

双DOPO悬垂型阻燃剂化学修饰水性聚氨酯的性能

刘超 陈雨鑫 尹付琳 梁旭阳 肖寒 宝冬梅 龙丽娟 周国永

Chemical modification of waterborne polyurethane with double DOPO pendant flame retardant

LIU Chao, CHEN Yuxin, YIN Fulin, LIANG Xuyang, XIAO Han, BAO Dongmei, LONG Lijuan, ZHOU Guoyong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220913.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

埃洛石纳米管/水性聚氨酯氟化复合膜的制备及性能

Preparation and properties of halloysite nanotubes/waterborne polyurethane fluorinated composite film

复合材料学报. 2020, 37(1): 50–56 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190425.001>

细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能

Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films

复合材料学报. 2020, 37(12): 3026–3034 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200407.001>

中空桔瓣型超细纤维/水性聚氨酯合成革的制备及性能

Preparation and properties of hollow segmented-pie microfiber/waterborne polyurethane synthetic leather

复合材料学报. 2017, 34(11): 2392–2400 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170220.002>

含硫偶联剂对木粉/橡胶-塑料三元复合材料力学性能及耐热性能的影响

Effect of sulfur-containing coupling agent on mechanical properties and heat resistance of wood powder/rubber-plastic ternary composites

复合材料学报. 2019, 36(9): 2220–2226 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181213.001>

功能石墨烯改性水性聚氨酯及其性能

Preparation and properties of functionalized graphene modified waterborne polyurethane

复合材料学报. 2017, 34(12): 2643–2652 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170327.003>

DOPO衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能

Thermal degradation, flame retardancy and mechanical properties of DOPO derivatives/poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(9): 2848–2861 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201124.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220913.001

双 DOPO 悬垂型阻燃剂化学修饰水性聚氨酯的性能



分享本文

刘超¹, 陈雨鑫¹, 尹付琳¹, 梁旭阳¹, 肖寒¹, 宝冬梅¹, 龙丽娟², 周国永^{*1}

(1. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵阳 550025; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 为提高普通水性聚氨酯 (WPU) 耐热性、阻燃性和力学性能等, 本文以 9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10 氧化物 (DOPO) 和 2,2'-二烯丙基双酚 A (DABA) 为原料, 通过“一步法”化学合成了双 DOPO 悬垂型阻燃剂 DDBA, 采用红外光谱 (FTIR) 和核磁共振 (NMR) 表征了其化学结构, 并用其化学修饰 WPU 制备新型水性聚氨酯 (DDBA/WPU)。研究了 DDBA 对 DDBA/WPU 胶膜材料耐水性、耐热性、阻燃性及力学性能的影响。通过水接触角、吸水率、热失重 (TG)、锥形量热 (CONE)、电镜扫描 (SEM)、氧指数 (LOI)、垂直燃烧 (UL-94)、万能试验机等相关性能。研究结果表明: 随着 DDBA 添加量的增大, 胶膜的耐水性、耐热性、阻燃性及力学性能不断提升, 当 DDBA 的添加质量比为 20% 时, 水接触角可达 134.56°, 提高了 106.06%, 吸水率降低了 33.29%。耐受温度提高了 60℃, LOI 值为 35.9%, 烟气释放总量 (TSP) 和平均有效燃烧热 (AEHC) 分别减小了 85.42% 和 55.76%, 最大热释放速率 (pHRR)、总释放热 (THR)、CO₂ 的释放量分别下降了 35.40%、51.20%、58.49%, 点燃时间延长了 15 s, CO 释放量提高了 163.46%, 拉伸强度可达 25.7 MPa, 约为改性前 WPU 的 9.51 倍。

关键词: DDBA; 水性聚氨酯; 耐水性; 耐热性; 阻燃性; 力学性能

中图分类号: O633 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-2653-17

Chemical modification of waterborne polyurethane with double DOPO pendant flame retardant

LIU Chao¹, CHEN Yuxin¹, YIN Fulin¹, LIANG Xuyang¹, XIAO Han¹,
BAO Dongmei¹, LONG Lijuan², ZHOU Guoyong^{*1}

(1. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: In order to improve the heat resistance, flame retardancy and mechanical properties of traditional water-based polyurethane (WPU), in this study 9,10-dihydro-9-oxo-10-phosphenanthrene-10 oxide (DOPO) and 2,2'-di-allylbisphenol A (DABA) were used as starting materials, and the chemical synthesized double DOPO pendant flame retardant DDBA, the chemical structure was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and a new waterborne polyurethane (DDBA/WPU) was prepared by chemically modifying waterborne polyurethane (WPU). The effects of DDBA on water resistance, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties of DDBA/WPU film were studied. Evaluation of the films by water contact angle, water absorption, thermal weight loss (TG), cone calorimetry (CONE), scanning electron microscope (SEM), oxygen index

收稿日期: 2022-07-25; 修回日期: 2022-08-23; 录用日期: 2022-09-02; 网络首发时间: 2022-09-14 11:48:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220913.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51863004); 贵州省省级科技计划项目 (黔科合基础-ZK[2022] 一般 216); 贵州民族大学科研项目 (GZMUZK[2021]YB09); 贵州民族大学引进人才项目 (0703001001018020)

National Natural Science Foundation of China (51863004); Guizhou Provincial Science and Technology Projects (ZK[2022]216); Research Fund of Guizhou Minzu University (GZMUZK[2021]YB09); Scientific Research Fund for the Talents Introduction of Guizhou Minzu University (0703001001018020)

通信作者: 周国永, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为功能高分子化学合成技术 E-mail: gyzhou@gzmu.edu.cn

引用格式: 刘超, 陈雨鑫, 尹付琳, 等. 双 DOPO 悬垂型阻燃剂化学修饰水性聚氨酯的性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2653-2669.

LIU Chao, CHEN Yuxin, YIN Fulin, et al. Chemical modification of waterborne polyurethane with double DOPO pendant flame retardant[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 2653-2669(in Chinese).

(LOI), vertical combustion (UL-94), universal testing machine related performance. The research results show that with the increase of DDBA addition, the water resistance, heat resistance, flame retardancy and mechanical properties of the film continue to improve. When the addition mass ratio of DDBA is 20%, the water contact angle can reach 134.56°, an increase of 106.06%, and the water absorption rate is reduced by 33.29%, the temperature resistance is increased by 60°C. Its LOI value is 35.9%, the total flue gas release (TSP) and average effective heat of combustion (AEHC) decreased by 85.42% and 55.76%. The maximum heat release rate (pHRR), total heat release (THR) and CO₂ release decreased by 35.40%, 51.20%, 58.49%, ignition time is prolonged by 15 s, CO release increased by 163.46%. The tensile strength can reach 25.7 MPa, which is about 9.51 times than that of WPU before modification.

Keywords: DDBA; waterborne polyurethane; water resistance; heat resistance; flame retardancy; mechanical property

水性聚氨酯 (WPU) 是一类线性结构的、以水为分散介质的聚氨酯体系, 具有绿色环保、理化稳定性、相容性好等特点, 在涂料、胶黏剂、处理剂等领域应用广泛^[1]。然而, 普通的 WPU 阻燃性存在不足, 限制了其应用, 比如, 它受热分解伴有大量烟尘及有毒气体, 抗熔滴性较差, 对生态环境和人身安全造成影响^[2-4]。目前, 阻燃剂可以分为两类: 物理添加型和化学反应型。相比较物理添加型阻燃剂而言, 后者以化学键合的方式修饰 WPU 体系。此类阻燃剂可以在 WPU 中呈现分子均匀水准分布, 具有耐迁出性优良和性能稳定的优点^[5]。

在化学反应型阻燃剂修饰 WPU 的研究领域, 9, 10-二氢-9-氧-10-磷菲-10 氧化物 (DOPO) 磷菲衍生物是一类代表性的阻燃剂。比如, 研究人员利用 DOPO 衍生物、聚氧硅烷、硼酚醛等阻燃剂对 WPU 开展协同改性研究工作, 并取得了较满意的研究结果^[1-5]。然而, 对于单一型的 DOPO 衍生物化学修饰 WPU 而言, 在聚氨酯、环氧树脂和丙烯酸树脂等阻燃材料研究领域, 其分子结构主要为 DOPO 单一母核、直接链接于 WPU 分子主链的研究工作^[6-8], 双 DOPO 的悬垂型结构及其不同配料比对 WPU 阻燃性能影响的研究工作鲜有报道。综上, 本文以 DOPO 和 2, 2'-二烯丙基双酚 A (DABA) 为主要原料, 通过简易的化学反应“一步法”合成以双酚 A 为骨架的悬垂型、含磷稠环结构的双 DOPO 型阻燃剂 DDBA, 并用其对 WPU 进行化学修饰, 一方面, 双 DOPO 母核可有效提高 WPU 中磷元素含量并提升气相和凝聚相协同阻燃效果; 另一方面, 双酚 A 的骨架和双悬垂型 DOPO 磷稠环结构可以共同提升胶膜的耐热性、耐水性和抗拉伸性能。本文研究了 DDBA 不同的配料比及其结构对 WPU 耐水性、耐热性、阻燃性及力学性能等的影响, 并分析了它在燃烧过程中与气相和凝

聚相的协同阻燃机制, 有望为 DOPO 衍生物化学键合改性 WPU 的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙二醇 1000 (PPG1000, AR, 纯度>99.0%)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI, AR, 纯度>99.0%)、二羟甲基丙酸 (DMPA, AR, 纯度 98.5%)、1, 4-丁二醇 (1, 4-BDO, AR, 纯度>99.0%)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, AR, 纯度 95.0%), 上海麦克林生化科技有限公司; 丙酮 (PA, AR, 纯度>99.5%)、三乙胺 (TEA, AR, 纯度>99.0%), 成都金山化学试剂有限公司; 9, 10-二氢-9-氧-10-磷菲-10 氧化物 (DOPO, AR, 纯度>99.0%), 上海瀚峰实业有限公司; 2, 2'-二烯丙基双酚 A (DABA, AR, 纯度>99.0%), 莱州市莱宇化工有限公司。

1.2 DDBA 中间体的合成

首先将 DOPO (9.512 g, 0.044 mol) 加入带回流装置的三颈烧瓶中, 在 150°C 油浴下熔化, 然后向烧瓶中添加 DABA (6.618 g, 0.020 mol)。之后, 用氮气置换烧瓶中的空气 10~15 min, 保持无水无氧的环境。随后, DOPO 中的 P—H 键和 DABA 中的 C=C 键进行加成反应 (160°C, 24 h)。将合成的粗产物溶解在无水乙醇 (20 mL) 中, 然后在 110°C, 加入 60 mL 去离子水洗涤 30 min, 除去多余的 DOPO, 重复 3 次。最后, 在真空烘箱中 180°C 下充分脱溶制得 DDBA, 收率 90% 以上, 纯度为 95%。制备 DDBA 的化学反应如图 1(a) 所示。

1.3 DDBA 改性水性聚氨酯及乳液的制备

在带有冷凝回流管、机械搅拌、温度计和通氮气装置的四口烧瓶中加入 10.000 g (0.010 mol) PPG1000 和 5.000 g (0.023 mol) IPDI, 占预聚体质量 (以 IPDI 与 PPG1000 总质量计) 0.2% 的 DBTDL, 加热至 70°C, 恒温反应 1 h, 再升温至 85°C 反应 2 h, 至—NCO 理论量后 (采用二正丁胺回滴法) 后,

再加入 0.6358 g (0.0047 mol) DMPA，加入 0.225 g (0.0025 mol) 1,4-BDO，反应 2 h，迅速降温至 55℃。

加入含量 5%(以 IPDI 与 PPG1000 总质量计)的 DDBA 进行改性，反应 3 h。加入与 DMPA 等摩尔量的三乙胺 0.4756 g (0.0047 mol) 中和 15 min，

加入丙酮调节体系黏度，将上述反应液降至室温，加入 35 mL 去离子水搅拌乳化 30 min (1 600 r/min)。然后，取出乳液，并减压蒸馏脱除丙酮，即得 WPU 乳液，标记为 5%DDBA/WPU，置于样品瓶中备用，其他的合成路线依此类推，如图 1 所示。

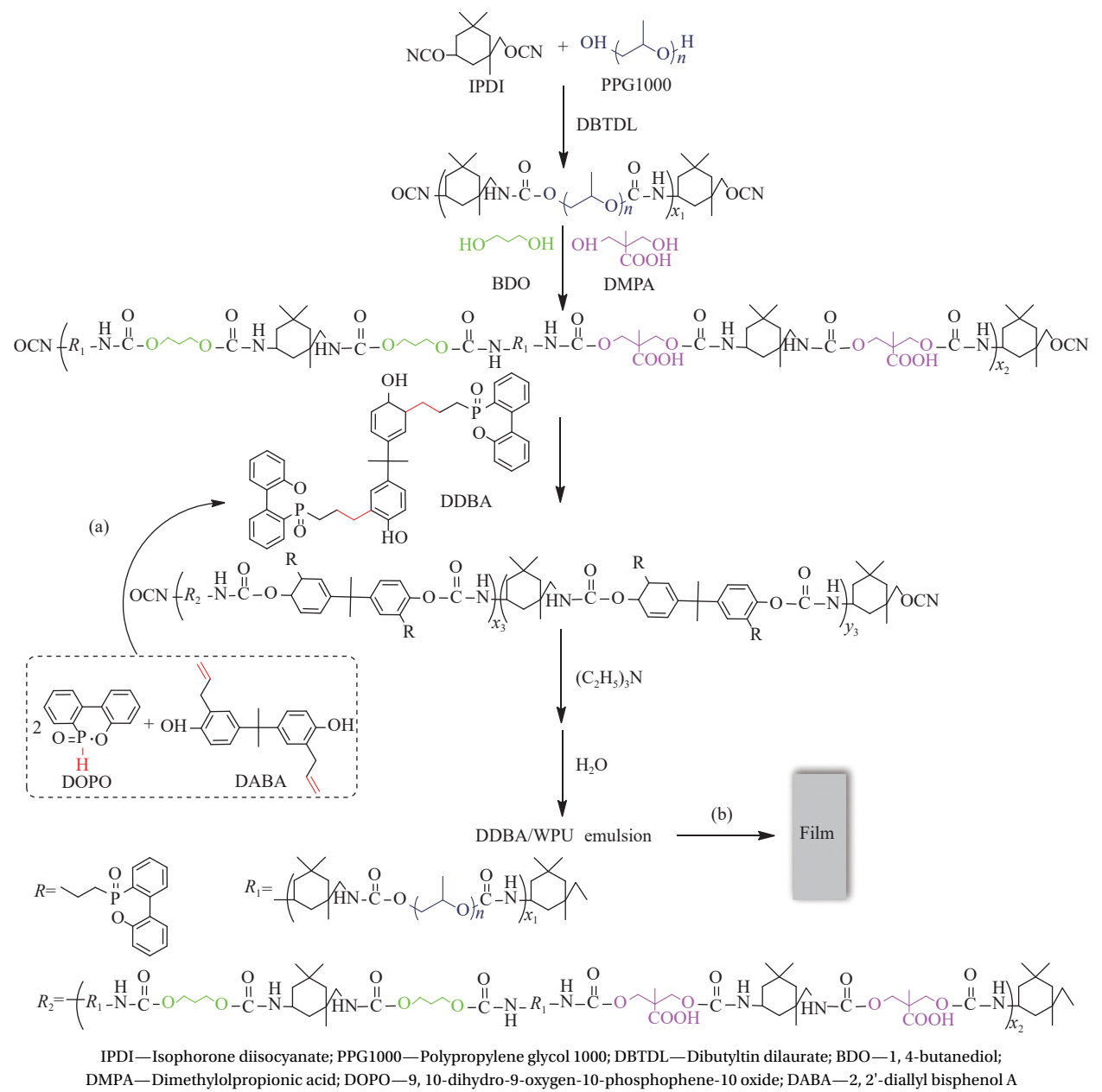


图 1 新型水性聚氨酯 (DDBA/WPU) 乳液合成路线

Fig. 1 New waterborne polyurethane (DDBA/WPU) emulsion synthesis route

1.4 胶膜的制备

将乳液涂覆于冷扎铁皮表面，在室温下自然流延成膜，固化 1 天，置于鼓风干燥 40℃ 烘烤 2 天，室温放置 1 天，再置于干燥器中备用，如图 1(b) 所示。胶膜样条的制备，将乳液置于聚四

氟乙烯模具 (100 mm×10 mm×2 mm) 中干燥成型，然后，将其置于干燥器中备用。

1.5 表征

1.5.1 结构表征

采用美国 Thermofisher 公司 Nicolet 6700 型傅

里叶变换红外光谱仪对胶膜测试,采用 KBr 压法,获取傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 数据。波数为 $500\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 1 cm^{-1} 。在室温下,采用德国 Bruker 公司 DRX 500 spectrometer 检测 DDBA 的核磁共振 (NMR) 光谱。将胶膜溶解在 DMSO- d_6 (500 μL) NMR 进行检测。元素分析由 Vario EL elemental 分析仪 (德国 Elementar Analysensysteme GmbH) 在 900°C 的燃烧条件下获得,结果是两次重复试验的平均值。

1.5.2 磷含量测定

利用中国安捷伦科技有限公司生产的 720 ES 感应耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定固化 DDBA 的磷含量。150 mg 固化 DDBA 粉末在氧气气氛下完全燃烧成气体,用 25 mL 0.001 mol/L KMnO_4 水溶液吸收挥发物,然后用去离子水稀释至 100 mL。

1.5.3 乳液性能的测定

乳液粒径的测定:将一滴乳液加入蒸馏水中并稀释至千分之一质量分数,使用 Malvern 2000 型湿法激光粒度仪 (英国马尔文, Malvern Panalytic),在 25°C 下 120 s 内评估乳液的粒径。乳液黏度的测定:按照 GB/T 2794—1995^[9],使用 3#转子,用 NDJ-4 旋转黏度计测试。乳液稳定性的测定:根据 GB/T 6753.3—1986^[10],在离心管中加入乳液,离心机离心 10 min,转速为 3 500 r/min,若无沉淀表示乳液可以稳定贮存 6 个月。

1.5.4 胶膜吸水性和耐水性的测定

水接触角测试:利用上海盈诺精密仪器有限公司生产的 CA-100C 接触角测量仪,采用静态躺滴法,测试平面调整水平,测试液滴为 4.0 μL ,在平面任取 3 点滴液,取平均接触角。吸水率的测试:取用相同质量的胶膜放置于水中浸泡 24 h 后,滤纸擦除表面水,称重,按下式计算胶膜吸水率:

$$\omega = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为吸水率 (%); m_1 、 m_2 分别为胶膜吸水前、吸水后的质量 (g)。

1.5.5 热重分析

采用美国 TA 公司生产的 TGA55 耐驰热重分析仪对胶膜进行热重分析 (TGA)。在 N_2 氛围下,将其置于氧化铝坩埚中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 40°C 升至 800°C 。

1.5.6 阻燃性和耐火性能

根据 ASTM D2863-00^[11],采用美国 TA 公司生

产的 K-R2406 S 测量胶膜的氧指数 (LOI) 值。每个胶膜尺寸为 $130.0\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。根据 ASTM D3801/UL-94^[12],采用美国 TA 公司生产的 XWW-20 A 仪器测试,每个样品的板材尺寸为 $130.0\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。使用美国捷克公司生产的 FTT 型锥形量热计研究胶膜的着火行为。将尺寸为 $100.0\text{ mm} \times 100.0\text{ mm} \times 3.0\text{ mm}$ 的样品暴露在辐射锥 ($35\text{ kW}/\text{m}^2$) 中。

1.5.7 残炭分析

采用美国捷克公司的 TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜-能量色散光谱仪 (SEM-EDS),在 15 kV 电压下,对锥形量热试验后胶膜残留物的形貌及元素分布进行了观察。

1.5.8 力学性能测试

采用中国美特斯公司 XWW-20 A 万能试验机评估胶膜的拉伸强度,选择载荷为 500 N,拉伸速率为 $3\text{ mm}/\text{min}$,试样尺寸为 $75\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。

1.5.9 微观形貌分析

SEM 测试采用美国捷克公司的 Inspect F50 扫描电子显微镜进行测试,样品液氮脆断,再喷金处理,加速电压 10 kV。

2 实验结果与讨论

2.1 阻燃剂 DDBA 的表征

采用 FTIR 对 DDBA 化学结构进行表征,如图 2(b3) 所示。红外光谱 (KBr): $3\,223\text{ cm}^{-1}$ (酚羟基); $3\,064\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{H}$); $2\,962\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,868\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_3$); $2\,932\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CH}_2-$); $1\,607\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,595\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,583\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,507\text{ cm}^{-1}$ (芳香骨架); $1\,440\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}-\text{C}$); $1\,223\text{ cm}^{-1}$ ($\text{P}=\text{O}$); 916 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$); 754 cm^{-1} (磷菲中的邻二取代苯)。

对比原料及产物 ^{13}C -NMR、 ^1H -NMR 和 ^{31}P -NMR,由图 2(c1) 所示, ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 10^{-6}): 30.00~45.00 归属于 $-\text{CH}_2-$ 信号峰; 42.00 归属于苯附近的 $-\text{CH}_2-$ 信号峰。化学位移分别为 114.68、115.72、120.09、124.93~133.75、137.72 归属于磷菲中的 $-\text{CH}_2-$ 信号峰; 120.09、124.93、125.08、125.31~125.25 和 114.68 归属于三取代苯的特征峰; 154.00 归属于靠近酚羟基的 $-\text{CH}_2-$ 基团峰。 ^1H -NMR (DMSO- d_6 , 10^{-6}): 9.03 (酚羟基); 8.22~7.23 ($\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{H}$, 磷菲结构中); 6.75、6.62 和 6.60 ($\text{C}_{\text{aromatic}}-\text{H}$, 三取代苯结构中); 1.44 ($-\text{CH}_3$)。对比 DOPO、DABA 和 DDBA 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR,它们相同的结构具有一致性。

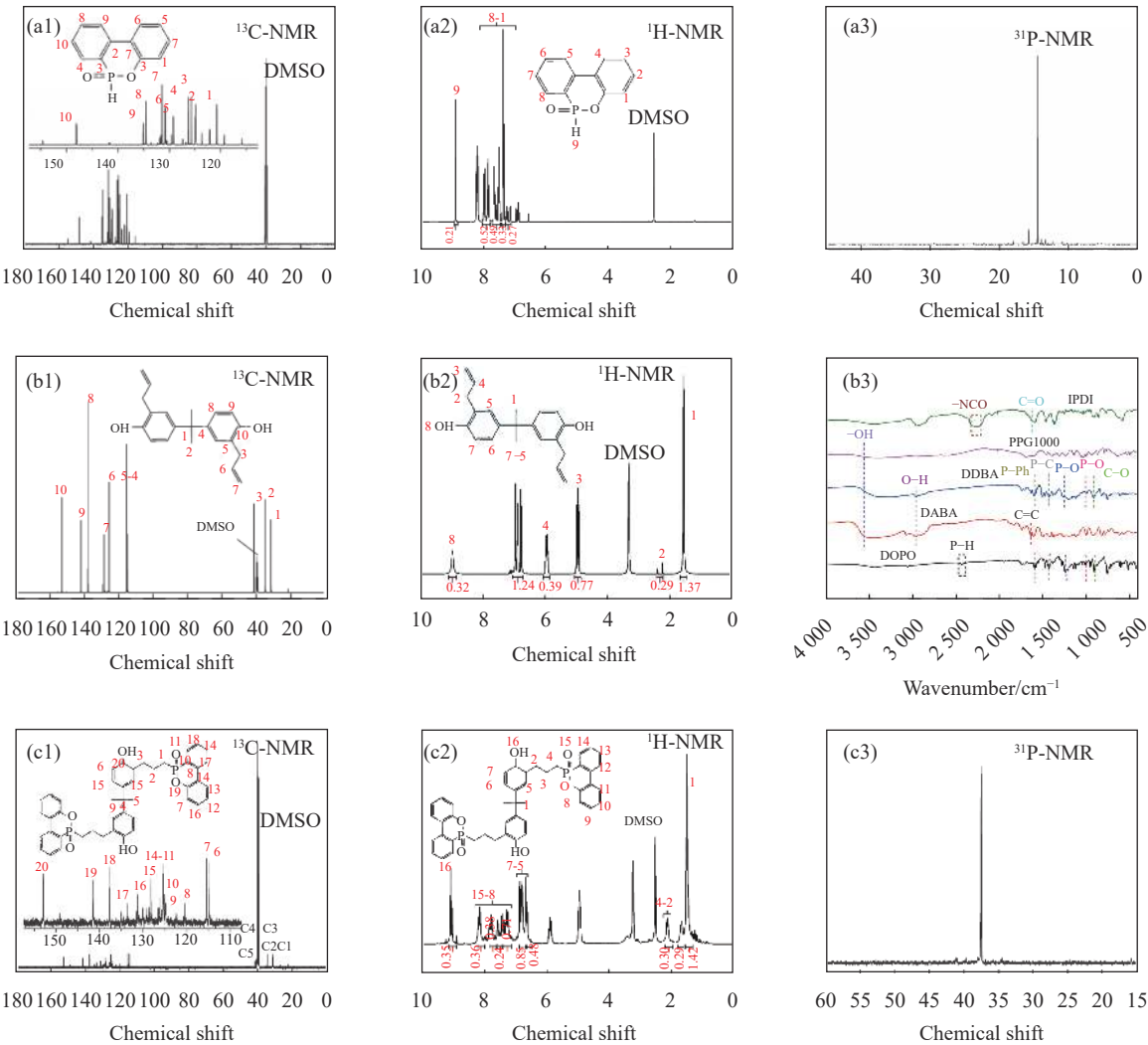


图2 ((a1), (a2), (a3)) DOPO 的¹³C-NMR、¹H-NMR、³¹P-NMR; ((b1), (b2)) DABA 的¹³C-NMR、¹H-NMR; (b3) 主要原料的 FTIR; ((c1), (c2), (c3)) DDBA 的¹³C-NMR、¹H-NMR、³¹P-NMR

Fig.2 ((a1), (a2), (a3)) ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR of DOPO; ((b1), (b2)) ¹³C-NMR, ¹H-NMR of DABA; (b3) FTIR of main raw material; ((c1), (c2), (c3)) ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR of DDBA

如图 2(c3) 所示，³¹P-NMR(DMSO-*d*₆, 10⁻⁶) 显示 37.51 为磷元素的信号峰。上述每个峰的化学位移和积分面积与 DDBA 化学结构中的质子数一致。元素含量(计算/实验, %), C: 72.96/(72.98±0.10); H: 5.71/(5.69±0.04); O: 12.96/(12.93±0.05)。DDBA 的³¹P-NMR 显示出多重峰，对比图 2(a3) 中的 DOPO³¹P-NMR 化学位移 14.56，DDBA 磷谱向低场方向偏移。这是由于体积庞大的、DOPO 悬垂的空间位阻效应和手性碳原子所致，这可能导致形成具有不等磷峰的非对映体。综上，本文成功合成了阻燃剂 DDBA。

2.2 乳液性能

2.2.1 DDBA/WPU 的 FTIR 分析

对比图 2(b3) 和图 3 的 DDBA/WPU 的 FTIR 可

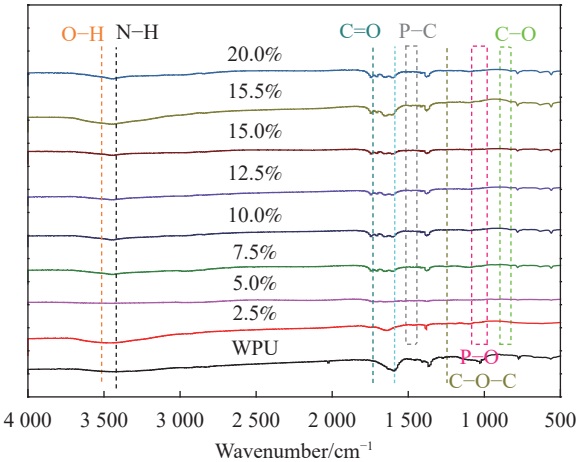


图3 DDBA/WPU 的红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of DDBA/WPU

知，聚丙二醇及 DDBA 在 3 545 cm⁻¹ 处的羟基峰和异佛尔酮二异氰酸酯在 2 260 cm⁻¹ 处的异氰酸酯基特征峰消失，说明原料完全反应，DDBA 对 WPU 进行聚合改性。3 511 cm⁻¹ 处归属为聚氨酯中端羟基；在 3 327 cm⁻¹ 与 1 708 cm⁻¹ 处有 N—H 键弯曲振动吸收峰和羰基吸收峰，这说明体系中存在氨基甲酸酯基团；1 558 cm⁻¹ 处为氨基甲酸酯键的吸收峰；1 240 cm⁻¹ 处为聚氨酯基中 C—O—C 的伸缩振动峰；1 484 cm⁻¹、1 084 cm⁻¹ 和 916 cm⁻¹ 处分别为 DDBA 结构中 P—C、P—O 和 C—O 键伸缩振动峰，这也表明 DDBA 已化学键接于 WPU 骨架中。

2.2.2 DDBA 含量对 WPU 乳液性能的影响

表 1 为 DDBA/WPU 乳液外观、粒径、聚合物分散性指数 (PDI)、黏度和稳定性指标，随着 DDBA 添加量的增加，乳液颜色不断加深，乳液粒径也逐渐增大，PDI 值保持在 0.019~0.139，表明粒度

分布均匀、无团聚和沉淀现象。DDBA/WPU 乳液的黏度也随着 DDBA 添加量增加而增大。DDBA 也具有扩链剂的作用，可增加聚氨酯相对分子量，也可以增强胶膜的疏水性。它的疏水性和分子间相互缠结导致乳液粒径增大，乳液黏度也增加。然而，当 DDBA 含量增加到 25% 时，修饰后的大分子亲水和疏水链段的比例打破了形成乳液的基本条件，致使静置后出现分层、沉淀，其稳定性差。其原因可能为 DDBA 含有刚性苯环结构，疏水性增强，在乳化剪切中，刚性基团会阻碍分子中疏水链结构的自由蜷缩成核，从而造成乳液粒径增大，在预聚体成盐后分散于水中形成乳液的体积也会相应增加。另外，较多的 DDBA 在乳化过程中被乳液包裹，在长期放置过程中，乳液变得不稳定，当 DDBA 含量增大到 25% 时，乳液放置后底部出现分层和沉淀现象。

表 1 DDBA 含量对 WPU 乳液性能的影响
Table 1 Effect of DDBA content on the properties of WPU emulsion

<i>n</i> (DDBA)/%	Performance				
	Exterior	Particle size/nm	PDI	Viscosity/(MPa·s)	Stability
WPU	Pan blue light	57.62	0.119	22.7	*
2.5	Pan blue light	63.84	0.057	25.5	*
5	Yellowish	74.00	0.097	26.8	*
7.5	Yellowish	78.02	0.108	28.7	*
10	Pale yellow	87.74	0.046	31.3	*
12.5	Pale yellow	99.09	0.025	32.8	*
15	Pale yellow	110.60	0.019	33.2	*
17.5	Milky white	128.20	0.035	34.9	*
20	Milky white	147.50	0.139	36.3	*

Notes: * indicates stable (>6 months); *n*(DDBA)—Mass fraction based on the total mass of IPDI and PPG1000; PDI—Polymer dispersibility index.

稳定性检测，乳液在室温下机械离心 (转速 3 500 r/min，10 min) 无分层和沉淀现象，乳液性状均一稳定。根据国家标准《涂料贮存稳定性试验方法》(GB/T 6753.3—1986)^[10] 可判断乳液储存时间至少为 6 个月。研究结果表明，DDBA 化学修饰的 WPU 乳液具有良好的稳定性能。

2.3 胶膜的耐水性能

材料的水接触角和吸水率是衡量材料对水耐受性的物理量，可以反映材料的疏水性能和耐水性能，水接触角值越大，材料表面的疏水性就越强，吸水率越低，材料的耐水性能就越好^[13]。

图 4(a) 为胶膜水接触角和表面能，随着 DDBA 添加比例的提升，胶膜所含的 DOPO、双

酚 A 等疏水性基团比例增加，其水接触角随之增大，胶膜的表面能随之减小。通常情况下，90°的水接触角为亲水性和疏水性的分界线。当 DDBA 添加量为 7.5% 时，其疏水性显著改善。改性后胶膜的水接触角分别为 76.94°、83.23°、114.61°、116.17°、123.73°、129.48°、129.58°和 134.56°，比胶膜未改性前的水接触角 65.30°分别提高了 17.83%、27.46%、75.51%、77.90%、89.48%、98.28%、98.44%、106.06%。表面能随着水接触角的增大而减小，DDBA 添加量达到 20% 时，膜表面能达到最小值 1.62 mN/m。图 4(b) 为胶膜吸水率，随着 DDBA 添加量的增大而减小，20% 时吸水率达到最小值 10.84%，相应地比 WPU(16.25%) 下降了 33.29%，

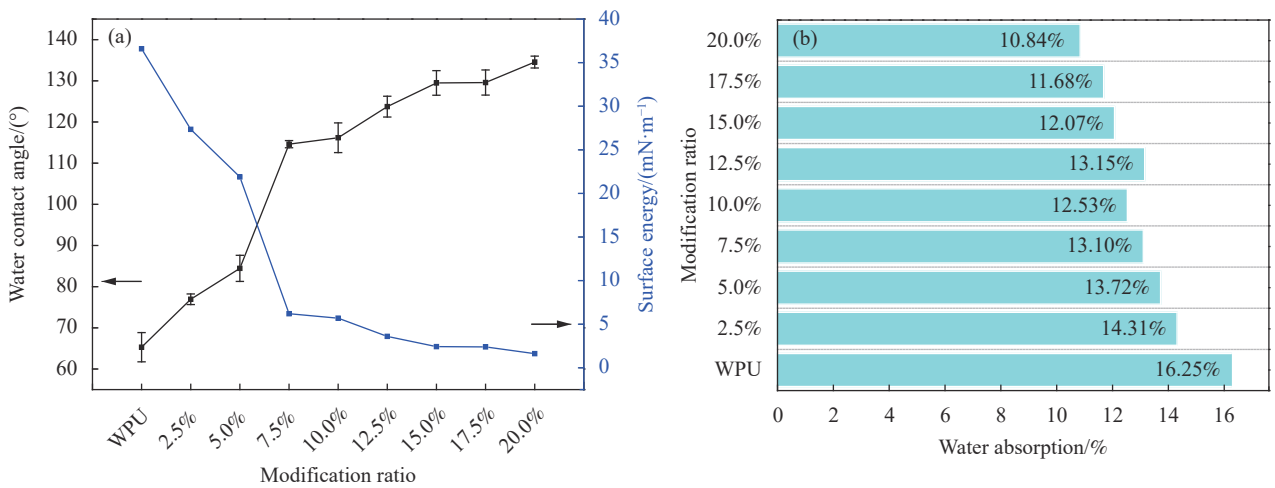


图 4 (a) DDBA/WPU 胶膜的水接触角和表面能; (b) DDBA/WPU 胶膜的吸水率

Fig. 4 (a) Water contact angle and surface energy of DDBA/WPU films; (b) Water absorption of DDBA/WPU films

其耐水性能显著改善。

这是由于 DDBA 中 DOPO 悬垂型稠环结构受空间位阻和稠环链段的离子性 (非定向) 和胶膜骨架上基团的重复交替性的影响, 增加了基团相互之间的空间距离, 导致分子间作用力减弱, 使胶膜不同分子构象产生流动性, 导致稠环结构单元向界面迁移^[14]。这种向界面的迁移性使改性后的胶膜具有更低的表面能, 导致胶膜表面富含疏水苯环结构, 使胶膜的疏水性进一步提高。与此同时, 其含磷的稠环和双酚 A 骨架结构作为代表性的刚性疏水基团, 这将会反映到胶膜疏水性。综上, 改性后胶膜 DDBA/WPU 具有优异的硬度和耐水性。

2.4 胶膜的耐热性能

TG 和 DTG 是研究材料耐热性能的有效方法^[15], 胶膜的 TG 和 DTG 曲线分别如图 5(a)、图 5(b) 所示。它们在失重过程中呈现 4 个阶段的热分解过程: 62~200℃、245~310℃、310~357℃ 和 357~475℃。胶膜在 62~200℃ 分解是乳液粒子在聚合和乳化过程中部分聚合物中间体、DDBA 和水等小分子物质包藏于乳液粒子中受热释放和分解造成的^[16], 未改性的 WPU 和 DDBA 添加量为 5% 和 10% 的胶膜在第一个分解峰较明显, 随着 DDBA 比例的增加, 15% 胶膜第一热分解峰变宽后移, 直至 20% 胶膜极少量失重 (图 5(b))。第二个分解峰归因于聚氨酯硬链段受热解聚产生多元醇、异氰酸酯、胺、二氧化碳和烯烃^[17]。310~357℃ 处的第三个热分解峰是胶膜的主要降解阶段, 这是由于聚氨酯软链段的受热分解。如表 2 所示, 当 DDBA 含量

增加时, 失重质量达 10%、第一、第二、第三和第四个阶段的最大失重温度 $T_{10\%}$ 和 $T_{\max \text{ I}}(\text{℃})$ 、 $T_{\max \text{ II}}(\text{℃})$ 、 $T_{\max \text{ III}}(\text{℃})$ 、 $T_{\max \text{ IV}}(\text{℃})$ 上升, 与 WPU 相比, 15% 和 20% 胶膜的 $T_{10\%}$ 和 $T_{\max \text{ I}}(\text{℃})$ 增加较明显, $T_{\max \text{ II}}(\text{℃})$ 、 $T_{\max \text{ III}}(\text{℃})$ 和 $T_{\max \text{ IV}}(\text{℃})$ 经 DDBA 改性后显著提高。这可能是由于添加 DDBA 作为软链段阻燃剂所致, DDBA 是一种含磷的、双酚 A 为骨架的二元醇, 具有较好的热稳定性, 改性后的 WPU 显著提升了胶膜的热稳定性。357~475℃ 处的第四个热分解峰归因于 DDBA 受热分解, 由图 5(b) 可见, WPU 在第四阶段未继续产生分解峰, 在之前的阶段就已经逐步完成分解, 而 DDBA/WPU 软链段中的 DDBA 开始受热分解, 并会产生含磷自由基和含磷的氧化物, 并促使在胶膜表面形成致密的炭层, 隔绝氧气, 显著提高了分解温度。

由此可见, WPU 经 DDBA 改性后, 上述 4 个阶段的分解温度均被提高。500℃ 下的焦炭残渣量增加, 阻燃剂 DDBA 的分解对聚氨酯基体具有催化成炭性能, 可促进焦炭的形成, 且其在聚氨酯分子软链段上共改性, 显著地提高了 WPU 分子链中磷的含量。这种含磷结构在较高的分解温度下会分解生成含磷自由基、磷酸、多磷酸和其他衍生物等。这些含磷化合物促进软链段多元醇结构脱水并生成烯烃^[18]。这些烯烃导致成炭量的增加, 进一步在胶膜表面形成炭基隔层, 隔绝外部助燃物和内部可燃物, 从而避免二者接触, 达到阻燃的作用。

图 5(c) 为胶膜在 60~180℃ 不同温度下的变化

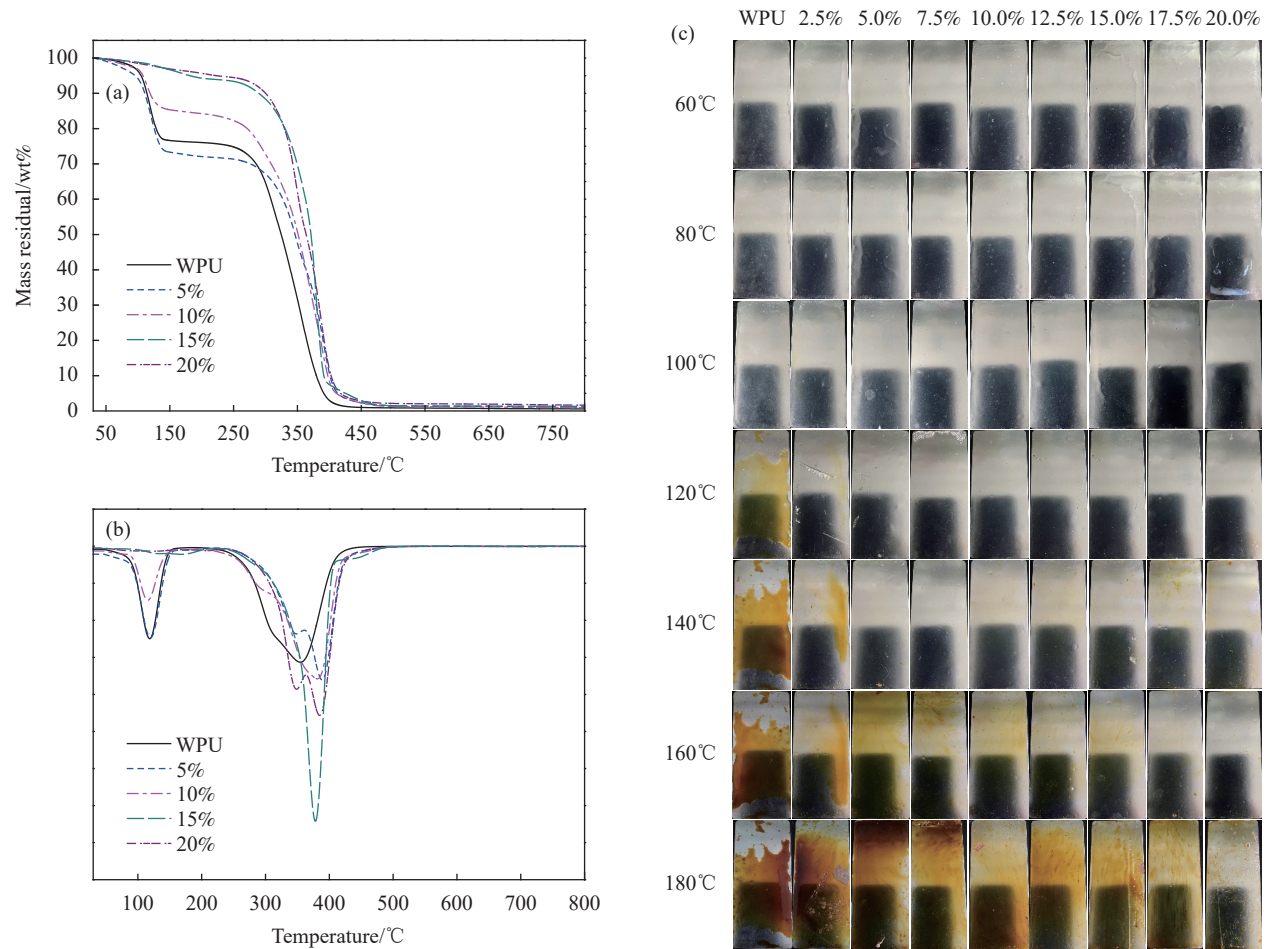


图5 (a) DDBA/WPU 胶膜的 TG 曲线; (b) DDBA/WPU 胶膜的 DTG 曲线; (c) 不同温度下 DDBA/WPU 胶膜的变化

Fig. 5 (a) TG curves of DDBA/WPU film; (b) DTG curves of DDBA/WPU film; (c) Changes of DDBA/WPU adhesive films at different temperatures

表 2 WPU 和 DDBA/WPU 热分解数据

Table 2 Thermal decomposition data of WPU and DDBA/WPU

<i>n</i> (DDBA)/%	<i>T</i> _{10%} /°C	<i>T</i> _{maxI} /°C	<i>T</i> _{maxII} /°C	<i>T</i> _{maxIII} /°C	<i>T</i> _{maxIV} /°C	Char yield/%
WPU	118.4	110.0	272.8	317.3	357.4	0.9
5	120.1	115.7	275.3	343.6	389.5	1.1
10	123.5	113.5	282.5	345.7	382.8	1.2
15	284.8	168.4	293.4	342.5	378.2	1.9
20	291.7	196.2	298.9	350.0	390.3	2.3

Note: *T*_{10%}(°C), *T*_{maxI}(°C), *T*_{maxII}(°C), *T*_{maxIII}(°C), *T*_{maxIV}(°C)—Temperature of 10% weight loss, the maximum weight loss temperature of the first, second, third and fourth stages.

情况，将胶膜分别放置于 60~180℃(温度梯度为 20℃)，时间均为 24 h。60℃ 时胶膜无明显变化，80℃ 时，WPU 和 2.5%、5%、7.5% 胶膜产生少量乳白色变化，100℃ 时，WPU 出现明显乳白色，DDBA/WPU 乳白色加深。120℃ 时，WPU 出现焦黄色，2.5%~10% 的胶膜出现少量焦黄色，此时胶膜开始受热老化。140℃ 时 WPU 全部变为焦黄色，且受热熔化变为流动态，此时胶膜均出现少量变黄现象。160℃ 时，WPU 焦黄色加深，胶膜老化

严重，2.5%、5% 和 7.5% 的胶膜出现大面积变黄，10%、12.5%、15% 和 17.5% 胶膜出现少量变黄老化现象，20% 胶膜仍呈乳白色。180℃ 时，WPU 变为黄褐色，彻底老化，膜结构被破坏，2.5%、5% 和 7.5% 胶膜出现黄褐色，严重老化，10%、12.5%、15% 和 17.5% 胶膜出现较大面积黄化，20% 胶膜少部分变黄。

研究表明，DDBA 化学修饰胶膜提高其耐受温度与耐热性能。胶膜的软链段中镶嵌有含磷稠

环结构，其结构具有良好的热稳定性，不易发生黄化、焦化，在胶膜逐渐受热过程中，被乳液包裹的含双酚 A 骨架的磷稠环悬垂型化学结构使胶膜的热稳定性显著提升^[19-20]。

胶膜的玻璃化转变温度 (Glass transition temperature, T_g) 如图 6 所示，在一定范围内， T_g 随着 DDBA 添加量的增大而不断降低，当 DDBA 添加量为 20% 时， T_g 最低为 -44.53°C ，显著地提高了材料的耐寒性。这是由于 DDBA 中的以双酚 A 为骨架的双 DOPO 作为软链段嵌入 WPU 骨架中，整个分子极性矩减小，内旋转位垒降低，分子链内旋转受阻碍程度减弱，且双酚 A 的烷烃链段增加了 WPU 的自由旋转性与延展性，提升了大分子链的柔顺性，因此 DDBA 改性 WPU 也可以提高胶膜耐寒性。

2.5 锥形量热测试

在 $35\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 辐射功率下，采用锥形量热仪研究了胶膜的燃烧特性。研究结果包含下列参数：点燃时间 (TTI)、最大热释放速率 (pHRR)、总释放热 (THR)、CO 和 CO_2 的平均生成量 (ACOY、 ACO_2Y)、平均有效燃烧热 (AEHC) 和烟气释放总

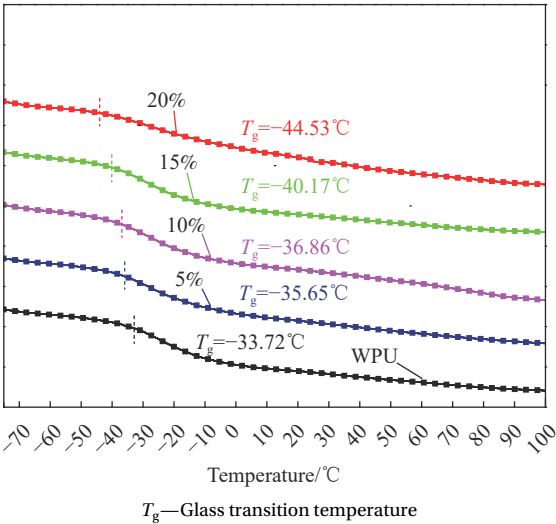


图 6 DDBA/WPU 胶膜的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of DDBA/WPU films

量 (TSP) 等数据，如表 3 所示。

2.5.1 释热特性

热释放速率 (HRR) 是用来表征火灾强度重要的参数之一，同时它也能作为一个重要依据评价材料潜在的火灾性，其值越大表示材料表面热量释放越强烈，热分解速率越快，火灾的危险性越高^[21]。

表 3 DDBA/WPU 胶膜的锥形量热数据
Table 3 Cone calorimetry data of the DDBA/WPU films

$n(\text{DDBA})/\%$	TTI/s	pHRR/($\text{kW}\cdot\text{m}^2$)	THR/($\text{MJ}\cdot\text{m}^2$)	ACOY/($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$\text{ACO}_2\text{Y}/(\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1})$	CO/ CO_2	AEHC/($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	TSP/($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$)
WPU	9	1 214.93	134.41	0.052	4.65	0.011	35.53	1 235.02
5	17	1 190.58	104.82	0.054	3.13	0.017	23.04	1 204.53
10	20	1 017.85	104.53	0.063	3.05	0.021	20.36	518.29
15	22	792.08	97.64	0.087	2.70	0.032	18.08	425.63
20	24	784.87	65.06	0.137	1.93	0.071	15.72	180.80

Note: TTI, pHRR, THR, ACOY, ACO_2Y , CO/ CO_2 , AEHC, TSP—Ignition time, maximum heat release rate, total heat release, average CO generation, average CO_2 generation, and ratio of CO to CO_2 generation, the average effective heat of combustion, the total amount of flue gas released.

从图 7 和表 3 可知，随着 DDBA 添加量的不断增加，HRR 和 THR 均呈现下降趋势。其中，当 DDBA 的添加量从 0%(纯 WPU) 增大到 20% 时，pHRR 的值从 $1\,214.93\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 降低至 $784.87\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，下降了 35.40%；THR 也从 $134.41\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 下降到 $65.06\text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ，下降了 51.60%。从纯 WPU 到 5% 的添加量，有效燃烧热 (EHC) 从 35.53 MJ/kg 降至 23.04 MJ/kg ，其最低值为 15.72 MJ/kg ，降低了 55.76%。研究结果表明：添加 DDBA 可以有效减少 WPU 胶膜热量的释放，胶膜材料表面的热量降低，说明胶膜的热分解速率减缓，显著提升了隔

热阻燃性能。热释放性能的降低，一方面表明了胶膜受热分解释放 N_2 、 CO_2 和水蒸气等不燃气体，浓度差推动气相传质过程，稀释了胶膜表面可燃气体和助燃物质，提高了气相阻燃性；另一方面 DDBA 受热产生磷酸、聚磷酸等酸性物质，这些酸性物质作为催化剂促进胶膜基体分解炭化，在胶膜材料表面形成一层致密的含磷玻璃态的凝聚相炭层^[22]，将外部的助燃物和内部的可燃物隔绝开，发挥了阻燃功效。此外，这种类型的炭层导热系数较小，可以有效的阻止传热，从而降低胶膜的热解速率^[23]。

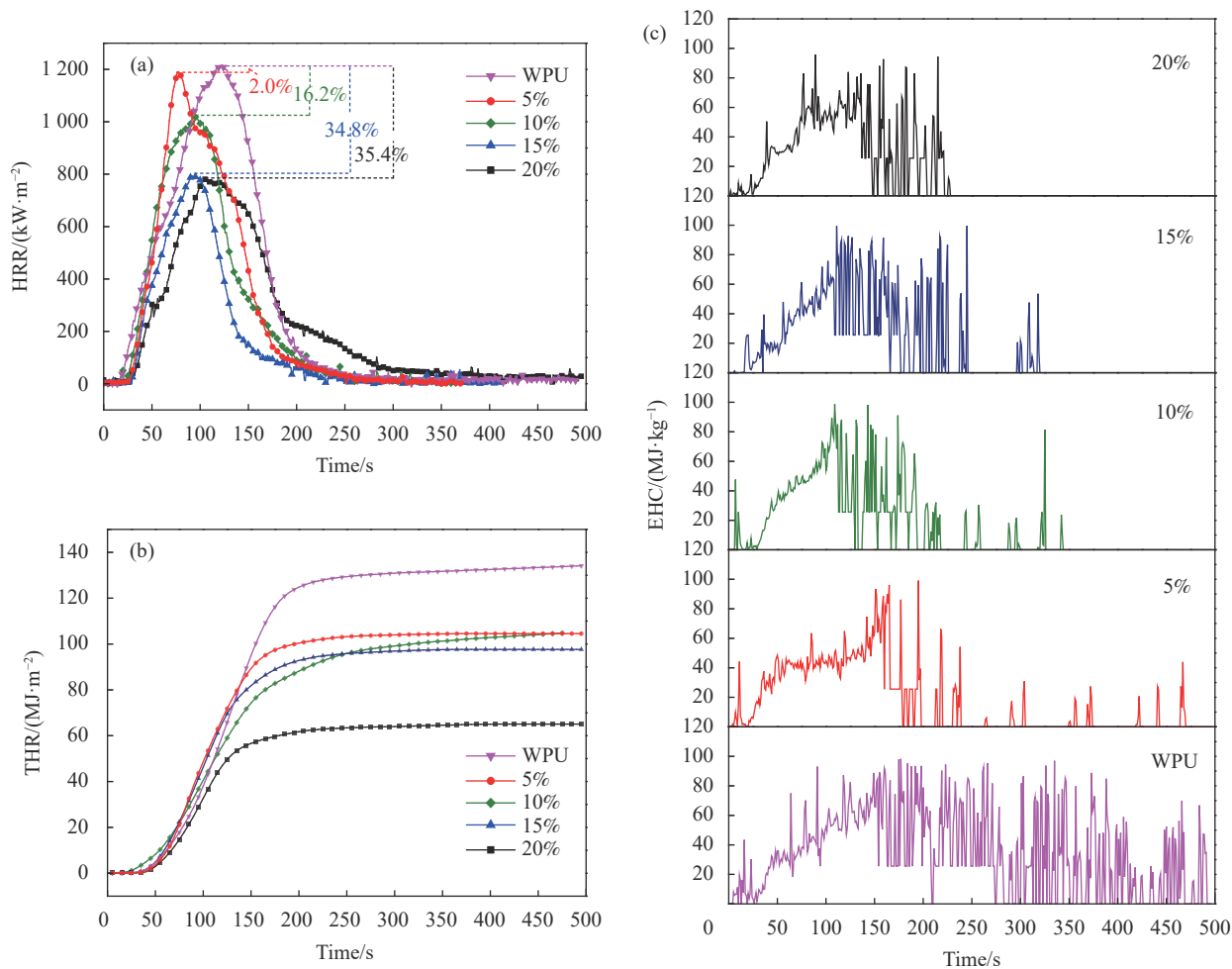


图7 DDDBA/WPU 胶膜的热释放速率 (HRR) (a)、总释放热 (THR) (b) 和有效燃烧热 (EHC) (c)

Fig. 7 Heat release rate (HRR) (a), total heat release (THR) (b) and effective heat of combustion (EHC) (c) of the DDDBA/WPU film

2.5.2 烟气释放及其毒性分析

材料在燃烧过程中产生的有毒烟气对生态环境和人身安全都有一定的威胁，因而在其应用过程中须考虑其耐火阻燃性能及高温下材料释放的烟气导致人体中毒缺氧的可能性^[24]。因此，研究胶膜在燃烧过程中的烟气释放速率 (SPR)、烟气释放总量 (TSP)、CO 和 CO₂ 的生成速率 (COR、CO₂R) 对胶膜的生烟及毒性分析具有重要的参考价值。目前，烟气释放及其毒性是阻燃研究领域的重要发展方向^[25]。如图 8(a)、图 8(b) 所示，随着 DDDBA 添加量的增加，胶膜燃烧时的 SPR 和 TSP 由纯 WPU 到 DDDBA 添加量为 5% 时的开始下降，至 5% 之后显著下降，相比纯 WPU 分别下降了 85.4% 和 81.5%。由图 8(b) 可知，改性后胶膜的烟气释放时间明显增加，DDDBA 添加量越大，烟气释放时间延长。由此可见，阻燃剂可以显著提升胶膜的抑烟效果，这主要是由于改性后胶膜的

残炭量急剧增加。

胶膜燃烧时产生 CO 和 CO₂ 的释放量可以有效说明胶膜的燃烧程度，也是评价烟雾的重要参数^[26]。因此，在探究材料燃烧过程中 CO 和 CO₂ 释放量的变化具有重要意义。由于纯 WPU 胶膜阻燃性能差，燃烧较充分，产生的烟气 CO₂ 含量较多。随着 DDDBA 添加量的不断增加，胶膜的残炭量逐渐增加，胶膜燃烧不充分，加之 DDDBA 含磷稠环结构在凝聚相发挥阻燃作用，在胶膜表面形成致密的炭层，阻止了胶膜的燃烧和烟气的释放。从表 4 和图 8(c)、图 8(d) 可知，随着 DDDBA 阻燃剂含量的增加，CO 释放量逐渐增加，而 CO₂ 的释放量逐渐减小。当 DDDBA 的添加量为 20% 时，CO 和 CO₂ 的平均释放量为 0.137 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 1.93 $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，比纯 WPU 分别增加了 163.46% 和减少了 58.49%。在图 8(c)、图 8(d) 中，对比同一时段 CO 和 CO₂ 的释放速率，随着 DDDBA 添加量的增大，CO 的

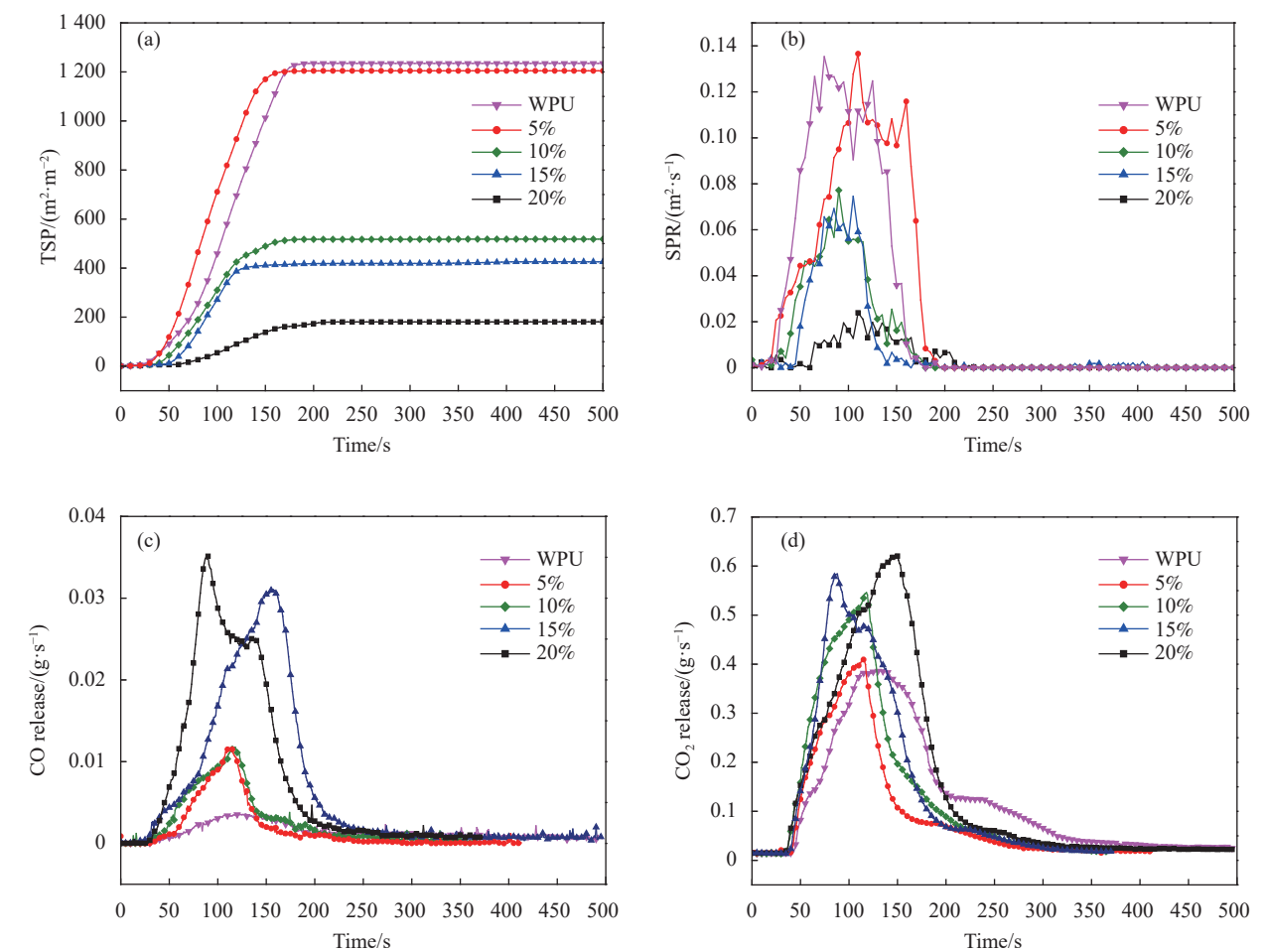


图8 DDBA/WPU 胶膜的烟气释放总量(TSP) (a)、烟气释放速率(SPR) (b) 和 CO (c)、CO₂ (d) 生成速率

Fig. 8 Total amount of flue gas released (TSP) (a) and flue gas release rate (SPR) (b) of the DDBA/WPU film and CO (c), CO₂ (d) generation rate

表 4 DDBA/WPU 的氧指数 (LOI) 和垂直燃烧 (UL-94) 等级

Table 4 Oxygen index (LOI) value and vertical combustion (UL-94) rating of DDBA/WPU

<i>n</i> (DDBA)/%	Vertical burning test				
	After-flame time				UL-94 rating
	LOI/%	\bar{t}_1 /s	\bar{t}_2 /s		
WPU	21.9	76.0	78.2	Unrated	Yes
5	26.8	11.3	10.7	V-1	No
10	29.3	8.7	7.5	V-1	No
15	32.4	4.9	5.4	V-1	No
20	35.9	2.9	1.6	V-0	No

Notes: The after-flame of specimen burned to the clamp in the first flame application; \bar{t}_1 , \bar{t}_2 —Reignition time; V-0 for each individual sample combustion duration \bar{t}_1 or $\bar{t}_2 \leq 10$ s, burning particles or drips does not ignite skim cotton; V-1 for each individual sample combustion duration \bar{t}_1 or $\bar{t}_2 \leq 30$ s, burning particles or drips does not ignite skim cotton.

释放速率不断增大，且释放时间不断提前，CO₂ 的释放速率持续减缓。由于阻燃剂的加入，CO/CO₂ 比率增加，这表明阻燃剂在气相中发挥作用，制约着胶膜的完全燃烧。当阻燃剂添加量较少时，其成炭能力减弱。因此，在点燃后完全燃烧占据主导地位，随着燃烧过程的进行，炭层

逐渐形成，开始逐渐释放 CO，随着阻燃剂添加量的不断增大，导致在燃烧过程中成炭能力增强，阻止外部助燃物的进入，不完全燃烧加剧，CO₂ 释放速率增长缓慢，而 CO 释放速率出现显著增长。随着燃烧的持续，残炭经过燃烧和内部气压的增大，导致炭层产生缝隙，外部空气的进入导

致 CO 释放速率减小，CO₂ 释放速率增大，而后可燃物逐步减少，CO 和 CO₂ 的释放速率持续降低。综上，阻燃剂赋予了胶膜优异的阻热抑烟性能。

2.5.3 残留物表面形貌及元素分布分析

通过 SEM-EDS 对锥形量热计残留物进一步分析，研究阻燃剂及其结构在 WPU 阻燃性能方面的作用机制，C、O、N、P 元素的分布及炭化的过程，如图 9 所示。随着阻燃剂添加量的增加，P 元素的含量逐渐增加，颜色逐渐加深，分布也趋于均一，这种含 P 的凝聚相赋予了材料优异的阻燃性能。对于 C 和 O 元素的分布情况而言，与 P 元素类似。同时，上述研究结果也印证了 DDBA 已修饰于聚氨酯大分子主链。

胶膜表面残留物上覆盖着颗粒状物质，随着 DDBA 添加量的增加，它从零星的颗粒状分布 (5%、10%) 转变为密集均匀粒状物 (20%)。根据图 9 中的元素分布图，C、O 和 P 元素分布中的高浓度区域 (明亮区域) 与 SEM 图像中所观察到的白色物质分布具有一致性，尤其对于 15% 和 20% 胶膜。对于胶膜残留物中颗粒状物质分布状态和形状，结合锥形量热计测试中的残留物数据，可以推断出颗粒状物质为磷的氧化物^[27]，如常见的磷酸、五氧化二磷和聚磷酸等。由前述 TG-DTG 分

析结果可得，相对独立于大分子骨架的含磷悬垂型稠环 DDBA 结构处于第四热解阶段，DDBA 受热生成磷氧化物颗粒，随着 DDBA 含磷稠环结构含量的增加，赋予胶膜具有较强的炭化能力和良好的阻燃性能。

此外，如图 10(a) 所示，WPU(a1) 表面残留物的正面微观形貌显示，残留物表面分布着显著的裂痕，与经 DDBA 改性后胶膜 ((a2)~(a5)) 致密均匀的残留物表面截然不同，这一现象表明，DDBA 能促进胶膜炭化并起到良好的隔绝保护作用。胶膜的高质量致密残留物主要是由于磷菲基团及胶膜骨架的炭化作用，随着胶膜中磷菲基团含量的增加，表面炭层越来越致密且平整，残渣表面的磷氧化物颗粒越来越密集且分布更均匀，从而使胶膜的阻隔和保护作用越来越强。如图 10(b) 所示，对比纯 WPU 高度碎片化的残渣 ((b1))，改性后胶膜表面的残炭更具完整性，且随着 DDBA 添加量的增大残留物分布更致密，裂缝也逐渐减少变窄，燃烧后残留物逐渐增多，如图 10(c) 所示，这也印证了磷杂菲基团除了能生成高热稳定性的磷氧化物外，还可以促进 WPU 骨架炭化并使得炭层均匀、致密化。均匀且致密的残留物不仅能更好的抑制可燃物的释放，而且能够进一步隔离和保护内部材料。综上，磷杂菲基团赋予胶膜更有

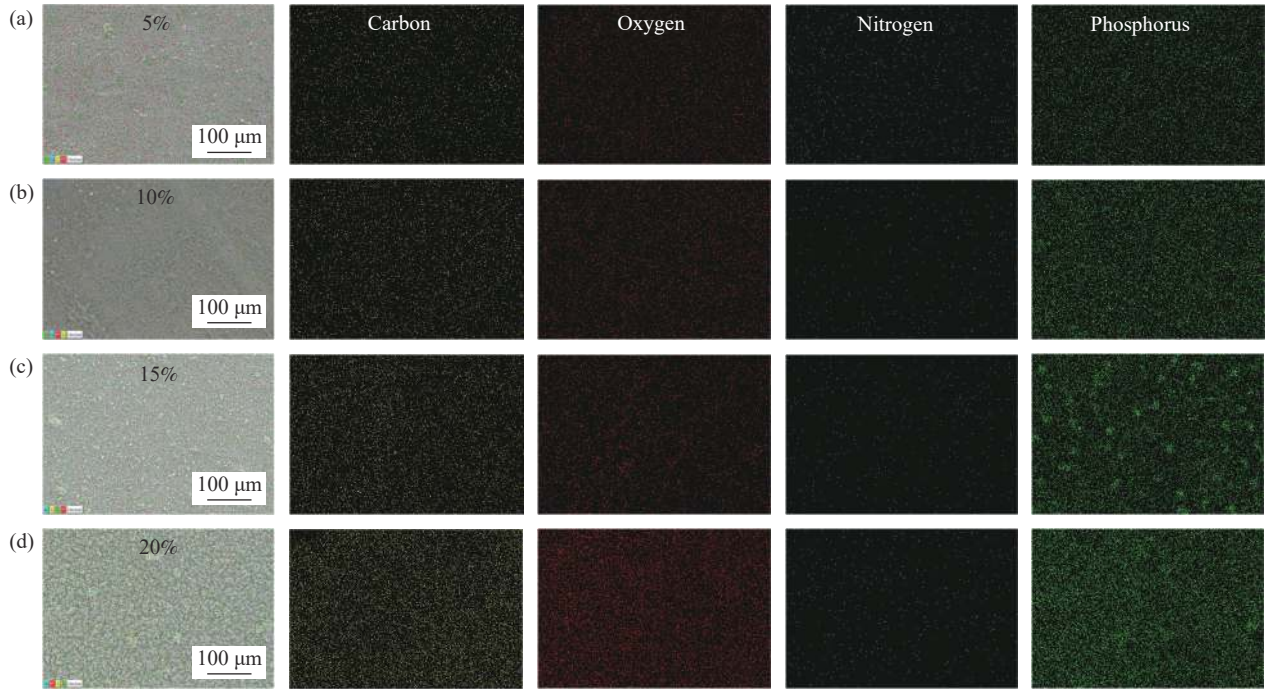


图 9 DDBA/WPU 锥形量热残留物的表面形貌和元素分布图

Fig. 9 Surface morphologies and element distribution of DDBA/WPU conical calorimetric residues

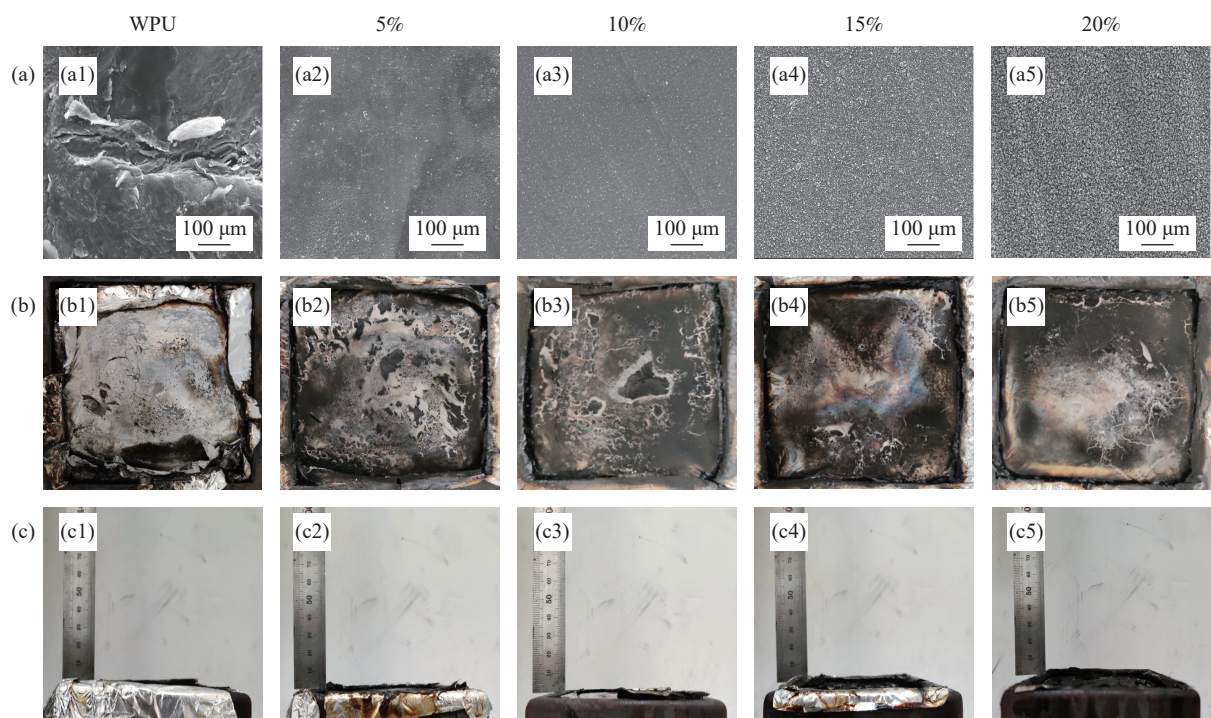


图 10 (a) DDBA/WPU 锥形量热残留物的表面微观形貌；((b), (c)) DDBA/WPU 锥形量热计残留物的正面和侧面宏观照片

Fig. 10 (a) Surface micromorphologies of the residue from DDBA/WPU cone calorimetry; ((b), (c)) Macrophotographs of the residue from the DDBA/WPU cone calorimeter front and side

效的凝聚相阻燃效果。

2.6 胶膜的燃烧特性和自熄性能

为了研究 DDBA 及其添加量对聚氨酯阻燃性能的影响，分别通过 LOI 测试和垂直燃烧 (UL-94) 垂直燃烧试验对胶膜的阻燃和自熄性能进行了评价。表 4 列出了胶膜的 LOI 值和 UL-94 等级。显然，DDBA 的加入有效地改善了 WPU 的阻燃和自熄性能，纯 WPU 的 LOI 值仅为 21.9%，5% 的添加量将水性聚氨酯的 LOI 值提高到 26.8%，阻燃效果提升不明显，当 DDBA 添加量达到 10% 以上时，阻燃效果进一步提升，随着 DDBA 添加量增大，其 LOI 值逐渐增大，可达 35.9%，阻燃效果提升显著，且 UL-94 水平有所提高，由 WPU 未评级到 20% 胶膜达到 V-0 级 (表 4)。在滴落测试中，改性后的胶膜均为无滴落状态。因此，可以推断，磷杂菲基团在提高 WPU 阻燃性能的效率中起到了重要作用，同时在提高其自熄性能方面也取得了较好的效果，值得注意的是，随着 DDBA 添加量的增大，样条的 LOI 值和 UL-94 等级提升效果明显，规律性也较显著。

图 11 是胶膜经 LOI 测试后图片，通过分析可以发现，WPU 经 DDBA 聚合改性后，残炭量明显提升，且抗熔滴效果显著增加，在 DDBA 的修饰

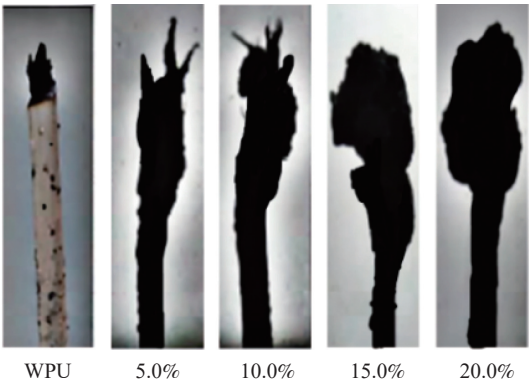


图 11 DDBA/WPU LOI 测试后图片

Fig. 11 Picture after DDBA/WPU LOI test

量为 0%~20% 范围内，随着 DDBA 添加量的增大，胶膜的 LOI 值不断增大，抗熔滴性能也随之明显提升。

这可能是由于气相和凝聚相阻燃机制共同产生作用：一方面，DDBA 含磷稠环结构在燃烧过程中释放出的不燃物质，如 CO₂、N₂、H₂O、含磷自由基、磷酸和多聚磷酸等对氧气起到了隔绝稀释作用；另一方面，含磷阻燃剂分解产生磷酸和多聚磷酸等酸性组分与聚氨酯相互作用，能够促进固化的胶膜成炭，而起到阻止热量传递和隔绝助燃物的作用，从而导致改性后的 WPU 在燃烧

过程中需要更高的温度和更多的助燃物，胶膜的LOI得到进一步的提高，说明了阻燃效果更显著。

2.7 阻燃机制

图 12 为 DDBA 参与反应过程及其阻燃机制示意图，综合上述研究结果可以将阻燃机制归为以下两点：

(1) 一方面，胶膜在燃烧过程中会分解产生 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等不燃气体，稀释材料表面的氧气，使 WPU 胶膜更不易达到燃烧氧极限值，胶膜的阻燃效果显著提升^[28-30]。另一方面，胶膜在受热燃烧过程中会分解产生含磷自由基，这些含磷自由基会与燃烧过程中产生的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{OH}\cdot$ 等活泼自由基进行结合而起到淬灭的效果^[31]。综上，可归结为胶膜的气相阻燃机制。

(2) DDBA 在 WPU 基体中发挥了凝聚相阻燃作用，胶膜遇高温时，DDBA 分解产生的小分子及自由基可以促进胶膜分子间进行交联，且 DDBA 受热分解产生的酸性物质，如磷酸、多聚磷酸等，另外还可以为炭化层的形成提供炭源，在原位催化胶膜基体炭化并产生富磷的玻璃态物质，在胶膜表面形成较致密的炭层，将外部的助燃物和内部的可燃物隔绝开，同时也具有抑制热量传递的效果，从而抑制了胶膜的进一步热分解和燃烧反应，提高了胶膜的阻燃性能。

2.8 力学性能

图 13 为 WPU 及不同比例改性胶膜的拉伸性能变化曲线图。可以看出，WPU 与 DDBA 聚合后，样条的拉伸强度出现急剧上升的现象，在一定范

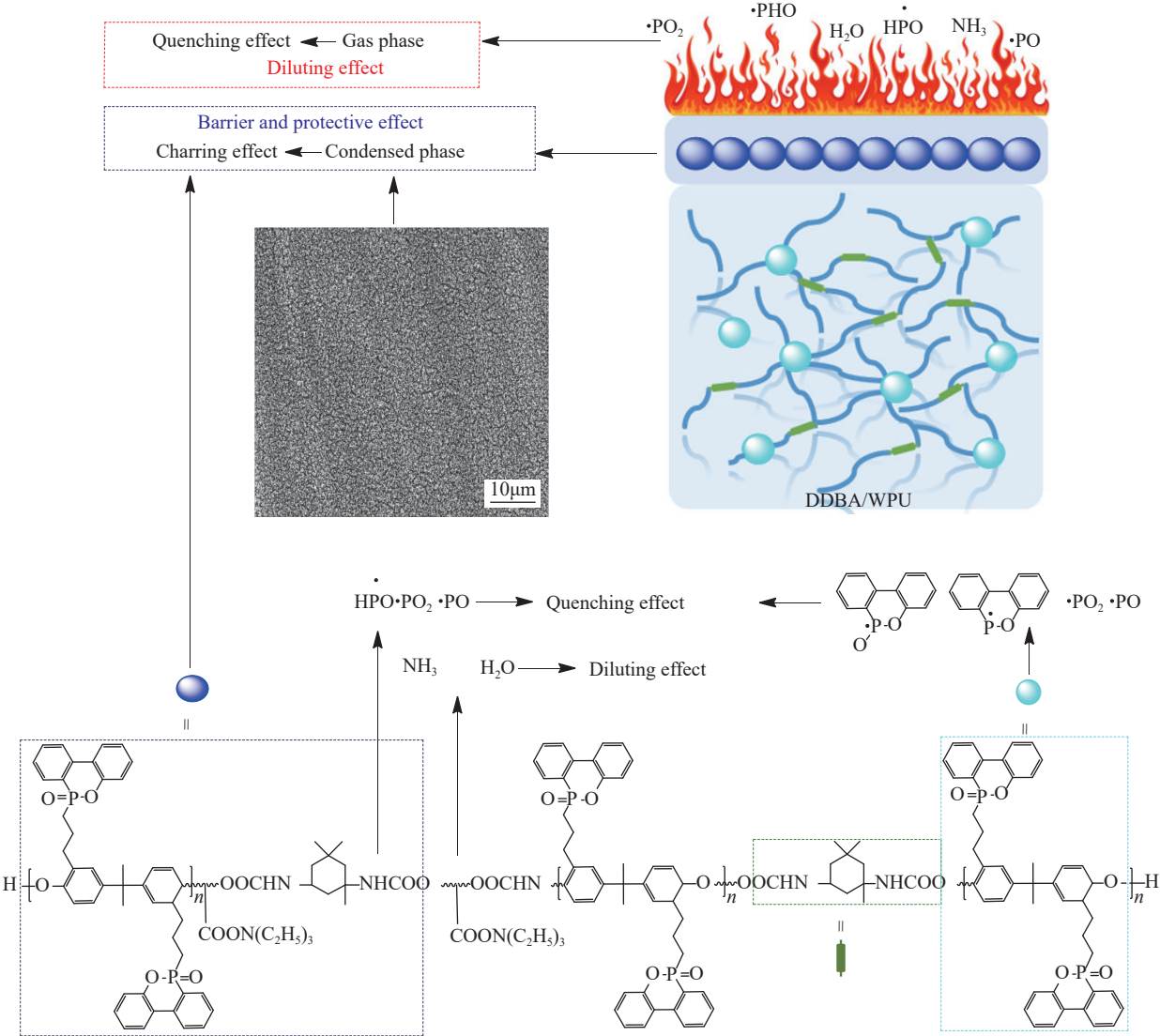


图 12 DDBA 及 DDBA/WPU 燃烧过程的阻燃机制图

Fig. 12 Diagram of the flame retardant mechanism of DDBA and DDBA/WPU combustion process

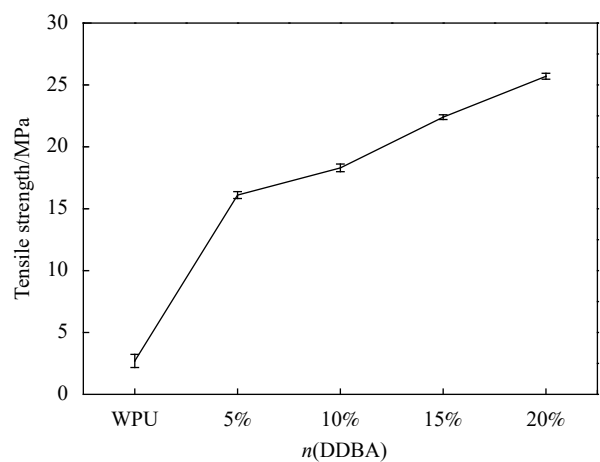


图 13 DDBA/WPU 拉伸性能曲线图

Fig. 13 DDBA/WPU tensile properties curve

围内，随着 DDBA 添加量的不断增大，其拉伸强度也呈现不断上升的趋势。当 DDBA 的添加量为 5% 时，其拉伸强度为 16.1 MPa，是 WPU 强度的 5.96 倍，力学性能提升明显，当添加量为 20% 时，胶膜样条的拉伸强度达到最大值 25.7 MPa，是 WPU 强度的 9.51 倍，随着 DDBA 添加量的增大，拉伸强度的增长趋势有所减缓，胶膜的力学性能主要受到改性剂自身结构性能及与基体材料相容性的影响。

这主要由于 DDBA 中富含苯环结构并位于聚氨酯大分子的侧链，DOPO 悬垂反对称式的、相互缠绕的作用和双酚 A 的骨架结构的共同作用，其力学性能提升主要来自柔性苯基嵌段和磷杂菲类基团的极性相互作用共同所致。DDBA 具有稠环刚性悬垂型结构，其联苯结构与 WPU 骨架相连，这种刚性结构可以在分子链受力时进行应力传导，在胶膜中作为物理交联点，DDBA 具有二元醇结构，参与聚氨酯软链段的构建，当胶膜受力发生断裂时，DDBA 所在分子链段结构仍能得以继续保持，从而改性后胶膜的拉伸强度明显提升^[32]。在研究范围内，随着 DDBA 添加量的不断增大，分子链间的相互缠绕作用不断加剧，且联苯的刚性结构不断增多，能更好地起到物理交联点的作用，进行应力传导分散，进而拉伸性能不断提高。该阻燃剂赋予了 WPU 较好的力学性能，当 DDBA 添加量继续增大时，联苯结构含量增加导致与其 WPU 骨架的相容性降低，部分 DDBA 在分子链中发生团聚而导致受力时发生应力集中，而使拉伸强度增长趋势减缓。

2.9 胶膜断裂形貌

由图 14 可知，WPU 胶膜的脆断截面呈杂乱沟壑状，有明显的裂纹且不平整，而改性后随着

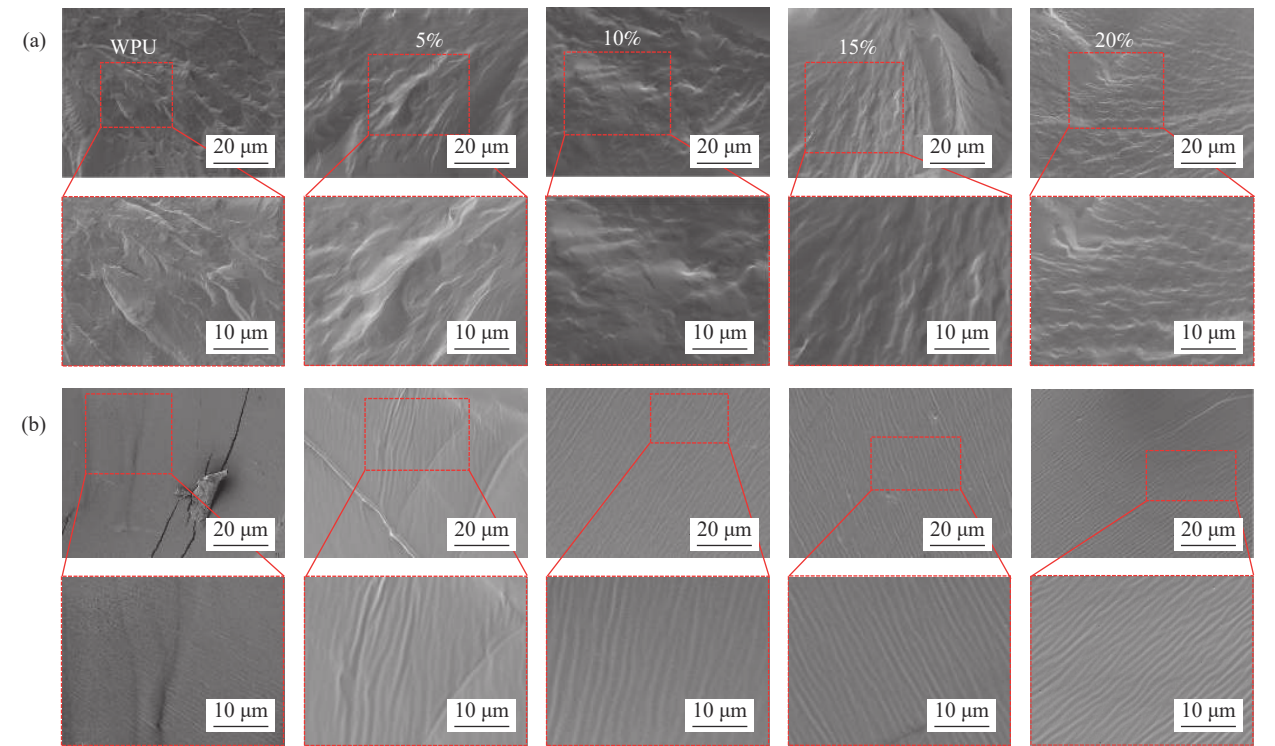


图 14 (a) DDBA/WPU 胶膜脆断 SEM 图像；(b) DDBA/WPU 胶膜正常拉伸 SEM 图像

Fig. 14 (a) SEM images of DDBA/WPU films brittle fracture; (b) SEM images of normal DDBA/WPU films fracture

DDBA 添加量的增大胶膜断裂截面更加趋于顺滑、平整且无明显裂纹,沟壑状趋于规整精细。改性前 WPU 的拉断截面有明显的裂痕,而改性后拉断截面的褶皱趋于规整且无裂痕出现,微观形貌更加顺滑平整。研究结果表明:胶膜液氮脆断断裂截面平整度和光滑度均显著提高,从 SEM 微观形貌发现改性后胶膜的通透性明显降低。这是由于 WPU 乳液改性后成膜能力增强,成膜较致密,形成的胶膜裂隙显著减少,不易形成较大面积的层状裂痕。同时,改性后胶膜内部的粘结性有了进一步的改善,削弱正常机械受力时的冲击力和断裂力,不易形成较大面积的层状褶皱^[33]。改性前后胶膜微观形貌与力学性能,两者的研究结果具有一致性。

3 结论

本文成功合成阻燃剂 DDBA 并以化学修饰水性聚氨酯(WPU)。改性后胶膜的耐水性、耐热性、阻燃性及力学性能均显著提升。

(1) 随着 DDBA 含量的提高,水接触角最大可达 134.56°,吸水率下降至 10.84%,比纯 WPU 的水接触角和吸水率 65.30°和 16.25% 分别提高了 106.06% 和降低了 33.29%,材料的表面能最小值可达 1.62 mN/m,胶膜的耐水性能改善显著。

(2) 改性后胶膜具有 4 个热解阶段, DDBA 改性将胶膜热解温度提高约 120℃,与 WPU 相比, $T_{10\%}$ 和 $T_{\max I}(\text{℃})$ (失重质量达 10% 和第一个阶段的最大失重温度)增加较明显, $T_{10\%}$ 由 118.4℃ 提高至 291.7℃, $T_{\max I}$ 由 110.0℃ 提高至 196.2℃,第二、三和四阶段的最大失重温度 $T_{\max II}(\text{℃})$ 、 $T_{\max III}(\text{℃})$ 和 $T_{\max IV}(\text{℃})$ 经 DDBA 改性后分别提高了 26.1℃、32.7℃ 和 32.9℃。耐受度提升 60℃,降低了 WPU 的热降解速率,提高了其耐热性和热稳定性。

(3) DDBA/WPU 具有显著炭化能力、抗燃性(氧指数(LOI)值最高为 35.9%)和自熄性(垂直燃烧(UL-94)级最高为 V-0 级),点燃时间最长可延长了 15 s, 较低的燃烧强度(最大热释放速率(pHRR)为 784.87 kW·m⁻²)和热释放(平均有效燃烧热(AEHC)和总释放热(THR)分别为 15.72 MJ/kg 和 65.06 MJ/m²)。胶膜 CO 和 CO₂ 的平均生成量分别提高 0.085 kg·kg⁻¹ 和降低 2.72 kg·kg⁻¹, 烟气释放总量提高了 545.5%, 产烟速率也显著降低,表明双磷菲基团改性 WPU 具有良好阻燃性、抗滴落性和烟气抑制性。另外,拉伸性能显著提升,可达

25.7 MPa, 比纯 WPU 提高了 9.51 倍。

采用双 9, 10-二氢-9-氧-10-磷菲-10 氧化物(DOPO)悬垂型双酚 A 骨架的阻燃剂化学键合修饰 WPU, 对胶膜性能有相对较全面的显著提升,进一步拓宽了 WPU 的应用领域。本文有望为开发高性能阻燃 WPU 提供新的研究思路。

参考文献:

- [1] DU W N, GE X G, HUANG H, et al. Fabrication of high transparent mechanical strong and flame retardant waterborne polyurethane composites by incorporating phosphorus-silicon functionalized cellulose nanocrystals[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 125(3): 139-145.
- [2] LUO Y F, WANG H L, WANG H J, et al. Preparation and performance of waterborne polyurethane coatings based on the synergistic flame retardant of ferrocene phosphorus and nitrogen[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(45): 138-147.
- [3] CUI M J, LI J, CHEN X D, et al. A halogen-free flame retardant waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 66(32): 158-164.
- [4] CUI J G, LIU S J, LI Q X, et al. A novel intrinsic flame-retardant waterborne poly(urethane) copolymers containing phosphorus-nitrogen[J]. Fire and Materials, 2021, 123(2): 246-257.
- [5] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C. Molecular fire fighting—How modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 33(11): 57-63.
- [6] HUI W, SHUANG W, XIAO S D, et al. A novel DOPO-containing HTBN endowing waterborne polyurethane with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 44(6): 137-144.
- [7] 吴景, 曾威, 邝美霞, 等. 细菌纤维素-ZnO/水性聚氨酯复合薄膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3026-3034.
WU Jing, ZENG Wei, KUANG Meixia, et al. Preparation and properties of bacterial cellulose-ZnO/waterborne polyurethane composite films[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 3026-3034(in Chinese).
- [8] FU L A, ZHONG L A, YI L A. A Synthesis of waterborne polyurethane by inserting polydimethylsiloxane and constructing dual crosslinking for obtaining the superior performance of waterborne coatings[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 72(18): 242-251.
- [9] 中国国家技术监督局. 胶粘剂粘度的测定: GB/T 2794—1995[S]. 北京: 中华人民共和国化学工业部, 1995.

- China National Bureau of Technical Supervision. Determination of adhesive viscosity: GB/T 2794—1995[S]. Beijing: Ministry of Chemical Industry of the People's Republic of China, 1995(in Chinese).
- [10] 中国国家标准局. 涂料贮存稳定性试验方法: GB/T 6753.3—1986[S]. 北京: 中华人民共和国化学工业部, 1986.
- National Bureau of Standards of China. Test method for storage stability of coatings: GB/T 6753.3—1986[S]. Beijing: Ministry of Chemical Industry of the People's Republic of China, 1986(in Chinese).
- [11] ASTM. Test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics: ASTM D2863-00[S]. Philadelphia: American Society of Testing Materials, 1997.
- [12] ASTM. Standard test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position: ASTM D3801/UL-94[S]. Philadelphia: American Society of Testing Materials, 2001.
- [13] ZHAO L H, WANG X, WANG W. PEG/IPDI copolymerization modification to prepare new waterborne polyurethane materials[J]. *Plastic Technology*, 2021, 49(23): 66-70.
- [14] LI M, HAN L, GUO X, et al. Preparation and antifouling properties of silicone-modified waterborne polyurethane coatings[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(18): 379-386.
- [15] SHUANG W, ZONG L D, XU C, et al. Synthesis of a phosphorus and nitrogen-containing flame retardant and evaluation of its application in waterborne polyurethane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 16(3): 135-142.
- [16] QIAN Y, DONG F, GUO L. Two-component waterborne polyurethane modified with terpene derivative-based polysiloxane for coatings via a thiolene click reaction[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 171(45): 113903.
- [17] DU X, WANG C, WU G, et al. The rapid and large-scale production of carbon quantum dots and their integration with polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(19): 8585-8595.
- [18] CHEN W, YUAN Y, CHEN Y. Visualized bond scission in mechano chemiluminescent polymethyl acrylate/cellulose nanocrystals composites[J]. *ACS Macro Letters*, 2020, 56(9): 438-442.
- [19] ZHONG Y, LI P, WANG X, et al. Amoeba-inspired reengineering of polymer networks[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(7): 2496-2506.
- [20] WEN Q, LIU B W, JI Y D. Study on the hydroxyl-terminated polydimethyl hydroxy silicone oil modified epoxy resins[J]. *Thermosetting Resin*, 2020, 35(13): 25-28.
- [21] YURIY T, ROMAN V, OLEKSANDR M, et al. Regularities in the washing out of water soluble phosphorus-ammonium salts from the fire-protective coatings of timber through a polyurethane shell[J]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2021, 62(2): 10-17.
- [22] WANG C S, ZHANG J, WANG H, et al. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings by phosphorus-nitrogen chain extender[J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 163(95): 187-194.
- [23] ZHU M H, MA Z W, LIU L, et al. Recent advances in fire-retardant rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 112: 315-328.
- [24] SHUANG W, XIAO S D, XI H F, et al. Highly effective flame-retarded polyester diol with synergistic effects for waterborne polyurethane application[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 135(10): 37-45.
- [25] JUN Z, JIE L, WEN Y C, et al. Synthesis and application of a phosphorus-containing waterborne polyurethane based polymeric dye with excellent flame retardancy[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 72(16): 140-146.
- [26] YOU T W, SHAO G W, JI H W, et al. Graphene oxide-loaded zinc phosphate as an anticorrosive reinforcement in waterborne polyurethane resin[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 66(6): 14-25.
- [27] FARZANE T, MANOUCHEHR K, MORTEZA E, et al. Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131(75): 371-379.
- [28] WANG H, WANG S, DU X, et al. A novel DOPO-containing HTBN endowing waterborne polyurethane with excellent flame retardance and mechanical properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(44): 49368.
- [29] ZHANG M, LUO Z Y, ZHANG J W, et al. Effects of a novel phosphorus-nitrogen flame retardant on rosin-based rigid polyurethane foams[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120(47): 427-434.
- [30] LIU S M, CHEN J B, ZHAO J Q, et al. Phosphaphenanthrene-containing borate ester as a latent hardener and flame retardant for epoxy resin[J]. *Polymer International*, 2015, 64(9): 1182-1190.
- [31] 郑春森, 赵海平, 姚伯龙, 等. 功能石墨烯改性水性聚氨酯及其性能[J]. *复合材料学报*, 2017, 34(12): 2643-2652.
- ZHENG Chunsen, ZHAO Haiping, YAO Bolong, et al. Functional graphene-modified waterborne polyurethane and its properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2017, 34(12): 2643-2652(in Chinese).
- [32] JIN Y X, HUANG G B, HAN D M, et al. Functionalizing graphene decorated with phosphorus-nitrogen containing dendrimer for high-performance polymer nanocomposites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 86: 9-18.
- [33] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials[J]. *Advanced Materials*, 2021, 27(7): 682-691.