http://pmse.scu.edu.cn

含磷-氮紫外光固化阻燃丙烯酸树脂的制备及性能

王芳草，魏玮，刘晓亚，李小杰*
（江南大学 化学与材料工程学院，江苏 无锡 214122）

摘要：以三（2-羟乙基）异氰尿酸酯（THEIC）、衣康酸酐（ITA）、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）和甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）为原料，合成了结构明确的含磷-氮丙烯酸树脂（TIDG），并将其添加到聚氨酯丙烯酸酯（PUA）体系中，经紫外光固化后制备得到含磷-氮阻燃元素的 PUA 涂层。通过万能试验机、热失重、锥形量热、扫描电镜及拉曼光谱等测试了涂层的力学性能、热稳定性、燃烧性能和阻燃机理。结果表明，加入 TIDG 后，涂层的附着力、铅笔硬度和拉伸性能都得到了提升。从涂层的热重曲线看出，添加 TIDG 后 PUA/DITG 涂层的残炭量增大。此外，相较于纯 PUA 涂层，添加了 40% TIDG 的 PUA 涂层的热释放速率峰值和总热释放量分别降低了 35.2%和 42.1%。扫描电镜和拉曼测试表明，磷-氮协同效应能加速涂层形成致密膨胀结构的炭层。

关键词：9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物；紫外光固化；阻燃树脂；磷-氮协同效应

紫外光（UV）固化涂料是一种经紫外光照射能快速固化交联成膜的新型涂料，近年来受到涂料研究领域的重视。与传统的热固化涂料相比，UV 固化涂料具有室温固化、能耗低以及实用性广等特点，已经广泛应用于塑料、纸张、木材等热敏感基材表面[1,2]。然而，这些基材易燃。因此，研究阻燃型 UV 固化涂料就显得尤为重要。

目前对 UV 固化涂料阻燃改性的方式有很多，主要分为卤系阻燃和无卤系阻燃 2 类。卤系阻燃剂虽然价格低廉，与基体树脂的相容性好，但其在燃烧过程中会产生大量的毒烟和含卤气体[3]。随着人们环保意识的增强，无卤系阻燃剂呈持续稳定增长的发展态势。其中，磷系阻燃剂以优异的阻燃性能和低烟等优点成为主要研究方向[4,5]。随着有机磷系阻燃剂的深入研究发现，按照增大添加量来提升阻燃性能这种传统方法，会导致涂层透明度、力学性能和加工性能的下降[6,7]。

为了降低磷系阻燃剂的加入对涂层其它性能的影响，可以利用磷-氮协同阻燃体系来弥补单一含磷阻燃剂带来的不足。由于此体系可以充分发挥各元素的阻燃功能，已经广泛应用于聚酰胺 6 和聚氨酯等聚合物体系以及环氧树脂涂料体系[8-10]，但在 UV 光固化涂料中的应用却鲜有报道。例如，Hu 等[11]合成一种含磷-氮 UV 阻燃树脂（BHAAPE），用于改善环氧丙烯酸酯（EA）的可燃性。研究发现，EA 阻燃性得到改善是由于 BHAAPE 加速形成了连续致密的炭层，但同时 BHAAPE 的加入会导致 EA 涂层的热稳定性大幅度降低。Guo 等[12]利用分别含有磷和氮的丙烯酸低聚物及多官硫醇为原料制备了 UV 涂料，通过巯基-烯点击化学反应在木板上固化成涂层，发现磷-氮的比例为 1:2 时，涂层的阻燃性能达到最优异。但由于磷、氮元素不是存在于同一个分子结构中，这必然会影响磷-氮的协同阻燃作用的发挥。

以制备高性能的光固化阻燃树脂为目标，如 Fig.1 所示，本研究首先利用三（2-羟乙基）异氰尿酸酯（THEIC），衣康酸酐（ITA）和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物（DOPO）进行“一锅法”反应得到中间体，再与甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）进行开环反应得到 UV 光固化磷-氮阻燃树脂（TIDG）。其中，DOPO 作为磷系阻燃剂的代表，具有低烟、低毒且与基体树脂相容性好等优势，THEIC 具有含氮量高和热稳定性良好的三嗪环结构，这种组合不仅能充分发挥磷-氮协同阻燃作用，还可以提升涂层的力

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0082
收稿日期：2021-09-14
通讯联系人：李小杰，主要从事绿色环保功能涂料和超支化聚合物研究，E-mail:xjli@jiangnan.edu.cn

学性能和热稳定性。为了验证此设想，将 TIDG 与聚氨酯丙烯酸酯（PUA）、光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（1173）和活性稀释剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（TMPTA）混合均匀后，经 UV 光固化制备得到含磷-氮阻燃元素的 PUA 涂层，对涂层的力学性能、加工性能、热稳定性和燃烧行为进行表征，并对 TIDG 的阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

THEIC，GMA，DOPO，1173，TMPTA：分析纯，均购于上海阿拉丁生化有限公司；ITA、对羟基苯加酚（MEHQ）、四丁基溴化铵（TBAB）：分析纯，均购于上海麦克宁生化有限公司; N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、无水乙醚：均购于国药集团化学试剂有限公司且均为分析纯；LU5202 型聚氨酯丙烯酸酯（PUA）:工业级，江苏利田科技股份有限公司。以上所有试剂使用前均未做进一步提纯。

1.2 合成过程

1.2.1 中间体 TID 的合成：将 THEIC（26.1 g, 0.1 mol），MEHQ（59.8 mg, 质量分数 0.1%）和 DMF（30 mL）加入到 200 mL 烧瓶中充分溶解，然后加入 ITA（33.7 g, 0.3 mol, 1.0 g/mL 的 DMF 溶液），升温到 95 ℃反应 4 h。然后向反应液中缓慢滴加 DOPO（64.8 g, 0.3 mol, 1.5 g/mL 的 DMF 溶液），0.5 h 后滴加完毕，继续保温反应 8 h，待冷却至室温，在沸水中沉淀洗涤数次，最后放入 50 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h 得到中间体 TID（110.9 g, 89%）。

1.2.2 阻燃树脂 TIDG 的合成：将 TID（124.7 g, 0.1 mol），MEHQ（167mg, 质量分数 0.1%），TBAB（1.67g, 质量分数 1%）和 30 mL 的 DMF 加入到 200 mL 配有冷凝管的三口烧瓶中，然后加入 GMA（42.3 g, 0.3 mol, 1.0 g/mL 的 DMF 溶液），在 115 ℃反应至酸值不变则结束反应，旋蒸除去溶剂后，将产物放入 50 ℃下真空干燥至质量恒定不变，得到淡黄色透明黏稠液体 TIDG（153.6 g, 92%）。

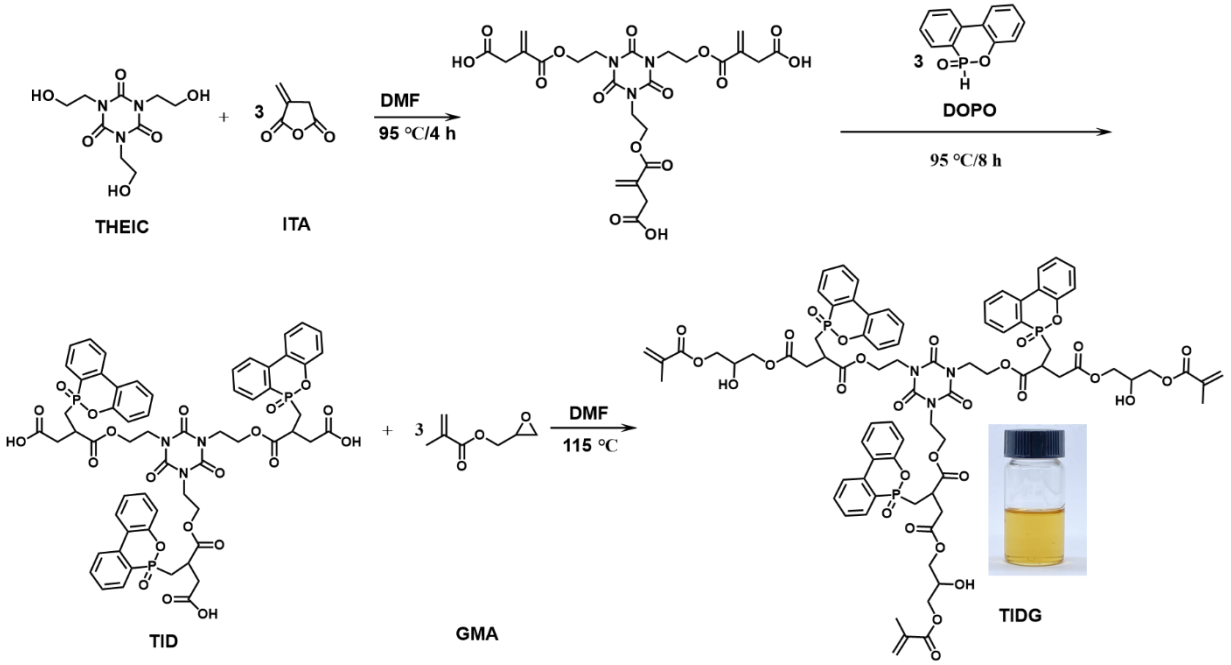

Fig.1 Synthesis schematic of TIDG

1.3 PUA/TIDG 涂层及样条的制备

将 PUA 树脂、活性稀释剂 TMPTA、阻燃树脂 TIDG 和光引发剂 1173 在高速分散机中以转速为 2000 r/min 分散 3 min 得到均匀透明的涂料，涂料配方如 Tab.1 所示。

Tab. 1 Formula of coatings

Sample	PUA (g)	TIDG (g)	TMPTA (g)	1173 (wt%)
PUA	20	0	6	3%
PUA/20%TIDG	16	4	6	3%
PUA/40%TIDG	12	8	6	3%
PUA/60%TIDG	8	12	6	3%
PUA/80%TIDG	4	16	6	3%
TIDG	0	20	6	3%

在常温下用 60 μm 的线棒将以上 6 个配方的涂料均匀涂在打磨平滑的桐木板和玻璃板上，光固化后得到厚度约 30 μm 的涂层进行性能测试。其中，木板上的涂层用于测试铅笔硬度、附着力和冲击强度，将玻璃板上的涂层揭下来后进行热性能测试。此外，将上述涂料倒入四氟乙烯模具中，固化成标准哑铃型状样条（30 mm × 4 mm × 1 mm）用来测试固化膜力学性能。为了确保完全固化，在保持 UV 灯（1 kW）与涂料之间的距离约 25 cm 的情况下，涂层和样条分别固化 20 s 和 60 s（波长 250~410 nm，能量密度分别为 529 mJ/cm^2 和 1546 mJ/cm^2）。

1.4 测试及表征

1.4.1 红外分析：采用美国赛默飞世尔科技公司有限公司的 NicoletiS50 型傅里叶变换红外光谱仪对合成中间体和产物进行红外分析。

将涂料样品涂于 KBr 盐片上，设定紫外光点光源与盐片之间的距离为 10 cm。采用 Nicolet 6700 型全反射傅里叶变换红外光谱仪对样品以 16 Hz 的频率进行连续扫描，辐照时间为 600 s，监测 810 cm^{-1} 附近峰强度的变化并计算涂层的双键转化率[13]。

1.4.2 核磁分析：采用瑞士布鲁克公司的 AVANCE III NMR 400 MHz 核磁共振仪对产物进行核磁共振氢谱分析，溶剂为氘代二甲亚砜。

1.4.3 黏度测试：采用美国 TA 仪器公司的 Discovery DHR-2 旋转流变仪测定涂料的黏度，测试温度为 25 ℃。

1.4.4 力学性能测试：采用广州德光无损检测仪器公司的 ELcometer456 膜厚仪和按照 GB/T 13452.2-2008 测定涂层的厚度。采用上海天辰现代环境技术有限公司的 PPH-750 铅笔硬度仪和按照 GB/T 6739-2006 测定涂层的铅笔硬度。采用上海普申化工机械有限公司的 HGQ 型漆膜划格器和按照 GB/T 9268-1998 测定涂层的附着力。采用广州标格达精密仪器有限公司的 BGD304 漆膜冲击器和按照 GB/T 1732-1993 测定涂层的抗冲击性。采用济南鑫光试验制造有限公司的 WDW-5A 电子万能拉伸试验机进行测试，拉伸速率为 10 mm/min。

1.4.5 热稳定性分析：采用瑞士梅特勒-托力多公司的 TGA/1100SF 型热失重分析仪测定涂层的热稳定性，氮气氛围，升温速率为 10 ℃/min，测试温度 25~600 ℃。

1.4.6 燃烧行为分析：采用苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司的 6810 型号锥形量热仪（CONE）测定涂层的燃烧行为，测试功率为 35 kW/m^2，涂层尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm 。

1.4.7 炭层分析：采用日本日立株式会社的 S-4800 型号扫描电子显微镜来观察涂层燃烧后的炭层形貌。采用英国雷尼绍贸易有限公司的 inVia 型号显微共聚焦拉曼光谱仪来表征涂层燃烧后炭层结构的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 中间体 TID 和 TIDG 的结构表征

磷-氮阻燃树脂（TIDG）的合成如 Fig.1 所示。首先对中间体 TID 和最终产物 TIDG 的结构进行表征，Fig.2（a）是 TID 和 TIDG 的红外谱图，~3477 cm^{-1} 为 TID 中羧基的特征吸收峰，918 cm^{-1}，1115 cm^{-1} 和 1229 cm^{-1} 出现了来自于 DOPO 的 P-O-Ph, P-Ph 和 P=O 的特征吸收峰；810 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 出现了 TIDG 中的甲基丙烯酸酯不饱和双键峰，且 910 cm^{-1} 左右的环氧基团特征吸收峰消失，并在~ 3400 cm^{-1} 出现了环氧基团开环生成羟基的特征吸收峰。Fig.2 (b)为 TIDG 的核磁共振氢谱图，δ3.44~3.89 为与酯基相连的亚甲基的质子信号峰，δ4.69~4.80 为环氧基团开环生成的羟基的质子信号峰，δ5.03~6.10 之间为甲基丙烯酸缩水甘油酯上的不饱和双键的质子信号峰，δ7.19~8.31 为 DOPO 上苯环的质子信号峰，且各积分面积比值与理论比值一致，证明了 TIDG 成功的合成。

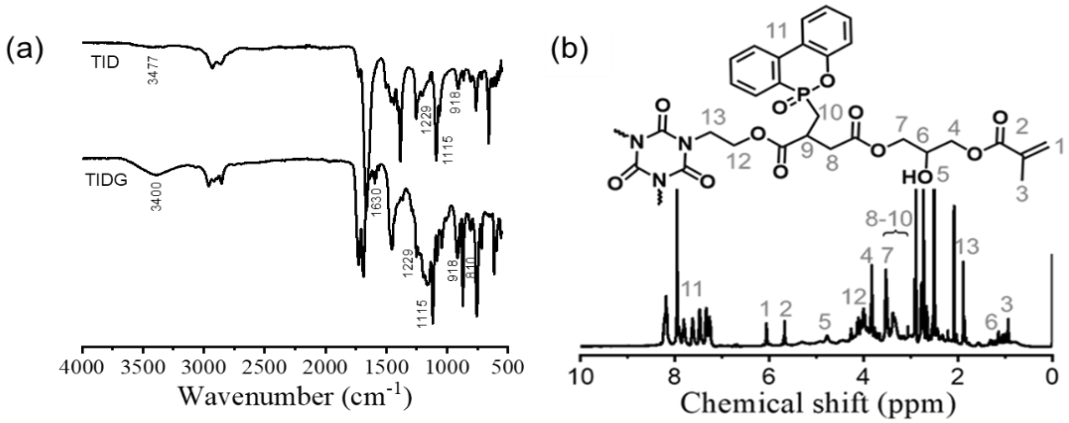

Fig. 2 (a)FT-IR spectra of TID and TIDG; (b)^{1}H-NMR spectrum of TIDG

2.2 PUA/TIDG 涂层的阻燃性能

通过锥形量热仪来测试最接近真实火灾情况下涂层的燃烧特性，得到点燃时间（TTI）、总热释放量（THR）、总烟释放量（TSR）、热释放速率峰值（pk-HRR）、CO_2 平均释放量（av-CO_2）、CO 平均释放量（av-CO）、和平均有效燃烧热（av-EHC）等有效参数，Fig.3 为 PUA，PUA/40%TIDG 和 TIDG 涂层的 CONE 测试结果，相应数据总结在 Tab.2 中。

Tab. 2 Cone calorimetric test data of PUA, PUA/40% TIDG and TIDG coatings

Samples	TTI (s)	pk-HRR (kW/m^2)	THR (MJ/m^2)	av-EHC (MJ/kg)	av-CO (kg/kg)	av-CO_2 (kg/kg)
PUA	51	899.68	94.24	25.53	0.07	2.59
TIDG	17	412.89	59.52	20.27	0.34	1.78
PUA/40%TIDG	21	583.07	54.52	21.71	0.31	2.62

2.2.1 释热特性和生烟特性：热释放速率（HRR）通常是评价火灾强度的一个重要性能参数，同时也反映了火焰蔓延速度，其值越大，表明涂层表面的热量越高，火灾危险性也越大。Fig.3（a）和 Fig.3（b）分别为涂层的热释放速率曲线和总热释放量曲线，TIDG 的加入能明显降低涂层的热释放速率和总热释放量，说明 TIDG 能有效降低涂层的表面热量，减缓火焰传播速度。从 Fig.3（c）总烟释放量来看，PUA/40% TIDG 涂层总的烟释放量较纯 PUA 涂层有明显增大，但 av-EHC 却显著降低，这可能是由于气体释放量的增加稀释了局部氧气浓度，从而有利于涂层的阻燃[14]。Fig.3（d）为 CO 释放速率曲线，由于 PUA/40% TIDG 涂层不完全燃烧造成的 CO 量比纯 PUA 的要高，这与总烟释放量趋势一致，进一步证明了 TIDG 在燃烧过程中产生了气相阻燃作用。此外，Tab.2 的数据表明，PUA/TIDG 涂层的 TTI 缩短，这是由于 TIDG 的加入

稍微降低了 PUA/TIDG 涂层的初始分解温度，与 TGA 分析结果一致。

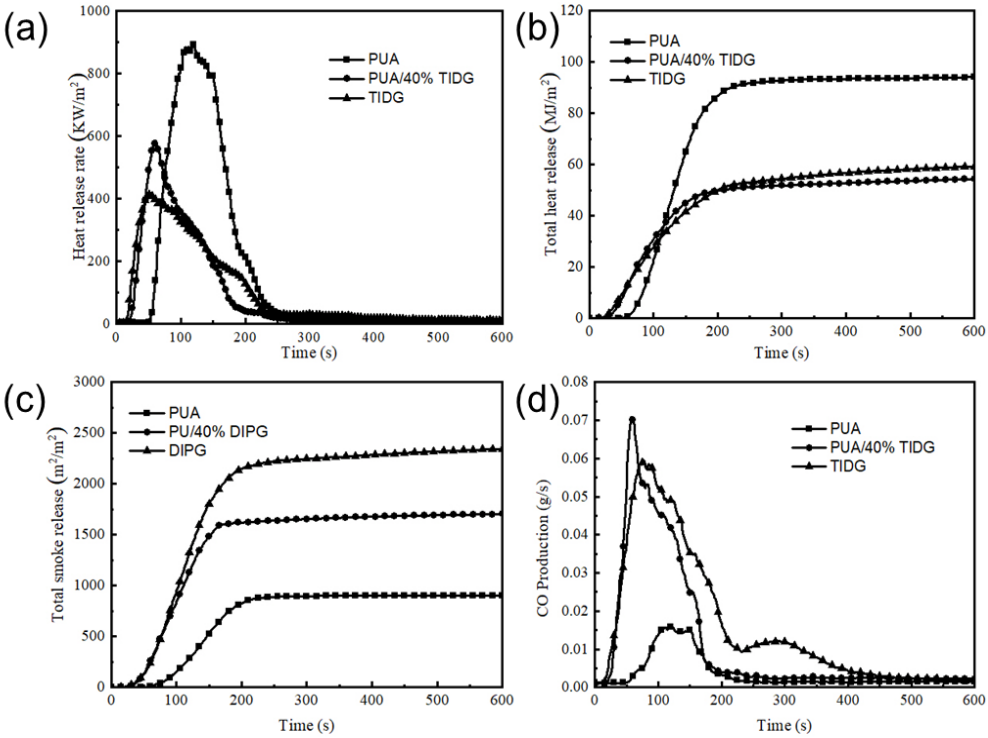

Fig. 3 HRR (a), THR (b), TSR (c) and CO P (d) curves of PUA, PUA/40% TIDG and TIDG coatings obtained from cone calorimetry

2.2.2 炭层形貌分析：为了进一步探究 TIDG 的阻燃机理，对 PUA/TIDG 涂层燃烧后的残炭形貌进行了分析。Fig.4（a）和 Fig.4（b）分别是 PUA/TIDG 涂层锥形量热测试后经放大 400 倍和 4000 倍的内部和外部扫描电镜残炭图，从图中可以看出，PUA 涂层燃烧后的内部炭层比较细碎，相互之间无紧密联结，外部炭层存在空洞，因此难以阻止热量传递和氧气的进入；而随着 TIDG 含量的增加，内部逐渐形成光滑、结构规整的封闭炭层，外部炭层呈现蜂窝状结构，且炭层更加连续致密。Fig.4（c）为涂层经锥形量热测试后残炭的数码照片，纯 PUA 涂层几乎完全燃烧，而 PUA/40% TIDG 和 TIDG 涂层测试后的残炭量剩余较多，证实了 TIDG 的膨胀阻燃效果。以上分析说明，TIDG 发挥了磷-氮协同阻燃作用，所形成的膨胀且连续致密的炭层能有效隔绝内部环境与外界的热量交换，不仅阻止了涂层进一步降解，而且也减缓了可燃气体向外部的运动，达到阻燃的目的。

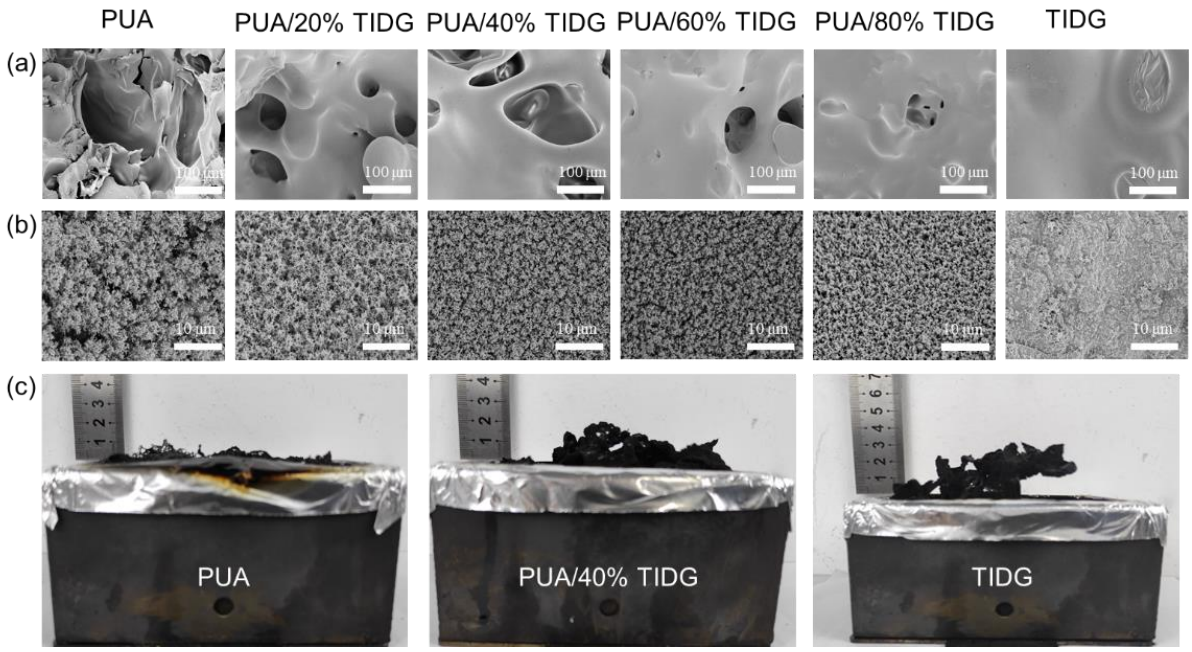

Fig. 4 SEM images of inner-side (a:400×) and outer-side (b: 4000×); digital photos (c) of coatings after cone calorimeter test

拉曼光谱在 1350 cm^{-1}（D 峰）和 1580 cm^{-1}（G 峰）附近会出现 2 个特征峰，分别代表无序石墨碳结构和有序石墨碳结构，根据 D 峰和 G 峰的积分强度比（I_D/I_G）可以表示炭层的石墨化程度，I_D/I_G 值越低，石墨化程度越高[15]。为了进一步分析 TIDG 的成炭作用，通过拉曼对 PUA/TIDG 涂层燃烧后的炭层进行测试，结果如 Fig.5 所示。随着 TIDG 含量的增加，I_D/I_G 值呈现下降的趋势，从纯 PUA 的 3.6 下降到 TIDG 的 2.6，这说明 TIDG 的加入能提高炭层的石墨化程度，从而增强了凝聚相阻燃作用。

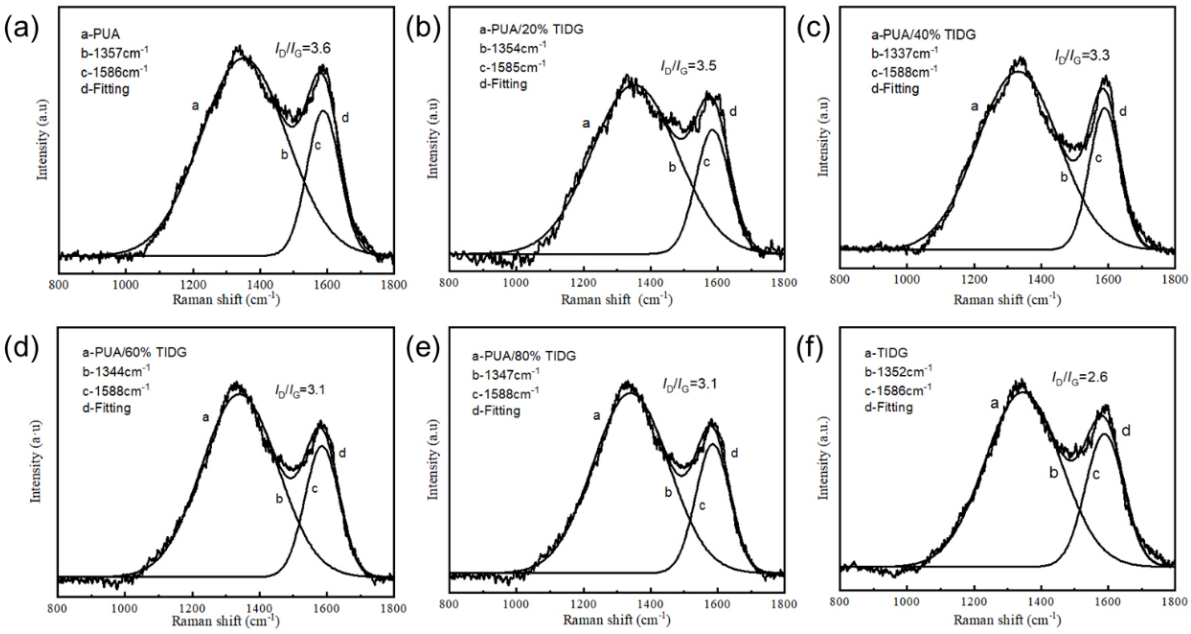

Fig. 5 Raman spectra of char after cone calorimeter test of PUA/TIDG coating

2.2 PUA/TIDG 复合树脂体系的流变性能

为了满足涂料的施工要求，涂料需要有合适的黏度，黏度过大或过小都会直接影响涂层的表观形貌和性能。因此，对不同 TIDG 添加量下 PUA/TIDG 复合树脂体系的黏度进行了表征。如 Fig.6 所示，

PUA/TIDG 体系的黏度随着 TIDG 添加量的增大而逐步降低，这是由于甲基丙烯酸缩水甘油酯柔性结构的引入使 TIDG 具有较低的黏度，考虑到 PUA 树脂体系的高黏度特性，这对光固化涂料体系是十分有益的。

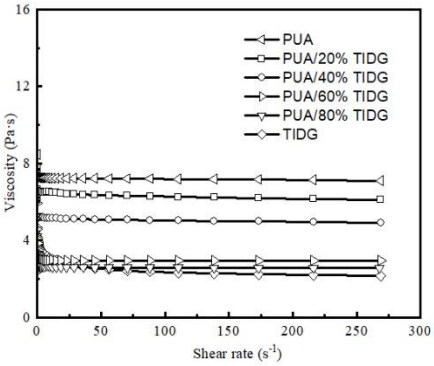

Fig.6 Viscosity curves of PUA/TIDG composite resins with shear rate

2.3 PUA/TIDG 涂层的力学性能

Tab. 3 Properties of cured PUA/TIDG coatings and films

Sample	Pencil hardness	Adhesion	Impact resistance (cm)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PUA	HB	4	16	24.4 ± 2.4	16.4 ± 0.4
PUA/20%TIDG	H	3	14	29.0 ± 2.1	16.6 ± 0.7
PUA/40%TIDG	2H	2	13	30.7 ± 2.6	15.0± 0.5
PUA/60%TIDG	H	1	19	26.8 ± 2.1	17.6 ± 0.9
PUA/80%TIDG	HB	1	28	26.2 ± 2.0	13.9 ± 0.6
TIDG	HB	0	33	28.8 ± 2.3	13.2 ± 0.5

为探究 TIDG 的加入对 PUA 涂层基本性能的影响，按 1.3 节的制备方法和配方将涂料涂在木板和马口铁上，基本性能测试结果如上 Tab.3 所示。相比于纯 PUA 涂层，PUA/TIDG 涂层的铅笔硬度均有所提高，这是由于 TIDG 含有的刚性 DOPO 和三嗪环结构。此外，纯 PUA 与木板之间的附着力很差，测试结束后几乎是整块涂层从木板上脱落，相比之下，PUA/TIDG 复合涂层的附着力显著提高。一方面可能是由于 TIDG 的加入可以增强涂层的内聚力；另一方面是由于在 PUA 中加入 TIDG 能有效降低整个体系的固化收缩率，从而提高了涂层与木板之间的附着力。添加 DITG 后涂层的耐冲击性整体呈现增强趋势，这是由于 TIDG 具有柔性链段，再加上涂层与木板之间良好的附着力，使涂层的抗冲击性能得到明显改善。

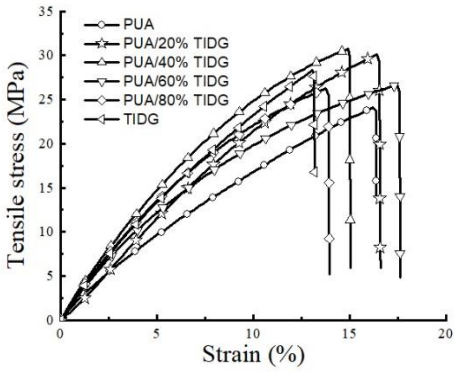

Fig.7 Stress-strain curves of UV cured PUA/TIDG films

进一步通过拉伸试验来表征 PUA/TIDG 复合涂层的力学性能。Fig.7 是不同 TIDG 含量的 PUA/TIDG 固化膜的应力-应变曲线，对应的拉伸强度与断裂伸长率见 Tab.3。随着 TIDG 添加量增加，PUA/TIDG 固化膜的拉伸强度先增大后逐渐下降，但全部都比纯 PUA 的拉伸强度大，这主要是由于 TIDG 含有 DOPO 和三嗪环等结构，使固化膜包含的刚性链段比例增大，从而导致拉伸强度增大。PUA/40% TIDG 的拉伸强度达到最大，为 30.7 MPa。但添加量进一步增大时，PUA/TIDG 固化膜的拉伸强度逐渐降低，这可能是由于固化膜交联密度的下降，需要进一步表征。此外，当 TIDG 的质量分数大于 80%时，PUA/TIDG 固化膜的断裂伸长率急剧下降，这也是因为含有较多刚性结构的 TIDG 的添加降低了固化膜的韧性。

2.4 PUA/TIDG 涂层的光固化动力学

Fig.8 是 PUA/TIDG 涂层的双键转化率随辐照时间的变化曲线。相比于纯 PUA 涂层，PUA/TIDG 涂层的固化速度变慢，这是由于 TIDG 分子中的甲基丙烯酸缩水甘油酯具有相对较低的聚合反应活性。出乎意料的是，经过 600 s 的辐射固化后，PUA/20% TIDG 和 PUA/40% TIDG 涂层比纯 PUA 涂层具有更高的双键转化率，这可能是由于 TIDG 分子具有更高的官能度，也可能是相对较慢的固化速率降低了涂层的内应力。但是，当 TIDG 的质量分数超过 60%时，低的聚合反应活性、大的位阻及刚性的增加使得 PUA/TIDG 涂层的双键转化率大幅降低，造成涂层交联密度的下降，由此导致 PUA/TIDG 固化膜的拉伸强度在高 TIDG 添加量下降低。

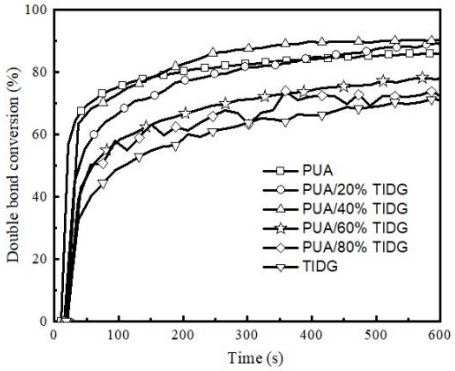

Fig. 8 Double bond conversion vs. irradiation time curves of PUA/TIDG coatings

2.5 PUA/TIDG 涂层的热稳定性能

Tab. 4 TGA data of PUA/TIDG coatings

Sample	$T_{5\%}$ (℃)	$T_{10\%}$ (℃)	$T_{50\%}$ (℃)	T_{max} (℃)	R_{600} (%)
PUA	350.33	361.50	415.33	440.83	6.14
PUA/20%TIDG	342.67	357.00	422.83	444.50	7.79
PUA/40%TIDG	330.83	351.17	424.17	441.50	8.68
PUA/60%TIDG	345.67	367.50	437.00	446.50	10.61
PUA/80%TIDG	331.50	361.50	433.83	443.67	10.97
TIDG	313.17	351.00	419.00	423.83	11.72

采用热重分析法研究 PUA/TIDG 涂层的热稳定性。Fig.9 是 PUA/TIDG 涂层的 TG 曲线和 DTG 曲线，热重分析的数据列于 Tab.4 中。相较于纯 PUA 涂层，PUA/TIDG 涂层的质量损失 5%时的温度（$T_{5\%}$）略有所下降，这是由于在达到 PUA 热分解温度前 TIDG 先发生分解，形成聚磷酸类等物质。而质量损失 50%时的温度（$T_{50\%}$）和最大失重速率温度(T_{max})都有所提高，这是由于 TIDG 具有热稳定性良好的三嗪环和苯环结构；也可能是由于 TIDG 分解生成的酸类物质，促进了涂层形成致密的炭层，从而阻止了涂层进一步燃烧。此外，PUA/TIDG 涂层的残炭量随 TIDG 添加量的增加而增大，说明 TIDG 具有良好的成炭能力。

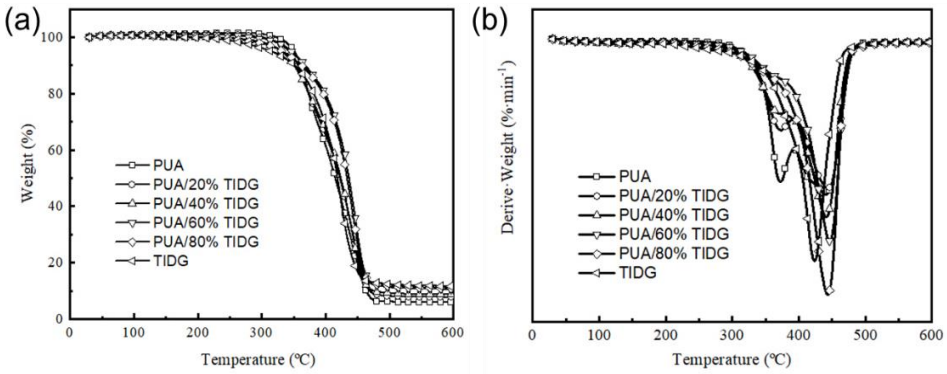

Fig. 9 (a)TGA and (b) DTG curves of PUA/TIDG coatings

3.结论

本文制备了一种含磷-氮阻燃丙烯酸树脂 TIDG，用于阻燃聚氨酯丙烯酸酯。TIDG 的加入能降低涂层的固化收缩率，从而使 PUA/TIDG 涂层的附着力有较好的提升，从纯 PUA 的 4 级提升到 TIDG 的 0 级；TIDG 含有三嗪环和 DOPO 刚性结构且低于 40%TIDG 的加入可以增大涂层的交联密度，这些都导致涂层的铅笔硬度和拉伸强度得到有效提升；TIDG 含有热稳定性良好的三嗪环和苯环，从而使 PUA/TIDG 涂层具有优异的高温稳定性；TIDG 利用丰富的磷源和氮源发挥理想的协同阻燃作用，因此 PUA/TIDG 涂层展现了更好的阻燃性能，如相较于纯 PUA 涂层，PUA/TIDG 涂层的热释放速率峰值和总热释放量分别降低了 35.2%和 42.1%；扫描电镜和拉曼测试结果分析可得，PUA/TIDG 涂层燃烧后能够形成膨胀致密的炭层，表明 TIDG 中的磷-氮元素能发挥良好的协同阻燃作用。

参考文献

[1] Rawat R S, Chouhan N, Talwar M, et al. UV coatings for wooden surfaces [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135:490-495.

[2] Wang T, Li L, Cao Y, et al. Preparation and flame retardancy of castor oil based UV-cured flame retardant coating containing P/Si/S on wood surface [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 130:562-570.

[3] Phalak G, Patil D, Patil A, et al. Synthesis of acrylated cardanol diphenyl phosphate for UV curable flame-retardant coating application [J]. European Polymer Journal, 2019, 121:109320.

[4] Liang H, Shi W. 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.

[5] Chen L, 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, 70:59-66.

[6] 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.

[7] Yu T, Tuerhongjiang T, Cheng C, et al. Phosphorus-containing diacid and its application in jute/poly (lactic acid) composites: Mechanical, thermal and flammability properties [J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 97:60-66.

[8] Zheng T, Wang W, Liu Y. A novel phosphorus-nitrogen flame retardant for improving the flame retardancy of polyamide 6: Preparation, properties, and flame retardancy mechanism [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32:2508-2516.

[9] Wang C S, Zhang J, Wang H, et al. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil-based waterborne polyurethane coatings by phosphorus-nitrogen chain extender [J]. Industrial Crops and Products, 2021, 163:113328.

[10] Wang D, Liu Q, Peng X, et al. High-efficiency phosphorus/nitrogen-containing flame retardant on epoxy resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 187:109544.

[11] Jiang S, Shi Y, Qian X, 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, 52:17442-17450.

[12] Wang T, Tao L, Ma T, et al. Study on degradation of phosphorus and nitrogen composite UV-cured flame retardant coating on wood surface [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 124:240-248.

[13]钱佳怡，刘晓亚，李小杰，等. 超支化聚硫醚改性环氧丙烯酸酯光固化涂料的制备及性能研究 [J].表面技术, 2021, 50(7):337-344.

Qian J Y, Liu X Y, Li X J, et al. Synthesis and properties of hyperanched polythioether modified epoxy acrylate UV curable coatings [J]. Surface Technology, 2021, 50(7):337-344.

[14] Zhao B, Chen L, Long J W, et al. Aluminum hypophosphite versus alkyl-substituted phosphinate in polyamide 6: flame retardance, thermal degradation, and pyrolysis behavior [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 2875-2886.

[15] 王欣欣，黄伟江，于杰，等. 氨基碳纳米管/DOPO 衍生物的协效阻燃及其对尼龙 6 性能的影响 [J].高分子学报, 2019, 50 (4):419-428.

Wang X X, Huang W J, Yu J, et al. Synergistic flame retardancy of amine-based multi-walled carbon nanotubes/DOPO derivatives and its effect on the properties of nylon 6 [J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(4):419-428.

Preparation and Properties of Phosphorus-Nitrogen-Containing UV Curing Acrylic Resin

Fangcao Wang, Wei Wei, Xiaoya Liu, Xiaojie Li

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: An ultraviolet (UV) curing phosphorous-nitrogen contained flame retardant resin (TIDG) was first synthesized by reaction of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate (THEIC), itaconic anhydride (ITA), 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and glycidyl methacrylate (GMA). The obtained TIDG was then mixed with polyurethane acrylate (PUA) resins and cured by UV light irradiation. Mechanical properties, thermal stability, combustion properties, and flame retardant mechanism were investigated through universal testing machine, thermogravimetric analyzer, cone calorimeter scanning electron microscope and Raman spectra. The results show that the adhesion strength, tensile strength and pencil hardness of the PUA/DITG coating are all improved compared to pure PUA coating. The amount of carbon residue of PUA/DITG coating is increased with the content increase of TIDG. In addition, compared with the pure PUA coating, the peak heat release rate and the total heat release of the PUA/40% TIDG coating are reduced by 35.2% and 42.1%, respectively. Furthermore, the phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant effect of PUA/DITG coating was demonstrated by scanning electron microscopy and Raman to accelerate the formation of dense and expand carbon layer.

Keywords: DOPO; UV-curing; flame-retardant resin; phosphorous-nitrogen synergistic effect