

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.019

聚磷酸铵改性方式对热塑性聚氨酯弹性体性能影响

孙哲^{1,2,3}, 陈雅君^{1,2,3}, 钱立军^{1,2,3}

(1.北京工商大学化学与材料工程学院,北京 100048; 2.中国轻工业先进阻燃剂工程技术研究中心,北京 100048;
3.石油和化工行业高分子材料无卤阻燃剂工程实验室,北京 100048)

摘要:为了得到同时具有良好阻燃性能和力学性能的热塑性聚氨酯弹性体复合材料,首先通过在湿法球磨过程中引入 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)制备了改性聚磷酸铵(WMAAPP),同时将单独湿法球磨改性的聚磷酸铵(WMAPP)和溶液法引入 KH550 改性的聚磷酸铵(MAAPP)作为对比样品,分别将上述三种改性的聚磷酸铵以 5% 的含量添加到热塑性聚氨酯弹性体(TPU)中,通过极限氧指数(LOI)测试、UL 94 垂直燃烧测试、锥形量热测试以及拉伸性能测试研究其在阻燃性能和力学性能方面的区别。结果表明,TPU/WMAAPP 具有最高的 LOI 值为 28.9%,并且在锥量测试中其热释放速率峰值(pk-HRR)、总热释放量和总烟释放量是所有改性聚磷酸铵(APP)样品中最低的,分别为 309 kW/m², 68 MJ/m², 1 393 m²/m²。值得注意的是,仅添加 5%WMAAPP 的 TPU 比添加 7.5% APP 的 TPU 的 pk-HRR 还要低。在拉伸测试中,TPU/WMAAPP 的拉伸强度和断裂伸长率较 TPU/APP 均有所提高。研究结果表明,与其他的改性方式相比,在湿法球磨过程中引入 KH550 制备的改性聚磷酸铵可以使阻燃 TPU 复合材料具有更好的阻燃性能以及拉伸性能。

关键词:湿法球磨;聚磷酸铵;阻燃;热塑性聚氨酯弹性体

中图分类号: TQ321 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0125-08

Enhance Flame Retardant and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer with Modified Ammonium Polyphosphate by Wet Ball Milling

Sun Zhe^{1,2,3}, Chen Yajun^{1,2,3}, Qian Lijun^{1,2,3}

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;
2. China Light Industry Advanced Flame Retardant Engineering Technology Research Center, Beijing 100048, China;
3. Petroleum and Chemical Industry Engineering Laboratory of Non-halogen Flame Retardants for Polymers, Beijing 100048, China)

Abstract : In order to prepare thermoplastic polyurethane elastomer composites with good flame retardancy and mechanical properties at the same time, modified ammonium polyphosphate (WMAAPP) was prepared by introducing 3-aminopropyltriethoxysilane (KH550) in the wet ball milling process, was compared with the modified ammonium polyphosphate (WMAPP) only by wet ball milling and the modified ammonium polyphosphate (MAAPP) by introducing KH550 during solution method. The three modified ammonium polyphosphates were added to thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) at a content of 5%, and the limiting oxygen index (LOI) test, UL 94 vertical burning test, cone calorimetry test and tensile test were used to study the differences of flame retardancy and mechanical properties of the TPU composites. The results showed that TPU/WMAAPP had the highest LOI value of 28.9%, and its peak heat release rate (pk-HRR), total heat release rate (THR) and total smoke release (TSR) were the lowest among all the modified ammonium polyphosphate (APP) samples in the cone calorimetry test, which were 309 kW/m², 68 MJ/m² and 1 393 m²/m², respectively. It is worth noting that the pk-HRR of TPU with only 5% WMAAPP is lower than that of TPU with 7.5% APP. In the tensile test, the tensile strength and elongation at break of TPU/WMAAPP were improved compared with TPU/APP. The results showed that compared with other modification methods, the modified ammonium polyphosphate prepared by introducing KH550 in the wet milling process could exert the flame retardant TPU composites better flame retardant performances and tensile properties.

Keywords : wet ball milling ; ammonium polyphosphate ; flame retardant ; thermoplastic polyurethane elastomer

基金项目: 国家自然科学基金项目(22175006, 51973006)

通信作者: 陈雅君, 教授, 硕士生导师, 研究方向为环境友好阻燃高分子材料

收稿日期: 2023-01-28

引用格式: 孙哲, 陈雅君, 钱立军. 聚磷酸铵改性方式对热塑性聚氨酯弹性体性能影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(4): 125-132.

Sun Zhe, Chen Yajun, Qian Lijun. Enhance flame retardant and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomer with modified ammonium polyphosphate by wet ball milling[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 125-132.

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是由二异氰酸酯和多元醇、扩链剂共同反应聚合而成的嵌段共聚物。由于TPU具有优异的耐化学性以及良好的力学性能,被用于电子电器、电线电缆、轨道交通、汽车、飞机、鞋底等领域^[1-5]。然而,TPU极易燃烧且热释放速率高,一旦被点燃,它还会伴随着严重的滴落现象,这可能会导致周围其他物品被引燃,从而导致剧烈的火焰蔓延^[6-10]。因此,为了扩展TPU的应用领域,对TPU进行阻燃改性从而降低TPU的火灾风险显得尤为重要。

目前提高TPU阻燃性能主要有两种途径,一种是在TPU制备过程中在其分子链中引入阻燃元素,制得本征阻燃TPU,如El Khatib等^[11]以端羟基聚丁二烯为多元醇,改性4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯为液体异氰酸酯,磷酸盐二醇为扩链剂,制备了本征阻燃TPU。结果表明,无磷TPU的氧指数约为17%。随着磷质量含量增加到3.0%,TPU的氧指数增加到23.2%。热分析表明,随着磷含量的增加,TPU的残炭量显著增加,因此在扩链剂中加入磷后提高了阻燃性能。但此方法工艺复杂、成本较高,且对TPU阻燃性能的提高程度有限,因此目前应用较少;另一种是利用熔融共混的方法,将添加型阻燃剂与TPU基体混合,制得具有良好阻燃性能的TPU复合材料,此方法工艺简单,成本较低,阻燃效果较好,在TPU阻燃领域应用广泛。目前常用于TPU中的阻燃剂主要是有机磷系阻燃剂^[12-15]、无机阻燃剂^[16-18]以及磷氮膨胀阻燃剂^[19-21]。

膨胀型阻燃剂属于无卤阻燃剂,一般由酸源、气源和碳源组成,可以在燃烧过程中形成致密炭层,隔绝可燃气体,从而保护基体,并且可以抑制烟气的释放,解决材料在燃烧过程中熔滴的问题^[22]。常用的膨胀型阻燃剂有聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)和焦磷酸哌嗪(PAPP)等。Chen^[23]等人在TPU中加入APP,当添加量为20%时,TPU/APP20的极限氧指数(LOI)大大增加至31.3%,远高于纯TPU的21.5%。杨尚军^[24]将APP、季戊四醇(PER)和石墨粉(GP)组成IFR体系,当IFR体系中的APP,PER和GP的所占份额分别为15%、7%和3%时,材料的热释放速率峰值(pk-HRR)较纯TPU降低了84%,其LOI值为30.0%,比纯TPU提高了40%。但由于APP是无机磷酸盐阻燃剂,因此其与TPU基体中的相容性较差,添加后往往会对TPU力学性能

产生负面影响。笔者在湿法球磨过程中引入3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)制备了改性APP(WMAAPP),同时将单独湿法球磨改性的APP(WMAPP)和溶液法引入KH550改性的APP(MAAPP)作为对比样品,研究不同的APP的改性方式对TPU的阻燃性能以及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

TPU:9380 A型,德国拜耳公司;

APP:II型,杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

无水乙醇:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

去离子水:实验室自制;

KH550:分析纯,上海源叶生物技术有限公司提供。

1.2 设备及仪器

行星球磨机:QM-3SPO4型,南京南大仪器厂;

双螺杆挤出机:LHFS1-271822型,瑞典Labtech Engineering公司;

注塑机:TY-400型,杭州大禹机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Phenom ProX型,荷兰Phenom-World公司;

LOI测试仪:300800型,英国Concept仪器公司;

锥形量热测试仪:FTT0007型,英国Fire Testing Technology公司;

垂直燃烧试验箱:0082型,英国Fire Testing Technology公司;

热失重(TG)分析仪:STA8000型,美国Perkin Elmer公司;

电子万能试验机:CMT6004型,MTS系统(中国)公司。

1.3 试样制备

(1)表面改性APP的制备。

首先,将20 g APP分散在20 mL无水乙醇中。然后将分散的APP放入含有氧化锆的球磨罐中。之后将3.6 g KH550溶液(与无水乙醇和去离子水的质量比为10:5:3)加入到球磨罐中,以500 r/min球磨10 h。将混合物在100 °C干燥4 h后,得到KH550湿法球磨APP(WMAAPP)。

将20 g APP分散到20 mL无水乙醇中,并将其置于装有磁子的烧杯中,并将3.6 g KH550溶液(与

无水乙醇和去离子水的质量比为10:5:3)加入,在室温下搅拌10 h。将混合物在100 °C干燥4 h后,得到KH550改性的APP(MAAPP)。

首先,将20 g APP分散在20 mL无水乙醇中。然后将它们添加到含有氧化锆的球磨罐中。湿球磨时间和转速分别为10 h和500 r/min。球磨处理后,将APP在100 °C下干燥4 h,命名为湿法球磨APP(WMAPP)。

(2)阻燃TPU复合材料的制备。

制备TPU复合材料的具体步骤如下。首先,将这些原料按表1所示的比例进行复合,并混合均匀。然后,用双螺杆挤出机(从加料口到机头的六个温区的温度依次为150,170,185,185,180,175 °C)挤出造粒,之后通过注塑机在180 °C下加工成型。

表1 阻燃TPU复合材料的配方 %

样品名称	组份				
	TPU	APP	WMAPP	WMAAP	MAAPP
TPU	100	0	0	0	0
TPU/5APP	95	5	0	0	0
TPU/7.5APP	92.5	7.5	0	0	0
TPU/5WMAAPP	95	0	0	5	0
TPU/5MAAPP	95	0	0	0	5
TPU/5WMAPP	95	0	5	0	0

1.4 测试与表征

热重分析:测试温度范围为50~800 °C,升温速率20 °C/min,测试氛围为氮气;

极限氧指数测试:根据标准ASTM D2863-2006,样品尺寸130.0 mm×6.5 mm×3.2 mm;

UL 94垂直燃烧测试:根据标准ASTM D3801-2010,样品尺寸为125.0 mm×12.7 mm×3.2 mm;

锥形量热仪测试:根据标准ISO 5660-1-1993进行测试,样品尺寸10 cm×10 cm×3 cm;

微观形貌分析:样品喷金后用SEM进行分析,测试电压10 kV;

复合材料拉伸性能测试:根据标准ASTM D638-2014进行测试,样品标距25 mm,宽度为6 mm,厚度为3 mm,拉伸速度为500 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 表面改性APP的表征

表面改性APP的SEM图像如图1所示。从图a1可以看出,APP表面光滑,形状相对规则。WMAPP和WMAAPP(图b1和c1)均显示层状结构和许多裂纹并且粒径变小,而MAAPP(图d1)的表面虽然变得粗糙,但是粒径与APP的基本一致,说

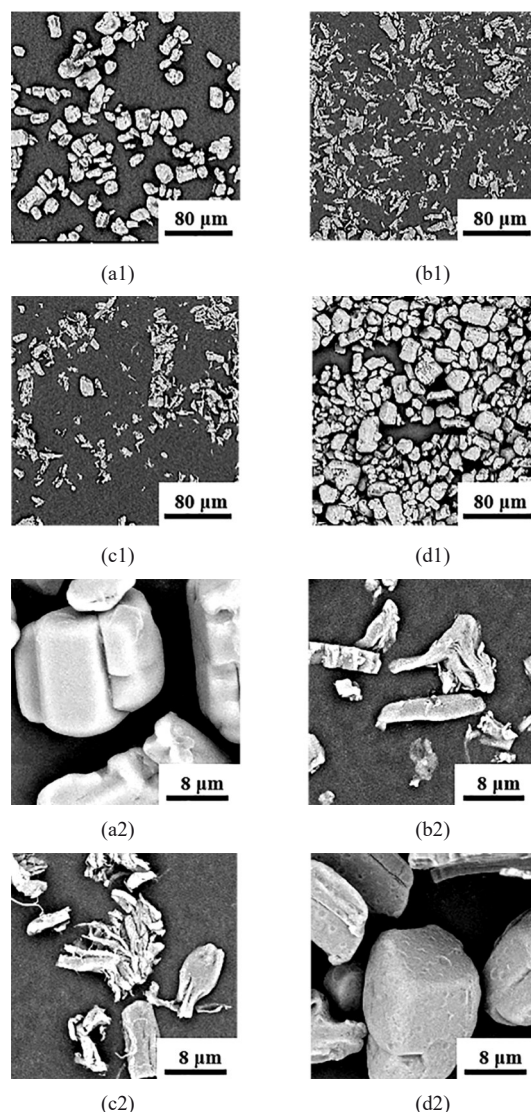


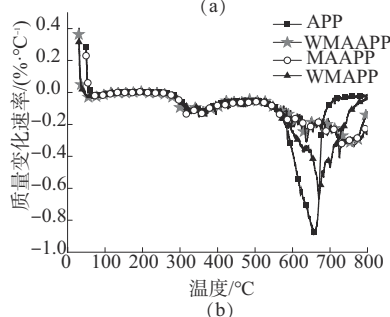
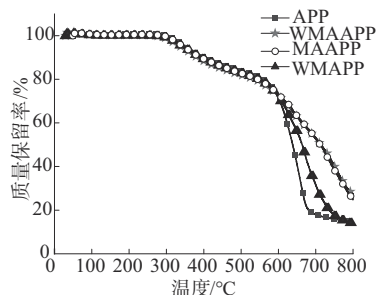
图1 不同处理方式改性APP的SEM图
a1—APP($\times 1\ 000$);b1—WMAPP($\times 1\ 000$);
c1—WMAAPP($\times 1\ 000$);d1—MAAPP($\times 1\ 000$);
a2—APP($\times 9\ 000$);b2—WMAPP($\times 9\ 000$);
c2—WMAAPP($\times 9\ 000$);d2—MAAPP($\times 9\ 000$)

明湿法球磨工艺可以减小APP的粒径。从扫描电镜的高倍图像(图c2和d2)可以看出,经过KH550改性剂处理后,WMAAPP和MAAPP的表面变得粗糙,一些白色物质附着在APP表面。通过EDS得到的元素组成结果(表2)显示这些白色物质是硅元素,说明不管是通过溶液法还是湿法球磨都可以使KH550接枝到阻燃剂的表面,但是通过在湿法球磨过程中引入KH550会得到尺寸更小的改性APP。

为了评估APP,WMAAPP,MAAPP和WMAPP的热稳定性,对它们进行了TG测试。氮气气氛下的TG曲线如图2所示,TG测试的相关数据列于表3。APP的初始分解温度(质量损失1%时的温度,

表2 不同处理方式改性APP的EDS测试结果 %

样品名称	元素含量				
	C	N	O	P	Si
APP	15.69	52.57	16.63	15.10	0
WMAPP	30.61	12.85	50.26	6.29	0
WMAAPP	17.99	13.84	58.81	9.21	0.15
MAAPP	25.26	17.79	50.05	6.67	0.22



a—TG曲线;b—DTG曲线图

图2 不同处理方式改性APP的TG和DTG曲线

$T_{d,1\%}$)为314 °C。WMAPP的起始分解温度为304 °C,这是因为在湿法球磨过程中,APP发生了部分分解^[25]。WMAAPP和MAAPP的初始分解温度也比APP低,这是因为KH550的分解温度较低,其诱导APP提前分解。

APP的分解通常分为两个阶段:第一阶段是氨气的释放,第二阶段是聚磷酸铵主链的断裂、交联炭化^[26]。从图2b微商热重分析(DTG)曲线可以看出,经过湿法球磨后,聚磷酸铵的分解过程没有发生改变,仍然保持了两阶分解。与未改性的APP相比,所有改性APP的第一阶最大分解速率对应的温度都没有明显的变化,这说明改性处理不影响APP释放氨气;但是在第二阶段,所有改性后APP的最大分解速率对应的温度都大幅提高,尤其是WMAAPP,与未改性的APP相比提高了104 °C。并且在700 °C下,WMAAPP的残炭量为53%,明显高于APP(18%)。在800 °C时,WMAAPP依然具有高达的27%的残炭率。这表明通过在湿法球磨过程中引入KH550可以使APP在高温下具有更好的热稳定性,并且具有更好的成炭能力。

表3 不同处理方式改性APP的TG测试数据

样品名称	$T_{d,1\%}/$ °C	$T_{max1}/$ °C	$T_{max2}/$ °C	700 °C下质量 保持率/%	800 °C下质 量保持率/%
APP	314	324	658	18	15
WMAAPP	297	325	762	53	27
MAAPP	307	323	726	52	24
WMAPP	304	326	670	31	14

2.2 阻燃TPU复合材料的LOI指数和UL 94垂直燃烧测试结果

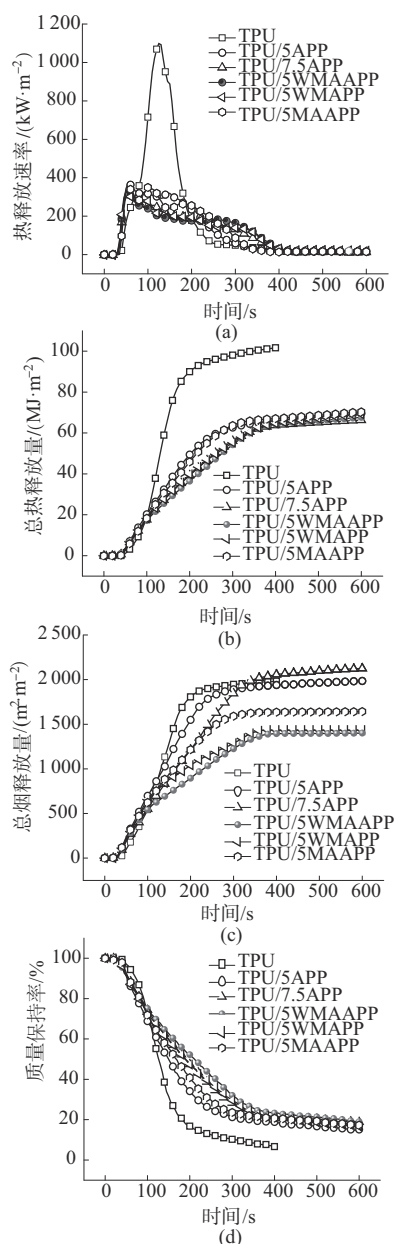
通过极限氧指数测试和UL 94垂直燃烧测试,评价了不同处理方式改性的APP对TPU阻燃性能的影响。LOI和垂直燃烧试验结果列于表4。TPU的LOI为22.8%;当添加5%的APP时,TPU/5APP的LOI值为26.5%;当在湿法球磨过程中引入KH550后,TPU/5WMAAPP的LOI值进一步提高达到了28.9%;TPU/5MAAPP和TPU/5WMAPP的LOI值均为28.4%。相比而言,TPU/5WMAAPP的LOI值与TPU/7.5APP的LOI值29.6%更为接近。在UL 94垂直燃烧测试中,TPU/5APP可以通过UL 94 V-0级,但是在测试过程中还是存在滴落的现象,直到添加量增加到7.5%时,滴落现象才完全消失。但是添加5%WMAAPP就可以使TPU通过UL 94 V-0级并且无滴落。这表明在湿法球磨过程中引入KH550的改性方式能够使TPU具有更好的阻燃效果。

表4 阻燃TPU复合材料的极限氧指数和UL 94垂直燃烧测试结果

样品名称	LOI/%	燃烧时间		是否 滴落	是否引燃 脱脂棉	UL 94 等级
		t_1/s	t_2/s			
TPU	22.8	3.2	9.3	是	是	V-2
TPU/5APP	26.5	0.9	3.6	是	否	V-0
TPU/ 7.5APP	29.6	0.8	0.9	否	否	V-0
TPU/ 5WMAAPP	28.9	2.4	2.1	否	否	V-0
TPU/ 5MAAPP	28.4	1.9	2.6	否	否	V-0
TPU/ 5WMAPP	28.4	2.7	3.3	否	否	V-0

2.3 阻燃TPU复合材料的锥形量热测试结果

为了进一步评估阻燃TPU复合材料的阻燃性能我们对其进行了锥形量热测试,测试结果见图3和表5。纯TPU的热释放速率峰值(pk-HRR)为1 099 kW/m²,当添加5%APP后其pk-HRR降低至373 kW/m²。改性APP加入后,TPU的pk-HRR较TPU/5APP均有所下降,TPU/5WMAAPP的pk-HRR为309 kW/m²,TPU/5WMAPP的pk-HRR为328 kW/m²,TPU/5MAAPP的pk-HRR为346 kW/m²,其中,添



a—热释放速率;b—总热释放量;c—总烟释放量;d—质量保持率

图3 阻燃TPU复合材料的热释放速率、总热释放量、总烟释放量和质量保持率曲线

加WMAAPP后热释放速率峰值降低的最多,甚至比TPU/7.5APP的pk-HRR (335 kW/m²)还低,这表明通过在湿法球磨过程中引入KH550改性的APP能

更有效的抑制TPU在燃烧过程中的热量释放。

从图3c和表5中可以看出TPU的总烟释放量(TSR)为1 982 m³/m²;而当添加APP后,TSR随着APP含量的增加而增加,TPU/5APP的TSR为1 985 m³/m²,而TPU/7.5APP的TSR达到了2 117 m³/m²;当加入改性APP后,TSR均都有所降低,其中TPU/5WMAAPP的TSR降低最多,降低到了1 393 m³/m²。表5显示纯TPU残炭率为7%,TPU/5APP的为15%,TPU/5WMAAPP和TPU/5MAAPP残炭率都为17%,而TPU/5WMAAPP的残炭率提高到了19%,能够到达与TPU/7.5APP相同的残炭率。这表明与单纯湿法球磨的方式和溶液法引入KH550的方式相比,在湿法球磨过程中引入KH550的改性方式是最有效提高APP阻燃效率的方法。通过加入湿法球磨方式改性的APP,能够明显抑制TPU材料的热量释放,促进成炭,并且添加5%能够达到添加7.5%APP的阻燃效果,同时解决了APP添加后总烟释放量高的问题,能够大幅降低总烟释放量。

2.4 阻燃TPU复合材料的残炭形貌分析

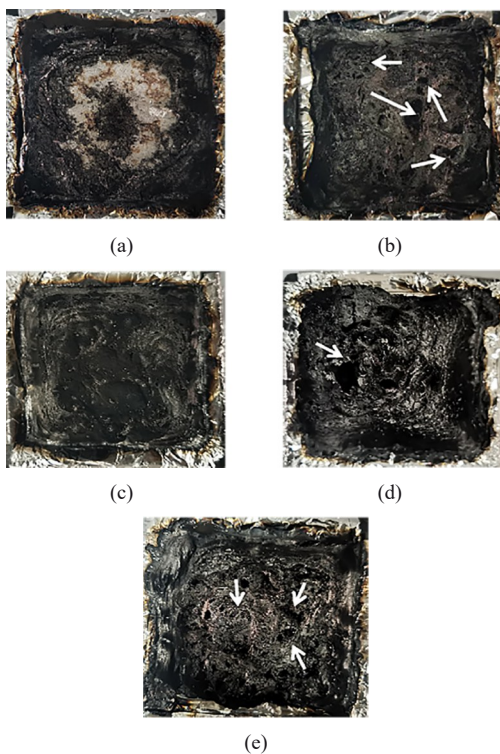
从图4阻燃TPU复合材料残炭的宏观数码照片中可以看出,TPU(图4a)的残炭很少,并且中间可以看到大面积裸露的锡纸。加入APP后,TPU/5APP(图4b)的炭层明显增加且较为连续,但炭层不够致密,表面存在许多孔洞(白色箭头所示)。加入改性的APP后,TPU/5WMAAPP(图4d)和TPU/5MAAPP(图4e)的炭层表面仍有少量孔洞(白色箭头所示),只有TPU/5WMAAPP(图4c)的炭层最为连续完整,没有观察到破损的孔洞。

此外,还利用SEM对残炭的表面微观形貌进行了观察,TPU/5APP的炭层的SEM如图5b所示,可以看到膨胀炭层的泡孔结构,但是泡孔结构较少并且存在裂纹(白色箭头所示)。这是因为在燃烧过程中有气体逸出,导致炭层破裂,这说明加入未改性的APP炭层强度不高。从TPU/5WMAAPP(图5c)的炭层可以观察到很多很明显的膨胀炭层的炭泡

表5 阻燃TPU复合材料的锥形量热测试结果

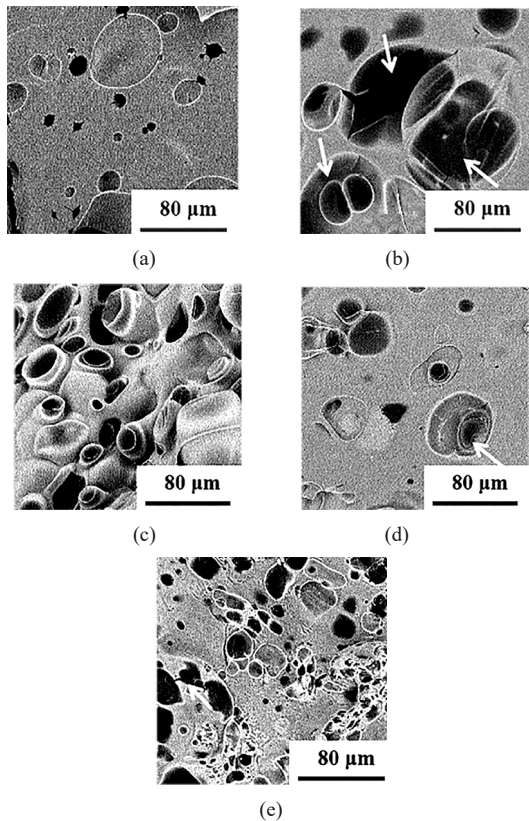
样品名称	TTI/s	pk-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	av-MLR/(g·s ⁻¹)	TSR/(m ³ ·m ⁻²)	av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	残炭率/%
TPU	34	1 099	102	0.099 0	1 982	24.9	7
TPU/5APP	26	373	70	0.055 8	1 985	19.3	15
TPU/7.5APP	26	335	66	0.055 6	2 117	18.5	19
TPU/5WMAAPP	26	309	68	0.053 5	1 393	19.6	19
TPU/5WMAPP	27	328	69	0.055 5	1 432	19.3	17
TPU/5MAAPP	31	346	70	0.055 6	1 638	19.8	17

注:TTI为点燃时间;av-MLR为平均质量损失速率;av-EHC为平均有效燃烧热



a—TPU;b—TPU/5APP;c—TPU/5WMAAPP;
d—TPU/5WMAAPP;e—TPU/5MAAPP

图4 阻燃TPU复合材料锥形量热测试后残炭的数字照片



a—TPU;b—TPU/5APP;c—TPU/5WMAAPP;
d—TPU/5WMAAPP;e—TPU/5MAAPP

图5 阻燃TPU复合材料锥形量热测试后残炭的SEM图

结构,而且均为闭孔结构,这样的膨胀炭层有利于抑制热量的释放,从而使材料表现出优异的阻燃性能。

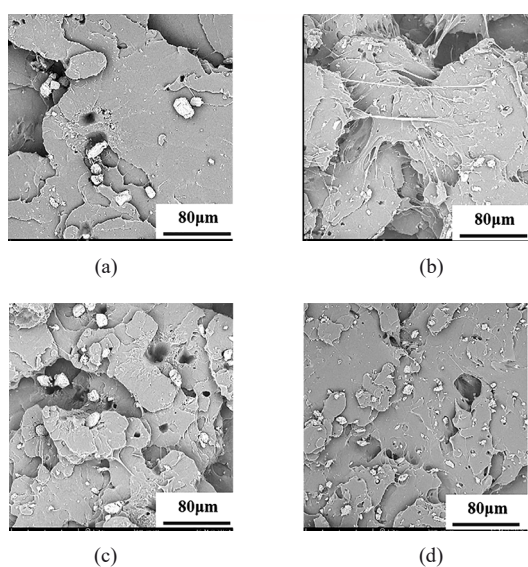
2.5 阻燃TPU复合材料力学性能

表6列出了阻燃TPU复合材料的拉伸性能的测试结果,TPU显示出高延展性,断裂伸长率为621.6%,拉伸强度为28.8 MPa。随着5%APP的加入,TPU/5APP的拉伸强度(25.5 MPa)降低,断裂伸长率(641.1%)略有增加。在湿法球磨过程中引入KH550对APP进行改性处理后,TPU/5WMAAPP拉伸强度提高至26.1 MPa,断裂伸长率提高至652.0%。而仅用KH550对APP进行改性处理后,TPU/5MAAPP的拉伸强度为25.7 MPa,断裂伸长率为649.9%,这表明通过KH550湿法球磨改性的方式可以改善APP的加入对TPU拉伸强度的影响。仅通过湿法球磨改性APP后,TPU/5WMAAPP的拉伸强度为26.3 MPa,断裂伸长率为625.5%,虽然拉伸强度与TPU/5WMAAPP基本一致,但是断裂伸长率较低。拉伸测试结果表明,在湿法球磨过程中引入KH550不仅能够提高材料的拉伸强度同时也可以提高材料的断裂伸长率。

表6 阻燃TPU复合材料的拉伸测试结果

样品名称	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
TPU	28.8±1.1	621.6±22.0
TPU/5APP	25.5±0.8	641.1±19.7
TPU/5WMAAPP	26.1±1.1	652.0±18.0
TPU/5MAAPP	25.7±0.7	649.9±8.2
TPU/5WMAAPP	26.3±0.3	625.5±6.7

阻燃TPU复合材料的拉伸测试后断面的SEM如图6所示。由图6a可知,TPU/5APP中APP为分散相,TPU为基体相,可以看出APP与TPU之间的相容性较差。由图6b可知,WMAAPP的粒径较图6a中APP的粒径减小,并且断面存在许多丝状结构,这可能是由于WMAAPP与TPU基体之间形成了交联结构,这也是其断裂伸长率提高的原因。相比之下,TPU/5MAAPP拉伸断面也存在少量的丝状结构(图6c),这说明MAAPP与TPU基体之间也能形成交联结构,这是其断裂伸长率较高的原因,但是分散相的尺寸较大与图6a中分散相尺寸相同,这是其拉伸强度较低的原因。而TPU/5WMAAPP拉伸断面没有观察到丝状结构(图6d),但是分散相的尺寸较小与图6b的分散相尺寸相接近,这导致了TPU/5WMAAPP的拉伸强度与TPU/5WMAAPP的一致。



a—TPU/5APP;b—TPU/5WMAAPP;
c—TPU/5MAAPP;d—TPU/5WMAAPP
图6 阻燃TPU复合材料拉伸断面SEM图

3 结论

(1)通过在湿法球磨过程中引入KH550制备了改性聚磷酸铵,与单独湿法球磨改性的聚磷酸铵和溶液法引入KH550改性的聚磷酸铵相比,TPU具有更高的LOI值(28.9%),并且在锥形量热测试中,能够更好的抑制TPU在燃烧过程的热量和烟气的释放,促进成炭。

(2)在湿法球磨过程中引入KH550制备了改性聚磷酸铵,与单独湿法球磨改性的聚磷酸铵和溶液法引入KH550改性的聚磷酸铵相比,在拉伸测试中能够同时具有更高的拉伸强度以及断裂伸长率,分别为26.1 MPa和652.0%。

参考文献

- [1] Huang S C, Deng C, Wang S X, et al. Electrostatic action induced interfacial accumulation of layered double hydroxides towards highly efficient flame retardance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane/ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165(7):126–136.
- [2] Wan L, Deng C, Chen H, et al. Flame-retarded thermoplastic polyurethane elastomer: From organic materials to nanocomposites and new prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417(5). DOI:10.1016/j.cej.2021.129314.129314.
- [3] Shi Y, Fu, L, Chen X, et al. Hypophosphite/graphitic carbon nitride hybrids: preparation and flame-retardant application in thermoplastic polyurethane[J]. *Nanomaterials*, 2017, 9(7). DOI: 10.3390/nano7090259.
- [4] Shikha M M, Josemon J, Leena N. Phosphate-functionalized silica for improved flame retardancy and thermal stability of thermoplastic polyurethane[J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4(9):6 332–6 341.
- [5] Zhu Y, Cai W, Zhao Y, et al. Graphite-like carbon nitride/polyphosphoramidate nanohybrids for enhancement on thermal stability and flame retardancy of thermoplastic polyurethane elastomers[J]. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022, 4(1):121–128.
- [6] Sut A, Metzsch Z E, Grosshauser M, et al. Rapid mass calorimeter as a high-throughput screening method for the development of flame-retarded TPU[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 156(10):43–58.
- [7] Wang H W, Qiao H, Guo J, et al. Preparation of cobalt-based metal organic framework and its application as synergistic flame retardant in thermoplastic polyurethane (TPU) [J]. *Composites Part B-Engineering*, 182. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107498.
- [8] Cai W, Mu X W, Pan Y, et al. Facile fabrication of organically modified boron nitride nanosheets and its effect on the thermal stability, flame retardant, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(9):2 545–2 552.
- [9] Zhang Y, Wang B, Yuan B, et al. Preparation of large size reduced graphene oxide wrapped ammonium polyphosphate and its enhancement on the mechanical and flame retardant properties of thermoplastic polyurethane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(26):7 468–7 477.
- [10] Wang J, Zhang D, Zhang Y, et al. Construction of multifunctional boron nitride nanosheet towards reducing toxic volatiles (CO and HCN) generation and fire hazard of thermoplastic polyurethane [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2019, 362(15):482–494.
- [11] El Khatib B, Youssef B, Mortaigne B, et al. Fireproofing of polyurethane by organophosphonates[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2003, 90(2):489–494.
- [12] Liu L, Xu Y, He Y, et al. An effective monocomponent intumescent flame retardant for the enhancement of water resistance and fire safety of thermoplastic polyurethane composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 167(7):146–156.
- [13] Chen H, Deng C, Zhao Z Y, et al. Novel piperazine-containing oligomer as flame retardant and crystallization induction additive for thermoplastics polyurethane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400. DOI:10.1016/j.cej.2020.125941.
- [14] Chen H, Deng C, Zhao Z Y, et al. Novel alkynyl-containing phosphonate ester oligomer with high charring capability as flame retardant additive for thermoplastic polyurethane[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2020, 199. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108315.
- [15] 李峰,徐延培,董恒强.热塑性聚氨酯阻燃剂的合成及其在TPU中的应用[J].*塑料科技*, 2020, 48(9):62–65.
- Li Feng, Xu Yanpei, Dong Hengqiang. Synthesis of thermoplastic polyurethane flame retardant and its application in TPU[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48(9):62–65.

- [16] Chen Xilei, Ma Cuiyong, Jiao Chuanmei. Synergistic effects between ionic liquid[Emim]PF₆ and aluminum hypophosphite (AHP) on flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. RSC advance, 2016, 6(71):67 409–67 417.
- [17] 王永, 陈希磊, 谢传欣. 基于粉煤灰阻燃热塑性聚氨酯弹性体的研究[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(5):85–89.
Wang Yong, Chen Xilei, Xie chuanxin. Flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer based on flyash[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2017, 38(5):85–89.
- [18] Chen Xilei, Ma Cuiyong, Jiao Chuanmei. Synergistic effects between iron-graphene and ammonium polyphosphate in flame-retardant thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016, 126(2):633–642.
- [19] 彭建文, 刘新亮, 肖崇, 等. 热塑性聚氨酯/微胶囊化聚磷酸铵/氢氧化铝复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2021, 35(7): 36–42.
Peng Jianwen, Liu Xinliang, Xiao Chong, et al. Fabrication and properties of thermoplastic polyurethane/microencapsulated ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide composites[J]. China Plastics, 2021, 35(7):36–42.
- [20] Chen X L, Zhang X, Kuang S, et al. Superior fire safety performances of chelates copper (II) salicylaldehyde complexes with intumescent flame retardant TPU[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):2 884–2 895.
- [21] Chen X L, Wang K, Gu Y, et al. Influence of nickel citrate in flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites based on ammonium polyphosphate[J]. Express Polymer Letters, 2021, 15(5):445–458.
- [22] Zhang Y, Lin F, Wu Y, et al. A novel lanthanum-based phosphorus-containing flame retardant agent and its application in polylactic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140. DOI:10.1002/app.53272.
- [23] Chen X L, Jiang Y F, Jiao C M. Smoke suppression properties of ferrite yellow on flame retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266(15):114–121.
- [24] 杨尚军. 阻燃热塑性聚氨酯弹性体的性能研究[J]. 消防科学与技术, 2016, 35(10):1446–1449.
Yang Shangjun. Study on properties of flame retardant thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Fire Science and Technology, 2016, 35(10):1446–1449.
- [25] Yan H, Dong B, Du X, et al. Flame-retardant performance of polystyrene enhanced by polyphenylene oxide and intumescent flame retardant[J]. Polymer-Plastics Technology And Engineering, 2014, 53(4):395–402.
- [26] Shi X, Ju Y, Zhang M, et al. The intumescent flame-retardant biocomposites of poly(lactic acid) containing surface-coated ammonium polyphosphate and distiller's dried grains with solubles (DDGS)[J]. Fire Mater, 2018, 42(2):190–197.