

# 热塑性聚氨酯对膨胀型阻燃聚丙烯的增容作用\*

马志领, 刘新玉

(河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002)

**摘要:** 热塑性聚氨酯 (TPU) 含有氨基甲酸酯链段, 该结构有利于受热成炭, 提高阻燃性能, 又可以通过超分子间力与膨胀型阻燃剂 (IFR) 作用, 而 TPU 的软段与聚丙烯 (PP) 结构相似, 因此可作为 PP/IFR 体系的增容剂。力学性能和阻燃性能测试表明, 3% TPU 的加入, 使材料的拉伸和冲击性能分别提高了 9.8% 和 16.6%, 离火自熄时间由 45 s 降低到 25 s; 在 TPU 添加量为 4% 时, 材料的冲击性能提高显著, 已经达到纯 PP 的水平。流变性能测试结果表明, 在测试温度下, 由于 TPU 软化点较低, 而 IFR 中季戊四醇 (PT) 又处于熔化状态, 加入 TPU 和 IFR 使粘度降低, 但加入量增加到 5% 时, 体系粘度增大, 说明 TPU 对体系起到了增容作用。SEM 微观形态分析表明, 随 TPU 含量增大, IFR 与 PP 界面作用力增强, 断裂由发生在 IFR 与 PP 的界面, 变为发生在基材内部, 说明 TPU 对体系起到了增容的作用。事实证明 TPU 是 PP/IFR 共混体系有效的增容剂。

**关键词:** 热塑性聚氨酯; 聚丙烯; 增容作用; 力学性能; 流变性能; 阻燃性

**中图分类号:** TQ314.24; TQ325.1<sup>+</sup>4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5770(2005)11-0045-03

## Compatibilization Effect of Thermoplastic Polyurethane on Intumescent Fire-retardant PP

MA Zhi-ling, LIU Xin-yu

(Institute of Chemistry and Environmental Science of Hebei University, Baoding 071002, China)

**Abstract:** Thermoplastic polyurethane (TPU) contains carbamate segments, which is favorable for the formation of char by heating and the increase of flame retardancy, and could act with intumescent fire-retardant (IFR) by supermolecular force. The flexible segments of TPU are similar to those of PP, so that TPU could be used as compatibilizer for PP/IFR blend. The results of mechanical properties and fire retardancy tests showed with the addition of 3% TPU to the blend, the tensile strength and impact strength of the blend increased by 9.8% and 16.6% respectively; the extinguish time shortened from 45 s to 25 s. When the content of TPU in the blend was 4%, the impact property of the blend increased significantly, came up to the level of that of pure PP. The results of rheological properties tests showed at the test temperature, due to the low soften point of TPU and the PT in melting matter, the apparent viscosity decreased with the addition of TPU and IFR, but when the content of TPU increased to 5%, the viscosity of the blend increased, which showed TPU had compatibilization effect on PP/IFR blend. The results of SEM micromorphology analysis indicated with the increase of the content of TPU, the interfacial action between IFR and PP increased, and the fracture took place in matrix, not on the interface of PP/IFR, implied that TPU improved the compatibility between PP and IFR, and TPU was an effective compatibilizer for PP/IFR blend.

**Key words:** Thermoplastic Polyurethane; PP; Compatibilization; Mechanical Properties; Rheological Properties; Flame Retardancy

加入膨胀型阻燃剂 (IFR) 使聚丙烯 (PP) 阻燃化, 是拓宽 PP 应用的重要途径。但由于 IFR 本身属于小分子极性物质, 与 PP 的相容性较差, 严重影响 PP 的力学性能, 因此改善 IFR 与 PP 的相容性成为研

究热点。本课题组以前的工作中, 曾经采用羧基化聚丙烯对阻燃 PP 进行增容, 取得了较好的效果<sup>[1]</sup>。热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 是既有橡胶的物理性能, 又有塑料的加工性能的高分子材料, 本身结构又有利

\* 作者简介: 马志领, 女, 1964 年生, 教授, 硕士生导师, 主要从事阻燃材料的研究工作, 已发表有关论文 70 余篇。  
zhilingma838@sohu.com

于燃烧过程中交联成炭。Michel Le Bras 等以聚磷酸胺为阻燃剂, 热塑性聚氨酯为炭化剂对 PP 进行了阻燃研究, 结果表明聚氨酯不仅可作为 IFR 的炭化剂, 同时对体系也有一定的增容作用<sup>[2]</sup>。Hamid Yeganeh、叶成兵、叶惠娟等人也报道过有关利用聚氨酯的特殊结构和性质特点, 应用于塑料中作为增容剂使用的工作<sup>[3~7]</sup>。

本文以聚磷酸胺 (APP) / 季戊四醇 (PT) / 三聚氰胺 (M) 为复合 IFR, 以热塑性聚氨酯作为增容剂, 试图取 TPU 之长, 补 PP 之短, 制备性能优良的膨胀型阻燃聚丙烯材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚磷酸胺 (APP): 什邡市长丰化工总厂; 三聚氰胺 (M): 河北省藁城市化工厂; 季戊四醇 (PT): 河北省藁城市化工厂; 聚丙烯 (PP): 2401 0406 11A 3, 北京燕化石油化工有限公司聚丙烯事业部; 聚氨酯 (TPU): 摩尔质量 150 kg/mol, MDI % = 20%, (软段组成: 聚己二酸丁二酯聚酯二醇) 保定东明树脂有限公司。

### 1.2 主要实验仪器设备

双辊热塑混炼机: XKR-160, 广东湛江机械厂; 平板硫化机: XLB-D400 型 50 吨平板硫化机, 中国河南商丘市东方橡胶机器有限公司; 流变仪: XLY, 吉林大学科教仪器厂; 制样机: ZHY-W 万能制样机, 河北承德试验机厂; 冲击试验机: XCI-40, 河北省承德市材料试验机厂; 拉力试验机: LJ-5000N 机械式拉力试验机, 河北承德试验机厂; 扫描电子显微镜: KYKY-1000B, 美国 Ammry 公司。

### 1.3 样品的制备

TPU 溶于甲苯和丙酮的混合溶剂中制成溶液, 将所需量的阻燃剂加入, 搅拌均匀; 蒸去溶剂, 于干燥箱内烘干, 再放入真空干燥箱内彻底除净溶剂, 备用。

按比例将称好的 PP 在双辊塑炼机上 180 塑炼包辊后, 加入备好的 IFR, 混炼 10 min, 在 180 硫化机上热压成型。采用万能制样机制样, 然后进行性能测试。

### 1.4 性能测试及表征

拉伸试验按 GB/T 1843—1996, 室温 25, 相对湿度 60%, 拉伸速率 100 mm/min 的条件下进行。流变性能测试: 表观粘度测试温度 180, 长径比为 40, 试验负荷为 4、6、8、10 和 12 MPa。按照 GB/T 2408—1980 (1996) 标准测试材料的燃烧级别, 燃烧

速率, 记录自熄时间和燃烧现象。样品的拉伸断面, 镀金后, 在扫描电镜下观察共混物微观形态结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混物的力学性能及阻燃性能

表 1 TPU 对 PP/IFR 力学性能及阻燃性能的影响

Tab 1 Effect of TPU on mechanical properties and flame retardancy of PP/IFR

PP/IFR <sup>1)</sup> / TPU 质量比	冲击强度 /kJ·m <sup>-2</sup>	拉伸强度 /MPa	燃烧性能	
			级别	自熄时间/s
100/0/0	4.364	36.3	燃烧, 有熔滴	-
70/30/0	2.982	25.5	, 膨胀, 无熔滴	45
70/30/1	2.522	28.5	, 膨胀, 无熔滴	18
70/30/2	3.477	26.0	, 膨胀, 无熔滴	18
70/30/3	3.692	28.0	, 膨胀, 无熔滴	25
70/30/4	4.467	22.2	, 膨胀, 无熔滴	25
70/30/5	3.575	24.8	, 膨胀, 无熔滴	26

注: 1) IFR 组成: APP/PT/M 质量比 12/12/6。

表 1 表明了 TPU 对 PP/IFR 力学性能及阻燃性能的影响。由表 1 可以看到, 阻燃剂的加入, 使 PP 的阻燃性能明显改善, 遇火受热膨胀成炭, 无熔滴现象发生, 可达到 GB/T 2408—1996 水平燃烧测试 级的要求, 离火自熄时间为 45 s; 但由于相容性较差, 力学性能明显下降。加入 TPU 后, 材料的力学性能得到一定程度的提高。TPU 质量分数为 3% 时, 材料的综合力学性能较好, 拉伸和冲击性能分别比没有添加 TPU 时。提高了 9.8% 和 16.6%; TPU 质量分数为 4% 时, 材料的冲击性能最佳, 比没有添加 TPU 时。提高了 49.8%, 此时复合材料的冲击性能已经达到纯 PP 的水平; 此时, 自熄时间明显缩短, 材料的燃烧长度减小, 即材料的阻燃性能也有所提高。

聚氨酯对材料力学性能的影响与其组成直接有关。由于本实验选用的聚氨酯硬段含量较低, 添加到材料中, 能大幅提高材料的冲击强度, 但对提高材料的拉伸性能作用较小。如果选用软硬段含量、结构与组成合适的聚氨酯, 试验将会取得更好的效果。

### 2.2 共混物的微观形态 SEM

PP/IFR/TPU 共混物断面的 SEM 见图 1。由图 1a 可见, IFR 与 PP 两相之间存在着清晰的界限, IFR 以大颗粒的形式出现, 表面光滑, 表明断裂发生在 IFR 与 PP 的界面上, 二者相容性极差; 由图 1b~d 可以看出, 加入 TPU 之后, IFR 在 PP 基质中的分布变得均匀, 颗粒减小, 界面变得模糊, 并可以明显看出断裂发生在基材 PP 内部, 而不是发生在 IFR 与 PP 的界面上。证明 TPU 的加入, 使 IFR 与 PP 的界面粘结力增强。改善了体系两相间的相容性, 从而提高了材料的力学性能。

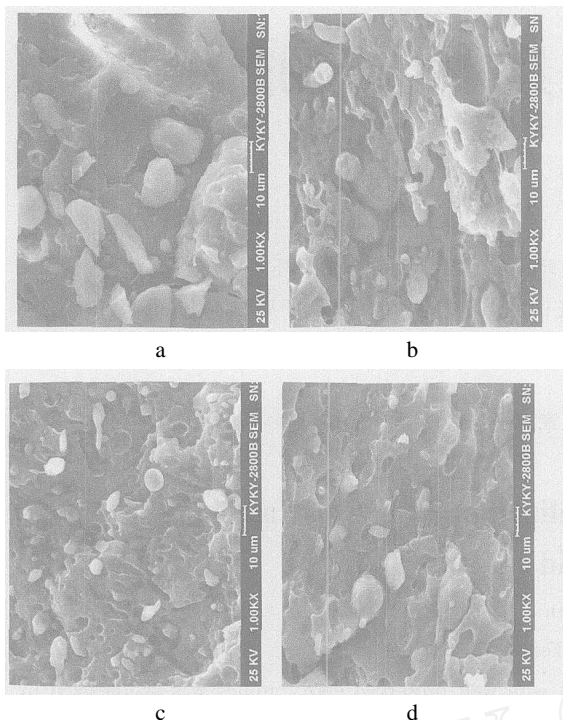


图 1 PP/IFR/TPU 共混物断面的 SEM

Fig 1 SEM of PP/IFR/TPU blends

a - PP/IFR 质量比 70/30; b - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/1;  
c - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/3; d - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/5

### 2.3 共混物的流变性能

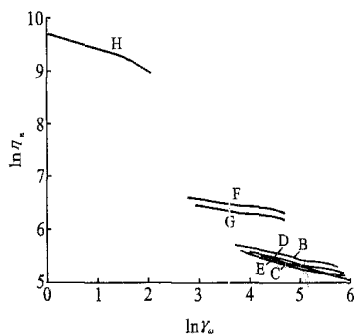


图 2 PP/IFR/TPU 共混物的流变行为 (180 °C)

Fig 2 Rheological behavior of PP/IFR/TPU blends (180 °C)

B - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/1; C - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/2; D - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/3; E - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/4; F - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/5; G - PP/IFR/TPU 质量比 70/30/0; H - PP

图 2 反映了 PP/IFR/TPU 共混物的粘度随 TPU 用

量变化的关系。由图 2 可以说明看出，总的变化趋势是切应力增加，粘度降低，基本为直线关系，流体为假塑性流体，有利于加工成型。

由于在测试温度 180 °C 下，PT 处于熔化状态<sup>[1]</sup>，与纯 PP 相比，PP/IFR 的粘度明显减小。加入 TPU 以后，由于 TPU 软化点较低，粘度明显减小；但是，随着 TPU 用量的增加，共混物的粘度又有所增大。当 TPU 的加入量达到 5 % 时，共混体系的粘度大于 PP/IFR，这说明 TPU 改变了 IFR 与 PP 间的作用力，因此流变性能测试结果进一步证实，TPU 改善了 IFR 与 PP 间的相容性。

### 3 结论

1) TPU 含有氨基甲酸酯链段，该结构有利于受热成炭，提高阻燃性能，又可以通过超分子间力与 IFR 作用，而 TPU 的软段与 PP 结构相似，因此 TPU 的加入，增强了阻燃聚丙烯体系内 PP 与 IFR 之间的作用力，改善了相容性，使体系的力学性能得到提高，同时也提高了阻燃性能。

2) SEM 微观形态结构分析表明，TPU 的加入，使断裂发生在底材内部，而不是发生在两相界面上，证明 TPU 增强了 IFR 与 PP 间的作用力。

3) 流变性能测试说明，TPU 的加入使体系的粘度增大，证明 TPU 增强了 IFR 与 PP 间的作用力。

4) 共混物基本为假塑性流体，易于加工，若选用组成及结构合适的 TPU，增容效果及性能提高将更加显著，具有广阔的应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 Ma ZL, Gao J G, Bai L G J Appl Polym Sci, 2002, 84 (3): 522
- 2 Le Bras M, Bugajny M, Jear-Marc L, et al. Polym Int, 2000, 49: 1115
- 3 Yeganeh H, Shamekhi M A. Polymer, 2004, 45: 359
- 4 Wang TL, Hsieh T H Polym Degrad Stab, 1997, 55: 95
- 5 何吉宇, 谭慧民. 高技术通讯, 2003, (2): 41
- 6 叶惠娟, 范丽娟, 谢静薇等. 复旦学报 (自然科学版), 1997, 36 (4): 417
- 7 叶成兵, 张军. 中国塑料, 2003, 17 (10): 1

(本文于 2005 - 08 - 18 收到)

(上接第 44 页)

### 参 考 文 献

- 1 苑会林, 马沛岚, 李军. 塑料工业, 2003, 31 (9): 23
- 2 石万聪, 石志博, 蒋平平. 增塑剂及其应用. 北京: 化学

工业出版社, 2002

- 3 金日光, 华右卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2000

(本文于 2005 - 08 - 16 收到)

欢迎订阅，欢迎惠登广告！