

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.022

DOPO 基反应型阻燃剂的制备及其阻燃热塑性聚氨酯

齐鸣¹, 张文佳², 单德鹏¹, 王金龙¹, 彭正³, 杨承刚³, 陈泳齐², 宋佳音⁴, 刘鲁斌²

(1. 国网黑龙江省电力有限公司, 哈尔滨 150040; 2. 黑龙江省阻燃材料分子设计与制备重点实验室, 哈尔滨 150040;

3. 国网四川电力送变电建设有限公司, 成都 610000; 4. 东北林业大学计算机与控制工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 以 10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)和甲苯二异氰酸酯(TDI)为原料,通过加成反应成功制备了含端异氰酸酯基的 DOPO 基反应型阻燃剂(DRFR),并将其引入到热塑性聚氨酯(TPU)基体中,从而制备阻燃 TPU 复合材料,并对 TPU/DRFR 复合材料的阻燃性能、燃烧行为、热降解性能和力学性能进行研究。结果表明,当 DRFR 的质量分数为 26% 时,TPU/DRFR 复合材料的阻燃等级达到 UL 94 V-0 级,极限氧指数达 27.6%,且熔滴得到了明显的抑制。DRFR 的引入促进了 TPU 基体的提前降解炭化,从而使 TPU/DRFR 复合材料表面形成了致密、均一且坚硬的炭层,其有效地在固相中发挥了“挡板”作用,使得 TPU/DRFR 复合材料的热释放速率峰值和总热释放量与纯 TPU 相比分别降低了 49.64% 和 34.65%。与此同时,DRFR 在分解过程中,产生的含磷自由基和惰性气体有效地在气相中发挥了抑制作用,从而使 TPU/DRFR 复合材料获得了优异的火安全性能。此外,DRFR 的引入对 TPU 分子链段起到了交联作用,显著增强了 TPU 复合材料的拉伸强度。

关键词: 热塑性聚氨酯; DOPO 基反应型阻燃剂; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0142-06

Preparation of DOPO-based reactive flame retardants and their flame-retardant thermoplastic polyurethanes

QI Ming¹, ZHANG Wenjia², SHAN Depeng¹, WANG Jinlong¹, PENG Zheng³, YANG Chenggang³, CHEN Yongqi², SONG Jiayin⁴, LIU Lubin²

(1. State Grid Heilongjiang Electric Power Company Limited, Harbin 150040, China; 2. Heilongjiang Key Laboratory of Molecular Design and Preparation of Flame Retarded Materials, Harbin 150040, China; 3. State Grid Sichuan Electric Power Transmission and Transformation Construction Company Limited, Chengdu 610000, China; 4. College of Computer and Control Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract : 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-10-hydro-9-oxa-10-phospha-phenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ) and toluene diisocyanate (TDI) were used as raw materials, and a DOPO-based reactive flame retardant (DRFR) containing terminal isocyanate groups was successfully prepared by addition reaction. DRFR was introduced into the thermoplastic polyurethane (TPU) matrix for preparing flame-retardant TPU composites. The flame retardancy, combustion behaviors, thermal degradation properties, and mechanical properties of TPU/DRFR composites were studied. The results show that, when the addition amount of DRFR is 26 wt%, the flame retardant rating of the TPU/DRFR composite successfully reaches UL 94 V-0 rating with limited oxygen index of 27.6%. The melting drops of TPU composites are significantly suppressed. The introduction of DRFR promotes the early degradation and charring of TPU matrix and leads to the formation of a dense, homogeneous and compact char layer on the surface of TPU/DRFR composites. It effectively exerts the shielding effect in condensed phase and the peak heat release rate and total heat release of TPU/DRFR composites are reduced by 49.64% and 34.65% compared with that of pure TPU. Meanwhile, the phosphorus-containing radicals and inert gases generated from the decomposition of DRFR effectively play the inhibition effect in gas phase. Therefore, the TPU/DRFR composites obtain excellent fire safety performance. In addition, the introduction of DRFR plays a cross-linking role on the TPU molecular chain segments, which significantly enhances the tensile strength of the TPU composites.

Keywords : thermoplastic polyurethane ; DOPO-based reactive flame retardant ; flame retardancy ; mechanical property

基金项目: 国家自然科学基金项目(52203082), 中央高校基本科研业务费项目(2572022BU02), 国网黑龙江省电力有限公司科技项目(522401220002), 黑龙江省重点研发计划项目(GZ20220056), 东北林业大学大学生创新训练计划项目(S202210225155)

通信作者: 刘鲁斌, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事高性能阻燃高分子材料、多功能生物基复合材料的研究

收稿日期: 2023-12-04

引用格式: 齐鸣, 张文佳, 单德鹏, 等. DOPO 基反应型阻燃剂的制备及其阻燃热塑性聚氨酯[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 142-147.

QI Ming, ZHANG Wenjia, SHAN Depeng, et al. Preparation of DOPO-based reactive flame retardants and their flame-retardant thermoplastic polyurethanes[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 142-147.

热塑性聚氨酯弹性体(TPU)作为一种介于塑料和橡胶间的弹性体材料,由于其具有优异的力学性能,以及良好的耐磨性、耐介质性及耐化学腐蚀性等优点,使得TPU材料在电线电缆、汽车制造、新能源等领域得到广泛的应用^[1-4]。但TPU材料易燃,且在燃烧过程中,产生大量的熔滴和浓烟,限制了其在大部分应用领域的应用^[5-6]。因此,在TPU应用过程中需进行必要的阻燃改性。

近年来,由于阻燃效率相对较高的卤系阻燃剂在热裂解或燃烧时会生成大量的浓烟和腐蚀性的有毒气体,如:多溴二苯并呋喃、二噁英等,基于环保和可持续发展的要求及2003年欧盟RoHS, WEEE指令的颁布,一些含卤阻燃剂已被禁用,使得当前开发绿色无卤环保阻燃剂的呼声越来越高^[7-8]。其中,有机磷系阻燃剂由于具有低烟、无毒等优点,被公认为可替代卤系阻燃剂的重要产品之一,在TPU阻燃领域展现了广阔的发展前景。

目前,常用于TPU的磷系阻燃剂主要有芳基磷酸酯类[双酚A(磷酸二苯酯)、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、三苯基磷酸酯等]、聚磷酸盐类(聚磷酸铵、聚磷酸三聚氰胺等)及烷基次磷酸盐,由于上述磷系阻燃剂在阻燃TPU过程中存在热稳定性低、阻燃效率较低、易迁移析出、与聚合物的相容性差、导致TPU材料力学性能显著降低、加工困难等系列问题,严重限制了磷系阻燃TPU材料在某些特殊领域的应用^[9]。近年来,随着5G通讯、新能源等领域的不断发展,对阻燃TPU复合材料提出了更高的要求,其不仅要具有一定的阻燃性能,还要具备出色的耐水、相容、加工及力学等综合性能^[10-11]。笔者针对当前快速发展的高科技领域对高性能阻燃剂的需求,通过结构设计,以含P—O, P—C键的10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)及甲苯二异氰酸酯(TDI)为起始原料,通过调控DOPO-HQ和TDI的配比,制备了含端异氰酸酯基的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)基大分子反应型阻燃剂(DRFR),并将其应用于TPU的阻燃。由于在加工过程中,制备的DRFR与TPU的分子链会发生亲核加成反应,从而解决了应用于TPU材料的传统含磷阻燃剂的热稳定性低、易迁移析出、相容性差及加工困难等问题。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPU:US-385A,德国拜耳公司;

DOPO-HQ:98%,上海麦克林生化科技有限公司;

TDI:98%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪:RM-200C,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

平板硫化机:SL-6,哈尔滨特种塑料制品有限公司;

水热合成反应釜:100 mL,西安仪贝尔设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:UL61010-1,美国Thermo公司;

核磁共振仪:AV II HD-400,德国布鲁克公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:JF-3,南京市江宁区分析仪器厂;

垂直燃烧测定仪:CZF-3,江宁县分析仪器厂;

热重(TG)分析仪:TGA-8000,美国PE公司;

万能力学拉力机:RGT-20A,深圳瑞格尔有限公司;

锥形量热仪:6810,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司。

1.3 DRFR的合成

产物DRFR的合成路线如图1所示。将聚四氟乙烯衬套内抽真空后吹入高纯氮气,反复5次确保反应装置内达到无氧无水条件。向聚四氟乙烯衬套中加入24.82 g (0.075 mol)的DOPO-HQ和14.66 g (0.082 5 mol)的TDI,保证加料总体积小于内胆容积80%,用玻璃棒充分搅拌,使反应原料混合均匀,此时反应混合物为白色糊状物质。然后将水热合成反应釜拧紧,置于高温烘箱内,分别在150 °C和

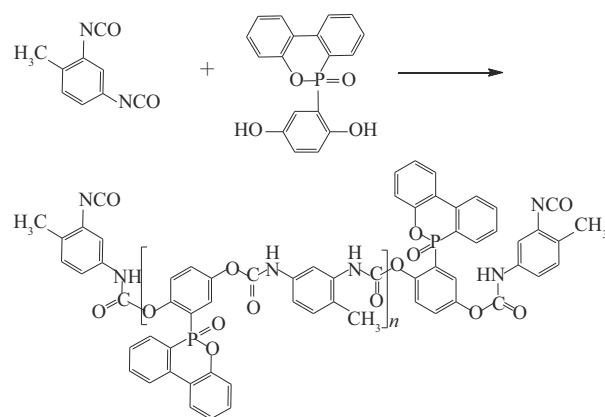


图1 DRFR的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of DRFR

180℃下各反应1 h。反应结束后,将取出的产物用粉碎机进行粉碎,得到中间体,再放置在转矩流变仪中(180~200℃)继续反应3 h,经充分均匀的反应后,取出最终产物DRFR。产物为黄色固体,产率为96%~98%。将取出的产品用粉碎机进行粉碎,测得熔程为205~213℃。

1.4 阻燃TPU/DRFR复合材料的制备

将合成产物DRFR与TPU干燥后,按照一定配比(阻燃剂DRFR的质量分数分别为22%,24%,26%)通过高速搅拌器混合均匀后,再通过转矩流变仪熔融共混15 min,各区加热温度分别为180,180,180℃,转速为60 r/min。物料在腔体中混合均匀后,放置在平板硫化机上,在180℃,10 MPa压力下进行热压成型,然后切割成标准样条,进行性能测试。

1.5 测试与表征

FTIR测试:采用FTIR仪对原料DOPO-HQ以及DOPO-HQ与TDI的反应产物DRFR进行分析。

核磁共振氢谱(¹H NMR)测试:以氘代二甲基亚砜(DMSO-d₆)为溶剂,在核磁共振仪上对DRFR进行分析。

垂直燃烧测试:参照ASTM D3801-2019,使用水平垂直燃烧测定仪测试纯TPU和TPU/DRFR复合材料样条的阻燃性能。

LOI测试:参照ASTM D2863-2019,使用LOI测定仪测试纯TPU和TPU/DRFR复合材料样条的阻燃性能。

TG分析测试:在N₂条件下,取5~8 mg的样品,测试其在50~800℃下的热降解行为,升温速率为10℃/min。

拉伸性能测试:参照GB/T 528-2009,通过万能力学拉力机对纯TPU和TPU/DRFR复合材料的拉伸性能进行测试,测试速度为100 mm/min。

锥形量热测试:参照ISO 5660-1:2002,对尺寸为90 mm×90 mm×3 mm的纯TPU和TPU/DRFR复合材料样品进行锥形量热测试,从而获得相关的锥形量热测试数据。

2 结果与讨论

2.1 DRFR的结构分析

为了证明反应型阻燃剂DRFR的成功合成,通过FTIR和¹H NMR对反应型阻燃剂DRFR的结构进行了分析。图2a为反应原料DOPO-HQ和产物

DRFR的FTIR谱图。从反应原料DOPO-HQ的FTIR谱图中发现,在3 406 cm⁻¹处为其—OH的特征峰,在3 011,1 595,1 495,1 450 cm⁻¹处为其苯环上—C—H的伸缩振动峰和苯环的特征峰,在923,1 184 cm⁻¹处为—P—O—Ar的振动吸收峰^[12-14]。然而,通过DOPO-HQ和TDI进行加成反应后,从反应产物DRFR的FTIR谱图中看出,在3 406 cm⁻¹处的—OH的吸收峰明显消失,且在1 739 cm⁻¹处出现了酯键的伸缩振动峰,说明DOPO-HQ的酚羟基被完全反应^[15]。与此同时,在2 263 cm⁻¹处明显出现了异氰酸酯基(—N=C=O)的伸缩振动峰,表明DRFR末端异氰酸酯基得到了保留。

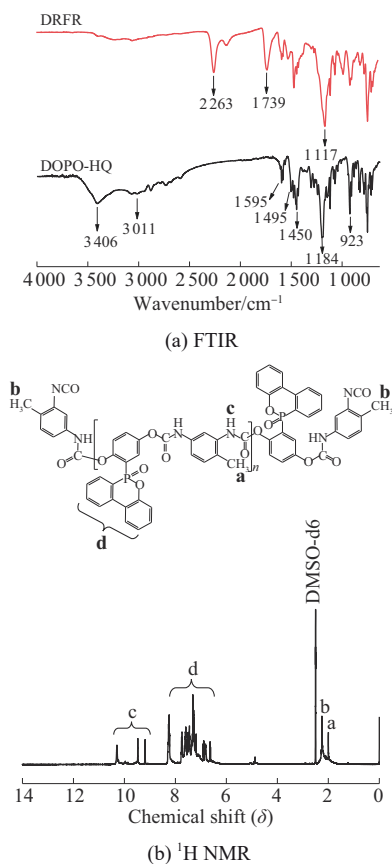


图2 DRFR的FTIR和¹H NMR谱图

Fig. 2 FTIR and ¹H NMR spectra of DRFR

图2b为产物DRFR的¹H NMR谱图,从谱图中可以看出在化学位移δ=1.9和δ=2.2的峰对应末端TDI上和重复链节中TDI上的—CH₃,由于反应物TDI有甲苯-2,4-二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯两种结构,故在δ=6.6至δ=8.2处和δ=9.2至δ=10.2处的峰形相对复杂,分别是DOPO-HQ,TDI中苯环上和氨基甲酸酯结构中H原子的化学位移。通过上述FTIR和¹H NMR谱图的分析结果,证明了反应

型阻燃剂DRFR的成功合成。

2.2 TPU/DRFR复合材料阻燃性能分析

将合成的反应型阻燃剂DRFR通过熔融共混的形式引入到TPU基体中,通过LOI和垂直燃烧(UL 94)测试对其阻燃性能进行表征,测试结果见表1。纯TPU在大气条件下极易燃烧,其LOI值仅为19.0%,且在燃烧过程中产生大量的带火熔滴。随着DRFR阻燃剂含量增加,TPU/DRFR复合材料的阻燃性能随之提高。当阻燃剂DRFR的质量分数为26%时,TPU/DRFR复合材料的LOI升至27.6%,同时,TPU/DRFR复合材料在垂直燃烧测试中通过了UL 94 V-0级。

表1 TPU/DRFR复合材料的LOI和垂直燃烧测试数据

Tab. 1 LOI and vertical combustion test data for TPU/DRFR composites

DRFR mass fraction/%	t_1/s	t_2/s	Droplet	Ignition	UL 94 grade	LOI/%
0	2.21	5.15	Yes	Yes	V-2	19.0
22	19.52	18.19	No	No	V-1	26.3
24	7.93	7.80	No	No	V-1	26.8
26	3.13	4.31	No	No	V-0	27.6

Note: t_1 is the extinguishing time after the first ignition for 10 s, t_2 is the extinguishing time after the second ignition for 10 s.

2.3 TPU/DRFR复合材料燃烧行为分析

为了研究燃烧过程中DRFR的引入对TPU材料燃烧行为的影响,通过锥形量热测试对纯TPU和DRFR质量分数为26%的TPU/DRFR复合材料燃烧行为进行了表征与分析,相关的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)曲线如图3所示,获得的测试数据见表2。

由表2看出,纯TPU的点燃时间(TTI)是54 s,但是随着DRFR的引入,TPU/DRFR的TTI为30 s,这是由于DRFR在燃烧过程中,对TPU材料具有催化降解的作用,从而减少了点燃时间。从图3看出,纯TPU被点燃后会迅速燃烧,在110 s时出现HRR峰值(PHRR),并且PHRR高达856 kW/m²。随着DRFR的引入,TPU/DRFR复合材料的PHRR明显降低至431 kW/m²,与纯TPU材料相比下降了49.64%,达到PHRR的时间(t_{PHRR})由110 s下降到55 s。与此同时,相比于纯TPU,TPU/DRFR复合材料的燃烧时间明显延长,这是由于DRFR在材料燃烧过程中,会产生磷酸类化合物,促进了TPU材料的提前降解炭化,炭层有效地在凝聚相中发挥了隔绝热量、氧气及可燃物挥发的作用。此外,DRFR中含有大量的N元素,其会分解产生大量NH₃,N₂等不燃

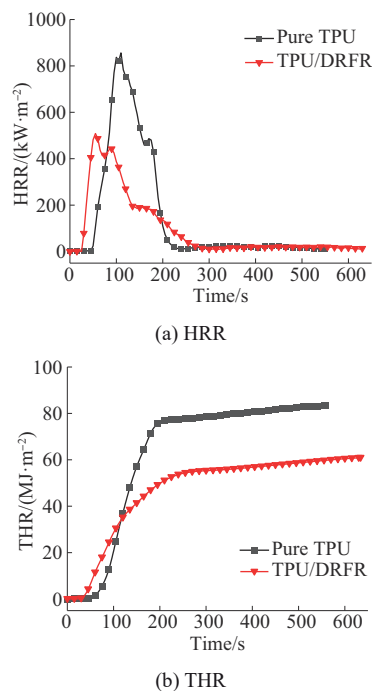


图3 纯TPU和TPU/DRFR复合材料的HRR和THR曲线

Fig. 3 HRR and THR curves of pure TPU and TPU/DRFR composites

表2 纯TPU和TPU/DRFR复合材料的锥形量热测试数据

Tab. 2 Cone calorimetry test data of pure TPU and TPU/DRFR composites

Sample	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	t_{PHRR}/s	THR/(MJ·m ⁻²)	av-EHC/(MJ·kg ⁻¹)	Residual char/%
pure TPU	54	856	110	78.49	26.1	1.75
TPU/DRFR	30	431	55	51.29	18.4	9.73

性气体,从而有效地在气相中发挥了抑制作用,使得TPU/DRFR复合材料的THR明显降低,从纯TPU的78.49 MJ/m²降低至51.29 MJ/m²,降低了近34.65%。因此,反应型阻燃剂DRFR的引入使TPU材料获得了优异的阻燃性能。

同时,平均有效燃烧热(av-EHC)可以衡量气相中可燃物的燃烧的程度^[14]。从表2可以看出,纯TPU的av-EHC值达26.1 MJ/kg,而TPU/DRFR复合材料的av-EHC值明显下降,且降至18.4 MJ/kg,降低幅度为29.5%,这是由于DRFR受热分解时产生磷自由基、磷氧自由基,其在气相中可捕获活性H·,O·和OH·,与此同时,DRFR受热分解产生的不燃性气体,在气相中发挥了稀释氧气及可燃性挥发物的作用,从而使得阻燃TPU/DRFR复合材料的av-EHC显著降低。

图4为纯TPU和TPU/DRFR复合材料的残炭照片。锥形量热测试后,纯TPU的炭层小于1 cm,而

加入质量分数26% DRFR的TPU/DRFR复合材料的炭层高度明显提高,提高至3 cm;从残炭的正面图片来看,纯TPU锥形量热测试后只有很少的残炭,而加入质量分数26% DRFR后,TPU/DRFR复合材料残炭量明显增加(如图4),形成了连续、致密且坚硬的炭层,在燃烧过程中,其在材料表面有效地发挥了隔绝热量及空气的作用,使内部材料免于被点燃,这也有利于材料获得良好的阻燃效果。

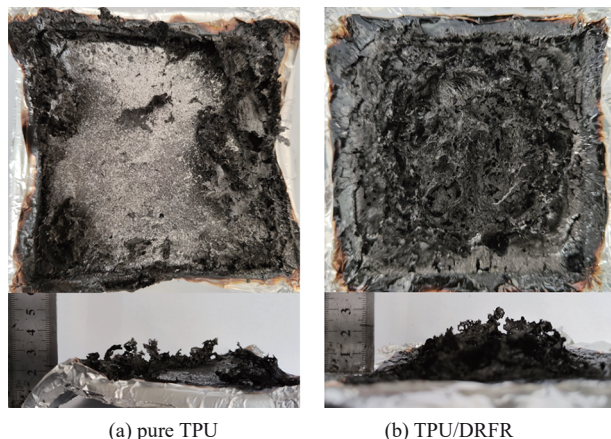


图4 纯TPU和TPU/DRFR复合材料的残炭照片

Fig. 4 Photos of char residue for pure TPU and TPU/DRFR composites

2.4 TPU/DRFR复合材料热降解性能分析

图5为阻燃剂DRFR、纯TPU及TPU/DRFR复合材料的TG和DTG分析曲线。

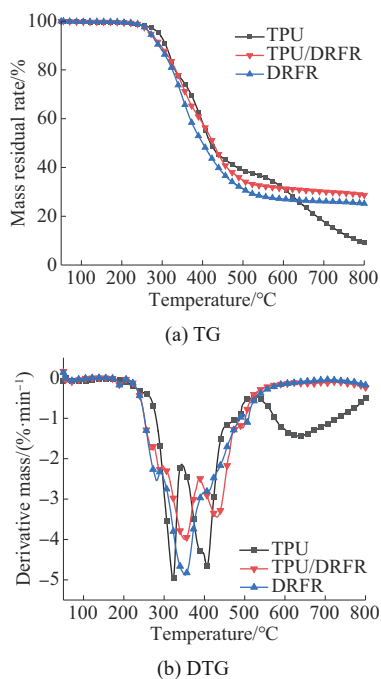


图5 DRFR、纯TPU与TPU/DRFR复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves for DRFR, pure TPU and TPU/DRFR composites

从图5可以看出,阻燃剂DRFR的起始热分解温度(失重5%对应温度)为270.5 °C,这表明阻燃剂DRFR具有良好的热稳定性,能满足TPU材料的加工温度要求。纯TPU的起始热分解温度(失重5%对应温度)为292.0 °C,在800 °C时的残炭率仅为9.11%。随着DRFR阻燃剂的引入,由于DRFR的催化降解作用,TPU/DRFR复合材料的初始热降解温度明显降低。且相比于纯TPU,TPU/DRFR的最大失重速率对应峰值明显降低,这归因于DRFR的引入促进了TPU基体的降解炭化,形成的炭层有效地在凝聚相中发挥了“挡板”作用。因此,TPU/DRFR复合材料的残炭率从纯TPU的9.11%提高至28.66%。

2.5 TPU/DRFR复合材料力学性能分析

为了研究DRFR的引入对TPU材料力学性能的影响,通过力学性能测试对纯TPU和TPU/DRFR复合材料的力学性能进行了分析,相关结果见表3。由表3看出,纯TPU的拉伸强度为10.40 MPa,具有高的延展性,断裂伸长率达1 015.38%。随着DRFR含量的增加,由于其结构与TPU相似,且在加工过程中对TPU分子链的交联作用,使得TPU/DRFR复合材料的拉伸强度比纯TPU明显提高,当DRFR的质量分数为26%时,TPU/DRFR复合材料的拉伸强度相比于纯TPU提高了8.8%。虽然TPU/DRFR复合材料的断裂伸长率有一定的降低,但TPU/DRFR复合材料作为弹性体材料,仍保持着较良好的延展性,可满足大部分领域的使用需求。此外,当DRFR的质量分数为26%时,阻燃等级达到了UL 94 V-0级。通常传统磷系阻燃剂的大量引入会导致TPU复合材料的拉伸性能显著降低,而笔者制备的TPU/DRFR复合材料保持着较高的拉伸强度,这对于扩大阻燃TPU的应用范围具有重要的意义^[16]。

表3 纯TPU和TPU/DRFR复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

TPU/DRFR composites		
DRFR mass fraction/ %	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/ %
0	10.40	1 015.38
22	12.76	673.48
24	11.87	480.86
26	11.31	412.86

3 结论

(1)通过DOPO-HQ和TDI的加成反应成功制备了类聚氨酯的反应型阻燃剂DRFR,并将其引入到

TPU 基体中,成功制备了阻燃 TPU/DRFR 复合材料。

(2)当 DRFR 的质量分数达 26% 时,TPU/DRFR 复合材料的 LOI 从纯 TPU 的 19.0% 增加到 27.6%,阻燃等级达到了 UL 94 V-0 级,且显著抑制了 TPU 材料的熔滴现象。

(3) DRFR 的引入有效地促进了 TPU 复合材料的提前降解炭化,形成的高质量炭层在凝聚相中有效地阻止了氧气、热量和可燃物的传递。此外,DRFR 分解产生的含磷自由基及不可燃性气体在气相中发挥优异的抑制作用,从而使 TPU 获得了出色的阻燃性能。

(4)相比于纯的 TPU,TPU/DRFR 复合材料的 PHRR 和 THR 分别下降了 49.64% 和 34.65%。DRFR 的引入不仅赋予了 TPU 良好的阻燃性能,还通过化学交联提高了 TPU/DRFR 复合材料的拉伸强度。

参考文献

- [1] 张兴东,韩间涛,李荣勋,等.脂肪族热塑性聚氨酯的合成及其改性 PVC 的性能[J].工程塑料应用,2017,45(11):46-50.
ZHANG Xingdong, HAN Jiantao, LI Rongxun, et al. Synthesis of aliphatic thermoplastic polyurethanes and performances of it modified PVC[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11): 46-50.
- [2] SUT A, METZSCH-ZILLIGEN 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, 156:43-58.
- [3] CHEN X, WEI Z, WANG W, et al. Properties of flame-retardant TPU based on para-aramid fiber modified with iron diethyl phosphinate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(1): 170-178.
- [4] 陈健,别明智.热塑性聚氨酯弹性体增韧 POM 材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2019,47(7):119-123.
CHEN Jian, BIE Mingzhi. Preparation and properties of thermoplastic polyurethane elastomer toughened POM material[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7):119-123.
- [5] 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. Ammonium polyphosphate coated by polyurethane compounds and its application in TPU [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 51(8):141-148.
- [6] 胡瑾.热塑性聚氨酯弹性体的合成及阻燃性能研究[D].北京:北京理工大学,2016.
HU Jin. Synthesis and flame Retardancy of thermoplastic polyurethane elastomers[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2016.
- [7] GUO Y, CHANG C C, HALADA G, et al. Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 137: 205-215.
- [8] 王迪,苏明,张胜,等. APP/BF - KH550 协同阻燃热塑性聚氨酯的性能[J].工程塑料应用,2020,48(1):114-118.
WANG Di, SU Ming, ZHANG Sheng, et al. Properties of APP/BF-KH550 co-flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):114-118.
- [9] 杨舒逸,金怀洋,高山俊,等.热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(6):138-142.
YANG Shuyi, JIN Huaiyang, GAO Shanjun, et al. Research progress on modification of thermoplastic polyurethane elastomers[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):138-142.
- [10] LI D S, LIU L B, ZHANG Z Y, et al. An urethane-based phosphonate ester for improving flame retardancy and smoke suppression of thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 188. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109568.
- [11] 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.
- [12] XU Y, YAN C, DU C, et al. High-strength, thermal-insulating, fire-safe bio-based organic lightweight aerogel based on 3D network construction of natural tubular fibers[J]. Composites Part B-Engineering, 2023, 261. DOI:10.1016/j.compositesb.2023.110809.
- [13] LIU L B, XU Y, XU M J, et al. Economical and facile synthesis of a highly efficient flame retardant for simultaneous improvement of fire retardancy, smoke suppression and moisture resistance of epoxy resins[J]. Composites Part B-Engineering, 2019, 167: 422-433.
- [14] LIU L B, XU Y, PAN Y, et al. Facile synthesis of an efficient phosphonamide flame retardant for simultaneous enhancement of fire safety and crystallization rate of poly (lactic acid) [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421. DOI: 10.1016/j.cej.2020.127761.
- [15] XU Y, QIU Y, LIU L B, et al. A novel and multifunctional flame retardant nucleating agent towards superior fire safety and crystallization properties for biodegradable poly (lactic acid) [J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(11):4 210-4 221.
- [16] 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.