

氰基和磷杂菲协同型大分子阻燃剂修饰水性聚氨酯

周佳卉^{1,2} 王钰杰^{1,2} 黄文治^{1,2} 宝冬梅^{1,2} 邹金鑫^{1,2*} 谢雅典^{1,2*} 周国永^{1,2*}

(贵州民族大学¹ 化学工程学院² 北京大学-贵州民族大学-贵州磷化集团“富矿精开”联合创新实验室 贵阳 550025)

摘 要 水性聚氨酯(WPU)存在易燃性强、释热量大、烟气量多等问题. 含氰基或磷杂菲基团单一型阻燃剂, 未能协同发挥凝聚相和气相双相阻燃性能, 致使阻燃相关性性能弱化. 针对此问题, 本研究以2,2'-二烯丙基双酚和2,6-二氟苯甲腈为主要原料, 设计合成了一种含氰基和磷杂菲协同型的大分子阻燃剂(DAN). 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振波谱(NMR)表征了其化学组成和结构, 并将其用于制备阻燃水性聚氨酯(DANWPU). 借用极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)和锥形量热法等研究了DANWP胶膜的阻燃特性; 采用热重法(TG)和示差扫描量热(DSC)等研究了其热稳定性, 选用水接触角、表面能、吸水率及力学性能测试仪分析了该胶膜的耐水性能及力学性能等. 当DAN质量分数为9 wt%时, 与纯WPU胶膜相比, 该胶膜的极限氧指数(LOI)值由22.0%提升至30.6%, 残炭率由0.9%提高至9.6%, 阻燃等级至V-0级. 该胶膜的热释放速率(HRR)、总释放热(THR)、总生烟量(TSP)和烟释放速率(SPR)分别降低了49.0%、47.0%, 70.0%和83.0%. 该胶膜CO释放速率(COP)最大为0.009 g·s⁻¹, 其玻璃化转变温度(T_g)为37 °C, 与纯WPU胶膜 T_g 相比, 提高了36 °C. 该研究结果表明: 氰基的凝聚相和磷杂菲的气相具有双基双相协同阻燃作用. 该研究为协同型阻燃剂及其应用于高分子材料研究提供了一定的参考.

关键词 水性聚氨酯; 氰基; 磷杂菲基; 阻燃性

Waterborne Polyurethane Modified with Cyanide and Phosphaphenanthrene Synergistic Macromolecular Flame Retardant

Jia-hui Zhou^{1,2}, Yu-jie Wang^{1,2}, Wen-zhi Huang^{1,2}, Dong-mei Bao^{1,2}, Jin-xin Zou^{1,2*},
Ya-dian Xie^{1,2*}, Guo-yong Zhou^{1,2*}

(¹College of Chemical Engineering, ²Joint Innovation Laboratory of “High-grade ores refined exploitation”
Guizhou Minzu University, Peking University, and Guizhou Phosphorus Chemical Group, Guizhou Minzu
University, Guiyang 550025)

Abstract In this work, waterborne polyurethane (WPU) was inherently susceptible to combustion, accompanied by substantial heat release and abundant flue gas emission during burning. Flame retardants solely functionalized with cyano or phosphaphenanthrene groups are incapable of exerting synergistic condensed- and gas-phase flame-retardant effects, yielding inferior flame retardancy. In response to this problem, a macromolecular flame retardant (DAN) containing the cyano and phosphaphenanthrene moieties was designed and synthesized using 2,2'-diallylbisphenol (DDBA) and 2,6-difluorobenzonitrile as the main raw materials. The chemical composition and molecular structure of DAN were elucidated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. Subsequently, DAN was employed for the chemical modification of waterborne polyurethane (WPU), and the flame-retardant modified WPU (DANWPU) was thereby fabricated. Limiting oxygen index (LOI), vertical burning test and cone calorimetry were used to assess the flame retardancy

Received 2026-06-03, Accepted 2026-07-30, Published online .

* Corresponding author, E-mail: 202301012@gzmu.edu.cn; xieyadian@gzmu.edu.cn; gyzhou@gzmu.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

of DANWP films, while thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to characterize their thermal stability. The water resistance and mechanical properties of the films were further analyzed by water contact angle, surface energy, water absorption and mechanical property tests. When the mass fraction of DAN is 9 wt%, compared with the neat WPU, the LOI value of the DANWPU film achieved a notable rise from 22.0% to 30.6%, and the char residue yield a notable increase from 0.9% to 9.6%, achieving a UL-94 V-0 rating in the vertical burning test. The heat release rate (HRR) and total heat release (THR) of the DANWPU film achieved a decrease of 49.0% and 47.0%, respectively; in addition, the total smoke production (TSP) and smoke production rate (SPR) were dropped by 70.0% and 83.0%, respectively. The maximum CO production rate (COP) of DANWPU was $0.009 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$. The glass transition temperature (T_g) of DANWPU was $310.0 \text{ }^\circ\text{C}$, a marked increase of $36.0 \text{ }^\circ\text{C}$ higher than that of the neat WPU film. It can be concluded that cyano and phosphaphenanthrene moieties dominate the condensed and gas phases in the field of flame retardant materials, respectively, and deliver prominent dual-group two-phase synergistic flame retardancy. This work offers valuable insights for developing the synergistic flame retardants and promoting their practical applications in polymeric materials.

Keywords Waterborne polyurethane; Cyanide; Phosphaphenanthrene; Flame retardancy

引用: 周佳卉, 王钰杰, 黄文治, 宝冬梅, 邹金鑫, 谢雅典, 周国永. 氰基和磷杂菲协同型大分子阻燃剂修饰水性聚氨酯. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26168.

Citation: Zhou, J. H.; Wang, Y. J.; Huang, W. Z.; Bao, D. M.; Zou, J. X.; Xie, Y. D.; Zhou, G. Y. Waterborne polyurethane modified with cyanide and phosphaphenanthrene synergistic macromolecular flame retardant. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26168.

水性聚氨酯(WPU), 一类以水代替有机溶剂作为分散介质的水系高分子, 广泛应用于涂料、胶黏剂、表面整理剂等领域^[1,2]. 然而, WPU因其固有的易燃性, 同时在燃烧过程中不仅释放大量热量, 还释放大量的HCN、NO和CO等有毒气体. 因此, 提升WPU阻燃性已成为其应用于火安全研究领域的首要任务.

通常, 阻燃剂改性WPU是提升其火安全性的重要途径. 就阻燃剂类型而言, 研究人员开发了磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、硅系阻燃剂等类型^[3~5]. 近年来, 磷系中的磷杂菲型阻燃剂因其优良的阻燃性能, 已成为一线主流助剂^[6]. 然而, WPU作为难以高温成炭的高分子材料, 单一采用以凝聚相为主要作用的氰基、碳碳三键、碳氮双键等不饱和键或者以气相为主要作用的磷杂菲型阻燃剂, 往往导致阻燃作用机制单一、凝聚相成炭能力薄弱、石墨化程度低、阻热隔氧效果有限, 气相自由基淬灭性能不足, 难以高效发挥凝聚相和气相双相协同阻燃作用, 阻燃效果也不理想^[7~9]. 不饱和基团的热交联、环化成炭并石墨化与磷杂菲基团的气相阻燃共同作用^[10,11]. 这是提高基体材料成炭性、热稳定性及发挥凝聚相和气相协同阻燃作用的重要途径^[12].

与此同时, 化学反应型大分子阻燃改性基体高分子材料逐渐成为研究热点, 将阻燃基团化学键合至基体分子链, 不仅有效解决了阻燃剂迁移、渗出或析出等弊端, 而且能够在低添加量条件下, 提升

材料的阻燃性能. 一方面, 不饱和基团热交联的成炭性和磷杂菲的自由基淬灭协同阻燃的研究思路, 鲜有应用于难以高温成炭的高分子材料领域; 另一方面, 设计、合成大分子阻燃剂, 并通过化学改性法用于该领域的研究更具有挑战性, 性能也更值得期待. 如图1所示, 首先, 将磷杂菲基团与碳碳双键进行加成反应, 形成磷杂菲双悬垂型对称结构; 然后, 再与卤族元素取代的芳香氰基进行醚化型缩聚反应; 最后, 生成含有氰基和磷杂菲基团的大分子阻燃剂(DAN). 通过该基团协效型阻燃剂对WPU化学改性, 实现阻燃剂以分子级均匀程度分散于WPU内, 从而制备阻燃水性聚氨酯(DANWPU), 并测试其阻燃性能, 分析阻燃机理, 解决单一含氰基或磷杂菲基团未能发挥凝聚相和气相双相协同阻燃的问题, 突破单一阻燃基团功能的局限性, 为该类阻燃剂的设计、研发及其应用于难以高温型高分子材料拓宽新的研究思路; 同时为加快双基双相协同阻燃剂的研发进程, 也为进一步推动阻燃高分子材料应用, 提供一定的阻燃理论基础和技术支撑.

1 实验部分

实验材料: 2,6-二氟苯腈、双磷杂菲悬垂型阻燃剂(DDBA, 实验室自制)、异佛尔酮二异氰酸酯、聚丙二醇 1000 等原料(具体请参见电子支持信息“实验材料”部分). DAN阻燃剂合成、DAN改性水

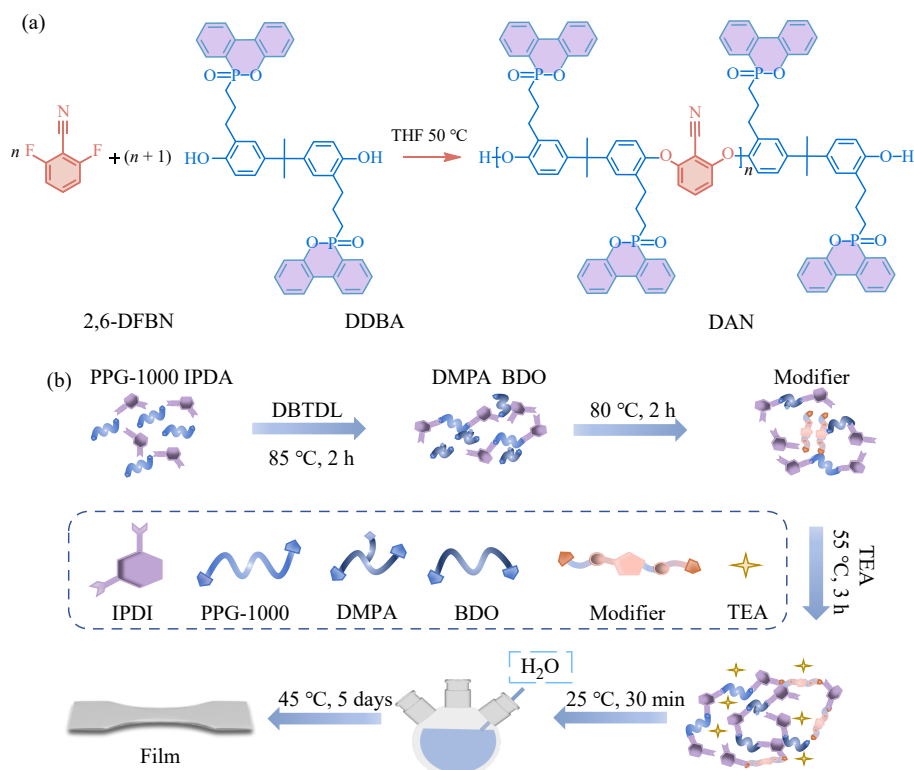


Fig. 1 Synthesis route to novel waterborne polyurethane emulsion modified with DAN (DANWPU) and its film-forming process.

性聚氨酯及其乳液的制备、胶膜的制备及表征与分析等具体内容也请参见电子支持信息对应的内容。

2 结果与讨论

2.1 结构与表征

采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征DDBA化学组成和结构^[13],如图2(a)所示.其中,在3401和2700 cm⁻¹处均为羟基振动峰,这是由于羟基形成了分子间和分子内氢键;3062和1590 cm⁻¹处分别为苯环的C—H和C=C的伸缩振动峰;2335 cm⁻¹处为磷杂菲的P—H伸缩振动峰;1130 cm⁻¹处为磷杂菲基团的P=O特征吸收峰.由于C≡N和苯环的共轭效应,2225 cm⁻¹处为芳香—C≡N特征吸收峰.如图2(b)所示,3478 cm⁻¹为PPG-1000羟基吸收峰.此外,IPDI在2242 cm⁻¹处的异氰酸酯基特征峰消失,表明该原料已完全反应.3557 cm⁻¹为羟基伸缩振动峰;3324 cm⁻¹为N—H吸收峰,说明存在氨基甲酸酯特征基团.

DDBA和DAN的核磁共振氢谱(¹H-NMR)如图2(c)所示.该谱图中峰的化学位移归属如下:9.12(酚羟基上的氢); δ =8.21~6.41(磷杂菲结构中苯环上的氢); δ =2.50、2.17和1.89(烷烃上的一CH₂);1.44(烷烃的一CH₃);上述峰的化学位移、积分面积分别与DAN的质子数相符.如图2(c)中

DAN和DDBA的³¹P-NMR谱图所示,在化学位移 δ =37.46和36.70处呈现双峰,这应该是由P原子的不同手性化学环境引起的分裂峰.该双峰间接表明了,磷杂菲基团中的P—H键与碳碳双键完成了加成反应,引入了磷杂菲基团,形成了磷杂菲双悬垂型对称结构,表明含磷杂菲结构单元阻燃剂的成功合成.在电子支持信息图S1(a)~S1(f)中,其中S1(e)和S1(f)同时保留了WPU聚氨酯主链信号峰与DAN磷杂菲芳香特征峰,说明DAN链接至WPU分子链,阻燃单元共价键成功引入;此外,羰基、芳碳的核磁谱图峰发生了位移与峰型的融合,证明发生化学键合.如电子支持信息图S2(a)所示,2,6-DFBN呈现单一尖锐氟峰,无宽化,氟的特征峰非常明显.而对于电子支持信息图S2(b)~S2(d)所示,基线布满细密噪声毛刺,并未出现氟的信号峰,说明已完成了缩合聚合反应.如电子支持信息图S3所示和相应的电子支持信息内容,也说明了阻燃剂的合成成功.

2.2 乳液性能

乳液粒径及其分布反映了乳液胶粒特性^[14],乳液的粒径分布如图3所示,DAN质量分数小于9 wt%时,其与WPU的相容性较好,体系也较为稳定.未改性的WPU乳液、DAN改性后WPU乳液稀释1×10⁴倍,观察微观形貌,如图3所示.DAN改

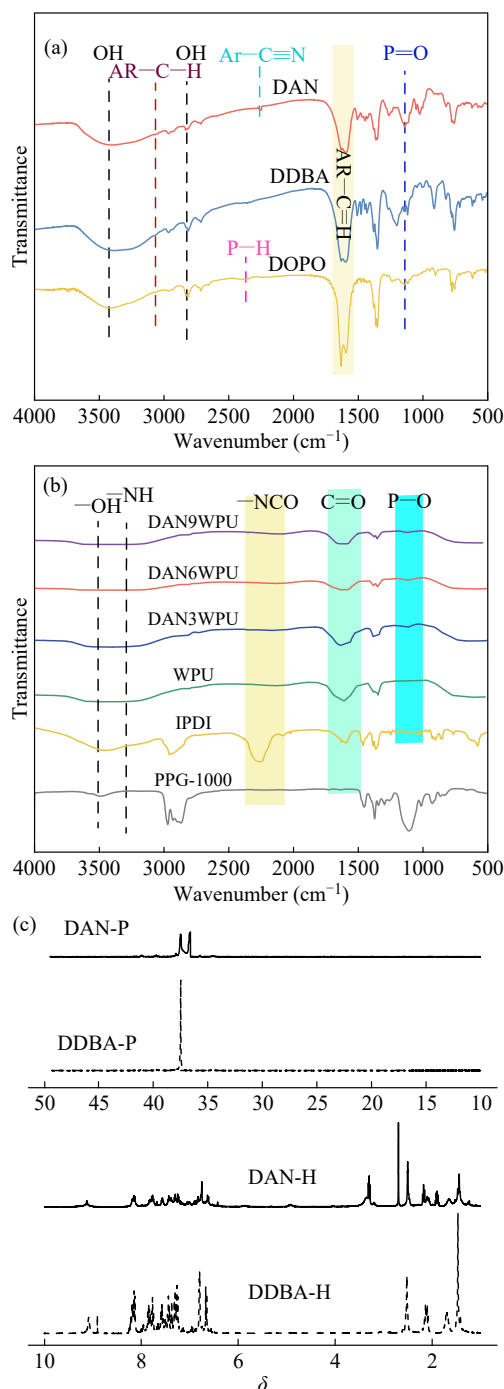


Fig. 2 (a) FTIR spectra of DDBA and DAN; (b) FTIR spectra of DAN-modified WPU emulsion; (c) ¹H-NMR and ³¹P-NMR spectrum of DAN and DDBA.

性后 WPU 乳液的粒径分布均匀, 无团聚和沉淀现象, 这进一步说明了 DAN 与 WPU 具有亲水和疏水平衡性、疏水链段与 WPU 软硬链段相容性优良。

此外, 电子支持信息表 S1 总结了乳液的外观、粒径、多分散性指数(PDI)、黏度和稳定性等指标^[15], 随着 DAN 含量增加、乳液颜色呈乳白色, 且不再透明, 乳液粒径($d < 100$ nm)逐渐增大, PDI 值也逐渐增大. 这主要是由于引入疏水基团后, 分

子链段间疏水性增加. 当粒径小于 100 nm 时, PDI 分布区间为 0.055~0.109, 乳液粒径分布均匀, 无团聚现象. 改性后乳液黏度随着 DAN 含量的增加, 黏度不断变大, 一方面引入了改性基团使分子量增大, 另一方面可能是由分子链段相互缠绕所导致的. 乳液内核为疏水链段、壳层是亲水链段, 当 DAN 质量分数大于 9 wt% 时, 乳液出现了沉淀、分层和稳定性变差等现象, 这主要归因于阻燃剂分子链段与分子链段软硬链段相容性发生了变化, 二者相容性的差异改变了分子链段的聚集行为, 影响胶粒成核、分子链段卷曲及团聚程度, 乳液粒径. 二者相容性优良、乳液粒径减小; 反之, 相容性变差、乳液粒径显著增大. 同时, 分子链段相容性差异导致粒径分布变宽. 此外, 阻燃剂含大量的疏水基团, 它打破了乳液亲水和疏水平衡性, 胶粒疏水区域占比增加, 亲水区域占比下降, 导致其在水相中分散性急剧下降, 造成乳液稳定性降低. 一方面, 过量的疏水基团导致胶粒之间产生较为强烈的疏水作用, 促使胶粒相互吸引、团聚、形成较大聚集体; 另一方面, 胶粒亲水基团数量的不足, 无法包裹疏水基团, 界面无法维持平衡, 造成胶粒相互碰撞与融合, 导致胶粒粒径逐步增大, 从而引发乳液破乳、分层或沉降现象.

2.3 耐水性能

水接触角、表面能和吸水率可以推测材料的耐水性能^[16]. 水接触角值越大, 其表面能越小, 亲水性就越弱, 吸水率越小, 材料受水的影响性能越小, 其耐水性越好. DANWPU 胶膜吸水率如电子支持信息图 S4(a)所示, DANWPU 胶膜的吸水率均小于 WPU 胶膜的吸水率, 且随着改性剂含量的增加, 吸水率越来越低. 在含量为 9 wt% 时, 吸水率降低至 11.98%. DANWPU 胶膜水接触角和表面能如电子支持信息图 S4(b)所示, 随着 DAN 含量的增加, 水接触角越来越大, 表面能越来越小, 在质量分数为 9 wt% 时, 水接触角提高至 120.23°, 表面能降低至 4.49 mN/m. DANWPU 胶膜不仅含有磷杂菲的稠环结构, 增加其刚性, 降低分子链运动性, 还含有氰基基团, 其极性基团提升了分子间作用力, 使分子链排列更为紧密, 减少了自由体积, 形成了致密结构, 阻碍了水分子渗透, 降低了吸水率, 提升了耐水性能.

2.4 热性能

通过示差扫描量热法(DSC)分析材料的分解温度和热分解行为, 考察热稳定性^[17]. DAN 改性

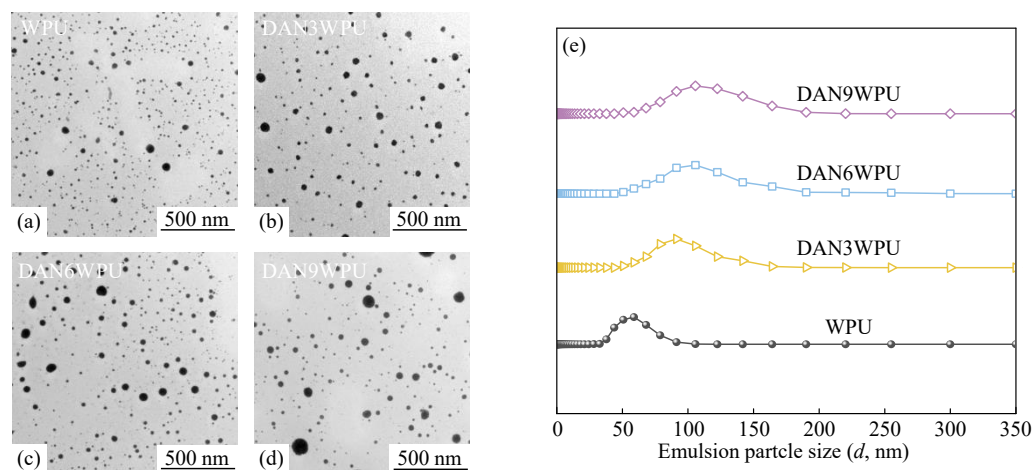


Fig. 3 Microstructures of (a) diluted WPU, (b) diluted DAN3WPU, (c) diluted DAN6WPU and (d) diluted DAN9WPU; (e) Particle sizes and particle size distributions of DANWPU emulsions.

WPU的DSC曲线如图4(a)所示. 未改性WPU的 $T_g = 1^\circ\text{C}$, 随着DAN质量分数的提高, 胶膜的 T_g 也不断变大. DAN质量分数为9 wt%的DAN9WPU胶膜的 $T_g = 37^\circ\text{C}$, 与未改性WPU胶膜提高了 36°C . DANWPU胶膜的 T_g 显著提高, 一方面引入了大量的悬垂型磷杂菲基团, 此刚性结构单元阻碍了链段运动, 提升了旋转能垒, 增加了分子间的作用力; 另一方面氰基的强极性, 与磷杂菲基团联合作用, 产生较强的偶极和偶极相互作用, 进一步增强了分子链段之间的作用力. 在高温下氰基之间发生相互热交联, 形成三嗪网状结构, 从而进一步提升胶膜的热稳定性.

同时, TG可以为评估材料稳定性、组成含量及热分解行为提供关键数据^[8]. 图4(b)和4(c)分别为DANWPU的TG和DTG曲线. 由图4(b)可知DANWPU随着DAN质量分数的增加, 其残炭量呈上升趋势, 当DAN质量分数为3 wt%时, 其残炭量为5.2%, 而当DAN质量分数为9 wt%时, 其残炭量提升至9.6%. 由图4(b)可观察到胶膜热分解可分为4个阶段: $100\sim 180^\circ\text{C}$ 为胶膜中未挥发的溶剂和游离水; $180\sim 290^\circ\text{C}$ 分子运动加剧, 硬段氨基甲酸酯链段结构由稳定态活化解离, 氨基甲酸酯的结构特征键逐渐发生热裂解与断链反应, 该硬段规整聚集的微相分离结构逐渐被破坏, 氢键缔合作用也同步解离, 该链段逐渐断裂; $290\sim 400^\circ\text{C}$ 为软链段热氧化分解温度区间, 该温度区间内键能达到断裂阈值, 链段氧化过程中羟基、亚甲基等氧化脱氢与断链, 同时受 O_2 的作用, 逐渐生成醛类、烯烃小分子, 水解和放热; 此外, 热氧化分解为放热反应, 该过程中释放的热量会进一步提升体系温度, 形成

“放热和加速分解”的正向反馈效应, 使得软链段的降解速率逐步加快, 链段的结构被彻底破坏, 后续分子链形态逐渐发生结构坍塌、炭化. $400\sim 600^\circ\text{C}$, 该温度区间为残炭发生深度转化的关键阶段. 残炭氧化和芳构化, 残炭表面的活性碳位点与氧气发生反应, 残炭芳环结构进一步裂解, 并放出 CO 和 CO_2 , 残炭石墨化. 在此过程中, 残炭的芳构化反应和石墨化同步发生, 残炭中少量不饱和烃、杂环化合物及无定形碳结构, 发生分子重排、环化、脱氢及炭化反应, 逐步形成结构更稳定的芳香族碳骨架衍生物. 最终形成结构更致密、碳含量更高的残炭. DANWPU胶膜的热分解温度相比纯WPU胶膜热分解阶段有明显的延后趋势, 当DAN质量分数为3 wt%时, 最大热分解温度提升并不明显, 但随着DAN质量分数的增加, 提升效果越来越明显, 其质量分数为9 wt%时, 最大热分解温度为 378.8°C .

DAN中的氰基具有较强的极性, 可增强分子间相互作用并形成氢键, 提高链段内聚能, 从而降低高温下的链段运动分解, 提高 T_g 和热变形温度; 同时, 交联反应构建刚性芳杂环结构, 可显著提高热稳定性. DAN中的磷杂菲基团在高温下生成含磷衍生物, 伴随着链段缩合、环化与重排等反应, 形成含磷、氮、氧等中间产物. 它们可催化分子链脱水成炭, 形成致密炭层, 还可与氰基共同抑制分子链的热运动与化学键断裂, 提高分子链段的热稳定性能, 抑制前期热降解与质量损失. 氰基可延缓分子主链的前期热分解, 而磷杂菲抑制后期氧化分解, 显著提升其热稳定性. 在提升分子链热稳定性方面, 二者展现了联合作用.

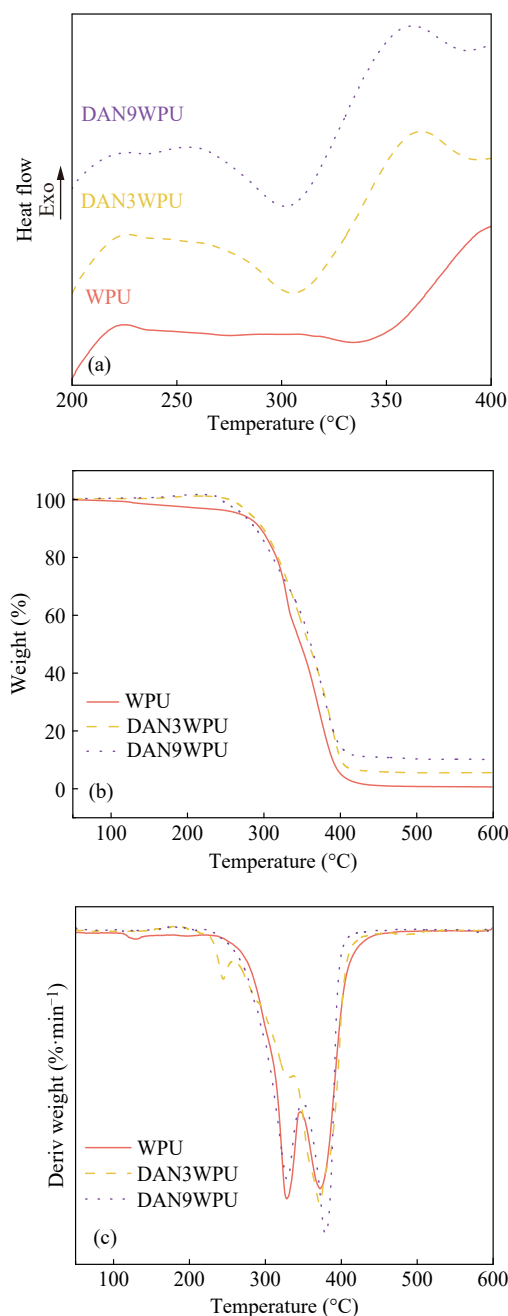


Fig. 4 (a) DSC curves of DANWPU; (b) TG curves of DANWPU; (c) DTG curves of DANWPU.

2.5 阻燃性能

极限氧指数(LOI)值和垂直燃烧(UL-94)等级是评估 WPU 阻燃性能的关键参数^[19]. 采用 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试对 DANWPU 的阻燃性和自熄特性进行了对比, 分析数据见电子支持信息表 S2, 在 DAN 质量分数为 3 wt% 时 DANWPU 胶膜的 LOI 值为 24.4%, 与未改性的 WPU 胶膜相比有所改善, 且 UL-94 等级为 V-1, 同样有熔融滴落, 也未点燃棉花; 在 DAN 质量分数为 9 wt% 时, LOI 达到了 30.6%, UL-94 达到了 V-0, 试样离火自熄, 无熔

滴, 棉花也未被引燃. 氰基作为热交联基团^[20], 其分子结构中含有不饱和的碳氮三键, 吸收热量致使发生极化, 电子云偏移, 当相邻的 3 个碳氮三键相互靠近, 发生环化加成反应. 氰基通过共价键链接形成三嗪环结构, 促进形成三维交联网络结构、再进一步形成碳骨架, 从而提高残炭率. 在热交联过程中, XPS (电子支持信息图 S5) 结果表明, 398.33 eV 处出现了三嗪环的碳氮双键特征吸收峰, 说明了三嗪环的生成. 阻燃剂中的氰基热交联以“氰基三聚形成三嗪环”结构单元为核心, 同时伴随着与分子链段中新生成的碳碳不饱和基团的协同交联反应, 通过化学键的断裂与重组, 逐步构建稳定的三维网状交联结构. 这类热交联的本质是高温诱导下氰基的热交联活性激发与共价键重组, 形成了热稳定性能优良的碳骨架, 从而进一步提升残炭率. 另外, 氰基在高温下释放的氮气与磷杂菲生成的 PO· 共同抑制燃烧, 还会生成富氮炭层与磷杂菲催化共同形成复合型磷化炭层, 可以隔绝热量, 防止熔融态物质滴落, 发挥抗熔滴作用.

通过锥形量热测试进一步研究了胶膜在 35 kW·m⁻² 辐射功率下的燃烧特性, 通过热释放速率(HRR), 总热释放量(THR), 一氧化碳产生(COP), 烟雾产生率(SPR), 总生烟量(TSP), 平均有效燃烧热(av-EHC)等指标表征释烟和释热性能. 图 5 展示了不同 DAN 质量分数改性 WPU 的 HRR、THR、CO、SPR、TSP、av-EHC 曲线. 如图 5(a) 和 5(b) 所示, DAN 质量分数为 3 wt% 时, 胶膜的最大热释放速率和总热释放分别下降至 830.93 和 105.64 MJ·m⁻², 与未改性的胶膜相比分别下降了 31.0% 和 25.0%; 当 DAN 质量分数为 9 wt% 时, 胶膜的最大热释放速率和总热释放分别减小至 610.84 和 69.72 MJ·m⁻², 与 WPU 相比分别下降了 49.0% 和 47.0%. 图 5(c) DANWPU 胶膜的 COP 曲线与未经改性的 WPU 胶膜相比有明显上升趋势, 且燃烧时间缩短. 随着 DAN 质量分数的增加, CO 的最大释放速率也越来越大, 且在质量分数为 3 wt% 时, 便有明显提高, 当 DAN 质量分数为 9 wt% 时, 最大值为 0.009 g·s⁻¹, 这可能由于 DAN 促进形成致密炭层抑制燃烧, 使其不能完全燃烧所导致的. 从图 5(d) 和 5(e) 中可观察到 DANWPU 胶膜的 TSP 和 SPR, 与 WPU 胶膜相比有明显的降低趋势, 且在改性剂质量分数为 3 wt% 时即有显著的降低. 当 DAN 质量分数为 9 wt% 时, DANWPU 胶膜的 TSP、SPR 值分别为 3.7 m² 和 0.023 m²·s⁻¹, 与 WPU 胶膜相比分别降低了

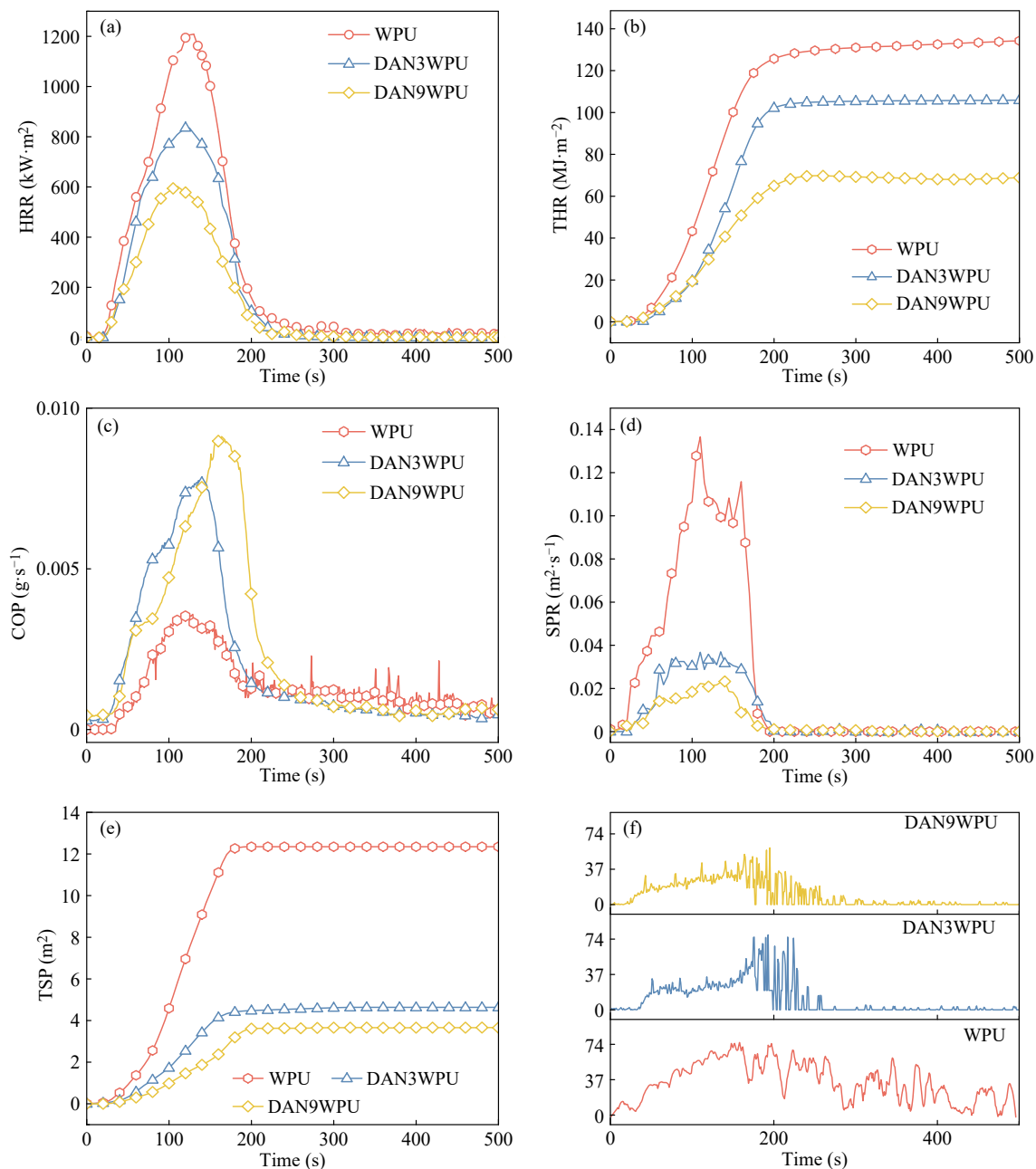


Fig. 5 (a) HRR curves of DANWPU; (b) THR curves of DANWPU; (c) CO yield curves of DANWPU; (d) SPR curves of DANWPU; (e) TSR curves of DANWPU; (f) av-EHC of DANWPU.

70%和83%. 平均有效燃烧热(av-EHC)是指材料在燃烧过程中, 单位质量损失所释放的热量值, 该参数可用于评估燃烧时挥发气体在气相中的燃烧效率^[21,22]. av-EHC的数值越低, 说明材料在燃烧时气相火焰反应越不充分, 反映出其阻燃性能更佳^[23]. 如图5(f)所示, 当DAN质量分数为9 wt%时, 其av-EHC值为26.72 MJ·kg⁻¹, 降低了42%. 这说明DAN在燃烧过程中释放了不可燃的CO₂气体, 稀释了可燃气体的浓度, 降低了av-EHC值, 减少了热释放.

修饰后胶膜中的氰基在高温下促进交联成炭, 形成富氮炭层, 此炭层具有良好的耐热性, 可隔氧

绝热、减少气体生成; 磷杂菲基团在高温下生成含磷自由基而阻燃, 且热分解依次生成磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸等含磷衍生物促进分子链脱水成炭, 形成膨胀炭层, 进一步发挥隔热阻氧作用; 并与氰基构建P-N-C交联网络, 提升炭层的热稳定性和致密性.

2.6 气相与凝聚相分析

热重红外研究结果如图6所示, 未改性的WPU在2365 cm⁻¹处为CO₂的特征吸收峰. 1250 cm⁻¹处是芳香C-N伸缩振动峰, 在含三嗪结构的聚合物或衍生物中较为常见. 此研究结果与阻燃剂的结构得

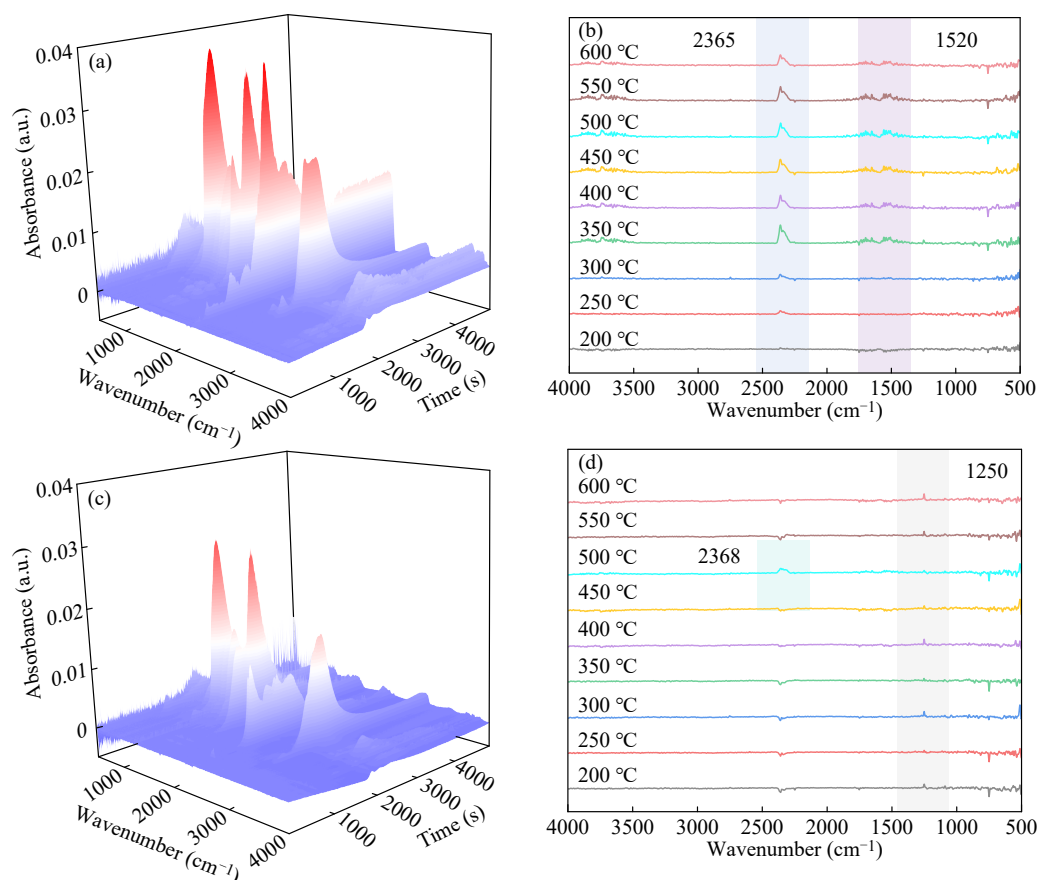


Fig. 6 (a) Three-dimensional TG-FTIR spectra of WPU; (b) TG-FTIR spectra of WPU under different temperatures; (c) Three-dimensional TG-FTIR spectra of DAN9; (d) TG-FTIR spectra of DAN9 under different temperatures.

到了相互印证. 图 6(a)和 6(c)说明了衍生物释放时间集中在约 3000 s.

如图 7 所示, 扫描电子显微镜(SEM)可以观察

到炭层形貌, 拉曼光谱可推测炭层的石墨化程度, 联合分析可更好探究其阻燃机理^[24-26]. 通过 DANWPU 胶膜燃烧后的残炭 SEM 以及拉曼光谱分析, 可以

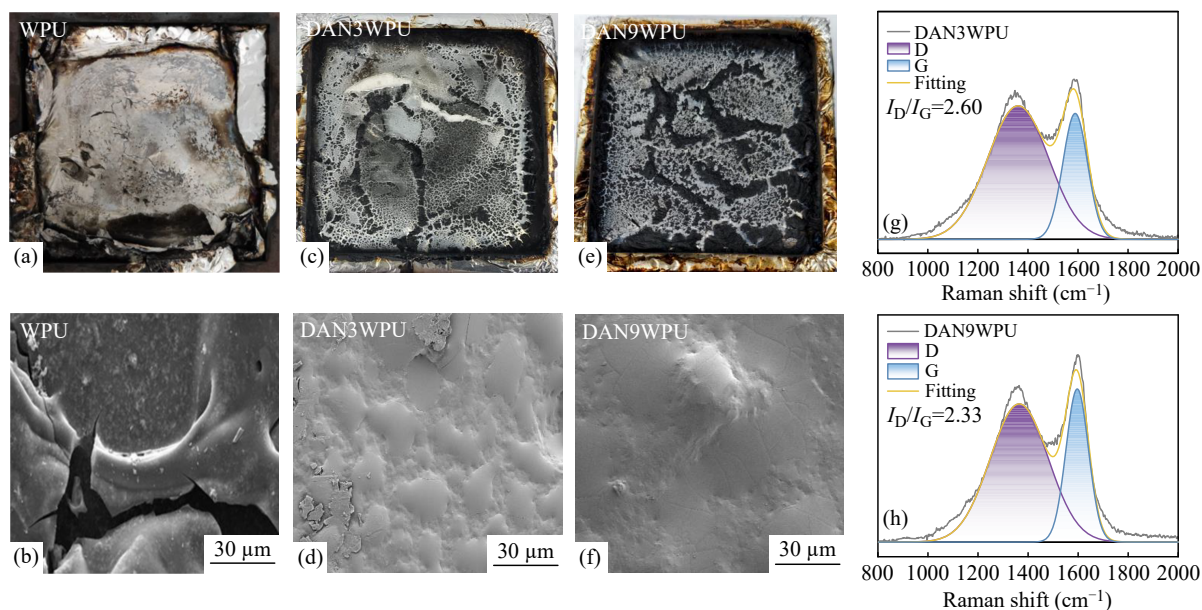


Fig. 7 (a) Conical calorimetry macroscopic image and (b) SEM image of WPU; (c) Conical calorimetry macroscopic image and (d) SEM image of DAN3WPU; (e) Conical calorimetry macroscopic image and SEM image of DAN9WPU; Raman spectra of (g) DAN3WPU and (h) DAN9WPU.

推测 WPU 燃烧后胶膜表面残留物的微观形貌与 DANWPU 胶膜的残留物的差异性. WPU 的残留物表面有很多沟壑和断裂的形貌, 这是由于其在燃烧时, 聚合物分子链链段发生断裂, 小分子挥发, 内部不稳定, 热稳定性差所导致的, 而 DANWPU 未观察到这种情况. 在 DAN 质量分数为 3 wt% 时, 燃烧后胶膜表面残留物的微观形貌, 则是呈现片状, 且没有断层和沟壑出现, 而在质量分数为 9 wt% 时, 则是由更大片状形成. 这可能是由氰基在高温下形成了热稳定的含氮杂环结构, 使炭层更加稳定; 在高温下氰基与磷杂菲基团共同作用使芳环结构石墨化, 形成有序片层堆积所导致的. 在拉曼光谱中, I_D/I_G 比值是衡量碳材料石墨化程度的重要指标, I_D/I_G 比值越小, 表明残炭中有序石墨化结构的占比越高, 石墨化程度越高, 其热稳定性也更强. DAN 质量分数在 3 wt% 和 9 wt% 时, DANWPU 胶膜的燃烧残留物 I_D/I_G 分别为 2.60 和 2.33. 与未改性 WPU 的 I_D/I_G 相比(在我们先前的研究工作中, 未改性 WPU 的 I_D/I_G 值为 4.88^[24-26]), 其值显著降低, 说明了残炭的石墨化程度明显提升, 且随着 DAN 质量分数的增加, 石墨化程度越显著. 这是由于氰基在高温下可发生热交联反应, 形成较为稳定的氮掺杂炭骨架, 此交联结构能减少小分子挥发物的释放, 在高温下热交联作用, 形成交联网络与磷杂菲的酸催化共同发挥成炭作用, 生成氮和磷共掺杂的、致密残炭层; 该残炭层的排列结构更加有序, 其石墨化程度更高, 隔热阻氧及热稳定性更佳, 淬灭阻燃效果更优. 值得注意的是, 氮和磷协同可促使炭层的形成, 发挥隔绝作用, 同时产生的不可燃气体阻碍胶膜继

续燃烧, 达到气相和凝聚相协同阻燃的目的.

2.7 阻燃机理

图 8 为胶膜材料阻燃机理示意图, 氰基在高温下热交联形成三嗪类的氮元素掺杂炭层, 抑制可燃气体释放并增强残炭热稳定性; 磷杂菲分解生成含磷酸类化合物, 并催化分子链段脱水成炭. 氰基和磷杂菲基团的协同改性, 形成了含磷和氮元素共同掺杂的、石墨化残炭, 可有效隔绝热量和氧气的传递, 阻断燃烧持续, 发挥凝聚相阻燃作用. 两者的协同效应促进形成致密、氮/磷共掺杂的炭层, 兼具物理屏障和凝聚相阻燃功能, 显著提升残炭率和热稳定性, 从而有效燃烧并降低热释放速率. 同时, 磷杂菲基团的含磷自由基气相自由基捕获作用^[27], 可以显著降低 $H\cdot$ 、 $HO\cdot$ 、 $HOO\cdot$ 等自由基活性, 抑制燃烧链式反应, 发挥气相阻燃作用. 此外, 我们前期研究了单一组分双垂悬磷杂菲阻燃剂修饰 WPU 存在用量大(20%)的不足、阻燃性能不理想, 说明了阻燃作用机理相对单一, 未发挥凝聚相和气相协同作用^[28]. 简言之, 氰基热交联成炭的凝聚相阻燃和磷杂菲热裂解含磷自由基淬灭的气相阻燃、辅以形成含有磷酸衍生物掺杂的残炭, 共同发挥着协同阻燃作用. 对于高温难以成碳的高分子材料, 引入氰基热交联, 弥补以气相阻燃为主的磷杂菲基团未能充分发挥凝聚相成炭性的不足. 在凝聚相和气相双相, 充分发挥氰基和磷杂菲基团的协同阻燃作用, 探明双基双相协同阻燃机理, 强化该类协同阻燃的重要功能. 为研发双基双相协同型阻燃剂及其应用于高温难以成碳的高分子材料, 提供新的思路和方法.

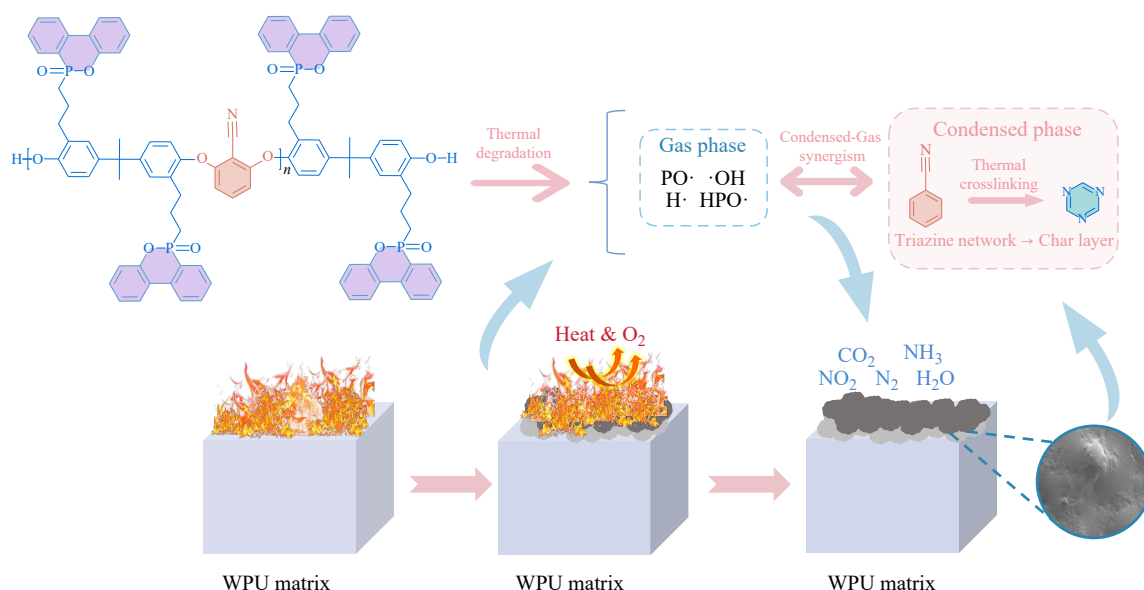


Fig. 8 Schematic diagram of flame retardant mechanism for DANWPU.

2.8 力学性能

图9为WPU经DAN改性后力学性能数据,其拉伸强度有明显上升趋势,而断裂伸长率则是呈现下降趋势.当DAN质量分数为3 wt%时,胶膜的拉伸强度为1.21 MPa,当其质量分数为9 wt%时,拉伸强度达到了2.11 MPa,提升较为明显.氰基通过极性作用和氢键交联提高分子链间作用力^[28],增强材料刚性和抗拉强度;同时,磷杂菲基团的刚性杂环结构可有效分散应力并抑制分子链和分子链之间的滑移,提高材料的韧性和抗冲击性能^[29,30].此外,磷杂菲的分子级均匀程度分散性及其与聚氨酯良好的相容性,可进一步减少力学性能的缺陷^[31,32],优化分子链段组成和微观结构,提升其性能.

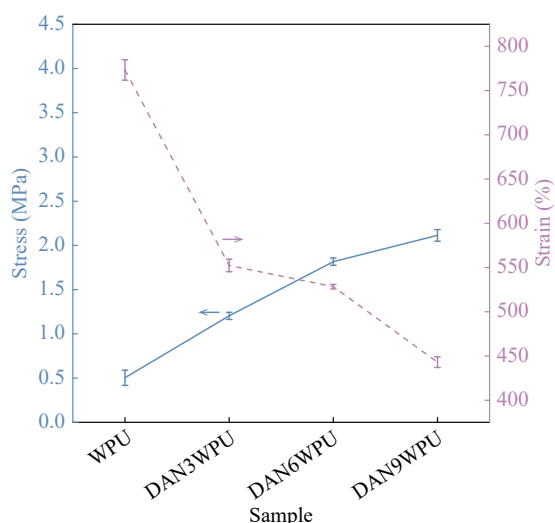


Fig. 9 Mechanical properties of DANWPU films.

3 结论

以2,2'-二烯丙基双酚和2,6-二氟苯甲腈为主要

原料,设计、合成了一种含氰基和磷杂菲协同型大分子阻燃剂(DAN)并将其用于化学改性WPU,研究其阻燃性能和机理.主要研究结果如下:(1)通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱和质谱等表征了其化学组成和结构,证明了含氰基和磷杂菲协同型大分子阻燃剂设计、合成及应用的可行性;(2)阻燃剂修饰后胶膜DANWPU的LOI由22.0%提升至30.6%,UL-94达到了V-0等级,其HRR、THR分别降低了49%和47%,TSP和SPR分别降低了70%和83%,残炭率由0.9%提升至9.6%, T_g 与未改性的WPU胶膜相比,提高了36.0℃;(3)在高温下,氰基的热交联作用促使形成“三嗪环”结构,并与磷杂菲热裂解衍生物共同促成致密的、含氮和磷的石墨化残炭层,发挥凝聚相阻燃;与磷杂菲热裂解的含磷自由基气相淬灭阻燃,发挥了显著的协同阻燃作用.

在该研究中,这类氰基凝聚相促成炭和磷杂菲衍生自由基淬灭的双基双相协同阻燃研究方法,有望为研发其他类型的高性能阻燃高分子材料提供一定的理论和技术支撑.

致谢

国家自然科学基金(基金号 52463006);贵州省低维材料与前沿应用工程研究中心(基金号 2024522800007800);2026年贵州省基础研究计划面上项目(项目号 黔科合基础MS[2026]284);贵州省黑磷规模化制备与产业化应用科技创新人才团队(项目号 CXTD2025037);新型化学气相传输法批量制备黑磷晶体及产业化技术应用(项目号 2025073).

REFERENCES

- Zhan, X.; Chen, J.; Yang, Z. Z.; Wu, G. M.; Kong, Z. W.; Liu, G. F.; Jin, C. Fabrication of multifunctional waterborne polyurethane coatings with flame retardancy and hydrophobicity via phosphorus-silicon synergy and CNC reinforcement. *Prog. Org. Coat.*, **2026**, 210, 109710.
- Wu, C. Q.; Wang, Z.; Xiu, T. Y.; Zhu, X.; Wan, J. M. A self-healing and flame-retardant poly(urethane-urea) elastomer driven by hydrogen bonds and phosphorus-nitrogen synergy. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(2), 499–512.
- Xiao, N. N.; Wang, W.; Ding, C. Y.; Qi, D. M.; Chen, Z. J.; Sun, Y. Y. Castor oil/DOPO-based waterborne polyurethane with flame retardancy-strength balance for microfiber leather. *Chem. Eng. J.*, **2026**, 529, 173207.
- Li, Z. L.; Ye, W.; Ao, X.; Li, P. Y.; Xiao, X.; Li, X. L.; Shang, Z. C.; Wang, D. Y. Phosphate ester-based polyols as flame retardants for flexible polyurethane foam: fire behavior and mechanism. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2026**, 246, 111932.
- Ding, Y. B.; Sun, L. B.; Liu, G. L.; Wang, J. N.; Weng, Y. G.; Qu, J. L.; Wu, X. R.; Wang, Q. J.; Feng, L. X.; Duan, B. R. Enhancing the fire safety of waterborne polyurethane coatings via water-soluble nitrogen-phosphorus flame retardants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2026**, 740, 140248.

- 6 Xiao, T. Y.; Wu, L.; Xu, Q. W.; Yu, X. J.; Fu, Q.; Zhang, F. S.; Li, Y.; Yin, G. M.; Huang, L. Z.; Fatehi, P.; Shi, H. Q. Highly-flame-retardant performance and sustainable polyurethane foams from industrial kraft lignin *via* exploiting lignin demethylation. *Biomacromolecules*, **2025**, 26(10), 6444–6457.
- 7 Wang, Y. H.; Sun, L.; Guo, X. Y.; Ding, L.; Liu, X. H.; Ren, Y. L.; Li, Y. S. Green intrinsic flame-retardant modification of waterborne polyurethane with a phosphorus-nitrogen-silicon-containing biomass-based flame retardant. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(16), 10611–10622.
- 8 Wang, S.; Chen, Y. T.; Zhang, J. D.; Wang, T. Y.; Niu, Y.; Wang, J. T. Enhanced flame retardancy of polyurethane foam with alginate-based flame-retardant coating. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 289, 138968.
- 9 Nizam, M.; Çakır Çanak, T.; Serhatlı, İ. E. Fabrication of fluorine and nitrogen-based flame retardants containing rigid polyurethane foam with improved hydrophobicity and flame retardancy. *ACS Omega*, **2025**, 10(17), 17847–17858.
- 10 Li, G. Y.; Qu, J. R.; Huang, B. Y.; Zhao, H. B.; Sun, W. B.; Zhang, H. P.; Liu, L.; Chen, X. L.; Jiao, C. M. Cobalt/copper coordinated organic-inorganic hybrid fibrous phosphorus-nitrogen flame retardant: simultaneously improving fire safety, deicing and mechanical properties for thermoplastic polyurethane. *Compos. Part B Eng.*, **2025**, 297, 112292.
- 11 Huang, G.; Pan, Y. T.; Liu, L. B.; Song, P. G.; Yang, R. J. Metal-organic frameworks and their derivatives for sustainable flame-retardant polymeric materials. *Adv. Nanocomposites*, **2025**, 2, 1–14.
- 12 Hu, Y. D.; Ye, Y. H.; Wang, J. B.; Zhang, T.; Jiang, S. H.; Han, X. S. Functionalization of chitosan and its application in flame retardants: a review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 295, 139615.
- 13 郭晨阳, 陈浩然, 李冉, 焦凯歌, 赵锦程, 刘艳花, 张建斌, 冯利邦. 基于异质结纳米晶与多层级动态键的高强高韧、全天候自修复聚氨酯. *高分子学报*, **2026**, 57(5), 1178–1190.
- 14 王俊杰, 叶安洪, 方华高, 董晓宇, 张远庆, 张勇, 刘志, 丁运生. 非对称氢键同时提升生物基聚氨酯自修复与力学性能. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1987–1996.
- 15 尚星宇, 俞骁, 金慧丽, 宋元龙, 宋志鹏, 许华君, 肖友华. 阻燃型聚氨酯介电弹性体的设计制备及其电驱动性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(11), 1997–2010.
- 16 胡长文, 杨蕊, 张侃. 黄酮类生物基苯并噁嗪树脂的合成、固化机理及性能研究. *高分子学报*, **2025**, 56(8), 1426–1437.
- 17 Huo, S. P.; Wu, G. M.; Liu, G. F.; Jin, C.; Chen, J.; Kong, Z. W. Catalyst-free construction of biomass-based robust and flame-retardant polyurethane foams. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2024**, 225, 110805.
- 18 Zhang, L. P.; Zhao, Z. G.; Huang, Y. Y.; Zhu, C. J.; Cao, X.; Ni, Y. P. Robust, flame-retardant, and anti-corrosive waterborne polyurethane enabled by a PN synergistic flame-retardant containing benzimidazole and phosphinate groups. *Polymers*, **2023**, 15(10), 2400.
- 19 蔡京燕, 刘璟宏, 汪秀丽. 基于酚羟基动态网络的阻燃环氧树脂构建及其性能协同优化. *高分子学报*, **2025**, 56(8), 1416–1425.
- 20 Zheng, L. W.; Zhan, J.; Wang, J. H.; Xu, Z. R.; Mu, X. W. Highly efficient flame retardancy and fire spread behavior of rigid polyurethane foams with extremely low content of flame retardant. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2024**, 230, 111039.
- 21 Qi, Y. Z.; Bao, D. M.; Ma, S. K.; Huan, X. Y.; Zhang, D. H.; Zhou, G. Y.; Gao, C. T.; Hou, X. Q.; Zhang, Y. P. Increase of bridge length by ingenious grafting of ester chains, imparting epoxy resins superb thermal, smoke suppression, gas-phase flame retardancy, and mechanical properties. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 157356.
- 22 Li, J. H.; Cao, Q.; Zhao, Y.; Gu, C. W.; Liu, B. T.; Fan, Q. Q.; Zhang, C. J.; Huang, Y.; Jiang, S. Z.; Jian, X. G.; Weng, Z. H. Bio-based flame retardant for manufacturing fire safety, strong yet tough versatile epoxy resin. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 276, 111362.
- 23 Jian, H.; Wang, H. S.; Wen, M. Y.; Shi, J. Y.; Park, H. J. High-performance flame-retardant, waterproof, and abrasion-resistant waterborne polyurethane-based transparent coatings for wood protection. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 222, 119804.
- 24 Shang, X.; Jin, Y.; Du, W. N.; Bai, L.; Zhou, R.; Zeng, W. H.; Lin, K. Y. Flame-retardant and self-healing waterborne polyurethane based on organic selenium. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(12), 16118–16131.
- 25 Liang, X. Y.; Liu, C.; Chen, Y. X.; Yin, F. L.; Bao, D. M.; Zhou, G. Y. Waterborne polyurethane composites flame retardancy based on the bi-DOPO derivatives and dangling poly(dimethylsiloxane) chains. *Prog. Org. Coat.*, **2023**, 177, 107388.
- 26 Jiao, D. L.; Sima, H.; Shi, X. L.; Zhang, C. L.; Liu, B. Mussel-inspired flame retardant coating on polyurethane foam. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145588.
- 27 Cui, M. J.; Li, J.; Chen, X. D.; Hong, W.; Chen, Y.; Xiang, J.; Yan, J.; Fan, H. J. A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon. *Prog. Org. Coat.*, **2021**, 158, 106359.
- 28 刘超, 陈雨鑫, 尹付琳, 梁旭阳, 肖寒, 宝冬梅, 龙丽娟, 周国永. 双DOPO悬垂型阻燃剂化学修饰水性聚氨酯的性能. *复合材料学报*, **2023**, 40(5), 2653–2669.
- 29 Zhu, M. H.; Ma, Z. W.; Liu, L.; Zhang, J. Z.; Huo, S. Q.; Song, P. G. Recent advances in fire-retardant rigid polyurethane foam. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2022**, 112, 315–328.

- 30 Yin, X.; Li, L. Q.; Pang, H. S.; Luo, Y. J.; Zhang, B. Halogen-free instinct flame-retardant waterborne polyurethanes: composition, performance, and application. *RSC Adv.*, **2022**, 12(23), 14509–14520.
- 31 Wang, J. Y.; Xu, B.; Wang, X. D.; Liu, Y. T. A phosphorous-based bi-functional flame retardant for rigid polyurethane foam. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2021**, 186, 109516.
- 32 Lubczak, R.; Broda, D.; Kus-Liśkiewicz, M.; Szczęch, D.; Bobko, E.; Dębska, B.; Szpiłyk, M.; Lubczak, J. Flame retardant polyurethane foams with starch unit. *Polym. Test.*, **2021**, 104, 107395.

针对水性聚氨酯(WPU)存在易燃问题,合成含氰基和磷杂菲协同型大分子阻燃剂,并将其修饰WPU. 研究其修饰后WPU氰基和磷杂菲的协同阻燃性能. 该研究结果表明,氰基的凝聚相和磷杂菲的气相具有双基双相协同阻燃作用.

