

· 研究论文 ·

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

尚星宇¹ 俞 骁¹ 金慧丽¹ 宋元龙² 宋志鹏² 许华君² 肖友华^{1*}⁽¹⁾浙江农林大学化学与材料工程学院 杭州 311300)⁽²⁾杭州海维特化工科技有限公司 杭州 311399)

摘 要 介电弹性体(DE)材料在外电场作用下可发生电致驱动变形,能够将电能转换成机械能,在柔性驱动器和软体机器人等领域具有广阔的应用前景.然而,DE材料在高电场下驱动时存在电击穿燃烧风险.为此,本研究以木质素衍生物丁香醛为原料设计合成了一种生物基磷氮型阻燃剂(DHBOP),并将其作为聚氨酯(PU)硬段改性剂改性制备阻燃型PU-DE材料.结果表明,在PU硬段中引入刚性阻燃剂结构能够避免材料的硬化问题,改性PU的初始模量小于0.5 MPa,符合DE材料电场驱动时的柔软要求.相比于未阻燃改性的PU-DE材料,当PU预聚物的硬段中含阻燃剂结构的占比超过50%时,可实现UL-94 V-0评级;并且当PU预聚物的硬段中都含DHBOP时(100% DHBOP-PU),其总释放热以及峰值热释放速率分别最大减少了26%和35%,热失重残炭率从未改性PU-DE材料的0.31 wt%增加至的9.99 wt%,熔滴质量最大减少了62%.在无预拉伸驱动下,50% DHBOP-PU材料在52 MV/m的电场强度下可获得最大的面积应变为63%,该阻燃改性PU材料在DE驱动防火方面有重要意义,将为未来人机交互提供更安全的材料支撑.

关键词 人工肌肉,介电弹性体,聚氨酯,阻燃,安全驱动

引用: 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

Citation: Shang, X. Y.; Yu, X.; Jin, H. L.; Song, Y. L.; Song, Z. P.; Xu, H. J.; Xiao, Y. H. Flame-retardant polyurethane dielectric elastomers: design, fabrication, and electroactuation performance. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 1997-2010

介电弹性体(dielectric elastomer, DE)是一种典型的电活性聚合物,能将电能转换成机械能^[1,2].在DE薄膜上下表面均匀涂覆柔性电极并施加驱动电压,能够产生Maxwell应力,使得软弹的DE薄膜在厚度上被压缩,平面上发生扩张,从而产生驱动变形;撤去驱动电压后,DE薄膜又可以恢复到初始状态.凭借其类肌肉的大形变能力、高能量密度和快速响应特性,DE被誉为新一代人工肌肉材料,在柔性驱动器和软体机器人等领域展现出巨大的应用潜力^[3-13].然而,DE材料在高电场驱动下容易发生电击穿失效,且高介

电材料(如聚丙烯酸酯类和PU类等)存在电击穿燃烧隐患,具有严重的安全性问题^[14-17].

在实现DE材料阻燃方面,已知大部分介电常数相对较高的DE材料(如:聚丙烯酸酯类和PU类)在驱动电击穿时都存在严重的燃烧风险,这主要是由于DE材料本身的热稳定性差,高温下容易发生热分解,并释放出可燃气体加剧燃烧^[18];同时DE材料的成炭性较差,燃烧时难以交联成炭,无法及时形成隔绝氧气和热量的物理屏障;导致目前很少针对实现DE材料电击穿阻燃的研究.材料的阻燃机理主要分为气相阻燃和

2025-05-21收稿,2025-07-10录用,2025-09-26网络出版;国家自然科学基金(基金号22305221)和浙江省自然科学基金探索青年项目(项目号LQ24E030001)资助.

* 通信联系人, E-mail: xiaoyouhua@zafu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25132; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7447

凝聚相阻燃两类^[19,20], 结合DE材料热稳定性和成炭性差的特性, 实现DE材料的阻燃应以气相阻燃为主. 气相阻燃机制主要通过两种方式实现: 一是释放活性物质来捕获燃烧链式反应中的自由基, 从而中断燃烧过程; 二是释放惰性气体以稀释可燃气体浓度, 降低燃烧的可能性^[21]. 气相阻燃剂主要包括卤系阻燃剂、氮系阻燃剂和磷系阻燃剂, 其中9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物阻燃剂同时含有磷、氮元素^[22]. 磷元素在燃烧过程中能够产生磷酸等发挥催化成炭的作用或释放含磷自由基终止燃烧的链式反应^[23]; 氮元素在燃烧过程中通过分解产生氨气和氮气等惰性气体, 稀释氧气或通过吸热降温抑制燃烧^[24]. DOPO及其衍生物阻燃剂兼具气相与凝聚相协同阻燃机制, 具有优异的阻燃性能; 同时, DOPO及其衍生物阻燃剂具有低毒和环境友好的特点, 已被广泛应用于实现弹性体材料的

阻燃^[25,26]. 因此, 在DE材料中引入DOPO及其衍生物高效阻燃剂有望赋予DE材料优异的阻燃性能, 避免DE材料驱动时发生电击穿燃烧风险.

综上所述, 设计构筑阻燃型DE材料可以提高其驱动时的防火安全性, 对于推动其在柔性驱动器和软体机器人等领域的应用具有重要的意义. 因此, 本研究基于丁香醛、DOPO和5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑原料设计合成双羟基的丁香醛基磷氮型阻燃剂, 将刚性阻燃剂共聚引入到PU硬段中, 利用PU软硬段微相分离特性避免因引入刚性改性剂而导致材料明显硬化, 保持改性PU-DE材料具有较低的初始模量, 确保其良好的电驱动性能; 并且赋予PU-DE材料的阻燃性能, 其中苯并咪唑结构的加入有助于提升材料燃烧时的抗熔滴性能^[27,28], 防止PU-DE材料电驱动时发生电击穿燃烧风险, 提高其驱动时的防火安全性(如图1所示).

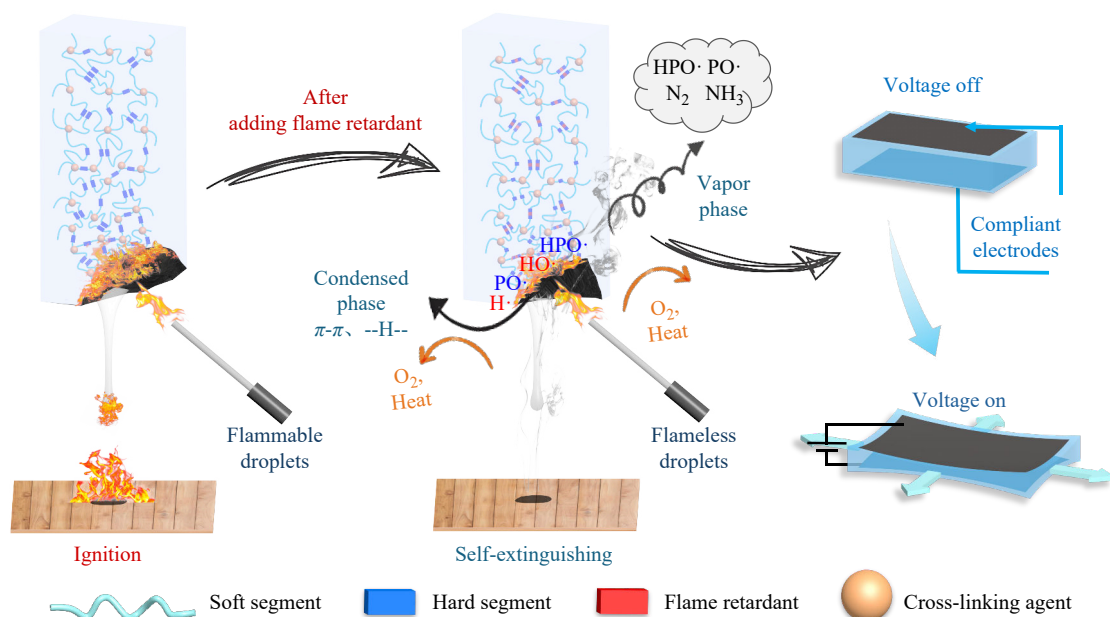


Fig. 1 Proposed flame-retardant mechanism of PU-DE materials and schematic illustration of their fire-safety electroactuation.

1 实验部分

1.1 实验材料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF, HPLC, 99.9%)、丁香醛(SA, 98%)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑($\geq 98\%$)和聚四氢呋喃(M_n 约为250, M_w 约为2900), 购自上海麦克林生化科技有限公司; 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO, AR, 99.5%)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%), 购自阿拉丁试剂(上

海)有限公司; 多亚甲基多苯基多异氰酸酯(MDI-400)购自湖北鑫杰成化工科技有限公司; 无水乙醇(AR, 99.7%)购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 丁香醛基磷氮阻燃剂的合成

将丁香醛(3.64 g, 0.02 mol)和5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(2.24 g, 0.01 mol)溶解在无水乙醇(150 mL)中. 随后, 将溶液倒入500 mL三口烧瓶中, 在90 °C下搅拌反应5 h. 然后, 加入溶质为DOPO (4.32 g, 0.02 mol)的无水乙醇(100 mL)

溶液,并在 90 °C 下继续搅拌 12 h,整个反应过程在氮气保护下进行.最后,产物从反应溶液中沉淀析出,经过抽滤、无水乙醇洗涤和 60 °C 干燥后,得到黄色产物(DHBOP, 8.69 g, 产率 88%).

1.3 阻燃型聚氨酯介电弹性体的制备

为控制 DHBOP 结构在 PU 预聚物硬段中的占比分别为 0%、25%、50%、75% 和 100%,加入的 IPDI 和 DHBOP 的摩尔量组合分别为 0.02 mol IPDI 和 0 mol DHBOP, 0.025 mol IPDI 和 0.005 mol DHBOP, 0.03 mol IPDI 和 0.01 mol DHBOP, 0.035 mol IPDI 和 0.015 mol DHBOP, 0.04 mol IPDI 和 0.02 mol DHBOP. 选择其中一个组合的 IPDI 和 DHBOP, 将其加入 250 mL 三口烧瓶中,于 DMF (50 mL) 中溶解;在氮气保护下,于 75 °C 下搅拌反应 1 h. 然后,向烧瓶中加入 PTMG ($M_n=2900$, 0.02 mol) 和 PTMG ($M_n=250$, 0.02 mol), 继续反应 3 h. 随后,加入 0.6 g 多亚甲基多苯基多异氰酸酯(MDI-400), 搅拌混合 5 min. 最后,将混合物倒入 PTFE 模具中,先在 80 °C 下真空干燥 10 h,然后在 120 °C 下干燥 2 h.

1.4 性能测试表征

1.4.1 丁香醛基磷氮阻燃剂结构表征

使用傅里叶变换红外光谱(FTIR, Nicolet 6700, 美国赛默飞世尔科技公司)对样品的特征官能团进行表征;利用核磁共振波谱仪(NMR, AVANCE III 400M, 德国布鲁克公司),以 DMSO- d_6 为溶剂,测试阻燃剂的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 波谱;利用高分辨质谱仪(MS, ESI-Q-TOF MS/MS, 德国布鲁克公司),测试阻燃剂的分子量.

1.4.2 PU-DE 材料热稳定性能测试

采用热重分析仪(TG, TG 209 F1 Libra, 日本日立)在氮气气氛下对样品进行热稳定性分析,初始温度为 20 °C,以 10 °C/min 的升温速率将样品升温至 800 °C.

1.4.3 PU-DE 材料力学性能测试

根据 GB/T 528-2009 标准利用万能力学试验机(UTM, CMT6104, 美特斯工业系统(中国)有限公司)对样品的力学性能进行测试,拉伸速率为 100 mm/min,拉伸样条为哑铃状 4 型.每组测试样条数量为 5 根,结果取平均值.

1.4.4 PU-DE 材料阻燃性能测试

采用热重-红外联用分析仪(TGA-FTIR, TGA-IR/Nicolet, 美国赛默飞世尔科技公司),在

氮气氛围中以 10 °C/min 的恒定升温速率从 30 °C 升至 800 °C,测定阻燃聚氨酯弹性体的热失重特性及热分解气相产物,评估其热稳定性.依据 ASTM D3801 标准,对阻燃聚氨酯弹性体进行垂直燃烧测试.样品尺寸 125 mm × 13 mm × 1.6 mm,每组 5 个试样,测定余焰时间及燃烧长度,评估材料垂直燃烧特性.采用锥形量热仪(CONE, FTT, 英国 FTT),在 35 kW/m² 辐射热通量下测试阻燃材料(100 mm × 100 mm × 3 mm)的热释放速率与燃烧行为,评估其火灾危险性对垂燃后的样条残留及熔滴质量进行量化处理对比不同阻燃剂添加量的熔滴情况.使用扫描电子显微镜(SEM, SU8010, 日本日立)对样品燃烧后的残炭微观结构进行观察,采用能量色散 X 射线光谱仪(EDS, SU8010, 日本日立)对残炭元素成分进行检测.

1.4.5 PU-DE 材料介电性能测试

DE 薄膜的介电性能通过宽带介电光谱仪(Novocontrol Concept 40, Novocontrol GmbH)测量.将样品切成直径为 22 mm 的圆形,确保表面平坦且厚度均匀.在测试过程中,样品被夹在两个电极板之间(上板:直径 20 mm,厚度 1 mm;下板:直径 30 mm,厚度 2 mm),并承受 1 V 交流电压,频率扫描范围为 $10^7 \sim 10^{-1}$ Hz.实验结果记录了材料的介电常数(ϵ')和介电损耗因子($\tan\delta$).

1.4.6 PU-DE 薄膜介电击穿场强测试

将一定厚度的 PU-DE 薄膜置于铜圆柱电极(直径 25 mm)表面上,然后在薄膜上方放置直径为 5 mm 的半球形电极,为了保证薄膜和半球形电极之间刚好接触上,半球形电极与薄膜之间的压力设置为 5 mN.铜圆柱电极接地,半球形电极连接高电压(DW-P303-1ACD1).随着电压的增加,当达到 PU-DE 薄膜的介电击穿场强时会发生电击穿,此时记录下电击穿时的加载电压,其与薄膜厚度的比值为在该点处的电击穿强度.每张 PU-DE 薄膜上至少重复测试 20 次点击穿实验,其点击穿强度使用 Weibull 函数统计分析,进而确定薄膜的介电击穿场强.

1.4.7 PU-DE 材料驱动性能测试

采用环形刚性夹具(外径 70 mm, 内径 16 mm)夹持未预拉伸 PU-DE 薄膜,薄膜上来两边涂覆有碳膏电极,有效驱动区域为直径 16 mm 的圆形区域.将夹具安装至直径为 60 mm 的玻璃测试腔体内,确保腔体密封性良好,将微型气泵

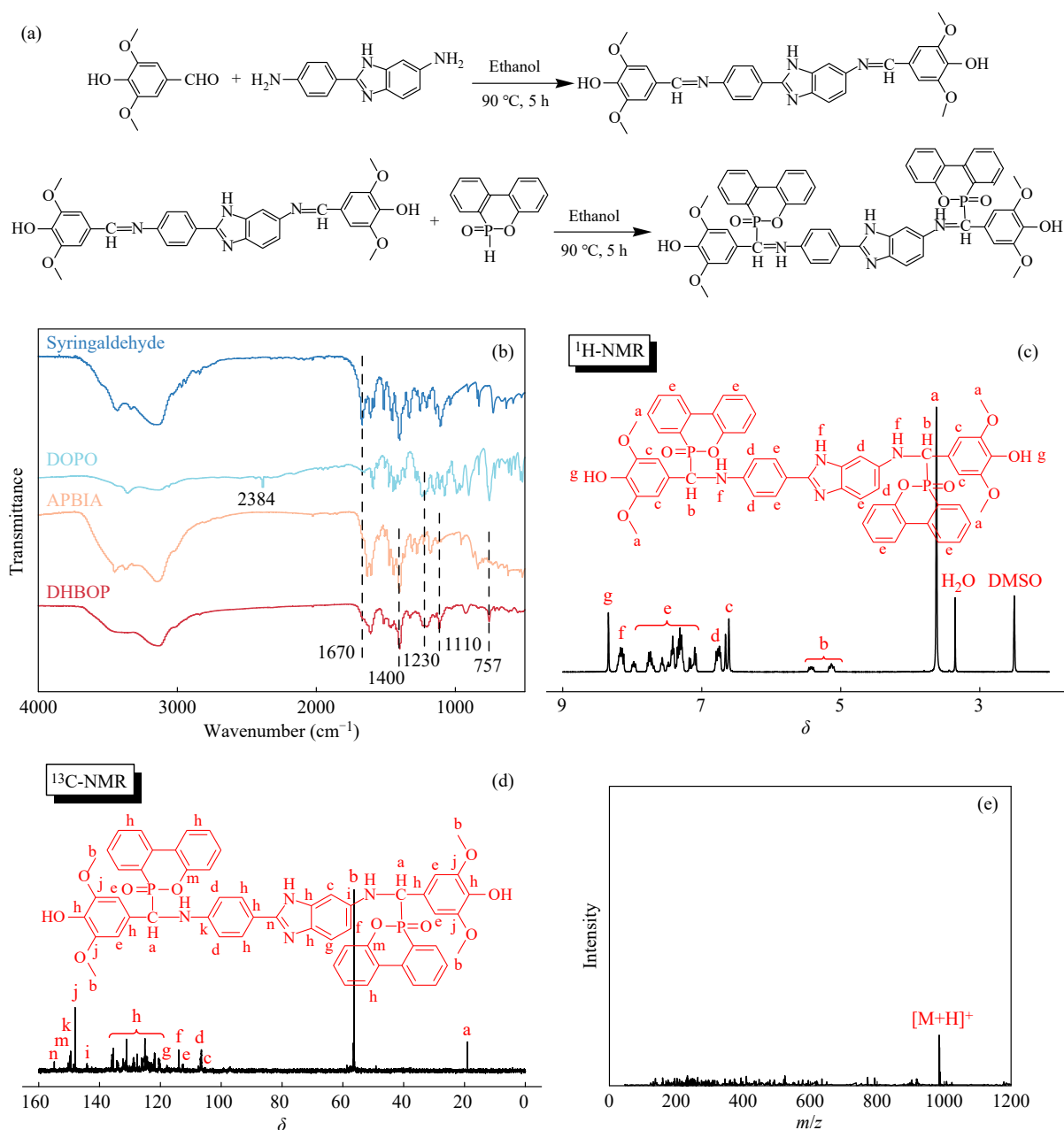
(SC3101PM)和压力传感器(MS5803-01BA)与测试腔体连接,形成闭环控制系统.使用气泵向测试腔内充气,通过压力传感器监测,调整气压偏压为正压100 Pa,并维持稳定.连接高压电源,逐步增加电压,每次升压500 V,用照相机记录各电压下的形变情况,并计算其在不同驱动电场下的面积应变.

2 结果与讨论

2.1 丁香醛基磷氮阻燃剂的结构表征分析

如图2(a)所示,丁香醛基磷氮型阻燃剂(DHBOP)是由丁香醛和5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯

并咪唑经席夫碱反应得到二亚胺中间体,再与DOPO发生磷氢加成反应得到DHBOP.其中,DHBOP和其所用原料的红外谱图如图2(b)所示,其中 1670 cm^{-1} (C=O)处吸收峰的消失,说明丁香醛的醛基参与了反应;并且 2384 cm^{-1} 处(P-H)吸收峰的缺失表明DOPO的P-H键也参与了反应.此外,DHBOP的谱图中出现了 1230 cm^{-1} (P=O)、 1110 cm^{-1} (P-O)和 757 cm^{-1} (P-C) 3个新的特征峰,说明DHBOP中包含DOPO结构,进一步验证了DHBOP的成功合成.图2(c)为 $^1\text{H-NMR}$,其中 $\delta=8.34$ 处的峰归属于羟基(-OH)上的氢原子, $\delta=8.14$ 处的峰归属于N-H处的峰, $\delta=7.97\sim 7.10$



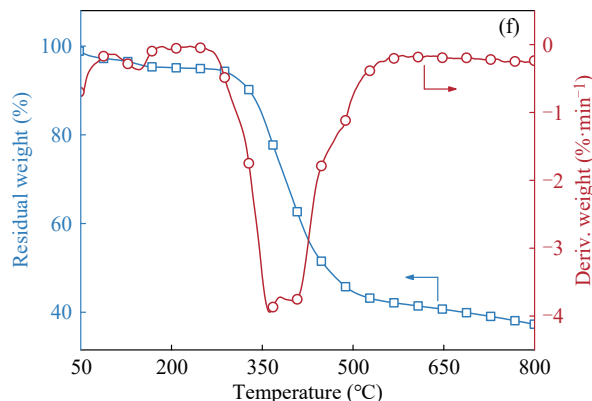


Fig. 2 Design, synthesis and structural characterization of syringaldehyde-derived phosphorus-nitrogen flame retardant (DHBOP). (a) Synthetic route to DHBOP; (b) FTIR spectra of DHBOP and raw materials; (c) ^1H -NMR spectrum, (d) ^{13}C -NMR spectrum, and (e) HRMS spectrum of DHBOP; (f) TGA/DTG thermograms of DHBOP.

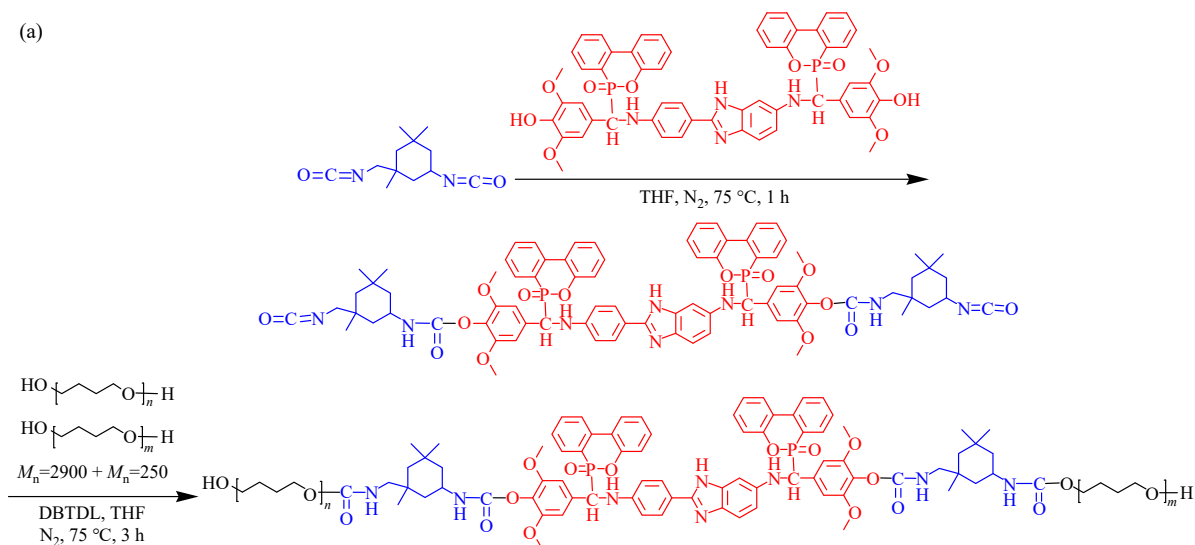
范围内的共振峰对应于 DOPO 芳香环的氢原子以及 5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑芳香环上部分氢原子. $\delta=6.74$ 和 6.61 处的峰分别归属于 5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑和丁香醛的芳香质子. $\delta=5.43$ 和 5.12 处的共振峰(C-H), 以及 $\delta=3.62$ 处的峰(丁香醛的 C-H)进一步证实了分子结构; 同时各氢原子的积分面积之比符合其结构的理论比值. ^{13}C -NMR 如图 2(d)所示, DHBOP 共有 55 个碳原子对应 28 种不同的出峰环境, 其化学位移如下: 19.03 (2C), 56.30 (6C), 106.54 (1C), 106.82 (2C), 112.60 (4C), 113.97 (1C), 117.86 (1C), 120.51 (2C), 121.84 (2C), 121.94 (2C), 122.03 (2C), 122.12 (2C), 124.02 (1C), 125.14 (2C), 127.65 (2C), 128.91 (2C), 131.14 (2C), 132.30 (2C), 133.97 (1C), 134.31 (2C), 135.53 (2C), 135.93 (2C), 136.13 (1C), 144.13 (1C), 148.59 (4C), 149.40 (1C), 150.33 (2C), 154.89 (1C).

如图 2(e)所示, 通过对 DHBOP 的质谱进行分析确认了 DHBOP 的分子量, 谱图中包含一个特征峰: $985 (\text{M}+\text{H}^+)$, 与 DHBOP 的分子量(984)一致. 上述红外、核磁和质谱的测试结果证明了 DHBOP 的成功合成.

图 2(f)为阻燃剂 DHBOP 的热重分析测试结果, 其 $T_{5\%}$ 分解温度为 231.8°C , 随着温度的增加其进入快速热分解阶段, 最大热分解速率对应的温度为 361.7°C , 800°C 时残炭量为 37.29 wt%.

2.2 阻燃型 PU-DE 材料的制备与表征分析

如图 3(a)所示, 将阻燃剂 DHBOP 作为硬段改性剂先与 IPDI 按照 1:2 的摩尔比合成端基为异氰酸酯基封端的新硬段, 再加入含两种不同分子量的软段 PTMG ($M_n=3000$ 和 250)进行反应合成软段封端的预聚体, 可通过控制 DHBOP 和 IPDI 的摩尔比将 DHBOP 在 PU 预聚体硬段中的占比控



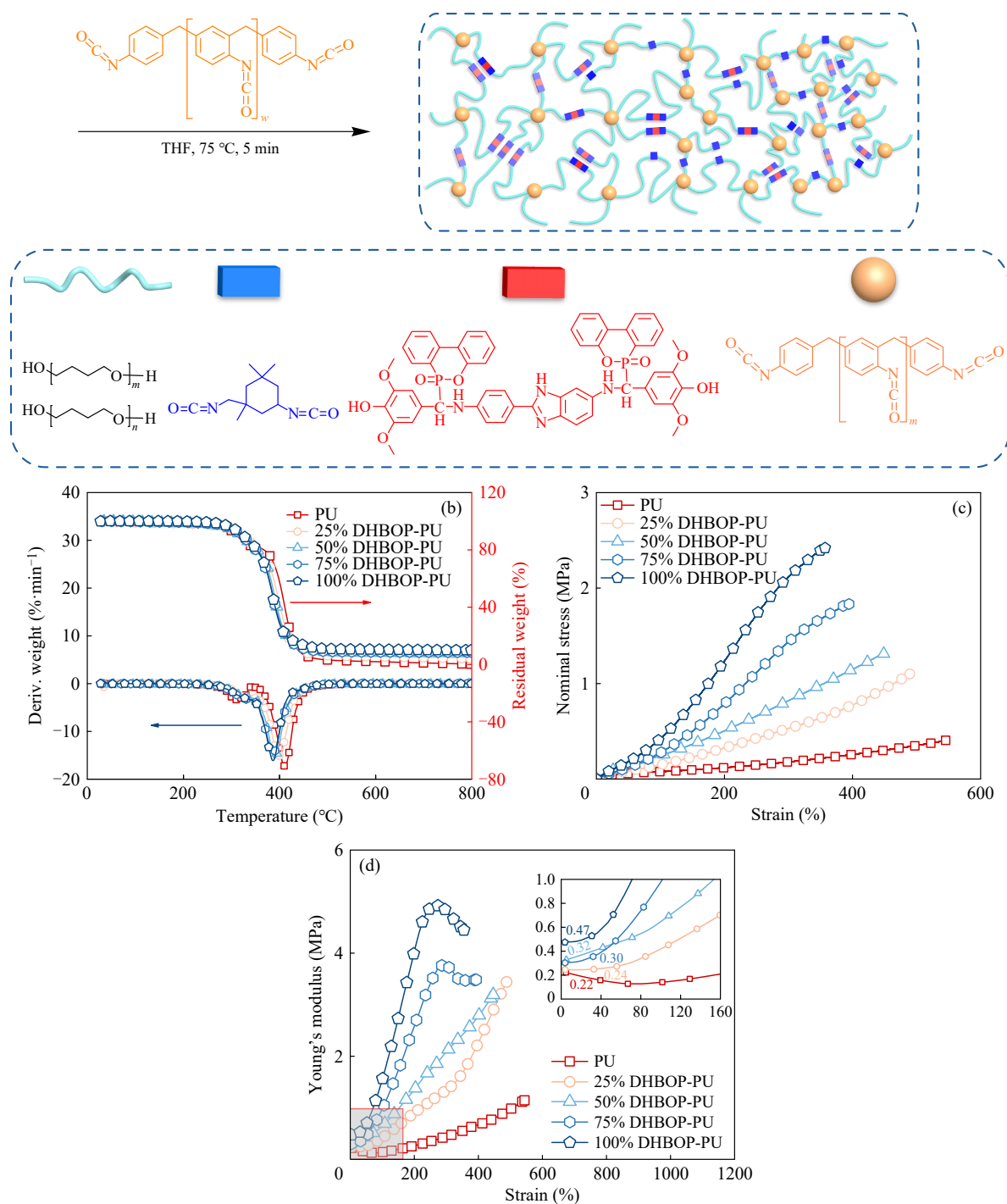


Fig. 3 Preparation and performance characterization of flame-retardant PU-DE materials. (a) Synthetic route to flame-retardant PU-DE materials; (b) TGA/DTG thermograms of neat PU and PU-DE materials with varying proportions of DHBOP in their prepolymer hard segments (0%, 25%, 50%, 75%, and 100%); (c) Stress-strain curves of neat PU and flame-retardant PU-DE materials; (d) Young's modulus-strain curves corresponding to (c).

制为0%、25%、50%、75%和100%；再加入交联剂多亚甲基多苯基多异氰酸酯(MDI 400)得到阻燃型PU-DE材料. 如图3(b)，通过热重分析法对纯PU及阻燃型PU-DE材料进行热稳定性测试分析，结果表明DHBOP的引入显著改善了PU-DE

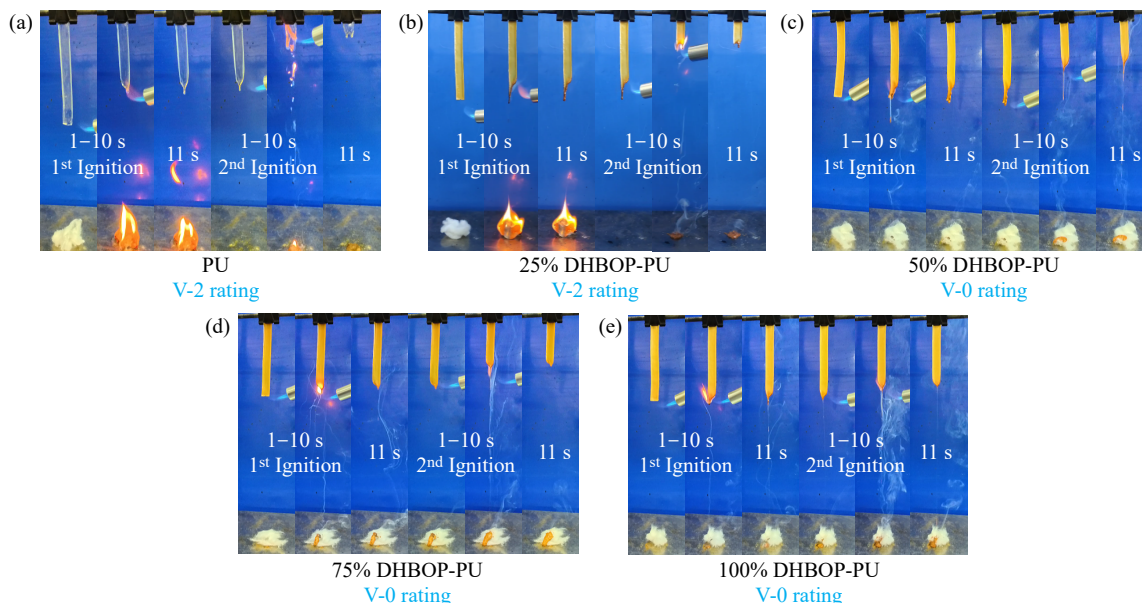
材料的热分解性能和残炭性能. 纯PU的 $T_{5\%}$ 分解温度为292.6 °C，随着温度的增加其进入快速热分解阶段，最大热分解速率对应的温度为409.7 °C，800 °C时残炭量为0.31 wt%. 随着DHBOP在PU硬段中占比的增加，其阻燃PU-DE的 $T_{5\%}$ 逐渐升

高; 当预聚物中DHBOP在硬段中的占比为100%时, 100% DHBOP-PU的 $T_{5\%}$ 为303.1 °C, 最大热分解速率对应的温度略有下降为385.6 °C, 800 °C时残炭量明显增加为9.99 wt%. 这主要是由于DHBOP阻燃剂具有较低的热分解温度, 在阻燃型PU-DE中优先发生热分解, 同时阻燃剂有利于成炭, 导致阻燃型PU-DE中含有的DHBOP结构越多, 其热稳定性越好. PU-DE材料的力学拉伸性能如图3(c)和3(d)所示, 随着DHBOP在PU-DE中占比的增加, 其拉伸强度逐渐升高, 断裂伸长率逐渐下降, 纯PU的拉伸断裂伸长率和拉伸强度分别为545.47%和0.41 MPa, 当预聚物中DHBOP在硬段中的占比为100%时, 其断裂伸长率降至357.10%, 断裂强度升高至2.42 MPa. 这主要是由于在PU硬段中引入DHBOP刚性结构能够增强材料的内聚力, 增强了应变硬化性能, 从而提高材料的拉伸强度, 降低了材料的断裂伸长率. 此外, 相比于纯PU的初始模量, 阻燃型PU-DE材料的初始模量随着硬段中DHBOP结构的增加有所提高, 但都小于0.5 MPa. 这主要是由于PU的硬段与软段由于热力学不相容性会发生微相分离, 产生海岛型微相结构, 硬段间聚集形成分散相, 而软段形成连续相. 阻燃剂被引入到PU硬段中, 微相分离后被限域在分散相中, 对材料初始模量的影响较小, 其初始模量主要受软段连续相影响.

2.3 阻燃型PU-DE材料的阻燃性能分析

通过垂直燃烧测试(UL-94标准)研究了预聚物硬段中DHBOP占比(0%、25%、50%、75%和

100%)对PU-DE阻燃性能的影响(图4(a)~4(e)). 实验数据显示: 当DHBOP在预聚物硬段中的占比<50%时, 试样虽能在2次10 s点火后实现自熄, 但由于燃烧过程中产生大量熔滴并引燃脱脂棉, 材料最终仅能达到UL-94 V-2等级; 当DHBOP在预聚物硬段中的占比 $\geq 50\%$ 时, 试样离火自熄, 且熔滴后脱脂棉未被引燃, 成功通过UL-94 V-0等级. 结合TGA热失重分析可知, 随着DHBOP在PU-DE材料中含量的增加, 材料的阻燃性能逐渐增强, 材料的成炭性能也逐渐增强. 这主要是由于阻燃剂DHBOP在受热分解时一方面会生成如磷酸、聚磷酸等物质, 催化成炭, 炭层覆盖在材料表面, 减少燃烧所需的氧气和热反馈, 抑制火焰蔓延, 同时材料燃烧产生的少量无火焰熔滴也会带走一部分热量使得材料的温度会有所降低; 另一方面, 还会释放含磷自由基终止聚合物燃烧时的链式反应^[27]. 同时, 随着DHBOP在PU-DE材料中含量的增加, 其PU-DE材料的抗熔滴性能逐渐增强, 垂直燃烧测试后的试样长度逐渐增加(图4(f)), 燃烧熔滴质量逐渐减少(图4(g)). 这可能是由于DHBOP中含有苯并咪唑结构, 其可增强分子链间的氢键和 π - π 堆叠作用, 提高熔体黏度, 延长成炭和气相阻燃的时间, 从而抑制熔滴^[27,28]. 此外, 试样锥形量热的测试结果如图4(h)~4(k)和表1所示, 随着DHBOP在PU-DE材料中含量的增加, 试样中的磷元素含量逐渐增加, 燃烧时的热释放量和热释放速率逐渐降低. 相比于纯PU具有46 MJ/m²的总热释放量(THR)和944 kW/m²



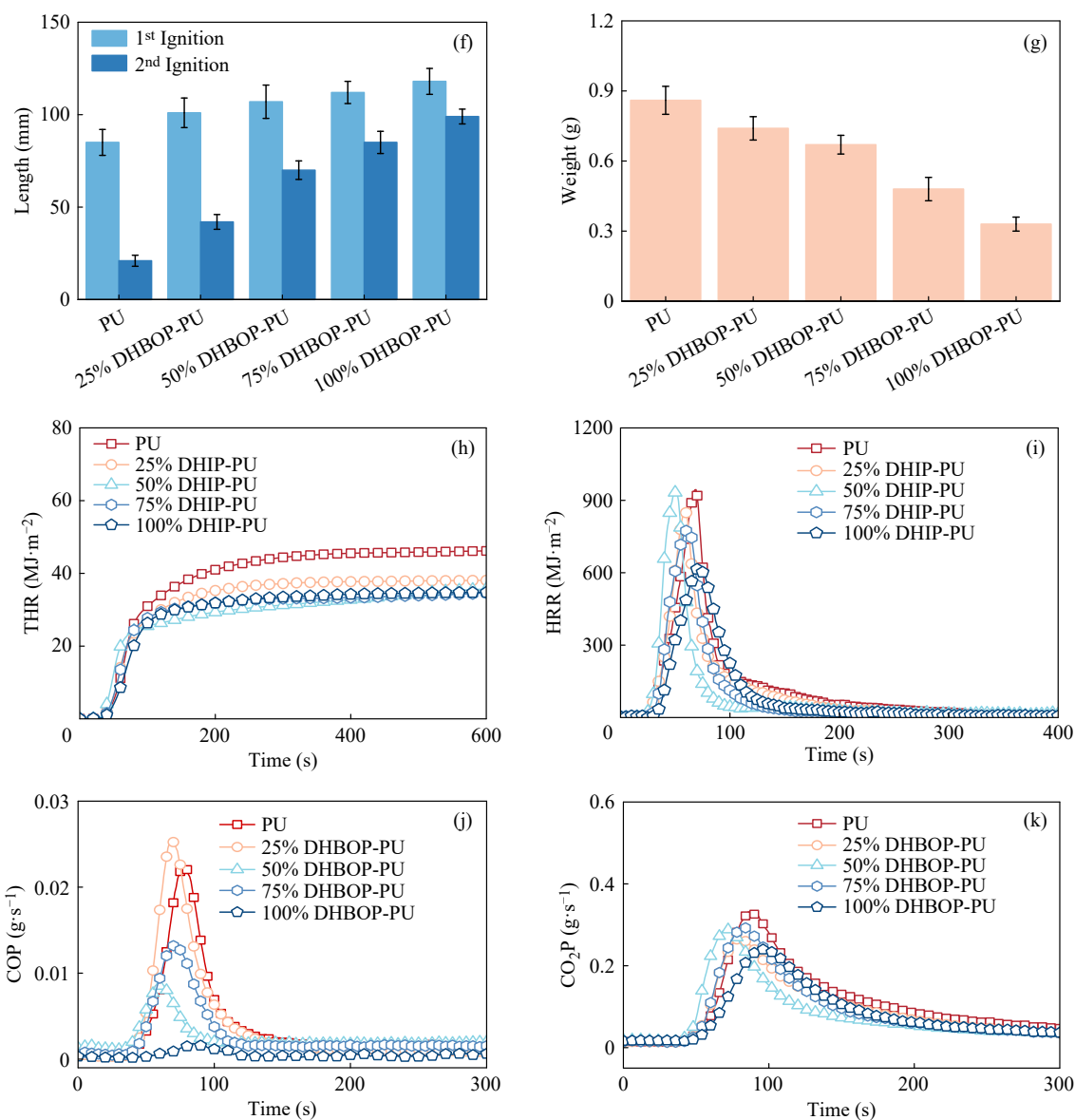


Fig. 4 The flame-retardant properties of PU-DE materials. (a-e) Digital photographs of neat PU and flame-retardant PU-DE materials with varying proportions of DHBOP in their prepolymer hard segments (0%, 25%, 50%, 75%, and 100%) after vertical burning tests; (f) Residual length of burned specimens corresponding to (a-e); (g) The weight of molten drips after combustion corresponding to (a-e); (h) Total heat release (THR) curves, (i) Heat release rate (HRR) profiles, (j) CO production rates, and (k) CO₂ generation patterns of neat PU and flame-retardant PU-DE materials in cone calorimetry tests with an incident heat flux of 35 kW/m².

Table 1 Cone calorimetry test data of PU and DHBOP-PU.

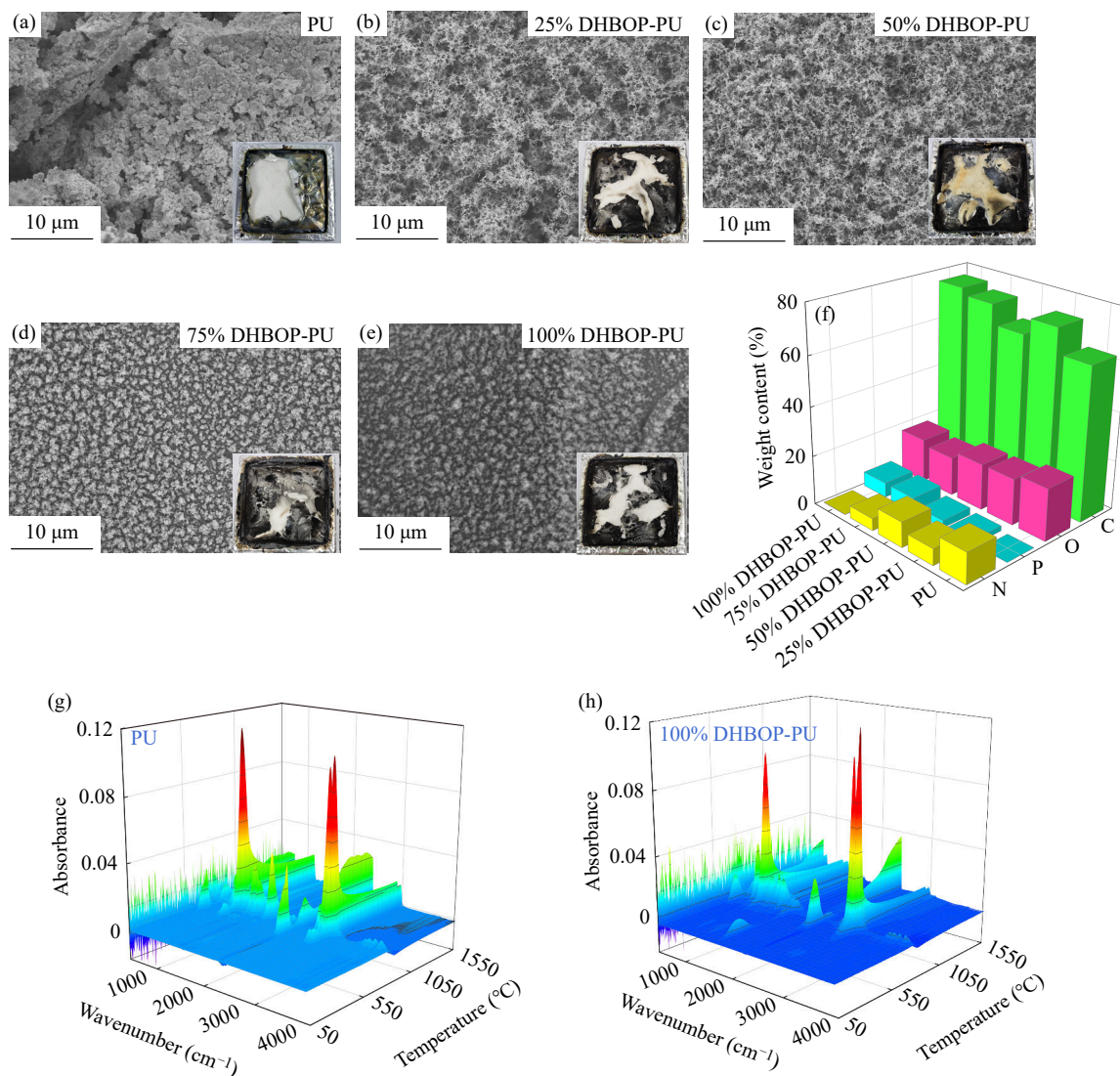
Sample	pHRR ^a (kW/m ²)	THR ^b (MJ/m ²)	TSR ^c (m ² /m ²)	COY ^d (kg/kg)	CO ₂ Y ^e (kg/kg)	P-content ^f (wt%)
PU	944±15	46±5	465±17	0.16±0.03	5.54±0.42	0
25% DHBOP-PU	857±11	38±4	464±13	0.15±0.02	5.21±0.32	0.40
50% DHBOP-PU	934±12	36±7	278±15	0.13±0.02	5.13±0.21	0.75
75% DHBOP-PU	774±10	35±3	217±12	0.13±0.01	5.07±0.23	1.07
100% DHBOP-PU	617±16	34±6	196±11	0.07±0.01	4.95±0.12	1.35

^a pHRR means the peak of heat release rate; ^b THR is the total heat release; ^c TSR is total smoke release; ^d COY means carbon monoxide yield; ^e CO₂Y means carbon dioxide yield; ^f P-content presents the mass percentage of phosphorus element.

的峰值热释放速率(pHRR), 100% DHBOP-PU的THR和pHRR分别降低至34 MJ/m²和617 kW/m². 同时, 燃烧时的烟气指标显著改善, 相比于纯PU具有0.0220 g/s的一氧化碳(CO)峰值释放量和0.332 g/s 二氧化碳(CO₂)峰值释放量, 100% DHBOP-PU的CO峰值释放量和CO₂峰值释放量分别降低至0.0015和0.240 g/s. 同时, 随着DHBOP在PU-DE材料中含量的增加, 燃烧时的总烟雾释放量逐渐降低, CO和CO₂产量也逐渐降低. 这主要是由于DHBOP阻燃剂具有较低的热分解温度(231.8 °C), 会优先发生热分解, 产生含磷自由基和惰性气体, 促进成炭, 进而减少气体释放, 从而起到阻燃效果^[22-26].

锥形量热测试后PU-DE残炭的形貌如图5(a)~5(f)所示, 纯PU的残炭层呈多孔结构且存在大量孔洞, 随着DHBOP在PU-DE材料中含量的增

加, 其改性PU-DE材料燃烧后的残炭量增加且炭层变得更加致密, 炭层中含有的氧、氮含量逐渐减少, 磷、碳含量逐渐增加, 磷含量从纯PU的2.07%增至100% DHBOP-PU的6.04%, 碳含量从纯PU的62.4%提高至100% DHBOP-PU的76.0%. 这表明DHBOP在热分解过程中具有促进成炭、抑制燃烧的效果, 这与前期热重分析(TGA)数据的趋势一致. 这主要是由于DHBOP中的DOPO结构能够分解产生磷酸和聚磷酸等物质, 具有促进脱水成炭的效果^[22-26]. 另外, DHBOP中的苯并咪唑结构也可以促进成炭, 形成物理保护屏障, 防止进一步燃烧^[27,28]. 进一步, 通过TG-IR联用技术对比分析了纯PU与100% DHBOP-PU的热裂解产物(图5(g)~5(j)), 从热解气相产物的红外光谱中可以看出主要的热解挥发物位于3568~3842 cm⁻¹ (H₂O)、2948 cm⁻¹ (碳氢化合物)、



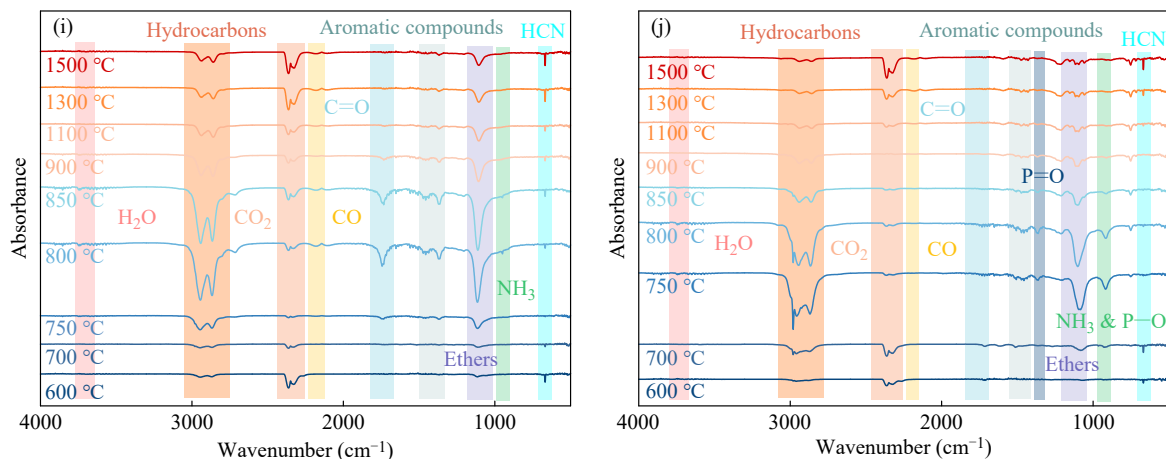


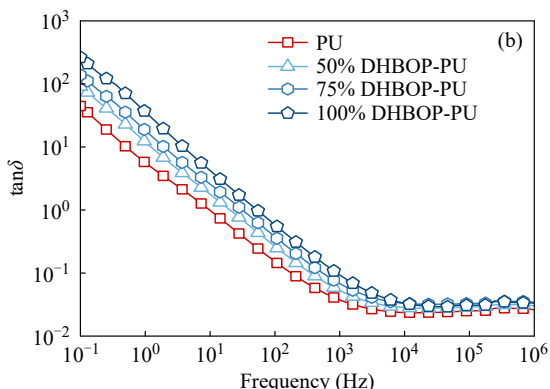
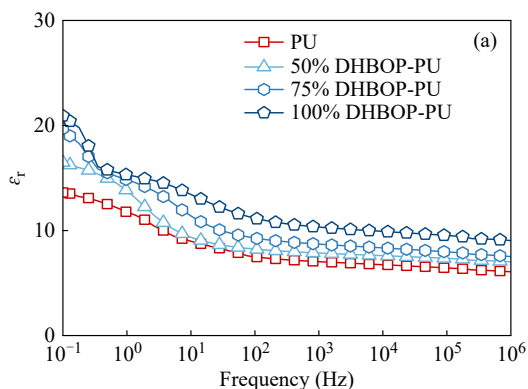
Fig. 5 Analysis of the flame-retardant mechanism of PU-DE materials. (a–e) SEM images of PU-DE materials with varying proportions of DHBOP in their prepolymer hard segments (0%, 25%, 50%, 75%, and 100%) after cone calorimetry tests; (f) The elemental composition of char layers of PU-DE materials after cone calorimetry tests corresponding to (a–e); The 3D TG-IR spectra of (g) neat PU and (h) 100% DHBOP-PU. FTIR spectra of volatile products for (i) neat PU and (j) 100% DHBOP-PU under different temperatures.

2367 cm^{-1} (CO_2)、2174 cm^{-1} (CO)、1765 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、1400~1600 cm^{-1} (芳香族化合物)、1150~1300 cm^{-1} (醚类)和965 cm^{-1} (NH_3)。除了上述产物外, 100% DHBOP-PU的热分解还导致位于1300 cm^{-1} ($\text{P}=\text{O}$)和937 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}$)处的新热解挥发物的出现。P=O和P-O键的存在表明磷氧自由基的形成和释放, 这些自由基能够捕获支持燃烧反应所需的自由基($\text{H}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$)。

该阻燃剂在较低温度下(231.8 $^{\circ}\text{C}$)即可优先发生热分解, 产生含磷自由基和惰性气体^[22~26], 这些活性物质一方面通过催化形成致密炭层, 有效阻隔氧气并抑制热反馈; 另一方面, 其分子中含有的苯并咪唑结构通过增强分子链间的氢键和 $\pi-\pi$ 堆叠作用, 显著提升材料熔体黏度^[27,28]。这种双重作用不仅延长了成炭反应时间, 同时抑制熔滴现象并强化气相阻燃效果, 最终形成凝聚相-气相协同的阻燃机制。

2.4 阻燃型PU-DE材料的驱动性能分析

当DHBOP结构在PU预聚物硬段中的占比 $\geq 50\%$ 时, 其制备的PU-DE材料(50% DHBOP-PU、75% DHBOP-PU和100% DHBOP-PU)具有较好的阻燃效果, 能够达到UL-94 V-0等级。相比于纯PU材料的介电常数(7.02, 1 kHz)和本征电击穿场强(20.50 MV/m), 随着PU硬段中DHBOP阻燃剂的含量增加, 其阻燃型PU-DE材料的介电常数和本征电击穿场强逐渐增加, 100% DHBOP-PU的介电常数升高至10.32 (1 kHz), 本征电击穿场强升高至35.97 MV/m (图6(a)~6(d))。这主要是由于阻燃剂DHBOP结构具有一定的极性, 有助于提高材料的介电常数; 此外, 由于聚氨酯软硬段微相分离特性, 随着PU硬段中DHBOP刚性结构的增加, 有助于硬段微区的形成, 在电击穿过程中能够起到阻挡的作用^[29], 从而提高PU-DE材料的电击穿场强。



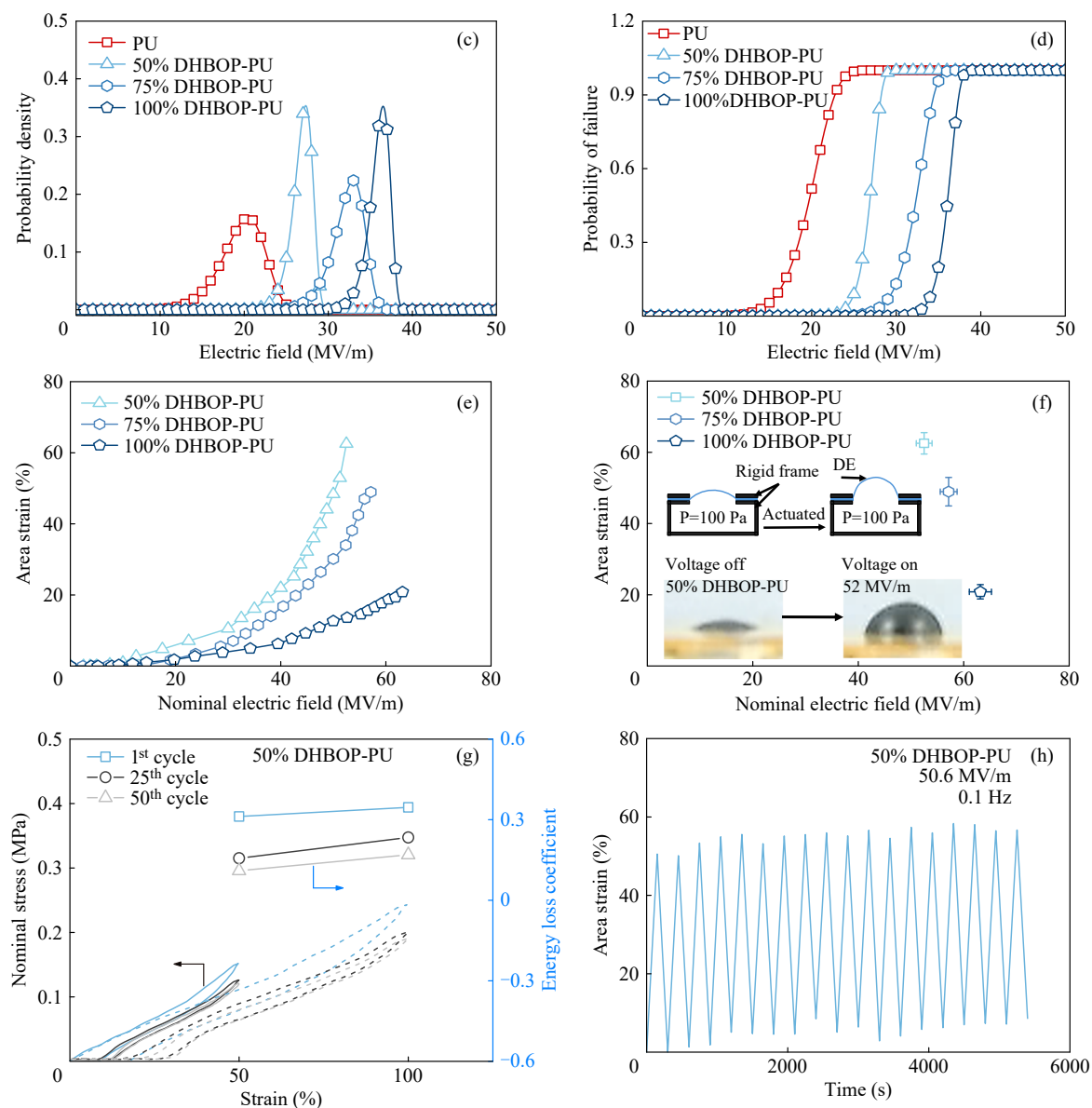


Fig. 6 Dielectric properties and electroactuation performance of flame-retardant PU-DE materials. (a) The dielectric constant and (b) dielectric loss factor of the neat PU and flame-retardant PU-DE materials (with 50%, 75%, and 100% proportions of DHBOP in their prepolymer hard segments); (c, d) Weibull plots of the probability density function and cumulative distribution function for PU-DE materials corresponding to (a, b); (e, f) Actuated area strain versus applied electric field curves of the flame-retardant PU-DE materials corresponding to (a, b); The inserted illustration is a diaphragm actuator with 100 Pa bias air pressure and the comparative photographs of 50% DHBOP-PU before and after actuation at their maximum electric field; (g) Cyclic tensile curves and energy loss coefficient of 50% DHBOP-PU with 50% and 100% tensile strains after 50 cyclic tensile tests; (h) Cyclic actuation of 50% DHBOP-PU under 50.6 MV/m at 0.1 Hz.

在无预拉伸且控制 100 Pa 偏压条件下, 研究了以上三种阻燃型 PU-DE 材料的电驱动性能(如图 6(e)和 6(f)). 随着驱动电场的增加, 阻燃型 PU-DE 材料的驱动面积应变逐渐增加; 随着 DHBOP 在 PU 材料硬段中占比的增加, 相同驱动电场下其驱动变形逐渐减小. 其中, 50% DHBOP-PU 在 52 MV/m 的电场强度下其面积应变最大为 63%, 而 100% DHBOP-PU 在 63 MV/m

的电场强度下的驱动面积应变最大为 21%. 这主要是由于随着驱动电场强度的增加, 其产生的 Maxwell 应力($P = \epsilon E^2$, ϵ 为材料的介电常数, E 为驱动场强)相应增加, 进而增大了驱动应变; 另外, 随着 PU-DE 材料中 DHBOP 结构的含量增加, 材料的初始模量相对增加, 应变硬化性能增强, 导致材料中 DHBOP 结构越多, 相同驱动电场下的驱动应变越小. 此外, 进一步表征了 50%

DHBOP-PU 材料的力学循环拉伸性能和驱动循环性能. 材料首圈拉伸的塑性变形较大, 随着循环拉伸次数的增加, 其拉伸回复性变好, 相应的能量损耗系数在降低(图 6(g)); 在 0.1 Hz 循环驱动下具有较好的驱动稳定性(图 6(h)).

3 结论

以木质素衍生物丁香醛、DOPO、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑为原料设计合成了一种生物基磷氮型阻燃剂, 并将其作为 PU 硬段改性剂改性制备阻燃型 PU-DE 材料, 为柔性驱动器和软体机器人等领域提供防火安全的驱动材料. 主要结论如下:

(1)经 FTIR、NMR 和 HRMS 表征分析成功验证反应型丁香醛基磷氮阻燃剂(DHBOP)的设计合成.

(2)通过将 DHBOP 作为硬段改性剂引入 PU-DE 材料, 能够有效避免复合刚性结构引发的材料硬化问题, 确保阻燃型 PU-DE 材料具有较低的初始模量, 小于 0.5 MPa, 满足其电驱动时的柔软性要求.

(3)当制备 PU-DE 的预聚物硬段中的 DHBOP 结构占比 $\geq 50\%$ 时, 其阻燃型 PU-DE 材料可通过 UL-94 V-0 评级且具有一定的抗熔滴效果. 无预拉伸情况下, 50% DHBOP-PU 材料在 52 MV/m 电场下可实现 63% 的最大面积应变.

REFERENCES

- 1 Guo, Y. X.; Qin, Q. C.; Han, Z. Q.; Plamthottam, R.; Possinger, M.; Pei, Q. B. Dielectric elastomer artificial muscle materials advancement and soft robotic applications. *SmartMat*, **2023**, 4(4), e1203.
- 2 锁志刚, 曲绍兴. 介电高弹聚物理理论. *力学进展*, **2011**, 41(6), 730–750.
- 3 Li, G. R.; Chen, X. P.; Zhou, F. H.; Liang, Y. M.; Xiao, Y. H.; Cao, X. N.; Zhang, Z.; Zhang, M. Q.; Wu, B. S.; Yin, S. Y.; Xu, Y.; Fan, H. B.; Chen, Z.; Song, W.; Yang, W. J.; Pan, B. B.; Hou, J. Y.; Zou, W. F.; He, S. P.; Yang, X. X.; Mao, G. Y.; Jia, Z.; Zhou, H. F.; Li, T. F.; Qu, S. X.; Xu, Z. B.; Huang, Z. L.; Luo, Y. W.; Xie, T.; Gu, J.; Zhu, S. Q.; Yang, W. Self-powered soft robot in the Mariana trench. *Nature*, **2021**, 591(7848), 66–71.
- 4 Shi, Y.; Askounis, E.; Plamthottam, R.; Libby, T.; Peng, Z. H.; Youssef, K.; Pu, J. H.; Pelrine, R.; Pei, Q. B. A processable, high-performance dielectric elastomer and multilayering process. *Science*, **2022**, 377(6602), 228–232.
- 5 Yin, L. J.; Du, B. Y.; Hu, H. Y.; Dong, W. Z.; Zhao, Y.; Zhang, Z. L.; Zhao, H. C.; Zhong, S. L.; Yi, C. Y.; Qu, L. T.; Dang, Z. M. A high-response-frequency bimodal network polyacrylate elastomer with ultrahigh power density under low electric field. *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 9819.
- 6 Xiao, Y. H.; Mao, J.; Shan, Y. J.; Yang, T.; Chen, Z. Q.; Zhou, F. H.; He, J.; Shen, Y. Q.; Zhao, J. J.; Li, T. F.; Luo, Y. W. Anisotropic electroactive elastomer for highly maneuverable soft robotics. *Nanoscale*, **2020**, 12(14), 7514–7521.
- 7 Zhang, C. C.; Chen, G. C.; Zhang, K. H.; Jin, B. J.; Zhao, Q.; Xie, T. Repeatedly programmable liquid crystal dielectric elastomer with multimodal actuation. *Adv. Mater.*, **2024**, 36(16), 2313078.
- 8 Tang, C.; Du, B. Y.; Jiang, S. W.; Shao, Q.; Dong, X. G.; Liu, X. J.; Zhao, H. C. A pipeline inspection robot for navigating tubular environments in the sub-centimeter scale. *Sci. Robot.*, **2022**, 7(66), eabm8597.
- 9 Gu, G. Y.; Zou, J.; Zhao, R. K.; Zhao, X. H.; Zhu, X. Y. Soft wall-climbing robots. *Sci. Robot.*, **2018**, 3(25), eaat2874.
- 10 Feng, W. W.; Sun, L.; Jin, Z. K.; Chen, L. L.; Liu, Y. C.; Xu, H.; Wang, C. A large-strain and ultrahigh energy density dielectric elastomer for fast moving soft robot. *Nat. Commun.*, **2024**, 15(1), 4222.
- 11 Dou, X. R.; Chen, Z. Q.; Ren, F. H.; He, L. J.; Chen, J. X.; Yin, L. J.; Luo, Y. W.; Dang, Z. M.; Mao, J. Dielectric elastomer network with large side groups achieves large electroactive deformation for soft robotic grippers. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(44), 2407049.
- 12 He, J.; Chen, Z. Q.; Xiao, Y. H.; Cao, X. N.; Mao, J.; Zhao, J. J.; Gao, X.; Li, T. F.; Luo, Y. W. Intrinsically anisotropic dielectric elastomer fiber actuators. *ACS Mater. Lett.*, **2022**, 4(3), 472–479.
- 13 Chen, Y. F.; Zhao, H. C.; Mao, J.; Chirarattananon, P.; Helbling, E. F.; Hyun, N. P.; Clarke, D. R.; Wood, R. J. Controlled flight of a microrobot powered by soft artificial muscles. *Nature*, **2019**, 575(7782), 324–329.
- 14 Zhang, Y.; Ellingford, C.; Zhang, R. N.; Roscow, J.; Hopkins, M.; Keogh, P.; McNally, T.; Bowen, C.; Wan, C. Y. Electrical and mechanical self-healing in high-performance dielectric elastomer actuator materials. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(15), 1808431.
- 15 Zhang, Y.; Khanbarez, H.; Roscow, J.; Pan, M.; Bowen, C.; Wan, C. Y. Self-healing of materials under high electrical stress. *Matter*, **2020**, 3(4), 989–1008.

- 16 Yu, L. Y.; Skov, A. L. Molecular strategies for improved dielectric elastomer electrical breakdown strengths. *Macromol. Rapid Commun.*, **2018**, 39(16), 1800383.
- 17 La, T. G.; Lau, G. K. Inhibiting electro-thermal breakdown of acrylic dielectric elastomer actuators by dielectric gel coating. *Appl. Phys. Lett.*, **2016**, 108(1), 012903.
- 18 Yin, Y. T.; University, T.; Li, W.; Feng, M.; Hu, X. D.; Niu, J. R.; University, T.; Yao, J. B.; University, T. Fabrication of flame-retardant and anti-dripping waterborne polyurethane containing phosphorus/silicon via a green and feasible strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2025**, 13(9), 3522–3533.
- 19 Liu, B. W.; Zhao, H. B.; Wang, Y. Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), 2107905.
- 20 Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34(10), 1068–1133.
- 21 Lazar, S. T.; Kolibaba, T. J.; Grunlan, J. C. Flame-retardant surface treatments. *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5(4), 259–275.
- 22 Velencoso, M. M.; Battig, A.; Markwart, J. C.; Scharrel, B.; Wurm, F. R. Molecular firefighting: How modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57(33), 10450–10467.
- 23 Liu, M. Y.; Qiao, J. X.; Zhang, X. G.; Guo, Z. J.; Liu, X. J.; Lin, F. K.; Yang, M. Y.; Fan, J. H.; Wu, X. W.; Huang, Z. H. Flame retardant strategies and applications of organic phase change materials: a review. *Adv. Funct. Mater.*, **2025**, 35(2), 2412492.
- 24 Hou, Y. B.; Liu, L. X.; Qiu, S. L.; Zhou, X.; Gui, Z.; Hu, Y. DOPO-modified two-dimensional co-based metal-organic framework: preparation and application for enhancing fire safety of poly(lactic acid). *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(9), 8274–8286.
- 25 Xue, Y. J.; Zhang, M.; Huo, S. Q.; Ma, Z. W.; Lynch, M.; Tuten, B. T.; Sun, Z. Q.; Zheng, W.; Zhou, Y. H.; Song, P. G. Engineered functional segments enabled mechanically robust, intrinsically fire-retardant, switchable, degradable Polyurethane adhesives. *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 34(49), 2409139.
- 26 Yao, Y. Q.; Man, J.; Wang, X.; Gu, X. Y.; Zheng, Z. F.; Li, H. F.; Sun, J.; Meng, D.; Zhang, S.; Dong, Q. X. Development of a DOPO-based flame retardant with pendant chains for enhanced polyurethane elastomers. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 236, 111302.
- 27 Huo, S. Q.; Liu, Z. T.; Li, C.; Wang, X. L.; Cai, H. P.; Wang, J. Synthesis of a phosphaphenanthrene/benzimidazole-based curing agent and its application in flame-retardant epoxy resin. *Polym. Degrad. Stab.*, **2019**, 163, 100–109.
- 28 Liu, Y. L.; Yu, Z.; Lu, G. M.; Chen, W. D.; Ye, Z. X.; He, Y. R.; Tang, Z. B.; Zhu, J. Versatile levulinic acid-derived dynamic covalent thermosets enabled by *in situ* generated imine and multiple hydrogen bonds. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 139053.
- 29 Xiao, Y.; Chen, Z.; Mao, J.; Cao, X.; He, J.; Yang, T.; Chen, L.; Yang, X.; Zhao, J.; Li, T.; Luo, Y. Self-strengthening dielectric elastomer with improving the performance of soft actuator under sub-kV activation. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306, 2000732

Research Article

Flame-retardant Polyurethane Dielectric Elastomers: Design, Fabrication, and Electroactuation Performance

Xing-yu Shang¹, Xiao Yu¹, Hui-li Jin¹, Yuan-long Song², Zhi-peng Song², Hua-jun Xu², You-hua Xiao^{1*}

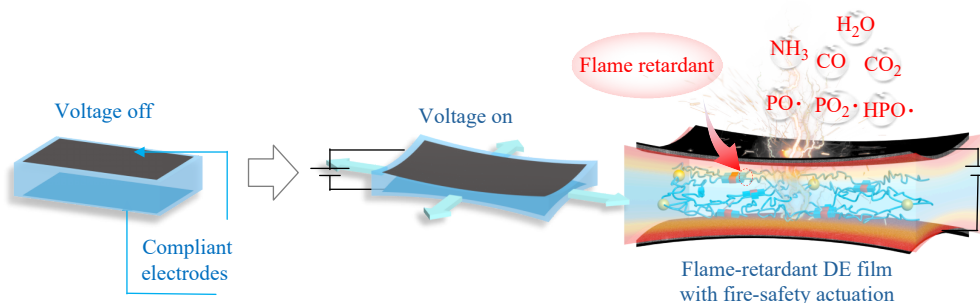
(¹College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300)

(²Hangzhou Hywelt Chemical Technology Co., Ltd., Hangzhou 311300)

Abstract Dielectric elastomer (DE) materials exhibit electro-induced actuation deformation under external electric fields, enabling efficient conversion of electrical energy to mechanical energy, demonstrating promising applications in flexible actuators and soft robotics. However, DE materials face inherent risks of electrical

* Corresponding author: You-hua Xiao, E-mail: xiaoyouhua@zafu.edu.cn

breakdown and combustion during high-field actuation. To address this challenge, this study designed and synthesized a bio-based phosphorus-nitrogen flame retardant (DHBOP) from lignin-derived syringaldehyde, which was subsequently incorporated as a hard-segment modifier to develop flame-retardant PU-DE materials. Key findings reveal that introducing the rigid flame-retardant structure into PU hard segments effectively prevents material hardening issues. The modified PU demonstrates a low initial modulus (<0.5 MPa), satisfying the softness requirements for electric field-driven DE materials. Compared with pristine PU-DE, the modified PU-DE materials achieves UL-94 V-0 rating when the flame-retardant content exceeds 50% in the hard segments of PU prepolymer. Notably, the 100% DHBOP-PU formulation exhibits remarkable fire safety improvements: total heat release (THR) and peak heat release rate (PHRR) are reduced by 26% and 35%, respectively, while the residual char yield increases from 0.31 wt% to 9.99 wt% during thermogravimetric analysis. Melt dripping mass shows a maximum 62% reduction. Without pre-stretching, the 50% DHBOP-PU achieves maximum 63% area strain under 52 MV/m electric field, maintaining high actuation performance. This work provides a strategy for developing fire-safety DE actuators, with significant implications for human-machine interactive systems.



Keywords Artificial muscle, Dielectric elastomer, Polyurethane, Flame-retardant, Safe actuation