文章编号:1674-2869(2024)01-0043-07

磷-氮有机盐改性聚氨酯弹性体的制备与性能

涂伟强,张 旗*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以依替膦酸和糠胺为原料合成了一种新型磷-氮阻燃剂(EAFOS),并采用熔融共混法将EAFOS添加至热塑性聚氨酯弹性体(TPU)中制备改性TPU(TPU/EAFOS)。通过红外光谱和核磁共振氢谱对EAFOS的化学结构进行了表征。通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧等级(UL-94)测试、热重分析、马弗炉热解测试、炭层拉曼测试以及拉伸测试研究了TPU/EAFOS的阻燃性能、热稳定性以及力学性能。结果发现:EAFOS的加入可明显提升TPU的阻燃性能并抑制TPU燃烧过程中的融滴现象。与纯TPU相比,仅添加1%质量分数EAFOS的样品的LOI(30.5%)提升了40.0%,并且通过了UL-94 V-0评级。EAFOS受热分解催化TPU燃烧时成炭,形成石墨化程度更高更致密的炭层来抑制TPU燃烧过程中的热量与氧气的交换从而提升TPU的阻燃性能。另外,EAFOS的加入会降低TPU的力学性能,其原因可能是EAFOS破坏了TPU分子链间的氢键。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体;依替膦酸;糠胺;阻燃性能
中图分类号:TQ323.8 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202212022

Preparation and properties of polyurethane elastomers modified by phosphorus-nitrogen organic salts

*TU Weiqiang, ZHANG Qi**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A novel phosphorus-nitrogen flame retardant (etidronic acid 2-furfurylamine organic salt, EAFOS) was synthesized with etidronic acid and 2-furfurylamine as starting materials, and it was added to thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) by melt blending method to fabricate modified TPU (TPU/EAFOS). The chemical structure of EAFOS was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The flame retardancy, thermal stability and mechanical properties of TPU/EAFOS were investigated by limiting oxygen index (LOI), underwriters laboratory-94 (UL-94), thermogravimetric analysis, muffle pyrolysis, Raman and tensile test. The results reveal that the addition of EAFOS significantly improves the flame retardancy of TPU and inhibits the melt-drop phenomenon during the combustion. The sample with only 1% mass fraction of EAFOS shows an increase of 40% in LOI value (30.5%) compared with the pure TPU, and it can pass the V-0 rating for UL-94. The thermal decomposition of EAFOS catalyzes the formation of char during combustion, forming a higher degree of graphitization and denser char layer to inhibit the exchange of heat and oxygen during the combustion of TPU, which improves the flame retardancy of TPU. In addition, the mechanical properties of TPU decrease after the addition of EAFOS. The likely cause of this problem is that the hydrogen bonds between the TPU molecular chains are broken by EAFOS.

Keywords: thermoplastic polyurethane elastomer; etidronic acid; 2-furfurylamine; flame retardancy

收稿日期:2022-12-22
基金项目:武汉工程大学科学研究基金(20QD26)
作者简介:涂伟强,硕士研究生。Email:894060987@qq.com
***通信作者**:张 旗,博士,副教授。Email:whzq_2014@163.com
引文格式:涂伟强,张旗. 磷-氮有机盐改性聚氨酯弹性体的制备与性能[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(1):43-49.

热塑性聚氨酯弹性体(thermoplastic polyurethane elastomer,TPU)通常是由多异氰酸酯和多元醇反应所得,并且分子结构中含有大量氨基甲酸酯基团的聚合物。TPU具有高化学稳定性、高回弹性和优秀的力学性能,同时其制品能够隔音、隔热且吸水率低,因此广泛应用于建筑、日用品、家电等领域[1-2]。然而TPU为易燃材料,并且在燃烧时会产生大量的熔滴以及NO、CO、HCN等有毒气体,对人们的生命财产产生极大的威胁[3-4]。为此亟需攻克TPU易燃这一难题[5]。

依替膦酸(etidronic acid,EA),属于含磷化合物[6-7],具有一定的阻燃效果,但当EA单独作为阻燃添加剂与高分子聚合物共混时,它的强酸性使其在混炼过程中容易对基体和共混设备产生影响。金芳芳等[7]将EA和三聚氰胺(melamine,MEL)反应,制备了低腐蚀、高热稳定性的阻燃剂EA.MEL,并与季戊四醇(pentaerythritol,PER)复配后改性聚丙烯,提高了聚丙烯的阻燃性能。Xia等[8]将EA和氨水反应得到阻燃剂EAPA,将其作为酸源与气源取代传统膨胀阻燃剂的聚磷酸铵,同PER和MEL组成新型膨胀阻燃剂改性聚苯乙烯。改性聚苯乙烯的极限氧指数(limiting oxygen index,LOI)提升至27.5%,提升了58.8%。

随着绿色与可持续经济的发展,可再生的清洁能源、生物能源的研究获得了广泛关注。糠胺(2-furfurylamine,FA),是一种生物基化合物,具有独特的呋喃环结构,能在高温下发生交联从而提高残炭量[9-10]。Sun等[9]使用三氯氧磷(phosphorus oxychloride,POC)和FA合成多功能添加剂POCFA,并将其应用于聚乳酸(polylactic acid,PLA)中,研究表明仅添加2%质量分数的POCFA可使PLA的LOI提高52%,从易燃材料等级达到难燃材料等级,并增强了PLA的力学性能。Ye等[11]使用植酸(phytic acid,PA)和FA通过一步法反应合成阻燃剂PF,用于改性PLA。通过抑制可燃产物的释放,增加炭层的致密性,PF质量分数为2%时,PLA能通过UL-94 V-0评级。

本研究以EA和FA为原料,通过一步法反应合成一种新型的磷-氮有机盐阻燃剂(etidronic acid 2-furfurylamine organic salt,EAFOS),并通过热重分析、极限氧指数、垂直燃烧和拉伸实验研究了EAFOS改性TPU的热稳定性能、阻燃性能及力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 主要试剂 TPU(型号Y80,上海雍益实业有限公司)。EA(60%质量分数的水溶液)和FA(99%质量分数的水溶液)购自阿拉丁化学有限公司(中国)。

1.1.2 主要仪器 电子天平(AL204,瑞士梅特勒托利多),集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司),旋转蒸发仪(RE-52,上海亚荣生化仪器厂),转矩流变仪(RM-200A,哈尔滨哈普电气技术有限公司),平板硫化机(R3202,武汉启恩科技发展有限公司),真空干燥箱(DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司),傅里叶红外光谱仪(Nicolet 6700,美国赛默飞世尔科技有限公司),核磁共振波谱仪(Agilent ProPulse,美国安捷伦科技公司),氧指数测定仪[JF-3,洛泰精密仪器(东莞)有限公司],燃烧等级测定仪(CFZ-2,中国江宁分析仪器有限公司),同步热分析仪(STA449F3,德国NETZSCH公司)。

1.2 阻燃剂EAFOS的合成

在室温下将150 mL去离子水、24.14 g(0.246 mol)FA和20.65 g(0.06 mol)EA加入到500 mL单颈圆底烧瓶中,EA与FA的化学计量比为1.0∶4.1,混合搅拌30 min。反应溶液在90 ℃下减压蒸发,浓缩晶体得到浅棕色粉末。所得产物用去离子水冲洗3遍后在60 ℃真空干燥箱中干燥12 h,产率约75%,合成路线如图1所示。

1.3 阻燃改性TPU的制备

将EAFOS和干燥的TPU树脂加入转矩流变仪中,并在60 r/min和150 ℃下混合密炼8 min。所有测试样品均由板式硫化机在170 ℃用16 MPa的压力加压10 min制备。所得改性TPU样品命名

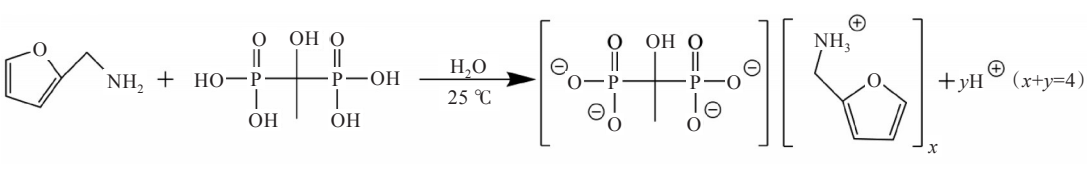


图1 EAFOS的合成

Fig. 1 Synthesis of EAFOS

为TPU、TPU/EAFOS$_{0.5}$、TPU/EAFOS$_1$和TPU/EAFOS$_3$，依次对应添加了质量分数为0、0.5%、1.0%和3.0%的EAFOS。

1.4　测试方法

1.4.1　傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectrum，FTIR）测试　将EAFOS粉末在80 ℃烘箱中干燥12 h后压片制样，使用Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪测试FTIR。

1.4.2　核磁共振波谱（nuclear magnetic resonance spectrum，NMR）测试　将EAFOS粉末在80 ℃烘箱干燥12 h后，使用D_2O作为溶剂，通过DD2 400-MR光谱仪（Agilent，USA）测得。

1.4.3　LOI测试　根据ASTM D2863将改性TPU制成尺寸为100 mm×6.5 mm×3.0 mm的样条，每组样品至少进行10次平行实验，采用JF-3型氧指数测定仪（中国江宁分析仪器有限公司）在氧氮混合气流中测试。

1.4.4　垂直燃烧等级（UL-94）测试　根据ASTM D3801标准将改性TPU制成尺寸为120 mm×13 mm×3.0 mm的试样，每组样品进行5次平行实验，采用CFZ-2燃烧等级测定仪（中国江宁分析仪器有限公司）在大气环境中进行。

1.4.5　热重分析（thermogravimetric analysis，TGA）测试　在氮气环境下用SAT449热重分析仪器进行，使用碎片样品进行测试，质量约为8 mg，测试温度范围由室温升至800 ℃，加热速率为10 ℃/min。

1.4.6　拉伸性能测试　根据《树脂浇铸体性能试验方法》（GB/T 2567—2008），将改性TPU制成哑铃型样条，每种样品至少测试5根样条，取其平均值，在万能拉力试验机上以20 mm/min的速度进行拉伸性能测试。

1.4.7　马弗炉燃烧测试　将约1 g的样品放置在开口陶瓷坩埚中，保存于马弗炉中，并在空气气氛中，从室温加热至600 ℃进行测试，每个阶段保温15 min。

1.4.8　拉曼光谱　取10 mg马弗炉燃烧测试后的残炭，采用DXR激光拉曼光谱仪（Thermo Fisher，USA）进行测试，激发波长为532 nm。

2　结果与讨论

2.1　EAFOS的结构表征

图2为EAFOS的FT-IR谱图，呋喃环的特征峰位于3 121和1 627 cm^{-1}，3 391和1 506 cm^{-1}处的吸收峰属于N—H键和C—N键，P=O结构的吸收峰出现在1 375 cm^{-1}。814 cm^{-1}处的吸收峰为EAFOS中未反应的P—OH基团[12]。在1 506 cm^{-1}处的吸收峰归因于NH_3^+基团，表明EA和FA发生反应，使得N—H结构转变为NH_3^+结构[13-14]。

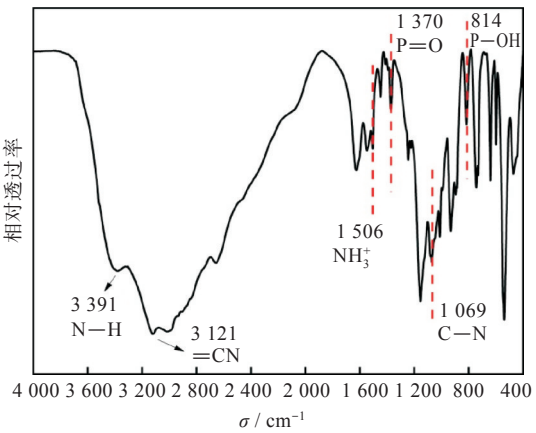


图2　EAFOS的FTIR图

Fig. 2　FTIR spectrum of EAFOS

核磁分析表明：7.38处的化学位移峰归属于呋喃环上靠近O的H，6.37和6.29处的化学位移峰归属于呋喃环上的远离O的H，而在4.03处的化学位移峰归属于与N相连的亚甲基上的H[15]。EA的—CH_3基团会在1.33处形成甲基峰[16]。对呋喃环上的亚甲基和EA上的甲基的面积进行积分，可得FA和EA的物质的量比约为1.4∶1.0。此外，EAFOS的^{31}P NMR光谱中只有1个磷信号，表明EAFOS的纯度较高[11]。^{1}H NMR（400 MHz，D_2O）：δ 7.38（d，J=1.7 Hz，1H），6.37（d，J=3.3 Hz，1H），6.29（t，J=2.5 Hz，1H），4.03（s，2H），1.33（t，J=14.9 Hz，1H）。^{31}P NMR（162 MHz，D_2O）：δ 19.04。

2.2　改性TPU的阻燃性能

TPU和TPU/EAFOS的LOI和UL-94结果如图3和表1所示。TPU的LOI只有21.7%，UL-94为V-2，属易燃材料。仅添加0.5%质量分数的EAFOS，TPU/EAFOS$_{0.5}$便成难燃材料。添加1.0%质量分数的EAFOS，TPU/EAFOS$_1$能实现离火自熄，燃烧时的滴落现象也有极大的改善。在UL-94试验中，TPU燃烧伴随着大量的熔滴。在添加EAFOS后，通过EAFOS在气相中的抑制效果以及在固相中生成含磷物质催化TPU产生炭结构[13,17]，TPU的阻燃性能和抗熔滴性能有极大提升。

2.3　改性TPU的热稳定性能

通过TGA测试研究TPU和TPU/EAFOS在N_2条件下的热稳定性。热重（thermogravimetry，TG）曲线和微商热重（derivative thermogravimetry，DTG）曲线如图4所示，相应数据列于表2中。$T_{5\%}$

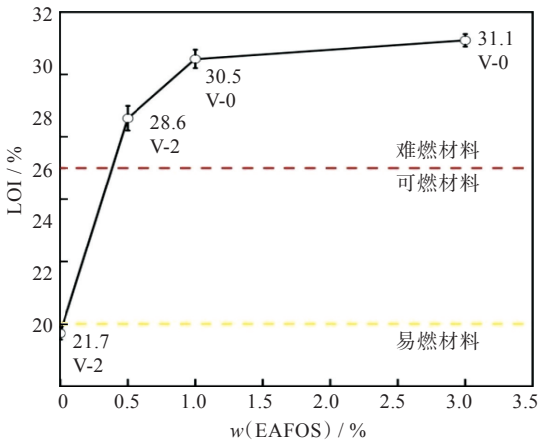


图3 TPU/EAFOS的LOI及UL-94

Fig. 3 LOI and UL-94 of TPU/EAFOS

表1 TPU/EAFOS的LOI和UL-94数据

Tab. 1 LOI and UL-94 data for TPU/EAFOS

样品	UL-94（3.0mm）					LOI / %
	t_1 / s	t_2 / s	是否滴落	是否引燃脱脂棉	等级	
TPU	2.9	9.3	是	是	V-2	21.7±0.2
TPU/EAFOS$_{0.5}$	4.1	1.1	是	是	V-2	28.6±0.4
TPU/EAFOS$_1$	1.2	0.5	是	否	V-0	30.5±0.3
TPU/EAFOS$_3$	0.6	0.4	是	否	V-0	31.1±0.2

注：t_1为第1次点火后的平均燃烧持续时间；t_2为第2次点火后的平均燃烧持续时间。

是质量损失5%时的温度，被认为是初始分解温度。T_{max}是最大分解速率时的温度。Y_c指的是材料在600 ℃时的炭产率。由图4(a)和表2可知，TPU/EAFOS$_{0.5}$、TPU/EAFOS$_1$和TPU/EAFOS$_3$的$T_{5\%}$为310.5、309.8和292.8℃，相比TPU（312.9 ℃）分别降低了0.7%、1.0%和6.4%。表明EAFOS中含磷基团会促进TPU提前分解，导致TPU的热稳定性略有下降[12]。TPU/EAFOS$_{0.5}$、TPU/EAFOS$_1$和TPU/EAFOS$_3$的Y_c分别为14.7%、16.5%和22.3%，较纯TPU的9.3%分别提升58.1%、77.4%和139.8%，表明添加EAFOS会增加TPU热分解后的残炭量，促进其成炭。在图4(b)中，TPU的DTG仅显示1个峰，表明TPU只有1个热分解阶段。而添加EAFOS后，TPU/EAFOS显示有2个分解峰，表明材料有2个热分解阶段。此外，TPU/EAFOS的T_{max}先增加后减少。从TPU的400.4 ℃先提升至TPU/EAFOS$_{0.5}$的411.5 ℃，随后又降低至TPU/EAFOS$_3$的388.8 ℃。表明添加EAFOS会对TPU的热分解行为产生影响，少量添加（0.5%和1.0%）时能够延缓TPU在高温下的热分解。

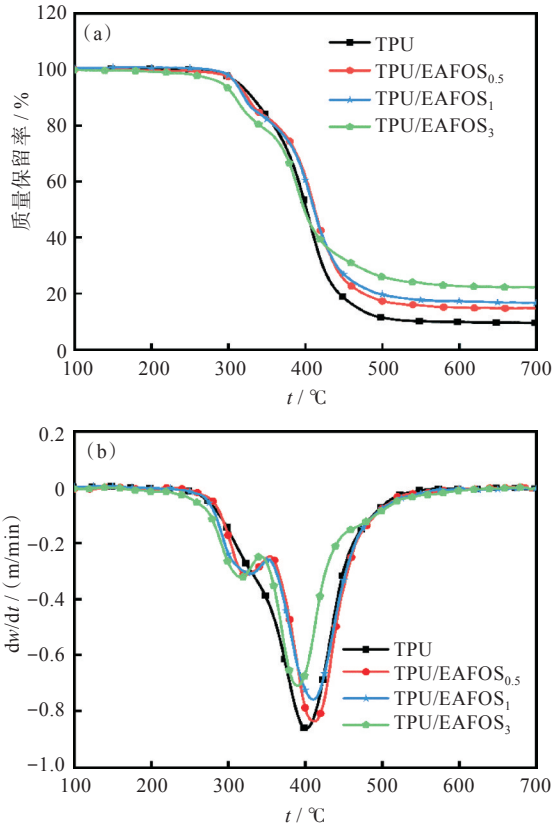


图4 TPU/EAFOS在氮气条件下的：(a)TG曲线，(b)DTG曲线

Fig. 4 TPU/EAFOS in nitrogen: (a)TG curves, (b)DTG curves

表2 TPU/EAFOS的TGA数据

Tab. 2 TGA data for TPU/EAFOS

样品	$T_{5\%}$ / ℃	T_{max} / ℃	Y_c / %
TPU	312.9	400.4	9.3
TPU/EAFOS$_{0.5}$	310.5	411.5	14.7
TPU/EAFOS$_1$	309.8	409.8	16.5
TPU/EAFOS$_3$	292.8	388.8	22.3

与N_2环境下的TGA测试不同，空气下的马弗炉热解实验能更好地评估材料的热炭化行为[18]。马弗炉燃烧测试产生的残炭如图5所示。由图5可知，TPU在200 ℃左右的温度阶段开始发生变化，在250 ℃变化成深黄色且表面存在一定的气泡，表明材料在此温度阶段开始分解，在450 ℃左右的温度阶段炭层发生破碎，600 ℃的温度阶段坩埚中未发现残炭，表明在空气条件下TPU的成炭性差且残炭强度较弱[19]。在添加0.5%质量分数的EAFOS后，在300 ℃ TPU/EAFOS$_{0.5}$表面有气泡，材料的热稳定性有所提升。并且TPU/EAFOS$_{0.5}$、PU/EAFOS$_1$和TPU/EAFOS$_3$在600 ℃分别约有0.13%、0.23%和2.60%的残炭。随EAFOS质量分数的增

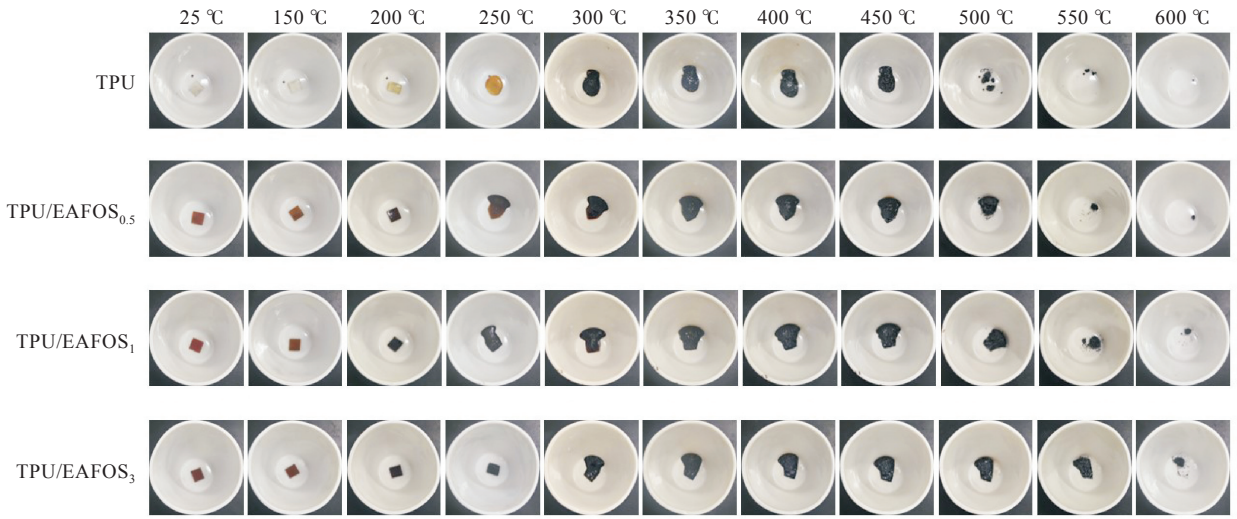


图 5　TPU/EAFOS 在马弗炉中不同温度下储存 15 min 的数码照片

Fig. 5　Digital photographs of TPU/EAFOS stored at different temperatures in muffle furnace for 15 min

加 TPU/EAFOS 的热稳定性和成炭性提高。以上结果表明添加 EAFOS 有助于延缓 TPU 的分解，糠胺的高成炭性配合磷元素的催化成炭效果[20-22]，使材料在燃烧时能够形成耐高温的炭层。

2.4　改性 TPU 的阻燃机理分析

通过激光拉曼光谱可以研究凝聚相阻燃机理。图 6 显示了 TPU 和 TPU/$EAFOS_1$ 残炭的拉曼光谱。1 360 cm^{-1} 处的 D 峰对应无序碳结构，而 1 605 cm^{-1} 处的 G 峰属于石墨化结构。通常 D 峰与 G 峰的面积比（I_D/I_G）表示炭层的石墨化程度。I_D/I_G 越低，表明炭层的石墨化程度和致密性越高，炭层热稳定性越好[11,13]。TPU/$EAFOS_1$ 的 I_D/I_G 为 2.82，比 TPU 的 2.99 要低，说明 TPU/$EAFOS_1$ 残炭的石墨化程度增加，炭层的热稳定性变好。这些结果表明，EAFOS 可以提高炭层的致密性和石墨化程度。

2.5　改性 TPU 的机械性能

图 7 是 TPU/EAFOS 阻燃复合材料的拉伸曲线。由图 7 可知，TPU、TPU/$EAFOS_{0.5}$、TPU/$EAFOS_1$、TPU/$EAFOS_3$ 的拉伸强度分别为 48.14、19.81、21.60 和 12.47 MPa；断裂伸长率分别为 1 316.83%、1 211.16%、1 101.17% 和 733.88%。结果表明，随着 EAFOS 质量分数的增加，TPU/EAFOS 的拉伸强度和断裂伸长率都有所下降。虽然直接添加 EAFOS 对材料的阻燃性能有明显提升，但对 TPU 力学性能有一定的负面影响，可能是因为 EAFOS 对 TPU 分子链间的氢键有一定破坏[23-26]。这类力学性质的损失有望通过添加无机粒子进行弥补[27]。

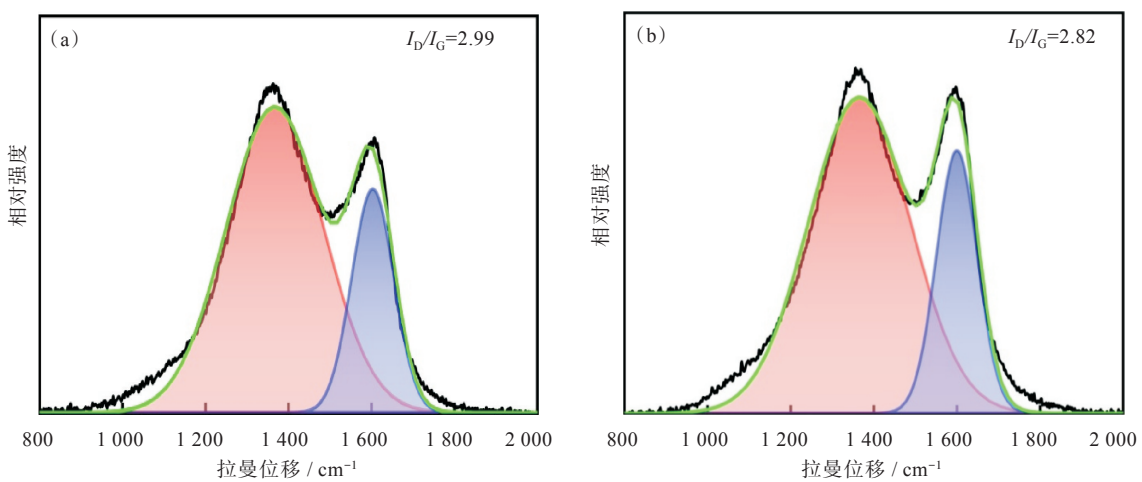


图 6　TPU（a）和 TPU/$EAFOS_1$（b）马弗炉燃烧测试后残炭的拉曼光谱

Fig. 6　Raman spectra of TPU（a）and TPU/$EAFOS_1$（b）residual carbon after muffle combustion test

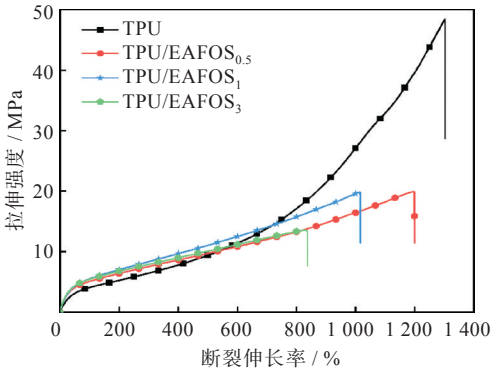


图7 TPU/EAFOS的拉伸曲线

Fig. 7 Tensile curves of TPU/EAFOS

3 结 论

本研究通过一步法反应，合成了一种简单高效的磷-氮有机盐阻燃剂(EAFOS)，并将其应用于TPU中。随着掺加的EAFOS的质量分数的增加，TPU的阻燃性显著提高，仅添加1%质量分数的EAFOS就能使TPU通过UL-94 V-0等级。其原因归结为，阻燃剂EAFOS受热产生含磷物质，促进TPU燃烧时形成石墨化程度更高的致密炭层，从而抑止燃烧过程中的热量与氧气交换，从而提升TPU的阻燃性能。但是添加EAFOS可能会破坏TPU分子链中的氢键使其力学性能有一定程度的下降。

参考文献

[1] 张尧，陈露，黄小冬，等. 阻燃聚氨酯的研究及应用进展[J]. 塑料助剂，2020(1)：1-10.

[2] 朱青美，张妍婧，付慧莉，等. 木质素/聚氨酯复合膜的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(4)：403-407.

[3] CHEN X L，JIANG Y F，LIU J B，et al. Smoke suppression properties of fumed silica on flame-retardant thermoplastic polyurethane based on ammonium polyphosphate [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2015，120(3)：1493-1501.

[4] WANG J L，ZHANG D C，ZHANG Y，et al. Construction of multifunctional boron nitride nanosheet towards reducing toxic volatiles (CO and HCN) generation and fire hazard of thermoplastic polyurethane [J]. Journal of Hazardous Materials，2019，362：482-494.

[5] 郭嘉昀，马慧，李为民，等. 阻燃聚氨酯材料的研究现状[J]. 上海化工，2018，43(9)：35-37.

[6] HOFFMANN T，FRIEDEL P，HARNISCH C，et al. Investigation of thermal decomposition of phosphonic acids[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，2012，96：43-53.

[7] 金芳芳，丁逸飞，夏寅，等. 羟基乙叉二膦酸三聚氰胺盐的合成及膨胀阻燃应用[J]. 高分子材料科学与工程，2015，31(7)：22-27，33.

[8] XIA Y，MAO Z W，JIN F F，et al. Synthesis of 1-hydroxy ethylidene-1，1-diphosphonic ammonium and the promise of this ammonium salt as an intumescent flame retardant in polystyrene [J]. Polymer Degradation and Stability，2014，102：186-194.

[9] SUN J H，LI L，LI J. Effects of furan-phosphamide derivative on flame retardancy and crystallization behaviors of poly(lactic acid) [J]. Chemical Engineering Journal，2019，369：150-160.

[10] SHEN X B，DAI J Y，LIU Y，et al. Synthesis of high performance polybenzoxazine networks from bio-based furfurylamine：furan *vs* benzene ring [J]. Polymer，2017，122：258-269.

[11] YE G F，HUO S Q，WANG C，et al. One-step and green synthesis of a bio-based high-efficiency flame retardant for poly(lactic acid) [J]. Polymer Degradation and Stability，2021，192：109696.

[12] LU Y，JIA Y L，ZHOU Y，et al. Straightforward one-step solvent-free synthesis of the flame retardant for cotton with excellent efficiency and durability [J]. Carbohydrate Polymers，2018，201：438-445.

[13] HU W J，LI Y M，PANG Y Y，et al. The preparation of phosphorus and nitrogen-containing structure towards the enhancement of flame retardancy for thermoplastic polyurethane elastomer [J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2023，656(Part A)：130375.

[14] ZHU Z M，SHANG K，WANG L X，et al. Synthesis of an effective bio-based flame-retardant curing agent and its application in epoxy resin：curing behavior，thermal stability and flame retardancy [J]. Polymer Degradation and Stability，2019，167：179-188.

[15] LIU Y L，CHOU C I. High performance benzoxazine monomers and polymers containing furan groups [J]. Journal of Polymer Science Part A：Polymer Chemistry，2005，43(21)：5267-5282.

[16] SHI J P，ZENG W，YANG Z W，et al. Effect of particle size on flame retardancy and mechanical properties of hydroxyethyl diphosphate modified aluminum hydroxide intrinsic polyethylene terephthalate [J]. Journal of Applied Polymer Science，2021，138(21)：50500.

[17] ZHU Z M，WANG L X，LIN X B，et al. Synthesis of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant and its application in epoxy resin [J]. Polymer Degradation

and Stability，2019，169：108981.

[18] DING S，FENG J，HAO J W，et al. A study on the fire resistance performance and thermal degradation behavior of a new intumescent flame retardant fluoroelastomer[J]. Journal of Fire Sciences，2014，32(4)：362−373.

[19] LIU W，WANG Y X，REN J Y，et al. Flame retardant thermoplastic polyurethane based on a combination of chitosan and phosphotungstic acid [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry，2022，147(22)：12791−12803.

[20] XU W Z，XU B L，LI A J，et al. Flame retardancy and smoke suppression of MgAl layered double hydroxides containing P and Si in polyurethane elastomer [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2016，55(42)：11175−11185.

[21] AI L H，CHEN S S，YANG L，et al. Synergistic flame retardant effect of organic boron flame retardant and aluminum hydroxide on polyethylene[J]. Fibers and Polymers，2021，22(2)：354−365.

[22] LIU J，QI P，MENG D，et al. Eco-friendly flame retardant and smoke suppression coating containing boron compounds and phytic acids for nylon/cotton blend fabrics[J]. Industrial Crops and Products，2022，186：115239.

[23] 赵海珠，周易，彭治汉 . 一种三聚氰胺多膦酸盐阻燃剂在聚丙烯中的应用研究[J]. 塑料工业，2015，43(3)：111−114.

[24] SAMI S，YILDIRIM E，YURTSEVER M，et al. Understanding the influence of hydrogen bonding and diisocyanate symmetry on the morphology and properties of segmented polyurethanes and polyureas：computational and experimental study[J]. Polymer，2014，55(18)：4563−4576.

[25] LIU L B，XU Y，HE Y T，et al. An effective mono-component intumescent flame retardant for the enhancement of water resistance and fire safety of thermoplastic polyurethane composites[J]. Polymer Degradation and Stability，2019，167：146−156.

[26] TORRESI S，CALVO-CORREAS T，BASASORO S，et al. Furan-containing biobased polyurethane nanofibers：a new versatile and green support clickable via Diels-Alder reaction[J]. Reactive and Functional Polymers，2022，178：105353.

[27] KIM J M，KIM J H，AHN J H，et al. Synthesis of nanoparticle-enhanced polyurethane foams and evaluation of mechanical characteristics [J]. Composites Part B：Engineering，2018，136：28−38.

本文编辑：苗　变

☆

（上接第 42 页）

[16] GAN L N，LI K Z，YANG W N，et al. Core-shell-like structured α-MnO_2@CeO_2 catalyst for selective catalytic reduction of NO：promoted activity and SO_2 tolerance [J]. Chemical Engineering Journal，2020，391：123473.

[17] LUCID A K，KEATING P R L，ALLEN J P，et al. Structure and reducibility of CeO_2 doped with trivalent cations [J]. The Journal of Physical Chemistry C，2016，120(41)：23430−23440.

[18] 黄河 . $Ce_{1-x}Mn_xO_2$ 催化剂同时降低柴油机碳烟颗粒和氮氧化物的研究[D]. 镇江：江苏大学，2017.

[19] SONG E H，CHEN M H，CHEN Z T，et al. Mn^{2+}-activated dual-wavelength emitting materials toward wearable optical fibre temperature sensor [J]. Nature Communication，2022，13：2166.

[20] ACKLAND K，COEY J M D. Room temperature magnetism in CeO_2：a review [J]. Physics Reports，2018，746：1−39.

本文编辑：苗　变