

http://pmse.scu.edu.cn

磷硅复合改性水性UV固化六臂型聚氨酯的制备与性能

安炳辉, 姚伯龙, 姚旭, 宋健, 曹小凤

(江南大学合成与生物胶体教育部重点实验室 化学与材料工程学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 采用二氯磷酸苯酯、三乙胺、甲基丙烯酸羟乙酯、2-(二乙胺基)乙醇和二乙醇胺合成了含磷二元醇(P-2OH), 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚碳酸酯二元醇(PCDL)、端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)、含磷二元醇(P-2OH)、二羟甲基丙酸(DMPA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、双季戊四醇(Di-PE)和三乙胺合成了磷硅复合改性的水性UV固化的六臂聚氨酯。通过红外光谱和核磁共振对聚合物的合成情况进行表征。与纯WPU相比, 当含磷二元醇的质量分数为21.1%、端羟基聚二甲基硅氧烷含量为12.1%时, 涂膜的综合性能最佳, 其耐水性增强, 极限氧指数(LOI)由17.8%增加到27.5%, UL-94等级达到V-0级, 残炭的石墨化程度提高, 阻燃性能变好。

关键词: 六臂型聚氨酯; 阻燃; 水性UV固化; 复合改性

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

水性UV固化聚氨酯是一种经济、环保的聚合物^[1]。由于其良好的耐磨性、耐腐蚀性等性能^[2], 受到了众多研究者的关注。与线型聚合物相比, 多臂型聚合物因其独特的结构和性质, 如良好的溶解性, 优异的流动性和成膜性^[3], 将其引入UV固化的聚氨酯涂料中可有效提高聚氨酯的力学性能。但是, 通常聚氨酯的阻燃性能很差, 所以能够环保有效地提高聚氨酯的阻燃性能, 在聚氨酯应用中尤为重要^[4]。

在过去的几十年里, 卤代阻燃剂由于其用量少、阻燃效率高而被广泛用于制备阻燃材料^[5]。然而, 含卤素阻燃剂在燃烧过程中会产生大量有毒烟雾和腐蚀性气体, 这将对自然生态系统和人类健康构成巨大威胁^[6]。因此, 卤化阻燃剂在工业领域受到广泛限制。近年来, 在环境保护的迫切要求下, 无卤阻燃剂的研究引起了研究人员的广泛关注^[7, 8]。含磷化合物被认为是最有效的阻燃剂之一, 研究表明, 有机磷阻燃剂的热解产物有助于催化残炭层的形成, 残炭层可以通过分离可燃气体有效地阻止燃烧过程^[9]。然而, 单一元素难以满足高效阻燃要求,

此外, 含硅阻燃剂是最佳改性剂之一, 其可产生Si—O—Si结构, 形成保护性二氧化硅层, 能增强材料的热稳定性和阻燃性^[10]。Tabatabaee^[11]等成功合成了一系列新型工业用无卤阻燃自固化硅烷化水性聚氨酯涂料, 研究了反应型磷阻燃剂二醇引入聚氨酯结构中的阻燃效果, 结果表明, 其极限氧指数增大, UL-94达到V-0级, 阻燃性能大幅提升。

本文用自制含磷二元醇、端羟基聚二甲基硅氧烷、PETA、Di-PE等单体为主要原料, 合成了磷硅复合改性的水性UV固化多臂型聚氨酯。考察了物料配比等条件对于聚氨酯涂膜性能的影响, 并采用热重分析仪、极限氧指数仪等对涂膜进行了一系列的表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氯磷酸苯酯、二羟甲基丙酸(DMPA): 98%, 阿拉丁试剂有限公司; 三乙胺(TEA): 99%, 麦克林试剂公司; 甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA): 优级纯, 上海泰坦科技股份有

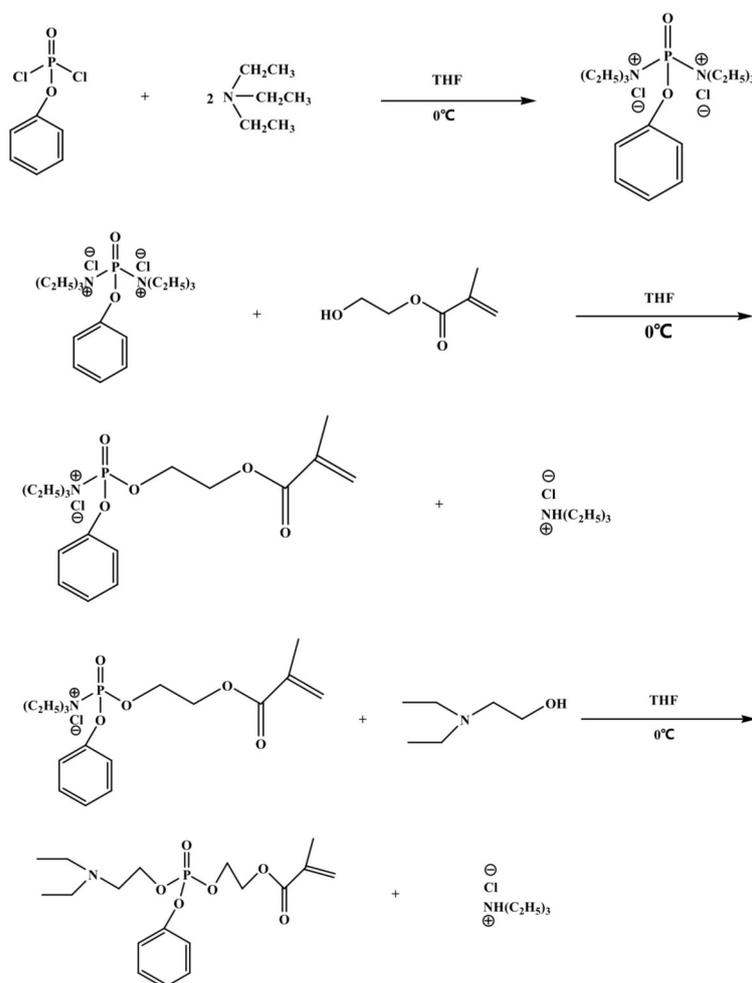
限公司; 2-(二乙胺基)乙醇: 99.5%, 国药集团化学试剂有限公司; 四氢呋喃(THF): 99%, 阿拉丁试剂公司; 二乙醇胺(DEOA): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 乙腈: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 端羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS): 工业级, 深圳市吉鹏硅氟材料有限公司; 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI): 分析纯, 德国拜耳公司; 聚碳酸酯二元醇(PCDL): $M_n=800$, 工业级, 日本旭化成株式会社; 丙酮: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF): 化学纯, 阿拉丁试剂公司; 双季戊四醇(Di-PE): 90%, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水: 江南大学饮品有限公司; 光引发剂(Irgacure1173): 工业级, 南京瓦力化工科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪: FALA2000104, Boman公司; 核磁共振波谱仪: AVANCE III型 400MHz, 瑞士Bruker公司; 双立柱台式试验系统: 5967X型, 美

国ITW公司; 热重分析仪: TGA1100SF型, 瑞士Mettler公司; 扫描电子显微镜: S4800型, 日本Hitachi公司; 显微共聚焦拉曼光谱仪: inVia型, 英国雷尼邵贸易有限公司; 原子力显微镜: MuLtime8, 德国布鲁克公司; 便携式铅笔硬度计: QHQ-A型, 天津材料试验机厂; 手提式紫外固化仪: RX1 KW型, 深圳市安宏达光电有限公司; 漆膜划格器: HGQ型, 上海普申化工机械有限公司。

1.2 含磷单体PCM的合成

将计量的二氯磷酸苯酯溶解于THF并加入到装有机械搅拌器的三口烧瓶中, 搅拌并使体系温度保持在0℃。搅拌0.5 h后, 加入物质的量为二氯磷酸苯酯2倍的TEA, 再缓慢滴加溶解有HEMA(与二氯磷酸苯酯摩尔比为1:1)的THF溶液, 滴加完后, 继续反应3 h; 然后滴加溶解有2-(二乙胺基)乙醇(与二氯磷酸苯酯摩尔比为1:1)的THF溶液, 滴加完毕后继续反应4 h, 将体系温度升至室温, 搅拌反

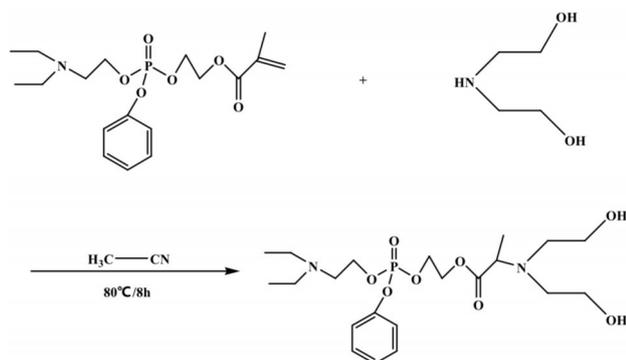


Scheme 1 Synthesis route of PCM

应 10 h。随后抽滤除去三乙胺盐酸盐,旋蒸除去未反应的单体和溶剂,得到的黄色液体即为含磷单体 PCM, 反应式如 Scheme 1 所示。

1.3 含磷二元醇 P-2OH 的合成

将摩尔比为 1:1 的含磷单体 PCM 和 DEOA 加入到装有搅拌器、冷凝管、氮气导管和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,再加入适量乙腈作溶剂,将体系升温至 80 °C,反应 6~8 h,直至体系中的碳碳双键红外特征吸收峰完全消失后停止反应,得到的棕色液体即为含磷二元醇,记为 P-2OH。反应式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis route of P-2OH

1.4 磷硅复合改性六臂水性 UV 固化聚氨酯的合成

将计量的 IPDI 加入装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗以及氮气导管的四口烧瓶中,滴加占体系总质量 3% 的 DBTDL 为催化剂,升高温度至 65 °C,然后缓慢滴加共计 1/2 倍的 IPDI 物质的量的 PCDL, PDMS 和 P-2OH, 搅拌反应 2.5 h, 采用滴定法检测体系中—NCO 含量,当其达到理论值后,将体系温度升高到 70 °C。将 1/4 倍 IPDI 物质的量的 DMPA 溶解于 DMF, 缓慢滴加到体系中反应 3 h, 利用滴定法检

测体系中游离的—NCO 含量,待达到理论值后,加入 1/4 倍 IPDI 物质的量的 PETA, 保持体系温度为 70 °C, 反应 3 h, 利用滴定法检测体系中游离的—NCO 含量,达到理论值后,加入 1/6 倍的 PETA 物质的量的双季戊四醇,继续在 70 °C 反应 4 h 后用傅里叶变化红外光谱仪检测树脂,发现位于 2268 cm^{-1} 左右的一 NCO 特征峰完全消失。将体系温度降至室温,加入与 DMPA 等物质的量的 TEA 进行中和,反应 1 h, 加入计量的去离子水,高速剪切乳化,反应 1 h 后,即得到磷硅复合改性六臂水性 UV 固化的聚氨酯。树脂合成配方见 Tab.1。

1.5 测试与表征

称取计量的聚合物,加入聚合物质量 5% 的 Irgacure1173 光引发剂,避光条件下搅拌均匀,然后将其涂覆在玻璃片或聚四氟乙烯模具中,室温放置 12 h, 60 °C 烘箱中干燥 2 h, 再将涂膜放入 UV 固化剂中固化 40 s, 得到 UV 固化的交联聚氨酯膜。

1.5.1 结构表征:采用 Boman 公司 FALA2000104 型衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪对产物的结构进行分析,扫描波数范围为 500~4000 cm^{-1} 、扫描 16 次、分辨率 4 cm^{-1} ;采用瑞士 Bruker 公司的 AVANCE III 型 400MHz 核磁共振波谱仪分析样品结构,将提纯样品溶解于氘代二甲亚砜中,用四甲基硅烷 (TMS) 作为内标物。

1.5.2 热稳定性能分析:采用瑞士 Mettler 公司 TGA1100SF 型热重分析仪分析样品的热失重。在氮气气氛下, N_2 的流速为 50 mL/min, 温度范围为 30~600 °C, 升温速率为 20 °C/min。

1.5.3 力学性能测试:采用美国 ITW 公司 5967X 型双立柱台式试验系统按照 GB/528 2009 测试样条的

Tab.1 Formulation for the synthesis of resins

Sample	Mass of components/g							
	IPDI	PCDL	PDMS	P-2OH	DMPA	PETA	Di-PE	TEA
WPU	8.9	16	0	0	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-Si-4.2%	8.9	14.80	1.28	0	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-Si-8.3%	8.9	13.60	2.55	0	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-Si-12.1%	8.9	12.48	3.74	0	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-P-5.8%	8.9	12.48	0	1.66	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-P-13.3%	8.9	8.48	0	3.56	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-P-20.1%	8.9	5.34	0	5.04	1.34	2.98	0.42	1.02
WPU-P 20.1%-Si 12.1%	8.9	2.4	3.06	5.07	1.34	2.98	0.42	1.02

断裂伸长率和拉伸强度。拉伸速率为 20 mm/min, 每组样条测试 3 次取平均值。

1.5.4 阻燃性能测试:按照 GB / T 2406.2—2009 将胶膜裁成固定尺寸,采用标准集团香港有限公司的 F101D 型极限氧指数测试仪检测样品的极限氧含量。根据国标 GB/T 2408-2008 对固定尺寸的样条进行垂直燃烧测试,使用 UL-94 标准表示。

1.5.5 残炭分析:将涂膜放入马弗炉中在 500 °C 燃烧 30 min,采用日本 Hitachi 公司 S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测材料燃烧后的残炭形貌,加速电压为 3 kV,样品表面经喷金处理;采用英国雷尼邵贸易有限公司 inVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪在室温下对残炭的结构进行表征。

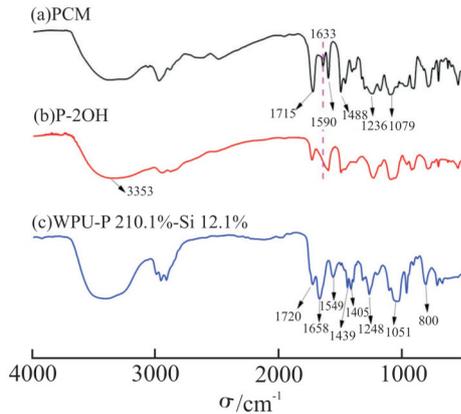


Fig.1 FT-IR spectra of (a) PCM, (b) P-2OH and (c) WPU-P 20.1%-Si 12.1%

1.5.6 原子力显微镜分析:采用德国布鲁克科技有限公司的 MuLtime8 型原子力显微镜表征涂膜的表面形貌。

1.5.7 涂膜基本性能测试:使用涂膜铅笔划痕硬度仪 (QHQ 型), 根据国标 GB / T 6739—2006 测试涂膜的铅笔硬度;使用漆膜划格仪 (QFH 型), 根据国标 GB / T 9286—1998 测定涂膜的附着力。

2. 结果与讨论

2.1 产物结构分析

Fig.1 为含磷单体 PCM、自制含磷二元醇 P-2OH 及含端羟基聚二甲基硅氧烷 PDMS 质量分数为 12.1%、含磷二元醇质量分数为 20.1% 的六臂聚氨酯产物的红外谱图。从谱线 (a) 中可以看出, 1715 cm^{-1} 的特征吸收峰归属于 C=O 的伸缩振动峰, 1633 cm^{-1} 的特征吸收峰归因于 C=C 伸缩振动峰, 1590 cm^{-1} 和 1488 cm^{-1} 归因于苯环骨架伸缩振动峰, 1236 cm^{-1} 和 1079 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别归因于 P=O 和 P—O 的伸缩振动峰, 可见成功合成了含磷单体 PCM。在谱线 (b) 中, 1633 cm^{-1} 处的 C=C 吸收峰消失, 3533 cm^{-1} 处的特征吸收峰归因于 —OH 的伸缩振动峰, 说明含磷二元醇的成功合成。在谱线 (c) 中, —NCO 特征吸收峰 2270 cm^{-1} 消失, 表明体系中的 —NCO 基团已完全反应, 1720 cm^{-1} 为 C=O 的特征吸收峰, 1549 cm^{-1} 为仲酰胺的特征峰, 是 N—H 的弯曲振动

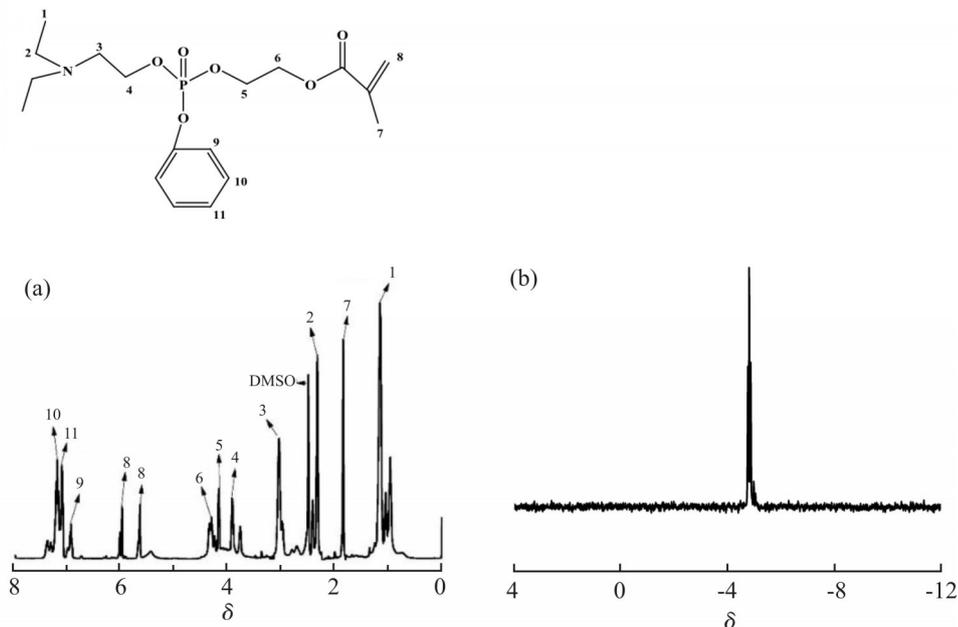


Fig.2 (a) ^1H -NMR and (b) ^{31}P -NMR spectra of PCM

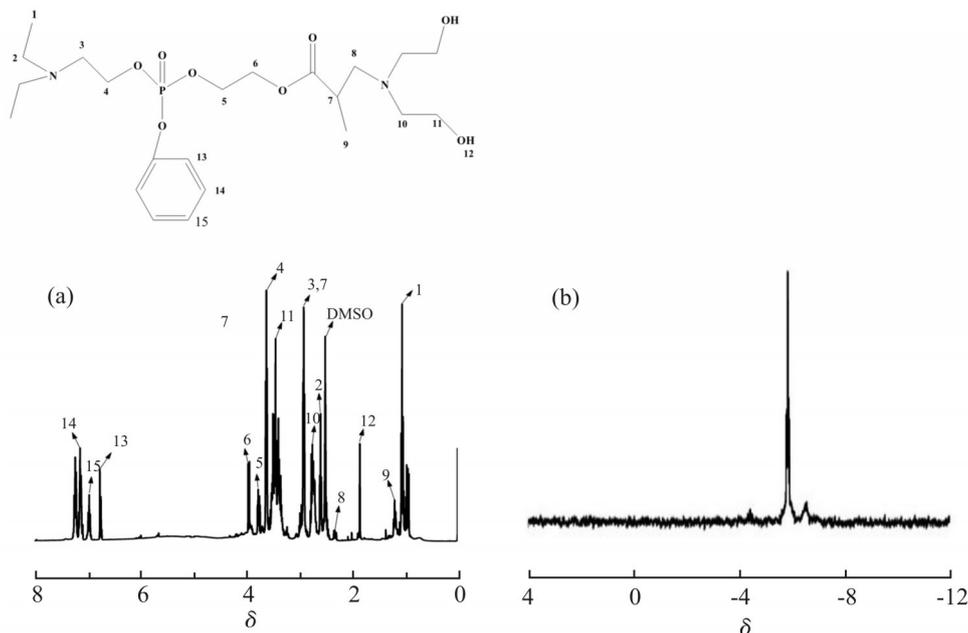


Fig.3 (a) ^1H -NMR and (b) ^{31}P -NMR spectra of P-2OH

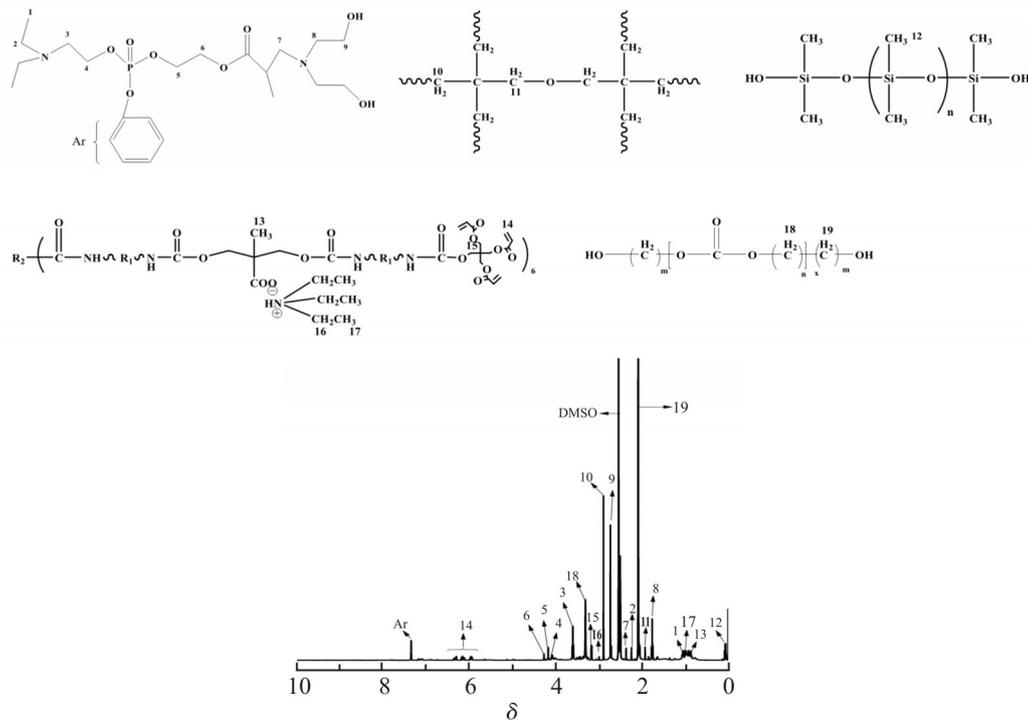


Fig.4 ^1H -NMR spectrum of WPU-P 20.1%-Si 12.1%

和C—N的伸缩振动,说明成功合成了氨基甲酸酯; 1658 cm^{-1} 是C=C的特征吸收峰,说明成功地将PETA引入了体系, 1248 cm^{-1} 及 1051 cm^{-1} 分别为P-2OH中P=O和P—O的特征吸收峰, 1439 cm^{-1} 为苯环骨架伸缩振动峰,说明成功将P-2OH引入了体系之中; 800 cm^{-1} 是Si—O特征吸收峰, 1405 cm^{-1} 是C—Si的伸缩

振动峰,说明成功将端羟基聚二甲基硅氧烷引入了聚氨酯体系。

Fig.2(a)是含磷单体PCM的 ^1H -NMR谱图。2-(二乙胺基)乙醇的—CH₃质子峰出现在 $\delta 1.15$ 处,与—CH₃相邻的—CH₂质子峰出现在 $\delta 2.34$ 处,而—CH₂—CH₂—质子峰出现在 $\delta 3.04$ 和 $\delta 3.95$ 处,说明成功

将2-(二乙胺基)乙醇引入到了含磷单体中; HEMA中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的质子峰出现在 $\delta 4.17$ 和 $\delta 4.31$ 处, $=\text{CH}_2$ 的质子峰出现在 $\delta 5.65$ 和 $\delta 5.98$ 处,与双键相连的 $-\text{CH}_3$ 的质子峰出现在 $\delta 1.84$ 处,说明成功将HEMA引入了含磷单体; $\delta 6.95$, $\delta 7.11$ 及 $\delta 7.21$ 分别为与P—O—键相连的苯环上的 α 位、 β 位及 γ 位处的质子峰。Fig.2(b)为含磷单体的 ^{31}P -NMR谱图,也可以找到很好的归属。综上,说明采取两步取代反应,可以成功合成末端含双键的含磷单体。

Fig.3(a)为P-2OH的 ^1H -NMR的谱图。可以看出,二乙醇胺中的 $-\text{OH}$ 的质子峰出现 $\delta 1.84$ 处,与羟基相连的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 质子峰分别出现在 $\delta 3.44$ 和 $\delta 2.75$ 处,说明DEOA被成功地引入了含磷二元醇中。而含磷单体的 $=\text{CH}_2$ 的质子峰消失,其他质子峰均可有较好的归属,说明含磷单体的双键与DEOA中的 $-\text{NH}$ 发生了迈克尔加成反应,成功地合成了含磷二元醇P-2OH。Fig.3(b)为P-2OH的 ^{31}P -NMR谱图,可以看出, $\delta(-5.82)$ 处有1个较强信号峰,这归因于含磷二元醇中磷原子的核磁共振峰,在 $\delta(-6.55)$ 处有极少量的含磷杂质信号峰,结合 ^1H -NMR,可以看出成功地合成了含磷二元醇。

Fig.4为WPU-P 20.1%-Si 12.1%的 ^1H -NMR谱图。可以看出, $\delta 0.07$ 处的质子峰归因于端羟基聚二甲基硅氧烷结构中的 $-\text{CH}_3$,说明成功将PDMS引入了聚氨酯体系; $\delta 2.08$ 及 $\delta 3.31$ 的质子峰为PCDL中与羟基相连的 $-\text{CH}_2$ 及与酯基相连的 $-\text{CH}_2$ 的核磁共振峰,说明成功将PCDL引入了聚氨酯体系中; $\delta 7.35$ 为含磷二元醇中苯环氢的质子峰, $\delta 1.05$ 及 2.24 为P-2OH中与氮相连的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 的质子峰, $\delta 3.60$, $\delta 4.09$, $\delta 4.17$ 及 $\delta 4.27$ 为含磷二元醇中与P—O—键相连的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 的质子峰, $\delta 1.76$ 及 $\delta 2.73$ 为与羟

基相连的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ 的质子峰,综上,说明成功地将含磷二元醇引入了聚氨酯体系; $\delta 5.96$, $\delta 6.15$ 及 $\delta 6.31$ 为PETA中的 $\text{C}=\text{CH}_2$ 的质子峰, $\delta 3.16$ 为PETA中与酯基相连的 $-\text{CH}_2$ 的质子峰,说明成功将PETA引入了聚氨酯体系; $\delta 2.89$ 为双季戊四醇中与羟基相连的 $-\text{CH}_2$ 的质子峰, $\delta 1.93$ 为双季戊四醇中与醚键相连的 δCH_2 的质子峰,说明成功将双季戊四醇引入了聚氨酯体系中; $\delta 0.86$ 为DMPA中的 $-\text{CH}_3$ 的质子峰,说明成功将DMPA引入了聚氨酯体系; $\delta 0.98$ 及 $\delta 2.99$ 为TEA中的 $-\text{CH}_3$ 及 $-\text{CH}_2$ 的质子峰,说明成功将TEA引入了聚氨酯体系。综上可以看出,成功合成了水性UV固化的含磷硅的六臂聚氨酯。

Tab.2 Mechanical properties of WPU-P x%-Si y%

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
WPU	7.7 \pm 0.5	283.1 \pm 10.1
WPU-Si-4.2%	6.4 \pm 0.2	327.1 \pm 5.9
WPU- Si-8.3%	6.3 \pm 0.2	361.2 \pm 14.7
WPU- Si-12.1%	6.2 \pm 0.3	401.0 \pm 11.9
WPU-P-5.8%	9.1 \pm 0.4	250.0 \pm 10.5
WPU-P-13.3%	10.2 \pm 0.3	220.2 \pm 10.0
WPU-P-20.1	10.8 \pm 0.3	198.1 \pm 9.3
WPU-P-20.1%- Si-12.1%	11.8 \pm 0.3	310.0 \pm 8.8

2.2 力学性能分析

Tab.2为所制备的六臂聚氨酯的力学性能。可以看出,随着P-2OH含量的增加,WPU的拉伸强度增加,这主要是因为P-2OH中含有刚性基团苯环,以及侧链空间立体阻碍致使WPU的拉伸强度增加,而由于侧链的空间立体结构阻碍使其断裂伸长率降低;在WPU体系内引入PDMS,其断裂伸长率上升,这主要是因为硅氧烷是柔性基团,而且其对称

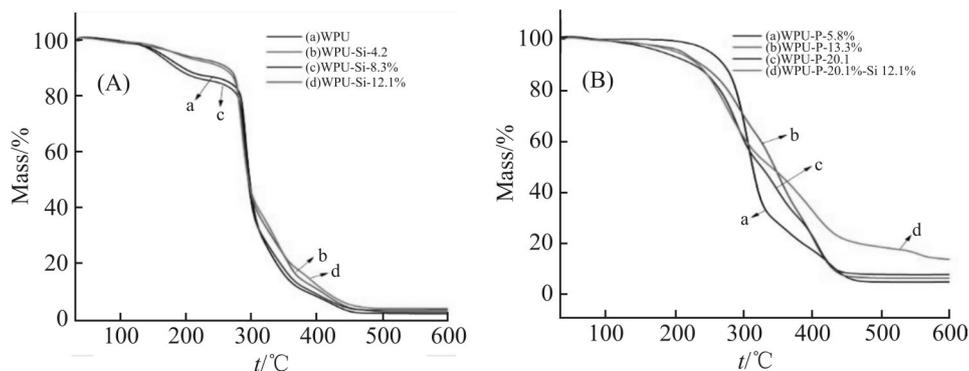


Fig.5 TGA curves of WPU film, WPU-Si-x% films, WPU-P-y% films and WPU-P 20.1%-Si 12.1%

的甲基结构也会使聚氨酯的柔性增加,从而使断裂伸长率上升。这表明在 WPU 中引入 PDMS 可以调整体系的力学性能。

2.3 热稳定性分析

Fig.5 为涂膜的 TG 图谱,涂膜的热分解可以分为 3 个阶段。第 1 阶段是 230 °C 之前的失重,对于 WPU-P-5.8%, WPU-P-13.3% 及 WPU-P-20.1% 其失重 5% 质量分数时的温度分别为 249 °C, 208 °C 和 178 °C,可见随着 P-2OH 含量的增加,其热分解温度降低。这主要是因为 C—P 的键能要比 C—C 的键能小,从而使 P-2OH 优先分解,其分解的 PO· 会捕捉 H· 和 HO·,从而降低火焰燃烧的速率,起到阻燃的效果。第 2 阶段是 230~330 °C 之间的热失重,主要是由聚氨酯中的硬段部分的分解导致的热失重;第 3 阶段是 330~480 °C 之间的失重,这主要是因为下在高温下,聚氨酯的软段部分会变成流动相,会缓冲更多的能量,所以这一阶段是聚氨酯软段部分分解引起的热失重。而对于聚合物来说,其在氮气气氛下燃烧的残炭产率越大,聚合物的阻燃性能越好。含 PDMS 的聚氨酯,其残炭量较纯 WPU 的残炭量均有增加,这主要是因为引入 PDMS 到聚氨酯中,在高温下会形成二氧化硅,形成一层保护层,限制火焰与基板之间的热传递。WPU-Si-12.1% 和 WPU-P-20.1% 的残炭量分别为 4% 和 7.34%,而 WPU-P-20.1%-Si-12.1% 的残炭量为 13.36%,这大于 WPU-P-20.1% 与 WPU-Si-12.1% 残炭量的总和,这一结果表明, P-2OH 与 PDMS 的协同效应可以形成致密的炭

层,从而保护底层基板免受热量和氧气的影响,提高阻燃性能。

Tab.3 LOI and UL-94 results of WPU-P x%- Si y%

Sample	LOI/%	UL-94 rating	Dripping
WPU	17.8	NR	Yes
WPU-Si-4.2%	18.3	NR	Yes
WPU-Si-8.3%	19.2	V-2	Yes
WPU-Si-12.1%	19.8	V-1	Yes
WPU-P-5.8%	19.5	V-2	Yes
WPU-P-13.3%	23.8	V-1	No
WPU-P-20.1%	25.3	V-0	No
WPU-P 20.1%- Si 12.1%	27.5	V-0	No

2.4 阻燃性能分析

Tab.3 为所制备的不同 WPU 的极限氧指数值和 UL-94 等级表。可以看出,纯 WPU 的极限氧指数为 17.8%。随着 PDMS 和 P-2OH 含量的增加,其阻燃性能增强, WPU-Si-12.1% 与 WPU-P-20.1% 的极限氧指数分别为 20.6% 和 26.1%,相对纯 WPU 的极限氧指数分别增加了 11.2% 和 42.1%,其极限氧指数大幅提升。而 WPU-P 20.1%-Si 12.1% 的极限氧指数为 27.5%,相对纯 WPU 增加了 54.5%,这大于 WPU-Si-12.1% 与 WPU-P-20.1% 增强幅度之和,这表面磷硅之间存在协同效应,从而使 WPU 的阻燃性能大幅提升。

2.5 残炭分析

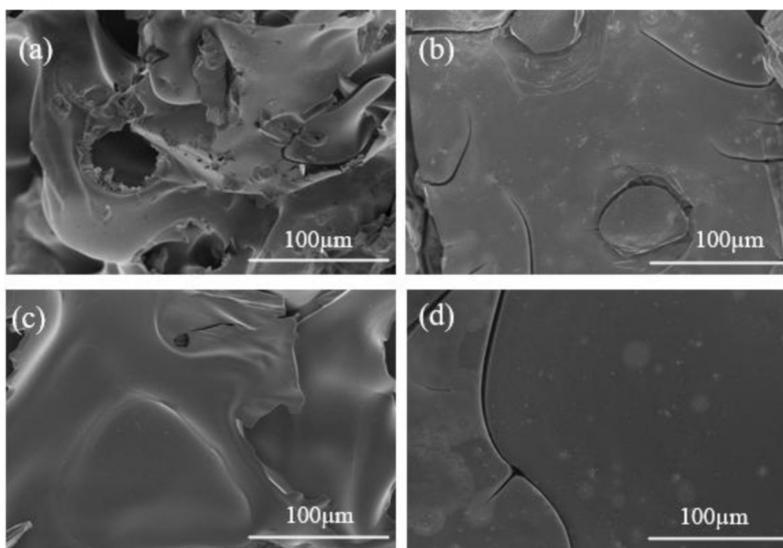


Fig.6 SEM of residual carbon of (a)WPU, (b)WPU-Si-12.1%,(c)WPU-P-20.1% and (d)WPU-P 20.1%-Si 12.1%

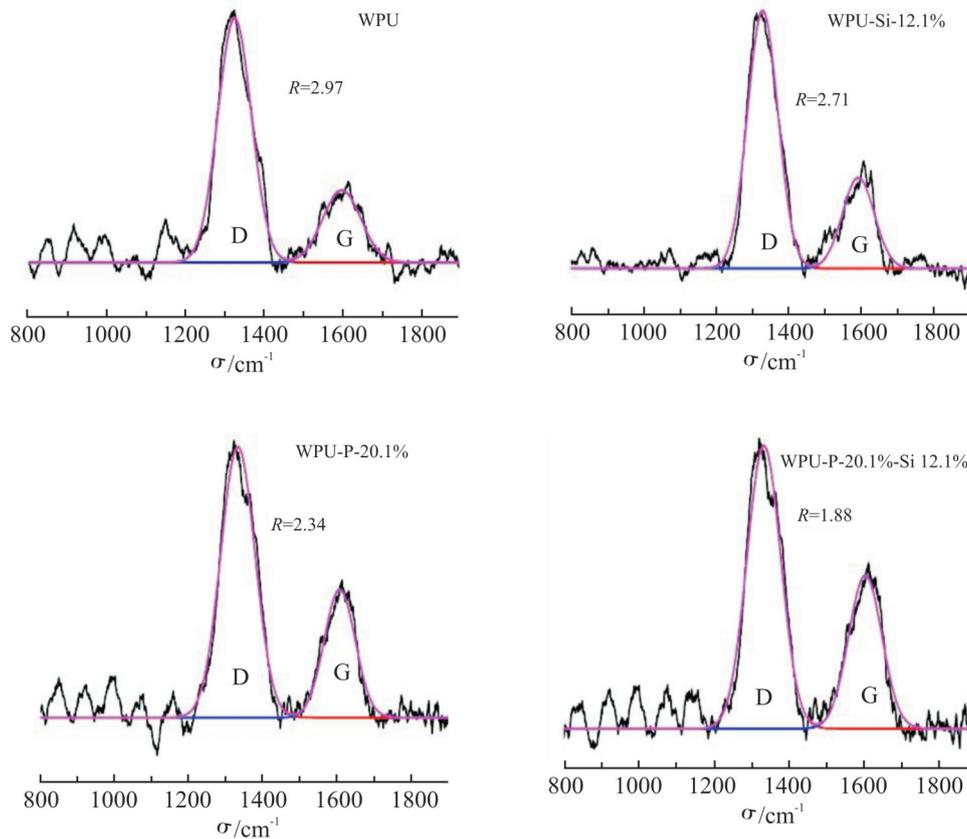


Fig.7 Raman spectra of residual carbon of WPU, WPU-Si-12.1%, WPU-P-20.1% and WPU-P 20.1%-Si 12.1%

Fig.6 为经过马弗炉燃烧后的涂膜残炭表面 SEM 图。纯 WPU 留下的残炭可以忽略不计,而其他样品留下的残炭更多。与 WPU-Si-12.1% 和 WPU-P-20.1% 相比, WPU-P 20.1%-Si 12.1% 的残炭更致密,这一结果与 TG 的残炭量分析结果一致。纯 WPU 显示出疏松且不规则的块状残炭,表面有很多的孔洞,主要因为纯 WPU 易燃, WPU-P 20.1%-Si 12.1% 在 Fig.6 (d) 中显示出更密集的残余层,这归因于磷和硅的结合,形成了有效的物理屏障增加了 WPU 的阻燃性。

从 Fig.7 可以看出, WPU, WPU-Si-12.1%, WPU-P-20.1% 和 WPU-P 20.1%-Si 12.1% 的所有拉曼光谱在大约 1330 cm^{-1} 和 1610 cm^{-1} 处显示出 2 个特征峰, 分别代表 D 峰和 G 峰。D 峰与 G 峰的相对面积比 (R) 用来表示石墨化程度, 一般来说, R 值越低, 说明炭的石墨化越高, 阻燃性能越好^[12]。纯 WPU 的 R 值为 2.97, WPU-P 20.1%-Si 12.1% 的 R 值最低, 为 1.88。石墨化程度的提高是由于磷和硅的协同作用, 形成了高度石墨化的半焦, 并赋予 WPU-P 20.1%-Si 12.1% 更好的阻燃性。

2.6 AFM 分析

从 Fig.8 中可以看出, 涂膜表面呈现出明显的明暗区别, 暗处是聚氨酯的硬段微区, 而亮处则归于聚氨酯的软段微区。对于纯 WPU 来说, 其表面出现连续的亮区而且表面较为光滑。对于 WPU-P 20.1%-Si 12.1% 来说, 引入 2 种不同的二元醇后, 其相容性变差, 出现了明显的微相分离, 硬段相比较均匀地分布在软段中, 起到物理交联点的作用, 这种结构的存在可以明显提高聚合物的力学强度。这与力学性能测试结果一致。而且由于硅元素的迁移作用和侧链苯环的立体阻碍, 使得其表面形成微小的凹凸状, 这将提高涂膜表面的疏水性能, 提高涂膜的耐水性。

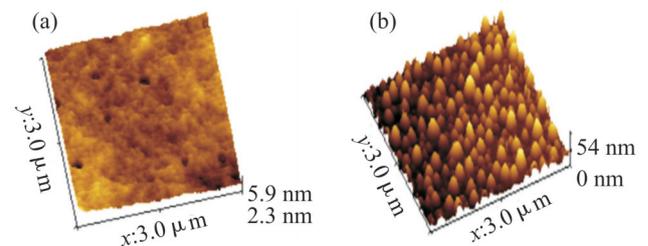


Fig.8 AFM topographical surface images of (a) WPU and (b) WPU-P 20.1%-Si 12.1%

Tab.4 Physical performance of films

Sample	Adhesion/grade	Pencil hardness/H	Water resistance/7d
WPU	1	1	slightly whitening, no shedding
WPU-Si-4.2%	1	1	no whitening, no shedding
WPU-Si-8.3%	0	1	no whitening, no shedding
WPU-Si-12.1%	0	1	no whitening, no shedding
WPU-P-5.8%	0	2	no whitening, no shedding
WPU-P-13.3%	0	2	no whitening, slightly shedding
WPU-P-20.1%	0	3	no whitening, slightly shedding
WPU-P 20.1%- Si 12.1%	0	3	no whitening, no shedding

2.7 基本性能

由 Tab.4 可以看出, 由 PDMS 和 P-2OH 复合改性的 WPU-P 20.1%-Si 12.1% 其涂膜的附着力达到了 0 级, 铅笔硬度达到了 3H, 耐水性也增强, 这主要是因为侧链上的苯环的引入, 使得聚合物的刚性增加, 使得硬度变强。而且, 磷硅的复合改性使涂膜的交联密度增大, 低表面能的硅元素迁移到涂膜表面, 从而使涂膜的耐水性增强, 附着力增大。

3 结论

采用二氯磷酸苯酯、三乙胺、甲基丙烯酸羟乙酯、2-(二乙胺基)乙醇和二乙醇胺合成了含磷二元醇(P-2OH), 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、聚碳酸酯二元醇(PCDL)、羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)、含磷二元醇(P-2OH)、二羟甲基丙酸(DMPA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)、双季戊四醇(Di-PE)和三乙胺合成了磷硅复合改性的水性 UV 固化的六臂聚氨酯。经红外和核磁表征, 证明改性单体成功地引入了聚氨酯体系。对涂膜的综合性能测试表明, 与纯 WPU 相比, 随着 PDMS 含量的增加, 涂膜的耐水性增强, 断裂伸长率增加, 阻燃性能变好; WPU-P 20.1%-Si 12.1% 综合性能较好, 其涂膜硬度为 3H, 附着力为 0 级, 耐水性增强, 拉伸强度达到 11.8 MPa, 断裂伸长率达到 310.0%, LOI 达到 27.5%, UL-94 达到 V-0 级别, 其残炭石墨化程度提高, 这为制备具有良好综合性能的阻燃水性聚氨酯提供了一种新策略。

参考文献:

[1] Zhang W, Zhang Y, Liang H, *et al.* High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites

for environmental friendly UV absorption application [J]. *Industrial Crops and Products*, 2019, 142: 111836.

[2] 孙常青, 李洪萍, 姚伯龙, 等. 氟与端羟基聚丁二烯复合改性 UV 固化多臂型聚氨酯的合成与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5): 22-29.

Sun C Q, Li H P, Yao B L, *et al.* Synthesis and properties of UV curable multi arm polyurethane modified by fluorine and hydroxyl terminated polybutadiene [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(5): 22-29.

[3] Zheng Y, Li S, Weng Z, *et al.* Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44: 4091-130.

[4] Wang Y, Zhang Y, Liu B, *et al.* A novel phosphorus-containing lignin-based flame retardant and its application in polyurethane [J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100382.

[5] Ai L, Chen S, Zeng J, *et al.* Synthesis and flame retardant properties of cyclophosphazene derivatives containing boron [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 155: 250-261.

[6] Liao F, Zhou L, Ju Y, *et al.* Synthesis of a novel phosphorus - nitrogen-silicon polymeric flame retardant and its application in poly(lactic acid) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 10015-10023.

[7] 吴鲁. 磷酸酯阻燃改性 MDI 型水性聚氨酯的研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2017, 26(1): 33-36.

Wu L. Study on flame retardant modification of MDI waterborne polyurethane by phosphate ester [J]. *China Adhesives*, 2017, 26 (1): 33-36.

[8] 周陆陆. 硅-磷阻燃剂对热塑性聚氨酯弹性体阻燃性能的影响.

- [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(11): 79-85.
- Zhou L L. Effect of silicon phosphorus flame retardant on flame retardancy of thermoplastic polyurethane elastomer [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34 (11): 79-85.
- [9] Gu L, Qiu J, Sakai E. A novel DOPO-containing flame retardant for epoxy resin [J]. *High Performance Polymers*, 2016, 29: 899-912.
- [10] Cui M, Li J, Chen X, *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, 158:106359.
- [11] Tabatabaee F, Khorasani M, Ebrahimi M, *et al.* Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 131: 397-406.
- [12] Yang C, Liang G, Gu A, *et al.* Flame retardancy and mechanism of bismaleimide resins based on a unique inorganic - organic hybridized intumescent flame retardant [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 15075-15087.

Preparation and Properties of Waterborne UV Curable Six Arm Polyurethane Modified by Phosphorus Silicon Composite

Binghui An, Bolong Yao, Xu Yao, Jian Song, Xiaofeng Cao

(Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: A self-made phosphorus containing diol P-2OH was synthesized from phenyldichlorophosphate, triethylamine, hydroxyethyl methacrylate, 2-(diethylamino) ethanol and diethanolamine. Using isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCDL), hydroxyl terminated polysiloxane (PDMS), phosphorus containing diol(P-2OH), dihydroxymethylpropionic acid (DMPA), pentaerythritol triacrylate (PETA), a waterborne UV curable six arm polyurethane modified by phosphorus and silicon was synthesized by dipentaerythritol (Di-PE) and triethylamine. The synthesis of the polymer was characterized by IR and NMR. Compared with pure WPU, when the mass fraction of phosphorus containing diol is 21.1% and the content of hydroxyl terminated polydimethylsiloxane is 12.1%, the comprehensive performance of the film is the best. Its water resistance is enhanced, the limiting oxygen index (LOI) is increased from 17.8% to 27.5%, UL-94 grade reaches V-0 grade, the graphitization degree of residual carbon is improved, and the flame retardant performance are improved.

Keywords: six arm polyurethane; flame retardant; waterborne UV curing; composite modification