

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.022

聚氨酯类化合物包覆聚磷酸铵及其在TPU中的应用

孙哲^{1,2,3}, 张简¹, 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: 为得到兼具良好阻燃性能和力学性能的阻燃热塑性聚氨酯(PUR)弹性体复合材料, 采用原位包覆的方式制备了三种不同的PUR类化合物包覆的聚磷酸铵(APP), 并将其分别添加到热塑性聚氨酯弹性体(TPU)中。研究了不同的PUR类化合物包覆后APP的亲疏水性以及对TPU/APP复合材料阻燃性能和力学性能的影响。研究表明, 经过二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI), PUR以及含硅PUR(SiPU)包覆后, 获得的三种MDIAPP, PUAPP和SiPUAPP都从亲水性变为了疏水性, 水接触角分别为128°, 134°和138°, 这有利于APP的储存和运输。TPU/APP复合材料的阻燃性能和力学性能测试结果表明, 仅有PUAPP可以使TPU的阻燃性能和力学性能同时提高。TPU/5PUAPP的拉伸强度为27.2 MPa, 较TPU/5APP提高了6.7%, 而断裂伸长率为672.0%, 较TPU/5APP提高了4.8%。TPU/5PUAPP的极限氧指数数值从TPU/5APP的26.5%提高到了27.1%, 并能通过UL 94垂直燃烧测试V-0级, 没有滴落; 此外, 热释放速率峰值、总热释放量以及总生烟量分别较TPU/5APP降低了43.2%, 22.8%和41.1%。

关键词: 聚磷酸铵; 表面改性; 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)08-0141-08

Polyurethane Compound Coated Ammonium Phosphate and Its Application in TPU

Sun Zhe^{1,2,3}, Zhang Jian¹, 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 (PU) elastomer composites with good flame retardancy and mechanical properties at the same time, three kinds of polyurethane coated ammonium phosphate were prepared by in-situ coating on the surface of ammonium phosphate (APP). Then, three kinds of ammonium phosphate with different shell structures were added to thermoplastic polyurethane elastomer (TPU), respectively. The hydrophilicity of APP coated with different polyurethane compounds was studied and the effect on flame retardancy and mechanical properties of TPU/APP composites was also studied. The research results indicated that the obtained three kinds of MDIAPP, PUAPP and SiPUAPP all change from hydrophilicity to hydrophobicity after coating with diphenylmethane diisocyanate (MDI), PUR and silicon-containing PUR (SiPU), and the water contact angles are 128°, 134° and 138°, respectively, which is beneficial to the storage and transportation of APP. The test results of flame retardancy and mechanical properties indicate that only PUAPP can improve the flame retardancy and mechanical properties of TPU simultaneously. The tensile strength of TPU/5PUAPP is 27.2 MPa, which is 6.7% higher than TPU/5APP, while the elongation at break is 672.0%, which is 4.8% higher than TPU/5APP. The limit oxygen index value of TPU/5PUAPP has increased from 26.5% (TPU/5APP) to 27.1%, and it can pass UL 94 V-0 level without dripping. In addition, the peak heat release rate, total heat release, and total smoke production are reduced by 43.2%, 22.8%, and 41.1%, compared to TPU/5APP.

Keywords : ammonium polyphosphate ; surface modification ; flame retardant ; thermoplastic polyurethane elastomer

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)是由二异氰酸酯、多元醇和扩链剂通过加成聚合反应得到的嵌段线性共聚物, 具有由柔性多元醇构成的软段和二异氰酸酯和扩链剂构成的硬段^[1-3]。由于分子间氢键和

通信作者: 陈雅君, 教授, 研究方向为环境友好阻燃高分子材料

收稿日期: 2023-05-28

引用格式: 孙哲, 张简, 陈雅君, 等. 聚氨酯类化合物包覆聚磷酸铵及其在TPU中的应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 141-148.

Sun Zhe, Zhang Jian, Chen Yajun, et al. Polyurethane compound coated ammonium phosphate and its application in TPU[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 141-148.

结晶作用的影响,TPU具有优异的拉伸强度、压缩性能、撕裂强度、回弹性、耐磨性、弯曲性能等^[4-5]。然而,由于TPU极易燃烧,极限氧指数值(LOI)在20%~23%之间,并且在燃烧后迅速分解会释放出氰化氢,一氧化碳等有毒气体,还会释放大量的烟气,降低人们在火灾中的逃生几率,因此限制了TPU的广泛应用。为了拓展TPU的应用前景,阻燃TPU的研究是十分重要且有意义的。

由于环境问题日益加剧,卤素阻燃剂逐渐被无卤阻燃剂替代,目前常用于阻燃TPU的阻燃剂主要包括磷系、氮系、纳米阻燃剂以及膨胀型阻燃剂。膨胀型阻燃剂(IFR)一般由炭源、酸源和气源组成,通过三者之间的协同作用促进材料形成不可燃,且可以隔绝氧气和可燃性气体以及抑制热量传递的炭层,从而抑制燃烧反应的进行并且还可以抑制烟气的释放,解决材料在燃烧过程中熔滴的问题^[6]。常用于TPU的膨胀型阻燃剂有聚磷酸铵(APP)、三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)等。质量分数为20%的APP添加到TPU中可以使得TPU的LOI从23.0%提高到28.0%^[7]。添加复配金属化合物^[8-9]、成炭剂^[10-11]以及对膨胀型阻燃剂进行表面改性能够提高TPU的阻燃效率。

APP, MPP这些膨胀型阻燃剂属于亲水物质,在使用过程会因为吸水而影响其性能,并且这些阻燃剂属于无机盐类阻燃剂,与基体之间的相容性较差,为了解决这些问题,可以采用表面改性和微胶囊化的方式。Gao等^[12]用聚二甲基硅氧烷(PDMS)制备了微胶囊化APP(SiOCAPP),经过微胶囊化后APP的疏水性能得到了显著的提高,水接触角为111°。Liu等^[13]采用甲苯二异氰酸酯交联羧甲基壳聚糖微胶囊化三聚氰胺聚磷酸盐(MCMPP)。MCMPP具有良好的疏水性能,水接触角可以达到105°。Liu等^[14]将疏水性成炭剂N-甲基三嗪-哌嗪共聚物和改性氧化镁组装在APP表面,制备疏水性膨胀型阻燃剂(HIFR)。HIFR具有优异的疏水性能,水接触角为139°。

采用原位包覆的方式制备了三种不同的PUR类化合物包覆的聚磷酸铵,并将其分别添加到TPU中。研究了不同的PUR类化合物包覆后的APP的亲疏水性以及对TPU/APP复合材料的阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TPU: 9380 A, 德国拜耳有限公司;

聚醚多元醇: EP-330 N, 山东蓝星东大化工有限公司;

二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI): 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

羟基封端的聚二甲基硅氧烷: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

1,4-二氧六环: 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司;

APP(聚合度 $n > 1\ 000$): 工业品, 杭州捷尔思阻燃化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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, 荷兰飞纳公司;

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;

热重(TG)分析仪: STA8000型, 美国Perkin Elmer公司;

电子万能试验机: CMT6004型, MTS(中国)系统公司生产;

视频光学接触角测量仪: JC2000D1型, 德国Data Physics公司。

1.3 试样制备

(1) PUR类化合物包覆APP的制备。

将5 g MDI和100 mL 1,4-二氧六环添加到带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的500 mL三口烧瓶中,并在50 °C和氮气氛围下搅拌30 min。之后将50 g APP添加到三口烧瓶中,并在50 °C氮气氛围下搅拌4 h,之后经过抽滤,在80 °C烘干8 h,即得到MDI包覆的APP(MDIAPP)。

将5 g MDI和100 mL 1,4-二氧六环添加到带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的500 mL三口烧瓶中,并在50 °C和氮气氛围下搅拌30 min。之后将

50 g APP添加到三口烧瓶中,并在50℃氮气氛围下搅拌4 h,将温度升高到65℃之后,制备由1.7 g 聚醚多元醇、0.5 g 异辛酸锡和20 mL 1,4-二氧六环的混合溶液并将其滴加到三口烧瓶中,搅拌6 h后经过抽滤,在80℃烘干8 h,即得到PUR包覆的APP (PUAPP)。

将5 g MDI和100 mL 1,4-二氧六环添加到带有搅拌器、温度计和滴液漏斗的500 mL三口烧瓶中,并在50℃和氮气氛围下搅拌30 min。之后将50 g APP添加到三口烧瓶中,并在50℃氮气氛围下搅拌4 h,将温度升高到65℃之后,制备由1.7 g 羟基封端的聚二甲基硅氧烷、0.5 g 异辛酸锡和20 mL 1,4-二氧六环的混合溶液并将其滴加到三口烧瓶中,搅拌6 h,之后经过抽滤,在80℃烘干8 h,即得到硅聚氨酯包覆的APP (SiPUAPP)。PUR类化合物包覆层如图1所示。

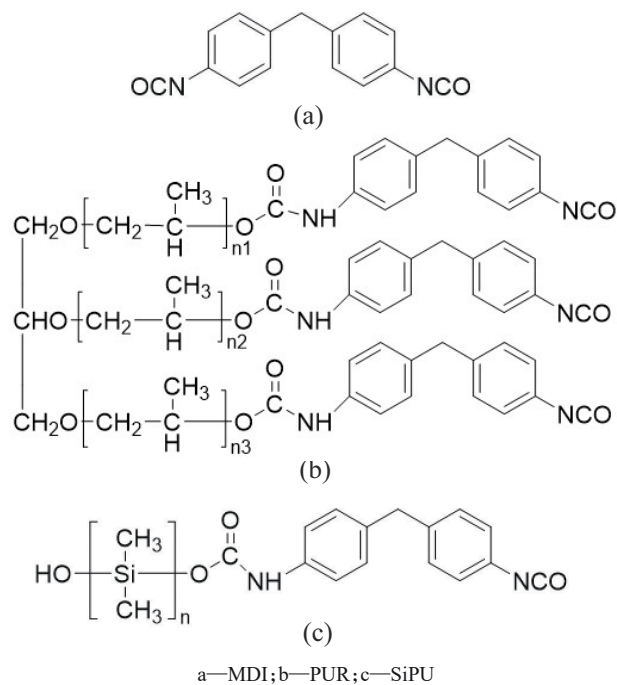


图1 PUR类化合物包覆层结构式

(2)阻燃TPU复合材料的制备。

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(6个温区的温度依次为50,170,185,185,180,175℃)挤出造粒,之后通过注塑机在180℃下加工成型。

1.4 测试与表征

FTIR测试。测试波长范围为4 000~500 cm⁻¹。

TG分析测试。测试温度范围为50~800℃,升温速率20℃/min,测试氛围为氮气。

表1 阻燃TPU复合材料的配方(质量分数)

样品	TPU	APP	MDIAPP	PUAPP	SiPUAPP
TPU	100	0	0	0	0
TPU/5APP	95	5	0	0	0
TPU/5MDIAPP	95	0	5	0	0
TPU/5PUAPP	95	0	0	5	0
TPU/5SiPUAPP	95	0	0	0	5

LOI测试。根据ASTM D2863-2006,样品尺寸为130.0 mm×6.5 mm×3.2 mm。

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

锥形量热测试。根据ISO 5660-1-1993测试,样品尺寸10 cm×10 cm×3 cm。

微观形貌表征。样品喷金后用SEM进行分析,测试电压10 kV。

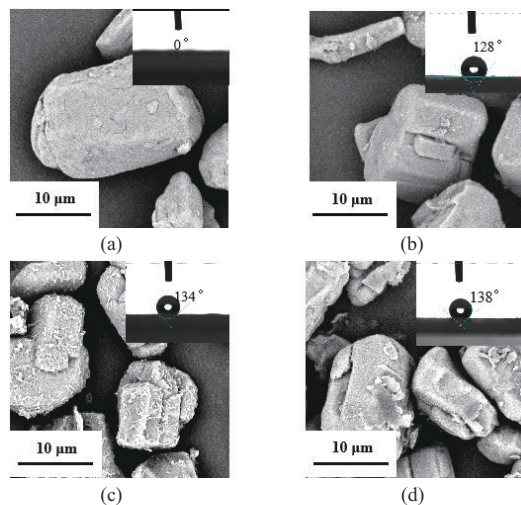
水接触角测试。在环境温度下,在样品的至少五个不同位置使用2 μL去离子水滴。

复合材料拉伸性能测试。根据ASTM D638-2014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 PUR类化合物包覆APP的微观形貌和疏水性测试结果

对PUR类化合物包覆前后的APP进行了SEM以及接触角测试,如图2所示,当用MDI对APP进行包覆后,MDIAPP表面覆盖着一层薄膜状物质,并且其水接触角达到128°。当通过聚醚多元醇和MDI对APP进行包覆后,PUAPP表面附着一些交联



a—APP; b—MDIAPP; c—PUAPP; d—SiPUAPP

图2 PUR类化合物包覆APP的SEM图以及水接触角测试结果

状的PUR,并且其水接触角达到了 134° 。当通过羟基封端的聚二甲基硅氧烷和MDI对APP进行包覆后, SiPUAPP表面附着一些短链状的SiPU,并且其水接触角为 138° 。经过包覆处理后三种APP都从亲水性变为了疏水性,这有利于APP的存储和运输,并且提高了其适用范围。这也证明了三种PUR类化合物包覆APP的成功制备。

2.2 PUR类化合物包覆APP的FTIR测试

对PUR类化合物包覆前后的APP进行了FTIR测试,见图3。由图3可知,所有的APP都在 $3\,220\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了的N—H伸缩振动峰, $1\,235\text{ cm}^{-1}$ 附近的P=O伸缩振动峰, $1\,070\text{ cm}^{-1}$ 和 880 cm^{-1} 附近的P—O对称和反对称伸缩振动峰^[15]。MDIAPP在 $2\,250\text{ cm}^{-1}$ 处存在异氰酸酯基团的伸缩振动峰,而PUAPP在 $2\,250\text{ cm}^{-1}$ 表明异氰酸酯基团被反应完全, SiPUAPP在 $2\,250\text{ cm}^{-1}$ 处峰强度较弱表明MDI与羟基封端的聚二甲基硅氧烷未反应完全。MDIAPP, PUAPP和SiPUAPP在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现微弱吸收峰,这归属于PUR中特有的苯环骨架振动峰。

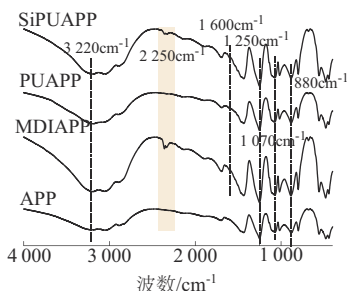


图3 APP,MDIAPP,PUAPP和SiPUAPP的FTIR图

2.3 PUR类化合物包覆APP的热稳定性测试

对PUR类化合物包覆前后的APP进行了TG测试,结果见图4和表2。以材料热失重1%时的温度 $T_{d,1\%}$ 表示材料的初始分解温度,APP的 $T_{d,1\%}$ 为 314°C ,经过包覆后三种样品的 $T_{d,1\%}$ 均下降,MDIAPP的 $T_{d,1\%}$ 为 300°C ,PUAPP的 $T_{d,1\%}$ 为 296°C ,而SiPUAPP的 $T_{d,1\%}$ 最低为 284°C 。这可能是因为包覆层的初始分解温度较低导致的。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^[16-17]。经过PUR类化合物包覆后其第一阶段($T_{\max 1}$)和第二阶段($T_{\max 2}$)的最大质量损失速率温度下对应的温度均有所提高,其中PUAPP提高的最为明显, $T_{\max 1}$ 从 324°C 提高到了 347°C , $T_{\max 2}$ 从 658°C 提高到了 691°C 。从 800°C 时

的残炭率可知,仅MDIAPP的残炭率较APP(14.8%)有所提高,达到16.6%,这可能因为异氰酸酯基团的存在使其交联成炭能力增加。而PUAPP和SiPUAPP在 800°C 的残炭率较APP有所降低,分别降低到13.3%和11.9%,PUR的包覆层在燃烧过程中几乎不成炭,因此经过PUR包覆的最终残炭率较低。

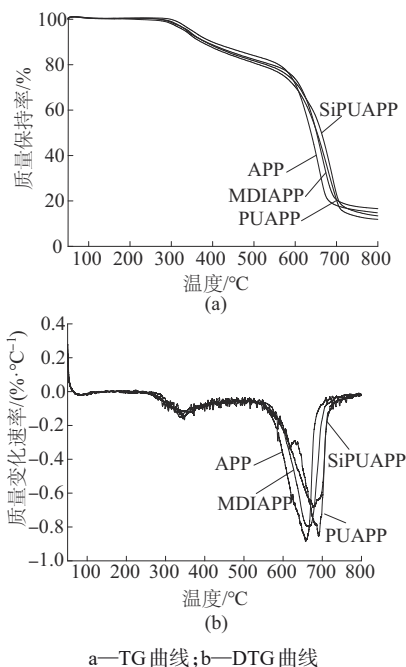


图4 APP,MDIAPP,PUAPP和SiPUAPP的TG和DTG曲线

表2 APP,MDIAPP,PUAPP和SiPUAPP的TG测试数据

样品	$T_{d,1\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$ 时残炭率/%
APP	314	324	658	14.8
MDIAPP	300	338	665	16.6
PUAPP	295	347	691	13.3
SiPUAPP	284	346	678	11.9

2.4 PUR类化合物包覆APP对TPU阻燃性能影响

为了对阻燃TPU复合材料的阻燃性能进行评估,对其进行了LOI和UL 94垂直燃烧测试,测试结果见表3。纯TPU的LOI为22.8%,TPU/5MDIAPP和TPU/5PUAPP的LOI均为27.1%,而TPU/5SiPU的LOI为24.8%。通过MDI以及PU包覆APP可以提高APP阻燃效果。TPU在UL 94垂直燃烧测试中伴随着严重的滴落并且会引燃脱脂棉,只能达到V-2级。TPU/5APP在UL 94垂直燃烧测试中,滴落现象依旧存在但是不会引燃脱脂棉,可以通过UL 94 V-0级。TPU/5PUAPP在UL 94垂直燃烧测试过程中,滴落现象消失,可以通过UL 94 V-0级,并且其第一次和第二次点燃时间明显降低。而TPU/

5MDIAPP 和 TPU/5SiPUAPP 虽然均可通过 UL 94 V-0 级并且不会滴落,但是与 TPU/5PUAPP 相比,其第一次和第二次点燃时间都相对较长。可以看出通过 PU 包覆的 APP 具有更好的阻燃性能。

表3 阻燃TPU复合材料的LOI和UL 94垂直燃烧测试结果

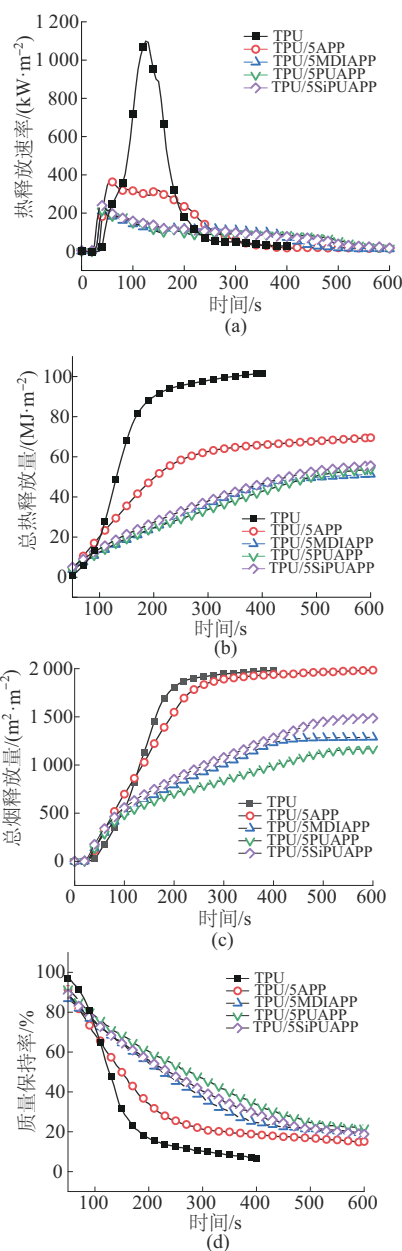
样品	LOI/%	垂直燃烧试验				UL 94
		燃烧时间		是否滴落	是否引燃	
		t_1/s	t_2/s			
TPU	22.8	3.2	9.3	是	是	V-2
TPU/5APP	26.5	0.9	2.6	是	否	V-0
TPU/5MDIAPP	27.1	5.9	3.8	否	否	V-0
TPU/5PUAPP	27.1	1.1	1.5	否	否	V-0
TPU/5SiPUAPP	24.8	2.2	4.8	否	否	V-0

为了进一步评估包覆后 TPU 阻燃性能的变化,对阻燃 TPU 复合材料进行锥形量热测试,测试结果见图 5 和表 4。图 5a 的热释放速率曲线和表 4 中热释放速率峰值(pk-HRR)揭露了复合材料燃烧时的燃烧强度。纯 TPU 的 pk-HRR 为 $1\,099\text{ kW/m}^2$, TPU/5APP 的 pk-HRR 大幅度降低为 373 kW/m^2 。对 APP 进行包覆后,TPU 复合材料的 pk-HRR 进一步降低,TPU/5MDIAPP, TPU/5PUAPP 和 TPU/5SiPUAPP 的 pk-HRR 分别为 $223, 212\text{ kW/m}^2$ 和 240 kW/m^2 ,其中 TPU/5PUAPP 具有最低 pk-HRR。从图 5b 中可以看出,纯 TPU 的总热释放量(THR)为 102 MJ/m^2 ,添加 5%APP 后 TPU/5APP 的 THR 有所降低为 70 MJ/m^2 。而添加经过 PUR 类化合物包覆处理后的 APP,阻燃 TPU 复合材料的 THR 进一步降低,TPU/5MDIAPP 的 THR 为 51 MJ/m^2 , TPU/5PUAPP 的 THR 为 54 MJ/m^2 , TPU/5SiPUAPP 的 THR 为 56 MJ/m^2 。经过 PUR 类化合物包覆处理后其对于材料的热量释放具有更好的抑制作用,其中经过 MDI 包覆处理的具有最好的抑制作用。良好的抑烟性能对于减少在火灾中人员由于窒息死亡尤为重要,图 5c 为总烟释放量(TSR)曲线,TPU/5APP 和纯 TPU 的 TSR 基本一致分别为 $1\,982\text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $1\,985\text{ m}^2/\text{m}^2$,经过包覆处理后其生烟量进一步降低,TPU/5MDIAPP, TPU/5PUAPP 和 TPU/5SiPUAPP 的 TSR 分别为 $1\,288, 1\,169\text{ m}^2/\text{m}^2$ 和 $1\,486\text{ m}^2/\text{m}^2$,这些结果表明 APP 自身没有良好的

表4 阻燃TPU复合材料的锥形量热测试结果

样品	TTI/s	pk-HRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	TSR/(m ² ·m ⁻²)	最终残炭率/%	TML/%
TPU	34	1 099	102	24.9	1 982	7	93
TPU/5APP	26	373	70	19.3	1 985	15	85
TPU/5MDIAPP	24	223	51	15.0	1 288	20	80
TPU/5PUAPP	24	212	54	15.0	1 169	22	78
TPU/5SiPUAPP	18	240	56	14.8	1 486	19	81

注:TTI为点燃时间;av-EHC为平均有效燃烧热;TML为总质量损失率。



a—热释放速率;b—总热释放量;c—总烟释放量;d—残炭率

图5 阻燃TPU复合材料的热释放速率、THR、TSR和残炭率曲线

抑烟效果,而经过包覆后特别是PUAPP具有良好的抑烟效果。在成炭性能方面,TPU的最终残炭率为7%,TPU/5APP的残炭率为15%,经过包覆处理后最终残炭率都有所增加,TPU/5MDIAPP提高到20%,

TPU/5PUAPP 提高到 22%, 而 TPU/5SiPUAPP 提高到 19%, 经过 PU 包覆的 APP 具有更加优异的成炭性能。这表明, 通过 PUR 对 APP 进行包覆, 可以明显降低 $pk-HRR$, 抑制烟气释放, 促进成炭。

为了更好地阐明 PUR 类化合物包覆 APP 在 TPU 中的阻燃方式, 计算了三种不同阻燃效果的量^[118-119], 结果列于表 5。当在 TPU 中添加经过 PUR 类化合物包覆后的 APP 后, TPU/5MDIAPP, TPU/5PUAPP 和 TPU/5SiPUAPP 在火焰抑制效应、成炭效应以及屏障和保护效应都比 TPU/5APP 显著增强。TPU/5PUAPP 在火焰抑制效应、成炭效应、屏障和保护效应具有优异的效果。这表明 PUAPP 在燃烧过程中可以促进形成高质量的炭层从而提高了阻燃性能。

表 5 阻燃 TPU 复合材料阻燃效应的定量评估

样品	火焰抑制效应	成炭效应	屏障和保护效应
TPU/5APP	22.5	8.6	50.7
TPU/5MDIAPP	39.8	14.0	60.0
TPU/5PUAPP	39.8	16.1	64.2
TPU/5SiPUAPP	40.1	12.9	60.0

2.5 聚氨酯类化合物包覆 APP 对 TPU 残炭的影响

从图 6 阻燃 TPU 复合材料的残炭的宏观数码照片以及图 7 的残炭 SEM 图中可以看出。TPU 的残炭较为薄, 并且残炭不完整, 中间存在着较大的孔洞, 炭层基本没有高度。TPU/5APP 的炭层较为完整, 但炭层不够致密表面存在许多孔洞, 炭层高度

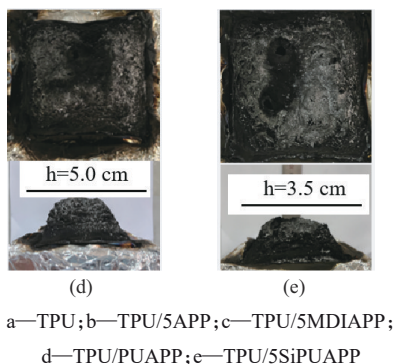
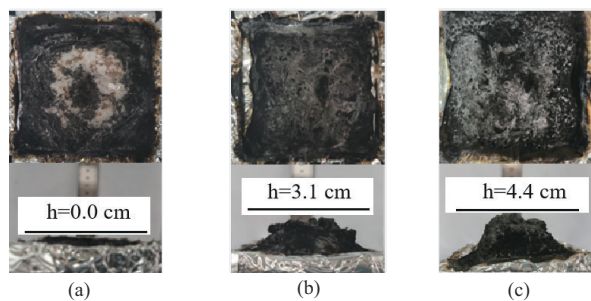
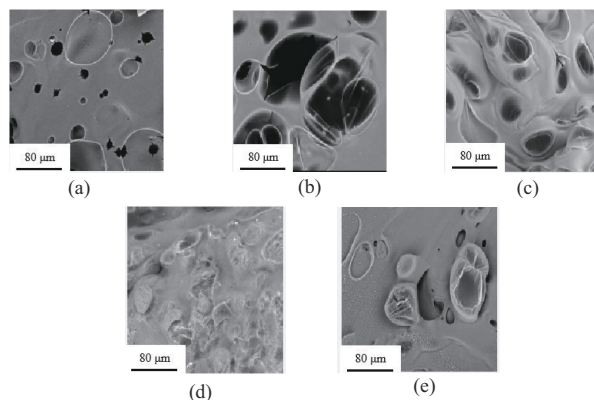


图 6 锥形量热测试后残炭的数码照片



a—TPU; b—TPU/5APP; c—TPU/5MDIAPP;
d—TPU/PUAPP; e—TPU/5SiPUAPP

图 7 锥形量热测试后残炭的 SEM 图

为 3.1 cm。而经过包覆处理的 APP 从残炭的宏观数码照片可以看出, 炭层表面均没有明显的孔洞, 并且其中 TPU/5PUAPP 的炭层具有更高的膨胀高度为 5.1 cm。此外, 还利用 SEM 对残炭表面形貌进行了更精细的观测, 如图 7b 可见, TPU/5APP 呈现典型的膨胀炭层的微观形貌, 具有泡孔结构, 但是泡孔上仍然存在裂缝。TPU/5MDIAPP 炭层表面的泡孔结构变多, 但是还有少量裂缝, 而 TPU/5PUAPP 表面炭层的泡孔结构增多, 并不存在破损的现象, 炭层结构致密, 这表明了形成的膨胀炭层有利于抑制热量和烟气的释放, 表现出优异的阻燃性能。而 TPU/5SiPUAPP 的炭层表面具有较少的泡孔结构, 这也是其 $pk-HRR$ 较高且总生烟量高的原因。结果表明, 经过 PUR 包覆的 APP, 能够促进 APP 形成更致密的膨胀炭层, 从而能够更好地抑制热量的释放以及烟气的释放。

2.6 PUR 类化合物包覆 APP 对 TPU 热稳定性影响

图 8 为阻燃 TPU 复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线, 表 6 总结了 $T_{d,1\%}$, T_{max} 和 700 °C 时的残炭率。可以看出, 所有的 TPU 复合材料样品在氮气氛围下均表现出两个分解阶段。第一阶段是 TPU 硬段(300~380 °C)中氨基甲酸乙酯键的热分解, 第二阶段归因于 TPU 软段(390~500 °C)的热分解^[20-22]。由于 APP 的催化分解^[23], TPU/5APP 的 $T_{d,1\%}$, T_{max1} 和 T_{max2} 低于纯 TPU。TPU/5APP 的残炭率为 25.5%, 是 TPU (12.1%) 的 2 倍, 表明 APP 的加入可以促进 TPU 的成炭。经过 PUR 类化合物包覆后, 三种 TPU 复合材料的 $T_{d,1\%}$ 都较 TPU/5APP 有所提高。此外, 仅有 TPU/5MDIAPP 的残炭率(27.5%)较 TPU/5APP 的高, 而 TPU/5PUAPP 和 TPU/5SiPUAPP 的残炭率均低于

TP/5APP的残炭率,分别为24.9%和24.3%,但均高于纯TPU。

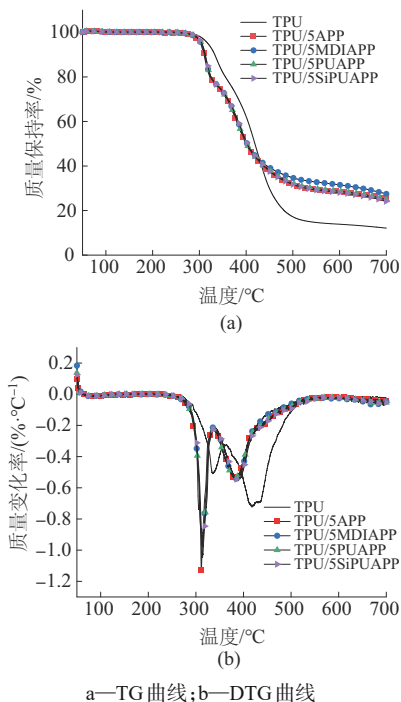


图8 阻燃TPU复合材料TG和DTG图

表6 阻燃TPU复合材料的TG测试数据

样品	$T_{d,1\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	700 °C时残炭率/%
TPU	292	336	418	12.1
TPU/5APP	279	313	382	25.5
TPU/5MDIAPP	282	313	386	27.5
TPU/5PUAPP	284	314	382	24.9
TPU/5SiPUAPP	284	314	388	24.3

2.7 PUR类化合物包覆APP对TPU力学性能影响

对阻燃TPU复合材料通过万用试验机进行了拉伸性能测试,测试结果列于表7,纯TPU的拉伸强度为28.8 MPa,断裂伸长率为621.6%。添加APP后拉伸强度有所降低,TPU/5APP的拉伸强度为25.5 MPa。图9为阻燃TPU复合材料拉伸断面的SEM图,从图9a TPU/5APP拉伸后断面的SEM图中可以看出,APP和TPU之间存在较大的缝隙,APP与TPU的界面结合力较差,这是其拉伸强度降低的原因。而TPU/5PUAPP的拉伸强度较TPU/5APP有所提高,从TPU/5APP的25.5 MPa提高到了27.2 MPa,接近纯TPU的28.8 MPa。从图9c可以看出,PUAPP与TPU基体之间的缝隙减少,具有更好的界面结合力,从而具有更高的拉伸强度;TPU/5PUAPP的断面中存在许多丝状结构,这也是其韧性提高的表现,其断裂伸长率从TPU/5APP的641.1%提高到了672.0%。而TPU/5MDIAPP和TPU/5SiPUAPP的

拉伸强度均较TPU/5APP有所下降,分别降低到了24.5 MPa和24.6 MPa,并且从图9b和图9d可以看出,MDIAPP和SiPUAPP均与TPU基体之间存在较大的缝隙,从而使其拉伸强度下降明显。结果表明,PUAPP与TPU基体之间具有良好的界面结合力,从而使阻燃TPU复合材料具有较好的拉伸性能。

表7 阻燃TPU复合材料的拉伸测试结果

样品	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/5MDIAPP	24.5±0.6	646.2±17.6
TPU/5PUAPP	27.2±0.5	672.0±6.4
TPU/5SiPUAPP	24.6±0.7	646.2±26.2

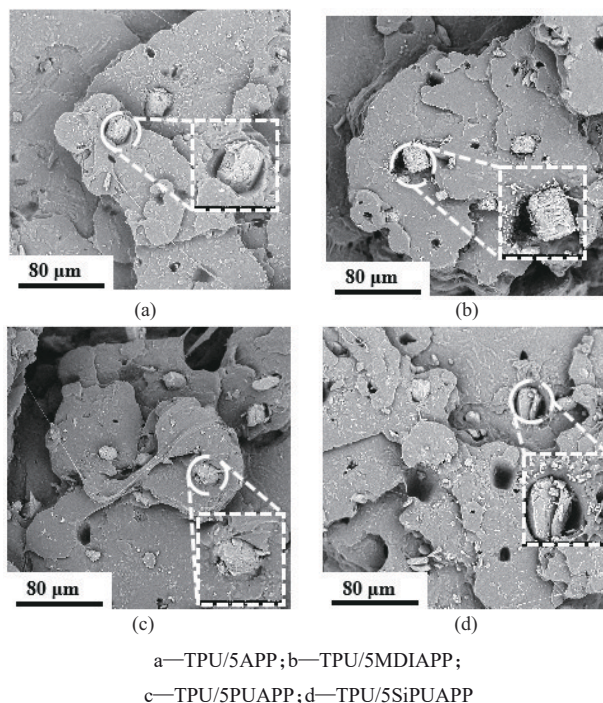


图9 阻燃TPU复合材料拉伸断面的SEM图

3 结论

(1)通过MDI,PUR以及SiPU对APP进行包覆,分别命名为MDIAPP,PUAPP和SiPUAPP。经过PUR类化合物包覆后改善了APP的亲水性,其水接触角从原来的0°分别提高到了128°,134°和138°,这有利于APP的存储和运输。

(2)阻燃性能和力学性能测试结果表明,仅有PUAPP可以使TPU的阻燃性能和力学性能同时提高。TPU/5PUAPP的拉伸强度为27.2 MPa,较TPU/5APP提高了6.7%,而断裂伸长率为672.0%,较TPU/5APP提高了4.8%。TPU/5PUAPP的LOI值从TPU/5APP的26.5%提高到了27.1%,并能通过UL

94垂直燃烧测试V-0级,没有滴落。此外,pk-HRR,THR以及TSR分别较TPU/5APP降低了43.2%,22.8%和41.1%。

参考文献

- [1] 赵廷午.不同软段热塑性聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. 聚氨酯工业,2017,32(4):16-19.
Zhao Tingwu. The synthesis and properties of thermoplastic polyurethane elastomers based on different soft segment[J]. Polyurethane Industry,2017,32(4):16-19.
- [2] Shi Y Q, Wang L C, Fu L B, et al. Sodium alginate-templated synthesis of g-C₃N₄/carbon spheres/Cu ternary nanohybrids for fire safety application[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019,539:1-10.
- [3] Shi Y Q, Fu L B, Chen X L, et al. Hypophosphite/graphitic carbon nitride hybrids: preparation and flame-retardant application in thermoplastic polyurethane[J]. Nanomaterials, 2017, 7(9). DOI: 10.3390/nano7090259.
- [4] Zhu Y L, Cai W, Zhao Y H, et al. Graphite-like carbon nitride/polyphosphoramidate nanohybrids for enhancement on thermal stability and flame retardancy of thermoplastic polyurethane elastomers[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(1):121-128.
- [5] Huang S C, Deng C, Chen H, et al. Novel ultrathin layered double hydroxide nanosheets with in situ formed oxidized phosphorus as anions for simultaneous fire resistance and mechanical enhancement of thermoplastic polyurethane[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2019, 1(8):1 979-1 990.
- [6] Liu L B, Xu Y, He Y T, et al. An effective mono-component intumescent flame retardant for the enhancement of water resistance and fire safety of thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymer Degradation And Stability, 2019, 167:146-156.
- [7] Chen X L, Jiao C M, Zhang J, et al. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with hydroxyl silicone oil and its flame retardance in thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 104(3):1 037-1 043.
- [8] Chen X L, Jiang Y F, Jiao C M, et al. Smoke suppression properties of ferrite yellow on flame retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 266:114-121.
- [9] Wang B B, Sheng H B, Shi Y Q, et al. The influence of zinc hydroxystannate on reducing toxic gases (CO, NO_x and HCN) generation and fire hazards of thermoplastic polyurethane composites[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 314:260-269.
- [10] Liu X D, Gu X Y, Sun J, et al. Preparation and characterization of chitosan derivatives and their application as flame retardants in thermoplastic polyurethane[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 167: 356-363.
- [11] Wu Q, Liu Y X, Han Z Q, et al. Surface modification of bamboo fibers by diammonium phosphate and their applications in flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(25).DOI:10.1002/app.50606.
- [12] Gao W Y, Qian X D, Wang S J, et al. Preparation of hybrid silicon materials microcapsulated ammonium polyphosphate and its application in thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135(4). DOI:10.1002/app.45742.
- [13] Liu X D, Sun J, Zhang S, et al. Effects of carboxymethyl chitosan microencapsulated melamine polyphosphate on the flame retardancy and water resistance of thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Degradation And Stability, 2019, 160:168-176.
- [14] Liu L B, Xu Y, Li S, et al. A novel strategy for simultaneously improving the fire safety, water resistance and compatibility of thermoplastic polyurethane composites through the construction of biomimetic hydrophobic structure of intumescent flame retardant synergistic system[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 176. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107218.
- [15] Chen Y J, Li L S, Wang W, et al. Preparation and characterization of surface-modified ammonium polyphosphate and its effect on the flame retardancy of rigid polyurethane foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134. DOI:10.1002/app.45369.
- [16] Zhang J F, Wang H Q, Sun W X, et al. Surface modification on ammonium polyphosphate and its enhanced flame retardancy in thermoplastic polyurethane[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(8):2 879-2 886.
- [17] 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.
- [18] Chen Y J, Wang W, Qiu Y, et al. Terminal group effects of phosphazene-triazine bi-group flame retardant additives in flame retardant polylactic acid composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 140:166-175.
- [19] Chen Y J, Wu X D, Qian L J. Flame-retardant behavior and protective layer effect of phosphazene-triazine bi-group flame retardant on polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137. DOI:10.1002/app.49523.
- [20] Shi Y Q, Liu C, Duan Z P, et al. Interface engineering of MXene towards super-tough and strong polymer nanocomposites with high ductility and excellent fire safety[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399. DOI:10.1016/j.cej.2020.125829.
- [21] Wu W, Zhao W J, Gong X J, et al. Surface decoration of Halloysite nanotubes with POSS for fire-safe thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 101:107-117.
- [22] Liu C, Wu W, Shi Y Q, et al. Creating MXene/reduced graphene oxide hybrid towards highly fire safe thermoplastic polyurethane nanocomposites[J]. Composites Part B-Engineering, 2020, 203. DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108486.
- [23] Fan S, Sun Y L, Wang X L, et al. A novel organic-inorganic flame retardant of ammonium polyphosphate chemically coated by schiff base-containing branched polysiloxane for polyamide 6[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):2 763-2 774.