第 39 卷 第 8 期
2026 年 8 月

高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

Vol. 39, No. 8
August, 2026

·研究论文·

含磷多元醇 OP550 对聚四氢呋喃基热塑性聚氨酯热稳定、力学及阻燃性能的影响

王玉豹 马国晟 石绍凤 魏萌萌 王小蕾 程 莉 邓康清 曹 兰*

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘要：热塑性聚氨酯(TPU)作为性能优异的高分子材料，其阻燃改性对拓展应用领域至关重要。本研究将含磷多元醇OP550作为反应型阻燃剂，通过两步本体聚合法制备了一系列PTMG基TPU材料，系统探究了OP550含量对TPU微观结构、力学性能、热稳定性、表面性质及阻燃性能的影响。傅里叶变换红外光谱(FTIR)与示差扫描量热法(DSC)分析表明，OP550中的强极性P＝O基团与硬段N－H形成竞争性氢键，破坏了硬段间的有序堆积与微相分离结构，导致氢键化指数从1.99降至1.73，软段玻璃化转变温度(T_g)由−16.1 ℃升高至−4.1 ℃。锥形量热与垂直燃烧测试结果显示，OP550的添加使热释放速率峰值(PHRR)显著降低，燃烧进程延缓，残炭率明显提高，UL-94测试中熔滴现象得到有效抑制。扫描电子显微镜(SEM)观察表明，OP550促使燃烧残炭由疏松多孔的“海绵状”结构转变为连续致密的块状炭层，体现出典型的凝聚相阻燃机制。接触角测试显示材料表面由疏水向亲水转变，这反映了引入强极性磷氧基团后TPU本体极性的提升。热重分析法(TGA)结果表明，OP550虽使初始热分解温度略有前移，但显著提高了高温残炭率。体系中复配的磷酸三聚氰胺与OP550产生了显著的氮磷协同效应。MP不仅在气相释放不可燃气体氮气，还在凝聚相与OP550共同促进了致密膨胀炭层的形成，从而有效阻断了热释放与熔滴。本研究揭示了OP550在TPU中的阻燃机理及其对材料综合性能的调控规律，为开发兼具良好阻燃性与力学性能的高性能TPU材料提供了理论依据与实验参考。

关键词：热塑性聚氨酯；含磷多元醇OP550；阻燃性能；微相分离；氢键作用

Influence of Phosphorus-containing Polyol OP550 on the Thermal, Mechanical, and Flame-retardant Performance of Poly(tetramethylene ether glycol)-based Thermoplastic Polyurethane

WANG Yu-bao, MA Guo-sheng, SHI Shao-feng, WEI Meng-meng, WANG Xiao-lei, CHENG Li, DENG Kang-qing, CAO Lan*

(*College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042*)

Abstract: Thermoplastic polyurethane (TPU), a high-performance polymer material, requires flame-retardant modification to expand its application fields. In this study, a phosphorus-containing polyol, OP550, was employed as a reactive flame retardant, and a series of poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG)-based TPU materials were successfully synthesized *via* a two-step bulk polymerization method. The effects of varying OP550 contents on the microstructure, mechanical properties, thermal stability, surface characteristics, and flame retardancy of TPU were systematically investigated. Fourier transform

青岛科技大学高分子研究专辑；2026-03-01 收稿，2026-04-28 录用，2026-07-13 网络出版
基金项目：泰山学者工程项目(项目号 tsqn202312206)，国家自然科学基金青年科学基金(基金号 52403096)，山东省重点研发计划(项目号 2024TSGC0165)，青岛科技大学2025年大学生创新训练计划项目(项目号 202510426107)
* 通信联系人：曹兰，E-mail: lancao@qust.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.107

infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses revealed that the strongly polar P＝O groups in OP550 formed competitive hydrogen bonds with the N－H groups in the hard segments, disrupting the ordered packing and microphase separation of the hard segments. Consequently, the hydrogen bonding index decreased from 1.99 to 1.73, and the glass transition temperature (T_g) of the soft segments increased from −16.1 ℃ to −4.1 ℃. Cone calorimeter and vertical burning tests demonstrated that the addition of OP550 significantly reduced the peak heat release rate (PHRR), delayed the combustion process, increased the char residue, and effectively suppressed melt-dripping in UL-94 tests. Scanning electron microscopy (SEM) observations showed that OP550 transformed the combustion residue from a loose, porous “sponge-like” structure into a continuous and dense blocky char layer, indicating a typical condensed-phase flame-retardant mechanism of action. Contact angle measurements revealed a transition from hydrophobic to hydrophilic surface behavior, reflecting the increased polarity of the TPU matrix upon the introduction of polar phosphorus–oxygen groups. Thermogravimetric analysis (TGA) results indicated that although OP550 slightly shifted the initial thermal decomposition temperature to a lower value, it markedly enhanced the char yield at high temperatures. The combination of melamine phosphate (MP) and OP550 produced a significant nitrogen–phosphorus synergistic effect. MP not only released non-flammable nitrogen gas in the gas phase but also promoted, together with OP550 in the condensed phase, the formation of a dense intumescent char layer, effectively suppressing heat release and melt dripping. This study systematically elucidates the flame-retardant mechanism of OP550 in TPU and its regulation of overall material performance, providing a theoretical basis and experimental reference for developing high-performance TPU materials with desirable flame retardancy and processability.

Keywords: Thermoplastic polyurethane; Phosphorus-containing polyol OP550; Flame retardancy; Microphase separation; Hydrogen bonding

引用：王玉豹，马国晟，石绍凤，魏萌萌，王小蕾，程莉，邓康清，曹兰. 含磷多元醇OP550对聚四氢呋喃基热塑性聚氨酯热稳定、力学及阻燃性能的影响. 高分子通报，**2026**, 39(8), 1464–1474.

Citation: Wang, Y. B.; Ma, G. S.; Shi, S. F.; Wei, M. M.; Wang, X. L.; Cheng, L.; Deng, K. Q.; Cao, L. Influence of phosphorus-containing polyol OP550 on the thermal, mechanical, and flame-retardant performance of poly(tetramethylene ether glycol)-based thermoplastic polyurethane. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2026**, 39(8), 1464–1474.

聚氨酯(PU)经过近80年的技术演进，已从功能单一的材料发展为现代工业体系中不可或缺的关键组成部分[1~3]。该类材料综合性能优异，兼具橡胶的高弹性与塑料的良好加工特性[4]，在汽车制造、电子电器、国防军工、航空航天及轻工纺织等众多领域获得广泛应用[5~7]。目前聚氨酯已经成为产量仅次于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯的第五大合成塑料，为各行业的技术革新与产业升级提供了重要的材料支撑[8,9]。

但传统聚氨酯材料普遍存在阻燃性能较差的固有缺陷[10]。其遇火易燃，且在燃烧过程中易产生熔滴，同时释放高浓度的HCN、HNCO、CO、NO、NO_2等有毒有害气体及大量烟雾[11]，这一性能短板严重制约了聚氨酯材料在诸多高端领域的推广应用[12,13]。随着全球生活水平的持续提升，市场对高性能、高品质聚氨酯产品的需求与日俱增[14]。因此，改善TPU材料的耐热与阻燃性能，不仅具有重要的理论研究价值，也展现出显著的工程应用前景[15]。

随着绿色环保理念的日益普及，含磷阻燃剂因其高效性与环境友好特性，在聚氨酯阻燃改性领域受到广泛关注[16,17]。Hu、Zhao、Wang等研究团队相继开发出一系列小分子磷系阻燃剂，研究表明，通过调控其在聚氨酯基体中的添加比例，可有效提升材料的阻燃性能[18~20]。然而，此类小分子阻燃剂的引入也带来了2个突出问题：一是大量添加会显著降低聚氨酯的模量与强度，劣化其力学性能；二是小分子阻燃剂在高温或长期使用环境下易发生迁移，难以实现持久的阻燃效果[21,22]。

针对上述问题，采用反应型含磷多元醇替代小分子添加型阻燃剂，通过化学键合方式将

磷元素引入聚氨酯主链，被认为是兼顾阻燃持久性与保持材料力学性能的有效策略。Exolit™ OP550(以下简称OP550)是一种含磷多元醇型反应型阻燃剂，其分子结构中同时含有反应性羟基官能团与磷氧双键(P＝O)结构单元，具有黏度适中、与聚醚/聚酯多元醇相容性良好等特点。在聚氨酯合成过程中，OP550分子链末端的羟基可作为反应性扩链组分，与异氰酸酯发生共聚反应，从而将磷元素以化学键形式引入聚氨酯硬段或软段结构中。这种反应型引入方式不仅避免了小分子阻燃剂在材料服役过程中的迁移与析出问题，也使得磷系阻燃元素能够均匀分散于聚合物基体之中，为后续凝聚相阻燃机制的充分发挥奠定了基础。目前，OP550已在聚氨酯泡沫、涂料及弹性体等领域展现出良好的阻燃改性效果[23]，但其在TPU体系特别是PTMG基TPU中的应用效果与作用机理尚缺乏系统研究。

相较于其他聚合工艺，本体聚合在TPU工业化制备中展现出明显优势——不仅过程更加环保，也更易于实现规模化生产。因此，采用本体聚合方式将含磷官能团直接引入聚氨酯主链，已成为提高阻燃持久性与材料综合性能的有效技术途径。基于此，本研究通过两步本体聚合法将OP550引入PTMG基TPU体系中，系统研究OP550含量对材料微观结构、力学性能、热稳定性、表面性质及阻燃性能的影响规律，并深入探讨其阻燃作用机理，以期为开发兼具优异阻燃性能与良好综合性能的高性能TPU材料提供理论依据与实验参考。

1 实验部分

1.1 原材料

聚四氢呋喃醚二醇(PTMG，数均分子量1000 g/mol)，购自广州远达新材料有限公司。二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI，数均分子量250.26 g/mol)、1,4-丁二醇(BDO，数均分子量90.12 g/mol)、*N*,*N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、磷酸三聚氰胺，均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。含磷多元醇(Exolit™ OP550，羟值170 mgKOH/g、酸度2 mgKOH/g)产自瑞士科莱恩；4.4'-次甲基-双(2-氯苯胺) (MOCA，数均分子量267.15 g/mol)，购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2 试样制备

采用两步法制备聚氨酯样品，具体步骤如下：(1)原料预处理。将OP550与PTMG按比例加入三口烧瓶中，对混合多元醇进行除水处理。除水条件如下：将烧瓶置于油浴锅中，在110~120 ℃、200~250 r/min的搅拌速率及−0.9~−1 MPa负压下持续脱水1.5~2 h。(2)反应体系配制。待多元醇冷却至室温后，取一定量磷酸三聚氰胺分散于DMAC中，搅拌均匀后加入已脱水的多元醇体系。随后加入MDI，升温至65 ℃，反应2 h，得到预聚体。(3)样品成型与固化。将预聚体与BDO和MOCA的混合物按质量配比均匀混合，倒入四氟模具中。将模具放入真空干燥箱，于80 ℃、−0.1 MPa条件下抽真空30~40 min，直至样品表面光滑、无气泡。随后在80 ℃下继续熟化48 h，完成固化。上述聚氨酯合成反应机理如图1所示。

根据OP550与PTMG的重量之比分别进行命名为TPU-1、TPU-2、TPU-3、TPU-5、TPU。各组分具体比例见表1。

1.3 分析与测试

采用德国布鲁克公司的VERTEX-70 FTIR光谱仪进行傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试。平均每个样品扫描32次，分辨率为4 cm^{-1}，扫描范围为4000~400 cm^{-1}。采用OPUS8.5软件对TPU样品的红外光谱进行拟合，羰基分裂峰用100% Lorentz+Gauss混合函数拟合，得到2个特征峰；氢键化羰基峰位于1707 cm^{-1}附近，游离羰基峰位于1732 cm^{-1}附近。基于拟合峰面积(A)积分值，计算得到羰基的氢键化指数：

$$HI = A(-C=O_{hydrogen\ bonding})/A(-C=O_{hydrogen\ bonding}) \quad (1)$$

采用美国TA公司的TA-Q20型仪器进行示差扫描量热(DSC)测试，升温速率为10 ℃/min。测试温度为−80~80 ℃。

采用(德国Zwick，Z005型)电子拉伸机进行力学性能测试，拉伸速度为500 mm/min。测试标准为GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》。每个样品至少测量5次，报告的结果是5次的中值。

采用中国江宁分析仪器有限公司CFZ-1型立式燃烧设备，根据ANSI/UL 94—2023《设备和设备部件用塑料材料的可燃性试验标准》对标准样

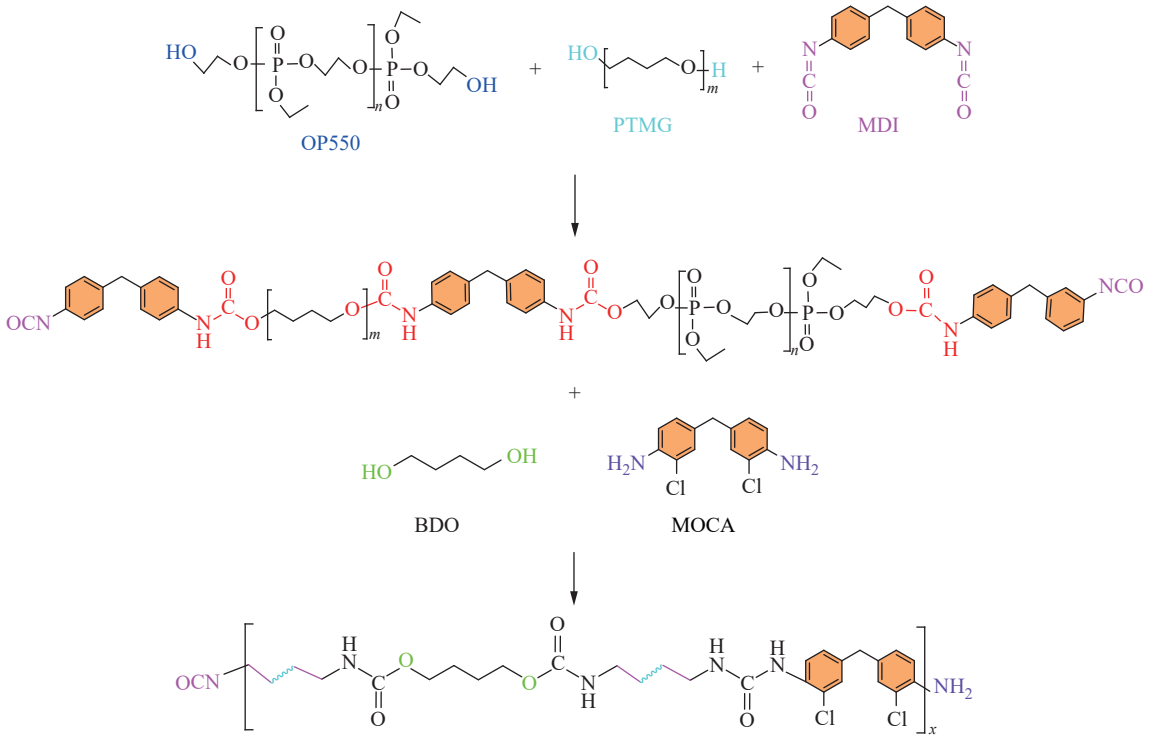

图 1　聚氨酯合成机理图

Figure 1　Polyurethane synthesis mechanism diagram

表 1　TPU 中各组分的比例[a]

Table 1　Percentage of each component in TPU [a]

Sample	OP550:PTMG (weight ratio)	OP550:PTMG (molar ratio)	ω (MDI) (%)	ω (OP550) (%)	ω (hard segment) (%)
TPU-1	10:10	1.533:1.000	46.58	21.70	55.35
TPU-2	10:20	0.7664:1.000	45.76	14.71	54.98
TPU-3	10:30	0.511:1.000	45.30	11.13	54.77
TPU-5	10:50	0.307:1.000	44.82	7.49	54.19
TPU	0:100	—	43.84	—	53.53

[a] Mass fractions of BDO, MOCA, and melamine phosphate in each group of samples are 5%, 15.5%, and 10%, respectively.

条(长×宽×高为130 mm × 13 mm × 3.2 mm)进行垂直燃烧测试。材料的垂直燃烧等级(V-0、V-1或V-2)主要根据样品的2次施焰后的有焰燃烧时间(t_1和t_2)，无焰燃烧时间(t_3)，是否燃烧至夹具以及是否有燃烧熔滴引燃下方脱脂棉来进行综合判断。锥形量热(CONE)使用锥形量热仪(英国消防测试技术公司，PX-07-007型)。采用的试样尺寸长×宽×高为100 mm × 100 mm × 3 mm，测试标准为ASTME 1354/ISO 5660《使用耗氧量热计测定材料和产品热及可见烟雾释放率的标准试验方法》/《对火反应试验—热释放、产烟量及质量损失率》。

在JC2000D2接触角测量系统(上海中辰科技有限公司)进行接触角测试。采用静态液滴法获取液滴的数字图像。采用量角器法对数字图像进行处理，得到静态接触角。报告中每个接触角的结果为3次测量的中值。

热重分析是在中国上海沃特斯有限责任公司的TGA 55热重分析仪上测试的。测试条件为N_2气氛下，温度区间为40~700 ℃，升温速率为10 ℃/min。采用扫描电子显微镜(SEM) (日本电子株式会社JSM-6700FSEM-EDX)分析TPU微观形貌。SEM的样品是锥形量热仪测试后的焦炭残留物。

2　结果与讨论

2.1　OP550对TPU微观结构的影响

红外光谱可用于定性表征聚氨酯的分子结构及其反应程度。不同OP550含量的TPU样品红外

光谱图如图2所示。谱图中2260~2270 cm^{-1}范围内未出现吸收峰，表明—NCO基团已完全反应。聚氨酯结构中氨基甲酸酯的N—H伸缩振动峰位于3300 cm^{-1}附近，1680~1760 cm^{-1}处的吸收峰归属为羰基(C＝O)的伸缩振动，该基团主要参与氢键的形成。在1000 cm^{-1}和1200 cm^{-1}附近分别出现的吸收峰，对应P—C和P—O键的振动，证实了目标含磷聚氨酯弹性体的成功合成。空白样品中不含P—C键，因此在1000 cm^{-1}处无明显信号；随着OP550含量的增加，该处P—C峰强度逐渐增强，1200 cm^{-1}附近的P—O峰也呈现相同的变化趋势，进一步说明磷系结构单元已成功引入聚合物链中。

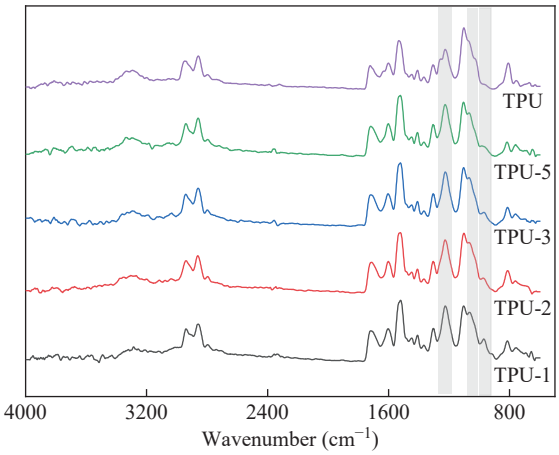

图 2 纯TPU和不同OP550含量的OP550改性TPU的FTIR光谱

Figure 2 FTIR spectra of pure TPU and OP550-modified TPUs with varying OP550 content

2.2 OP550对TPU氢键网络的调控作用

不同OP550含量下TPU样品在羰基(C＝O)伸缩振动区域分峰拟合结果见表2。从表2中可以看出，纯TPU在羰基区呈现明显的分裂峰，可归属为氢键化羰基(氢键受体状态)与自由羰基(非氢键状态)2种存在形式。聚氨酯体系中的氢键主要来源于硬段之间以及硬段与软段之间的相互作用[24]。采用Gauss-Lorentz混合函数对羰基吸收峰进行分峰 拟合，并根据氢键化羰基峰面积与自由羰基峰面积的比值计算得到氢键化指数(HI)，结果列于表2。

随着OP550的引入，体系的HI值呈现规律性变化：从纯TPU的1.99逐渐降至TPU-1的1.74。这一变化反映了OP550对TPU氢键网络的调控作用。在纯TPU体系中，硬段中的氨基甲酸酯结构(由MDI与BDO形成)通过N—H···O＝C氢键相互作用构建了较为完善的物理交联网络。OP550分子结构中含有磷氧基团(P＝O)，其氧原子电负性较强，作为氢键受体的能力优于羰基氧。因此，P＝O基团可与硬段中的N—H形成竞争性氢键N—H···O＝P，部分取代了原有的N—H···O＝C氢键。这一竞争作用对硬段间的氢键网络进行了有效重构，使氢键化指数降低，进而影响了硬段的有序堆积行为与物理交联结构。

2.3 OP550对TPU热性能的影响

示差扫描量热法(DSC)是表征TPU软段玻璃化转变温度(T_g)的有效手段。图3为不同OP550含量下TPU样品的DSC曲线。由图3可知，纯TPU仅含有PTMG一种软段组分，因此在测试温区内呈现单一的玻璃化转变。引入OP550后，所有改性样品均出现两个明显的玻璃化转变台阶，分别对应PTMG富集相与OP550富集相的 T_g，表明体系中形成了2种软段微区。

随着OP550含量的增加，PTMG对应软段的T_g呈现逐渐升高的趋势。纯TPU的T_g约为−16.1 ℃，而TPU-3与TPU-1的T_g分别升至−8.9和−4.1 ℃。这一变化反映了OP550对TPU微相分离结构的调控作用。在纯TPU体系中，硬段之间通过强氢键作用形成有序聚集微区，与软段相呈现良好的微相分离状态，软段分子链运动受限程度较低，因而T_g较低[25]。引入OP550后，其分

表2 TPU红外光谱拟合后—C＝O基团氢键信息

Table 2 Information on the hydrogen bonds of the — C ＝ O group after fitting the FTIR spectra of the TPU

Sample	ν(—C=O$_{hydrogen\ bonding}$) (cm^{-1})	ν(—C=O$_{free}$) (cm^{-1})	$A_{hydrogen\ bonding}$	A_{free}	HI
TPU-1	1710	1730	20.21	11.59	1.74
TPU-2	1709	1729	19.53	10.77	1.81
TPU-3	1705	1729	29.13	15.82	1.84
TPU-5	1710	1729	23.06	11.75	1.96
TPU	1704	1727	26.82	13.45	1.99

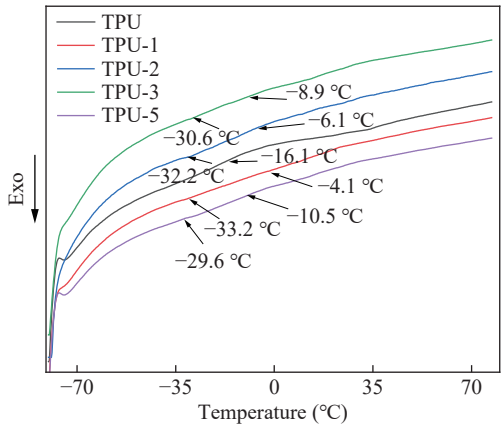

图 3　不同OP550含量和纯TPU的DSC曲线

Figure 3　DSC curves of pure TPU and TPU with different OP550 contents

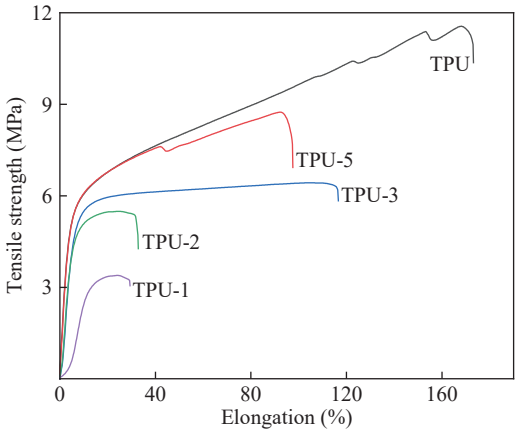

图 4　不同OP550含量和纯TPU的机械强度对比

Figure 4　Comparison of mechanical strength between different OP550 contents and pure TPU

子结构中的磷氧基团(P＝O)具有较强的质子接受能力，可与硬段中的N－H形成竞争性氢键，从而干扰硬段间的有序聚集。这一作用削弱了硬段微区的完整性，使部分硬段片段分散于软段基体之中，通过物理缠结或界面作用对软段分子链的运动产生额外限制，导致PTMG软段的T_g升高。由于OP550引发的相混溶效应拓宽了软段的松弛温度区间，玻璃化转变时的比热容变化较为微弱，导致DSC曲线上的阶跃台阶较为平缓。图中各样品的T_g数值均由测试仪器分析软件基于曲线拐点客观计算得出。随着OP550用量的进一步增加，上述效应对微相分离结构的调节程度增强，软段运动受限更为显著，T_g随之持续上升。

2.4　OP550对聚氨酯力学性能的影响规律

为探究OP550对聚氨酯力学性能的影响规律，进行了力学测试。不同OP550含量的TPU应力–应变曲线如图4所示，不同OP550含量的TPU的断裂伸长率及拉伸强度见表3。由图4可知，OP550的引入对TPU的力学行为产生了显著影响，这一现象与其对体系微相分离结构的调控作用密切相关，与前述DSC分析结果相吻合。

随着OP550添加量的增加，材料的拉伸强度与断裂伸长率呈现规律性变化。纯TPU的断裂伸长率超过160%，表现出典型的韧性材料特征；而引入OP550后，材料的断裂行为逐渐由韧性向脆性过渡，其中TPU-1的断裂伸长率约为20%。这一变化源于OP550中磷氧基团(P＝O)与硬段N－H之间形成的竞争性氢键作用，该作用对硬段间的原有氢键网络进行了有效调控，使硬段有序结构及物理交联点密度发生改变，进而影响了材料的拉伸响应行为。这一机理与文献报道相符：Zhao等[26]发现，当OP550含量为4.71%时，材料强度已降至约9 MPa，表明OP550含量越高，其对硬段聚集结构的调节作用越显著，力学性能的变化幅度也随之增大。

表3　不同OP550含量的TPU的断裂伸长率及拉伸强度

Table 3　Elongation at break and tensile strength of TPU as a function of OP550 content

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
TPU	11.5	173.2
TPU-5	8.7	97.6
TPU-3	6.4	116.6
TPU-2	5.4	32.8
TPU-1	3.9	29.4

2.5　OP550对TPU表面性质的影响

为探究OP550对TPU表面性质的影响，采用接触角测量法系统表征了材料的亲疏水性能。图5为各样品静态接触角的实测图像，直观展示了不同OP550含量下液滴在材料表面的铺展差异和定量反映了OP550含量与接触角之间的关系。实验结果显示，随着OP550添加量的增加，TPU表面由疏水向亲水转变的趋势明显。具体而言，接触角从纯TPU的约84°逐渐下降：TPU-5为82.9°，TPU-3为80.8°，TPU-1进一步降至63.4°。折线趋势亦显示OP550含量从0%增至20%时，接触角由约70°降至65°左右，这一变化规律与前述机制相吻合。

由于OP550作为反应型多元醇已通过共价键

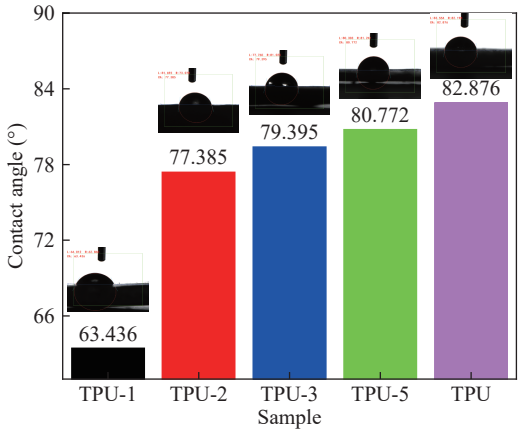

图 5 TPUs的静态接触角

Figure 5 Static contact angle of TPUs

接纳聚氨酯主链，避免了传统小分子阻燃剂易发生的表面迁移与析出现象。随着OP550含量的增加，材料接触角逐渐减小，这主要归因于材料本体的改变。OP550的引入使得TPU大分子链的整体结合显著增强，导致材料表面暴露的极性位点增多。这些极性基团对水分子具有较强的氢键作用，从而增强了表面的亲水性，使接触角缩小。

2.6 OP550改性TPU的热稳定性分析

采用热重分析(TGA)及微分热重(DTG)对OP550改性TPU的热稳定性进行了系统表征。图6(a)为不同OP550含量下TPU样品的TGA曲线。由图6(a)可知，OP550的引入对TPU的热分解行为产生了显著影响。纯TPU呈现较高的初始分解温度(以热失重5%对应的温度($T_{5\%}$))及较低的残炭率(8.3%)，其热失重过程表现为典型的软段优先分解、硬段随后分解的两阶段特征。随着OP550含量的增加，材料的初始分解温度呈现逐渐降低的趋势，由TPU-5的228.3 ℃降低到TPU-1的201.1 ℃，且OP550添加量越高，$T_{5\%}$前移幅度越大。由图6(b)所示的DTG曲线可见，含OP550样品在约220 ℃附近出现一微弱失重峰，这可能归因于OP550结构中热稳定性相对较低的磷脂键在受热初期发生断裂，释放小分子挥发性产物，从而导致材料在较低温度下出现质量损失[27]。

尽管OP550的引入使TPU的初始热稳定性略有降低，但所有改性样品的残炭率均显著高于纯TPU。这一现象归因于OP550在热分解过程中发挥的成炭促进作用。研究表明，磷酸酯类化合物在受热时可分解生成磷酸或多聚磷酸类物质，催化聚合物基体发生脱水、交联及芳构化反应，促进致密碳层的形成[28]。该碳层可有效阻隔热量传递与可燃挥发分的逸出，从而提高材料在高温区的热稳定性与残炭率。OP550对TPU热稳定性的影响表现为双重作用：其在低温阶段因自身结构特点对热分解行为产生一定扰动，但在高温阶段通过催化成炭显著提升材料的残炭能力。

2.7 OP550改性TPU的燃烧行为规律

采用锥形量热仪对OP550改性TPU的燃烧行为进行了系统表征。图7(a)为不同OP550含量下样品燃烧后的残炭率结果，图7(b)则展示了热释放速率(HRR)随燃烧时间的变化曲线。

测试结果表明，OP550的引入显著改善了TPU的阻燃性能。未改性TPU的热释放速率峰值(PHRR)最高，超过500 kW/m^2，且燃烧初期即达到释热峰值，表现出燃烧剧烈、释热集中的特点。添加OP550后，材料的PHRR显著降低，峰值出现时间明显延后(>150 s)，表明燃烧强度得到有效

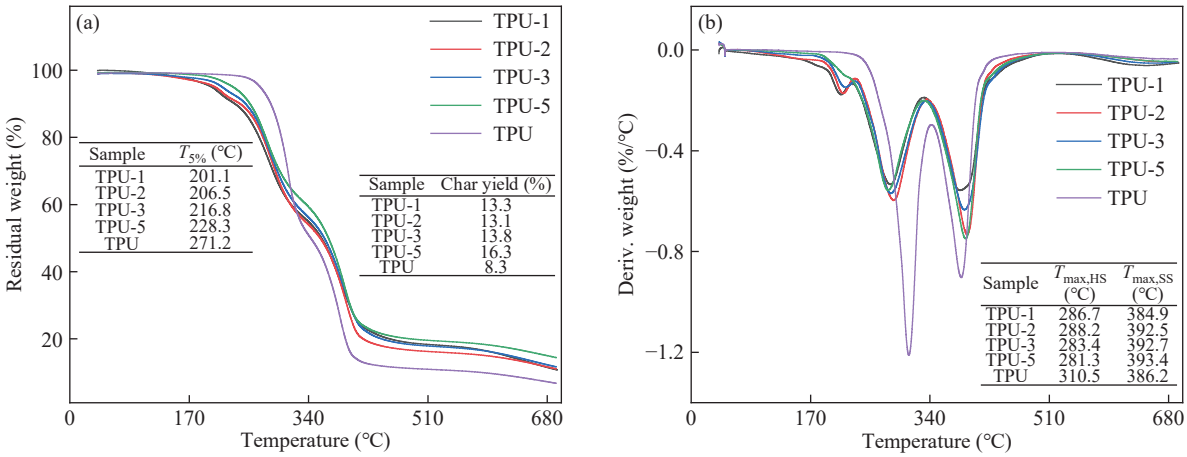

图 6 TPUs样品在氮气氛下的(a) TG曲线和(b) DTG曲线

Figure 6 (a) TG curves and (b) DTG curves of TPUs samples in a nitrogen atmosphere

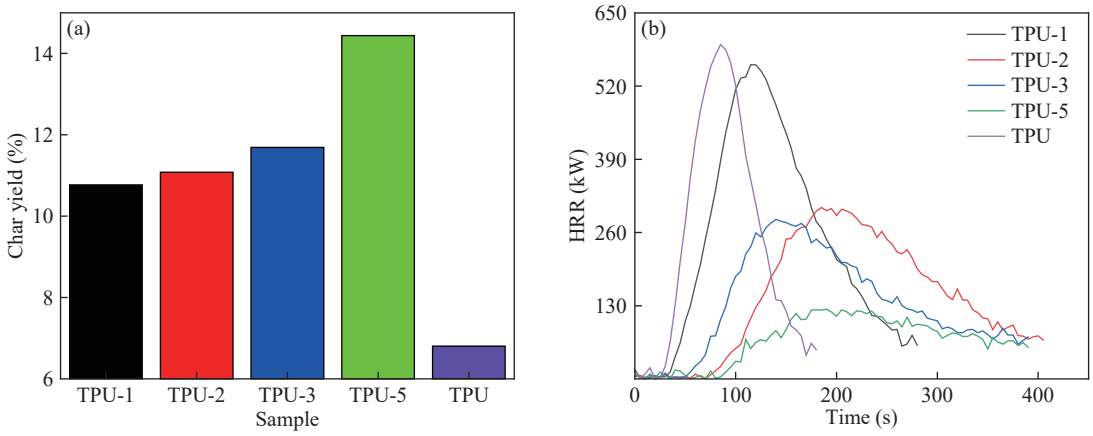

图 7　TPU样品锥形量热仪测试：(a)残炭率；(b)热释放速率曲线

Figure 7　CONE calorimeter test of TPU sample: (a) Char yield; (b) HRR curves

抑制，燃烧进程被延缓。OP550改性样品的HRR曲线呈现多峰特征，这可能与燃烧过程中表面炭层的动态演变行为有关——炭层在高温下经历形成、破裂、再形成的反复过程，对热量和质传递产生阶段性阻隔作用。

在残炭率方面，所有OP550改性样品的残炭率均高于未改性TPU，其中TPU-5的残炭率最高。但随着OP550含量的进一步增加，TPU的残炭率并未持续上升，而是呈现出下降趋势。是因为当磷酸酯类阻燃剂含量过高时，受热初期会释放过多的小分子挥发物，且过量的酸源可能导致聚氨酯基体发生过度的催化降解，反而破坏了成炭的致密性和碳层的保留率。结合燃烧行为分析可知，OP550分子结构中的磷氧基团(P＝O)在受热分解过程中可生成磷酸类或聚磷酸类物质，催化TPU基体发生脱水、环化及交联反应，促进形成致密、连续且热稳定性较高的表面炭层[29]。该炭层在凝聚相中发挥物理屏障作用，一方面阻隔外部热量向材料内部传递，另一方面抑制内部可燃分解产物向火焰区的扩散供应，从而有效降低热释放速率、延缓燃烧进程，并提高材料在高温下的成炭能力。上述结果进一步证实了OP550通过凝聚相阻燃机制改善TPU阻燃性能的作用本质。

2.8　OP550改性TPU的残炭规律

聚氨酯燃烧后的表面微观形貌对其阻燃机理的研究具有重要价值。图8(a)和8(b)分别为纯TPU与OP550改性TPU样品经锥形量热测试后残炭的扫描电镜(SEM)图像。

由图8(a)可见，纯TPU燃烧后残炭呈现疏松多孔的“海绵状”微观形貌。孔隙多为圆形或不规则多边形，孔径分布较为均匀但尺寸较小，孔壁较薄且相互连接构成三维网络结构。孔壁表面及炭层内部附着大量细小颗粒状物质，整体呈现出较为粗糙的表面特征。

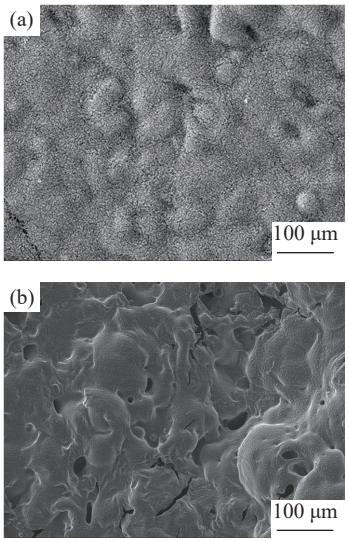

图 8　锥形量热测试后(a) TPU与(b)加入OP550的TPU SEM图像

Figure 8　SEM images of (a) TPU and (b) OP550-modified TPU after conical calori-meter test TPU

相比之下，OP550改性TPU的残炭形貌发生了显著演变。如图8(b)所示，其残炭结构由疏松多孔形态转变为连续、致密的块状炭层。孔隙数量明显减少，孔壁增厚，表面趋于光滑，局部区域可见熔融流动后重新固化的痕迹，表明OP550在燃烧过程中促进了炭层的熔融、流动与致密化重构。此外，炭层表面几乎未见明显未反应的阻燃剂颗粒析出，这可以归功于MP与OP550的良好作用。MP释放的气体被包裹在OP550催化形成

的连续炭层中，不仅增加了炭层的厚度，还修补了内部的孔隙缺陷，形成了隔绝、隔氧效果的膨胀型致密炭层。这种致密连续炭层的形成有利于在凝聚相发挥更有效的物理屏障作用，这也是OP550提升TPU阻燃性能的重要微观机制。

2.9 OP550改性TPU的燃烧行为

为直观对比OP550对TPU燃烧行为的影响，图9(a)与9(b)分别记录了未改性TPU与OP550改性TPU在垂直燃烧测试中的全过程。测试依次呈现了样品初始状态、点燃瞬间、持续燃烧5 s及10 s、首次离火自熄、二次点燃、二次持续燃烧5 s及10 s、二次离火自熄等关键阶段，清晰揭示了两者在燃烧行为上的本质差异。纯TPU样条在第一时间后迅速燃烧并产生引燃脱脂棉的熔滴，未能通过V级测试(无等级)。而引入OP550后，垂直燃烧等级显著提升。以TPU-5 (OP550含量为7.49%)为例，其在第一次施焰和第二次施焰后的平均燃烧时间(t_1和t_2)分别大幅缩短至3 s和3 s，测试全程无熔滴引燃脱脂棉现象，成功最终达到了V-0级。

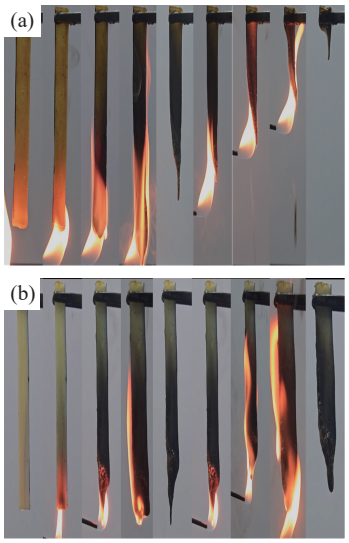

图9 (a) TPU与(b) TPU-5垂直燃烧示意图

Figure 9 TPU and vertical combustion diagram of (a) TPU and (b) TPU-5

未改性TPU在燃烧过程中表现出火焰快速蔓延的特征，材料表面出现明显熔融收缩现象。第二次持续点燃后，火焰迅速扩展至夹具附近，并伴有熔滴产生。这一行为可归因于纯TPU分子链在高温下热解生成烷烃、芳香族化合物等易燃小分子产物，持续为气相燃烧提供燃料[30]；同时由于缺乏有效的凝聚相屏障，材料熔融滴落虽可带走部分热量，但高温熔滴易引燃下方脱脂棉，增加了火灾蔓延的风险。

相比之下，OP550改性TPU的燃烧行为呈现显著差异。火焰被有效局限于点火区域附近，整体燃烧强度较低，材料表面未见明显熔融收缩，且迅速形成致密的黑色炭层。这一现象源于OP550中磷氧基团的催化成炭作用：其在燃烧过程中促进形成连续稳定的表面炭层，该炭层不仅作为物理屏障有效阻隔氧气与热量的传递，抑制材料内部进一步热解，同时通过增强炭层结构完整性发挥支撑作用，显著减少熔滴生这是因为MP受热释放的NH_3和N_2促使基体膨胀，结合OP550催化形成的交联炭网，共同赋予了炭层优异的结构支撑力，从而避免了熔滴的产生。测试过程中，少量滴落物未能引燃下方脱脂棉，且初次燃烧形成的炭层在二次点燃时仍能持续发挥阻隔效应，充分体现了OP550在提升TPU阻燃性能方面的有效性。

3 结论

以含磷多元醇OP550作为反应型阻燃剂，通过两步本体聚合法成功制备了一系列PTMG基热塑性聚氨酯(TPU)材料，系统研究了OP550含量对TPU微观结构、力学性能、热稳定性、表面性质及阻燃性能的影响规律，并探讨了其阻燃作用机理。主要结论如下：

(1) OP550通过共聚成功引入TPU分子链，其P＝O基团与硬段N－H形成竞争性氢键，降低了氢键化指数，破坏了硬段有序堆积与物理交联网络，扰乱了微相分离结构。这一微观结构演变导致软段玻璃化转变温度随OP550含量增加而升高，同时材料拉伸强度与断裂伸长率下降，断裂行为由韧性向脆性过渡。

(2) OP550显著提升了TPU的阻燃性能。锥形量热测试表明，热释放速率峰值降低，燃烧进程延缓，残炭率提高；垂直燃烧测试中，火焰蔓延受限，熔滴现象得到有效抑制。SEM观察证实，OP550促使燃烧残炭由疏松多孔结构转变为连续致密炭层，体现了典型的凝聚相阻燃机制。

(3) OP550的引入使材料表面亲水性增强，印证了材料的极性提升；TGA显示高温残炭率提高，但初始分解温度略有前移。本研究揭示了OP550

对TPU微观结构与宏观性能的调控规律，为开发兼具良好阻燃性与力学性能的高性能TPU材料提供了理论依据。

综上所述，OP550作为反应型含磷阻燃剂，通过竞争性氢键作用调控TPU的微相分离结构，虽对力学性能产生一定影响，但显著提升了材料的成炭能力与阻燃性能，其作用机制以凝聚相阻燃为主。本研究为开发兼具良好阻燃性能与力学性能的高性能TPU材料提供了理论依据与实验参考。

参考文献

1 Chen, W. T.; Chen, H. W.; Huang, C. F.; Chen, B. C.; Wan, T. J. Green material development through mechanical recycling of waste polyurethane foam and thermoplastic polyurethane. *CLEAN*, **2025**, 53(12), e70084.

2 Gumus, O. Y.; Ilhan, R.; Canli, B. E. Effect of printing temperature on mechanical and viscoelastic properties of ultra-flexible thermoplastic polyurethane in material extrusion additive manufacturing. *J. Mater. Eng. Perform.*, **2022**, 31(5), 3679–3687.

3 He, M. Y.; Gu, K.; Wang, Y. L.; Li, Z. Z.; Shen, Z. P.; Liu, S.; Wei, J. X. Development of high-performance thermoplastic composites based on polyurethane and ground tire rubber by *in-situ* synthesis. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2021**, 173, 105713.

4 Pichaiyut, S.; Nakason, C.; Vennemann, N. Thermoplastic elastomers-based natural rubber and thermoplastic polyurethane blends. *Iran. Polym. J.*, **2012**, 21(1), 65–79.

5 Desai, S. M.; Sonawane, R. Y.; More, A. P. Thermoplastic polyurethane for three-dimensional printing applications: a review. *Polym. Adv. Technol.*, **2023**, 34(7), 2061–2082.

6 Săftoiu, G. V.; Constantin, C.; Nicoară, A. I.; Pelin, G.; Ficai, D.; Ficai, A. Glass fibre-reinforced composite materials used in the aeronautical transport sector: a critical circular economy point of view. *Sustainability*, **2024**, 16(11), 4632.

7 Devi, N.; Ray, S. S. Electromagnetic interference cognizance and potential of advanced polymer composites toward electromagnetic interference shielding: a review. *Polym. Eng. Sci.*, **2022**, 62(3), 591–621.

8 Xiang, H.; Li, Y. F.; Liao, Q. L.; Xia, L.; Wu, X. D.; Zhou, H.; Li, C. M.; Fan, X. Recent advances in smart fabric-type wearable electronics toward comfortable wearing. *Energies*, **2024**, 17(11), 2627.

9 Peng, H. X. Polyurethane nanocomposite coatings for aeronautical applications. In: *Multifunctional Polymer Nanocomposites*. *Boca Raton: CRC Press*, **2010**, 337–387.

10 Yadav, A.; de Souza, F. M.; Dawsey, T.; Gupta, R. K. Recent advancements in flame-retardant polyurethane foams: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(41), 15046–15065.

11 Levchik, S. V.; Weil, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes: a review of the recent literature. *Polym. Int.*, **2004**, 53(11), 1585–1610.

12 Agnihotri, S.; Sheikh, J. N.; Singh, S. P.; Behera, B. K. Flame-retardant textile structural composites for construction application: a review. *J. Mater. Sci.*, **2024**, 59(5), 1788–1818.

13 Jiang, Q.; Li, P.; Liu, Y.; Zhu, P. Green flame-retardant flexible polyurethane foam based on polyphenol-iron-phytic acid network to improve the fire safety. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 239, 109958.

14 Eling, B.; Tomović, Ž.; Schädler, V. Current and future trends in polyurethanes: an industrial perspective. *Macromol. Chem. Phys.*, **2020**, 221(14), 2000114.

15 Liu, L. B.; Xu, Y.; Li, S.; Xu, M. J.; He, Y. T.; Shi, Z. X.; Li, B. A novel strategy for simultaneously improving the fire safety, water resistance and compatibility of thermoplastic polyurethane composites through the construction of biomimetic hydrophobic structure of intumescent flame retardant synergistic system. *Compos. Part B Eng.*, **2019**, 176, 107218.

16 Yin, Z.; Jiang, Z. Y.; Wu, T. S. The development and application of contemporary phosphorus flame retardants: a review. *Front. Mater.*, **2025**, 12, 1508000.

17 Dukarski, W.; Rykowska, I.; Krzyżanowski, P.; Gonsior, M. Flame retardant additives used for polyurea-based elastomers: a review. *Fire*, **2024**, 7(2), 50.

18 Luo, Y. X.; Geng, Z. S.; Zhang, W. C.; He, J. Y.; Yang, R. J. Strategy for constructing phosphorus-based flame-retarded polyurethane elastomers for advanced performance in long-term. *Polymers*, **2023**, 15(18), 3711.

19 Yin, X.; Pang, H. S.; Luo, Y. J.; Zhang, B. Eco-friendly functional two-component flame-retardant waterborne polyurethane coatings: a review. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(38), 5400–5411.

20 Zuo, C. L.; Su, X. W.; Guo, Y. B.; Ren, Y. L.; Liu, X. H. Fabrication of halogen-free and phosphorus-free flame retardant and antistatic PAN fibers based on tea polyphenol phenolic resin chelated with iron (III) ions. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 214, 110384.

21 Liu, H.; Zhang, Z. P.; Wang, Z. F.; Sun, J.; Wei, Y.

M.; Zhang, D. L. Preparation and properties of flame-retardant asphalt containing polyurethane and eco-friendly flame retardants. *Constr. Build. Mater.*, **2023**, 375, 130996.

22 Wang, F.; Li, C. B.; Sun, R. Y.; Song, F.; Yang, W.; Wang, Y. Z. A four-tier hierarchical architecture for superamphiphobic and flame-retardant fabrics with enhanced self-buoyancy and anti-icing properties. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 488, 151084.

23 Shen, Q. Q.; Wang, Z.; Xu, H. J.; Wan, J. M. Preparation and characterization of halogen-free flame retardants waterborne polyurethane co-modified with soft and hard segments. *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 204, 109251.

24 Kasprzyk, P.; Benes, H.; Donato, R. K.; Datta, J. The role of hydrogen bonding on tuning hard-soft segments in bio-based thermoplastic poly(ether-urethane)s. *J. Clean. Prod.*, **2020**, 274, 122678.

25 Zhao, Y. C.; Wang, X. Y.; Shang, K.; Zhao, B. Solvent-free, slow-curing, and corrosion-resistant flame retardant polyurea enabled by a Schiff base latent curing agent and phosphate polyol. *Polym. Test.*, **2025**, 145, 108754.

26 Wang, F. L. Polydimethylsiloxane modification of segmented thermoplastic polyurethanes and polyureas [D]; Virginia Polytechnic Institute and State University, **1998**.

27 Ewen, J. P.; Latorre, C. A.; Gattinoni, C.; Khajeh, A.; Moore, J. D.; Remias, J. E.; Martini, A.; Dini, D. Substituent effects on the thermal decomposition of phosphate esters on ferrous surfaces. *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124(18), 9852–9865.

28 Mouren, A.; Avérous, L. Sustainable cycloaliphatic polyurethanes: from synthesis to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(1), 277–317.

29 Stachak, P.; Łukaszewska, I.; Hebda, E.; Pielichowski, K. Recent advances in fabrication of non-isocyanate polyurethane-based composite materials. *Materials*, **2021**, 14(13), 3497.

30 Zhang, L. L.; Zhang, W. L.; Peng, Y.; Wang, W.; Cao, J. Z. Thermal behavior and flame retardancy of poplar wood impregnated with furfuryl alcohol catalyzed by boron/phosphorus compound system. *Ind. Crops Prod.*, **2022**, 176, 114361.