http://pmse.scu.edu.cn

阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体性能的影响

吴晓霞[1,2]，张旭东[3,4]，甄茂民[1]，李晓东[1]，赵志颖[1]，江 皓[1]，邹美帅[1]

（1.北京理工大学 材料学院，北京 100081；2. 枣庄学院 化学化工与材料科学学院，山东 枣庄 277160；3. 山东奥卓新材料有限公司，山东 滕州 277524；4. 北京理工大学 鲁南研究院，山东 滕州 277599）

摘要：以可膨胀石墨（EG）、可膨胀石墨/三聚氰胺聚磷酸盐（EG/MPP）和可膨胀石墨/三聚氰胺聚磷酸盐/甲基膦酸二甲酯（EG/MPP/DMMP）为阻燃剂制备了具有阻燃功能的微孔聚氨酯弹性体（MPUE），通过热重分析、极限氧指数（LOI）测定仪及水平垂直燃烧测试，研究了阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体热降解行为和阻燃性能的影响，重点分析了阻燃剂对力学性能、动态减振、耐蠕变性能的影响。结果表明，单独添加EG，在质量分数20%以上才对MPUE具有较明显的阻燃效果，但随着EG含量增加，MPUE的动态减振效果和耐蠕变性能变差。EG与MPP复配，对MPUE的阻燃性能有显著改善，但MPUE的动态减振和耐蠕变性能等指标仍偏高。EG/MPP/DMMP复配，阻燃性能进一步提升，并且改善了动态减振性能和耐蠕变性能，质量分数为11%，*m*(EG)/*m*(MPP)/*m*(DMMP)=1:2:1时，MPUE的LOI仍有27.8%，动静刚度比降到了1.35以内。

关键词：微孔聚氨酯弹性体；可膨胀石墨；阻燃；动态减振；耐蠕变

中图分类号：TQ334.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0039-08

微孔聚氨酯弹性体（MPUE）具有优异的减振降噪特性，并兼具耐水、耐老化、耐介质腐蚀、耐霉菌等特性，作为建筑浮筑楼板减振垫，具有在建筑使用寿命周期内保持优良减振降噪的特点[1]。但微孔聚氨酯弹性体可燃，且燃烧过程存在严重的熔滴现象，在储存、运输和施工过程中有较大的火灾隐患。因此，开展微孔聚氨酯弹性体阻燃改性研究对其推广应用具有重要的现实意义[2~5]。

聚氨酯材料阻燃相关研究主要集中在聚氨酯硬泡（RPUF）材料方面，阻燃改性手段主要有添加有机或无机阻燃剂，选择高键能基团（苯环、酯基）原料，提高异氰酸酯基含量等方面。添加型阻燃剂中，可膨胀石墨（EG）、三聚氰胺聚磷酸盐（MPP）、甲基膦酸二甲酯（DMMP）等阻燃剂及其复配物对聚氨酯硬泡的阻燃效果较好[6~8]。Marcin等[9]考察了DMMP对RPUF各项性能的影响，发现DMMP可有效提高材料的极限氧指数（LOI），但压缩强度明显下降。高明等[10]研究了EG对RPUF阻燃和力学的影响，发现添加16 phr EG的RPUF的LOI从19.2%提高到26.4%，但拉伸强度下降了41.67%。Zhang等[11]合成了一种含磷氮阻燃剂1,4-二甲基膦酸二乙基哌嗪，与EG复配阻燃RPUF，LOI达到25.7%，但是压缩强度下降15%。总之，添加阻燃剂可以有效提高硬质聚氨酯泡沫的阻燃性能，但会明显降低基体材料的力学性能。

微孔聚氨酯弹性体的优异特性主要来自于特定的基体结构和分子链间的物理交联、强氢键作用等。填料的分散性和界面交互作用是影响聚合物复合材料各项性能的最关键因素[12,13]。由于添加型阻燃剂与微孔聚氨酯弹性体的界面性质不同，相容性差，在基体中很难均匀分散，而且会降低分子链间的物理交联点，因此直接或过多地添加容易导致力学

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0109
收稿日期：2023-11-10
通讯联系人：江皓，主要从事功能高分子材料及生物纳米材料方向的研究，E-mail：jiangh@bit.edu.cn；
邹美帅，主要从事复杂环境高性能聚氨酯减振降噪材料方向的研究，E-mail: zoums@bit.edu.cn

等各项性能显著下降，难以满足使用要求。因此，本文借鉴RPUF阻燃研究手段开展了阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体的性能影响研究，主要研究了固体阻燃剂EG、MPP和液体阻燃剂DMMP复配对微孔聚氨酯弹性体极限氧指数、熔滴现象的影响，以及对物理力学性能（拉伸强度、动静刚度、压缩永久变形率等）的影响，并通过扫描电镜观察燃烧后炭渣的微观形貌，分析了阻燃机理和阻燃剂对力学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚醚多元醇330N（M_n=5000，f=3）、1,4-丁二醇（BDO）、聚醚多元醇PTMEG1000（M_n =1000，f=2）：山东蓝星东大有限公司；二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）：巴斯夫公司；可膨胀石墨：粒径80目，膨胀倍率300 mL/g，青岛金涛石墨有限公司；三聚氰胺聚磷酸盐：粒径$D_{50\%}$≤2.5 μm，上海高鸣化工有限公司；甲基膦酸二甲酯：山东柏加河化工科技有限公司；催化剂A33、催化剂BDMAEE、匀泡剂AK7703：江苏美思德公司。

双组份聚氨酯低压灌注机：DGDY-R303，东友机械设备有限公司；热重差热分析仪：Rigaku TG-DTA8122，日本理学株式会社；氧指数测定仪：JF-3，南京炯雷仪器设备有限公司；水平垂直燃烧测试仪：CZF-5，南京炯雷仪器设备有限公司；高分辨率台式扫描电镜（SEM）：EM-30 PLUS，韩国COXEM公司；动静刚度测试仪UTM-9100、动静刚度疲劳试验仪：浙江礼显实验仪器公司；万能材料试验机：GDWEW-10，上海皆准仪器设备有限公司。

1.2 试样制备

将计量好的聚醚多元醇、扩链剂、发泡剂、催化剂、匀泡剂和阻燃剂充分搅拌混合均匀，得到A组分；将计量好的聚醚多元醇及MDI，在N_2保护氛围中于85~90 ℃搅拌反应4 h，得到预聚体B。将A，B组分预热至40 ℃左右，按照反应物的摩尔比1:1.02混合，高速搅拌后浇注到平板模具内，迅速合模，固化0.5 h后开模，取出平板试样后于70 ℃熟化24 h，室温放置7 d后得到微孔聚氨酯弹性体，按照相关标准裁出标准试验样条进行各项性能测试。

通过微调发泡剂的用量和注料量，将不同样品的密度均控制在约500 kg/m^3，具体配方表见Tab.1。

文中阻燃剂添加量指的是阻燃剂占A，B料总量的质量分数。采用EG，MPP和DMMP这3种阻燃剂复配时，固定m(EG)/m(MPP)/m(DMMP)=1:2:1，制备了不同阻燃剂添加量的MPUE样品，复配比例见Tab.2。

1.3 测试与表征

1.3.1 热稳定性分析：采用热重分析仪（TG）表征样品的热稳定性。在氮气气氛中，升温速率为10 ℃/min，温度范围是室温到800 ℃。

1.3.2 阻燃性能测试：极限氧指数测试依照国标GB/T 2406.2-2009测试，试样尺寸为150 mm×10 mm×10 mm；垂直燃烧测试依照国标GB/T 2408-

Tab. 1 Synthetic formulation of pure MPUE

Raw material	MDI	PTMEG1000	330	BDO	H_2O	A33	BDMAEE	AK7703
w/%	23.5	39.4	33.3	3.2	0.14	0.01	0.13	0.32

Tab. 2 Flame retardant formulation for MPUE

Sample	w(EG)/%	w(MPP)/%	w(DMMP)/%	w/%
EG/MPP/DMMP-0	5	10	0	15
EG/MPP/DMMP-1	3.75	7.5	3.75	15
EG/MPP/DMMP-2	3.25	6.5	3.25	13
EG/MPP/DMMP-3	3	6	3	12
EG/MPP/DMMP-4	2.75	5.5	2.75	11

Tab. 3 Effect of EG addition amount on the comprehensive properties of MPUE

Sample	LOI/%	Vertical combustion grade	Dripping	Tensile strength /MPa	Compressive permanent deformation rate/%	Static rigidity /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffness /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffness ratio
Pure	22.3	NR	Severe	1.60	3.1	8.95	11.64	1.30
EG-5	20.0	NR	Fallen residue	1.85	3.7	9.06	13.32	1.47
EG-10	23.8	NR	Fallen residue	1.62	4.5	9.22	15.77	1.71
EG-15	24.5	NR	No dripping or fallen residue	1.52	5.5	9.35	15.43	1.65
EG-20	25.4	NR	Fallen residue	1.43	6.1	10.47	18.43	1.76
EG-25	29.7	NR	Fallen residue	1.35	7.9	10.86	19.33	1.78
EG-30	29.6	NR	Fallen residue	1.27	9.7	10.98	20.31	1.85

note: NR means the corresponding sample failed to pass the vertical combustion test

2008(UL-94)测试,试样尺寸为125 mm×13 mm×3.2 mm。

1.3.3 *力学性能测试*:拉伸性能测试依照国标GB/T 10654-2001测试,试样厚度为10 mm,拉伸速率为500 mm/min;动刚度和静刚度测试按照TB/T 3395.1-2015测试,试样尺寸为150 mm×150 mm×12.5 mm;压缩永久变形率测试依照国标GB/T 10653测试,试样尺寸50 mm×50 mm×25 mm,试验条件为70 ℃,22 h,30%变形。

1.3.4 *形貌表征*:试样燃烧后残留物的表面形貌通过SEM观察,加速电压20 kV。

2 结果与讨论

2.1 EG对微孔聚氨酯弹性体性能的影响

制备了不同EG添加量(质量分数5%的编号为EG-5,以此类推)的微孔聚氨酯弹性体样品,并考察了不同EG含量对性能的影响,结果如Tab.3所示。

从Tab.3可以看出,EG的质量分数在20%以下时,对LOI的影响不大,质量分数在20%以上时,MPUE的LOI明显提高,但是,随着EG添加量增加,MPUE的动静刚度和动静刚度比均显著增加,压缩永久变形率也增大,动态减振效果和耐蠕变性能均明显下降。随着EG添加量的增加,拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,质量分数5%时拉伸强度增加了约15%,质量分数10%时下降到空白样品的水平,随着EG添加量继续增加,拉伸强度持续下降。

EG是一种膨胀型阻燃剂,少量添加在燃烧时尽管发生膨胀现象,但不能有效覆盖整个燃面,而且其燃烧形成的炭渣在燃烧表面的附着力较弱,容易脱离,起不到明显的阻燃作用,因此当EG质量分数为5%时,LOI值比纯MPUE的更低。当MPUE中EG质量分数增大到20%以上时,其受热膨胀阻隔火焰和热传导的作用明显发挥出来,因而呈现出较好的阻燃特性。但较多的EG添加会导致物料流动性变差,给MPUE的制备工艺和制备设备提出苛刻的要求,不利于工程化应用。

微孔聚氨酯弹性体的基体强度不仅与基体内的化学交联度有关,还与分子链间的物理缠绕程度有密切关系。EG表面具有较为丰富的—OH基团,可与MPUE基体中的—NCO基团反应[14],推测EG在低含量时,其增加基体内交联的作用对拉伸强度的贡献大于减弱分子链间的物理缠绕作用,因而表现出拉伸强度上升。实验所用EG粒径较大,随着EG在MPUE基体中的含量增加,其对基体内分子链间的物理交联程度下降的影响作用逐渐占据主导,因而导致拉伸强度逐渐下降。

EG的引入,在MPUE中可起到填料增强作用,表现出静刚度和动刚度增加,但也会明显导致MPUE基体内分子链间的作用减弱,在受到交变应力作用时分子链位置会发生不可逆形变,从而导致压缩永久形变率高,动静刚度比高,动态减振效果下降。

2.2 EG/MPP复合阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体性能的影响

Tab. 4 Effect of EG/MPP with different ratios on overall properties of MPUE

m(EG)/*m*(MPP)	LOI/%	Vertical combustion grade	Dripping	Tensile strength /MPa	Compressive permanent deformation rate/%	Static rigidity /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffnessy /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffness ratio
0:0	22.3	NR	Severe	1.60	3.1	8.95	11.64	1.30
1:0	24.5	NR	No	1.52	5.5	10.35	17.08	1.65
3:1	26.8	NR	No	1.47	5.0	9.85	15.59	1.58
2:1	27.7	NR	No	1.56	4.8	9.74	15.10	1.55
1:1	29.2	V-0	No	1.59	4.6	9.58	14.75	1.54
1:2	30.6	V-0	No	1.65	4.5	9.40	14.38	1.53
1:3	29.0	V-2	Slight	1.69	4.2	9.31	14.07	1.51
0:1	24.3	NR	Severe	1.75	3.9	9.23	13.52	1.46

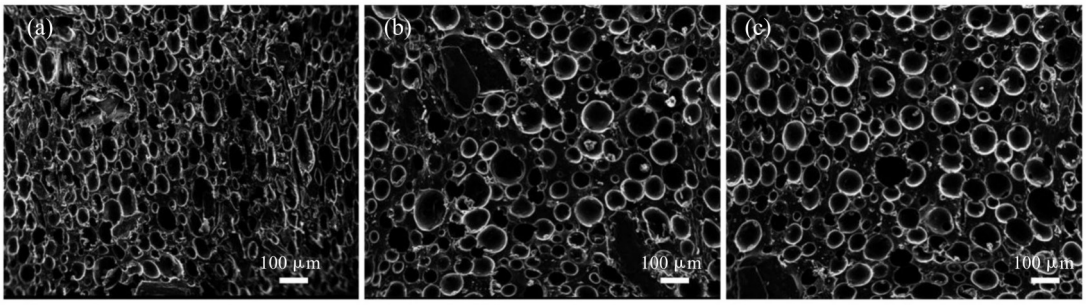


Fig. 1 Effect of EG/DMMP with different ratios on the micromorphology of MPUE
(a): 3:1; (b): 1:1; (c): 1:3

针对单独添加EG存在的问题，开展了EG与MPP复配对MPUE性能的影响研究。在考虑制备工艺的前提下，确定EG与MPP总质量分数为15%，制备了不同复配比例（质量比，全文同）的MPUE样品，考察对性能的影响，结果如Tab.4所示。

从Tab.4可看出，单独添加EG或MPP，MPUE的LOI均没有明显提高。EG与少量MPP复配，MPUE的LOI有显著提高，且MPUE燃烧时没有熔滴现象。在*m*(EG)/*m*(MPP)=1:2时，LOI达到了最高值30.6%，随着MPP占比继续增大，LOI的提高幅度下降，当*m*(EG)/*m*(MPP)=1:3时燃烧熔滴现象重新出现。随着MPP占比的增大，MPUE的拉伸强度逐渐缓慢增大，对压缩永久变形率和静刚度、动静刚度比的影响逐渐变小，但动静刚度比仍偏大，不满足高速铁路扣件弹性垫板通用要求的动静刚度比≤1.5的指标，限制了其应用范围。

MPP的阻燃元素N，P的含量较高，遇热分解后生成聚磷酸(强脱水剂)，促使MPUE表面脱水炭化，另外生成的高沸点磷的氧化物和聚磷酸覆盖在MPUE及EG膨胀炭层表面，有效隔绝了空气和热量的传播[15]。N元素形成的N_2和NH_3等不燃气体也可起到稀释空气中氧气的作用，从而具有一定的阻燃效果。MPP与EG复配，充分发挥了凝聚相与气相阻燃的协同作用，从1:1到1:3的比例范围内，具有较好的阻燃效果。

MPP表面含有大量—NH_2和—OH，这些极性基团可与氨基甲酸酯基形成较强的氢键，因此适量的添加对基体的力学性能有增强作用[16]。另外实验用的MPP粒径小，对MPUE分子链间的物理缠绕影响小，因而表现出随其含量增加，MPUE的拉伸强度逐渐增大，对压缩永久变形率和动静刚度比的影响逐渐变小的规律。

MPUE的拉伸强度除了与基体强度有关以外，还与微孔的结构有关。Fig.1为EG/MPP不同配比的MPUE的扫描电镜图片。由Fig.1可以看出，当EG含量较高时，微孔大小不均匀，形状不规则，开孔率

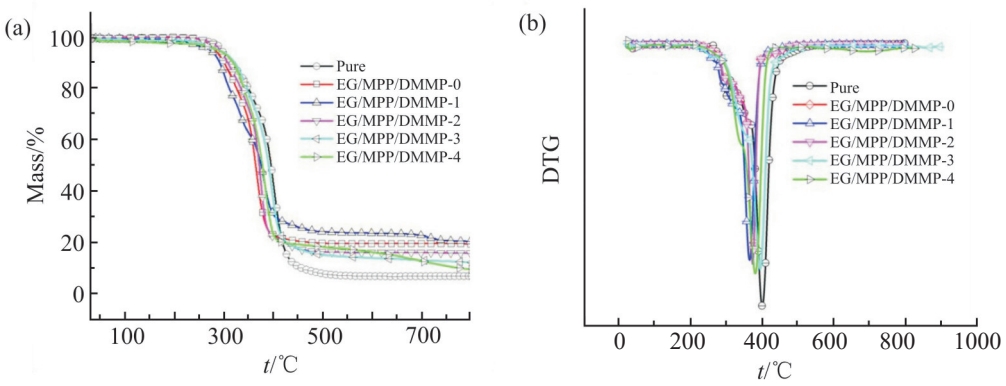


Fig. 2 (a) Thermogravimetric and (b) thermogravimetric differential curves of MPUEs

Tab. 5 Effect of different amounts of EG/MPP/DMMP on the overall properties of MPUE

Sample	LOI/%	Vertical combustion grade	Dripping	Tensile strength /MPa	Compressive permanent deformation rate/%	Static rigidity /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffness /(kN·mm^{-1})	Dynamic stiffness ratio
EG/MPP/DMMP-0	30.6	V-0	No	1.65	4.5	9.40	14.38	1.53
EG/MPP/DMMP-1	31.1	V-0	No	1.62	4.0	9.06	13.41	1.48
EG/MPP/DMMP-2	30.3	V-0	No	1.60	3.8	9.39	13.63	1.45
EG/MPP/DMMP-3	29.1	V-0	No	1.58	3.5	9.56	13.29	1.39
EG/MPP/DMMP-4	27.8	V-2	No	1.62	3.5	9.83	13.27	1.33

较高;随着MPP含量增多,微孔大小逐渐均匀,形状为较规则的圆形,开孔率也减小。开孔结构相当于基体的缺陷,开孔率越高,拉伸强度越低,因此随着MPP的增加,MPUE的拉伸强度逐渐增加。

2.3 EG/MPP/DMMP复合阻燃剂对微孔聚氨酯弹性体性能的影响

针对MPUE内引入大量固体阻燃剂,导致动静刚度比增大,影响动态减振效果的问题,开展了固体液体阻燃剂协同阻燃MPUE的研究,相同阻燃效果时阻燃剂总添加量进一步降低。样品测试结果见Tab.5。

从Tab.5中看出,在固定m(EG)/m(MPP)=1:2情况下,适当引入DMMP,可进一步提高MPUE的LOI,当m(EG)/ m(MPP)/ m(DMMP)=1:2:1,阻燃剂质量分数为15%时,样品的LOI从30.6%进一步提高到31.1%,且对样品的拉伸强度没有明显影响,但样品的动静刚度比和压缩永久变形率明显变小,动态减振效果得到改善,达到了高速铁路扣件弹性垫板通用要求的动静刚度比≤1.5的指标。在引入DMMP的基础上,进一步降低总的阻燃剂添加量,对降低MPUE的动静刚度比和压缩永久变形率有利,当质量分数仅为11%时,样品的LOI仍有27.8%,但动静刚度比降到了1.33,满足高速铁路WJ-8型扣件弹性垫板动静刚度比≤1.35的要求,应用范围大大增加。

为深入探讨EG/MPP/DMMP复合阻燃剂对MPUE的阻燃机理,对样品进行了TG分析,结果见Fig.2和Tab.6。

从Fig.2和Tab.6中的数据可以看出,纯MPUE和添加阻燃剂的MPUE热分解主要分为2个过程:第1个阶段在272~320 ℃之间,主要是氨基甲酸酯基断裂分解成二异氰酸酯和二醇;第2个阶段在320~480 ℃之间,主要是软段和硬段的进一步分解[17]。相比纯的MPUE,添加阻燃剂的MPUE初始分解温度($T_{5\%}$)降低,热分解速率极值对应的温度(T_{max})降低,最大失重速率(MMLR)也降低,说明少量添加阻燃剂,对提高MPUE的耐热性没有作用,也不影响MPU的分解过程,但会使热分解过程变得平缓,这在材料燃烧过程中降低火灾危险性是很重要的。添

Tab. 6 Data of thermogravimetric and thermogravimetric rates of samples

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	MMLR/(%·min^{-1})	Char residues at 700 ℃/%
Pure	295	403	-14.88	6.8
EG/MPP/DMMP-0	283	365	-12.27	19.6
EG/MPP/DMMP-1	272	374	-12.15	22.7
EG/MPP/DMMP-2	292	374	-12.48	16.0
EG/MPP/DMMP-3	290	395	-12.70	13.0
EG/MPP/DMMP-4	288	381	-13.10	12.7

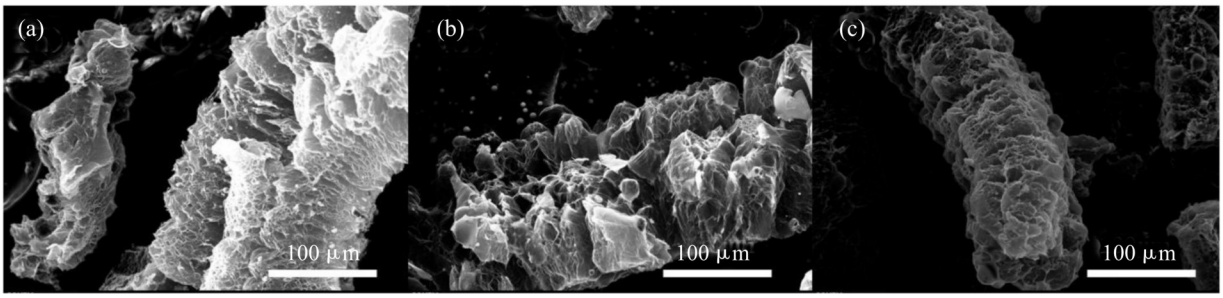


Fig. 3 Surface carbon layer of the samples after combustion
(a): EG/MPUE; (b): EG/MPP/MPUE; (c): EG/MPP/DMMP/MPUE

加了阻燃剂的MPUE 700 ℃时残炭量相对于空白样品明显提高，尤其是3种阻燃剂复配的样品EG/MPP/DMMP-1，与EG/MPP 2种阻燃剂复配的样品EG/MPP/DMMP-0相比，700 ℃时的残炭量进一步增加，对应的LOI也最高。

对添加EG，EG/MPP和EG/MPP/DMMP的MPUE样品（质量分数均为15%）的氧指数测试燃烧部分的残余物进行了扫描电镜测试，结果见Fig.3。

从Fig.3可明显看出，Fig.3(a)单独添加EG的MPUE样品，燃烧后的炭层褶皱层非常薄且清晰可见，而Fig.3(b)添加EG/MPP的MPUE样品，燃烧后的炭层褶皱层仍可见，只是表面覆盖了一层熔融物，Fig.3(c)添加EG/MPP/DMMP的MPUE样品，燃烧后的炭层表面褶皱层模糊，层间填充了其他物质，较Fig.3(b)更致密。

MPP与EG复配使用时，生成的高沸点磷的氧化物和聚磷酸覆盖在EG膨胀物表面，使膨胀炭层变得致密，因此阻燃效果比单独使用EG更明显。DMMP为一种液态的磷酸酯类阻燃剂，在MPUE基体中达到分子级分散，在受热分解时生成高沸点的含磷化合物，不仅可有效覆盖在EG膨胀物表面，还可起到将相邻的EG膨胀物黏结在燃烧表面的作用，形成更致密的炭层[18]，从而3种阻燃剂协同阻燃效果最优。

DMMP含有磷酸根基团，具有较强的极性，与聚氨酯基体的相容性较好，并能形成氢键作用，且少量的DMMP填充了基体与EG和MPP之间的间隙，使基体的分子链间间距变小，因此分子链间作用力增强，从而对MPUE的物理力学性能（拉伸强度、动静刚度、压缩永久变形率等）的影响较小。

3 结论

（1）在MPUE中单独添加EG，质量分数需要20%以上才有较明显的阻燃效果，但随着EG含量增加，MPUE的动、静刚度和动静刚度比均明显提高，压缩永久变形率也显著增大，动态减振效果和耐蠕变性能均显著下降。

（2）EG/MPP或EG/MPP/DMMP复配，可以充分发挥气相和凝聚相阻燃的协同作用，减少阻燃剂的添加量，从而减少了阻燃剂对力学性能、动态减振性能和耐蠕变性能的影响。当m(EG)/m(MPP)/m(DMMP)= 1:2:1时，综合性能最优，在总质量分数为11%时，MPUE的LOI由22.3%提高至27.8%，无燃烧

滴落物,压缩永久变形率和动静刚度比满足轨道交通用弹性垫板的要求,在减隔振领域具有广阔的产业化应用前景。

(3)本文明确了复杂固/液填料体系对MPUE综合性能的影响,为将来开发性能更优的MPUE复合材料提供了理论依据,也为拓宽MPUE复合材料的应用领域提供了理论支撑和途径。

参考文献:

[1] Feng F F, Qian L J. The flame retardant behaviors and synergistic effect of expandable graphite and dimethyl methylphosphonate in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Composites, 2014, 35:301-309.

[2] Ban D M, Wang Y Z, Yang B. A novel non-dripping oligomeric flame retardant for polyethylene terephthalate[J]. European Polymer Journal, 2004, 40: 19-20.

[3] Wu C S, Liu Y L, Chiu Y S. Epoxy resins possessing flame retardant elements form silicon incorporated epoxy compounds cured with phosphorus or nitrogen containing curing agents[J]. Polymer, 2002, 43: 42-44.

[4] 刘飞, 张用兵, 张兴刚. 低粘度全水发泡硬质聚氨酯组合料研究进展[J]. 材料开发与应用, 2017, 32(1): 109-112.
Liu F, Zhang Y B, Zhang X G. Research progress of low viscosity all water foaming rigid polyurethane composites[J]. Material Development and Application, 2017, 32(1): 109-112.

[5] 鲁德平, 管蓉, 刘剑洪. 微孔发泡高分子材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 30-33.
Lu D P, Guan R, Liu J H. Microcellular foaming polymer materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18 (4): 30-33.

[6] Hu X M, Wang D M. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 129: 238-246.

[7] Wu X X, Zhang X D, Wu J P, *et al*. Investigation of the flame retardant properties of high-strength microcellular flame retardant/ polyurethane composite elastomers[J]. Polymers, 2022, 14: 5505.

[8] Yu G, Song M, Jiao S, *et al*. Flame retardancy of thermoplastic polyurethane using phosphorus- containing flame retardants[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 585: 012038.

[9] Marcin Z, Aleksander P, Sławomir M. Bio- based rigid polyurethane foams modified with phosphorus flame retardants [J]. Polymers, 2022, 14: 102.

[10] 高明, 陈顺, 杨楠. 磷改性膨胀石墨对硬质聚氨酯泡沫燃烧性能的影响[J]. 高分子材料科学于工程, 2018, 34(12): 71-77.
Gao M, Chen S, Yang N. Effect of phosphorus modified expanded graphite on combustion performance of rigid polyurethane foam[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(12): 71-77.

[11] Zhang Z Y, Li D S, Xu M J, *et al*. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen- containing flame retardant and its application in rigid polyurethane foam with expandable graphite [J]. Polymer Degradation and Stability, 2020,173: 109077.

[12] Chen Y, Chia J, Su Z C, *et al.* Mechanical characterization of interfaces in epoxy- clay nanocomposites by molecular simulations[J]. Polymer, 2013, 54: 766-773.

[13] Lagaly G, Reese M, Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants[J]. Applied Clay Science, 1999, 14: 83-103.

[14] Wang S, Qian L, Xin F. The synergistic flame-retardant behaviors of pentaerythritol phosphate and expandable graphite in rigid polyurethane foams[J]. Polymer Composites, 2016, 39: 329-336.

[15] Tang G, Liu X, Zhou L, *et al.* Steel slag waste combined with melamine pyrophosphate as a flame retardant for rigid polyurethane foams[J]. Advanced Powder Technology, 2020, 31: 279-286.

[16] Sut A, Metzsch- Zilligen E, Großhauser M, *et al*. Synergy between melamine cyanurate, melamine polyphosphate and aluminum diethylphosphinate in flame retarded thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Testing, 2019, 74: 196-204.

[17] Yang A H, Deng C, Chen H, *et al.* A novel Schiff- base polyphosphate ester: highly- efficient flame retardant for polyurethane elastomer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144: 70-82.

[18] 温中印,曹建鹏,卞雷雷,等. DMMP,TCPP与EG对硬质聚氨酯泡沫阻燃协同效应及机理探讨[J]. 聚氨酯工业, 2016, 44(4): 111-115.
Wen Z Y, Cao J P, Bian L L, *et al.* Discussion on synergistic effect and mechanism of DMMP, TCPP and EG on flame retarding of rigid polyurethane foam[J]. Polyurethane Industry, 2016, 44(4): 111-115.

Effect of Flame Retardants on Properties of Microporous Polyurethane Elastomers

Xiaoxia Wu[1,2], Xudong Zhang[3,4], Maomin Zhen[1], Xiaodong Li[1], Zhiying Zhao[1], Hao Jiang[1], Meishuai Zou[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China; 3. Shandong AOZO New Materials Co., Ltd., Tengzhou 277524, China; 4. Lunan Research Institute of Beijing Institute of Technology, Tengzhou 277599, China*)

ABSTRACT: Microporous polyurethane elastomers (MPUEs) with flame retardant function were prepared by using expandable graphite (EG), expandable graphite/melamine polyphosphate (EG/MPP) and expandable graphite/melamine polyphosphate/dimethyl methylphosphonate (EG/MPP/DMMP) as flame retardants. The effect of flame retardants on thermal degradation behavior and flame retardancy of MPUEs were studied by thermogravimetric analysis, limiting oxygen index (LOI), horizontal and vertical combustion test. The effects of flame retardants on mechanical properties, dynamic vibration reduction and creep resistance were analyzed. The results show that the addition of EG alone has obvious flame retardant effect on MPUE when the addition amount is more than 20%, but the dynamic damping effect and creep resistance of MPUE become worse with the increase of EG content. When EG was combined with MPP, the flame retardancy of MPUE is significantly improved, but the dynamic vibration reduction and creep resistance of MPUE are still high. When EG/MPP/DMMP was combined, the flame retardant performance is further improved, and the dynamic vibration damping performance and creep resistance are improved. When the addition amount is 11%, the LOI of MPUE is still 27.8%, and the dynamic and static stiffness ratio is reduced to less than 1.35.

Keywords: microporous polyurethane elastomer; expandable graphite; flame retardant; dynamic vibration reduction; creep resistance