composites

Samples	LOI/%	UL 94			
		(<i>t</i> ₁ / <i>t</i> ₂)/s	Dripping	Igniting	Rating
TPEE	17.5	7.82/7.20	Yes	Yes	V-2
TPEE/15wt% APBA	26.5	1.94/3.20	Yes	Yes	V-2
TPEE/15wt%A/M (3:1)	27.1	0.28/0.68	Yes	No	V-0
TPEE/15wt%A/M (2:1)	26.9	0.78/0.42	Yes	No	V-0
TPEE/15wt%A/M (1:1)	26.5	0.87/0.32	Yes	No	V-0
TPEE/15wt%A/M (1:2)	26.0	0.56/0.55	Yes	Yes	V-2
TPEE/15wt%A/M (1:3)	25.2	0.95/0.67	Yes	Yes	V-2

Notes: *t*₁ is the first ignition time; *t*₂ is the second ignition time.

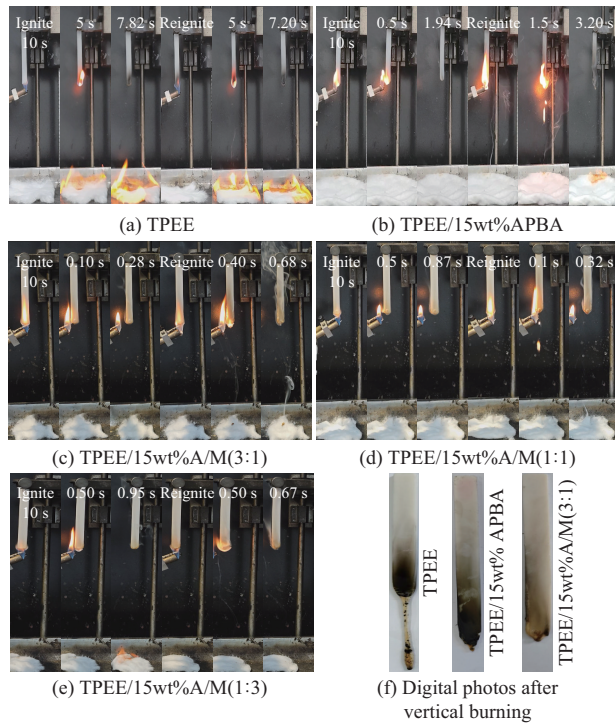


图1 UL 94垂直燃烧测试过程中的数码照片

Fig. 1 Digital photographs of UL 94 vertical combustion test process

LOI值分别为17.5%、26.5%,垂直燃烧阻燃等级都为V-2级,且TPEE极易燃烧并伴随有焰滴落点燃下方脱脂棉。当APBA/MEL (A/M)加入TPEE后,制备的TPEE/A/M阻燃复合材料的总燃烧时间均较纯TPEE和TPEE/15wt%APBA明显降低,当APBA

与MEL的质量比为3:1时,TPEE/A/M阻燃复合材料的总燃烧时间最短,垂直燃烧阻燃等级达到V-0级,LOI值为27.1%,抑制熔滴的作用优越,说明A/M之间的P/N协同阻燃作用效果显著^[13],但随着MEL含量的增加,阻燃复合材料的熔滴会点燃脱脂棉,阻燃等级和LOI值均逐渐降低,表明APBA与MEL协效的最佳复配质量比为3:1。

选取具有规律性代表的样品进行CONE测试^[14-15],图2为总放热量(THR)、热释放速率(HRR)、总烟释放量(TSR)、烟释放速率(SPR)、CO₂和CO生成量曲线,相关数据见表3。

由表3可知,在相同添加量下,与TPEE/15wt%APBA相比,A/M协效阻燃TPEE复合材料的PHRR和THR均有所下降,而TSR和CO生成量增加(如图2c、图2f所示),推测TPEE/A/M阻燃复合材料中的APBA在气相中会释放含磷自由基中断燃烧自由基链式反应,使更多聚合物片段和CO生成,导致基体产生不完全燃烧现象,减缓燃烧的进行,起到气相阻燃作用^[16]。

当APBA和MEL协效的质量比为3:1时,TPEE复合材料的PHRR和THR下降最明显,与纯TPEE相比分别下降了47.1%和16.45%,表明在相同阻燃剂添加量下TPEE/15wt%A/M(3:1)复合材料的抑制热释放效果最佳,与垂直燃烧测试的结果一致。

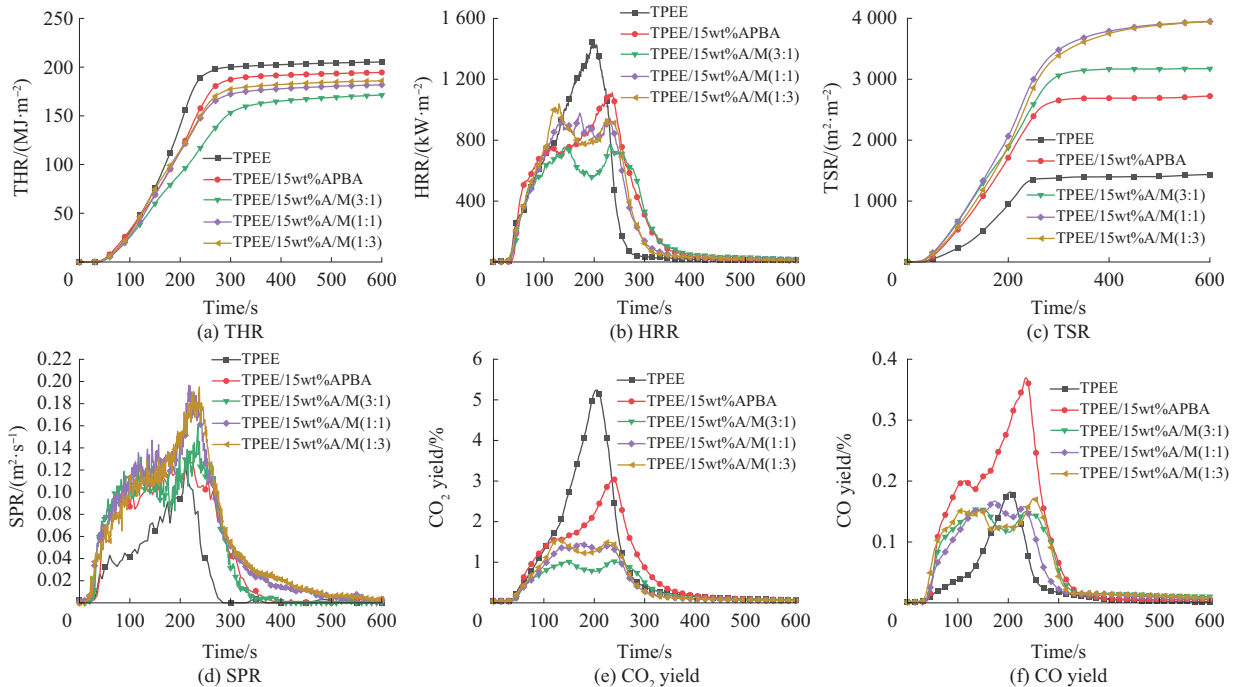


图2 TPEE及其复合材料的CONE测试曲线

Fig. 2 CONE test curves of TPEE and its composites

表 3 TPEE 及其复合材料的 CONE 试验数据
Tab. 3 CONE test data of TPEE and its composites

Samples	(THE/TML)/ (MJ·m ⁻² ·g ⁻¹)	PHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	TSR/ (m ² ·m ⁻²)	av-COY/ (kg·kg ⁻¹)	av-CO ₂ Y/ (kg·kg ⁻¹)
TPEE	2.072	1 458.6	205.58	1 375.69	0.134	6.561
TPEE/15wt%APBA	2.019	1 112.6	194.75	2 677.90	0.164	3.731
TPEE/15wt%A/M(3:1)	1.744	771.6	171.75	3 418.35	0.164	2.332
TPEE/15wt%A/M(1:1)	1.835	978.8	182.06	3 690.99	0.174	2.760
TPEE/15wt%A/M(1:3)	1.865	1 039.3	186.16	3 736.44	0.177	2.769

Notes: THE/TML is the ratio of total heat release to total mass loss; PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; TSR is total smoke release; av-COY is average of carbon monoxide yield; av-CO₂Y is average of carbon dioxide yield.

根据 CONE 的数据对阻燃 TPEE 复合材料的阻燃作用进行定量评价分析^[17],分析阻燃剂在 TPEE 基体材料中的阻燃作用途径和大小,以成炭效应和阻隔保护效应为评价指标,具体的计算方法见式(1)和式(2),相应的计算结果见表 4。

$$E_c = \left(1 - \frac{L_F}{L}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$E_b = \left(1 - \frac{P_F}{P} \frac{T_F}{T}\right) \times 100\% \quad (2)$$

式中: E_c 为成炭效应; E_b 为阻隔保护效应; L_F 和 L 分别为阻燃 TPEE 复合材料和 TPEE 的总质量损失; P_F 和 P 分别为阻燃 TPEE 复合材料和 TPEE 的 PHRR; T_F 和 T 分别为阻燃 TPEE 复合材料和 TPEE 的 THR。

表 4 阻燃 TPEE 复合材料主要阻燃作用方式的定量评价

Tab. 4 Quantitative evaluation of main flame retardant mechanisms of flame retardant TPEE composites

Samples	Charring effect/%	Barrier and protective effect/%
TPEE/15wt%APBA	2.74	26.21
TPEE/15wt%A/M(3:1)	1.15	55.81
TPEE/15wt%A/M(1:1)	0.06	40.58
TPEE/15wt%A/M(1:3)	-0.60	35.48

测试结果表明:对比 TPEE/15wt%APBA 阻燃复合材料,TPEE/A/M 复合材料的成炭效应下降,但阻隔保护效应显著上升,这是因为 APBA 中引入 MEL,减少了在 TPEE 中主要发挥凝聚相作用的 APBA 含量^[6],所以 TPEE/A/M 复合材料的成炭效应弱于单独添加 APBA 的 TPEE 复合材料,但其炭层阻隔作用大于 TPEE/15wt%APBA,证明了 P/N 协同体系可增强炭层的隔热隔氧效果。其中,TPEE/15wt%A/M(3:1)复合材料中 A/M 协同体系的成炭效应和阻隔保护效应值均最大,说明质量比为 3:1 的 APBA 与 MEL 在复配体系中发挥的凝聚相阻燃作用最强。

2.2 热降解行为分析

对 TPEE/A/M 阻燃复合材料在氮气条件下的热稳定性进行 TG 试验,研究 A/M 协同效应在燃烧过程中对 TPEE 的热降解行为影响。图 3 是 TPEE 及其阻燃复合材料的 TG 和 DTG 曲线,相关特征数据记录在表 5 中。如图 3b 所示,TPEE 及其阻燃复合材料只有一个 DTG 峰,表明添加 APBA 和 MEL 后未对 TPEE 的降解方式产生影响。

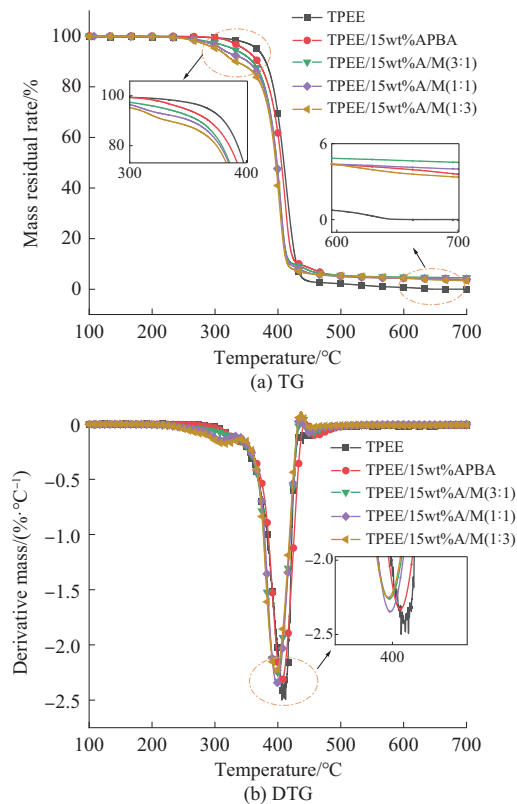


图 3 TPEE 及其复合材料在氮气下的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 3 TG and DTG curves of TPEE and its composites under nitrogen atmosphere

从图 3a 和表 5 可知,A/M 加入后复合材料的初始分解温度($T_{5\%}$)和分解速率最大温度(T_{max})降低,且随着体系中 MEL 含量的增加而逐渐降低,这是因为 APBA 和 MEL 的分解温度均低于 TPEE^[18-19],会先于

表5 TPEE及其复合材料在氮气下的TG数据

Tab. 5 TG data of TPEE and its composites under nitrogen atmosphere

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Experimental charring yield/%	Theoretical charring yield/%	$\Delta R/\%$
TPEE	366.3	412.9	0.006	—	—
APBA	307.6	374.7	3.629	—	—
MEL	272.5	334.2	0.347	—	—
TPEE/15wt% APBA	346.2	410.6	3.589	0.549	3.040
TPEE/15wt%A/M (3:1)	328.8	405.2	4.519	0.426	4.093
TPEE/15wt%A/M (1:1)	310.7	404.5	4.006	0.303	3.703
TPEE/15wt%A/M (1:3)	295.2	402.2	3.354	0.180	3.174

Notes: $T_{5\%}$ is initial decomposition temperature; $T_{\max}$ is temperature at maximum decomposition rate; ΔR is difference between experimental and theoretical charring yield.

材料发生降解, MEL的 $T_{5\%}$ 仅为272.5 $^{\circ}\text{C}$,故其添加量越多,分解温度降低越明显。

为了进一步分析探究A/M协效体系对TPEE的阻燃作用,将TPEE和TPEE/15wt%A/M(3:1)进行TG-IR测试,图4为TPEE和TPEE/15wt%A/M(3:1)复合材料在热分解过程中析出的气相产物FTIR 3D和2D图。

如图4a至图4d所示,纯TPEE和TPEE/15wt%A/M(3:1)主要特征峰有3 584 cm^{-1} 处的OH峰、2 941~2 866 cm^{-1} 处的一 CH_2 伸缩振动峰、2 360 cm^{-1} 处的 CO_2 特征峰、2 167 cm^{-1} 处的CO特征峰、1 760 cm^{-1} 处的苯甲酸羰基($\text{C}=\text{O}$)特征峰、1 266 cm^{-1} 处酯结构 $\text{CO}-\text{O}$ 伸缩振动峰、1 104 cm^{-1} 处的 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰、734 cm^{-1} 处的芳香环 $\text{C}-\text{H}$ 面外变形特征峰^[7]。加入A/M后,主要吸收特征峰集中在750~1 750 cm^{-1} 区域,复合材料降解温度提前,在300~312 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了 $\text{C}=\text{N}$ (1 600 cm^{-1})和 $\text{C}-\text{H}$ (1 463 cm^{-1})吸收峰,这是因为APBA和MEL分解温度低于纯TPEE基体,APBA和MEL提前降解,且 $\text{C}=\text{N}$ 键在高温下会裂解释放 N_2 ,在气相中发挥阻燃作用。在温度为400~500 $^{\circ}\text{C}$ 时各峰的强度最高,复合材料出现 NH_2 (3 454 cm^{-1}),表明TPEE/A/M会受热分解释放 NH_3 , 920 cm^{-1} 处归属于 $\text{PO}\cdot$ 的吸收峰,1 182 cm^{-1} 处归属于 $\text{P}=\text{O}$ 基团特征峰^[8,16,20]。以上结果表明A/M协效阻燃复合材料在热降解过程中,APBA会生成 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{PO}\cdot$ 的含磷气相产物,捕获自由基抑制燃烧链反应,MEL会分解释放出 N_2 和 NH_3 ,稀释可燃气体以及使炭层膨胀,可有效提高阻燃性能。

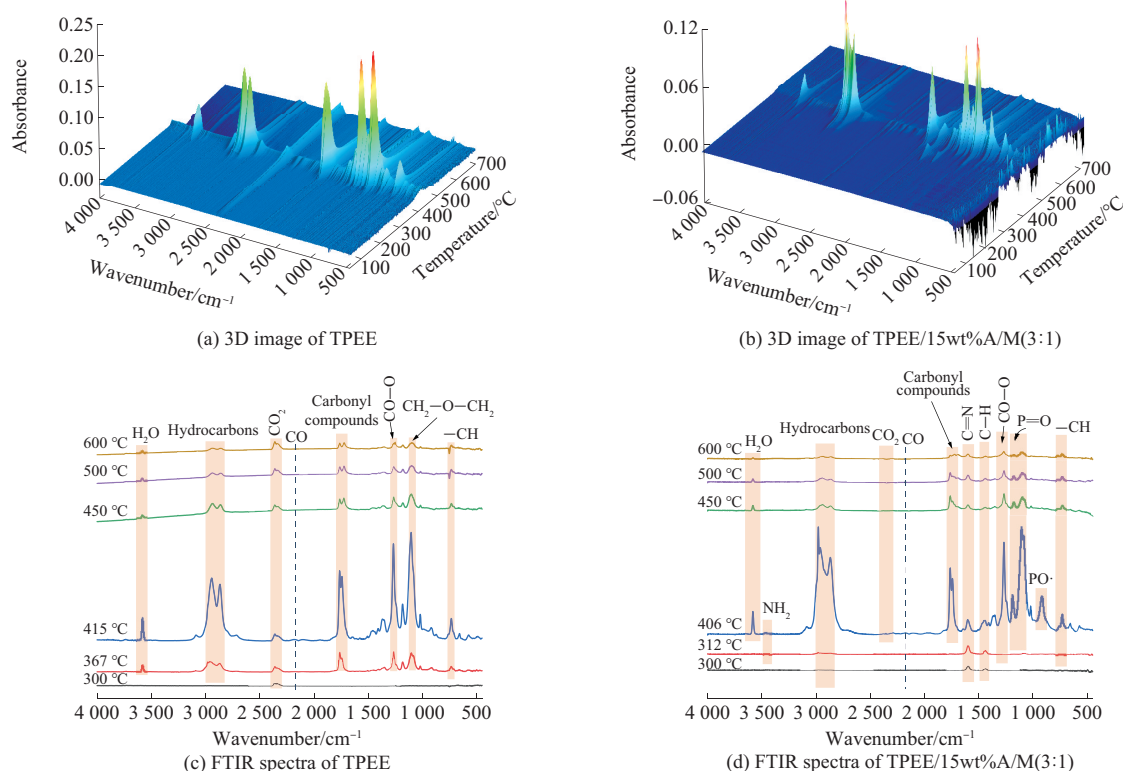


图4 TPEE和TPEE/15wt%A/M(3:1)在氮气氛围下的TG-IR 3D图及不同温度下热降解产物的FTIR谱图

Fig. 4 TG-IR 3D images of TPEE and TPEE/15wt%A/M(3:1) under nitrogen atmosphere, along with FTIR spectra of thermal degradation products at various temperatures

2.3 凝聚相残炭分析

为进一步确定A/M在凝聚相中的阻燃机理,对CONE试验后的残炭进行宏观和微观分析表征。图5为纯TPEE和TPEE阻燃复合材料CONE试验后残炭的宏观形貌照片,观察图5可发现,纯TPEE燃烧时,锡箔纸被烧穿,无残留物质,表明TPEE基体燃烧后基本没有残余。TPEE阻燃复合材料燃烧后有明显的焦炭残留物,且TPEE/15wt%A/M(3:1)残炭的膨胀程度高于TPEE/15wt%APBA。

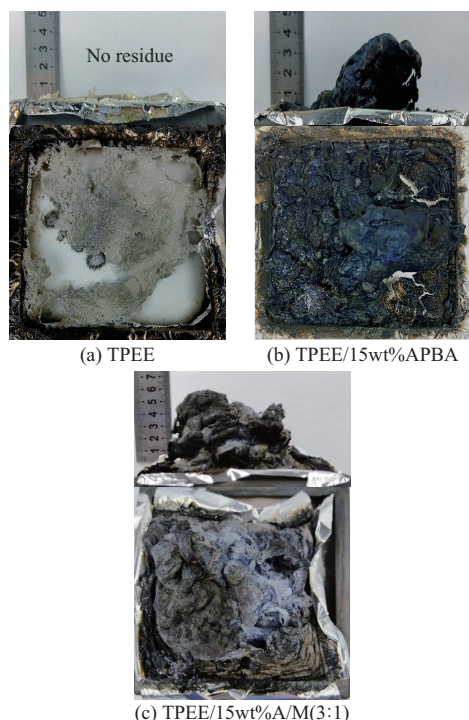


图5 TPEE及其复合材料的残炭数码照片

Fig. 5 Digital images of TPEE and its composites

图6为TPEE阻燃复合材料燃烧后残炭的SEM微观结构和拉曼光谱测试结果。由图6a和图6c可以看出,TPEE/15wt%A/M(3:1)的残炭光滑连续,TPEE/15wt%APBA的残炭有明显的孔洞及缺陷。说明质量比为3:1的APBA和MEL可以促进TPEE基体形成致密的炭层,使其具有良好的屏障效应。采用拉曼光谱进一步分析TPEE阻燃复合材料残炭的石墨化结构^[21-22]。拉曼光谱D峰与G峰的强度比值(I_D/I_G),可作为评估残炭石墨化程度的关键指标,且该比值越低,代表石墨化程度越高,炭层的有序性和致密性越高^[23]。如图6b和图6d所示,TPEE/15wt%A/M(3:1)的 I_D/I_G 值小于TPEE/15wt%APBA,表明P/N协效可以使阻燃复合材料在燃烧时形成更多更加连续且致密的炭层,起到阻隔热量和氧气的作用。

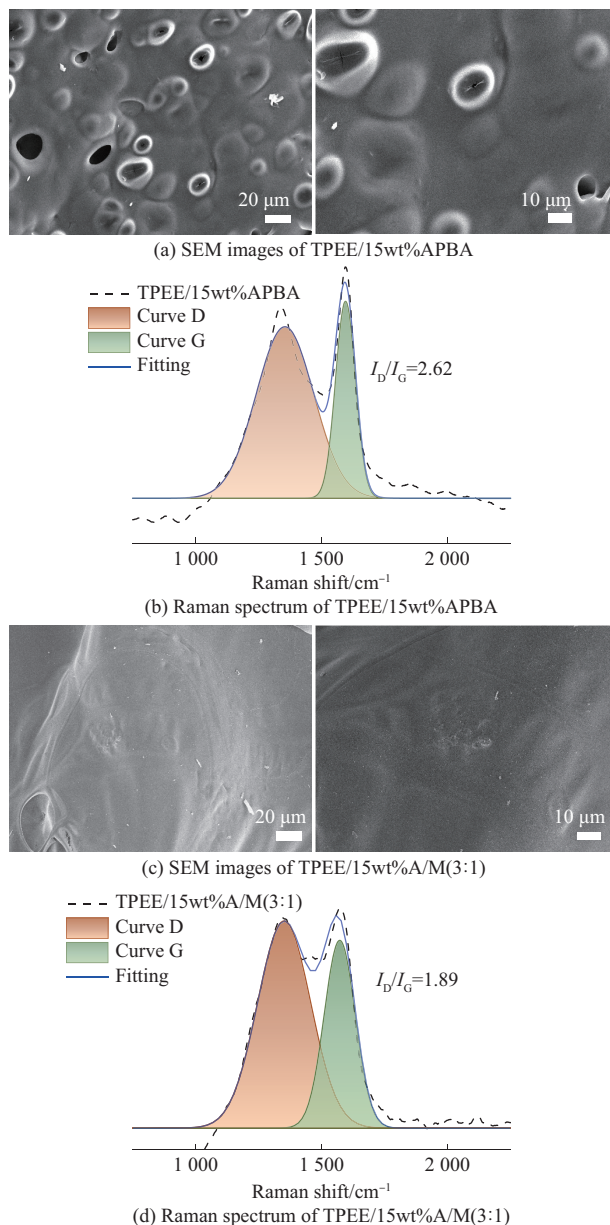


图6 TPEE复合材料的SEM照片及拉曼光谱

Fig. 6 SEM images and Raman spectra of TPEE composites

最后通过XPS分析TPEE/A/M阻燃复合材料残炭的化学结构。表6和图7为TPEE/15wt%A/M(3:1)

表6 TPEE/15wt%A/M(3:1)的XPS分析数据

Tab. 6 XPS analysis data of TPEE/15wt%A/M(3:1)

Systems	Binding energy/eV	Atomic percent/%
C _{1s} (C—C/C—H)	284.80	9.99
C _{1s} (C—O)	286.02	9.53
C _{1s} (C=O)	289.52	2.76
O _{1s} (=O)	532.57	14.88
O _{1s} (—O—)	533.28	36.40
P _{2p} (P—O)	133.94	3.79
P _{2p} (P=O)	135.28	9.05
Al _{2p}	75.89	11.57
N _{1s} (C—N)	399.38	2.02

1)复合材料XPS分析的元素含量和分峰谱图,由表6可知,P与Al元素含量远大于N元素,表明TPEE/15wt%A/M(3:1)复合材料在气相中由N元素发挥主要作用,P元素释放少,在凝聚相中发挥主要作用。图7b为 C_{1s} 谱图,284.80、286.02、289.52 eV分别被标记为C—H/C—C(9.99%)、C—O(9.53%)和C=O(2.76%)^[24]。图7c为 O_{1s} 谱图,532.57 eV和533.28 eV分别归属于C=O/P=O(在图7和表6中简化为=O)和C—O/P—O(在图7和表6中简化为—O—)^[25]。图7d为 P_{2p} 谱图,135.28 eV被标记为高氧化态P=O,133.94 eV则归属于P—O或磷酸盐衍生物,表明

残炭中存在偏磷酸和聚磷酸^[26]。图7e为 N_{1s} 谱图,399.38 eV为C—N,表明MEL的部分氮元素在炭层中以共价键形式存在^[27]。通过以上分析说明,P与Al主要是以氧化物的形式存在于炭层中,可推断出TPEE/A/M在燃烧过程中除了生成 CO_2 、CO、羰基化合物等可脱离炭层的物质外,APBA降解出来的含磷衍生物和 Al^{3+} ,最终生成 $AlPO_4$ 、 $Al_2(P_2O_7)_3$ 和 Al_2O_3 等磷酸铝盐和铝氧化物沉积在炭层中,且聚磷酸和偏磷酸能促进基体成炭^[8],而MEL受热时除大部分分解释放 N_2 、 NH_3 、 CO_2 等不可燃性气体外,只有少部分N元素沉积在炭层中。

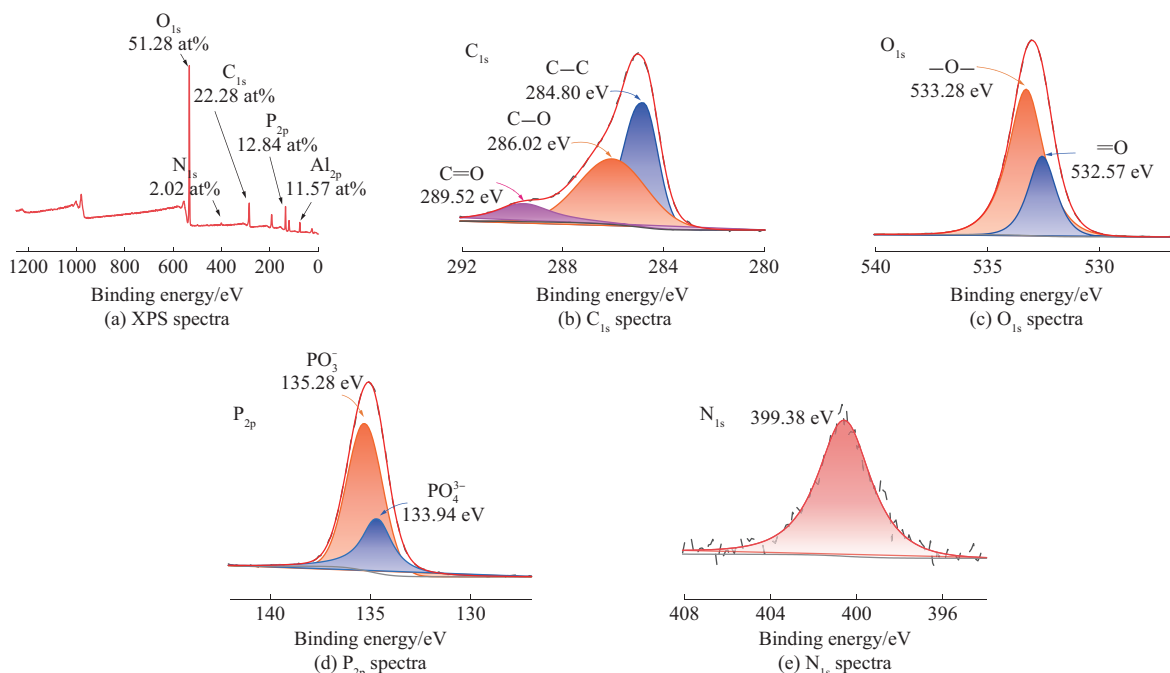


图7 TPEE/15wt%A/M(3:1)的XPS谱图

Fig. 7 XPS spectra of TPEE/15wt%A/M(3:1)

2.4 阻燃机理

基于上述研究结果,推测A/M协效阻燃TPEE材料的阻燃机理如图8所示。在A/M协效阻燃TPEE材料燃烧过程中,阻燃剂中的磷元素经过氧化反应,会释放少量的 $PO\cdot$ 、 $PO_2\cdot$ 和 HPO 等含磷物质,作为有效的自由基清除剂捕获燃烧反应中必需的 $H\cdot$ 和 $HO\cdot$,阻碍燃烧链反应。此外,受热分解产生的聚磷酸、偏磷酸,会促进基体脱水成炭,与Al离子等反应形成含 $AlPO_4$ 、 Al_2O_3 等物质的致密炭层,从而将其与氧气和热量隔离开来。同时,氮元素在燃烧中可产生 N_2 和 NH_3 等不可燃气体,既能稀释氧气和可燃气体的浓度,又能使炭层膨胀,防止可燃气体蔓延到燃烧区域,阻止燃烧的热量传递到TPEE

基体材料,P/N元素的相互作用实现了阻燃效果的显著提升。

2.5 力学与电绝缘性能

图9为TPEE及TPEE/15wt%A/M(3:1)的力学性能和电绝缘性能的测试结果。观察图9a可看出,添加阻燃剂后,TPEE/15wt%A/M(3:1)的拉伸强度较TPEE降至10.46 MPa,原因是阻燃剂会在TPEE基体中不可避免地发生团聚并产生应力集中点,导致材料力学性能下降,但依然能够满足国标要求(例如GB/T 32129-2015,拉伸强度 ≥ 10 MPa)。图9b展示了TPEE及TPEE/15wt%A/M(3:1)的体积电阻率,由图9b可知,TPEE/15wt%A/M(3:1)的体积电阻率较TPEE大幅提高且满足国标要求(例如GB/T

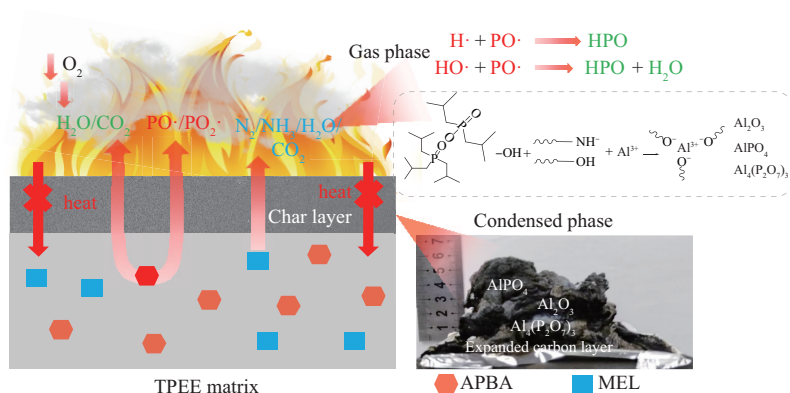


图8 TPEE/A/M阻燃机理图

Fig. 8 Flame retardant mechanism diagram of TPEE/A/M

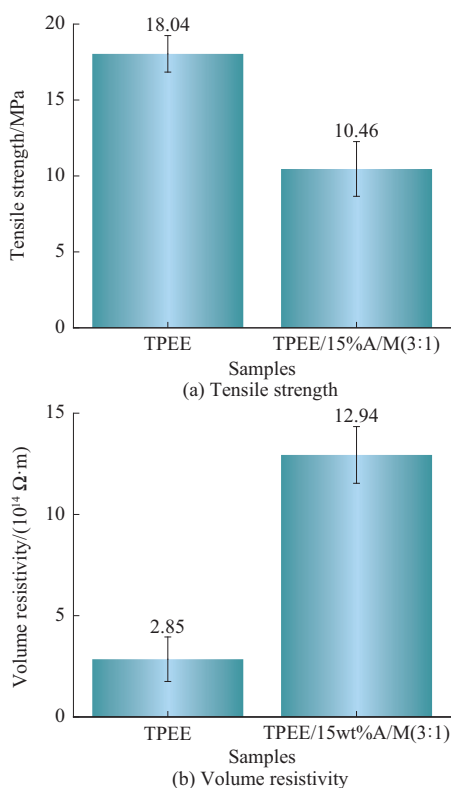


图9 TPEE及其复合材料的力学及电绝缘性能

Fig. 9 Mechanical and electrical insulation properties of TPEE and its composites

32129-2015, 体积电阻率 $\geq 2 \times 10^8 \Omega \cdot m$), 这是因为磷元素与材料中的极性基团(如酯基、羟基)形成稳定的磷氧键(P—O), 抑制电荷迁移和介电损耗, 氮元素的强吸电子性(如胺基、哌嗪结构)可通过诱导效应和共轭效应分散电子云密度, 降低分子链的极化率^[26]。

3 结论

(1)引入了A/M协效体系对TPEE进行阻燃改性, 系统研究了不同APBA和MEL的质量比对TPEE基体材料阻燃性能的影响, 并对比其与TPEE/

APBA复合材料阻燃性能的差异, 提出P/N协效阻燃TPEE的阻燃机理。

(2)阻燃测试结果表明, 在相同阻燃剂添加量下, A/M协效体现的阻燃效果优于单一APBA阻燃体系, 当APBA和MEL质量比为3:1时, TPEE复合材料的阻燃等级达到UL 94 V-0级, LOI值提升至27.1%, PHRR和THR较纯TPEE分别下降了47.1%和16.45%。

(3)气相产物分析表明, TPEE/15wt%A/M(3:1)体系的热降解路径在300~400℃区间, APBA热分解释放含磷自由基以中断燃烧链式反应, MEL则释放N₂、NH₃和H₂O, 使炭层膨胀同时稀释气相可燃物并降低燃烧温度。

(4)凝聚相产物分析表明, APBA在高温下分解出的聚磷酸和偏磷酸促进基体成炭, 同时形成AlPO₄、Al₂(P₂O₇)₃和Al₂O₃等磷酸铝盐和铝氧化物, 强化炭层结构。

(5)力学及电绝缘性能测试表明, A/M的加入导致TPEE的力学性能有一定程度的下降, 但依然满足国标, 电绝缘性能大幅提高。

参考文献

- [1] 杨博, 陈伟. 热塑性聚酯弹性体(TPEE)的研究现状及发展趋势[J]. 化学工程与装备, 2022(5):218-220.
YANG Bo, CHEN Wei. Research status and development trend of thermoplastic polyester elastomer (TPEE)[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2022(5):218-220.
- [2] 刘丽华, 张晓静. 热塑性聚酯弹性体的发展现状和应用[J]. 纺织导报, 2011(3):59-60.
LIU Lihua, ZHANG Xiaojing. Development and application of thermoplastic polyester elastomer[J]. China Textile Leader, 2011(3):59-60.
- [3] ZOU L Y, ZHOU M, LIU J Y, et al. Flame-retardant thermoplastic polyester based on multiarm aluminum phosphinate for improving

- anti-dripping[J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 664:118–127.
- [4] ZHANG L C, WU W, ZHONG Y H, et al. Synergistic effects of BHDB-IPC with AlPi/MCA on flame retarding TPEE[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(106):87 609–87 615.
 - [5] KIM S, LINH P T T, KANG J, et al. Phosphorus-containing thermoplastic poly(ether ester) elastomers showing intrinsic flame retardancy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(46). DOI: 10.1002/app.45478.
 - [6] YANG M, XIANG Y S, ZHANG Z T, et al. Impact of diisobutyl aluminum hypophosphite on flame-retarded thermoplastic polyester elastomers composites and its mechanism[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2025, 31(4):886–903.
 - [7] ZHONG Y H, WU W, WU R, et al. The flame retarding mechanism of the novolac as char agent with the fire retardant containing phosphorous – nitrogen in thermoplastic poly(ether ester) elastomer system[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 105:166–177.
 - [8] YANG X, ZHANG Y, CHEN J, et al. Flame-retardant thermoplastic polyether ester/aluminum butylmethylphosphinate/phenolphthalein composites with enhanced mechanical properties and antidripping[J]. *Polymers*, 2024, 16(4). DOI:10.3390/polym16040552.
 - [9] XIANG Y S, GAO Y, XU G M, et al. Effect of aluminum diisobutyl hypophosphate in polyethylene terephthalate and its flame retardant mechanism[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2024, 30(3):760–771.
 - [10] 赵依纯, 卢珊, 熊高燕, 等. 含季戊四醇基烷基次磷酸盐与MCA复配膨胀阻燃热塑性聚酯弹性体[J]. *塑料工业*, 2018, 46(2): 92–97.
ZHAO Yichun, LU Shan, XIONG Gaoyan, et al. Preparation of intumescent flame retarded thermoplastic polyester elastomer with pentaerythritol-based alkyl phosphinate and MCA[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(2):92–97.
 - [11] ZHOU R, LI W J, MU J J, et al. Synergistic effects of aluminum diethylphosphinate and melamine on improving the flame retardancy of phenolic resin[J]. *Materials*, 2020, 13(1). DOI: 10.3390/ma13010158.
 - [12] DING Z, WANG S, GE J Y, et al. Flame-retardant epoxy resin: synergistic effect between aluminum diethylphosphinate and piperazine pyrophosphate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2024, 33(2):119–129.
 - [13] 王益文. 磷/氮协效阻燃剂对PA66的阻燃改性及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022.
WANG Yiwen. Study on flame retardant modification and properties of PA66 with P/N synergistic flame retardant[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2022.
 - [14] SCHARTEL B, HULL T R. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data[J]. *Fire and Materials*, 2007, 31(5):327–354.
 - [15] TOMIAK F, RATHBERGER K, SCHÖFFEL A, et al. Expandable graphite for flame retardant PA6 applications[J]. *Polymers*, 2021, 13(16). DOI:10.3390/polym13162733.
 - [16] SUN J Z, ZHANG D H, SHANG X Y, et al. Flame-retardant properties and mechanism of LGF/PBT/DOPO-HQ-conjugated flame-retardant composites[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10. DOI: 10.3389/fchem.2022.981579.
 - [17] VANGREVELYNGHE M, LE NOUVEL L, PESENTI C, et al. A method to quantitatively assess the modes-of-action of flame-retardants[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 195. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109767.
 - [18] ZHANG L C, WU W, LI J H, et al. New insight into the preparation of flame-retardant thermoplastic polyether ester utilizing β -cyclodextrin as a charring agent[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(4):422–430.
 - [19] TOMIAK F, SCHÖFFEL A, RATHBERGER K, et al. Expandable graphite, aluminum diethylphosphinate and melamine polyphosphate as flame retarding system in glass fiber-reinforced PA6[J]. *Polymers*, 2022, 14(6). DOI:10.3390/polym14061263.
 - [20] 顾磊, 陈爽, 肖茹. 芳香席夫碱基阻燃剂的制备及其在聚酰胺6中的应用[J]. *塑料科技*, 2023, 51(2):36–42.
GU Lei, CHEN Shuang, XIAO Ru. Preparation of aromatic schiff-based flame retardant and its application in polyamide 6[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(2):36–42.
 - [21] QI Y Z, HOU Z M, XU S J, et al. The flame retardant properties and mechanism of the composites based on DOPS and triazine-trione groups in epoxy resin[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2023.110482.
 - [22] ZHOU Y Y, LIN Y C, TAWIAH B, et al. DOPO-decorated two-dimensional MXene nanosheets for flame-retardant, ultraviolet-protective, and reinforced polylactide composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(18):21 876–21 887.
 - [23] TAWIAH B, YU B, YUEN R K K, et al. Highly efficient flame retardant and smoke suppression mechanism of boron modified graphene Oxide/Poly(Lactic acid) nanocomposites[J]. *Carbon*, 2019, 150:8–20.
 - [24] ZHONG Y H, LI M L, ZHANG L C, et al. Adding the combination of CNTs and MoS₂ into halogen-free flame retarding TPEE with enhanced the anti-dripping behavior and char forming properties[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 613:87–93.
 - [25] HU Y X, JIANG Z L, ZHU M, et al. Thermal cross-linking and anti - melt drop properties of copolyester containing phosphorus/magnesium salt composites by in situ polymerization[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021, 27(2):432–444.
 - [26] 董铁楠. 低维氮/磷基材料用于抑制Li-S电池穿梭效应及光解水的理论研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2021.
DONG Yinan. Theoretical investigations on low-dimensional nitrogen/phosphorus-based materials for inhibiting the shuttle effect in Li-S batteries and photocatalyzing water splitting[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
 - [27] WANG Y D, GAO J J, ZHU G P, et al. Bio-based molecules with ionically bonded phosphorus toward ultra-high flame-retardant efficiency of PLA plastics[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 286. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.138560.