

磷酸酯改性的环氧-聚氨酯丙烯酸酯的合成及性能

李春旭 张育川 曾宪玉 邵 青

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 以双酚 A 二缩水甘油醚(CYD-128)、磷酸二酯、甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)和丙烯酸羟乙酯(HEA)为原料合成了一种新型无卤的光敏性阻燃预聚物,并对其结构进行了表征。研究了以所制预聚物为基料的紫外光固化涂料的光敏性和阻燃性。结果表明:该涂料 3 s 能固化(以 1 kW 高压汞灯为光源,照距 15 cm);其固化膜有较高的分解温度,800 °C 下形成的炭渣能达到涂层原质量的 20 % 左右,固化膜的极限氧指数(LOI)达到 26.3,具有一定的耐热防火性能;固化膜的耐热防火性能随其磷含量的增加而提高。

关键词: 预聚物;光敏性;UV 固化涂料;防火涂料

中图分类号: TQ323.8

辐射固化涂料具有高效、节能、无污染等特点,近年来得到了广泛的应用。但是,目前的辐射固化涂料有一个严重的缺点:易燃,从而给人们的生活带来安全隐患。为了改善其阻燃性能,人们常在涂料中添加阻燃添加剂或在高分子链上引入阻燃元素。在涂料中添加小分子的阻燃剂虽然能得到较好的阻燃效果,但其具有迁移性,影响涂层性能^[1-2],降低辐射固化涂料的固化速度。将卤素和磷元素引入高分子链都能改进其阻燃性能,但卤系阻燃剂燃烧时会产生有毒的卤化氢气体,并有腐蚀性。磷酸酯阻燃剂在燃烧时形成焦炭层,阻止热量和火焰的传播,具有较好的阻燃作用,并具有迁移性小、耐久性好、毒性低等优点^[3-4]。因此,若将磷元素引入光敏性预聚物结构中,则可制备出具有阻燃性的辐射固化涂料。目前,国内外有关这方面的报道还很少。

本文将丙烯酸酯不饱和基团和磷酸酯基团引入到环氧树脂的骨架上,使其具有了光敏性和阻燃性。以所制预聚物为基料的辐射固化涂料兼具环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯涂料的特点。文中采用紫外曝光仪、热重分析(TG)和极限氧指数(LOI)测试等方法研究了涂料的光敏性、耐热性和阻燃性。

1 实验部分

1.1 原料

双酚 A 二缩水甘油醚, CYD-128, 岳阳石化

工总厂环氧树脂厂;磷酸二丁酯,化学纯,国安恒业精细化工有限公司;甲苯 2,4-二异氰酸酯,试剂级,上海试剂一厂;丙烯酸羟乙酯,化学纯,北京东方化工厂;二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津化学试剂一厂;对苯二酚,分析纯,北京市北郊化工厂;二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),化学纯,美国 Sartomer 公司。

1.2 含磷二醇(P-diol)的合成

将适量的双酚 A 二缩水甘油醚加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,搅拌,加热至 70 °C,然后将与环氧基等物质的量的磷酸二丁酯在 1 h 内缓慢地加入反应瓶中,继续搅拌,保持温度在 70 °C。当磷酸二丁酯加完后,升温至 90 °C,再反应约 3 h。最终使反应物酸值低于 10,环氧值低于 0.01。

1.3 含磷环氧-聚氨酯丙烯酸酯(P-EUA)的合成

将适量的甲苯 2,4-二异氰酸酯(TDI)加入装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中,搅拌,加热至 40 ~ 50 °C,将适量的对苯二酚和二月桂酸二丁基锡加入反应瓶中。再将与 TDI 等物质的量的丙烯酸羟乙酯(HEA)缓慢加入反应瓶中,并保温至 40 ~ 50 °C。当反应物的 w_{NCO} 不再变化时,再将与 TDI 等物质的量的含磷二醇和适量的活性稀释剂快速加入反应瓶中,同时将温度升高并保持在 70 °C,反应至 w_{NCO} 小于 0.5 %。

1.4 性能测试

红外(IR)光谱测试:采用 NICOLET605XBFT-IR 型红外光谱仪对产物进行 IR 测试。

光敏性:通过测定以所制预聚物为基料的光固

化涂料的固化时间来测定预聚物的光敏性。在所制备的预聚物中加入适量的引发剂、活性单体和其他助剂,混合均匀后涂布在马口铁板或聚酯薄膜上,置于紫外曝光箱(空气气氛,1 kW 高压汞灯为光源,照距 15 cm)中进行曝光固化。以指干法来确定固化终点。

耐热阻燃性:采用德国 NETZSCH TG209C 型热分析仪(在氮气中以 10 /min 的速度加热)进行热失重分析;按照 GB 4609 - 84 进行垂直燃烧实验;按照 ASTM D2863-77 采用 JF-3 型氧指数测定仪(江宁县分析仪器厂)进行极限氧指数(LOI)测定,试样规格:120 mm ×6 mm ×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 P-EUA 的合成与结构表征

P-EUA 的合成路线见图 1。在整个合成过程中没有使用溶剂(使用适量活性稀释剂),因此不需要后处理。

P-EUA (R = *n*-butyl, 已精制)的 IR 谱图见图 2。图 2 中主要吸收峰的归属见表 1。由表 1 和图 2 可知,P-EUA 的结构和图 1 中设想的结构相符。

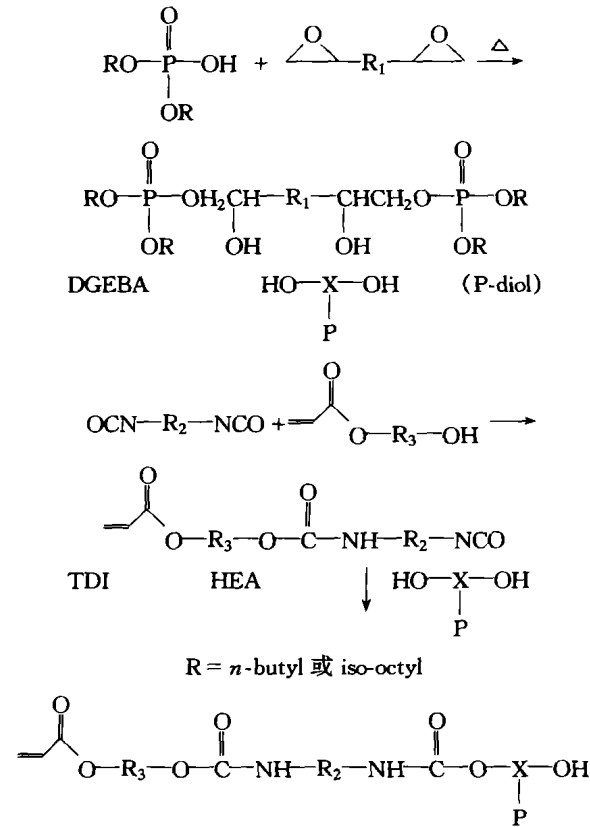


图 1 P-EUA 的合成

Fig. 1 Synthesis of P-EUA

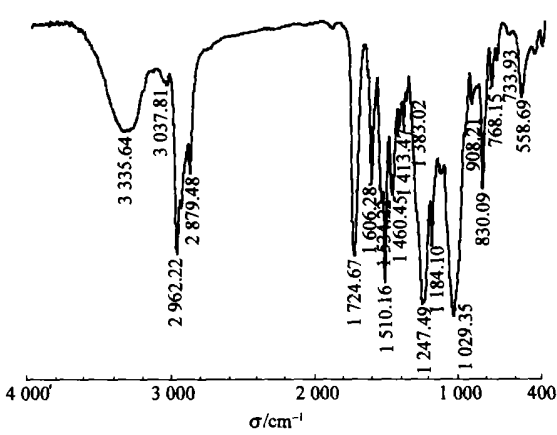


图 2 P-EUA 的 IR 光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of P-EUA

表 1 P-EUA 的 IR 吸收峰归属

Table 1 Assignments of FTIR spectrum of P-EUA

/cm ⁻¹	归属
3336	O—H 和 N—H 键的伸缩振动峰
3038	Ar—H 的伸缩振动峰
2873 ~ 2962	烷基 C—H 键的伸缩振动峰
1725	酯羰基 C=O 的伸缩振动峰
1630	末端双键 C=C 的伸缩振动峰
1606, 1510	苯环骨架的伸缩振动峰
1534	酰氨 谱带吸收峰
1460, 1380	CH ₂ 和 CH ₃ 的面内弯曲振动吸收峰
1247	芳香醚的 C—O 伸缩振动峰
1184	P=O 的伸缩振动峰
1029	P—O—P 的伸缩振动峰
830	苯环 C—H 的面外弯曲振动峰
768	氨基甲酸酯中 O=C—O 的面外弯曲振动峰

2.2 光固化涂料的光敏性

光固化涂料的固化速度取决于预聚物的结构、活性单体的种类及用量、引发剂的种类及用量和其它助剂的种类及用量等因素。

保持 $w_{\text{P-EUA}} : w_{\text{TPGDA}} : w_{\text{TMPTA}} = 6 : 3 : 1$, 将引发剂的质量分数 w_{F1700} 从 1 % 增加到 7 % (配方中不含活性胺), 涂料固化时间的变化见图 3。仍保持 $w_{\text{P-EUA}} : w_{\text{TPGDA}} : w_{\text{TMPTA}} = 6 : 3 : 1$, 保持 $w_{\text{F1700}} = 5 \%$, 将活性胺(用作助引发剂并抑制氧阻聚)用量从 0 增加到 6 % (质量分数), 涂料固化时间的变化见图 4。

由图 3 和图 4 可以看出, 当用量小于 5 % 时, 涂料的固化时间随引发剂和活性胺用量的增加而减少

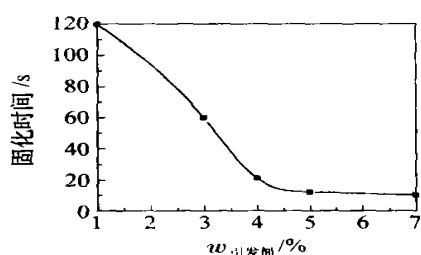


图3 固化时间随引发剂用量变化的曲线

Fig.3 Curve of the dosage of initiator vs. the curing time of coatings

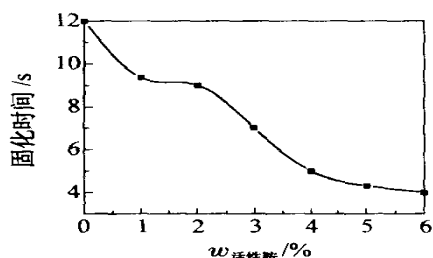


图4 固化时间随活性胺用量变化的曲线

Fig.4 Curve of the dosage of amine vs. the curing time of coatings

(即光敏性变好),而当两者的用量高于5%并继续增加时,固化时间的变化不明显。因此,该配方中引发剂和活性胺的最佳用量都是5%。

保持 $w_{\text{P-EUA}} : w_{\text{单体}} = 3 : 2$,引发剂和活性胺的用量均为5%,改变活性单体中双官能团单体 TPGDA 和三官能团单体 TMPTA 的比例,涂料固化时间的变化见表2。

表2 不同 TPGDA 和 TMPTA 配比时的固化时间
Table 2 Curing time of the coatings with different ratios of TPGDA to TMPTA

$w_{\text{TPGDA}} : w_{\text{TMPTA}}$	1 : 0	3 : 1	2 : 1	1 : 1
固化时间/s	6.4	4.3	3.5	3

由表2可以看出,涂料的固化时间随三官能团单体 TMPTA 用量的增加而减少,当 $w_{\text{TPGDA}} : w_{\text{TMPTA}} = 1 : 1$ 时,固化时间能缩短至3s。

2.3 涂层的耐热阻燃性能

通过 TG、垂直燃烧法和 LOI 测试研究了涂层的耐热阻燃性能。在 TG 分析中,能形成较多炭渣的涂层具有较好的耐热阻燃性。以不同的预聚物为基料的涂层在 600 和 800 下的炭渣含量(炭渣占涂层原质量的质量分数)见表3。

由表3可以看出,所有以 P-EUA 为基料的涂层

表3 不同涂层的 TG 和 LOI 数据

Table 3 TG and LOI data of cured films

样品编号	涂层基料	$w_{\text{P}} / \%$	$w_{\text{炭渣}} / \%$		LOI
			600	800	
1	PUA	0	1.8	1.2	-
2	$w_{\text{P-EUA-1}} : w_{\text{单体}} = 1 : 1$	2.4	23.7	18.3	25.0
3	$w_{\text{P-EUA-1}} : w_{\text{单体}} = 3 : 2$	2.9	23.8	22.8	26.3
4	$w_{\text{P-EUA-2}} : w_{\text{单体}} = 3 : 2$	2.5	23.8	21.6	25.0

注: w_{P} 为涂层含磷的质量分数; P-EUA-1 中 R 是 *n*-butyl; P-EUA-2 中 R 是 *iso*-octyl; 单体组成为 $w(\text{TPGDA}) : w(\text{TMPTA}) = 3 : 1$ 。

在 800 下都有约 20% 的炭渣,有较好的耐热阻燃性,而不含磷的 PUA 为基料的涂层在 800 下几乎完全分解。这可归因于磷元素在凝聚相中的作用。另外,还可看出涂层在 600 和 800 下的炭渣含量及其 LOI 值均随着其含磷量的增加而增大,因此其耐热阻燃性能也随着含磷量的增加而提高。

所有以 P-EUA 为基料的涂层在垂直燃烧试验中都能在离火后立即自熄,说明其具有较好的阻燃性。表3中3#和4#样品的极限氧指数分别为26.3和25.0,也说明其具有较好的阻燃效果。

3 结论

合成了一种新型的无卤的光敏性阻燃预聚物(P-EUA)。以 P-EUA 为基料的涂料3s即能固化。固化后涂层在 600 和 800 下能形成较多炭渣(占原涂层质量的20%以上),其极限氧指数(LOI)达到26.3,说明该涂层有较好的耐热防火性能。涂层的耐热阻燃性能随其含磷量的增加而提高。

参考文献

- [1] Kannan P, Kishoret G, Kishoret K. Novel photocrosslinkable flame retardant polyvinylidene arylphosphate esters[J]. Polymer, 1997, 38 (17): 4349 - 4355
- [2] Inan T Y, Emel Yildiz, Ekrem Ekinci. Halogenated and phosphorous containing difunctional monomers for UV-curable application[J]. Polym Prepr, 1999, 40 (1): 47 - 48
- [3] Wang C S, Shieh J Y. Synthesis and flame retardancy of phosphorus containing polycarbonate[J]. Journal of Polymer Research, 1999, 5(2): 149 - 154
- [4] Zhu S W, Shi W F. Synthesis and photopolymerization of hyperbranched polyurethane acrylates to UV curable flame retardant coatings[J]. Polym Int, 2002, 51: 223 - 227

(下转第72页)

2002, 19(2): 24 - 29

- [13] 张春华, 韩冰, 黄玉东, 等. TDE-85/芳香胺树脂基体及碳纤维复合材料性能[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000(5): 60 - 63

- [14] Ikennedy J M, Edb D D, Banedee A. Characterization of interfacial bond strength by dynamic analysis [J]. Journal of Composite Materials, 1992, 26(6): 869

On epoxy resin matrix for filament winding of the T-800 carbon fiber based composite

L IAN G Sheng-biao^{1,2} WANG Cheng-zhong^{1,2} YANG Xiao-ping^{1,2}

(1. National Research Center of Carbon Fiber Technology; 2. The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Through applying a blend of aromatic diamine to cure the epoxy resin consisting of TDE-85 mainly and AG-80 subsidiarily, this paper gave a formulation for filament winding of the T-800 carbon fiber based composite. The results of experiments show that the epoxy resin matrix has a low viscosity and long pot-life and excellent mechanical and heat-resistance properties. Through studying the properties of the resultant winded T-800 carbon fiber based composites, the matrix is proved that it could cohere well with the carbon fiber. The interlaminar shear strength of composite NOL ring is high up to 81 MPa, and the tensile strength is 2 500 MPa.

Key words: T-800 carbon fiber; epoxy resin; filament winding; composite

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 68 页)

Synthesis and properties of phosphate modified epoxy resin urethane acrylates

L I Chun-xu ZHANG Yu-chuan ZENG Xian-yu SHAO Qing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new class of halogen-free photosensitive and flame retardant oligomers were synthesized by 4,4'-diglycidylether of bisphenol A (DGEBA), dialkyl phosphate, toluene 2,4-diisocyanate (TDI) and hydroxyethyl acrylate (HEA). These oligomers were characterized by IR spectroscopy. The photochemical and flame retardant properties of the UV curing coatings based on the oligomers were studied. It is found that the coatings have a short curing time about 3 seconds under 1 000 W high-pressure mercury lamp at a distance of 15 cm from the sample, and both the degradation temperature and the char yield under 800 °C of the coatings are high (more than 20%), which indicate their thermal stability and flame retardancy are good. The cured films have the limiting oxygen index (LOI) values of 26.3. With the increase of the phosphorus concentration in the coating, the thermal stability and flame retardancy of the coatings are enhanced.

Key words: oligomer; photosensitive; UV curing coating; flame retardant coating

(责任编辑 朱晓群)