

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

徐建林 安静 康成虎 樊继良 李承嗣

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

XU Jianlin, AN Jing, KANG Chenghu, FAN Jiliang, LI Chengsi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米纤维膜/涤纶针刺毡过滤复合材料的制备及性能

Preparation and characterization of polyethylene terephthalate nanofiber membrane/polyester needle felt composite filters
复合材料学报. 2019, 36(3): 572–577 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180704.002>

苯基膦酸铈与十溴二苯醚阻燃玻璃纤维增强聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料

Cerium phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide for flame retardancy of glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) composites
复合材料学报. 2019, 36(10): 2259–2265 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190522.001>

纳米 Sb_2O_3 增强聚丙烯基复合材料力学性能

Mechanical properties of polypropylene matrix composites strengthened by nano Sb_2O_3
复合材料学报. 2018, 35(9): 2465–2472 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171208.003>

聚对苯二甲酸乙二醇酯滤料超疏水表面的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene terephthalate filter material with superhydrophobic surface
复合材料学报. 2020, 37(12): 3017–3025 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200421.003>

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>

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ /聚氨酯弹性体复合材料的制备及阻燃性能

Preparation and flame retardant properties of $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ /thermoplastic polyurethane composites
复合材料学报. 2018, 35(9): 2414–2423 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180115.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

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



分享本文

徐建林^{*1,2}, 安静^{1,2}, 康成虎^{1,2}, 樊继良^{1,2}, 李承嗣^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 以溴化聚苯乙烯 (BPS) 为阻燃剂, Sb_2O_3 纳米颗粒 (nano- Sb_2O_3) 为协效阻燃剂, 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 为基体, 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 为增韧组分, 采用球磨分散和熔融共混的方法制备出 TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT 阻燃复合材料。通过 DSC、拉伸、冲击和极限氧指数 (LOI) 等性能测试, 研究了 TPU 质量分数对 TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT 阻燃复合材料力学性能与阻燃性能的影响。研究表明: TPU 的加入可改善 TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT 阻燃复合材料的韧性; 随着 TPU 质量分数的增加, TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT 阻燃复合材料的缺口冲击强度上升, 当 TPU 质量分数为 9wt% 时, 其冲击强度相比于纯 PBT 提高了 137%, 断裂伸长率相比于纯 PBT 提高了 340%, 但该复合材料的拉伸强度有所下降。当 TPU 质量分数为 3wt% 时, 该复合材料的拉伸强度大于纯 PBT, 冲击强度相比于纯 PBT 提高了 52%, 同时达到了难燃等级。此时, TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT 阻燃复合材料表现出优异的综合性能。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二醇酯; Sb_2O_3 ; 热塑性聚氨酯弹性体; 复合材料; 增韧

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2021)08-2586-09

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

XU Jianlin^{*1,2}, AN Jing^{1,2}, KANG Chenghu^{1,2}, FAN Jiliang^{1,2}, LI Chengsi^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Using brominated polystyrene (BPS) as flame retardant, Sb_2O_3 nanoparticles (nano- Sb_2O_3) as synergistic flame retardant, polybutylene terephthalate (PBT) as matrix and thermoplastic polyurethane elasticity (TPU) as a toughening component, TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT flame retardant composites were obtained by ball milling dispersion and melt-mixing methods. The mechanical and flame retardant properties of the TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT composites were studied by DSC, tensile, impact and limiting oxygen index (LOI) test. The results show that the TPU can enhance the toughness of the TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT flame retardant composites. With increasing of the mass fraction of TPU, the notched impact strength of the TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT flame retardant composites increases. Furthermore, when the mass fraction of TPU is 9wt%, its impact strength increases by 137% and the elongation at break increases by 340% compared with those of pure PBT, but its tensile strength decreases. The tensile strength of the composites is greater than that of pure PBT when the mass fraction of TPU is 3wt%, which its impact strength is 52% higher than that of the pure PBT. The TPU/nano- Sb_2O_3 -BPS-PBT flame retardant compo-

收稿日期: 2020-08-24; 录用日期: 2020-10-27; 网络首发时间: 2020-11-17 14:50:19

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201117.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (51761025)

通信作者: 徐建林, 工学博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为材料制备、微结构与性能 E-mail: ggdjlxxu@sina.com

引用格式: 徐建林, 安静, 康成虎, 等. 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 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(8): 2586-2594.

XU Jianlin, AN Jing, KANG Chenghu, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on the properties of polybutylene terephthalate matrix flame retardant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8): 2586-2594(in Chinese).

sites reach flame-resistant grade and the composites show superior comprehensive performance.

Keywords: polybutylene terephthalate; Sb₂O₃; thermoplastic polyurethane elastomer; composites; toughening

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 是一种结晶性线型饱和聚酯树脂, 具有良好的力学性能、耐腐蚀性、耐疲劳性、吸水率低和尺寸稳定性等特点^[1], 其凭借优异的综合性能成为应用广泛的一种高分子材料, 具有十分广阔的市场前景。但 PBT 本身也存在一些不足, 如燃烧时易产生大量的浓烟和有毒气体, 对缺口敏感, 尤其是冲击强度低导致韧性不足成为 PBT 推广应用的一个重大障碍^[2]。因此, 对 PBT 进行阻燃增韧改性的研究一直备受关注。

广大学者对 PBT 增韧改性进行了大量的研究, 增韧改性的方法包括物理法和化学法。化学法是通过改变 PBT 内部聚合物结构, 引入新的功能链段以提升 PBT 的韧性; 物理法则通过将 PBT 与其他聚合物共混以改善 PBT 的力学性能, 如 PBT 可与其他聚合物共混来增韧。可共混的聚合物有聚烯烃 (PO)^[3]、聚碳酸酯 (PC)^[4]、聚酰胺 (PA)^[5]、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)^[6] 等; 还可向 PBT 中添加增韧剂实现增韧改性的目的, 如采用乙烯辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 (POE-g-GMA)、乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (PTW)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS) 作为相容增韧剂^[7]; 或是采用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯 (AX8900) 和丁二烯-苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯 (M-701) 复配达到较好的增韧目的^[8]; 亦或是通过接枝反应制备出官能化的弹性体再与 PBT 进行共混改性^[9]。总得来讲, 目前对 PBT 增韧改性的方法仍以物理改性方法为主。

PBT 在实际应用中还需要添加阻燃助剂来达到阻燃效果, 为了提高其效果, 纳米阻燃协效剂也得到应用。采用高能球磨法进行化学改性不仅可以减小粒径尺寸, 对纳米颗粒表面进行修饰, 而且其相比于其他方法具有工艺简单、生产效率高等特点^[10]。其中, Sb₂O₃ 纳米颗粒 (nano-Sb₂O₃) 因其特殊的纳米粒子效应, 与溴系阻燃剂具有良好的协同阻燃的效果。近年来, 被认为具有环保型的溴化聚苯乙烯 (BPS) 阻燃剂受到了人们的关注。Nano-Sb₂O₃ 与 BPS 协同作用可以很好地提高聚合物的阻燃性能, 同时减少阻燃剂的用量。Nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料实现了对 PBT 基体阻燃性能的提高, 但是由于无机填料的加入无法兼顾复合材料的阻燃性能和力学性能, 因此在提高韧性方面并不理想。为了提高 PBT 基

复合材料的韧性, 本文尝试采用热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 作为增韧组分来提高 PBT 基阻燃复合材料的韧性。TPU 具有硬度范围宽、耐油、耐磨、弹性好等特点。从结构上讲, TPU 是由低聚物二醇软段与二异氰酸酯-扩链剂硬段构成的线型嵌段共聚物, 软硬段之间通过共价键相连, 硬段不可移动的特性阻止了聚合物中软段分子链的自由移动, 因此使其具有类似橡胶的弹性, 又具有塑料的可加工性^[11-13]。将 TPU 作为增韧组分添加到聚合物基体中, 可以提高基体材料的冲击强度, 降低加工温度, 并获得综合性能优异的聚合物基复合材料^[14], TPU 的使用在其他聚合物中已有尝试。

为了进一步优化 PBT 基阻燃复合材料的阻燃性能和力学性能, 获得分散性优异的聚合物基复合材料, 本文在 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料体系研究的基础上^[15], 选用 TPU 作为增韧组分, 将 TPU、改性的 nano-Sb₂O₃、BPS 和 PBT 进行球磨共混, 制备了 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料, 研究了 TPU 的质量分数对 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

PBT 购于长春 (江苏) 化工有限公司, 其密度为 1.31 g/cm³; 使用的阻燃剂为购于青岛优点化学有限公司的 U900 型 BPS, 其中 Br 质量分数约为 68.7%; 实验室通过高能球磨法制得改性后的 nano-Sb₂O₃ 用于协同阻燃, 其粒径在 50~100 nm 之间^[16]; 其中 nano-Sb₂O₃ 表面改性所使用的试剂为 γ-氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂 (KH550), 分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 相对分子质量为 221.37; TPU 产自德国拜耳公司。

1.2 样品制备

表 1 为 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的质量分数成分配比。将改性的 nano-Sb₂O₃、BPS、TPU 和 PBT 分别按表 1 所示的成分配比进行球磨共混获得实验用 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料粉末。采用真空干燥箱对复合材料粉末在 120℃ 下干燥 4 h; 采用 SJZS-10A 微型锥形双螺杆挤出机 (武汉瑞鸣塑料机械有限公司) 将 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料粉料熔融

表 1 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU)/Sb₂O₃ 纳米颗粒 (nano-Sb₂O₃)-溴化聚苯乙烯 (BPS)-聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 阻燃复合材料各组分的质量分数

Table 1 Mass fraction of each component of thermoplastic polyurethane elasticity (TPU)/Sb ₂ O ₃ nanoparticles (nano-Sb ₂ O ₃)-brominated polystyrene (BPS)-polybutylene terephthalate (PBT) flame retardant composites						wt%
Sample	Abbr.	Nano-Sb ₂ O ₃	BPS	TPU	PBT	
PBT	PBT	0	0	0	100	
nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT0	5	10	0	85	
1%TPU/nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT1	5	10	1	84	
3% nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT3	5	10	3	82	
5% nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT5	5	10	5	80	
7% nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT7	5	10	7	78	
9% nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT	PT9	5	10	9	76	

挤出后, 采用 SZS-20 微型注塑机 (武汉瑞鸣塑料机械有限公司) 注塑成型为测试试样。料筒温度为 220~240℃, 螺杆转速为 40 r/min, 注塑成型机温度设为 240℃。

1.3 性能测试与结构表征

采用 HS-100KN 型万能电子拉力试验机 (扬州华辉检测仪器有限公司) 测试室温状态下实验阻燃复合材料的拉伸强度和断裂伸长率; 采用 XJUWD-22 型悬臂梁冲击试验机 (承德市大加仪器有限公司) 测量室温状态下实验 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的缺口冲击强度; 采用 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜 (日本电子公司) 对实验 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸和冲击断口形貌进行观察; 采用 QT-DSC-500C 型差示扫描量热仪 (上海黔通仪器科技有限公司) 对样品进行 DSC 测试。测试时, 先在氮气气流为 50 mL/min 气氛下将样品以 10℃/min 的速率升温至 270℃, 保温 5 min 以消除热历史。试样经过两次循环扫描后, 实验记录降温曲线和第二次升温曲线; 采用 SDT-94 型水平垂直燃烧测定仪 (上海千实精密机电科技有限公司) 测量 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料试样阻燃等级, 按照 UL94 等级标准对结果进行分析; 采用 PX-01-005 极限氧指数测定仪 (菲尼克斯质检仪器有限公司) 测量试样的极限氧指数 (LOI), 在样品距离点火端 50 mm 处画一条刻线, 调节 N₂ 和 O₂ 的体积比, 点燃样品顶端, 观察燃烧现象并记录 LOI 值。

2 结果与讨论

2.1 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的非等温结晶行为

图 1 为 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料各试样的 DSC 结晶曲线和熔融曲线。表 2 为从

DSC 曲线中得到的相应参数。根据结晶过程中的熔融焓, 用下式计算试样的结晶度 X_c:

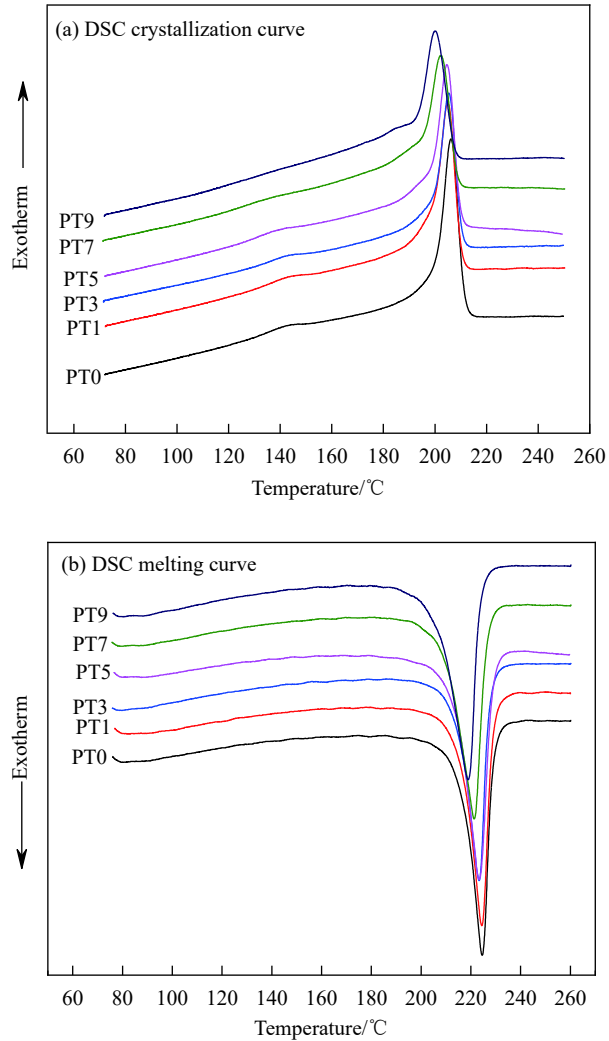


图 1 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的 DSC 结晶曲线与 DSC 熔融曲线
Fig. 1 DSC crystallization curves and melting curves of TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites

表 2 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的结晶参数

Table 2 Crystallization parameters of TPU/nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT flame retardant composites					
Sample	<i>T_m</i> /℃	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	<i>T_c</i> /℃	$\Delta T/^\circ C$	<i>X_c</i> /%
PT0	224.46	47.45	206.22	18.24	32.61
PT1	224.07	45.80	205.97	18.10	31.48
PT3	222.49	42.04	204.59	17.90	28.89
PT5	221.87	39.19	203.36	18.51	26.93
PT7	221.05	38.05	202.25	18.80	26.15
PT9	218.84	35.14	200.13	18.71	24.15

Notes: *T_m*—Melting temperature; *T_c*—Crystallization temperature; ΔH_m —Melting enthalpy; *X_c*—Crystallinity.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 (1 - W_f)} \times 100\%$$

(1)

其中： ΔH_m 为复合材料的熔融焓； W_f 为TPU的质量分数； ΔH_m^0 为PBT完全结晶时的熔融焓，其值是145.5 J/g^[11]。由TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的结晶曲线可知，试样PT0在206.22℃时观察到结晶峰值温度(*T_c*)，此时结晶在较窄的温度范围内进行，如图1(a)所示。随着TPU质量分数的增加，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的结晶峰逐渐变宽，并向较低温度方向移动，峰面积也逐渐变小，这是由于TPU的加入延缓了PBT基体结晶过程，使结晶不容易进行。图1(b)所示为第二次升温过程中TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的熔融曲线。随着TPU质量分数的增加，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的熔融峰位置发生左移，表明TPU的加入降低了该复合材料的熔点(*T_m*)，并且随着TPU质量分数的增加而降低。另外，还可以看出TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的熔融峰逐渐变宽，

峰强度呈下降的趋势，说明熔融范围变宽。

表2为TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的结晶参数。*T_m*为材料的熔融温度，*T_c*为材料的结晶温度，*X_c*为材料的结晶度。随着TPU质量分数的增加，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料 ΔH_m 减小，表明该复合材料在加工过程中所需的热量较少。聚合物结晶速率可用结晶过冷度($\Delta T=T_m-T_c$)表示，其数值越小，表明结晶速率越小^[17]。由表2中*X_c*计算结果可知，随着该阻燃复合材料中TPU质量分数的增加，其结晶度减小。

图2为TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料结晶过程的示意图及其微观结构。可以看出，BPS和nano-Sb₂O₃均匀分散在基体中。由于TPU分子间存在着各种交联作用，如氢键交联、高分子链间的轻度交联及TPU硬段结晶所形成的物理交联。其中TPU硬段的物理交联是可逆的，随着温度的升高，其内部的物理交联结构被破坏，这也是TPU具有热塑性的原因^[13]。当TPU质量分数增加时，TPU与PBT基体发生界面反应，相容性

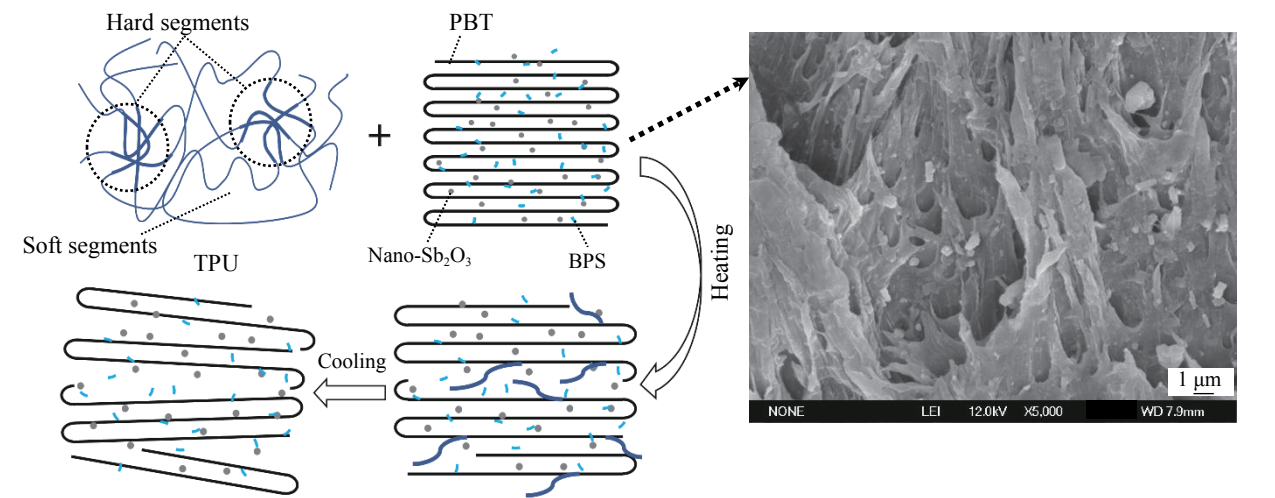


图2 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料结晶过程示意图及其微观结构

Fig. 2 Schematic diagram of TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites crystallization process and its microstructure

提高^[11]。TPU 内部硬链段部分会阻止 PBT 分子链的自由移动,使其分子链柔顺性变差;同时由于 TPU 内部软硬链段结构热力学不相容,TPU 会因发生相分离现象而破坏 PBT 基体的规则结构^[18],阻碍了其内部结晶区分子链的自由移动,结晶能力受到影响,从而延缓了结晶过程,最终导致该阻燃复合材料的结晶度减小。

2.2 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的阻燃性能

表 3 为纯 PBT 及 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料 LOI 值和 UL94 等级。可知,与纯 PBT 相比,当加入 nano-Sb₂O₃ 和 BPS 时,nano-Sb₂O₃-BPS/PBT 三元阻燃复合材料的阻燃性能得到明显改善,LOI 值为 28.2%,试样的 UL94 等级达到难燃等级,表明在阻燃体系中,nano-Sb₂O₃ 和 BPS 之间有良好的协效阻燃作用,易形成致密的炭层,从而表现出良好的阻燃性能^[19]。当添加增韧组分 TPU 时,对该复合材料的 UL94 等级影响不大。然而,随着 TPU 含量的增加,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 复合材料的 LOI 值逐渐降低,说明 TPU 作为增韧组分的加入会对 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料的 LOI 值产生影响。即使 TPU 质量分数达到 9wt% 时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 复合材料的 LOI 值为 25.2%,仍高于纯 PBT 的 LOI 值 21%,且该复合材料的 UL94 等级达到了 V-0 级。这表明尽管 TPU 加入会降低 LOI 值,但当其质量分数小于 9wt% 时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 复合材料仍能达到难燃等级。

2.3 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的力学性能

2.3.1 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料拉伸性能

图 3 为 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料各试样的拉伸强度和断裂伸长率与 TPU 质量分数的关系曲线。图 3(a) 和图 3(b) 中的水平虚线分别为纯 PBT 的拉伸强度值 (52.8 MPa) 和断裂伸长率 (45%)。可知,随着 TPU 质量分数的增加,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度逐渐降

低,而断裂伸长率明显增大。当 TPU 质量分数为 0wt% 时,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料的拉伸强度为 59.74 MPa,相比于纯 PBT 提高了 13%;而断裂伸长率为 27.6%,相比于纯 PBT 降低了 38%。这是由于该复合材料中存在 nano-Sb₂O₃ 颗粒,在拉伸作用下,PBT 基体通过二者的界面作用,可以将三维应力有效地传递给 nano-Sb₂O₃ 以吸收能量,增强该复合材料抵抗外力的能力,从而提高材料的拉伸强度;另外,nano-Sb₂O₃ 颗粒的加入阻断了 PBT 分子之间的链接而使材料断裂伸长率降低^[15]。随着 TPU 质量分数的增加,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度呈下降趋势,断裂伸长率逐渐增大。当 TPU 质量分数超过 5 wt% 时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度开始小于纯 PBT 的拉伸强度。这是由于 TPU 相对于基体 PBT 其拉伸强度较低^[20]。当 TPU 质量分数为 9wt% 时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度为 44.6 MPa,相比于纯 PBT 降低了 15%;断裂伸长率为 198.4%,相比于纯 PBT 提高了 340%。说明 TPU 质量分数的增加对 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的断裂伸长率影响较大。

图 4 为纯 PBT 及 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料各试样拉伸断面的 SEM 图像。由图 4(a) 可以看出,纯 PBT 的拉伸断口呈现出片状的纤维结构;与纯 PBT 相比,PT0 拉伸断口纤维化较均匀,如图 4(b) 所示,说明经 KH550 改性后的 nano-Sb₂O₃ 粒子与 PBT 基体有较好的界面结合能力,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料在拉伸过程中可以更好地传递外界应力^[15],因此 PT0 的拉伸强度大于纯 PBT。PT1 的拉伸断口呈纤维状断裂的屈服形变,如图 4(c) 所示。当 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料中加入 TPU 组分时,由于 PBT 基体中存在弹性体 TPU 相,在受到拉伸作用力时材料的屈服应力较低,基体发生大面积屈服从而形成纤维状断裂形态,其拉伸强度随之下降,这与拉伸结果相同。随着 TPU 质量分数的增加,PT3 呈分层放射状纤维结构(图 4(d)),

表 3 PBT 及 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料极限氧指数 (LOI) 值和 UL94 等级

Table 3	Limit oxygen index (LOI) value and UL94 rating of PBT and TPU/nano-Sb ₂ O ₃ -BPS-PBT flame retardant composites						
	PBT	PT0	PT1	PT3	PT5	PT7	PT9
LOI/%	21.0	28.2	27.3	26.5	26.0	25.8	25.2
UL94	HB	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

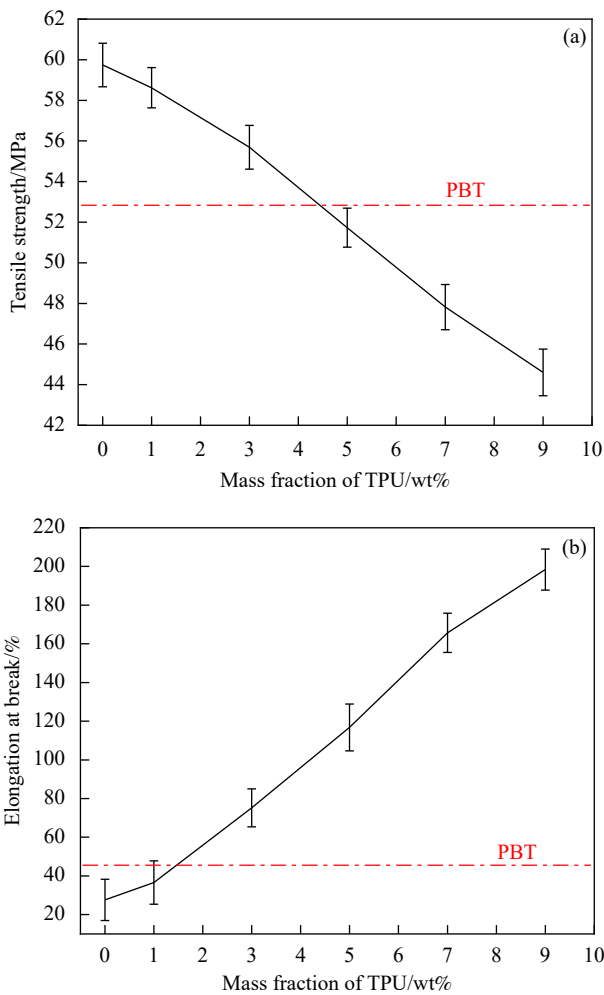


图3 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度与断裂伸长率

Fig. 3 Tensile strength and elongation at break of TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites

这容易引发裂纹产生并随着拉伸强度增大而逐渐扩展,最终导致基体断裂。PT5、PT9的断口表面变得粗糙,基体塑性变形能力提高,表现为更密集且均匀的韧窝,相应的撕裂棱面积也有所增大,其中,PT9断口的韧窝最致密、均匀(图4(f))。当TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料在相同拉应力作用下形成的韧窝越均匀致密,表明其塑性变形越充分,对应的韧性也越好。TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料在受到拉伸作用时,由于TPU相的存在,很容易产生应力集中现象,使应力分布不均匀,而在该点最先发生断裂。但随着TPU质量分数增加,银纹在产生和发展过程中会吸收大量的能量,使基体发生脆-韧转变,从而提高了TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的韧性。虽然加入TPU可以改善该复合材料的韧性,

但由于TPU相的加入破坏了PBT基体的链段规整性,分子间作用力减小,从而使TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料拉伸强度降低。

2.3.2 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料冲击性能

图5为TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料冲击强度与TPU质量分数的变化曲线。水平虚线为纯PBT的冲击强度值,即纯PBT冲击强度为5.6 kJ/m²。可知,TPU的加入使TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的冲击强度增加,冲击性能的改善归因于TPU的弹性性质,同时共混物相容性也起着关键作用^[21]。随TPU质量分数的增加,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的缺口冲击强度呈上升趋势。在本实验中,当加入TPU质量分数为0wt%时,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT三元阻燃复合材料的缺口冲击强度为6.14 kJ/m²,相比于纯PBT提高了10%。这是由于改性后的nano-Sb₂O₃与PBT有较好的的界面作用,在受到冲击时可以延缓nano-Sb₂O₃与基体材料发生脱黏^[22]。TPU质量分数为1wt%、3wt%、5wt%、7wt%、9wt%时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的冲击强度分别为7.26 kJ/m²、8.51 kJ/m²、9.68 kJ/m²、11.79 kJ/m²、13.25 kJ/m²。当TPU质量分数为9wt%时,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料缺口冲击强度相比于纯PBT提高了137%,相比于nano-Sb₂O₃-BPS-PBT三元阻燃复合材料提高了116%。TPU加入到nano-Sb₂O₃-BPS-PBT三元阻燃复合材料中,降低了基体PBT结晶度,使链段活动性提高,有效地吸收了冲击所产生的冲击能量。因此,TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料的冲击强度提高。

图6为纯PBT及TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT阻燃复合材料各试样冲击断面的SEM图像。图6(a)为纯PBT的冲击断面形貌图。可以看出纯PBT的冲击断面处较平整、界面清晰,表现为明显的脆性断裂特征。由冲击试验可知,PBT基体中加入了改性nano-Sb₂O₃及BPS阻燃组分后,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT三元阻燃复合材料的冲击强度相比于纯PBT提高了10%,源于表面改性剂KH550增强了nano-Sb₂O₃与PBT基体的相容性,在冲击过程中nano-Sb₂O₃可以吸收一定的能量,因此,nano-Sb₂O₃-BPS-PBT三元阻燃复合材料的韧性得到改善^[15]。但从冲击断面形貌可以看出PT0冲击断面

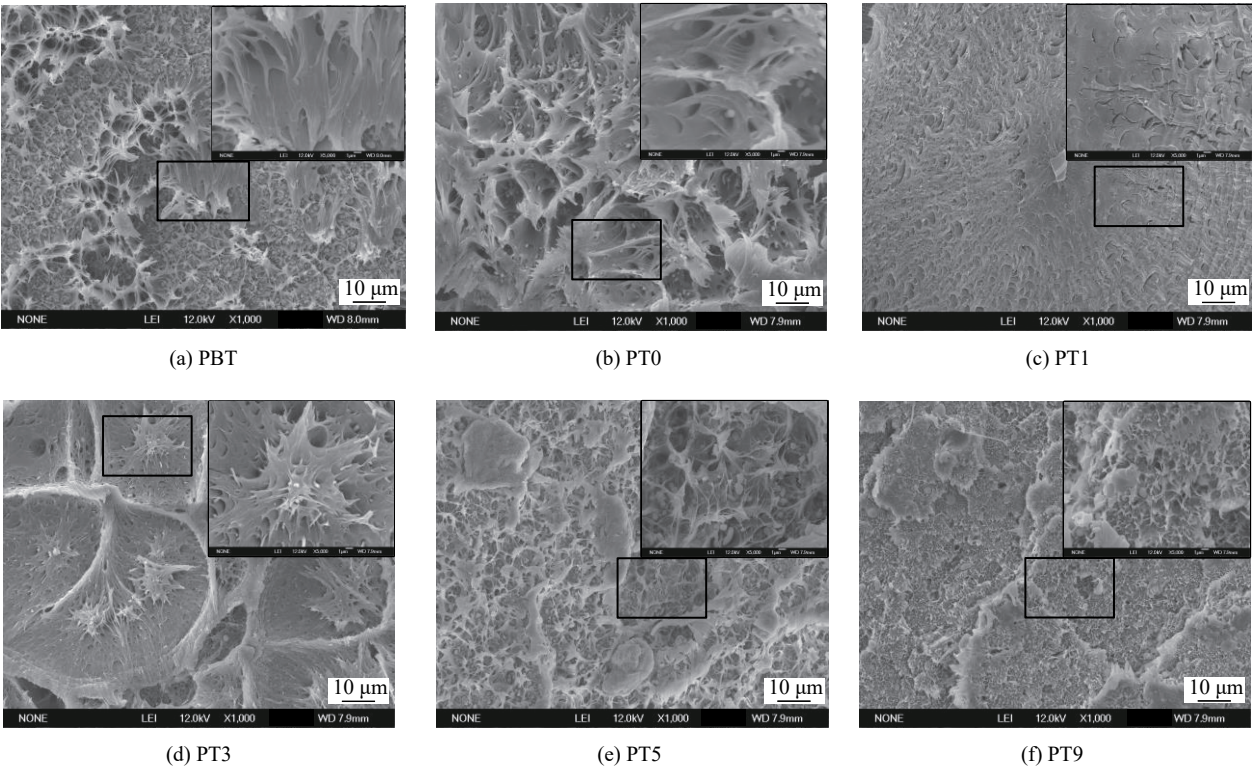


图 4 PBT 及 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料拉伸断口 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of tensile fracture of PBT and TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites

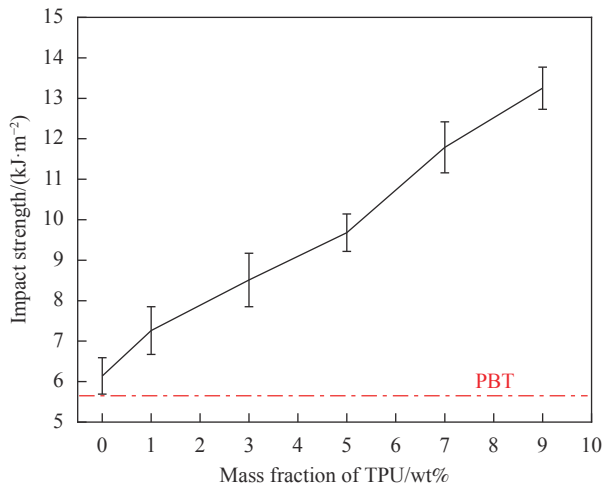


图 5 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的冲击强度

Fig. 5 Impact strength of nTPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites

呈现出较明显的台阶状形貌，其界面相对清晰，依然呈现出脆性断裂，如图 6(b) 所示。由 PT1、PT3、PT7、PT9 可见，当加入 TPU 且随着 TPU 质量分数逐渐增大时，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的冲击断面变得粗糙，并在断口处出现了被拉长的纤维，PT1 表现出剪切形变，如图 6(c)

所示；PT9 断面的凹凸不平状最明显 (图 6(f))，且在表面形成大量细小的纤维。当 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料在冲击时形成的细小纤维越多，表明其在断裂时吸收的能量越多，对应的冲击强度也越高；同时断面处均匀分布的细小纤维说明该复合材料在受到外力时可以均匀地分散应力，进而吸收了更多冲击功，在冲击断裂过程中更好的传递应力，故该复合材料的冲击韧性得到提高。随着 TPU 质量分数的增加，nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料冲击断面的塑性变形量变大，材料由脆性断裂变为韧性断裂。

增韧组分 TPU 的添加可显著改善 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料的韧性。TPU/nano-Sb₂O₃-TBPS-PBT 阻燃复合材料韧性提高的原因有两点：一是源于 TPU 与 PBT 的相容性较好，在拉伸和冲击作用力下该复合材料发生了大量塑性变形会消耗能量；二是由于 TPU 降低了 PBT 基体的结晶度，使链段活性更高，可有效地吸收冲击所产生的冲击能，从而改善了 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的韧性。TPU 加入到 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料后，虽然使 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的 LOI 值有所下降，

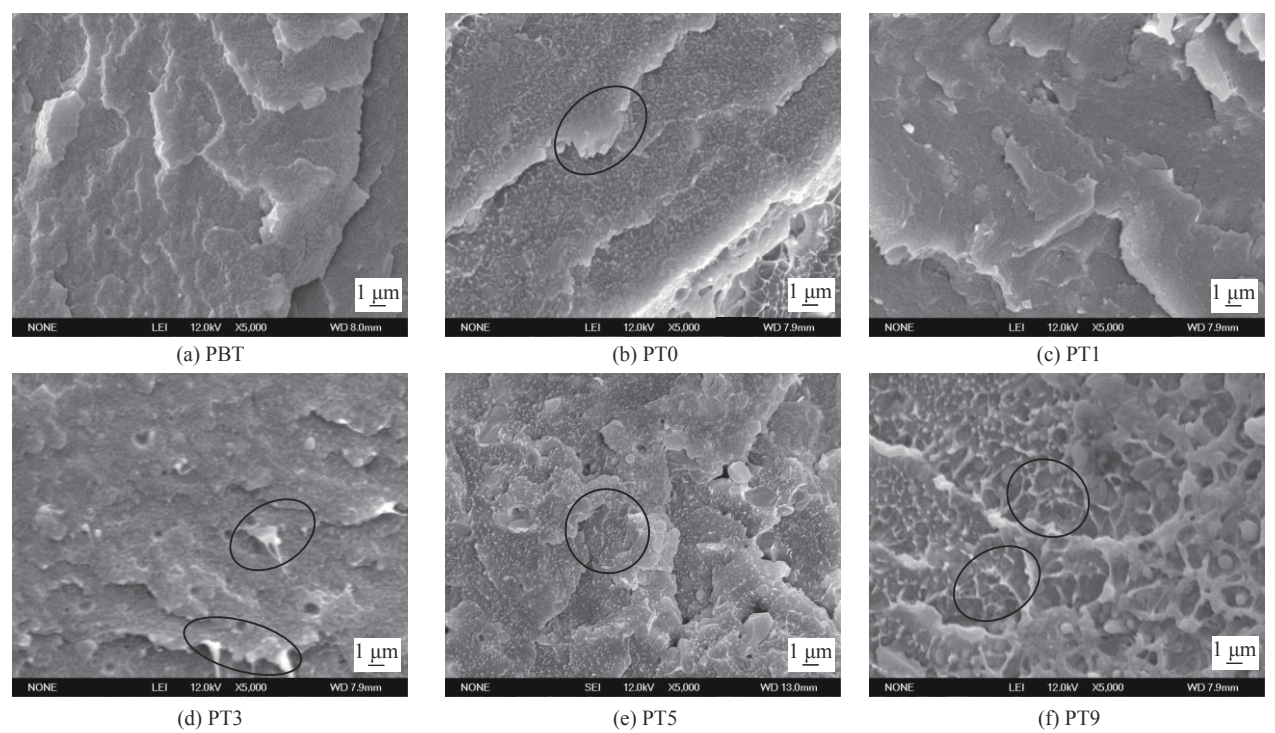


图6 PBT 及 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料冲击断面 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of fracture morphology of PBT and TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT flame retardant composites

但该复合材料的 UL94 等级仍达到了 V-0 级。当 TPU 质量分数为 3wt% 时，在保证阻燃性能的基础上，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度相比于纯 PBT 提高了 6%，冲击强度相比于纯 PBT 提高了 52%，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的韧性得到改善，表现出优异的综合性能。

3 结论

(1) 热塑性聚氨酯弹性体/Sb₂O₃ 纳米颗粒-溴化聚苯乙烯-聚对苯二甲酸丁二醇酯 (TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料具有较低的结晶度。由于 TPU 内硬链段部分阻止了 PBT 分子链的自由移动，使分子链段的柔顺性变差；又因 TPU 发生相分离现象而破坏了 PBT 基体的规则结构，从而使该复合材料的结晶度降低。

(2) TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度随着 TPU 质量分数的增加呈下降趋势，而断裂伸长率明显增大。当 TPU 质量分数为 9wt% 时，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料的拉伸强度为 44.6 MPa，相比于纯 PBT 降低了 15%；断裂伸长率为 198.4%，相比于纯 PBT 提高了 340%。说明 TPU 质量分数的增加对 TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-

PBT 阻燃复合材料的断裂伸长率影响较大。

(3) 随着 TPU 质量分数的增加，nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料冲击韧性得到改善的原因有：一方面 TPU 作为弹性体增韧组分，在受到冲击作用时，产生大量塑性变形消耗了能量；另一方面，由于 TPU 降低了 PBT 基体的结晶度，链段的活性提高，可吸收冲击所产生的能量。

(4) 在本实验的体系下，通过添加增韧组分 TPU 改善了 nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 三元阻燃复合材料的韧性。当 TPU 质量分数为 3 wt% 时，在保证阻燃性能的基础上，TPU/nano-Sb₂O₃-BPS-PBT 阻燃复合材料表现出优异的综合性能。

参考文献：

[1] 徐宁, 刘琪, 吕通建, 等. 阻燃增强PBT的增韧改性研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 41(12): 11-14.
XU N, LIU Q, LV T J, et al. Toughening modification study of flame-retarding and reinforced PBT materials[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 41(12): 11-14(in Chinese).

[2] HUANG J T, LIU H Y, LU X, et al. Thermal and mechanical properties of TPU/PBT reinforced by carbon fiber[C]// PROCEEDINGS OF PPS-31: The 31st International Conference of the Polymer Processing Society Conference Papers.

- AIP Publishing LLC, 2016, 1713(1): 120003.
- [3] WANG R Y, CHEN X D, XU Q J. Progress of research on modification in polybutylene terephthalate[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 860-863: 855-861.
 - [4] 陆波, 徐晓强, 亢萍, 等. 超韧PBT/PC共混物的研制[J]. *工程塑料应用*, 2006(5): 9-11.
LU B, XU X Q, KANG P, et al. Study on supertoughness of PBT/PC blends[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006(5): 9-11(in Chinese).
 - [5] WANG B L, WU D, ZHU L, et al. High-density polyethylene-based ternary blends toughened by PA6/PBT core-shell particles[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(17): 1908-1915.
 - [6] DENG S Q, LIU Q, BAO X, et al. Toughening and compatibilization of acrylonitrile-butadiene-styrene/poly (ethylene terephthalate) blends using an oxazolinefunctionalized impact modifier[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(11): 1184-1192.
 - [7] 陆蕾蕾, 沈澄英, 宋功品, 等. PC/PBT合金材料的制备与改性[J]. *安徽化工*, 2016, 42(2): 38-39, 41.
LU L L, SHEN C Y, SONG G P, et al. Preparation and modification of PC/PBT alloy material[J]. *Anhui Chemical Industry*, 2016, 42(2): 38-39, 41(in Chinese).
 - [8] 莫文杰, 龚德君, 陈锐, 等. PC增韧PBT的性能和结构研究[J]. *广州化工*, 2019, 47(9): 58-60.
MO W J, GONG D J, CHEN R, et al. Study on property and structure of PBT toughened with PC[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2019, 47(9): 58-60(in Chinese).
 - [9] 蔡蕾, 蔡春雨, 谭志勇, 等. LDPE加入对POE增韧PBT的影响[J]. *塑料工业*, 2019, 47(5): 49-52, 57.
CAI L, QI C Y, TAN Z Y, et al. Effect of the introduction of LDPE into POE on the toughening PBT[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(5): 49-52, 57(in Chinese).
 - [10] XU J L, YANG W L, NIU L, et al. Study on the surface modification of Sb_2O_3 nanoparticles by using mechanochemical method[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2017, 47(5): 697-702.
 - [11] HUANG J T, LU X, ZHANG G Z, et al. Study on the rheological, thermal and mechanical properties of thermoplastic polyurethane/poly (butylene terephthalate) blends[J]. *Polymer Testing*, 2014, 36: 69-74.
 - [12] ATA C T, KARIM S N, POUYA F K, et al. A study of the effect of TPU and clay nanoparticles on the mechanical behavior of PBT-based nanocomposites[J]. *Mechanics of Advanced Composite Structures*, 2017, 4(3): 179-186.
 - [13] 刘伯元. 双螺杆反应挤出热塑性聚氨酯弹性体的研究[J]. *塑料技术*, 2003, 38(5): 25-29.
 - LIU B Y. Study on the twin screw reactive extrusion of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *Plastic Technology*, 2003, 38(5): 25-29(in Chinese).
 - [14] CHEN X L, MA C Y, JIAO C M. Enhancement of flameretardant performance of thermoplastic polyurethane with the incorporation of aluminum hypophosphite and iron-graphene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 275-285.
 - [15] NIU L, XU J L, KANG C H, et al. Influence of nano- Sb_2O_3 particles on mechanical properties of PBT flame retardant composites[J]. *Ferroelectrics*, 2019, 546(1): 148-157.
 - [16] 徐建林, 张亮, 周生刚, 等. 表面活性剂对球磨法制备纳米 Sb_2O_3 粉末的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(12): 3003-3007.
XU J L, ZHANG L, ZHOU S G, et al. Effect of surfactant on preparation of nano Sb_2O_3 powder by ball milling[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(12): 3003-3007(in Chinese).
 - [17] 徐建林, 赵金强, 牛磊, 等. 纳米 Sb_2O_3 增强聚丙烯基复合材料力学性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2465-2472.
XU J L, ZHAO J Q, NIU L, et al. Mechanical properties of polypropylene matrix composites strengthened by nano Sb_2O_3 [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2465-2472(in Chinese).
 - [18] 李东红, 白静静, 李振中. 软段对热塑性聚氨酯弹性体结构及性能的影响[J]. *山西化工*, 2014, 34(1): 10-12.
LI D H, BAI J J, LI Z Z. Effect of soft segment on structure-property of TPU[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2014, 34(1): 10-12(in Chinese).
 - [19] NIU L, XU J L, YANG W L, et al. Study on the synergetic fire-retardant effect of nano- Sb_2O_3 in PBT matrix[J]. *Materials*, 2018, 11(7): 1060.
 - [20] 肖文强, 夏元梦, 严磊, 等. PBT/TPU/氧化石墨烯三元共混物的制备及性能[J]. *弹性体*, 2018, 28(3): 1-6.
XIAO W Q, XIA Y M, YAN L, et al. Preparation and properties of PBT/TPU/graphene oxide ternary blend[J]. *Elastomer*, 2018, 28(3): 1-6(in Chinese).
 - [21] HAO Y P, YANG H L, ZHANG H L, et al. Miscibility, crystallization behaviors and toughening mechanism of poly (butylene terephthalate)/thermoplastic polyurethane blends[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(1): 1-10.
 - [22] NIU L, XU J L, YANG W L, et al. Crystallization, flame retardancy and mechanical properties of poly (butylene terephthalate)/brominated epoxy/nano- Sb_2O_3 composites dispersed by high energy ball milling[J]. *Journal of Macromolecular Science*, 2018, 57(8): 572-584.