

文章编号:1004-5309(2008)-0008-07

# 紫外光固化磷氮类丙烯酸酯的制备及其阻燃性能

刘世勇,黄战光,施文芳

(中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室 高分子科学与工程系,合肥 230026)

**摘要:**报道了多种结构的低粘度多官能团有机磷(甲基)丙烯酸酯的合成,并对其固化膜的阻燃性能和阻燃机理进行了研究,重点讨论了其对于紫外光固化环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯固化膜阻燃性能和降解机理的影响,以及有机磷丙烯酸酯体系膨胀机理和阻燃行为。

**关键词:**磷氮类丙烯酸酯;合成;阻燃;紫外光固化

**中图分类号:**TQ325 **文献标识码:**A

## 0 引言

紫外光固化技术由于具有固化速度快、少污染、节能、固化产物性能优异等优点,广泛应用于涂层、电子、粘合剂和油墨等领域。但是紫外固化所用的低聚物(包括单体)常为易燃物,不能用于一些对阻燃有特定要求的场合,如光纤涂层、木材涂层和塑料涂层等。因此发展应用于紫外固化体系的阻燃剂显得尤为重要。

提高材料的阻燃性能可以通过添加非反应性添加剂和反应性阻燃剂两种途径获得,其中前者目前

更为常用,但是非反应性添加剂由于具有较多的缺点,不适用于紫外固化体系<sup>[2]</sup>:

必须添加较大量才能起作用,一般为(30 wt. % - 70 wt. %),从而使体系固化速度减慢,且固化膜性能下降;

一般均有较强的遮盖能力,不能应用于清漆涂层;

大量难溶添加物的加入势必大大提高树脂的粘度,而对紫外光固树脂来说,低粘度非常重要;

大量难溶添加物的加入,难于制备厚涂层。

表 1 列出了添加型和反应型阻燃剂应用于紫外固化体系的性能对比

Table 1 Property comparison of additive-type and reactive type flame retardant systems for UV curing coatings

	additive-type	reactive type
Required amount	higher (30 ~ 70 %)	Lower
viscosity	increase (solid additives)	decrease or little increase
compatibility	bad	good
Property of film	decrease	without or slight decrease
Transmittance	opacity (solid additives)	transparent
Curing speed	decrease	without decrease
Cost	lower	Required modification, higher

收稿日期:2007-11-28;修改日期:2007-12-22

作者简介:刘世勇(1972-),男,湖北人,理学博士。现中国科学技术大学高分子科学与工程系教授,博士生导师。2008年1月起担任美国化学会高分子专业杂志 Macromolecules 顾问编委。

近年来,由于环境保护等诸多因素,阻燃剂的发展趋向于低烟、低毒和无卤化,其中含磷化合物和三聚氰胺化合物是目前重要的两类高效无卤阻燃剂,具有广阔的发展前景。膨胀型阻燃剂主要基于上述两种阻燃剂所制得,具有低烟、低毒和无腐蚀性气体释放等优点,广泛应用于木材、金属构件等的阻燃涂层领域,然而关于这类阻燃剂应用于紫外固化体系报道很少。本文合成了多种结构的紫外可固化含磷单体和含氮低聚物,用于紫外固化膨胀阻燃涂层,并以这些产品为基础对有机磷阻燃材料的阻燃机理、膨胀型阻燃材料的膨胀过程进行了研究。

## 1 结果与讨论

### 1.1 含磷丙烯酸酯单体、低聚物的合成与性能研究

#### 1.1.1 丙烯酸化磷酸酯单体的合成及性能研究

三丙烯酸酯磷酸酯(TAEP)和二丙烯酸酯乙氧基磷酸酯(DAEEP)的合成路线如图1所示,分别由三氯氧磷、O-乙氧基磷酰二氯与丙烯酸羟乙酯反应制备,O-乙氧基磷酰二氯由乙醇和三氯氧磷反应制备。采用红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)等对合成产物的结构进行了表征。

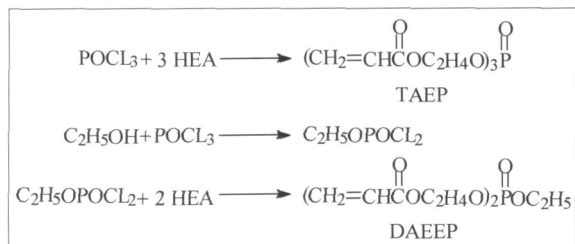


图1 TAEP和DAEEP的合成路线图

Fig. 1 Schematic outline of the synthesis for TAEP and DAEEP.

采用实时红外和直接进样质谱等详细研究了

表2 DAEEP、TAEP和EB270在不同比例下共混物的粘度以及固化膜阻燃性能

Table 2 Viscosity and flammability of DAEEP and TAEP blends with EB270.

Resin	Formulations (wt %)			Viscosity (cps)	Flammability	
	EB270	DAEEP	TAEP		LOI	UL - 94
EB270	100	0	0	3000(60 )	19.5	Fail
EB270 - 0.17DAEEP	83	17	0	7000	22	Fail
EB270 - 0.25DAEEP	75	25	0	3200	23	Fail
EB270 - 0.33DAEEP	67	33	0	1800	25	Fail
EB270 - 0.50DAEEP	50	50	0	540	25.7	Fail
DAEEP	0	100	0	21	29	V0
EB270 - 0.17TAEP	83	0	17	9000	22	Fail
EB270 - 0.25TAEP	75	0	25	4800	23	Fail
EB270 - 0.33TAEP	67	0	33	2800	25.2	Fail
EB270 - 0.50TAEP	50	0	50	825	26	Fail
TAEP	0	0	100	23	36	V0

TAEP和DAEEP紫外光固化漆膜的热降解过程,其热降解机理如图2所示:

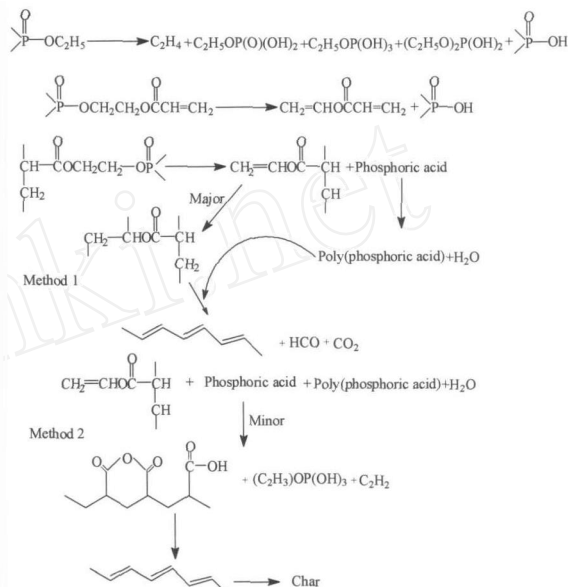


图2 TAEP和DAEEP紫外光固化漆膜的热降解机理示意图

Fig. 2 Schematic outline for the degradation of UV cured DAEEP and TAEP films.

对辐射固化树脂来说,粘度是其最重要的参数之一,因为它直接影响树脂的流平性、消泡速度、光聚合反应速率等多种性能,进而影响固化膜的性能。为了降低粘度,施工时往往需要添加反应性单体或有机溶剂。环氧丙烯酸酯EB600和聚氨酯丙烯酸酯EB270都是高粘度的光反应性低聚物,在使用时均需添加反应性单体。由表2和表3可以看到,所合成的两种单体TAEP和DAEEP的粘度都很低,而且随着两种单体在EB600和EB270中含量的增加,体系的粘度很快下降。这同时也说明了两种单体与环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯均有良好的相容性。

Table 3 Viscosity and flammability of DAEEP or TAEP blends with EB600.

Resin	Formulations (wt %)			Viscosity (cps)	Flammability	
	EB270	DAEEP	TAEP		LOI	UL - 94
EB600	100	0	0	3000(60 )	21	Fail
EB600 - 0.17DAEEP	83	17	0	1300(60 )	26	Fail
EB600 - 0.25DAEEP	75	25	0	4500	27	Fail
EB600 - 0.33DAEEP	67	33	0	2000	27.7	V2
EB600 - 0.50DAEEP	50	50	0	550	28.3	V0
EB600 - 0.17TAEP	83	0	17	1300(60 )	26	Fail
EB600 - 0.25TAEP	75	0	25	8100	27.3	Fail
EB600 - 0.33TAEP	67	0	33	3200	28.3	V1
EB600 - 0.50TAEP	50	0	50	900	31.5	V0

氧指数(LOI)和垂直燃烧测试(UL-94)是应用最广的两种材料阻燃性能测试方法,表2和表3列出了样品固化膜的氧指数、UL-94级别。可以看出阻燃单体的加入,EB600和EB270固化膜的LOI迅速提高;但是阻燃单体对EB600氧指数的提高更具促进作用。在加入50 wt % TAEP后EB600/TAEP固化膜的LOI达31.5。这在UL-94测试中更为明显,在EB270中加入阻燃单体至50%仍达不到V-2级,而在EB600中只需添加33%的DAEEP和TAEP即可分别达到V-2和V-1级,当添加量达到50%时,均可达到V-0级。

### 1.1.2 光固丙烯酸化磷酸酯单体的合成及性能研究<sup>[4,51]</sup>

二(丙酰氧基乙基)苯磷酸酯DABP和丙酰氧基乙基苯基苯磷酸酯APBP的合成路径见图3。DABP的合成为一典型的酯化反应,其反应生成的氯化氢使用三乙胺吸收,生成难溶的三乙胺盐而使得反应平衡向右移动。最终产率为73.6%。苯氧基苯磷酸酐(PPPC)由苯磷酸酐二氯和苯酚在高温条件下反应制备,收率61.5%。其后,苯氧基苯磷酸酐和丙烯酸羟乙酯进一步反应制得APBP,收率为82.5%。使用FTIR和<sup>1</sup>H NMR表征所得产物,发现结果和目标产物结构一致。

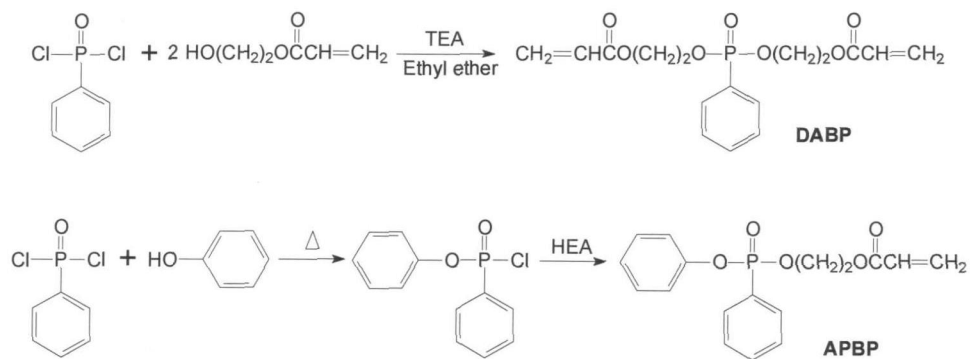


图3 DABP和APBP的合成路线图

Fig. 3 Schematic outlines of the synthesis for DABP and APBP.

DABP和APBP可以有效地降低EB600的配方粘度,提高体系的光固化速率,但一定程度地降低了体系的最终双键转化率。

DABP和APBP的加入可以显著地改善EB600固化膜的阻燃性能。10 wt. % DABP或APBP的加入,即可明显地提高氧指数值。热重分析及直接进样质谱结果显示,DABP和APBP与EB600的降解产物间存在较强的相互作用,磷酸酯结构在较低温度时催化了EB600的降解,并随之生成含磷结构的炭层,保护了内部材料,从而提高了材料在高温阶段的热稳定性。

DABP和APBP与EB600之间有着良好的相

容性,它们的加入可以提高EB600固化膜的交联密度,而玻璃化转变温度则因聚合物链中-P-O-结构的柔性而降低。

### 1.1.3 磷酸酯丙烯酸酯低聚物(BPAAEP)的合成及性能研究<sup>[6,7]</sup>

BPAAEP的合成路线如图4所示,其化学结构分别通过红外光谱、核磁共振和高分辨质谱进行表征。GPC测得目标分子的数均分子量及其分散指数分别为3600 g/mol和1.79。此外,目标分子的双键含量通过化学滴定法测得为2.90 mmol/g,这与理论双键含量(2.96 mmol/g)基本相等。



大量含氮气体的生成。多聚三嗪环会进一步分解生成大量含氮气体,最后并没有炭层的生成。在这些降解过程中会吸收大量的热量,并且含氮气体大大稀释氧气的浓度,因此 MAPM 固化膜的阻燃作用主要是气相阻燃机理。

### 1.3 膨胀型阻燃剂的制备与性能研究

#### 1.3.1 MAPM/TAEP 体系固化膜的性能<sup>[8,9]</sup>

膨胀型阻燃体系,是木材和金属构件涂层采用最多的一类阻燃剂。在火灾的高热作用下,膨胀型涂层的体积可增大几百倍,形成一个多孔层,在孔中充满不燃气体,故可作为隔热和隔氧的屏障。膨胀型涂层主要由以下成分:(1)炭源,通常为季戊四醇、淀粉、脲树脂等;(2)酸源,如聚磷酸铵(APP)或其它无机酸和无机酸前体;(3)发泡剂,如三聚氰胺。它产生不燃气体,使体系膨胀;(4)粘结树脂,最好为热塑性树脂,它们受热时熔融,形成的粘稠物中含发泡气体,与余下的炭源共同构成泡沫炭层。然而前三者均很难在光固树脂中溶解,因此寻找相容性好的反应性膨胀阻燃剂非常重要。

本研究所合成的 MAPM 树脂在升温时可以生成不燃含氮气体,因此其与含磷丙烯酸酯单体 TAEP 结合可能制备膨胀型紫外固化阻燃树脂。阻燃涂层在燃烧过程中的膨胀程度在很大程度上影响其阻燃性能,高的膨胀程度意味着遇火时可以生成厚的隔离层保护基材。图 6 是用数码相机拍下的不同 MAPM 添加量的阻燃样条燃烧前后的照片,由于 MAPM 固化样条在燃烧时没有炭层生成,因此并没有 MAPM 样条的照片。可以看到,TAEP 样条在燃烧后几乎没有膨胀,但是添加 MAPM 可以导致固化膜在燃烧后有效膨胀。如图 6 中(b)和(B)所示,TAEP - 0.10MAPM 在燃烧后也没有明显的膨胀。但是随着添加量的进一步提高,燃烧后样条急剧膨胀,这说明需要一定量的 MAPM 添加才可以有效提高体系的膨胀性能。TAEP - 0.30MAPM 在燃烧后达到最大程度的膨胀。然而,随着 MAPM 添加量的进一步增大,膨胀程度则降低,如图 6 中(E)和(F)。

样品的膨胀度如表 5 所示。可以看到,随着 MAPM 的加入,膨胀度从 1.1(TAEP)上升到 104.3(TAEP - 0.30MAPM),然后下降至 24.2(TAEP - 0.50MAPM),这说明适量的 MAPM 加入可以很有效提高膨胀性能,而过量的 MAPM 加入又使其膨胀度下降。这是由于 MAPM 在降解过程中生成不

燃气体,这些不燃气体被生成的炭层包裹、膨胀,过量气体的生成破坏了炭层结构,因此膨胀度下降。膨胀阻燃体系在燃烧过程中生成极度膨胀的炭层以阻止热量传输、隔绝氧气以及可燃性气体的释放,因此炭层的致密程度极为重要。

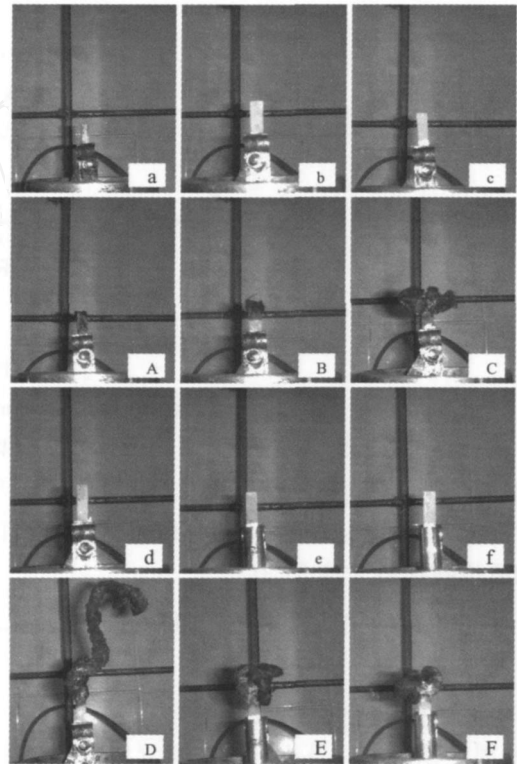


图 6 样品燃烧前后对比照片

Fig. 6 Photographs of the samples after and before combustion: (a) and (A) TAEP; (b) and (B) TAEP - 0.10MAPM; (c) and (C) TAEP - 0.20MAPM; (d) and (D) TAEP - 0.30MAPM; (e) and (E) TAEP - 0.40MAPM; (f) and (F) TAEP - 0.50MAPM.

#### 1.3.2 超支化聚磷酸酯丙烯酸酯(HPPA)合成及在光固化涂层中的应用<sup>[10-12]</sup>

超支化聚合物因其独特的分子结构和无可比拟的性能在近 20 年来受到了极大的关注。与树枝状聚合物相比,超支化聚合物虽然没有准确表征的结构,但仍然保留了树状支化分子的一些重要特征,比如高度支化的三维球状结构,数目众多的末端官能团(可供于进一步的分子修饰)等。而且,超支化聚合物的制备比树枝状聚合物更简便,也更容易大量生产。与相应结构的线形分子相比,它们具有相对低的特性粘度、无链缠结和良好的溶解性。以无水哌嗪作为 A2 单体,以三官能团的磷酸酯 TAEP 作为 B3 单体,按照 A2:B3 = 1:0.8、1:1 和 1:1.2 的比例分别合成了含磷氮的超支化聚磷酸酯丙烯酸酯

HPPA - 0.8、HPPA 和 HPPA - 1.2。利用红外光谱和核磁共振表征了其结构。将 HPPA 与 TAEP 按不同的比例混合,制备了高膨胀的光固阻燃树脂。

表 5 样品的极限氧指数及其膨胀度

Table 5 LOI values and expansion degrees of TAEP, MAPM and their blends.

Samples	Compositions (g)		Nitrogen/ Phosphorus ratio	LOI	Expansion degree
	TAEP	MAPM			
TAEP	4	0	7.91/0	36.0	1.1
TAEP - 0.10MAPM	3.6	0.4	7.12/0.97	36.5	1.3
TAEP - 0.20MAPM	3.2	0.8	6.33/1.94	38.5	48.5
TAEP - 0.30MAPM	2.8	1.2	5.54/2.91	41	104.3
TAEP - 0.40MAPM	2.4	1.6	4.75/3.88	39	42.3
TAEP - 0.50MAPM	2	2	3.96/4.86	28.5	24.2
MAPM	0	4	0/9.71	29	0

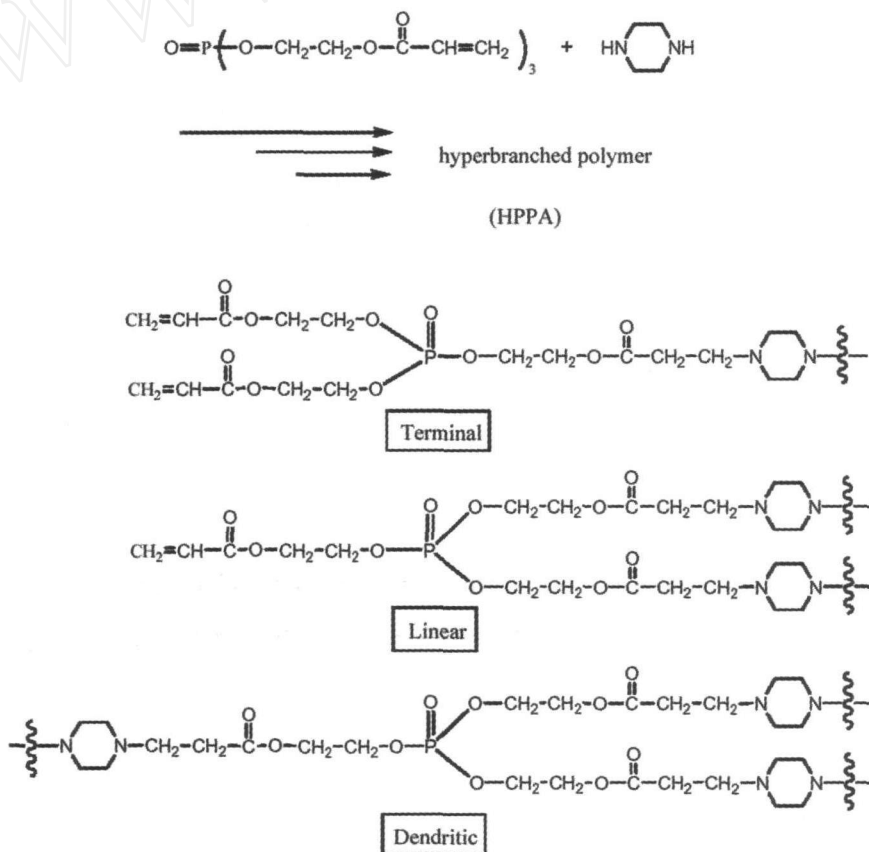


图 7 HPPA 合成线路图

Fig. 7 Schematic outline of the synthesis for HPPA.

## 2 结论

合成了一系列具有不同结构的含磷、含氮丙烯酸酯单体和低聚物,研究了这些树脂在光聚合体系中的应用性能,特别是阻燃性能。结果表明这些树

脂与商品化树脂具有较好的相容性,可以发生有效的光聚合反应。通过这些树脂的添加可以显著提高光聚合树脂的阻燃性能,并最终制备了具有优异碳性能和膨胀性能的光固化膨胀阻燃体系。

## 参考文献

[1] Hongbo Liang, Wenfang Shi. Thermal behaviour and degradation mechanism of phosphate di/triacrylate used

- for UV curable flame-retardant coatings [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 84: 525 ~ 532.
- [2] Hongbo Liang, Jun Ding, Wenfang Shi. Kinetics and mechanism of thermal oxidation degradation of UV cured epoxy acrylate/phosphate triacrylate blends [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, 86: 217 ~ 223.
- [3] Hongbo Liang, Wenfang Shi. Photopolymerization and Thermal behaviors of Phosphate di/triacrylate used as reactive - type flame retardant monomers in UV curable resins[J]. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 97(1) : 185 ~ 194.
- [4] Qingfeng Wang, Wenfang Shi. Synthesis and thermal decomposition of a novel hyperbranched polyphosphate ester used for flame retardant systems [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91: 1289 ~ 1294.
- [5] Qingfeng Wang, Wenfang Shi. Kinetics study of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2006; 91: 1747.
- [6] Zhanguang Huang, Wenfang Shi. Synthesis and properties of poly (bisphenol A acryloxyethyl phosphate) as a UV curable flame retardant oligomer[J]. *European Polymer Journal*. 2006, 42(7) : 1506 ~ 1515.
- [7] Zhanguang Huang, Wenfang Shi. Thermal behavior and degradation mechanism of poly (bisphenyl acryloxyethyl phosphate) as a UV curable flame retardant oligomer [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, 91(8) : 1674 ~ 1684.
- [8] Hongbo Liang, Wenfang Shi. Thermal degradation and flame retardance of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings[J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 87(3) : 495 ~ 501.
- [9] Hongbo Liang, Wenfang Shi, Ming Gong. Expansion behavior and thermal degradation of tri (acryloxyethyl) phosphate/methacrylated phenolic melamine intumescent flame retardant system [J]. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 90(1) : 1 ~ 8.
- [10] Zhanguang Huang, Wenfang Shi. Synthesis and properties of a novel hyperbranched polyphosphate acrylate applied to UV curable flame retardant coatings[J]. *European Polymer Journal*. 2007, 43(4) : 1302 ~ 1312.
- [11] Zhanguang Huang, Wenfang Shi. Synthesis and properties of a novel hyperbranched polyphosphate acrylate applied to UV curable flame retardant coatings[J]. *European Polymer Journal*. 2007, 43: 1302 ~ 1312.
- [12] Zhanguang Huang, Wenfang Shi. UV curing behavior of hyperbranched polyphosphate acrylate/di (hydroxypropyl methacrylate) piperazine and properties of the cured film [J]. *Progress in Organic Coatings*. 2007, 59: 312 ~ 317.

## Preparation and Flame Retardant Properties of UV Curable Phosphorus and Nitrogen-containing Acrylates

LIU Shi-yong, HUANG Zhan-guang, SHI Wen-fang

(State Key Laboratory of Fire Science and Department of Polymer Science and Engineering,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** This paper reported the synthesis of phosphorus and nitrogen-containing multifunctional acrylates with low viscosity. The flame retardant properties as well as the mechanism of the UV cured films were investigated. The effects on the flame retardant behaviors and degradation mechanism of UV cured epoxide acrylate and urethane acrylate films were discussed in detail.

**Key words:** phosphorus and nitrogen-containing acrylates; the synthesis; flame retardant; UV cured