复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响

高野 张胜 谷晓昱 孙军 李洪飞

Influence of phosphomolybdic acid-based ionic liquid and layered double hydroxide on the properties of intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites

GAO Ye, ZHANG Sheng, GU Xiaoyu, SUN Jun, LI Hongfei

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.005

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

热塑性聚氨酯弹性体对聚对苯二甲酸丁二醇酯基阻燃复合材料性能的影响

Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on the properties of polybutylene terephthalate matrix flame retardant composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2586–2594 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.002

不同阴离子插层的ZnMgAl层状双氢氧化物对聚氨酯弹性体阻燃抑烟性能的影响

Effects of ZnMgAl layered double hydroxide with different interlayer anions on flame retardant and smoke suppressant of polyurethane elastomer

复合材料学报. 2017, 34(8): 1683–1692 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161123.003

$Al(H_2PO_2)_3$/聚氨酯弹性体复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardant properties of $Al(H_2PO_2)_3$/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2414–2423 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.002

磷钨酸插层ZnAl层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧–聚酰胺树脂的阻燃作用

Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy–polyamide resin

复合材料学报. 2020, 37(9): 2125–2136 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001

基于微胶囊化聚磷酸铵和微胶囊化膨胀石墨的阻燃硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam composites based on microencapsulated ammonium polyphosphate and microencapsulated expanded graphite

复合材料学报. 2021, 38(5): 1387–1397 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200727.003

异氰酸酯功能化氧化石墨烯/热塑性聚氨酯弹性体复合材料的制备与性能

Preparation and characterization of isocyanate functionalized graphene oxide/thermoplastic polyurethane elastomer composites

复合材料学报. 2018, 35(7): 1683–1690 https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171120.003

复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica

第 39 卷 第 2 期 2 月 2022 年
Vol. 39 No. 2 Feb 2022

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.005

磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响

分享本文

高野[1,2]，张胜[1,2]，谷晓昱[1,2]，孙军*[1,2]，李洪飞[1,2]

（1. 北京化工大学 先进功能高分子复合材料北京市重点实验室，北京 100029；
2. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室，北京 100029）

摘 要：采用离子交换的方法合成了磷钼酸基离子液体 (PMAIL)，并与水滑石 (LDH) 复配，添加到膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体 (IFR/TPU) 复合材料中，研究了 PMAIL 和 LDH 对 IFR/TPU 复合材料阻燃性能、热稳定性和加工流动性的影响。结果表明，PMAIL 和 LDH 复配使用提高了 IFR/TPU 复合材料的阻燃性能和热稳定性；当 PMAIL、LDH 和 IFR 的质量比为 0.2∶1.0∶8.8 且总添加量为 10wt% 时，PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的极限氧指数为 30.1%，垂直燃烧测试达到 UL-94 V-0 级，热释放速率峰值和总热释放量与纯 TPU 相比分别下降 88.06% 和 45.88%；平衡扭矩、熔融指数和熔融温度等数据变化表明，PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料具有良好的加工流动性。

关键词：热塑性聚氨酯弹性体；离子液体；水滑石；阻燃；加工流动性

中图分类号：TB332 **文献标志码**： A **文章编号**： 1000-3851(2022)02-0568-09

Influence of phosphomolybdic acid-based ionic liquid and layered double hydroxide on the properties of intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites

GAO Ye[1,2], ZHANG Sheng[1,2], GU Xiaoyu[1,2], SUN Jun*[1,2], LI Hongfei[1,2]

(1. Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers of Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The phosphomolybdic acid-based ionic liquid (PMAIL) was synthesized by ion-exchange method, and it was compounded to the intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer (IFR/TPU) composites together with layered double hydroxide (LDH). The effect of PMAIL and LDH on the flame retardant properties, thermal stability and processing fluidity of IFR/TPU composites was investigated. The results show that the combination of PMAIL and LDH improve the flame retardancy and thermal stability of IFR/TPU composites. When the mass ratio of PMAIL, LDH and IFR is 0.2∶1.0∶8.8 and the total addition amount is 10wt%, the limiting oxygen index of the PMAIL-LDH-IFR/TPU composites is increased to 30.1% and the vertical burning test reach UL-94 V-0 rating. Moreover, the peak heat release rate and total heat release of PMAIL-LDH-IFR/TPU sample are reduced by 88.06% and 45.88% respectively compared with that of control TPU. The changes in the results such as the balanced torque, melt index and melting temperature indicate the improvement of processing fluidity for PMAIL-LDH-IFR/TPU composites.

收稿日期：2021-03-04; **修回日期**：2021-03-24；**录用日期**：2021-03-26；**网络首发时间**：2021-03-31 11:16:45
网络首发地址：https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210330.005
基金项目：国家自然科学基金 (51803007)
通信作者：孙军，博士，副教授，硕士生导师，研究方向为阻燃高分子材料、纳米复合材料等 E-mail: sunj@mail.buct.edu.cn

引用格式：高野，张胜，谷晓昱，等. 磷钼酸基离子液体和水滑石对膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体复合材料性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(2): 568-576.
GAO Ye, ZHANG Sheng, GU Xiaoyu, et al. Influence of phosphomolybdic acid-based ionic liquid and layered double hydroxide on the properties of intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(2): 568-576(in Chinese).

Keywords：thermoplastic polyurethane elastomer；ionic liquid；layered double hydroxide；flame retardant；processing fluidity

热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 具有机械强度高、耐磨性好等优点，广泛应用于电缆、管材、鞋材、汽车配件、医疗器械、薄膜等领域。TPU 在空气中容易燃烧，燃烧过程中伴随着大量熔滴和明显烟雾颗粒生成[1-3]。为进一步降低 TPU 在应用领域的火灾安全隐患，通常会在 TPU 的加工和生产过程中对其进行阻燃改性。

目前 TPU 无卤阻燃研究中常用阻燃剂可以分为含磷阻燃剂、含氮阻燃剂、含硅阻燃剂、无机纳米阻燃剂和膨胀型阻燃剂[4]。膨胀型阻燃剂 (IFR) 在聚合物燃烧过程中形成膨胀炭层从而实现隔热和阻燃的作用，在具有无卤、低烟、低毒等优点的同时也具有添加量相对较大的缺点。一般通过引入其他阻燃物质与 IFR 发挥协同阻燃的作用来提高其阻燃效率，对于 IFR 协同阻燃剂的研究是实现降低阻燃剂添加量的重要手段[5-7]。Lin 等[8] 研究发现金属氧化物对于膨胀型阻燃 TPU 的阻燃性能具有增效的作用，特别是氧化镁可以显著提高了 IFR/TPU 复合材料的极限氧指数和残炭生成，在 IFR 中氧化镁更容易与聚磷酸铵反应。

离子液体 (IL) 是一种室温下以液体形式存在的熔融盐，具有低蒸气压、高热稳定性、耐化学性、结构可设计、容易回收、不可燃等特点[9]。一些离子液体中含有的 F、Br、P、N 等阻燃元素也使其被应用于聚合物阻燃，目前研究的基体主要集中在 TPU 和环氧树脂 (EP) 中[10-14]。基于多金属氧酸盐的离子液体 (PIL) 集合了多金属氧酸盐和离子液体的优点，在聚合物阻燃中有协效作用[15-16]。Chen 等[17] 研究了三种不同阴离子的 PIL 对膨胀阻燃聚丙烯复合材料阻燃性能的影响，结果表明磷钼酸基离子液体 (PMAIL) 能够促进 IFR 体系之间的反应，加速形成致密且连续的炭层，从而提高残炭含量。Xiao 等[18] 合成 PMAIL 杂化材料并用于阻燃环氧树脂复合材料，其在垂直燃烧和锥形量热测试中都显示出良好的阻燃和抑烟效果。

水滑石 (LDH) 作为一种前景广阔的绿色阻燃剂，近年来被广泛应用阻燃聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 及许多其他聚合物。无论作为主阻燃剂还是协效剂，LDH 都能够发挥出良好的效果。LDH 的阻燃机制可以归纳为以下几点：吸收热量、稀释气体、形成炭层、促进分散[19]。在本实验室前期的研究中，分别将改性处理的 LDH 与 IFR 复配应用于阻燃乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)[20]、聚丙烯 (PP)[21]、聚乳酸 (PLA)[22] 等聚合物。

本文利用离子交换法制备了 PMAIL[18]，研究了 PMAIL 和 LDH 复配对膨胀阻燃型 TPU 复合材料的阻燃性能、热稳定性和加工流动性的影响。

1　实验材料及方法

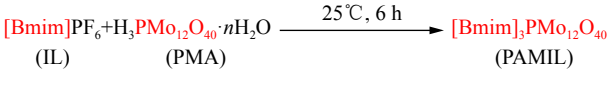
1.1　原材料

热塑性聚氨酯弹性体 (TPU)，WHT-1185，万华化学集团股份有限公司；聚磷酸铵 (APP)，Exolit AP422，德国 Clariant 公司；单季戊四醇 (PER)，含量≥92%，湖北宜化化工股份有限公司；磷钼酸 (PMA)，分析纯，福晨 (天津) 化学试剂有限公司；离子液体 (IL)，1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐，优级纯，林州市科能材料科技有限公司；水滑石 (LDH)，含量≥99%，南通艾德旺化工有限公司；去离子水，自制。

1.2　复合材料的制备

1.2.1　磷钼酸基离子液体 (PMAIL) 的制备

图 1 是 PMAIL 的合成路径，在常温下通过离子交换法制得。将 2.56 g 离子液体分散于 50 mL 去离子水中，常温下将其逐滴滴加到 250 mL 含 5.48 g PMA 的水溶液中，剧烈搅拌 6 h，洗涤过滤，在 80℃ 真空烘箱中干燥 12 h，最终得到 PMAIL。



IL—Ionic liquid; PMA—Phosphomolybdic acid

图 1　磷钼酸基离子液体 (PMAIL) 的合成路径

Fig. 1　Synthesis path of phosphomolybdic acid-based ionic liquid (PMAIL)

1.2.2　PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的制备

加工前先将 TPU、APP、PER 等物料在 80℃ 烘箱中干燥 6 h。使用 RM-200C 型转矩流变仪 (哈尔滨哈普电气技术有限责任公司) 按表 1 的配方对物料进熔融共混，先以 10 r/min 的转速共混 3 min 使 TPU 初步熔融且物料充分分散，之后将转速提升至 50 r/min 共混 10 min，设备各区温度均为 175℃。之后使用 XH-406 型压片机 (东莞市锡华检测仪器有限公司) 对密炼后的样品进行热压成型，热压温度为 180℃。最后将热压板材裁剪成用于

表 1　PMAIL-水滑石/膨胀阻燃热塑性聚氨酯弹性体 (PMAIL-LDH-IFR/TPU) 复合材料的配比

Table 1　Formulation of PMAIL-hydrotalcite/expanded flame-retardant thermoplastic polyurethane elastomer (PMAIL-LDH-IFR/TPU) composites

No.	Sample	IL/wt%	PMAIL/wt%	LDH/wt%	IFR/wt%	TPU/wt%
1#	TPU	0	0	0	0	100
2#	IFR/TPU	0	0	0	10.0	90
3#	IL-IFR/TPU	0.2	0	0	9.8	90
4#	PMAIL-IFR/TPU	0	0.2	0	9.8	90
5#	PMAIL-LDH-IFR/TPU	0	0.2	1.0	8.8	90

Note: IFR—Mixture of ammonium polyphosphate and pentaerythritol with a ratio of 3∶1.

各类测试的尺寸大小。

1.3　性能测试和结构表征

采用 Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司) 对样品进行红外光谱分析，KBr 压片，扫描范围为 4 000~400 cm^{-1}，扫描次数为 32 次。

采用 Q50 型热失重分析仪 (美国 TA Instru- ments 公司) 对样品的热失重分析，测试温度范围为 25~800℃，升温速率为 10℃/min，N_2 和空气氛围下分别测试。

采用 S-4700 型扫描电子显微镜 (日本 Hitachi 公司) 对样品进行 X 射线能谱分析。

采用 5801 型数显氧指数仪 (苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司) 对样品进行极限氧指数测试，样品尺寸为 100 mm×6.5 mm×3 mm。

采用 CZF-6 型水平垂直燃烧测定仪 (南京江宁分析仪器有限公司) 对样品进行 UL-94 垂直燃烧测试，样品尺寸为 100 mm×13 mm×3 mm。

采用 6810 型锥形量热仪 (苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司) 对样品进行锥型量热测试，样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm，热辐射功率为 50 kW/mm^2。

采用 KXNR-400B 型熔体流动速率仪 (承德市科标检测仪器制造有限公司) 对样品的熔融指数进行测试，测试温度为 160℃，负荷为 2.16 kg。

采用 Q20 型差示扫描量热仪 (美国 TA Instru- ments 公司) 对样品的熔融温度进行测试，样品首先降温至 10℃，然后加热至 220℃，在 220℃ 下保持 5 min 去除热历史；然后从 220℃ 降温至 10℃，保持 3 min；最后再从 10℃ 升温至 200℃。整个过程升温降温速率均为 10℃/min。

2　结果与讨论

2.1　PMAIL 的结构组成

图 2(a) 是 PMA、IL 和 PMAIL 的 FTIR 图谱。在 PMA 的图谱中 1 064 cm^{-1}、966 cm^{-1}、869 cm^{-1} 和 787 cm^{-1} 处分别对应 P—O、Mo—O 和 Mo—O—Mo 的特征振动峰[18]，在 PMAIL 中这些峰分别移动到 1 062 cm^{-1}、957 cm^{-1}、878 cm^{-1} 和 799 cm^{-1} 处。在

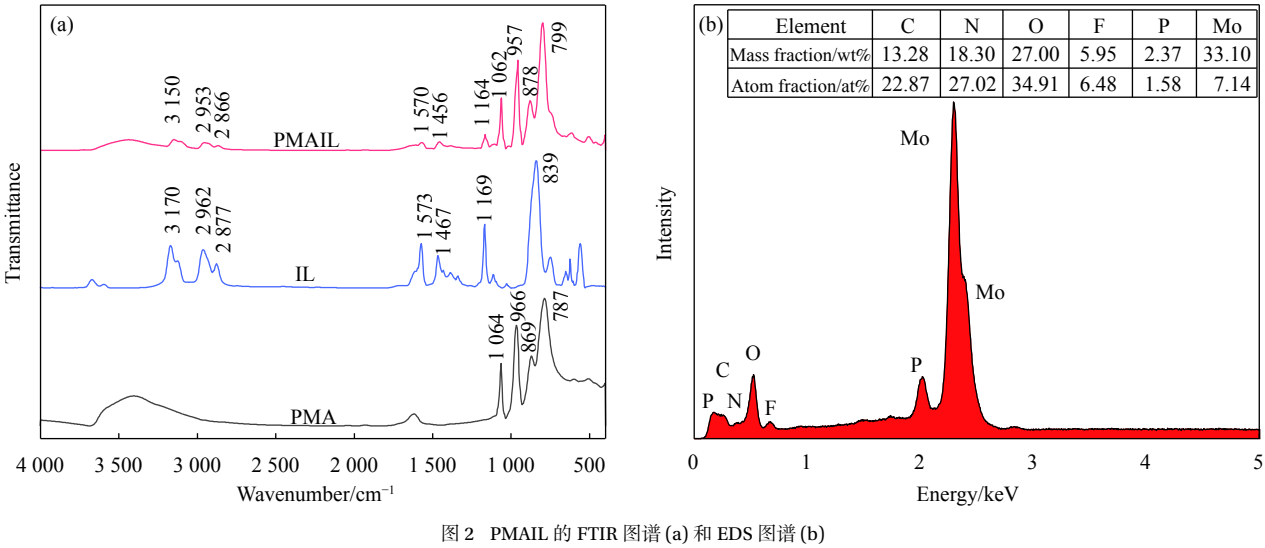


图 2　PMAIL 的 FTIR 图谱 (a) 和 EDS 图谱 (b)

Fig. 2　FTIR spectra (a) and EDS spectrum (b) of PMAIL

IL 的图谱中，3 170 cm^{-1} 处为咪唑环 C—H 振动峰，2 962 cm^{-1} 和 2 877 cm^{-1} 处为侧链 C—H 振动峰，1 573 cm^{-1} 处为咪唑环骨架的振动峰，1 467 cm^{-1} 处为 C—H 变形振动峰，1 169 cm^{-1} 处为咪唑环的伸缩振动峰，839 cm^{-1}处为 P—F 的特征峰[23]。咪唑环对应的特征峰也在 PMAIL 的图谱中出现，分别移动到 3 150 cm^{-1}、2 953 cm^{-1}、2 866 cm^{-1}、1 570 cm^{-1}、1 456 cm^{-1} 和1 164 cm^{-1} 处。上述 FTIR 图谱分析表明 PMAIL 的成功合成。

图 2(b) 是 PMAIL 的 EDS 图谱。PMAIL 中主要含有 C、N、O、F、P、Mo 六种元素。F 元素的存在表明六氟磷酸根未反应完全，Mo 元素的存在表明 PMA 与 IL 结合形成 PMAIL。

图 3 是 PMA、IL 和 PMAIL 的 TG 和 DTG 曲线。表 2 为其详细数据。PMA 的初始分解温度 $T_{5\%}$ 为 68.65℃，主要有 25~150℃ 和 700~800℃ 两个热解阶段，前者是结晶水的损失[18]，后者是 PMA 分子键的断裂，最终残炭率高达 71.10%。IL 的 $T_{5\%}$ 为 271.69℃，最大分解速率温度 T_{max} 为 365.21℃，800℃ 下的残炭率仅为 16.70%。而 PMAIL 的 $T_{5\%}$ 提高到 373.71℃，主要是因为阴离子的磷钼酸根具有较高的热稳定性。PMAIL 的分解主要可分为 300~700℃ 和 700~800℃ 两个分解阶段，前者是有机阳离子部分的分解，后者是磷钼酸根分解，最终残炭率增至 60.00%，表明磷钼酸根的引入进一步提升了 IL 的热稳定性。

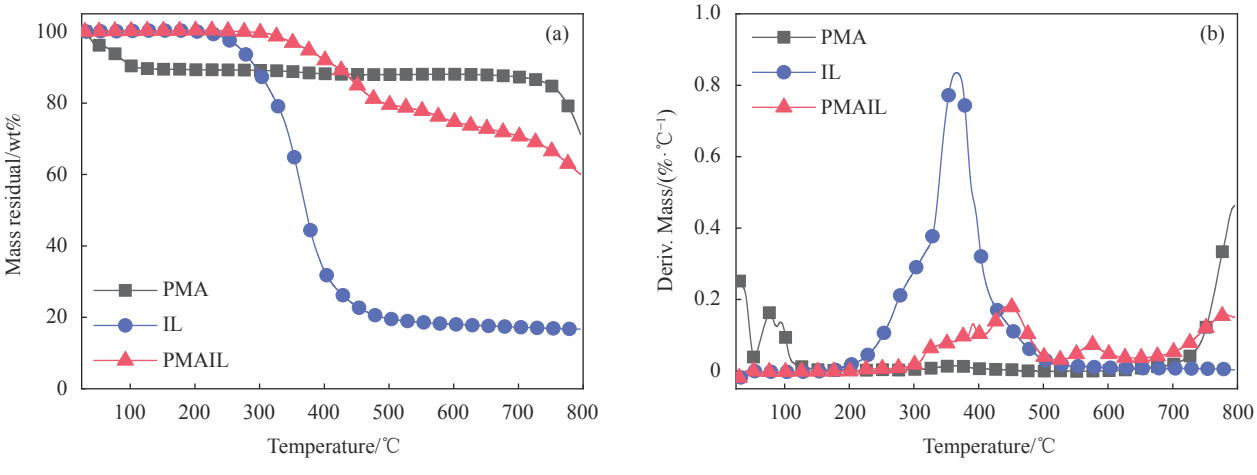


图 3　PMA、IL 和 PMAIL 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 3　TG (a) and DTG (b) curves of PMA, IL and PMAIL

表 2　PMA、IL 和 PMAIL 的 TG 数据

Table 2　TG data of of PMA, IL and PMAIL

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	Char residue at 800℃/%
PMA	68.65	796.38	71.10
IL	271.69	365.21	16.70
PMAIL	373.71	445.22	60.00

Notes: $T_{5\%}$—Temperature at 5% mass loss; T_{max}—Temperature at maximum mass loss rate.

2.2　PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的阻燃性能

表 3 是不同 TPU 复合材料的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 垂直燃烧等级。纯 TPU 的 LOI 为 23.7%，在垂直燃烧测试时由于熔滴引燃脱脂棉，只可以通过 UL-94 V-2 级。添加 10wt% IFR 后，IFR/TPU 复合材料的 LOI 值提升至 28.2%，但垂直燃烧仍是 V-2 级。引入 0.2wt% IL 后，IL-IFR/TPU 复合材料的 LOI 值略有提高，但垂直燃烧等级无变化。而引入 0.2wt%PMAIL 后，PMAIL-IFR/TPU 复合材料的 LOI 值提高到 29.2%，垂直燃烧过程中仍会产生熔滴，但是不会引燃脱脂棉，可以通过 UL-94 V-0 级。PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的 LOI 值进一步提升至 30.1%，也能够达到 UL-94 V-0 级。与 IFR/TPU 相比，PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在 UL-94 垂直燃烧过程中同样是有熔滴产生，但添加 PMAIL 后的复合材料熔滴相对更小更密集，在下降过程中带走热量和火焰，滴落在脱脂棉上火焰熄灭不引燃脱脂棉，从而达到 UL-94 V-0 级。

图 4 是不同 TPU 复合材料在氧指数测试时的照片，所有的样品均处于氧气浓度为 30.0% 的气氛中。TPU 在 30.0% 的氧气浓度下极易燃烧，同

表 3　TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 垂直燃烧等级

Table 3　Limiting oxygen index (LOI) and UL-94 vertical burning test rating of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites

Sample	LOI/%	UL-94			
		(t_1+t_2)/s	Dripping	Cotton ignition	Rating
TPU	23.7	2.3	Y(1/6)	Yes	V-2
IFR/TPU	28.2	3.6	Y(1/7)	Yes	V-2
IL-IFR/TPU	28.4	3.4	Y(1/5)	Yes	V-2
PMAIL-IFR/TPU	29.2	3.5	Y(1/10)	No	V-0
PMAIL-LDH-IFR/TPU	30.1	3.0	Y(1/8)	No	V-0

Notes: t_1—Self-extinguishing time after the first ignition; t_2—Self-extinguishing time after the second ignition.

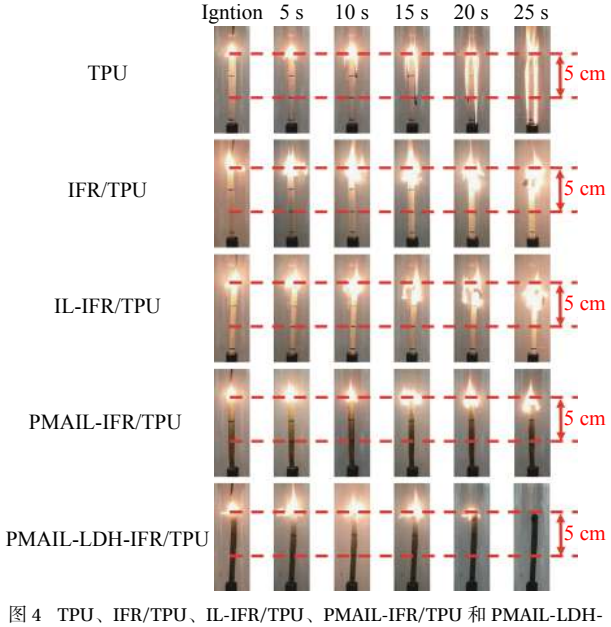


图 4　TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在 LOI 为 30.0% 时的燃烧照片

Fig. 4　Burning digital photographs of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites at LOI of 30.0%

时熔滴明显，熔滴带着火焰在点燃 25 s 时蔓延至整个样条。添加 IFR 后，火焰蔓延趋势明显变缓，有显著的膨胀炭层的产生。在 IFR/TPU 体系中引入少量 IL 后对其燃烧行为的影响不大，但 PMAIL 的引入促进了膨胀残炭的形成，使火焰蔓延趋势进一步放缓。复配 1.0wt% LDH 后的 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在点燃 25 s 时火焰自熄，表现出良好的阻燃效果。

图 5 是 TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的锥形量热测试曲线。表 4 是锥形量热测试的具体数据结果。纯 TPU 引燃 114 s 后达到热释放速率峰值 (pHRR) 为 1 106.96 kW/m^2，总热释放量 (THR) 为 91.77 MJ/m^2。PMAIL 引入到膨胀阻燃体系后，使 PMAIL-IFR/TPU 复合材料的 pHRR 和 THR 有明显下降，分别为 317.80 kW/m^2 和 66.14 MJ/m^2。PMAIL 和 LDH 的复配使 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的 pHRR 和 THR 进一步降低，最终分别降至 132.15 kW/m^2 和 49.67 MJ/m^2，

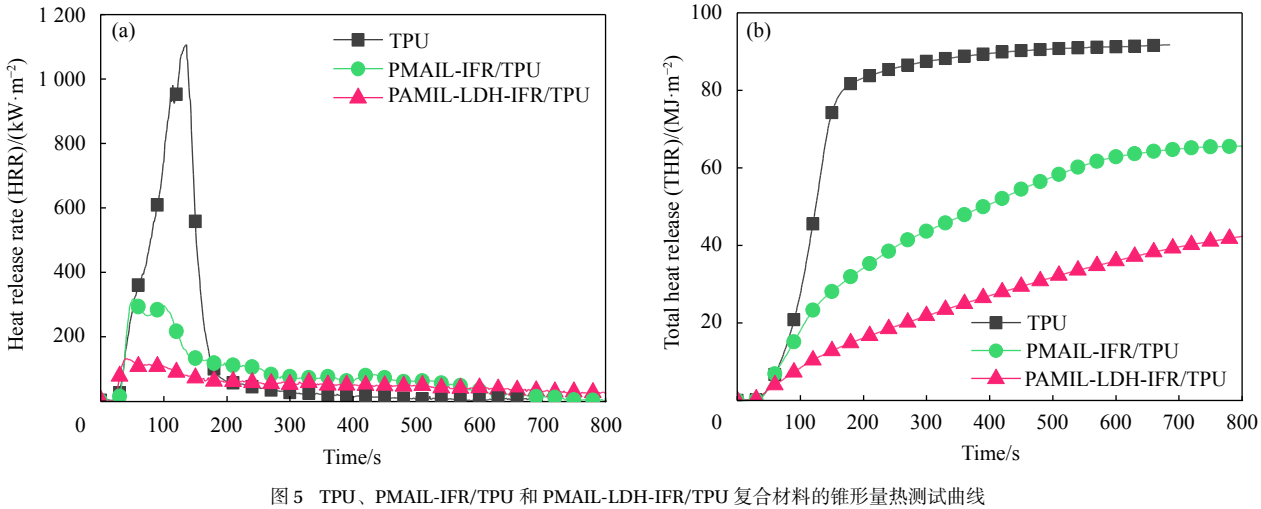


图 5　TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的锥形量热测试曲线

Fig. 5　Cone calorimetric test curves of TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites

表 4　TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的锥形量热测试结果

Table 4　Cone calorimeter test results of TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites

Sample	pHRR/ ($kW·m^{-2}$)	THR/ ($MJ·m^{-2}$)	ITF/ s	pSPR/ ($m^2·s^{-1}$)	pCOP/ ($g·s^{-1}$)	pCO_2P/ ($g·s^{-1}$)	FPI/ ($m^2·s·kW^{-1}$)	FIGRA/ ($kW·m^{-2}·s^{-1}$)
TPU	1 106.96	91.77	300	0.11	0.014	0.86	0.02	9.71
PMAIL-IFR/TPU	317.80	66.14	788	0.06	0.008	0.17	0.08	11.77
PMAIL-LDH-IFR/TPU	132.15	49.67	845	0.06	0.002	0.02	0.14	5.75

Notes: pHRR—Peak of heat release rate; ITF—Time from ignition to flameout; pSPR—Peak of smoke production rate; pCOP—Peak of carbon monoxide production; pCO_2P—Peak of carbon dioxied production; FPI—Defined by TTI/pHRR; FIGRA—defined by pHRR/pHRR.

降幅分别为 88.06% 和 45.88%，说明 PMAIL 和 LDH 的存在促使 TPU 复合材料在燃烧过程中形成了更加连续且致密的炭层从而抑制了热量的释放。

由复合材料引燃后持续燃烧的时间 (ITF) 可知，TPU 从引燃到熄灭的时间为 300 s，PMAIL-IFR/TPU 复合材料的持续燃烧时间为 788 s，PMAIL 复配 LDH 后燃烧时间延长至 845 s。ITF 的延长也说明了 PMAIL 和 LDH 能够起到延缓燃烧进一步蔓延和扩散的作用。

由锥量烟气数据可知，PMAIL-LDH-IFR/TPU 的烟释放速率峰值 (pSPR) 仅为 0.06 m^2/s，与纯 TPU 相比下降 38.19%。PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在燃烧过程中 CO 和 CO_2 的产量 (pCOP 和 pCO_2P) 明显降低，降幅分别为 85.62% 和 96.70%。推测其机制可能为以下 2 个方面：一是引入 IL 使炭层更加致密，同时磷钼酸根的引入进一步催化炭层的形成[15]；二是 LDH 的片层结构使其在燃烧过程中起到阻挡层的作用，进而阻隔了 CO、CO_2 和其他可能气体的扩散[24]。

根据锥量数据还可计算火灾蔓延指数 (FPI) 和火灾增长率指数 (FIGRA)，一般而言，阻燃性能较好的复合材料具有较高的 FPI 和较低的 FIGRA[25]。PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料与纯 TPU 相比具有较高的 FPI 和较低的 FIGRA，显示出良好的防火安全性，这个结果也与前面的阻燃相关测试结果相吻合。

2.3　PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的残炭形貌

图 6 是 TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的锥形量热测试后残炭的数码照片和 SEM 图像。纯 TPU 在锥形量热测试后基本没有残炭形成。PMAIL-IFR/TPU 复合材料的炭层明显膨胀，膨胀高度为 4.3 cm，在 SEM 图像中残炭表面孔洞尺寸较大。复配 1.0wt%LDH 后炭层膨胀高度增加到 5.2 cm，外表面孔洞明显变小，显著膨胀的炭层和进一步变小的孔径有效抑制了可燃气体的释放和热量的传递，实现了保护内部基体的目的。

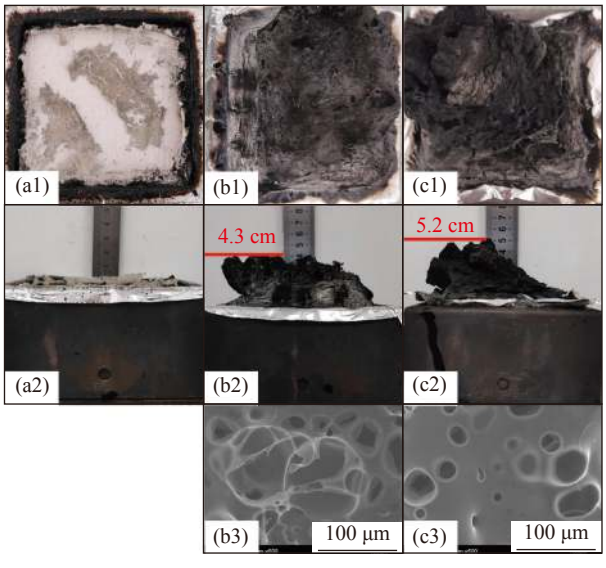


图 6　TPU (a)、PMAIL-IFR/TPU (b) 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU (c) 复合材料的锥形量热测试后残炭的数码照片和 SEM 图像

Fig. 6　Digital photographs and SEM images of residue after the cone calorimeter test of TPU (a), PMAIL-IFR/TPU (b) and PMAIL-LDH-IFR/TPU (c) composites

2.4　PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的热稳定性

图 7 是不同 TPU 复合材料在 N_2 中的 TG 和 DTG 曲线。表 5 为其详细数据。纯 TPU 的初始分解温度 $T_{5\%}$ 为 330.47℃，最终也仅形成 2.29% 的残炭。纯 TPU 在 300~500℃ 的分解包括两个阶段，分别对应 TPU 中硬段和软段的裂解。添加 IFR 后初始分解温度明显提前，其原因在于 IFR 的提前分解，IFR/TPU 复合材料的分解变为 3 个阶段，包括 IFR 分解、催化炭化和主链分解的过程[26]。DTG 曲线中膨胀阻燃 TPU 体系的前两个热分解峰不明显的原因可能是 IFR 催化 TPU 分解炭化使其硬软段的分解温度差距缩小。IL-IFR/TPU 和 PMAIL-IFR/TPU 复合材料的分解温度和残炭量较 IFR/TPU 复合材料没有太大的变化，表明少量 IL 和 PMAIL

的引入对膨胀阻燃 TPU 复合材料的热稳定性影响不大。而 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的初始分解温度和残炭量较 IFR/TPU 复合材料都有提升，表明 PMAIL-LDH-IFR/TPU 较 IFR/TPU 复合材料相比具有更好的热稳定性。

2.5 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的加工流动性能

图 8 是不同 TPU 复合材料的扭矩和 DSC 曲线。表 6 是相应的熔体特性数据。由扭矩曲线可知，纯 TPU 密炼 10 min 后的平衡扭矩为 6.5 N·m，添加 IFR 后平衡扭矩下降至 4.1 N·m，这是由于 IFR 具有明显的增塑作用[27]。IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的平衡扭矩分别下降至 3.4 N·m、3.2 N·m 和 2.8 N·m。密炼加工过程中的最大扭矩也显示出相同的规律。

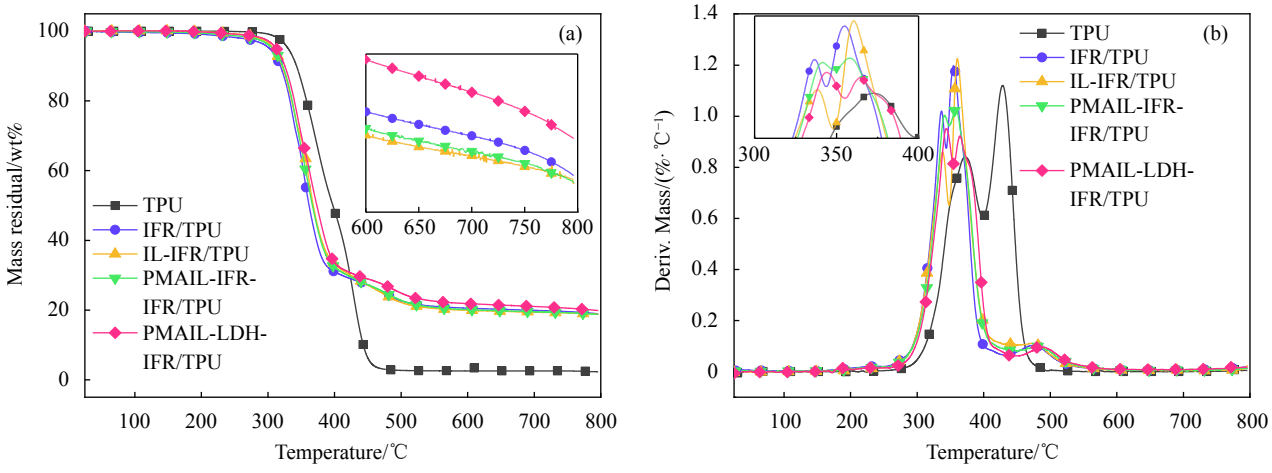


图 7 TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在 N_2 中的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 7 TG (a) and DTG (b) curves of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites in N_2

表 5 TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料在 N_2 中的 TG 数据

Table 5 TG data of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites in N_2

Sample	$T_{5\%}$/℃	$T_{50\%}$/℃	T_{max1}/℃	T_{max2}/℃	T_{max3}/℃	Char residue at 800℃/%
TPU	330.47	397.50	327.28	428.34	—	2.29
IFR/TPU	302.76	361.82	336.58	354.99	474.80	18.93
IL-IFR/TPU	308.28	368.13	338.29	360.54	471.64	18.71
PMAIL-IFR/TPU	307.16	366.73	341.16	357.58	483.49	18.76
PMAIL-LDH-IFR/TPU	312.53	373.52	343.86	364.44	487.53	19.87

Note: $T_{50\%}$—Temperature at 50% mass loss.

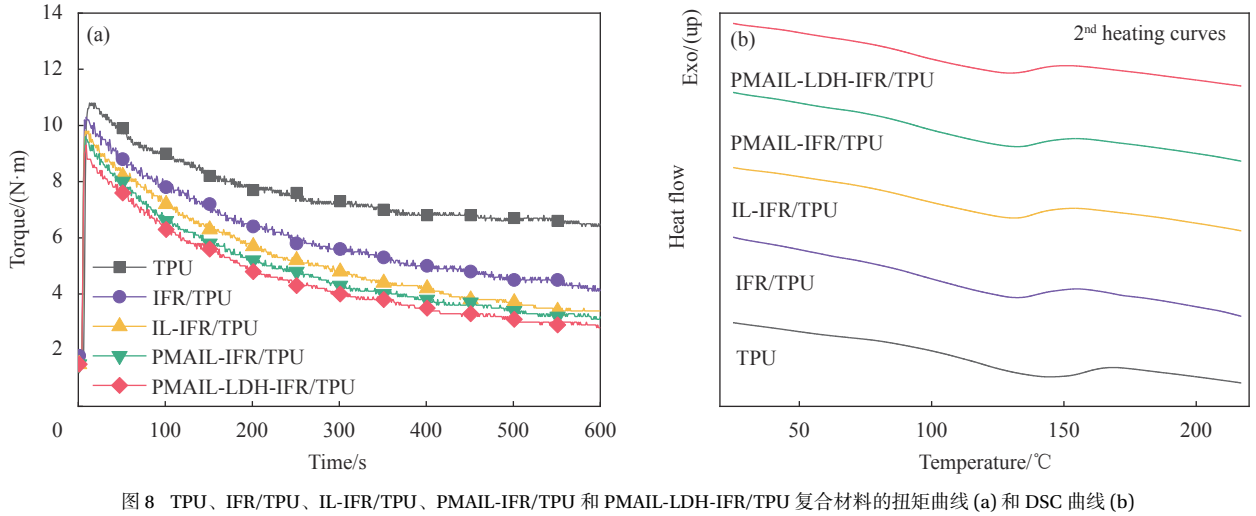


图 8 TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的扭矩曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 8 Torque curves (a) and DCS curves (b) of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites

表 6　TPU、IFR/TPU、IL-IFR/TPU、PMAIL-IFR/TPU 和 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的熔体特性数据

Table 6　Melt characteristic data of TPU, IFR/TPU, IL-IFR/TPU, PMAIL-IFR/TPU and PMAIL-LDH-IFR/TPU composites

Sample	Maximum torque/(N·m)	Balanced torque/(N·m)	Melting index/(g·(10 min)$^{-1}$)	Melting temperature/℃
TPU	10.8	6.5	2.04	144.46
IFR/TPU	10.3	4.1	22.00	132.41
IL-IFR/TPU	9.8	3.4	24.00	131.31
PMAIL-IFR/TPU	9.6	3.2	21.90	132.43
PMAIL-LDH-IFR/TPU	9.3	2.8	29.52	129.66

由 DSC 曲线可知，TPU 的熔融峰较宽，熔程较大；IFR/TPU 复合材料的熔融峰较 TPU 相比明显向低温方向移动，熔融温度的降低更有利于复合材料的加工。IL 的引入使熔融温度进一步降低至 131.31℃，与平衡扭矩的变化规律相同，表明 IL 可以起到增塑作用。PMAIL-IFR/TPU 和 IFR/TPU 复合材料的熔融温度大致相同，表明 PMAIL 的引入对 IFR/TPU 复合材料熔融温度影响不大。PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的熔融温度为 129.66℃，这是由于 LDH 具有增塑作用，在体系中起到润滑的作用，使分子链柔性增加、分子链流动性增强。此外，熔融指数和熔融温度也显示出相同的变化规律。上述分析表明 IL 和 LDH 的引入都能起到一定的增塑效果。

3　结 论

(1) 通过离子交换合成磷钼酸基离子液体 (PMAIL)，将 PMAIL 和水滑石 (LDH) 复配用于热塑性聚氨酯弹性体复合材料的膨胀阻燃体系 (IFR/TPU)，表现出良好的协同效应。PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的极限氧指数 (LOI) 为 30.1%，垂直燃烧通过 UL-94 V-0 等级，热释放速率峰值 (pHRR) 和总热释放量 (THR) 分别为 132.15 kW/m^2 和 49.67 MJ/m^2，较纯 TPU 相比分别下降 88.06% 和 45.88%。同时，PMAIL-LDH-IFR/TPU复合材料具有较高的火灾蔓延指数 (FPI) 和较低的火灾增长率指数 (FIGRA)。

(2) PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料的初始分解温度和残炭量较 IFR/TPU 复合材料都有提升，表明 PMAIL-LDH-IFR/TPU 较 IFR/TPU 复合材料相比具有更好的热稳定性。

(3) PMAIL 和 LDH 的增塑作用引入使 PMAIL-LDH-IFR/TPU 复合材料平衡扭矩降低、熔融温度降低、熔融指数升高，从而表现出良好的加工流动性。

参考文献：

[1]　牟富鹏, 田洪池, 段红云, 等. 功能型热塑性聚氨酯弹性体的发展趋势探究[J]. 弹性体, 2020, 30(3)：78-82.
MOU Fupeng, TIAN Hongchi, DUAN Hongyun, et al. Research on developping trend of functional TPU[J]. China Elastomerics，2020，30(3)：78-82(in Chinese).

[2]　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 elastomer[J]. Engineering Plastics Application，2018，46(6)：138-142(in Chinese).

[3]　唐刚, 周子健, 王浩, 等. $Al(H_2PO_2)_3$/聚氨酯弹性体复合材料的制备及阻燃性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(9)：2414-2423.
TANG Gang, ZHOU Zijian, WANG Hao, et al. Preparation and flame retardant properties of $Al(H_2PO_2)_3$/thermoplastic polyurethane composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2018，35(9)：2414-2423(in Chinese).

[4]　王康琪, 崔静宇, 张咪, 等. 热塑性聚氨酯弹性体的无卤阻燃研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(6)：6-8.
WANG Kangqi, CUI Jingyu, ZHANG Mi, et al. Research progress in halogen-free flame retardancy of thermoplastic polyurethane elastomers[J]. Polyurethane Industry，2019，34(6)：6-8(in Chinese).

[5]　潘利文, 李孔哲, 肖阳, 等. 膨胀型阻燃剂的研究进展[J]. 材料导报, 2016, 30(5)：27-32.
PAN Liwen, LI Kongzhe, XIAO Yang, et al. Research status of intumescent flame retardant[J]. Materials Reports，2016，30(5)：27-32(in Chinese).

[6]　SHAN X, ZHANG P, SONG L, et al. Compound of nickel phosphate with $Ni(OH)(PO_4)^{2-}$ layers and synergistic application with intumescent flame retardants in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2011，50(12)：7201-7209.

[7]　JIAO Y H, WANG X L, WANG Y Z, et al. Thermal degradation and combustion behaviors of flame-retardant polypropylene/thermoplastic polyurethane blends[J]. Journal of Macromolecular Science Part B，2009，48(5)：889-909.

[8]　LIN M, LI B, LI Q, et al. Synergistic effect of metal oxides on the flame retardancy and thermal degradation of novel intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethanes[J]. Journal of Applied Polymer Science，2011，121(4)：1951-1960.

[9] SINGH S K, SAVOY A W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 297: 112038.

[10] 屈贞财. 离子液体在阻燃领域的研究进展[J]. 高分子通报, 2020(6): 16-25.
QU Zhencai. Research progress of ionic liquids in the field of flame retardancy[J]. Polymer Bulletin, 2020(6): 16-25(in Chinese).

[11] CHEN X, FENG X, JIAO C. Combustion and thermal degradation properties of flame-retardant TPU based on EMIMPF6[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2017, 129(2): 851-857.

[12] CHEN X, MA C, JIAO C. Synergistic effects between [Emim]PF_6 and aluminum hypophosphite on flame retardant thermoplastic polyurethane[J]. RSC Advances, 2016, 6(71): 67409-67417.

[13] JIAO C, WANG H, CHEN X. Preparation of modified fly ash hollow glass microspheres using ionic liquids and its flame retardancy in thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 133(3): 1471-1480.

[14] JIAO C, WANG H, CHEN X, et al. Flame retardant and thermal degradation properties of flame retardant thermoplastic polyurethane based on HGM@[EOOEMI m][BF4][J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 135(6): 3141-3152.

[15] CHEN S, LI J, ZHU Y, et al. Increasing the efficiency of intumescent flame retardant polypropylene catalyzed by polyoxometalate based ionic liquid[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(48): 15242-15246.

[16] 李一敏, 王成乐, 李娟. 磷钼酸盐中金属离子对聚丙烯阻燃效率的提升[J]. 无机材料学报, 2020, 35(9): 1029-1033.
LI Yimin, WANG Chengle, LI Juan. Improvement of metal caions in polyoxometalate on flame retardant efficiency of polypropylene[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(9): 1029-1033(in Chinese).

[17] CHEN S, LI J, ZHU Y, et al. Roles of anion of polyoxometalate-based ionic liquids in properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. RSC Advances, 2014, 4(62): 32902-32913.

[18] XIAO F, WU K, LUO F, et al. Influence of ionic liquid-based metal-organic hybrid on thermal degradation, flame retardancy, and smoke suppression properties of epoxy resin composites[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(14): 10135-10146.

[19] GAO Y, WU J, WANG Q, et al. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 10996-11016.

[20] 江玉. 水滑石层间改性及其阻燃EVA的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
JIANG Yu. Effects of modified hydrotalcite on fire performance of ethylene-vinyl acetate copolymer[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2015(in Chinese).

[21] 涂永鑫. 插层水滑石对聚丙烯阻燃性能和力学性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
TU Yongxin. Eeffect of intercalated LDHs on flame retardancy and mechanical properties of polypropylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017(in Chinese).

[22] 金晓冬. 含磷/氮/硫新型阻燃剂的制备及其在生物基高分子材料中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
JIN Xiaodong. Preparation of new phosphorus/nitrogen/sulfur based flame retardants and their application in bio-based polymers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018(in Chinese).

[23] 郑勇, 郑永军, 王梦媛, 等. 几种典型咪唑类离子液体的红外光谱研究[J]. 广州化工, 2017, 45(21): 88-89.
ZHENG Yong, ZHENG Yongjun, WANG Mengyuan, et al. Study on infrared spectra of some typical imidazolium-based ionic liquids[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(21): 88-89(in Chinese).

[24] 陈月铃, 勾星月, 曹智文, 等. 纳米层状阻燃复合材料的制备及研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(10): 128-134.
CHEN Yueling, GOU Xingyue, CAO Zhiwen, et al. Preparation and progress of layered flame retardant nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(10): 128-134(in Chinese).

[25] WANG X, WANG S, WANG W, et al. The flammability and mechanical properties of poly (lactic acid) composites containing Ni-MOF nanosheets with polyhydroxy groups[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 183: 107568.

[26] ZHOU Q, LIU C, ZHOU K, et al. Synergistic effect between solid wastes and intumescent flame retardant on flammability and smoke suppression of thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 31(9): 4-14.

[27] 杨舒逸. TPU/PVC合金的制备与阻燃改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
YANG Shuyi. Study on preparation and flame retardant modification of TPU/PVC alloy[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019(in Chinese).