

基于光谱学分析的聚氨酯弹性体/聚磷酸铵/氢氧化铝 复合材料阻燃机理研究

彭建文¹, 肖崇¹, 宋强¹, 彭中朝¹, 黄若森¹, 杨亚东³, 唐刚^{1, 2, 3*}

1. 博硕科技(江西)有限公司, 江西 吉安 343100
2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026
3. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

摘要 采用熔融共混技术, 将聚磷酸铵(APP)和氢氧化铝(ATH)引入到聚氨酯弹性体(TPU)中, 制备了一系列热塑性聚氨酯/聚磷酸铵/氢氧化铝(TPU/APP/ATH)复合材料。采用傅里叶红外光谱(FTIR)、X-射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、激光拉曼光谱研究了TPU和阻燃TPU(FR-TPU)复合材料燃烧后炭渣的微观形貌、表面结构、元素组成、键合状态和石墨化程度, 结合阻燃性能测试, 揭示APP和ATH的协同阻燃机制。SEM分析表明相较于APP与ATH单独使用, TPU/APP/ATH炭层的空洞结构更少, 炭渣的致密性更高。XPS分析表明FR-TPU的炭渣中C元素含量相比于纯TPU有所降低, O元素的含量有所上升, 其中TPU/APP10/ATH10的C元素含量从88.2%降至69.24%, O元素的含量从8.07%升至17.78%, P和Al元素含量相较于单独添加分别从11.74%和16.36%下降至3.91%和3.31%。在此基础上, 通过对C元素的分峰拟合发现TPU炭渣中C—C/C—H, C—O/C—N和C=O/C=N含量分别为61.05%, 35.65%和3.30%; TPU/APP10/ATH10炭渣中三种结构含量分别为45.38%, 45.00%和9.63%, 说明ATH和APP复配使用有利于C元素形成酯、醚、羰基、羧酸(盐)、酯基等结构。通过对O元素的分峰拟合发现, TPU炭渣中O₂/H₂O, —O—, =O三种结构含量分别为28.75%, 44.36%和26.89%; TPU/APP10/ATH10炭渣中O₂/H₂O, —O—, =O三种结构含量分别为44.33%, 32.78%和22.89%, 说明APP和ATH的加入有利于炭渣中O元素形成O₂/H₂O结构。通过对N元素的分峰拟合发现, TPU炭渣中—NH—, =N结构的N元素含量分别为40.93%和59.07%; TPU/APP10/ATH10中—NH—, =N结构的N元素含量分别47.17%和52.83%, 说明ATH与APP复配使用促进了—NH—结构的形成。拉曼测试表明, 相比于单独使用, APP和ATH复配使用, 炭层的石墨化程度更好, 致密性更高。以上分析结合阻燃测试可以得出TPU/APP/ATH复合材料阻燃机制: ATH受热分解生成氧化铝, 吸收热量并释放大水蒸气, 有效促进APP降解, 生成不燃性的氨气和聚磷酸, 氨气和水蒸气稀释可燃性气体的浓度。随着温度继续升高, 氧化铝可继续与聚磷酸反应生成偏磷酸铝[Al(PO₃)₃], 同步催化聚氨酯基体成炭, 形成高度石墨化炭层, 石墨化炭层与偏磷酸铝一起覆盖在基体表面, 有效抑制燃烧区域物质以及能量的运输, 从而达到阻燃目的。

关键词 光谱分析; 聚氨酯弹性体; 聚磷酸铵; 氢氧化铝; 阻燃; 协同作用

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)12-3901-08

引言

聚氨酯弹性体(TPU)作为一种新型热塑性聚合物具有

良好耐磨性、柔韧性和耐环境性, 广泛应用于电线电缆、建筑、汽车、家具等诸多行业^[1-2]。然而, 由于其本身富含碳、氢、氧、氮等有机元素, 热塑性聚氨酯弹性体极易燃烧, 并在燃烧过程中释放大热量和有毒烟气, 对周围的人员和环

收稿日期: 2020-11-02, 修订日期: 2021-02-16

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2017M610399)资助

作者简介: 彭建文, 1982年生, 博硕科技(江西)有限公司工程师

e-mail: Pedro.Peng@luxshare-ict.com

* 通讯作者 e-mail: gangtang@mail.ustc.edu.cn

境造成威胁,上述不足严重制约了其在相关领域的使用。因此,开发阻燃型 TPU(FR-TPU)成为业界关注的焦点^[3-6]。

对于 TPU 材料的阻燃主要采用本质型和添加型阻燃两种策略。其中添加型阻燃由于其条件可控、制备简单、成本低廉等优势成为提高 TPU 复合材料阻燃性能的主要方法。目前用于 TPU 的阻燃剂主要有聚磷酸铵、次磷酸铝、膨胀石墨、金属氢氧化物等^[5-9]。聚磷酸铵作为一种新型磷系阻燃剂具有阻燃效率高、低烟、无卤等特点而备受业界关注,其主要通过热解形成聚磷酸促进聚合物成炭,同时热解释放的氨气对可燃性产物进行稀释达到阻燃目的。Ni 等^[10]采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和季戊四醇(PER)为壳层原料通过原位聚合反应制备微胶囊化聚磷酸铵(MCAPP),研究发现微胶囊化处理明显提高复合材料耐水性,TPU/MCAPP30 在经过 70 °C 热水处理 168 h 后依旧能够保持 UL-94V-0 级。Huang 等^[11]通过静电自组装技术制备双氢氧化物包裹聚磷酸铵(APP@LDH),并将其用于 TPU 阻燃,研究发现 LDH 与 APP 颗粒之间存在明显协同作用,7 Wt% APP@LDH 使得 TPU 复合材料极限氧指数高达 32.5 Vol%,同时复合材料力学性能有明显改善。

氢氧化铝作为一种添加型阻燃剂具有填料和阻燃的双重功效,同时具有明显的抑烟减毒作用,广泛应用于聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物的阻燃^[12-15]。Deng^[12]等研究了铂化合物、超细氢氧化铝(ATH)和超细碳酸钙(CC)对有机硅泡沫(SiFs)的阻燃、抑烟作用,研究发现,添加 ATH 和 CC 后,SiF 复合材料达到 UL-94V-0 等级,LOI 值从 29.6 Vol% 增加到 35.2 Vol%,且添加了 0.6 Wt% 铂化合物,15.0 Wt% ATH,15.0 Wt% CC 的 SiF 复合材料在抑烟、阻燃、热稳定性方面均有明显改善。然而,氢氧化

铝主要通过高填充率以及热解过程中生成水吸收热量,阻燃效率较低,阻燃机制较为单一,高填充率极易导致制备的阻燃材料力学性能和耐候性欠佳,上述不足严重制约了氢氧化铝阻燃剂的进一步使用。

将两种阻燃剂进行复配,形成协同体系,可以充分发挥阻燃剂协同作用,有效提高阻燃效率。聚磷酸铵和氢氧化铝具有不同的阻燃机制,存在阻燃协同的可能性。目前,尚无聚磷酸铵/氢氧化铝协同阻燃热塑性聚氨酯弹性体相关报道。本研究将聚磷酸铵和氢氧化铝进行复配用于 TPU 阻燃,制备一系列热塑性聚氨酯/聚磷酸铵/氢氧化铝(TPU/APP/ATH)复合材料。采用极限氧指数、垂直燃烧等系统研究阻燃剂配比对复合材料阻燃性能的影响,并采用扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、激光拉曼光谱对燃烧后炭渣进行分析,揭示其协同阻燃机制。

1 实验部分

1.1 原料

聚氨酯弹性体(E8185)购于保定邦泰;聚磷酸铵(II型,聚合度 $n \geq 1000$)购于济南精细化工有限公司;氢氧化铝(纯度 99.5%,2500 目)购于扬州帝蓝化工原料有限公司。

1.2 TPU 复合材料的制备

TPU 粒子、聚磷酸铵、氢氧化铝在 80 °C 条件下烘干 12 h 至恒重。TPU 粒子加入到 HL-200 型密炼机,以 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速在 170 °C 条件下密炼至融化,然后加入阻燃剂粉末,密炼 10 min。密炼后样品采用 HPC-100 型平板硫化仪在 175 °C 条件下模压成 3.2 mm 板材备用。材料配比见表 1。

表 1 TPU 以及阻燃 TPU 复合材料的组成及阻燃测试结果

Table 1 Composition and flame retardant test results of TPU and FR-TPU composites

样品	Mass Fraction/Wt%			LOI/Vol%	UL-94 3.2 mm bar		
	TPU	APP	ATH		t_1/t_2	Dripping	Rating
TPU	100	0	0	22.5	>30 s	Y	NR
TPU/APP20	80	20	0	31.0	0.85/0.97	N	V-0
TPU/APP15/ATH5	80	15	5	31.0	0.81/0.92	N	V-0
TPU/APP10/ATH10	80	10	10	31.5	0.98/0.66	N	V-0
TPU/APP5/ATH15	80	5	15	30.0	0.94/1.11	N	V-0
TPU/ATH20	80	0	20	24.0	9.74/2.45	Y	V-1

Notes: t_1, t_2 : Average combustion times after the first and the second applications of the flame; NR: Not rated

1.3 测试与表征

采用极限氧指数仪(HC-2,南京江宁分析仪器有限公司)依据 ASTM D2863 测试材料极限氧指数,样品尺寸 $100 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。

采用水平垂直燃烧测定仪(CFZ-2,南京江宁分析仪器有限公司)依据 ASTM-D3801 测试材料垂直燃烧级别,样品尺寸 $130 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。

采用扫描电子显微镜(JSM-6490LV,日本电子株式会社)对复合材料燃烧后炭渣进行形貌分析,为增强材料导电

性,测试前对样品进行喷金处理。

采用 X 射线光电子能谱仪(VG ESCALAB MK-II,英国 VG 有限公司)测试样品燃烧后炭渣粉末元素变化,测试光源使用 Al $K\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) 激发辐射光谱。

采用激光共聚焦拉曼光谱仪(Lab RAM HR Evolution, HORIBA Scientific 有限公司)测试燃烧后炭渣,波长范围: $800 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 1 cm^{-1} 。

采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet IS 5,美国 Nicolet 仪器公司),测试范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 TPU 及 FR-TPU 复合材料的阻燃性能

极限氧指数(LOI)和垂直燃烧(UL-94)是评价 TPU 复合材料阻燃性能的重要指标,其测试结果如表 1 所示。纯 TPU 的 LOI 为 22.5 Vol%, UL-94 级别为无级且燃烧过程中伴有明显滴落现象。随着 APP 和 ATH 的加入,复合材料的 LOI 值上升,UL-94 全部达到 V-0 级别且无熔融滴落现象,其中 APP 和 ATH 的添加量均为 10 Wt% 时,LOI 值最大,达到 31.5 Vol%。而只加入 20 Wt% ATH 的 TPU,其 LOI 值只有 24 Vol%,UL-94 只有 V-1 级且有滴落现象。上述结果表明 APP 与 ATH 复配使用存在一定的协效阻燃作用。

2.2 TPU 及 FR-TPU 复合材料炭渣的微观形貌

图 1 为 TPU 和 FR-KPUF 复合材料炭渣的 SEM 照片。由图 1(a)可知,TPU 燃烧后形成的炭渣较薄,且存在大量的空洞结构,这样的结构不利于阻止物质和能量的交换。加入 20 Wt% 的 APP 后,TPU/APP20 复合材料的炭渣致密性明显提高,但仍然存在一定的空洞结构[见图 1(b)]。加入 20 Wt% 的 ATH 后,TPU/ATH20 复合材料的炭渣表面出现颗粒状物质,其仍旧存在部分空洞[见图 1(c)]。当 APP 和 ATH 以 1:1 的比例加入到 TPU 中,TPU/APP10/ATH10 复合材料炭渣表面出现了薄膜和颗粒状物质[见图 1(d)],提高了炭渣的致密性,此结构有利于抑制燃烧过程中物质和能量的扩散,提高复合材料的阻燃性能。

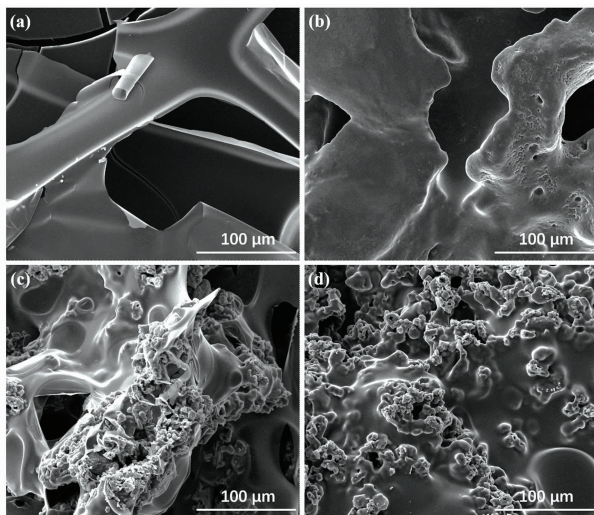


图 1 TPU 及阻燃 TPU 复合材料炭渣的 SEM 照片

(a): TPU; (b): TPU/APP20;

(c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

Fig. 1 SEM images of char residues for TPU and FR-TPU composites

(a): TPU; (b): TPU/APP20;

(c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

2.3 TPU 及 FR-TPU 炭渣的红外光谱分析

图 2 为 TPU 和 FR-TPU 燃烧后炭渣的红外光谱。对于 TPU 炭渣,3 405 cm^{-1} 处吸收峰对应于 N—H 键的伸缩振

动,1 627 cm^{-1} 对应于苯环上 C=C 键的伸缩振动,说明 TPU 燃烧过程中部分形成芳香环结构。1 119 cm^{-1} 吸收峰对应于 C—O—C 键的伸缩振动。TPU/APP20 燃烧后炭渣除了 TPU 原有特征峰,1 004 cm^{-1} 处出现了 P—O—P 结构特征吸收峰,1 155 cm^{-1} 处对应于 P=O 键的伸缩振动,说明 TPU/APP20 燃烧后炭渣中存在焦磷酸结构,上述结构可以在一定程度上提升炭层致密性。TPU/ATH20 燃烧后,其炭渣苯环上 C=C 伸缩振动吸收峰出现在 1 592 cm^{-1} , C—O—C 键的伸缩振动峰出现在 1 124 cm^{-1} 。与此同时,其 982 cm^{-1} 为 Al—O—C 复合物特征吸收峰,461 cm^{-1} 对应于 Al—O 键伸缩振动;对于 TPU/APP10/ATH10 燃烧后炭渣,其在 721 cm^{-1} 处出现 P—O—Al 特征吸收峰,说明在成炭过程中,氢氧化铝和聚磷酸铵发生反应生成磷酸盐物质。

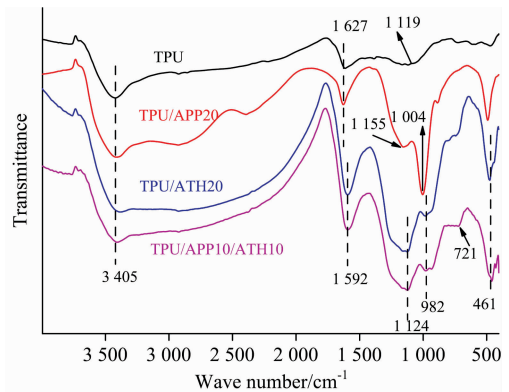


图 2 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of char residues for TPU and FR-TPU composites

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 3 为 TPU 及 FR-TPU 燃烧后形成炭渣 XPS 测试结果,其相关元素含量见表 2。TPU 燃烧后炭渣中主要含有 C, O 和 N 元素,其含量分别为 88.2%, 8.07% 和 3.73%。当加入 20 Wt% APP,阻燃 TPU 燃烧后炭渣中 C 和 N 的含量分别下降至 45.08% 和 1.68%, O 含量上升至 41.5%,此外,炭渣中还含有 11.74% 的 P 元素;加入 20 Wt% ATH, TPU/ATH20 燃烧后炭渣中 C, O 和 N 的含量分别为 54.21%,

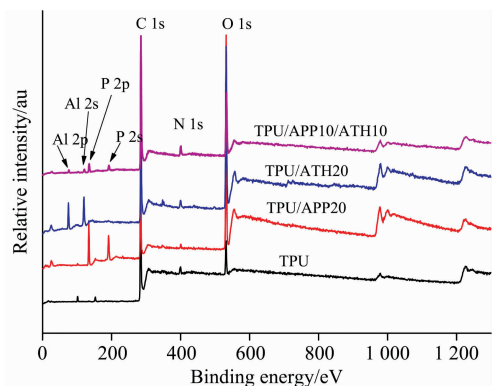


图 3 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of char residues for TPU and FR-TPU composites

27.09% 和 2.34%，还含有氢氧化铝引入的 Al 元素 (16.36%)。相较于单独添加，当两者以 1:1 的比例加入时，其炭渣中 C 和 N 元素含量上升至 69.24% 和 5.76%，O 元素下降至 17.78%，P 和 Al 元素含量减少至 3.91% 和 3.31%。以上结果说明聚磷酸铵和氢氧化铝具有一定的协同成炭作用。

表 2 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣的芳香族中 C, O, N 含量

Table 2 Aromatic content of C, O and N in char residue of TPU and FR-TPU composites

样品	C (At%)	O (At%)	N (At%)	P (At%)	Al (At%)
TPU	88.2	8.07	3.73	—	—
TPU/APP20	45.08	41.5	1.68	11.74	—
TPU/ATH20	54.21	27.09	2.34	—	16.36
TPU/APP10/ATH10	69.24	17.78	5.76	3.91	3.31

为了进一步研究炭渣中的主要成分，利用 PEAK 4.1 软件对炭渣中的主要元素 C, N 和 O 进行分峰拟合。图 4(a-d) 分别为 TPU 和 FR-TPU 复合材料炭渣 C(1s) 分峰拟合，284.7 eV 为炭渣中以 C—C 或 C—H 键存在的 C 元素，对应于炭渣中的石墨碳结构；285.7 eV 为炭渣中以 C—O 或 C—N 形式存在的 C，主要对应于炭层表面酯、醚、醇、酚等结构；287.4 eV 为炭渣中以 C=O 或 C=N 形式存在的 C，主要对应于炭渣表面以羰基、羧酸(盐)、酯基、芳杂环化合物形式存在的 C^[16]。表 3 为 TPU 和 FR-TPU 炭渣中不同结构的 C 含量，其中纯 TPU 炭渣中以 C—C/C—H, C—O/C—N, C=O/C=N 形式存在的 C 含量分别为 61.05%, 35.65% 和 3.30%。TPU/APP20 炭渣中 C—C/C—H 含量为 79.39%，C—O/C—N 的含量为 17.62%，C=O/C=N 的含量为 2.99%，说明 APP 的加入有利于 TPU 中 C—C/C—H 结构的生成。TPU/ATH20 炭渣中 C—C/C—H 含量为 49.81%，C—O/C—N 的含量为 35.28%，C=O/C=N 的含量为 14.91%，上述数据说明 ATH 的加入有利于 C 元素形

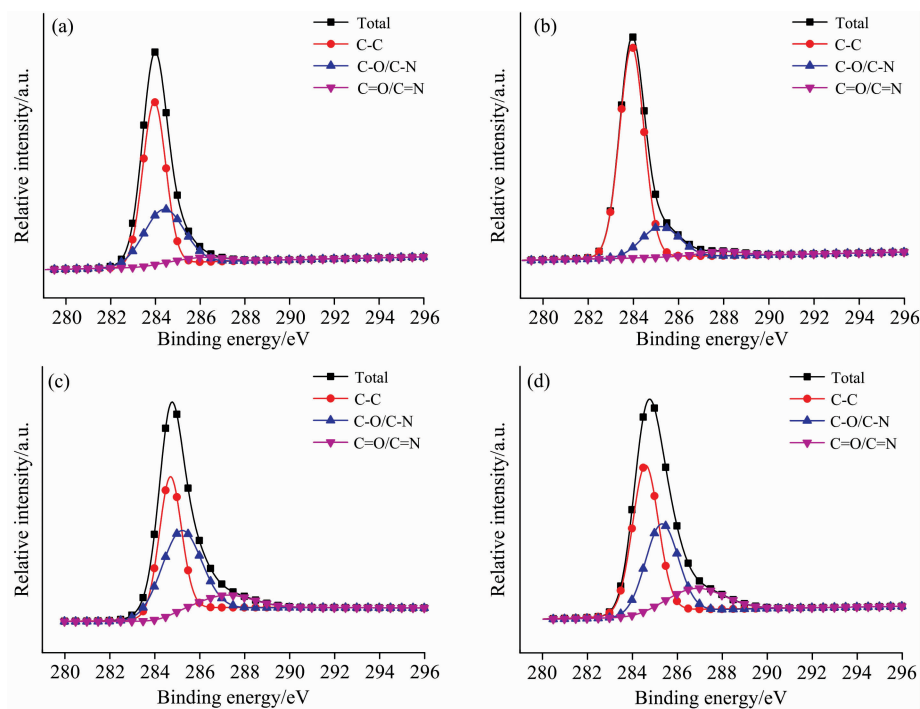


图 4 TPU 及阻燃 TPU 复合材料炭层的 C(1s) 谱图

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

Fig. 4 C(1s) spectra of char residue for TPU and FR-TPU composites

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

表 3 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣中 C 元素键合形式含量

Table 3 Bonding state data of C in char residue of TPU and FR-TPU composites

样品	C—C/C—H 284.7 eV/%	C—O/C—N 285.7 eV/%	C=O/C=N 287.4 eV/%
TPU	61.05	35.65	3.30
TPU/APP20	79.39	17.62	2.99
TPU/ATH20	49.81	35.28	14.91
TPU/APP10/ATH10	45.38	45.00	9.63

成羰基、羧酸(盐)、酯基、芳香环化合物。TPU/APP10/ATH10 炭渣中, C—C/C—H 含量为 45.38%, C—O/C—N 的含量为 45.00%, C=O/C=N 的含量为 9.63%, 说明 ATH 和 APP 复配使用有利于 FR-TPU 复合材料炭渣形成酯、醚、羰基、羧酸(盐)、酯基等结构。

图 5 为 TPU 和 FR-TPU 复合材料炭渣 O(1s)分峰拟合图谱, 其中 531.3 eV 对应于炭渣中以羰基、酰基、羧酸(盐)、酯基等形式存在的 =O 结构, 532.5 eV 对应于炭渣中以醇、醚、酚等形式存在—O—结构, 533.2 eV 对应于以吸

附氧(O₂)和自由水(H₂O)形式存在的 O 元素。表 4 为 TPU 和 FR-TPU 炭渣中不同结构的 O 含量, 其中纯 TPU 炭渣中 O₂/H₂O, —O—, =O 三种结构含量分别为 28.75%, 44.36%和 26.89%。TPU/APP20 炭渣中 O₂/H₂O, —O—, =O 三种结构含量分别为 41.17%, 28.87%和 29.96%。TPU/ATH20 炭渣中 O₂/H₂O, —O—, =O 三种结构含量分别为 35.26%, 37.74%和 27.00%。TPU/APP10/ATH10 炭渣中 O₂/H₂O, —O—, =O 三种结构含量分别为 44.33%, 32.78%和 22.89%。

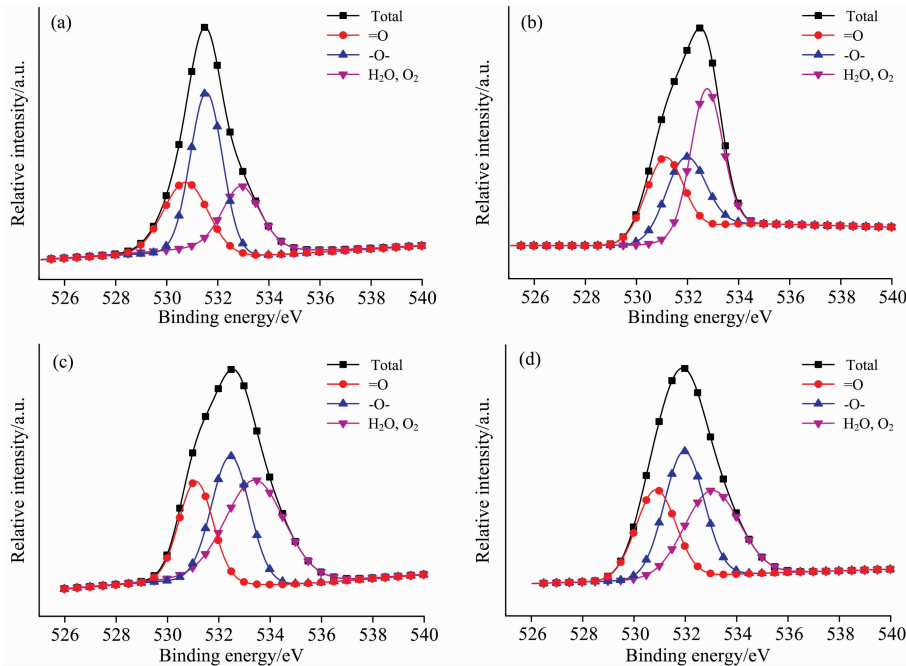


图 5 TPU 及阻燃 TPU 复合材料炭层的 O(1s)谱图

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

Fig. 5 O(1s) spectra of char residue for TPU and FR-TPU composites

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

表 4 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣中 O 元素键合形式含量

Table 4 Bonding state data of O in char residue of TPU and FR-TPU composites

样品	O ₂ /H ₂ O	—O—	=O
	533.2 eV /%	532.5 eV /%	531.3 eV /%
TPU	28.75	44.36	26.89
TPU/APP20	41.17	28.87	29.96
TPU/ATH20	35.26	37.74	27.00
TPU/APP10/ATH10	44.33	32.78	22.89

图 6 为 TPU 和 FR-TPU 复合材料炭渣 N(1s)分峰拟合图谱, 其中 398.7 eV 对应于以酰胺以及胺类化合物中以—NH—结构存在的 N, 400.4 eV 对应于芳香环化合物中以=N 结构存在的 N。表 5 为 TPU 和 FR-TPU 炭渣中不同结构的 N 含量, 其中纯 TPU 炭渣中—NH—和 =N 结构的 N 含量分别为 40.93%和 59.07%。TPU/APP20 中—NH—,

=N 结构的 N 含量分别 27.51%和 72.49%, 说明添加 APP 有利于芳香杂环化合物的形成。TPU/ATH20 中—NH—和 =N 结构的 N 含量分别 19.25%和 80.75%, 说明 ATH 的加入也促进了 N 元素形成芳香杂环结构。TPU/APP10/ATH10 中—NH—和 =N 结构的 N 含量分别 47.17%和 52.83%, 说明 ATH 与 APP 复配使用促进了 N 元素以—NH—结构存在于炭渣中。

表 5 TPU 和阻燃 TPU 复合材料炭渣中 N 元素键合形式含量
Table 5 Bonding state data of N in char residue of TPU and FR-TPU composites

样品	—NH—	=N
	398.7 eV/%	400.4 eV/%
TPU	40.93	59.07
TPU/APP20	27.51	72.49
TPU/ATH20	19.25	80.75
TPU/APP10/ATH10	47.17	52.83

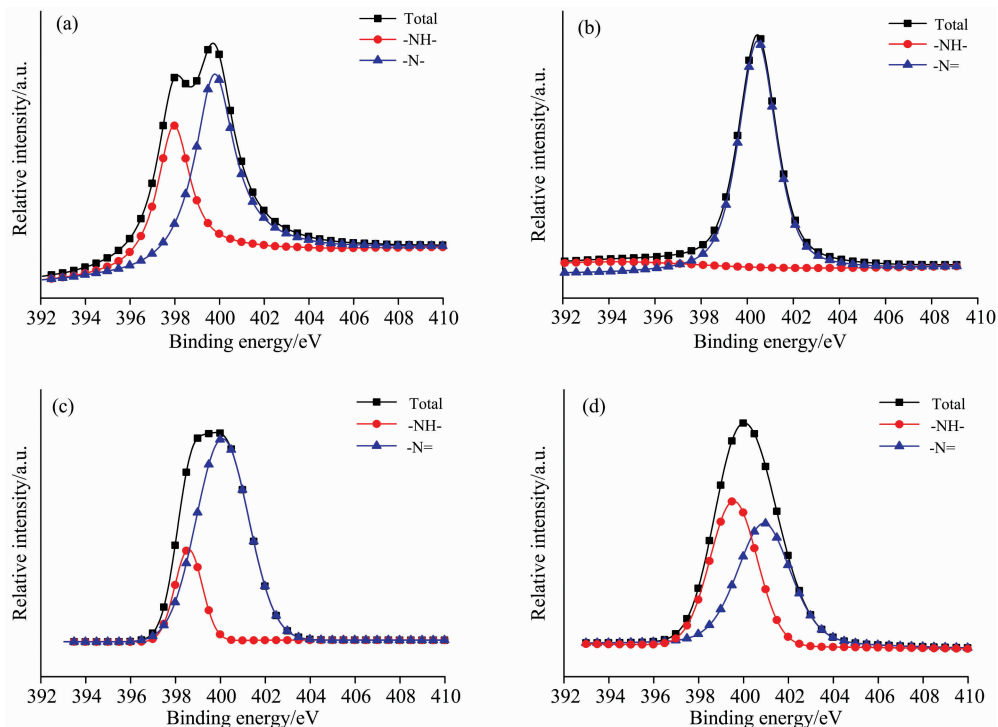


图 6 TPU 及阻燃 TPU 复合材料炭层的 N(1s) 谱图

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

Fig. 6 N(1s) spectra of char residue for TPU and FR-TPU composites

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

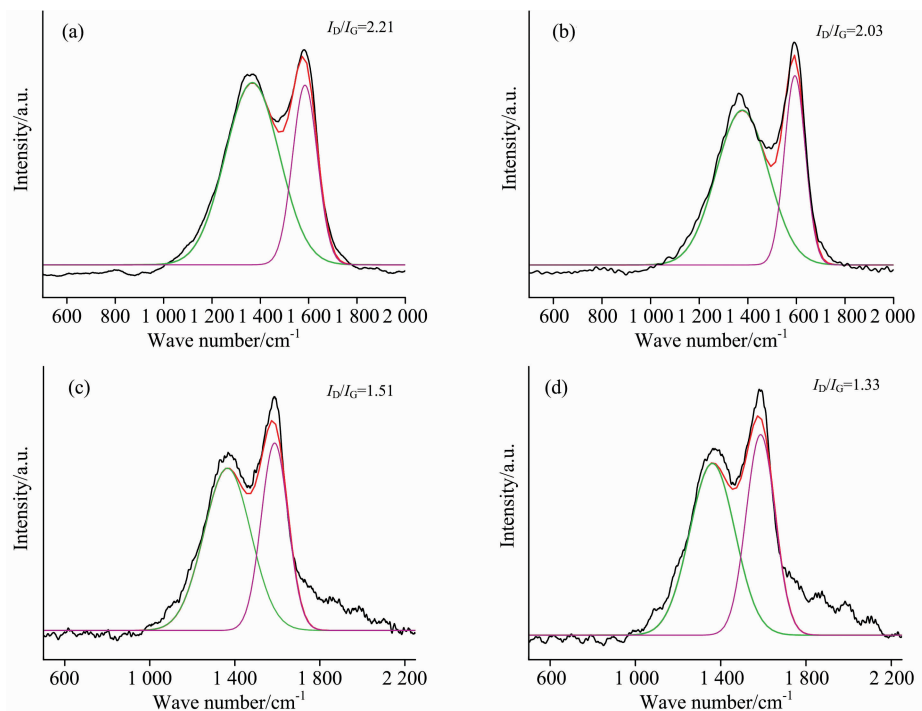


图 7 TPU 及阻燃 TPU 复合材料炭渣的拉曼光谱

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

Fig. 7 Raman spectra of char residue for TPU and FR-TPU composites

(a): TPU; (b): TPU/APP20; (c): TPU/ATH20; (d): TPU/APP10/ATH10

2.5 TPU 及 FR-TPU 炭渣的拉曼光谱分析

图 7(a—d)分别为各复合材料燃烧后炭渣的拉曼光谱。拉曼光谱是表征炭渣石墨化程度的重要手段,石墨化程度越高,说明炭层的保护作用越好。炭层的石墨化程度通常用 D 和 G 的峰面积比(I_D/I_G)来表示, I_D/I_G 比值越小,说明炭渣的石墨化程度越高,其耐烧蚀能力越强。由图 7 可知, I_D/I_G 的比值大小:TPU(2.21) > TPU/APP20(2.03) > TPU/ATH20(1.51) > TPU/APP10/ATH10(1.33),说明 APP 和 ATH 的复配可以提高炭渣的石墨化程度,其中 TPU/APP10/ATH10 的石墨化程度最高,耐灼烧能力更强,上述结果与阻燃测试结果高度一致。

2.6 TPU/APP/ATH 复合材料阻燃机理分析

通过以上数据,图 8 揭示了 TPU/APP/ATH 复合材料的阻燃机理:燃烧过程中,ATH 受热发生分解反应,分解时吸收大量热量生成氧化铝并释放水蒸气,促进 APP 的降解生成不燃性的氨气和聚磷酸等酸性物质,水蒸气和氨气可有效稀释可燃性气体的浓度,起到气相阻燃的作用。随着温度继续升高,氧化铝与聚磷酸反应生成偏磷酸铝($Al(PO_3)_3$)^[17],同步促进聚氨酯分子链催化成碳形成高度石墨化炭层; $Al(PO_3)_3$ 与石墨化炭层一起覆盖在基体表面,在凝聚相有效抑制燃烧区域物质以及能量的输运,最终 ATH 和

APP 通过气相-凝聚相协同阻燃机制发挥作用。

3 结 论

采用 SEM 研究了 TPU 和阻燃 TPU(FR-TPU)复合材料炭渣的微观形貌;采用 FTIR 分析了 TPU 和 FR-TPU 复合材料炭渣的典型官能团;采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 TPU 和 FR-TPU 炭渣的元素组成及结合状态;采用拉曼光谱研究了 TPU 和 FR-TPU 炭渣的石墨化程度,在此基础上揭示了 TPU/APP/ATH 复合材料协同阻燃机理。

(1) 阻燃测试表明 ATH 和 APP 协同作用可以有效提高聚氨酯弹性体(TPU)复合材料的阻燃性能。10 Wt% 的 ATH 和 APP 使得 TPU/APP10/ATH10 的极限氧指数(LOI)达到 31.5 Vol%,垂直燃烧(UL-94)达到 V-0 级别;SEM 分析表明 ATH 和 APP 协同作用可明显提高 TPU/APP10/ATH10 炭层致密性,有效减少空洞结构。

(2) XPS 分析表明 ATH 和 APP 的加入提高了 TPU/APP10/ATH10 复合材料炭渣中 C 元素的含量,促进了 C 元素形成酯、醚、羰基、羧酸(盐)、酯基等结构;拉曼光谱分析表明 APP 和 ATH 协同作用可明显提升 TPU/APP10/ATH10 复合材料炭渣石墨化程度,从而提高炭渣的耐烧蚀能力。

(3) 结合上述分析,提出 TPU/APP/ATH 复合材料阻燃机理:ATH 受热分解生成氧化铝,吸收热量并释放大量水蒸气,有效促进 APP 降解,生成不燃性的氨气和聚磷酸,氨气和水蒸气稀释可燃性气体。随着温度继续升高,氧化铝可继续与聚磷酸反应生成 $[Al(PO_3)_3]$,同步催化聚氨酯基体成炭,形成高度石墨化炭层,石墨化炭层与偏磷酸铝一起覆盖在基体表面,有效抑制燃烧区域物质以及能量的输运,从而达到阻燃目的。

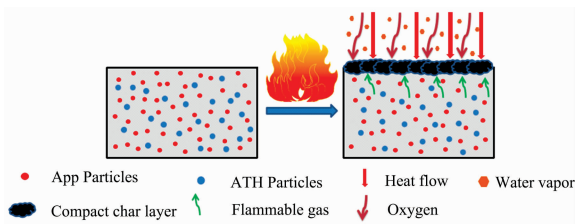


图 8 TPU/APP/ATH 复合材料的阻燃机理示意图

Fig. 8 Schematic illustration for the flame retardancy mechanism of TPU/APP/ATH composites

References

- [1] Tabuani D, Bellucci F, Terenzi A, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(12): 2594.
- [2] Lou F P, Wu K, Wang Q, et al. *Polymers*, 2019, 11(1): 125.
- [3] Zhou K Q, Gui Z, Hu Y, et al. *Composites; Part A*, 2016, 88: 10.
- [4] Wang S G, Gao R, Zhou K Q. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 536: 127.
- [5] Wang B B, Sheng H B, Shi Y Q, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 260.
- [6] Jiao C M, Wang H Z, Chen X L. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137(5): 1579.
- [7] Chen X L, Jiang Y F, Liu J B, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 120(3): 1493.
- [8] ZHAO Liang-cheng, LI Bin, WU Si-rui, et al(赵梁成, 李斌, 武思蕊, 等). *Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)*, 2020, 37(2): 242.
- [9] Tang G, Liu X L, Zhou L, et al. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(1): 279.
- [10] Ni J, Song L, Hu Y, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20(12): 999.
- [11] Huang S C, Deng C, Wang S X, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 126.
- [12] Deng J, Kang F R, Xiao Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1): 47679.
- [13] Liu L, Zhang H K, Sun L, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 807.
- [14] Liu C, Zong R W, Chen H Y, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 32(10): 1393.
- [15] Guo Y, Xue Y, Zuo X, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 155.
- [16] LIU Xiu-yu, ZHANG Bing, ZHANG Hao, et al(刘秀玉, 张冰, 张浩, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*

析), 2020, 40(5): 1626.

[17] Hu Sheng, Tan Zhiwei, Chen Fei, et al. *Fire and Materials*, 2020, 44(5): 673.

Flame Retardant Mechanism Investigation of Thermoplastic Polyurethane Composite/Ammonium Polyphosphate/Aluminum Hydroxide Composites Based on Spectroscopy Analysis

PENG Jian-wen¹, XIAO Chong¹, SONG Qiang¹, PENG Zhong-chao¹, HUANG Ruo-sen¹, YANG Ya-dong³, TANG Gang^{1, 2, 3*}

1. ASAP Technology (Jiangxi) Co., Ltd., Ji'an 343100, China

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. School of Architecture and Civil Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China

Abstract Ammonium polyphosphate (APP) and aluminum hydroxide (ATH) was introduced to prepare a series of ammonium polyphosphate/aluminum hydroxide/thermoplastic polyurethane composites (TPU/APP/ATH) by melting blending technology. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and laser Raman spectroscopy test were applied to investigate micro-morphology, surface structure, elemental composition, bonding state and graphitization degree of the char residue for TPU and flame retardant TPU composites, which combined with flame retardant tests to discover synergistic flame retardant mechanism of APP and ATH. SEM analysis revealed that TPU/APP/ATH char residue had less void structure and higher densification than APP and ATH alone. XPS revealed that the content of the C element in FR-TPU slag decreased compared with pure TPU, while the content of the O element increased. In these samples, the content of C element in TPU/APP10/ATH10 decreased from 88.2% to 69.24%, the content of O element increased from 8.07% to 17.78%. Compared with TPU/APP20 and TPU/ATH20, the content of P and Al element in TPU/APP10/ATH10 were decreased to 3.91% and 3.31%, respectively. Furthermore, peak fitting for bonding state of C element showed that C—C/C—H, C—O/C—N and C=O/C=N structure in char residue of TPU was 61.05%, 35.65% and 3.30%. In comparison, those in char residue of TPU/APP10/ATH10 were 45.38%, 45.00% and 9.63%, indicating ATH and APP facilitated the formation of ester, ether, carbonyl, the carboxylic acid (salt), ester group, et al. Peak fitting for the binding state of O element showed that O₂/H₂O, —O— and =O structure in char residue of TPU were 28.75%, 44.36% and 26.89%, compared with 44.33%, 32.78% and 22.89% in char residue of TPU/APP10/ATH10, indicating that the addition of APP or/and ATH was conducive to the formation of O₂/H₂O structure of O elements. Peak fitting for bonding state of N element showed that —NH— and —N= structure in char residue of TPU was 40.93% and 59.07%, compared with 47.17% and 52.83% in char residue of TPU/APP10/ATH10, implying ATH and APP promoted the formation of —NH— structure. The Raman spectroscopy test showed that the char layers of TPU/APP10/ATH10 were more graphitized and densified than the sample with APP and ATH used alone. Based on the above researches and flame-retardant tests, the flame retardancy mechanism of TPU/APP/ATH composites can be obtained as follows: ATH was thermally decomposed into alumina, which absorbed heat and released large amounts of water vapor, effectively facilitating APP degradation, producing incombustible ammonia and polyphosphoric acid, which diluted the concentration of flammable gas. As the temperature continued to rise, alumina reacts with polyphosphoric acid to form aluminum metaphosphate (Al(PO₃)₃), which synchronously catalyzes the carbonization of the polyurethane matrix to form a highly graphitized char layer. The graphitized char layer covered the surface of the matrix together with aluminum metaphosphate, effectively inhibiting the transport of substances and energy in the combustion area, thus achieving flame retardation.

Keywords Spectroscopy analysis; Thermoplastic polyurethane; Ammonium polyphosphate; Aluminum hydroxide; Flame retardancy; Synergistic effect

* Corresponding author

(Received Nov. 2, 2020; accepted Feb. 16, 2021)