

# 紫外光固化氮磷/SiO<sub>2</sub> 有机-无机杂化 膨胀阻燃涂层的制备及性能研究

宁相理 梁红波\* 董 骏 黄圣梅 熊 磊 徐海涛

(南昌航空大学材料科学与工程学院,南昌 330063)

**摘 要** 采用溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶,并将其按不同比例添加到实验室自制的膨胀型光固化磷氮阻燃剂(PETA/MATPT/DAPMP)中制得紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层,并对其进行表征。研究表明:SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量达到 15%(wt,质量分数)时,紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层的膨胀行为基本保持不变,其单向膨胀度仍然能达到 126 倍,基材背火面的温度最低为 338℃,对基材的保护作用显著改善,具有较好的阻燃性能。

**关键词** 紫外光固化,有机-无机杂化,膨胀阻燃

## Preparation and property of UV curable nitrogen-phosphorus-containing monomer/SiO<sub>2</sub> organic-inorganic hybrid intumescent flame retardant coating

Ning Xiangli Liang Hongbo Dong Jun Huang Shengmei Xiong Lei Xu Haitao

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

**Abstract** UV curable SiO<sub>2</sub> sol was synthesized by sol-gel method, which was further blended with an inflatable and UV curable nitrogen-phosphorus-containing flame retardant(PETA/MATPT/DAPMP) prepared in our previous work in different proportions to obtain UV curable organic-inorganic flame retardant coating, which was characterized by infrared spectroscopy. The results showed that when the addition of SiO<sub>2</sub> sol was 15(wt)%, the expansion property of coating remained essentially unchanged, and the unidirectional expansion degree of coating was 126 times, and the minimum temperature of substrate back was 338℃. The protective effect on the substrate was improved significantly and exhibited preferable flame retardant properties.

**Key words** UV curing, organic-inorganic hybrid, intumescent flame retardant

紫外光固化技术由于具有固化速度快、污染少、节能和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<sup>[1-3]</sup>。紫外光固化所用的低聚物(包括单体)常为易燃物,随着国家相关法规的健全,在光纤涂层、木材涂层和塑料涂层等对阻燃性能有特定要求的领域应用日益受限,因此紫外光固化阻燃树脂和涂层的研究逐渐引起国内外研究者的重视<sup>[4-5]</sup>。

早期的光固化阻燃树脂主要基于含磷或含氮阻燃剂的合成及其在光固化树脂中的应用。Chen 等<sup>[6]</sup>制备了一种含磷阻燃剂并将其应用到紫外光固化体系中,并对其极限氧指数、热稳定性和失重率进行了研究。结果表明阻燃剂高温下具有较好的稳定

性,800℃的失重率为 36%。然而作为光固化涂层,涂覆厚度有限,其阻燃性能不仅体现在其自身要具有良好的阻燃性能,更重要的是体现在保护基材(如木材、塑料等),在遇火或者遇热时不致使基材升温过快而分解燃烧或者力学性能下降过快,来阻止火灾的蔓延,因此研究者逐渐转向将光固化技术和膨胀阻燃涂层相结合<sup>[7]</sup>。Chen 等<sup>[8]</sup>利用二氯磷酸苯酯(PDCP)、哌嗪和丙烯酸羟乙酯(HEA)制得可紫外光固化的磷氮阻燃剂(N-PBAAP),并将其与环氧树脂进行复配。并对其高温残炭量、阻燃性能、残炭表面形貌进行研究,其中复配阻燃剂 800℃残炭量在 14%以上,残炭表面连贯致密具有良好的膨胀性能及阻燃性。Jiang 等<sup>[9]</sup>将合成的氮磷丙烯酸酯单

**基金项目:**国家自然科学基金(51103069,21364008);江西省自然科学基金(20151BAB206020);航空科学基金(2014ZF56018);留学人员科技活动项目择优资助(赣人社函[2016]81号);南昌航空大学创新基金(YC2015003)

**作者简介:**宁相理(1989-),男,硕士,主要从事水性涂料、有机-无机杂化材料的研究。

**联系人:**梁红波(1976-),男,博士,教授,主要从事新型光固化树脂、水性涂料以及有机-无机杂化材料的研究与开发工作。

体与环氧丙烯酸酯复配,制备新型可光固化的氮磷碰撞阻燃剂。氮磷丙烯酸酯单体的加入明显提高极限氧指数,促进炭层的形成,大大提高环氧树脂的阻燃性。在前期的研究中,本课题组制备了一系列光固化膨胀阻燃涂层,具有较高的热稳定性以及高的极限氧指数,并自制了计算机成像装置对膨胀行为进行了实时监测<sup>[10-13]</sup>。膨胀型阻燃剂在较低温度下便可快速降解发挥其良好的阻燃作用,但是由于外界温度的持续升高,其生成的炭层较易发生降解,致使其热稳定性差,因而提升膨胀型阻燃剂的高温稳定性显得尤为重要。硅系阻燃剂具有诸多优点,如燃烧热值低、良好的耐高温性等,是近年来阻燃领域的研究热点<sup>[14-16]</sup>。Qian 等<sup>[17]</sup>将硅引入到氮磷体系,制备了热固化的氮磷硅有机-无机阻燃剂。该阻燃剂与环氧树脂复配后在空气中的残炭量为 3.8%,凝聚相的硅增强效应发挥了重要作用。硅阻燃剂方面的研究主要集中在热固化阻燃体系,将其应用于紫外光固化阻燃体系的研究较少。本研究基于前期所制得的具有优异阻燃性能的膨胀型光固化磷氮阻燃剂(PETA/MATPT/DAPMP)<sup>[18]</sup>,制备可光固化 SiO<sub>2</sub> 溶胶,将二者按不同比例复合制备了紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层。研究了 SiO<sub>2</sub> 溶胶加入对涂层高温热稳定性、阻燃性能和膨胀行为的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570,分析纯),上海耀华化工厂;正硅酸乙酯(TEOS)、异丙醇、乙酸,均为分析纯,西陇化工股份有限公司;光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(Darocur 1173,化学纯),巴斯夫(中国)有限公司;季戊四醇三丙烯酸酯(PETA,工业级),中国台湾长兴化学公司;含氮阻燃剂 1,3,5-三甲基丙烯酸基哌嗪基三嗪(MATPT)、含磷阻燃剂 1,3-二丙烯酸-2-甲基磷酸酯(DAPMP),实验室自制<sup>[18]</sup>。

MATPT 采用三聚氯氰(TCT)、1-BOC-哌嗪、甲基丙烯酸酯缩水甘油醚(GMA)等原料制备;DAPMP 采用三氯氧磷、甲醇、丙烯酸羟丙酯(HPA)等原料合成。

### 1.2 仪器

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX70 型),德国布鲁克公司;马弗炉(SX-4-10 型),天津市泰斯特仪器有限公司;氧指数仪(HC-2 型),江宁县

分析仪器厂;红外测温仪(VC308D 型),深圳市驿生胜利科技有限公司。

### 1.3 SiO<sub>2</sub> 溶胶制备

将异丙醇(6.00g, 0.10mol)与正硅酸乙酯(20.80g, 0.10mol)加入到装有温度计、冷凝管、搅拌棒的三口烧瓶中,混合均匀后加热到 50℃ 剧烈搅拌 30min,然后将含有异丙醇(6.00g, 0.10mol)、去离子水(5.40g, 0.30mol)和催化剂乙酸(0.06g, 0.001mol)的混合溶液缓慢滴加到反应容器中,滴加完毕后继续搅拌 4h,之后将 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(24.80g, 0.04mol)与异丙醇(6.00g, 0.10mol)的混合溶液滴加到上述反应体系,继续搅拌反应 4h,即制得含双键 SiO<sub>2</sub> 溶胶。

### 1.4 样品制备

紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层的不同配方见表 1。将 PETA、DAPMP 和 MATPT 与 SiO<sub>2</sub> 溶胶按不同配合比添加,并搅拌均匀静置 24h,加入树脂总体质量的 2%(wt,质量分数,下同)的光引发剂 Darocur 1173,即制得紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层。本课题组前期研究发现,采用 40% PETA、20% DAPMP、40% MATPT 的质量配合比制得的 PETA/MATPT/DAPMP(记为 C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)综合性能最佳,本研究以该配方为基础制得了不同配方的紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层。配方编号 4 记为(C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub>,其他编号类推。

表 1 紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层的不同配方

| 配方<br>编号 | PETA <sub>4</sub> /MATPT <sub>4</sub> /DAPMP <sub>2</sub><br>用量/% | SiO <sub>2</sub> 溶胶<br>用量/% | Darocur 1173<br>用量/% |
|----------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1        | 100                                                               | 0                           | 2                    |
| 2        | 95                                                                | 5                           | 2                    |
| 3        | 90                                                                | 10                          | 2                    |
| 4        | 85                                                                | 15                          | 2                    |

### 1.5 测试样条制备

采用线棒涂布器将制得的样品涂布于 10cm×5cm 的马口铁(厚度 0.02mm)上,涂布厚度为 80μm,置于 60℃ 烘箱中 15min,取出进行紫外光固化(固化时间为 15s,辐照剂量 80μW/cm<sup>2</sup>);将阻燃剂置于 100.0mm×6.5mm×3.0mm 的模具中,60℃ 烘箱中 30min,紫外光灯下固化(固化时间为 40s,辐照剂量 80μW/cm<sup>2</sup>),即制得极限氧指数测试样条。

将在马口铁上已固化的样品,按 10.0mm×

10.0mm×80μm 的规格制得膨胀行为测试样条。

## 1.6 样品测试

将固化后的样品放入马弗炉中,当温度为 200、250、300、350、400、450、500、550 和 600℃ 时分别取出 1 个样品,每次取样后均保温 2min 来补偿炉体温度的降低,升温速率为 10℃/min;待样品冷却至室温后,采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VERTEX 70 型,德国布鲁克公司)对样品进行测试,KBr 压片法,波长范围 400~4000cm<sup>-1</sup>。

按照 GBT2406.2—2009 规定要求,测试样品的极限氧指数值(LOI)。

对阻燃涂层的膨胀行为进行测试。将不同配方固化后的样品放置于样品盒(10.0mm×10.0mm×1.0mm)中,然后在样品盒上方装好导向槽(10.5mm×10.5mm×70.0mm)。样品在受热时膨胀,用 Matlab 软件对膨胀过程进行实时监测,主要包括膨胀图像的识别、膨胀过程中特征参数的提取以及计算<sup>[19-20]</sup>。

对样品阻燃涂层的基材防护作用进行测试。将样品固化于 50mm×50mm 的马口铁上,并将马口铁固定在铁架台上,下方用酒精喷灯加热涂层的正面,调节火焰温度至适中,并使酒精喷灯和样品保持 7cm 的距离,上方采用红外测温仪监测基材背火面的实时温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

(C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub> 的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,1265cm<sup>-1</sup>和 982cm<sup>-1</sup>处的 P=O 及 P—O—C 的特征吸收峰在 300~350℃ 左右消失,在 500℃ 前后,1088cm<sup>-1</sup>处出现新的 P—O—P 特征吸收峰,这表明磷酸酯在 300℃ 以上开始降解并生成聚磷酸的结构;1545cm<sup>-1</sup>左右的三嗪环骨架振动特征峰在 400℃ 时快速降解,并在 500℃ 前降解完全,说明三嗪环在 400~500℃ 降解生成不燃性气体;位于 1734cm<sup>-1</sup>处酯基特征吸收峰在 200℃ 便开始下降,并在 500℃ 之前完全消失;在 450℃ 时,756cm<sup>-1</sup>处出现了新的磷氧稠环结构特征吸收峰,说明固化膜在降解过程中生成了磷氧稠环结构的炭层;500℃ 前后在 890cm<sup>-1</sup>和 1225cm<sup>-1</sup>处分别出现了 P—N 和 P=N 的特征吸收峰,说明降解过程中聚(磷酸酯)催化三嗪环结构形成磷-氮复合物;452cm<sup>-1</sup>处的 Si—O—Si 伸缩振动峰在整个升温过程都存在,同时 1060cm<sup>-1</sup>处的 C—O—Si 的特征吸收峰也在

450℃ 之后逐渐消失;在 450℃ 条件下,在 1625cm<sup>-1</sup>和 806cm<sup>-1</sup>处出现了新的碳碳稠环的特征峰,这是固化膜在高温降解过程中分解的产物。

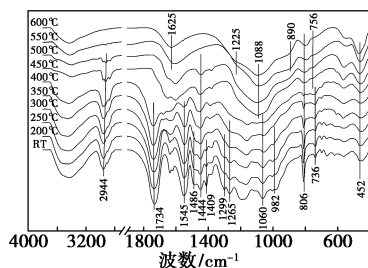


图 1 (C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub> 的 FT-IR 谱图

### 2.2 热性能分析

(C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub>、C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的热失重曲线见图 2。从图可以看出,(C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub> 与 C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 两者在 250℃ 之前的失重率基本保持 100% 不变,说明固化膜在此前基本没有发生降解;在 250~400℃ 之间的失重率快速降低,此时为三嗪环及磷酸酯的主要降解温度区间;400℃ 之后添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶的变化率明显比未添加的小,其 600℃ 的失重率为 38%,而未添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶的仅为 25%,可知(C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub> 的热性能有了显著的提升,添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶有利于提升材料的热性能。

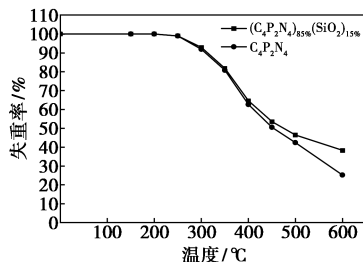


图 2 (C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>85%</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>15%</sub>、C<sub>4</sub>P<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的热失重曲线图

### 2.3 阻燃性能分析

从极限氧指数测试可知,添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶后,其氧指数保持在 28% 以上,但随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量的不同,阻燃涂层的氧指数变化并不大。这是由于 SiO<sub>2</sub> 溶胶的引入虽然减少了配方中的整体含磷量,但是 SiO<sub>2</sub> 的高温稳定性能使炭层保持更好的隔氧、隔热状态,故其对极限氧指数的影响并不大。

### 2.4 膨胀行为分析

不同 SiO<sub>2</sub> 溶胶用量阻燃涂层膨胀度随温度变化曲线见图 3。从图可以看出,随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量的增加,不同配方的阻燃涂层膨胀度几乎保持一致,而且膨胀形式也一致,阻燃涂层的膨胀行为主要分为两个阶段,480℃ 前是 DAPMP 催化炭源快速

脱水成炭,阻燃涂层伴随着少量 MATPT 降解生成的气体而略微膨胀,因此膨胀度变化较小;480℃之后随着生成的不燃气体越来越多,炭层膨胀速度越来越快,直至 510℃,由于炭源、气源达到了一个平衡状态,即生成的气体刚好使炭层充分膨胀,阻燃涂层不再膨胀,其最大单向膨胀度达到 126 倍。

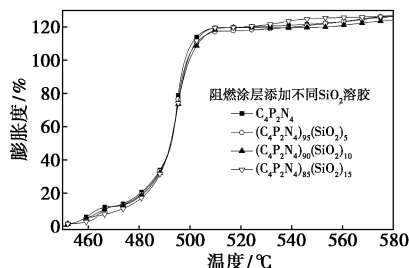


图 3 不同 SiO<sub>2</sub> 溶胶用量阻燃涂层膨胀度随温度变化曲线图

## 2.5 对基材保护的分析

基材背火面温度随加热时间变化曲线见图 4。从图可以看出,所有配方的阻燃涂层的升温曲线的形状十分类似,前 5min 马口铁基材背火面的温度快速升高至 270℃,升温速率非常快,之后升温速率慢慢降低。15min 之后涂覆了阻燃涂层的马口铁基材背火面的温度几乎不再变化,而未添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶的 PETA 马口铁基材背火面的温度一直在增加,最终达到 450℃,添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶对基材保护作用得到提高,基材背火面的温度降到 359℃;随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量的增加,阻燃涂层的防护性能进一步提高,当 SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量达到 15%时基材背火面的温度最低为 338℃。主要原因是添加 SiO<sub>2</sub> 溶胶的阻燃涂层燃烧时在体系表面形成一层含有 Si—O—C 键和—Si—C 键的保护层,具有绝热,屏蔽热量,增加炭层的热稳定性。所以,随着 SiO<sub>2</sub> 溶胶含量的增加,阻燃涂层的热稳定性得到提高。

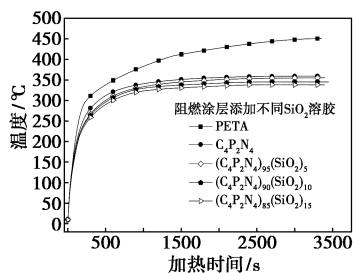


图 4 基材背火面温度随加热时间变化曲线图

## 3 结论

成功制得紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃

涂层。研究表明:SiO<sub>2</sub> 溶胶添加量达到 15% 时,紫外光固化有机-无机杂化膨胀阻燃涂层的膨胀行为基本保持不变,其单向膨胀度仍然能达到 126 倍,基材背火面的温度最低为 338℃,对基材的保护作用显著改善,具有较好的阻燃性能。

## 参考文献

- [1] 刘世勇,黄战光,施文芳.紫外光固化磷氮类丙烯酸酯的制备及其阻燃性能[J].火灾科学,2008,17(1):8-14.
- [2] Luo X M, Zhang P, Liu R, et al. Preparation and physical properties of functionalized graphene/waterborne polyurethane UV-curing composites by click chemistry[J]. Polymer International, 2016, 65(4): 415-422.
- [3] Bu J, Liang H B, Zhang D D, et al. Preparation and expansion properties of a novel UV-curable intumescent flame-retardant coating[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122(1): 329-338.
- [4] Zhu S W, Shi W F. Combustion behaviour and thermal properties of UV cured methacrylated phosphate/epoxy acrylate blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(2): 233-237.
- [5] 卜江,梁红波,刘彦余,等.磷氮阻燃剂/纯丙树脂光固化复合膨胀阻燃涂层制备及膨胀行为[J].表面技术,2015,44(8): 55-60.
- [6] Chen X L, Hu Y, Jiao C M, et al. Thermal and UV-curing behavior of phosphate diacrylate used for flame retardant coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 59(4): 318-323.
- [7] 吕娇,梁嘉鸣,梁兵.无卤磷、氮阻燃剂的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(3): 12-14.
- [8] Chen L J, Song L, Lv P, et al. A new intumescent flame retardant containing phosphorus and nitrogen: preparation, thermal properties and application to UV curable coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 70(1): 59-66.
- [9] Jiang S H, Shi Y Q, Qian X D, et al. Synthesis of a novel phosphorus-and nitrogen-containing acrylate and its performance as an intumescent flame retardant for epoxy acrylate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(49): 17442-17450.
- [10] Liang H B, Huang Z G, Shi W F. Different effects of tri (acryloyloxyethyl) phosphate on the thermal degradation of photopolymerized epoxy acrylate and polyurethane acrylate films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(6): 3130-3137.
- [11] Liang H B, Asif A, Shi W F. Thermal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(3): 495-501.

(下转第 88 页)