多羟基磷酸酯/丙烯酸酯光固化阻燃涂层的制备

杨 磊,敖华和,黄明真,王振辉,郑炳云 (莆田学院环境与生物工程学院,福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室,福建莆田 351100)

摘 要: 为改善丙烯酸酯涂层阻燃性并保持其透明性,以磷酸、环氧氯丙烷及丙烯酰胺为原料合成了含氮和羟基的磷酸酯单体(PAEA),将其与环氧丙烯酸酯(EA)复配,UV 固化制备 PAEA/EA 涂层。考察了 PAEA 添加量对涂层力学、热稳定性、阻燃及热降解等性能的影响。结果表明:随着 PAEA 含量增加,UV 固化涂膜双键转化率、可见光透过率均下降,而热稳定性、极限氧指数、残炭率及高温热稳定性均增加。当 PAEA 的添加量为 60%时,UV 固化 EA 涂层的综合性能较佳,其硬度、耐冲击性、附着力、极限氧指数、垂直燃烧级别及 700 ℃残炭率分别为 4H、50 cm、1 级、39.0、V-0 级及 27.1%。对涂层进行残炭形貌及实时红外分析表明,PAEA 能促进涂层炭化并形成膨胀结构,从而达到改善阻燃的目的。

关键词: 磷酸酯; 丙烯酸酯; 光固化; 阻燃
中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2019)02-0014-08
doi: 10.12020/j.issn.0253-4312.2019.2.14

Preparation of Polyhydroxyphosphate/Acrylate UV-Curing Flame Retardant Coating

Yang Lei, Ao Huahe, Huang Mingzhen, Wang Zhenhui, Zheng Bingyun
(*College of Environment & Biology Engineering, Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants, Putian University, Putian, Fujian* 351100, *China*)

Abstract: To improve the flame retardancy of acrylate coating and maintain its transparency, the phosphate monomer containing nitrogen and hydroxyl(PAEA) was synthesized based on phosphoric acid, epichlorohydrin and acrylamide as raw materials. Then a PAEA/EA coating was prepared by UV-curing method by means of combination of PAEA and epoxy acrylate (EA). The effect of PAEA content on the mechanical properties, thermal stability, flame retardancy and thermal degradation of the coatings was investigated. The results showed the conversion of C═C bond and the visible light transmittance of UV-curing coating decreased, but its thermal stability, limiting oxygen index, carbon residue rate and the high temperature stability increased with the increase of PAEA content. When the PAEA content was 60%, the comprehensive properties of the UV-curable EA coating were better, and its pencil hardness,

[基金项目] 国家自然科学基金(31400318,21206079);福建省科技厅高校产学合作项目(2015H6017);莆田市科技计划项目(2017G2012、2015G2012);莆田学院校基金(2016080,PY16012);大学生创新创业训练计划项目(201611498031、201711498005、201611498030)

作者简介:杨磊(1979—),副教授,主要从事功能高分子材料研究。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

impact strength, adhesion, limiting oxygen index, vertical combustion grade and carbon residue rate at 700 ℃ were 4 H, 50 kg · cm, 1 grade, 39.0, V-0 grade and 27.1% respectively. The analysis of residual carbon morphology and real-time infrared spectrum of the coating showed that PAEA could enable the coating to carbonize and form the expanding structure, which improved the flame retardancy.

Key Words: phosphate; acrylate; UV-curing; flame retardant

UV 固化 EA 涂料因具有硬度高、耐化学性能优良、环保节能、固化快,现已发展成为一种新型的绿色涂料,在建筑、竹木地板装饰及贵重木质家具领域具有广泛的应用[1-2]。其涂层透明度高,具有作为古木建筑及名贵家具的透明涂层的潜质,但由于其阻燃效果差,限制了其作为古木建筑及名贵家具透明涂层的应用前景。目前制备阻燃材料一般有两种方法: 一是物理型的,即添加型阻燃材料,在高分子材料的后处理或成型加工中直接加入阻燃剂,阻燃剂一般不与高分子材料发生化学反应; 另一种化学型的,即反应型阻燃材料,在制备过程中,把阻燃剂作为反应物,参与高分子的反应。添加型阻燃材料往往存在相容性和材料力学性能降低等问题。因此研究反应型阻燃材料就显得尤为重要,它可以在保证材料力学性能的同时提高材料的阻燃性,这也是近年来阻燃材料研究的热点[3-4]。磷-氮构成的协同体系具有很好的阻燃效果,目前改善环氧丙烯酸酯涂层阻燃效果的方法有添加含 P、N 或 Si 等阻燃单体[5-6],这样可以避免添加型阻燃剂带来的阻燃剂易迁移,阻燃效果不长久等不良影响,同时还可以改善材料的力学性能[7]。由于添加含 Si 阻燃单体,其对体系的阻燃效果较含 P 阻燃单体差,且成本高,虽然能使材料保持较好的力学性能,但不实用。因此本课题为改善 UV 固化丙烯酸酯涂层的阻燃性能,设计制备了一种新型含 P、N 的丙烯酸酯活性阻燃单体,并用于 UV 固化环氧丙烯酸酯涂层的制备及性能改进,期望制备出阻燃效果优良的 UV 固化环氧丙烯酸酯涂层,以期进一步扩大该类材料的应用范围。

1　实验部分

1.1　原料

环氧氯丙烷、磷酸、丙烯酰胺、甲氧基苯酚、三氯化铝、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(Darocur 1173): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司; 环氧丙烯酸酯(EA): 工业级,三棵树涂料股份有限公司。

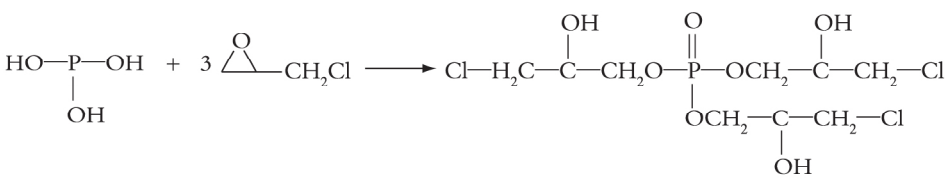
1.2　仪器

UV-1KW 便携式 UV 固化光源: 保定融达电子设备有限公司; TENSOR27 傅里叶型红外光谱仪: 德国 BRUKER; UV2250 紫外/可见分光光度计: 岛津制作所; QHQ-A 硬度仪: 天津伟达试验机厂; QCJ-120(A\B) 漆膜冲击试验器: 天津水利达材料试验机有限公司; HGQ 漆膜附着力试验仪: 上海普申化工机械有限公司; SDT2960 热重分析仪: 美国 TA 公司; HC-2 氧指数测定仪: 武汉格莱莫检测设备有限公司; WC-5400UL-94 垂直/水平燃烧试验机: 昆山万成测试仪器有限公司; Vario EI III 元素分析仪: 德国,Elementar。

1.3　PAEA/环氧丙烯酸酯涂层的制备

1.3.1　PAEA 的制备

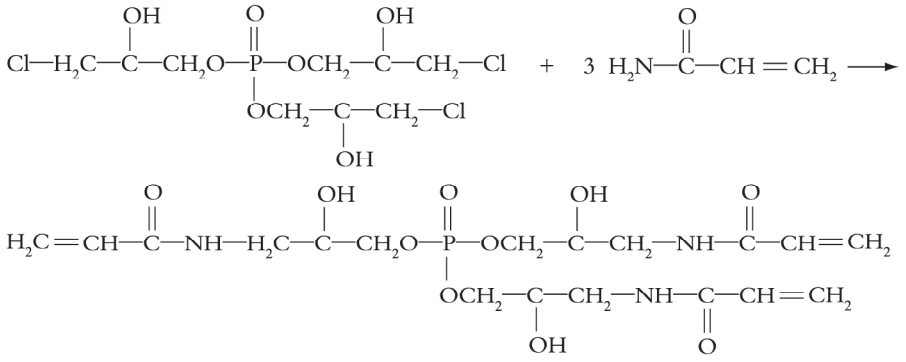
在 250 mL 烧瓶中加 0.1 mol 磷酸,置于冰浴中,取 0.3 mol 环氧氯丙烷溶于 100 mL 丙酮中,并缓慢地加入上述烧瓶中,加入速度以反应体系温度不致骤升为宜,待滴加完成后,向体系中加入少量甲氧基苯酚,将体系移至水浴锅升温至 80 ℃,反应约 10 h。将反应产物移入蒸馏瓶中,减压蒸馏,提纯即得到三(3-氯-2-羟基丙基)磷酸酯,标记为 PEPI[8]。其合成路线如式(1)所示。



式(1)

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在 250 mL 烧瓶中加入 0.05 mol PEPI、0.05 mol 丙烯酰胺和 100 mL 丙酮，搅拌至溶液变澄清为止。然后在搅拌下加入 0.05 mol 的 $AlCl_3$，溶液变浑浊，反应时有 HCl 气体放出，温度控制在 40～50 ℃，用 pH 试纸测得反应无气体产生即反应完成，将所得产品旋转蒸发，即得目标样品三(2-羟基-3-丙烯酰胺基丙基)磷酸酯，标记为 PAEA[9]。其合成路线如式(2)所示。



式(2)

1.3.2　PAEA/环氧丙烯酸酯 UV 固化涂层制备

将 PAEA、环氧丙烯酸酯搅拌均匀，再加入 4%(以 EA、PAEA 总质量计) Darocur 1173，稍微加热超声波振荡，并搅拌成均一溶液。将其涂在玻璃板上，涂层厚度为 100 μm，然后用 800 W/cm² 的高压汞灯照射一定时间，使其固化成膜，其具体配方如表 1 所示。

表 1　EA 和 PAEA 不同配比对应的涂层

Table 1　Coatings with different ratio of EA and PAEA

涂层	w/%	
	EA	PAEA
EA1	100	0
EA2	80	20
EA3	60	40
EA4	40	60
EA5	20	80

1.4　性能测试

漆膜铅笔硬度、附着力及耐冲击性分别按照 GB/T 6739—1996、GB/T 9286—1998 及 GB/T 1732—1993 进行。按照 GB/T 1733—1993 规定，将涂料在马口铁上固化成膜，于去离子水中(23±2) ℃ 浸泡 72 h，测试涂膜耐水性。

采用 SDT2960 热重分析仪在空气氛中进行热重分析，温度范围为室温 -700 ℃，升温速率为 10 ℃/min。极限氧指数(LOI)实验选用试样的尺寸为100 mm×6.5 mm×3 mm，然后按 GB/T 2406—1993 的标准在 HC-2 氧指数仪上进行测试。垂直燃烧(UL-94)试验按 GB/T 2408—2008 的标准在 WC-5400 水平垂直燃烧测定仪上进行测试。样条的尺寸为100 mm×12.7 mm×3 mm。用红外光谱仪测试合成产物 UV 固化后吸收峰的变化情况，从而监控涂层的光固化动力学。C═C双键转化率的计算公式如式(3)所示[10]。

$$C\% = \left(1 - \frac{A_t \times S_0}{A_0 \times S_t}\right) \times 100\% \qquad \text{式(3)}$$

式中：A_0、A_t 分别为C═C双键在 $t=0$ s、t 时的峰面积；S_0、S_t 分别是C═O在 $t=0$ s、t 时的峰面积。使用 Vario EI III 元素分析仪对样品进行元素分析。用 UV2250 紫外/可见分光光度计测定涂层在 200～900 nm范围内的 UV-Vis 透射光谱。

2　结果与讨论

2.1　元素分析及红外分析

样品 PAEA 的 C、H、O、N 及 P 的理论质量分数分别为：45.39%、5.67%、33.61%、8.82%、6.51%，采用元素分析仪测得 C、H、O、N 及 P 质量分数分别为：45.42%、5.59%、33.68%、8.79%、6.52%。理论含量与实测含量较吻合。

图 1 和图 2 分别为环氧氯丙烷及不同反应时间 PEPI 的红外光谱。

图 1 中927 cm^{-1}、856 cm^{-1}处存在明显环氧基伸缩振动峰。与图 1 比较，由于环氧基与磷酸发生开环加成反应，随着反应时间的延长，图 2 中927 cm^{-1}、856 cm^{-1}处的环氧基特征吸收峰慢慢减弱直至反应 10 h 后基本消失，表明上述反应基本完全。图 2 中，

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

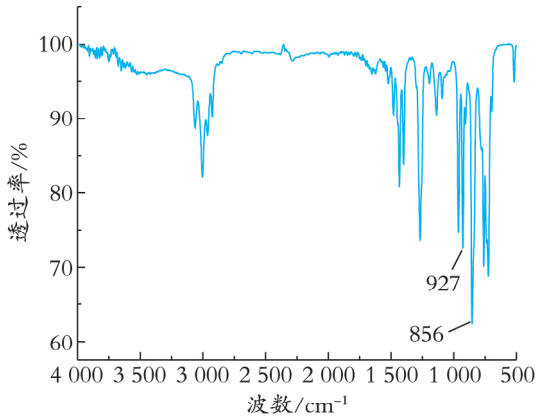


图 1　环氧氯丙烷的红外光谱

Fig.1　Infrared spectra of epichlorohydrin

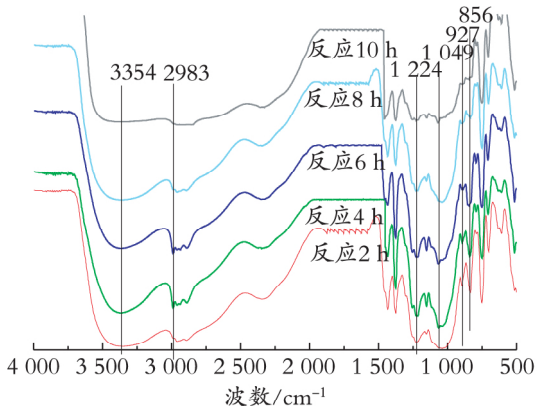


图 2　PEPI 在反应过程中红外光谱

Fig.2　Infrared spectra of PEPI in the process of reaction

3 354 cm^{-1} 处—OH 的伸缩振动峰、1 224 cm^{-1} 为—P ═O双键的伸缩振动吸收峰,1 049 cm^{-1} 为 P 上的—O—C单键伸缩振动吸收峰,进一步证明了开环加成反应的存在及产物结构中存在磷酸酯基团[11]。

图 3 为 PEPI 与 PAEA 的红外光谱。

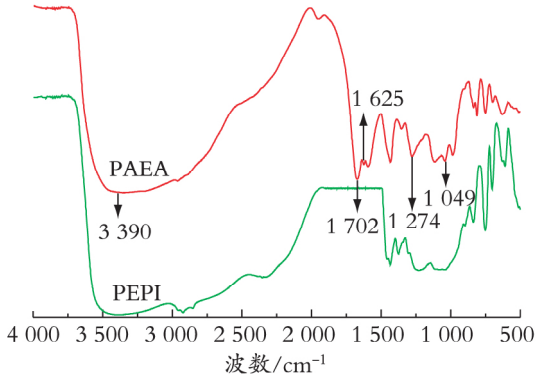


图 3　PEPI 与 PAEA 的红外光谱

Fig.3　Infrared spectra of PEPI and PAEA

由图 3 可见,PAEA 光谱上多了1 702 cm^{-1} 处的酰胺键的伸缩振动吸收峰,1 625 cm^{-1} 处—C ═C的伸缩振动吸收峰; 同时在1 274 cm^{-1}、1 049 cm^{-1} 处依然存在—P ═O双键、P 上的—O—C单键的伸缩振动吸收峰; 由于 PEPA 含多个羟基及仲胺基,因此在 3 390 cm^{-1} 处存在一个较宽—O—H及—N—H偶合振动峰,由此可见 PEPI 单体上的—Cl与丙烯酰胺上的氨基发生反应。

2.2　PAEA/EA 涂层 UV 固化动力学分析

以 EA5 为例,观察涂层在不同固化时间下的红外光谱,如图 4 所示。

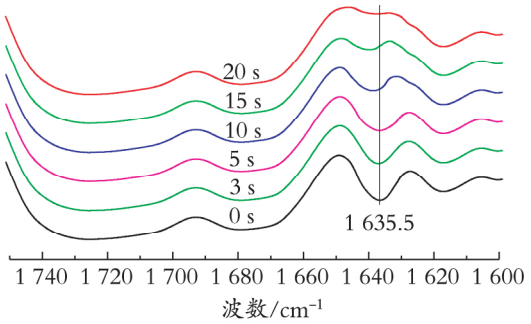


图 4　EA5 在不同 UV 固化时间下的红外光谱

Fig.4　Infrared spectra of EA5 under different UV-curing time

由图 4 可以看出,随固化时间增加,C ═C双键在 1 635.5 cm^{-1} 左右处的吸收峰逐渐变小,当固化时间为 20 s 时其吸收峰基本消失,固化趋于完全。

图 5 为 UV 固化涂膜双键转化率与固化时间的关系。

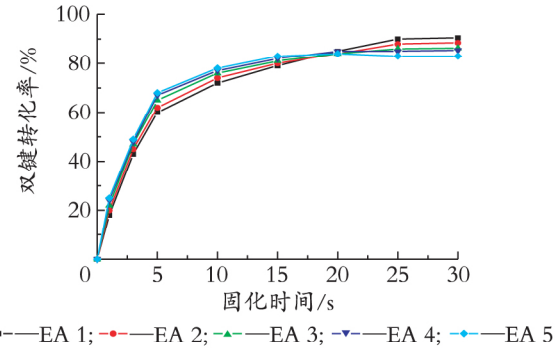


图 5　UV 固化涂膜双键转化率与固化时间的关系

Fig.5　Relationship between conversion rate of its double bond and curing time of UV cured film

由图 5 可以看出,随固化时间的增加双键转化率增加,到一定程度后趋于稳定,这主要是因为体系形成了交联的网络结构,阻碍大分子链自由基的迁移,导致了自由基的数量增加,从而使双键转化率增加[12]。当反应进行到一定的程度,自由基迁移的不断受限及活性自由基数量的减少造成固化速度下降。随 PAEA 含量的变化,固化时间在 20 s 之前双键转

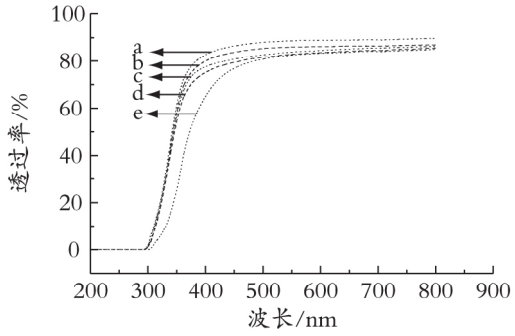
(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

化率随固化时间的增加而增加，超过 20 s 后，双键转化率随 PAEA 含量的增加而趋于平缓，是由于 PAEA 为三官能度单体，随其含量增加，体系会更早形成凝胶，致使其余双键难于进一步聚合，故最终双键转化率降低。

2.3　透光率分析

图 6 为 PAEA/EA 涂层的紫外-可见光谱。

由图 6 可见，在 200～300 nm 的紫外光区域，涂层的透光率几乎为 0，可见其具有很好的防紫外线功能；在 300～400 nm，涂层的透光率随波长的增加而增大；在 400～700 nm 的可见光的区域，涂层的透射率均超过 80%，但随 PAEA 添加量增加，涂膜可见光透射率呈下降趋势，这是因为随 PAEA 含量增加，固化后体系中含 PAEA 结构的聚合物使体系相容性变差，从而导致透光率降低。



a—EA1; b—EA2; c—EA3; d—EA4; e—EA5

图 6　PAEA/EA 涂层的紫外-可见光谱

Fig.6　Ultraviolet-visible transmittance of PAEA/EA coatings

2.4　涂膜物理性能

PAEA/EA 涂膜的性能测试结果如表 2 所示。

表 2　PAEA/EA 涂膜的物理性能指标

Table 2　Physical properties of PAEA/EA coatings

项目	EA1	EA2	EA3	EA4	EA5
铅笔硬度	2H	2H～3H	3H～4H	4H	4H
耐冲击性/cm	50	50	50	50	40
附着力/级	2	2	2	1	1
外观	无色透明	无色透明	无色透明	浅黄透明	浅黄透明
耐水性	无变化	无变化	稍泛白，无发泡，无锈点	稍泛白，无发泡，无锈点	发白，无发泡，轻微锈点

由表 2 可见，随 PAEA 含量增加，涂膜铅笔硬度逐渐增加，当 PAEA 占体系总质量 60%时(EA4)，硬度达 4H 并趋于稳定，而耐冲击性则逐渐降低，这是因为涂料的柔韧性取决于成膜物质的性质，环氧丙烯酸酯树脂的黏合力强，蠕变小，一般此类涂层的硬度较高，同时随三官能度活性单体 PAEA 含量的增加，涂层交联密度提高，导致其硬度增加，耐冲击性降低。随 PAEA 含量增加涂层附着力逐渐增加，这是因为 PAEA 的增加使氢键含量有所增加。随 PAEA 含量增加，涂层耐水性逐渐下降，这是因为磷酸酯单体耐水解性能较差。

2.5　热稳定性分析

图 7 为 PAEA/EA 涂层的 TG 曲线，反应了不同 PAEA 含量涂层(EA1、EA4)的耐热性。

由图 7 可以看出，当 PAEA 含量为 0 时，涂层起始热降解温度约 275 ℃，此前涂层的质量损失可能是因为涂层自身由于吸收的一小部分的水分在此阶段丢失，添加 60%PAEA 的涂层(EA4)的起始热降解温度前移，质量损失过快；在 275～390 ℃，涂层质量损失增加且损失率最大；在 390～700 ℃，涂层的热稳定性随 PAEA 的加入逐渐显现，EA4 的残炭率显著高于 EA1 的。这表明 PAEA 有利于延缓 EA 涂层在高温区的降解，同时涂层质量剩余率随着温度升高而逐渐

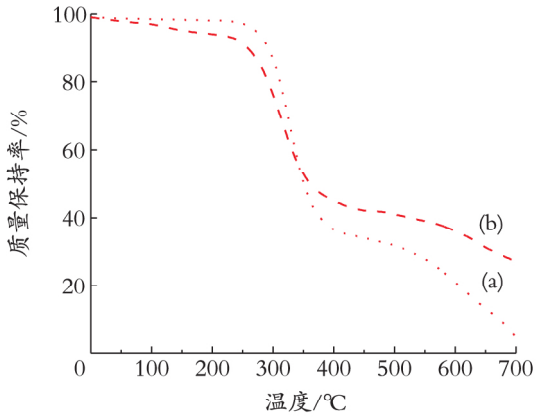


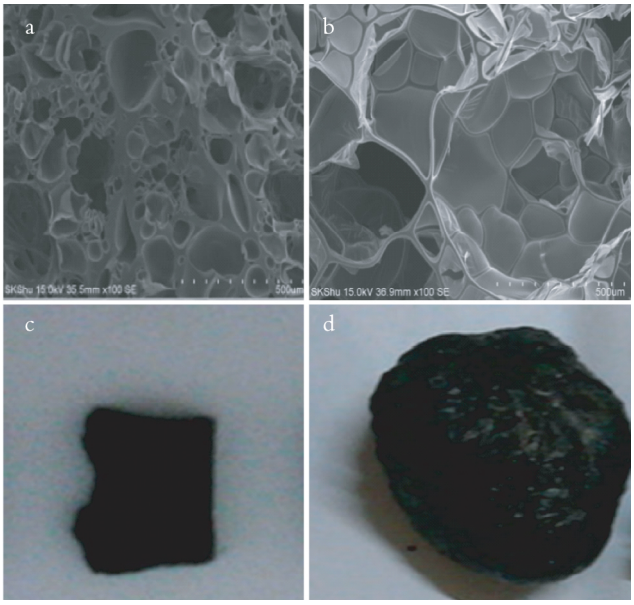
图 7　PAEA/EA 涂层的 EA1(a)和 EA4(b)TG 曲线

Fig.7　TG curves of EA1 (a) and EA4 (b) of PAEA/EA coating

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

减少,也表明 PAEA/EA 涂层在热降解过程中生成的炭是一种不稳定的无定形结构,在热和氧存在下能继续发生氧化降解。在 340 ℃之后,EA4 的残余质量百分数高于 EA1,是因为 PAEA 作为一种含磷氮的阻燃剂能催化聚合物成炭,生成膨胀阻燃炭层,而这种炭层能起到很好的隔热隔氧作用,导致其质量损失减缓[13]。

PAEA 的存在可使 EA 涂层生成膨胀炭层,这一点可在图 8 中得到证明。图 8 是 EA1 和 EA4 在氧指数测定后生成的炭层的数码相机拍摄的照片及其切面电镜图。



a、c—EA1; b、d—EA4

图 8　涂层残炭的 SEM 图和数码相机拍摄的照片

Fig.8　SEM image (a, b) and photographs taken by a digital camera (c, d) of the coating's carbon residue

EA4 燃烧生成的炭层为膨胀炭层(图 8 d),而不含阻燃剂的 EA1 则不发生膨胀(图 8 c)。将两者生成的残炭进行切面扫描,发现 EA4 的炭层内部为蜂窝状(图 8 b),内部各气室具有完整的密闭性并伴有一定杂错相交状,气室壁薄且发达,实测膨胀倍数约 80 倍; EA1 的炭层切面具有一定不规则的孔穴,孔壁厚且不发达(图 8 a),炭层不膨胀。以上现象表明添加 PAEA 可改善残炭的膨胀程度,提高涂层隔热隔氧能力,进而改善涂层的热稳定性。

2.6　阻燃性能分析

PAEA/EA 涂层的极限氧指数和垂直燃烧结果如表 3 所示。

表 3　PAEA/EA 涂层的极限氧指数和垂直燃烧结果

Table 3　Limiting oxygen index and vertical combustion results of PAEA/EA coatings

项目	EA1	EA2	EA3	EA4	EA5
极限氧指数(LOI)	18.0	27.5	32.0	39.0	39.5
UL-94	No	V-2	V-1	V-0	V-0

从表 3 可见,随 PAEA 含量增加涂层的极限氧指数增加,当未添加 PAEA 时,涂层易燃; 当添加量达 40%时,氧指数由 18.0 提高至 32.0,涂层阻燃性能得到很大改善,达到难燃级别。涂层垂直燃烧级别(UL-94)虽然随 PAEA 含量增加而增加,但直到 PAEA 含量达 60%时,才达到 V-0 级。可见适量添加 PAEA 可显著改善涂层的阻燃效果,这是因为 P、N 元素的协同阻燃,提高了残炭的含量并改善其膨胀程度,这种炭层起到物理阻隔氧与热作用,从而有效改善了涂层的阻燃性能[14]。

2.7　UV 固化涂膜的动态红外表征

EA1 和 EA4 的热氧化降解过程用动态红外光谱跟踪检测,其结果如图 9、10 所示。

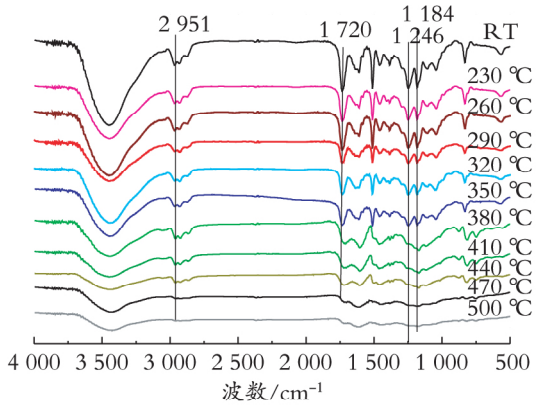


图 9　EA1 热降解过程实时红外

Fig.9　Real-time infrared spectrum of EA1 in thermal degradation process

通常选择 2 500 ~ 3 200 cm^{-1} 之间的脂肪链(C—H)的特征吸收峰研究高分子材料的热氧化降解过程。由图 9 可见,2 951 cm^{-1} 为—CH_2 的振动吸收峰,在 350 ℃前变化不明显,这与样品在 350 ℃仍然有非常好的热稳定性有关。1 452 cm^{-1} 和 1 385 cm^{-1} 处C—H的变形振动峰在 380 ℃降解基本完全; 830 cm^{-1} 处C—H的摇摆振动峰在 350 ℃降解完全; 1 720 cm^{-1} 为C═O的伸缩振动峰,随温度升高逐渐降解,并于 470 ℃降解基本完全; 1 184 cm^{-1} 和

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

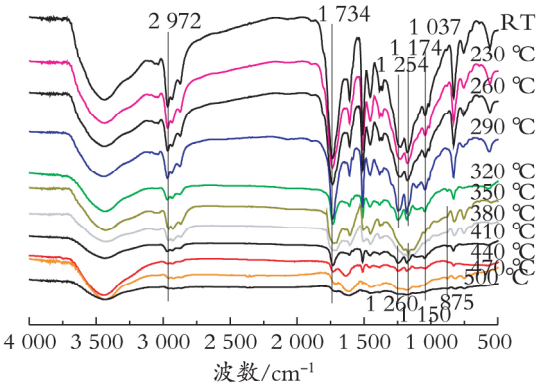


图 10　EA4 热降解过程实时红外

Fig.10　Real-time infrared spectrum of EA4 in thermal degradation process

1 246 cm^{-1}处酯基(C—O)的特征吸收峰在 350 ℃仍然强,当温度升至 470 ℃时,其基本降解。在 470 ℃时,所有基团的吸收峰基本消失,这表明 EA1 基本降解。

由图 10 可见,320 ℃前 EA4 各吸收峰几乎无变化,表明样品在 320 ℃仍然有非常好的热稳定性。随温度进一步升高,吸收峰强度下降。随温度逐渐升高,在1 037 cm^{-1}为P—O—C的伸缩振动[15]在 230 ℃以上发生降解,并在 440 ℃完全消失,这表明磷酸酯在 230 ℃开始降解,并在 440 ℃完全降解,其中可能是磷酸酯(P—O—C)结构在 440 ℃降解生成P—O—P结构。当温度升高到 350 ℃时,1 254 cm^{-1}处P═O的特征吸收峰向高波数移动,并移到 1 260 cm^{-1}处。2 972 cm^{-1}处C—H的特征吸收峰和 1 734 cm^{-1}处C═O的特征峰在 320 ℃前几乎无变化,表明 PAEA/EA 涂层在 320 ℃前主要为P—O—C降解。与 EA1 相比,阻燃 EA4 涂层的热降解过程较复杂。2 972 cm^{-1}(C—H)和1 734 cm^{-1}(C═O)的吸收峰随着温度的升高迅速下降,与 EA1 的变化规律相似。而在 1 150 cm^{-1}处出现新吸收峰,归属于P—O—C。当温度升高到 350 ℃时,875 cm^{-1}处出现了一个新的吸收峰,其为P—O—P的不对称吸收峰,1 260 cm^{-1}处的吸收峰归属为(P═O)—O—P的吸收峰[16]。这些新出现的吸收峰在 410 ℃时格外明显。EA4 和 EA1 的热降解历程不同,尤其是 EA4 中P—O—C官能团首先降解生成聚磷酸或磷氧化物,能进一步催化 EA 降解,交联成炭,为 EA 涂层的膨胀阻燃提供了先决条件。这进一步阐述了添加 PAEA 的 EA 涂层具有良好的膨胀炭层及优异的阻燃效果的原因。

3　结　语

实验制备了含多羟基和氮的磷酸酯单体,并采用 UV 固化法制备了 PAEA/环氧丙烯酸酯涂层。该光固化涂层双键转化率先增加后趋于平缓;且双键转化率随 PAEA 含量增加先增加后下降,具有良好的固化率。涂层透射率均超过 80%,为用作透明阻燃涂层提供了依据。PAEA 能有效改善涂层高温热稳定性。尤其对 EA 涂层具有良好的膨胀阻燃效果,且其极限氧指数随 PAEA 含量的增加而增加,达到了对 EA 涂层阻燃改性的效果。同时研究表明添加 PAEA 可提高涂层的硬度和附着力。可见本研究所制备的涂层具有较高的透光率、优异的阻燃性能及良好的力学性能,有望用作透明阻燃涂层,进一步扩大环氧丙烯酸酯涂层应用范围。

参考文献

[1] LIANG S, NEISIUS N M, GAAN S. Recent developments in flame retardant polymeric coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1642-1665.

[2] CHEN X, HU Y, JIAO C, et al. Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating [J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(6): 1141-1150.

[3] CHENG X E, SHI W. UV-curing behavior and properties of tri/di(acryloyloxyethyloxy) phenyl silane used for flame-retardant coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 69(3): 252-259.

[4] SALMEIA K A, GAAN S. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: Chemistry and flame retardant applications [J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 113: 119-134.

[5] WANG Q, SHI W. Photopolymerization and thermal behaviors of acrylated benzenephosphonates/epoxy acrylate as flame retardant resins [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(10): 2261-2269.

[6] WANG X, WANG B, XING W, et al. Flame retardancy and thermal property of novel UV-curable epoxy acrylate coatings modified by melamine-based hyperbranched polyphosphonate acrylate [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 94-100.

[7] CHENG X E, LIU S, SHI W. Synthesis and properties of silsesquioxane-based hybrid urethane acrylate applied to UV-curable flame-retardant coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 65(1): 1-9.

[8] XIE H Q, PAN S B, GUO J S. Ring-opening copolymeri-

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

zation of epoxy-terminated polystyrene macromer with epichlorohydrin and study on properties of the copolymers [J]. European Polymer Journal, 2003, 39(4): 715-724.

[9] RAHANGDALE D, KUMAR A. Acrylamide grafted chitosan based ion imprinted polymer for the recovery of cadmium from nickel-cadmium battery waste [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(2).

[10] CAO Y, REN X, SOUCEK M D. UV curable bismaleimides films with functionalized colliodal silica [J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 100: 153-164.

[11] YAN L, XU Z S, WANG X H. Synergistic effects of organically modified montmorillonite on the flame-retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 122: 107-118.

[12] CHEN X, JIAO C, LI S, et al. Preparation and properties of a single molecule intumescent flame retardant [J]. Fire Safety Journal, 2013, 58(58): 208-212.

[13] HUANG Z, SHI W. 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..

[14] OKTAY B, ÇAKMAKÇI E. DOPO tethered Diels Alder clickable reactive silica nanoparticles for bismaleimide containing flame retardant thiolene nanocomposite coatings [J]. Polymer, 2017, 131(22): 132-142.

[15] WANG C S, SHIEH J Y. Synthesis and properties of expoxy resins containing bis(3-hydroxyphenyl) phenyl phosphate [J]. European Polymer Journal, 2000, 36(3): 443-452.

[16] 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(1): 59-66.

收稿日期　2018-12-28(修改稿)

探索开发

欢迎订阅 2019 年《有机硅材料》

《有机硅材料》(原名《有机硅材料及应用》)创刊于 1987 年,是由中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、国家有机硅工程技术研究中心共同主办的有机硅专业技术期刊。本刊重点报道国内外有机硅方面的新技术、新工艺、新产品及有机硅产品的新应用等;及时提供有机硅材料市场、会议及国内外信息。主要栏目有基础研究、装备工艺、专论·综述、技术进展、分析测试、产品应用、行业动态等,是您了解国内外有机硅工业、技术及应用最新进展的重要窗口。

《有机硅材料》作为全国唯一的有机硅专业技术期刊,深得用户的喜爱。覆盖面广,信息量大,是了解国内外有机硅行业最新技术进展的重要窗口。它是中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、美国《化学文摘》收录期刊、中国期刊数据库收录期刊,并已入编"中国学术期刊光盘版"。

《有机硅材料》为双月刊,大 16 开本,逢单月 25 日出版,国内外公开发行。国际标准刊号 ISSN 1009-4369,国内统一刊号 CN 51-1594/TQ,国外发行代号 DK51013,邮发代号 62-315。2019 年全年定价 ¥90 元。国内读者可在全国各地邮局订阅(邮发代号 62-315),也可直接从编辑部订阅(电话:028-85553231)。通过编辑部订阅本刊的订户,款到即开具正式发票。国外读者可通过中国出版对外贸易总公司(北京 782 信箱,邮编 100011)订阅,国外发行代号 DK51013。

本编辑部尚存《有机硅材料》过刊以及有机硅相关资料和书籍,欢迎购买。

邮局汇款

邮编:610041

地址:四川省成都市武侯区人民南路四段 30 号

收件人:《有机硅材料》编辑部

银行汇款

户名:中蓝晨光化工研究设计院有限公司

开户行:成都市中国建设银行领事馆分理处

帐号:51001479066050362989

税号:915101006217016270

汇款用途:订阅 2019 年《有机硅材料》

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net