

丙烯酸系列化学品

Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液的制备及性能

江 慧^{1,2,3}, 唐玲玲^{1,2,3}, 葛明华^{1,2,3}, 谢于辉^{1,2,3*},
梅 毅^{1,2,3}, 谢德龙^{1,2,3*}

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650500; 2. 云南省磷化工节能与新材料重点实验室, 云南 昆明 650500; 3. 云南省高校磷化工重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: 首先, 采用乳液聚合法制备了固含量为 45% 的水性聚丙烯酸酯乳液, 随后向其中加入复合阻燃剂哌嗪改性聚磷酸铵 (Pa-APP)、季戊四醇 (PER) 和 α -磷酸锆 (α -ZrP) 制备了 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液, 并测定其阻燃效率, 分析其阻燃机制。通过正交实验得到复合阻燃体系的最佳配方为: 复合阻燃剂在聚丙烯酸酯乳液中添加量为 25% (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同), 其中 α -ZrP 添加量为 2% (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同), $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=4.5 : 1$, 在该条件下制备的 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液的极限氧指数达 30.4%, UL-94 测试达 V-1 等级, 热释放速率峰值和总热释放量比纯聚丙烯酸酯分别降低了 77.65% 和 39.73%。通过 SEM-EDS、XPS、FTIR 表征了 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液燃烧后的残炭形貌和成分。结果表明, Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液能够有效抑制聚丙烯酸酯燃烧过程中的熔滴, 提高残炭量并改善炭层结构, 降低燃烧过程中的总产烟量, 从而提高 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液的阻燃安全性能。

关键词: 阻燃剂; 聚丙烯酸酯; α -磷酸锆; 聚磷酸铵; 哌嗪改性; 季戊四醇; 丙烯酸系列化学品
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1605-13

Preparation and properties of Pa-APP/PER/ α -ZrP flame retardant polyacrylate emulsion

JIANG Hui^{1,2,3}, TANG Lingling^{1,2,3}, GE Minghua^{1,2,3}, XIE Yuhui^{1,2,3*},
MEI Yi^{1,2,3}, XIE Delong^{1,2,3*}

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, Yunnan, China; 2. Yunnan Province Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Engineering and New Phosphorus Materials, Kunming 650500, Yunnan, China; 3. The Higher Educational Key Laboratory for Phosphorus Chemical Engineering of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract: Pa-APP/PER/ α -ZrP flame-retardant polyacrylate emulsion was prepared from water-borne polyacrylate emulsion with 45% solid content synthesized by emulsion polymerization, composite flame retardant, piperazine-modified ammonium polyphosphate (Pa-APP), pentaerythritol (PER) and α -zirconium phosphate (α -ZrP), followed by analysis on its flame-retardant efficiency and flame-retardant mechanism. The optimal formula of the composite flame retardant system obtained by orthogonal experiment was as follows: the dosage of composite flame retardant 25% (based on the mass of polyacrylate emulsion, the same below), the dosage of α -ZrP 2% (based on the mass of polyacrylate emulsion, the same below), $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=4.5 : 1$. The limiting oxygen index of Pa-APP/PER/ α -ZrP flame retardant polyacrylate emulsion prepared under the above-mentioned conditions reached 30.4%, the UL-94 test

收稿日期: 2022-09-26; 定用日期: 2023-01-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220875

基金项目: 云南省基础研究计划项目 (202101AU070012, 202201AT070115)

作者简介: 江 慧 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: 2499577973@qq.com。联系人: 谢于辉 (1988—), 男, 副教授, E-mail: yuhuijie@kust.edu.cn; 谢德龙 (1982—), 男, 教授, E-mail: cedlxie@kust.edu.cn。

reached V-1 grade, and the peak heat release and total heat release were reduced by 77.65% and 39.73% compared with those of pure polyacrylate, respectively. The morphology and composition of carbon residues after combustion of Pa-APP/PER/ α -ZrP flame retardant polyacrylate emulsion was characterized by SEM-EDS, XPS and FTIR. The results showed that Pa-APP/PER/ α -ZrP flame retardant polyacrylate emulsion could effectively inhibit the droplets in the combustion process of polyacrylate, increase the residual carbon amount, improve the carbon layer structure, and reduce the amount of flue gas released during combustion, leading to significant safety performance improvement of Pa-APP/PER/ α -ZrP flame retardant polyacrylate emulsion.

Key words: flame retardants; polyacrylate; α -zirconium phosphate; ammonium polyphosphate; piperazine-modification; pentaerythritol; acrylic series chemicals

聚丙烯酸酯是(甲基)丙烯酸酯类与乙烯类单体聚合的产物,具有优异的透光性^[1]、力学性能^[2]、耐酸碱性和耐候性^[3]等特点,且其生产工艺简单灵活、成本低廉,因而,被广泛用于皮革涂饰、建筑涂料和航天航空等材料领域^[4-5]。然而,聚丙烯酸酯在高温下极易分解^[1,4-5],且具有高度易燃性^[6],造成严重的火灾安全隐患。通过添加无机或有机阻燃剂对其进行改性,是改善其阻燃性能最常用的方法。但因传统卤系阻燃剂对环境有毒害性,面临着日益严苛的环保法规约束;新型磷系、氮系及有机阻燃剂仍存在阻燃效率低、添加量大而影响制品的力学性能等问题。探索不同阻燃剂之间的复配以达到优异的阻燃效率,是当前该领域研究的热点之一^[7]。

膨胀型阻燃体系(IFR)是由酸源、成炭剂及发泡剂组成的复合体系^[8],通过三者之间的协同效应,能够在聚合物燃烧过程中形成多孔的膨胀炭层,有效隔绝热、气体等的传导,从而中断燃烧反应^[9]。张心亚等^[5]以聚磷酸铵(APP)为酸源、季戊四醇(PER)为成炭剂、三聚氰胺(MA)为气源构建了IFR,较薄的涂层(0.3~0.5 mm)遇火后就能形成10~25 mm的泡沫层,达到优异的阻燃效果。但是,在应用过程中需要添加大量的IFR才能达到理想的阻燃效果,而大量的无机APP在聚合物基体中易团聚,从而影响聚合物的力学性能和透光率等应用性能。为了尽可能减少添加阻燃剂对聚丙烯酸酯力学性能的影响,亟需探究高效的协效剂。纳米材料,如纳米碳基材料^[10]、4A分子筛^[11]、纳米SiO₂^[12]、纳米La₂O₃^[13]、石墨烯^[14]等,具有较高的阻燃效率且在增强聚合物力学性能方面具有独特优势,已成为IFR潜在的协效剂^[15]。然而,纳米材料与IFR复配受多种因素的共同影响,如纳米材料种类、与高分子基材的相容性等。

近年来,二维纳米材料 α -磷酸锆(α -ZrP)因其优异的热稳定性和潜在的高效催化性能而备受关注^[16],在阻燃改性聚合物方面具有良好的应用前景^[17]。ZHAO等^[18]研究了 α -ZrP纳米片/聚苯并噁嗪(PBa)纳米复合材料的阻燃性能,结果表明,当 α -ZrP添

加量为8.4%时(以PBa质量计), α -ZrP纳米片/PBa的热释放速率峰值(PHRR)较未改性的PBa降低了49.3%, α -ZrP催化了炭化过程,形成了稳定、致密的炭化层。YU等^[19]制备了以 α -ZrP/聚磺基二苯基膦酸酯(OP)改性的阻燃聚乳酸(FR-PLA)纤维,将PLA的极限氧指数(LOI)值从20.5%提高到29.3%,UL-94等级达到V-0级,同时 α -ZrP能显著提高FR-PLA纤维的力学性能。

本文先以含氮有机化合物哌嗪(Pa)改性APP(Pa-APP),实现气源与酸源一体化,降低配方设计难度,同时改善APP在聚合物基体中的分散效果。随后,将Pa-APP、PER及剥离好的 α -ZrP纳米片复合构建的阻燃体系添加到聚丙烯酸酯乳液中制备了Pa-APP/PER/ α -ZrP阻燃聚丙烯酸酯乳液。采用正交实验法分别考察了Pa-APP、PER及 α -ZrP不同添加量对聚丙烯酸酯热稳定性、阻燃性能和力学性能的影响,优化复合阻燃体系的比例。对比了纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯及Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的热稳定性、力学性能、阻燃性能和残炭的微观结构,探究 α -ZrP在阻燃体系中的协效阻燃机制。综合各方面性能,Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯乳液在阻燃领域具有可观的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA),工业级,广东日出化工有限公司;甲基丙烯酸(MAA),AR,上海麦克林生化试剂有限公司;过硫酸钾(KPS),AR,上海迈瑞尔化学技术有限公司;十二烷基硫酸钠(SDS),AR,上海江格化工有限公司;无水哌嗪(Pa)、烷基酚聚氧乙烯醚〔乳化剂OP-10,羟值(87±10) mg KOH/g〕,AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司; α -ZrP(质量分数为99%),中国广州利鸿基化工有限公司;四丁基氢氧化铵(TBAOH,质量分数为10%),中国国药集团化学试剂有限公司;APP,

工业级, 山东世安化工有限公司; PER, 工业级, 云南云天化股份有限公司。

STA449F 型热重分析仪, 德国 NETZSCH 公司; COI 型氧指数测定仪, 莫帝斯燃烧技术(中国)有限公司; CZF-6 型水平垂直燃烧仪, 南京江宁分析仪器有限公司; BT300-2J 型锥形量热仪, 苏州菲尼克斯质检仪器有限公司; SU-3400N 型场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; Tensor-II 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国布鲁克公司; ETM-103A 型电子万能试验机, 深圳万测试验设备有限公司; UV3600 Plus 型分光光度计, 日本岛津公司; NDJ-5S 型数显式黏度计, 邦西仪器科技有限公司; Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司; HC103 型水分测定仪, 梅特勒-托利多(上海)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 水性聚丙烯酸酯乳液的制备

先向 500 mL 四口烧瓶中加入 80 g 去离子水、1 g SDS 及 2 g OP-10, 控制混合搅拌速率为 150 r/min, 并升温至 75 °C。随后, 加入 0.25 g KPS, 并开始滴加 10% 混合单体(占混合单体总质量的百分数, 混合单体为 54 g MMA + 45 g BA + 1 g MAA), 控制滴加时间为 15 min, 滴加完后继续反应 15 min; 接着, 滴加剩余 90% 混合单体和 KPS 水溶液(0.25 g KPS + 50 g 水), 控制滴加时间在 2.0~2.5 h, 加料完毕后, 升温至 80 °C, 继续保温反应 1.5 h。反应结束后, 将产物温度降至室温, 过滤出料, 得到水性聚丙烯酸酯乳液(简称聚丙烯酸酯乳液)。整个实验过程在 N₂ 保护下进行。利用水分测定仪测定聚丙烯酸酯乳液的固含量为 45%。

1.2.2 Pa-APP、 α -ZrP 的合成及 Pa-APP/PER/ α -ZrP 复合阻燃体系的制备

参考文献[20]合成 Pa-APP。在 N₂ 气氛下, 将 700 mL 无水乙醇与 40 mL 水倒入 1000 mL 四口烧瓶中, 30 min 后, 将 43 g Pa 加入烧瓶中, 然后搅拌约 10 min, 当 Pa 溶解在混合溶液中后, 向烧瓶中添加 100 g APP。之后, 将混合物加热至 90 °C, 持续反应 8 h。反应结束后, 将反应混合物冷却至室温, 滤出白色固体 Pa-APP 并用无水乙醇洗涤, 过滤, 常温下干燥至恒重, 备用。

参考文献[16]合成 α -ZrP。在 90 W 超声波作用下, 将 1 g 未剥离的 α -ZrP 粉末分散在 10 mL 水中, 然后添加 2.2 mL TBAOH。常温下, 将该混合液在离心机中以 200 r/min 处理 5 min 后, 用 20 mL 水将其稀释并超声 30 min。静置 72 h 后, 将该溶液在离心机中以 5000 r/min 处理 60 min, 上层液体即为剥离的 α -ZrP 纳米片分散液。

以最佳组合 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸

酯乳液的配制为例: 将盛有滤纸(直径为 9 cm)的铝盘(直径为 9 cm)放置于水分测定仪的托架上, 取 2~3 g 聚丙烯酸酯乳液均匀地涂在滤纸上, 利用水分测定仪在设定温度(90 °C)下烘干滤纸, 直至其质量不再变化, 通过称重法计算乳液干燥前后滤纸的质量差得到乳液的固含量, 测量 10 次取平均值为 45%。将 8.47 g Pa-APP 和 1.88 g PER 按照配方〔 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER}) = 4.5 : 1$, Pa-APP、PER、 α -ZrP 添加量分别为 18.82%、4.18%、2%, 以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同〕加入烧杯中, 再加入 0.90 g 剥离好的 α -ZrP 纳米片分散液, 常温搅拌均匀后加到 100 g 聚丙烯酸酯乳液中, 待分散均匀后得到 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液, 将乳液倒入定制的聚四氟乙烯模具中, 在 40 °C 下干燥至恒重, 即得 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯胶膜。

1.2.3 正交实验设计

基于对 Pa-APP、 α -ZrP 在乳液中分散稳定性及性能的考察实验, 结果发现, 当 Pa-APP 添加量为 25% (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同) 时产生团聚现象, 故将 Pa-APP、PER 和 α -ZrP 总添加量固定为 25% (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同), 将 Pa-APP 和 PER 添加量 (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同) 固定为 24.5%、24.0%、23.0% [设定 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER}) = 9 : (1、2、3)$ 、 $8 : (1、2、3)$ 和 $7 : (1、2、3)$]。 α -ZrP 可用于增强材料力学性能, 考虑其价格昂贵, 添加量设为 0.5%、1.0%、2.0% (以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同)。根据复合阻燃体系各组分种类, 将 Pa-APP、PER 和 α -ZrP 设定为因素 A、B、C, 根据不同添加量设置不同水平, 见表 1。在上述基础上, 选用 L₉(3³) 正交表设计实验。

表 1 正交实验因素与水平表

Table 1 Levels and factors of orthogonal experiment

水平	因素		
	A Pa-APP 添加量/%	B PER 添加量/%	C α -ZrP 添加量/%
1	22.05	2.45	0.5
2	19.64	4.36	1.0
3	17.25	5.75	2.0
4	21.33	2.67	1.0
5	18.40	4.60	2.0
6	17.82	6.68	0.5
7	20.13	2.88	2.0
8	19.06	5.44	0.5
9	16.80	7.20	1.0

注: 添加量均以聚丙烯酸酯乳液固体质量计, 下同。

1.3 表征与测试

SEM 及 EDS 测试: 将样品表面溅射镀金后用

扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪测试其表面形貌和元素分布,冷场发射电子源,放大倍数为 5000 倍。TGA 测试:将样品剪碎后在热重分析仪上进行测试,样品质量 5~8 mg,升温范围 40~800 °C,氮气流量 20 mL/min。垂直燃烧 (UL-94) 测试:将样品裁剪成 130 mm×13 mm×3 mm 大小,在水平垂直燃烧仪上测试 10 次取平均值。LOI 测试:将样品裁剪成 130 mm×10 mm×4 mm 大小,在临界氧指数测定仪上测试 10 次取平均值。锥形量热 (CONE) 测试:将样品裁剪成 100 mm×100 mm×3 mm 大小,在热流量为 35 kW/m² 的锥形量热仪上进行测试,按样品质量归一化处理,测试完毕后,用 iPhone 8 手机对样品经过锥形量热测试后的残炭形貌拍照。力学性能测试:将样品裁剪成 4 mm×20 mm 的哑铃形状,在拉伸速率为 20 mm/min 的万能拉伸机上测试 5 次取平均值,测试温度为 25 °C。XPS 测试:以单色化的 Al-K_α 源 (Mono Al-K_α) 作为 X 射线光源,对燃烧后的残炭进行测试分析。FTIR 测试:取微量燃烧后的残炭与溴化钾粉末进行充分研磨、压片,波数范围为 400~4000 cm⁻¹,扫描 16 次,测试温度为 25 °C。透光率测试:将乳液涂在 75 mm×25 mm×1 mm 载玻片上干燥成膜,厚度为 1 mm,在分光光度计上测试 5 次取平均值,波长范围为 300~800 nm,测试温度为 25 °C。黏度测试:将 200 g 乳液倒入 500 mL 烧杯中,在旋转数显式黏度计上测试 10 次取平均值,测试温度为 25 °C。

2 结果与讨论

2.1 Pa-APP 对聚丙烯酸酯阻燃性能和力学性能的影响

本文首先研究了 Pa-APP 与聚丙烯酸酯相容性及其对 LOI 的影响,将不同添加量 (5%、10%、15%、20%、25%),以聚丙烯酸酯乳液固体质量计,下同) 的 Pa-APP 在常温搅拌下分散到聚丙烯酸酯乳液中,测定其与聚丙烯酸酯的相容性和 LOI 值,结果如表 2 所示。Pa-APP 改性聚丙烯酸酯乳液在常温下静置观察 1 周,不产生团聚或沉淀,表现稳定,则说明相容性好。由表 2 可见,当 Pa-APP 添加量从 5% 提升到 20% 时,常温下聚丙烯酸酯静置 1 周后没有产生团聚或沉淀,表现稳定,相容性好。聚丙烯酸酯的 LOI 值随着 Pa-APP 添加量的增加而不断提高;当 Pa-APP 添加量为 25% 时,LOI 从纯聚丙烯酸酯的 17.6% 提升至 27.3%,但此时 Pa-APP 与聚丙烯酸酯相容性下降,在 Pa-APP 与聚丙烯酸酯乳液混合过程中,混合体系中出现团聚现象。为了避免 Pa-APP 在聚丙烯酸酯基体中的团聚,需减少 Pa-APP 的添加。

表 2 Pa-APP/聚丙烯酸酯的 LOI 及相容性
Table 2 LOI and compatibility of Pa-APP/polyacrylate

样品	LOI/%	相容性
纯聚丙烯酸酯	17.6	稳定
5% Pa-APP/聚丙烯酸酯	23.9	稳定
10% Pa-APP/聚丙烯酸酯	24.3	稳定
15% Pa-APP/聚丙烯酸酯	24.7	稳定
20% Pa-APP/聚丙烯酸酯	25.1	稳定
25% Pa-APP/聚丙烯酸酯	27.3	体系出现团聚

图 1a 和 b 分别为不同添加量的 Pa-APP/聚丙烯酸酯的拉伸性能和应力-应变曲线。由图 1 可见,随着 Pa-APP 添加量的升高,改性后聚丙烯酸酯的拉伸强度逐渐降低,拉伸应变明显下降;当 Pa-APP 添加量为 25% 时,聚丙烯酸酯断裂拉伸应变仅为 11.471%,较纯聚丙烯酸酯下降了 85.66%。这是因为 Pa-APP 与聚丙烯酸酯相容性变差,导致 Pa-APP 在聚丙烯酸酯基体中发生团聚,进而降低了树脂的力学性能。

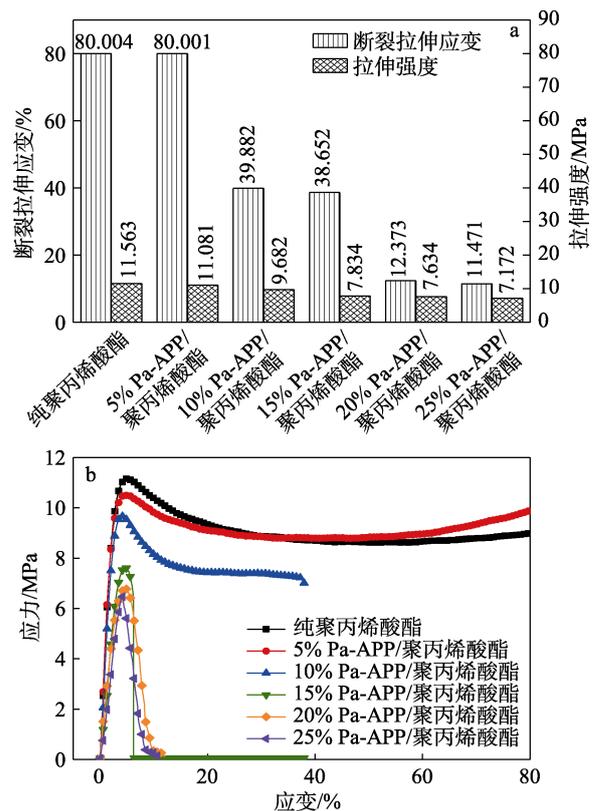


图 1 Pa-APP/聚丙烯酸酯样品的拉伸性能 (a) 及应力-应变曲线 (b)

Fig. 1 Tensile properties (a) and stress-strain curves (b) of Pa-APP/polyacrylate samples

2.2 α-ZrP 对聚丙烯酸酯阻燃性能和力学性能的影响

将不同添加量 (0.5%、1.0%、1.5%、2.0%,以聚丙烯酸酯乳液固体质量计,下同) 的 α-ZrP 分散到聚丙烯酸酯乳液中,考察其对聚丙烯酸酯乳液阻

燃性能和相容性的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 α -ZrP/聚丙烯酸酯的 LOI 及相容性
Table 3 LOI and compatibility of α -ZrP/polyacrylate

样品	LOI/%	相容性
纯聚丙烯酸酯	17.6	稳定
0.5% α -ZrP/聚丙烯酸酯	18.1	稳定
1.0% α -ZrP/聚丙烯酸酯	18.2	稳定
1.5% α -ZrP/聚丙烯酸酯	18.4	稳定
2.0% α -ZrP/聚丙烯酸酯	18.5	稳定

由表 3 可以发现, α -ZrP 添加量较少并未对体系稳定性造成影响, 但是不同添加量的 α -ZrP/聚丙烯酸酯的 LOI 值随着 α -ZrP 添加量的增加而升高。当 α -ZrP 添加量为 2% 时, LOI 可达 18.5%, 较纯聚丙烯酸酯高。

图 2a 和 b 分别为不同添加量 α -ZrP/聚丙烯酸酯的拉伸性能和应力-应变曲线。可以发现, 改性后的聚丙烯酸酯较纯聚丙烯酸酯的拉伸性能有所提升。当 α -ZrP 在聚丙烯酸酯中的添加量达到 2.0% 时, 改性后聚丙烯酸酯的断裂拉伸应变为 81.445%, 拉伸强度为 13.654 MPa。这是因为, α -ZrP 与聚丙烯酸酯相容性好, 克服了层间相互作用力, 形成了具有插层结构的复合材料^[16]。

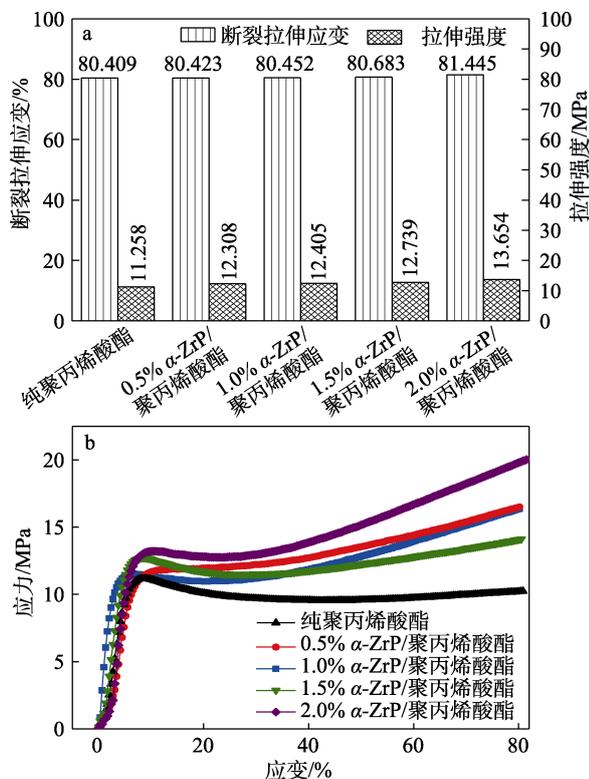


图 2 α -ZrP/聚丙烯酸酯样品的拉伸性能 (a) 和应力-应变曲线 (b)

Fig. 2 Tensile properties (a) and stress-strain curves (b) of α -ZrP/polyacrylate samples

2.3 Pa-APP/PER/ α -ZrP 协同阻燃聚丙烯酸酯效果

选用 $L_9(3^3)$ 正交表设计实验, 按照表 1 的物料配比制备了改性后的聚丙烯酸酯乳液, 其 LOI 和锥形量热测试结果如表 4 所示。

表 4 正交实验方案及结果
Table 4 Experimental scheme and results

样品	A Pa-APP 添加量/%	B PER 添加量/%	C α -ZrP 添加量/%	LOI/%	PHRR/(kW/m ²)
1	22.05	2.45	0.5	30.1	194.49
2	19.64	4.36	1.0	30.4	156.73
3	17.25	5.75	2.0	30.2	199.30
4	21.33	2.67	1.0	30.3	182.75
5	18.40	4.60	2.0	30.1	135.43
6	17.82	6.68	0.5	29.5	212.46
7	20.13	2.88	2.0	29.7	193.87
8	19.06	5.44	0.5	30.0	181.16
9	16.80	7.20	1.0	29.4	194.16

由表 4 可见, 当阻燃体系中 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=9 : 2$ 、 α -ZrP 添加量为 1.0% 时 (No.2), LOI 最大, 为 30.4%; 当 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=7 : 3$ 、 α -ZrP 添加量为 1.0% 时 (No.9), LOI 最小, 为 29.4%。当阻燃体系中 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=8 : 2$ 、 α -ZrP 添加量为 2.0% (No.5) 时, PHRR 最小, 为 135.43 kW/m²; 当 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=8 : 3$ 、 α -ZrP 添加量为 0.5% (No.6) 时, PHRR 最大, 为 212.46 kW/m²。由此可见, 不同添加量 Pa-APP、PER 和 α -ZrP 改性后聚丙烯酸酯的 LOI 与 PHRR 相差较大, 说明阻燃体系各组分对其阻燃效果影响较大。

以 LOI 为指标时, R_1 为各因素相应水平下 LOI 值的极差; 以 PHRR 为指标时, R_2 为各因素相应水平下 PHRR 值的极差, 以这两个指标对正交实验结果进行分析, 如表 5 所示。以 LOI 为指标时, 各因素对聚丙烯酸酯阻燃性能的影响大小为: Pa-APP > PER > α -ZrP。根据改性后聚丙烯酸酯的 LOI 大小可以发现, 效果最好的配方为 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=9 : 2$ 、 α -ZrP 添加量为 1.0%。当以 PHRR 为指标时, 各因素对聚丙烯酸酯阻燃性能的影响大小为: PER > α -ZrP > Pa-APP。根据改性后聚丙烯酸酯的 PHRR 大小可以发现, 阻燃效果最好的配方是 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=8 : 2$ 、 α -ZrP 添加量为 2.0%。从极差可以看出, 因素 A 是影响 LOI 最主要的因素, 是影响 PHRR 最次要的因素。基于因素 A、B 对于 LOI 的重要程度, 选取 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=9 : 2$; 基于因素 C 对 PHRR 的重要程度, 且 α -ZrP 能增强聚丙烯酸酯的力学性能 (由 2.2 节结果可知), 选取 α -ZrP 添加量为 2.0%。由此推断出阻燃效果最好的配方为 $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER})=4.5 : 1$ 、 α -ZrP 添加量为 2.0%,

即 Pa-APP、PER 添加量分别为 18.82% 和 4.18%，在该条件下制备的 Pa-APP/PER/ α -ZrP 阻燃聚丙烯酸酯乳液 LOI 达 30.4%。

表 5 正交实验结果分析
Table 5 Analysis of orthogonal experimental results

指标	参数	A	B	C
LOI/%	K_1	90.70	90.10	89.60
	K_2	89.90	90.50	89.90
	K_3	89.10	89.10	90.20
	k_1	30.23	30.03	29.87
	k_2	29.97	30.17	29.97
	k_3	29.70	29.70	30.07
	R_1	0.53	0.33	0.20
PHRR/(kW/m ²)	K_1	550.52	571.11	588.11
	K_2	530.64	473.32	533.64
	K_3	569.19	605.92	518.60
	k_1	183.51	190.37	196.04
	k_2	176.88	157.77	177.88
	k_3	189.73	201.97	176.20
	R_2	12.85	44.20	19.84

注： K_i 为各因素同一水平的实验指标之和； k_i 为 K_i 的算术平均值； R 为最大 k 值和最小 k 值之间的差值。

2.4 样品的表征与性能分析

对纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯 (Pa-APP 添加量为 18.82%)、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (Pa-APP、PER 添加量分别为 18.82%、4.18%) 和 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (其中 Pa-APP、PER、 α -ZrP 添加量分别为 18.82%、4.18%、2.0%) 进行了表征与分析。

2.4.1 表征

图 3 分别为纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯表面的 SEM 图。可以看出，Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯样品表面比较平坦致密，说明阻燃剂在聚丙烯酸酯体系中分散均匀，没有出现颗粒团聚现象。Pa-APP/PER/ α -ZrP 聚丙烯酸酯样品表面形成了一些有规律的褶皱，结构表现出一定的层次和厚度，表明 α -ZrP 的引入改善了聚丙烯酸酯的结构，同时也证实了复合阻燃体系的成功制备。

图 4 分别为纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯表面的元素分布图。从图 4a 可以看出，纯聚丙烯酸酯表面 C、O 元素分布均匀；从图 4b、c 可以看出，P、N 元素在 Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯体系中分散性较好。在聚丙烯酸酯中引入 P 元素，改性后的聚丙烯酸酯分解时形成致密的炭层，可以隔绝空气、热量、可燃性气

体的传输，从而发挥凝聚相阻燃作用；在聚丙烯酸酯中引入 N 元素，改性后的聚丙烯酸酯在高温分解下会生成难燃性气体，从而稀释可燃性气体的浓度，发挥气相阻燃作用。由图 4d 可见，Zr 元素在 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯表面分布均匀，表明 ZrP 被成功引入，进一步证实了复合阻燃体系的成功制备。

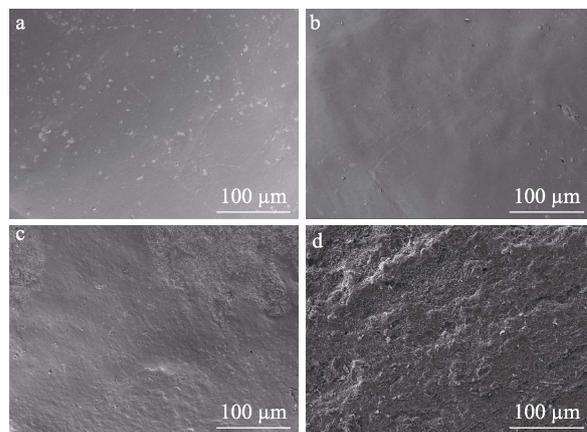
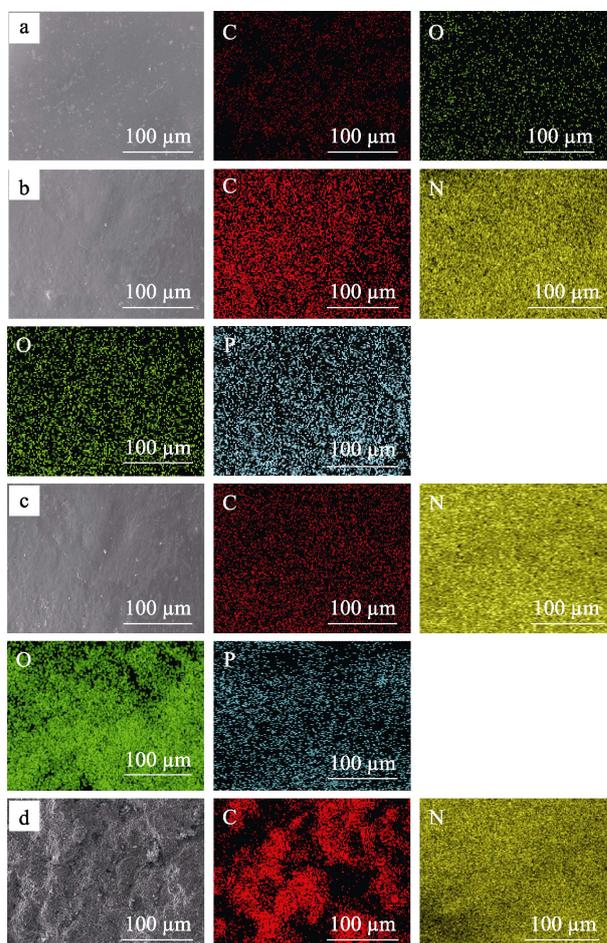


图 3 纯聚丙烯酸酯 (a)、Pa-APP/聚丙烯酸酯 (b)、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (c)、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (d) 表面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of pure polyacrylate (a), Pa-APP/polyacrylate (b), Pa-APP/PER/polyacrylate (c) and Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate (d) surfaces



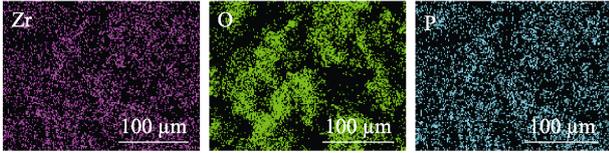


图 4 纯聚丙烯酸酯 (a)、Pa-APP/聚丙烯酸酯 (b)、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (c)、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (d) 表面的 EDS 照片

Fig. 4 EDS images of pure polyacrylate (a), Pa-APP/polyacrylate (b), Pa-APP/PER/polyacrylate (c) and Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate (d) surfaces

2.4.2 热稳定性分析

不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的热失重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线如图 5 所示, 相关参数列于表 6。

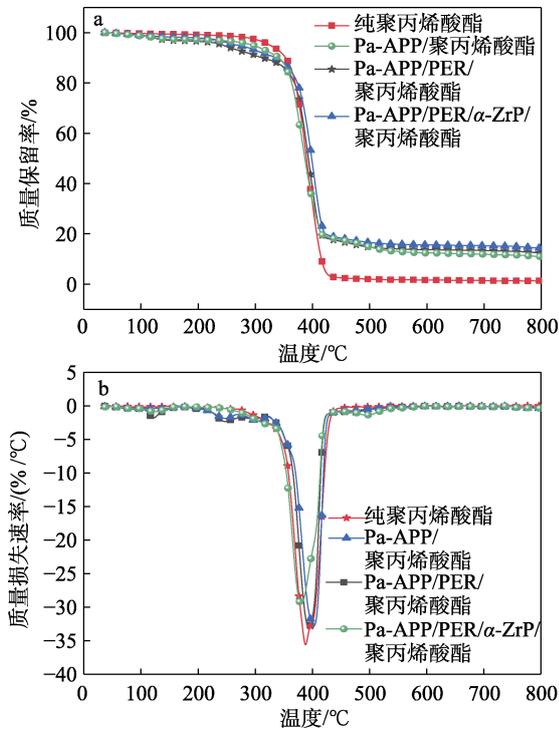


图 5 在 N_2 氛围下样品的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of samples under nitrogen atmosphere

表 6 样品的 TGA 数据

Table 6 TGA data of samples

样品	$T_{5\%}/^{\circ}C$	$T_{max}/^{\circ}C$	残炭量/%
纯聚丙烯酸酯	326	389	1.34
Pa-APP/聚丙烯酸酯	296	381	10.96
Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯	243	394	12.49
Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯	270	403	14.29

结合图 5 及表 6 可以得出, 纯聚丙烯酸酯的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 $326^{\circ}C$, 最大质量损失速率对应的温度 (T_{max}) 为 $389^{\circ}C$ 。Pa-APP、Pa-APP/PER、Pa-APP/PER/ α -ZrP 改性后的聚丙烯酸酯相较于纯聚

丙烯酸酯的 $T_{5\%}$ 均有所下降, 这是由于 Pa-APP、PER 的初始分解温度均比纯聚丙烯酸酯低 (在 N_2 氛围下只涉及聚合物的分解过程, 无 O_2 参与其分解过程), 导致 Pa-APP、PER 改性后的聚丙烯酸酯相较于纯聚丙烯酸酯的热分解温度提前。然而, 相比于纯聚丙烯酸酯、Pa-APP 改性后的聚丙烯酸酯, Pa-APP/PER、Pa-APP/PER/ α -ZrP 改性后聚丙烯酸酯的 T_{max} 及残炭量均有所提高。加入成炭剂 PER 改性后的聚丙烯酸酯残炭量从 Pa-APP/聚丙烯酸酯的 10.96% 提升至 12.49%; 在 Pa-APP/PER 改性基础上引入 α -ZrP 后, 聚丙烯酸酯残炭量继续提升至 14.29%, 这说明引入的 α -ZrP 在聚合物热分解时促进了成炭过程, 从而提升了聚丙烯酸酯的热稳定性。

2.4.3 UL-94 和 LOI 分析

表 7、图 6 为不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的 UL-94 和 LOI 的测试结果。

表 7 样品的垂直燃烧测试结果

Table 7 Results of the vertical combustion test of sample

样品	UL94	滴落情况
纯聚丙烯酸酯	没有等级	是
Pa-APP/聚丙烯酸酯	没有等级	是
Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯	V-2	是
Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯	V-1	否

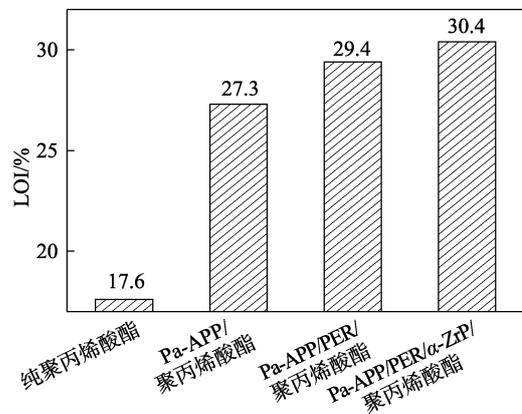


图 6 样品的 LOI

Fig. 6 LOI of samples

结合表 7、图 6 可知, 纯聚丙烯酸酯及 Pa-APP/聚丙烯酸酯体系其 LOI 值分别为 17.6% 和 27.3%, 垂直燃烧没有阻燃等级, 样品一经点燃后快速滴落, 直至燃烧完毕。Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯体系的 LOI 值为 29.4%, 垂直燃烧阻燃等级达到 V-2 级, 样品点燃后在燃烧区逐渐变软, 产生滴落现象, 滴落过程中带走热量, 最终导致熄灭, 引燃样品下方棉花垫。而 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的垂直燃烧等级达到 V-1 等级, 样品一经点燃不会滴落, 未引燃样品下方棉花垫, 单个实验的余焰时间大于 10 s,

样品的 LOI 达到 30.4%，其垂直燃烧等级及 LOI 较 Pa-APP/聚丙烯酸酯体系及 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯体系均有所提升。从以上测试现象和结果发现， α -ZrP 的引入不仅改善了 Pa-APP/PER 阻燃体系的熔滴情况，并且有效增强了改性聚丙烯酸酯的阻燃效果，表现出与 Pa-APP/PER 较好的协同阻燃效应。

2.4.4 锥形量热分析

图 7 为不同阻燃体系的聚丙烯酸酯样品经锥形量热测试得到的热释放速率 (HRR) 曲线及总热释放量 (THR) 曲线，相关燃烧特征参数列于表 8，如图 7a 所示，纯聚丙烯酸酯样品在点燃后 HRR 曲线迅速上升，燃烧时间达到 228 s 时，HRR 达到 PHRR，其值为 549.94 kW/m²。相比于纯聚丙烯酸酯，添加 Pa-APP 改性后聚丙烯酸酯样品的 PHRR 降低至 239.40 kW/m²；加入 Pa-APP/PER 改性后聚丙烯酸酯样品的 PHRR 进一步降低至 145.94 kW/m²；而引入 Pa-APP/PER/ α -ZrP 改性后，样品的 PHRR 降低至 122.89 kW/m²。以上 3 种阻燃改性体系较纯聚丙烯酸酯体系的 PHRR 分别降低了 56.47%、73.46%和 77.65%。此外，Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯燃烧的 HRR 曲线更加平缓，燃烧更加缓慢，表明 α -ZrP 和 Pa-APP/PER 具有良好的协同阻燃效应。

如图 7b 和表 8 所示，不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的 THR 值远低于纯聚丙烯酸酯。纯聚丙烯酸酯的 THR 为 78.78 MJ/m²，Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的 THR 较纯聚丙烯酸酯的 THR 分别下降 38.97%、39.69%和 39.73%，同时阻燃剂的添加显著延迟了聚丙烯酸酯的点火时间 (TTI)。在外界高温加热作用下，聚丙烯酸酯首先会受热分解成大量可燃性小分

子气体，添加 Pa-APP 阻燃剂改性后的聚丙烯酸酯受热会分解产生 NH₃ 和 H₂O 等不可燃气体，稀释了可燃气体的浓度，进而延缓了基材的燃烧。如表 8 所示，加入 Pa-APP、PER 及 α -ZrP 改性后的聚丙烯酸酯样品燃烧后的平均质量损失率 (av-MLR)，尤其是添加 α -ZrP 的阻燃体系，样品燃烧过程中的 av-MLR 较纯聚丙烯酸酯降低了 47.76%。这是因为 α -ZrP 与 Pa-APP、PER 之间发挥了协同效应，有效抑制了聚丙烯酸酯的分解并在其表面形成了稳定的残炭，而炭层可以隔绝燃烧层与基材的热量、O₂ 传递，从而降低样品的 PHRR 和 THR。

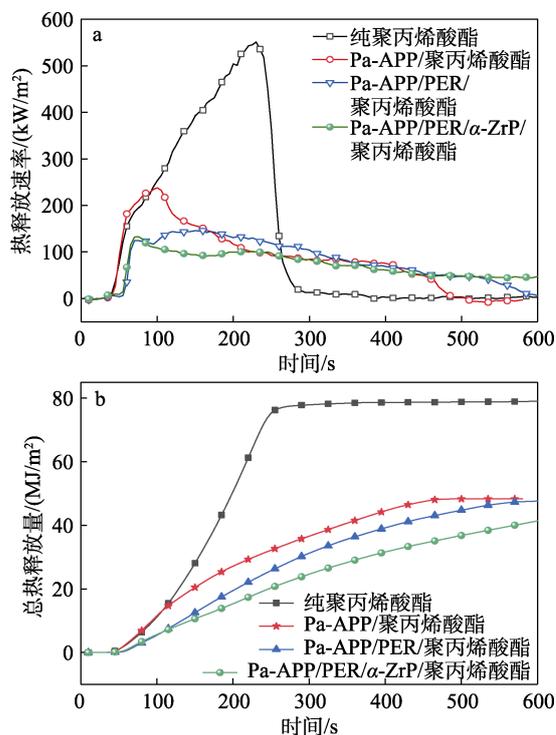


图 7 样品的 HRR (a) 和 THR (b) 曲线
Fig. 7 THR(a) and HRR(b) curves of samples

表 8 样品的燃烧特征参数

Table 8 Combustion characteristic parameters of samples

样品	TTI/s	PHRR/(kW/m ²)	PHRR/TTI/[kW/(m ² ·s)]	THR/(MJ/m ²)	av-MLR/(g/s)	TSP/m ²	av-EHC/(MJ/kg)
纯聚丙烯酸酯	26.00	549.94	21.15	78.78	6.26	4.14	21.46
Pa-APP/聚丙烯酸酯	27.00	239.40	8.87	48.08	4.98	4.21	17.41
Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯	43.00	145.94	3.39	47.51	4.18	6.79	16.33
Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯	45.00	122.89	2.98	47.48	3.27	3.85	16.89

平均有效燃烧热 (av-EHC) 反映了挥发性气体的燃烧程度及燃烧过程中气相挥发物对火焰的抑制作用^[21]。从表 8 中可以看出，纯聚丙烯酸酯的 av-EHC 为 21.46 MJ/kg，Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯及最佳复合阻燃体系的 av-EHC 都明显下降，约为 17 MJ/kg。av-EHC 的降低表明，气相挥发物燃烧受到抑制。由于 Pa-APP/PER/ α -ZrP 为膨胀型阻燃体系，同时具备气相阻燃和凝聚相阻燃作用，在燃烧

过程中 Pa-APP 首先会分解成焦磷酸及磷酸等物质催化碳源 PER 成炭，其次会分解释放出 NH₃ 和 H₂O 等难燃性气体，稀释了气相中的可燃气体，从而降低了聚丙烯酸酯的有效燃烧热。PHRR/TTI 为火灾危险指数，PHRR/TTI 值越大，表明材料燃烧危险性越大^[22]。纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的火灾危险指数依次为 21.15、8.87、3.39 和 2.98 kW/(m²·s)，

Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯与纯聚丙烯酸酯的火灾危险指数相比降低了 85.91%，材料发生火灾的危险大幅降低。此外，从表 8 还可以看出，不同阻燃体系的聚丙烯酸酯总产烟量 (TSP) 显著不同，Pa-APP/聚丙烯酸酯及 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯的 TSP 分别为 4.21 和 6.79 m^2 ，均高于纯聚丙烯酸酯的 4.14 m^2 ，而 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的 TSP 为 3.85 m^2 ，较纯聚丙烯酸酯降低了 7.00%，说明 α -ZrP 能够强化凝聚相阻燃作用，形成更加致密的残炭层，减少聚丙烯酸酯的气相产物，具有一定的抑烟效果。

2.4.5 残炭分析

图 8 是不同阻燃体系的聚丙烯酸酯样品在经过锥形量热测试后残炭层的数码照片。可以看出，纯聚丙烯酸酯燃烧后形成了部分疏松的残炭，且表面炭层呈灰白色，说明样品燃烧较完全；而添加 Pa-APP 改性后，样品燃烧后形成致密而膨胀的残炭，这是因为 Pa-APP 在受热过程产生了 NH_3 和 H_2O ，促进炭层膨胀。但是 Pa-APP 和 Pa-APP/PER 阻燃改性的样品燃烧后生成的炭层表面具有较多的细小孔洞及缝隙，这是因为聚合物在燃烧过程中产生大量气体，导致炭层破裂，削弱了样品后期的阻燃效果，导致产烟量增大；而加入 α -ZrP 后，样品燃烧后的炭层表面孔洞及缝隙减少，形成完整致密的残炭层，说明 α -ZrP、Pa-APP 和 PER 发挥了良好的协同作用，有助于催化成炭过程。



图 8 纯聚丙烯酸酯 (a)、Pa-APP/聚丙烯酸酯 (b)、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (c)、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (d) 锥形量热测试后炭层的形貌

Fig. 8 Morphology of carbon residues for pure polyacrylate (a), Pa-APP/polyacrylate (b), Pa-APP/PER/polyacrylate (c), Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate (d) after cone calorimeter test

图 9 是不同阻燃体系的聚丙烯酸酯样品在经过锥形量热测试后表面炭层的 SEM 图。从图中可以明显观察到，纯聚丙烯酸酯、Pa-APP/聚丙烯酸酯及 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯的表面炭层存在很多孔洞，且孔洞大小不一。造成上述现象的原因为，聚合物

在受热分解后产生大量的气体，致使其内部气压较高，气体冲破聚合物燃烧后形成的表面炭层，形成大小不一的孔道，破坏了残炭原有致密的结构。以 Pa-APP/PER/ α -ZrP 为阻燃体系的聚丙烯酸酯燃烧后形成的炭层表面致密连续，堆积紧密，呈现出明显的褶皱形貌，能够有效隔绝空气与可燃性气体的传输，抑制热量的传递，为基底提供了物理屏障。这表明加入 α -ZrP 后强化了凝聚相阻燃的作用，提高了聚合物的热稳定性和阻燃性。

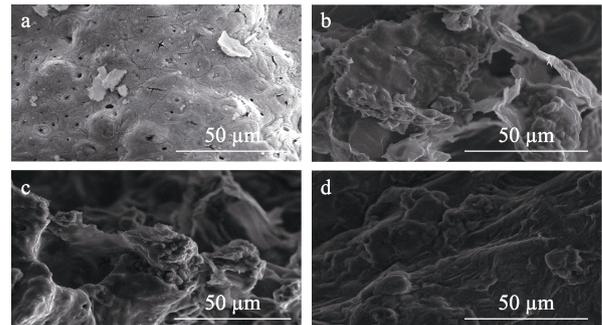


图 9 纯聚丙烯酸酯 (a)、Pa-APP/聚丙烯酸酯 (b)、Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (c)、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (d) 锥形量热测试后表面炭层的 SEM 图
Fig. 9 SEM images of carbon residues of pure polyacrylate (a), Pa-APP/polyacrylate (b), Pa-APP/PER/polyacrylate (c) and Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate (d) surfaces after cone calorimetry test

图 10 是不同阻燃体系聚丙烯酸酯样品残炭的元素分布图。

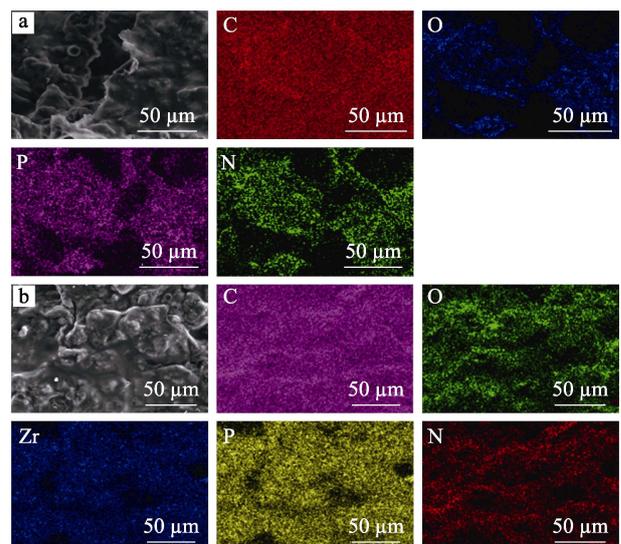


图 10 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯 (a)、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯 (b) 表面炭层的 SEM 及 EDS 图

Fig. 10 SEM and EDS elemental mapping images of carbon residues of Pa-APP/PER/polyacrylate (a), Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate (b) surfaces

从图 10 中可以看到，Zr 元素均匀地分散在以

Pa-APP/PER/ α -ZrP 为阻燃体系的聚丙烯酸酯残炭层中。表明在燃烧过程中, α -ZrP 充分发挥了路易斯酸位点^[21]的催化成炭效果, 提高了残炭层质量, 形成致密的残炭层, 阻燃体系在气相阻燃和凝聚相中的阻燃效应得以平衡^[23]。

图 11、12 分别为 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯经锥形量热测试后残炭的 XPS 谱图。对比两者的 O 1s 谱图发现, 均在结合能 533.5 eV 处出现归因于 P—O—C 的特征峰, Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯在 532.1 eV 处的新峰归因于形成了 P=O、C=O; 对比两者的 P 2p 谱图发现, 均在结合能 134.2 eV 处出现归因于 P—O—C 的

特征峰; 对比两者的 N 1s 发现, 均在结合能 401、402 eV 附近出现归因于 N—H 和 C—N 的特征峰。对比两者的 C 1s 谱图发现, Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯样品的残炭在结合能 283.4 eV 出现了新峰, 这归因于形成了 C—Zr, 说明聚丙烯酸酯的分解产物能够被 α -ZrP 上的路易斯酸位点捕获, 催化成炭反应^[16]。图 12 残炭的 Zr 3d 谱图中, 在结合能 184.6 和 182.2 eV 处出现了特征双峰, 这与常规 Zr⁴⁺的特征吸收带一致, 表明 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯体系 Zr 元素的存在。XPS 测试结果表明, α -ZrP 的引入发挥了催化成炭效果, 增强了复合材料的成炭能力, 从而改善了体系的阻燃性能。

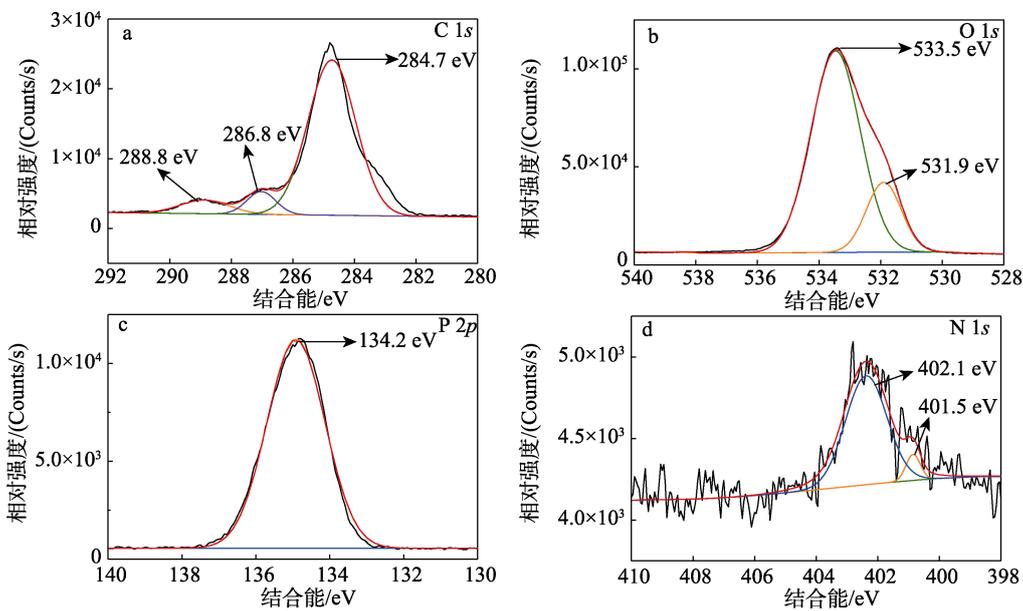


图 11 Pa-APP/PER/聚丙烯酸酯样品残炭的 C 1s (a)、O 1s (b)、P 2p (c)、N 1s (d) XPS 谱图
Fig. 11 C 1s (a), O 1s (b), P 2p (c) and N 1s (d) XPS spectra of carbon residues for Pa-APP/PER/ polyacrylate sample

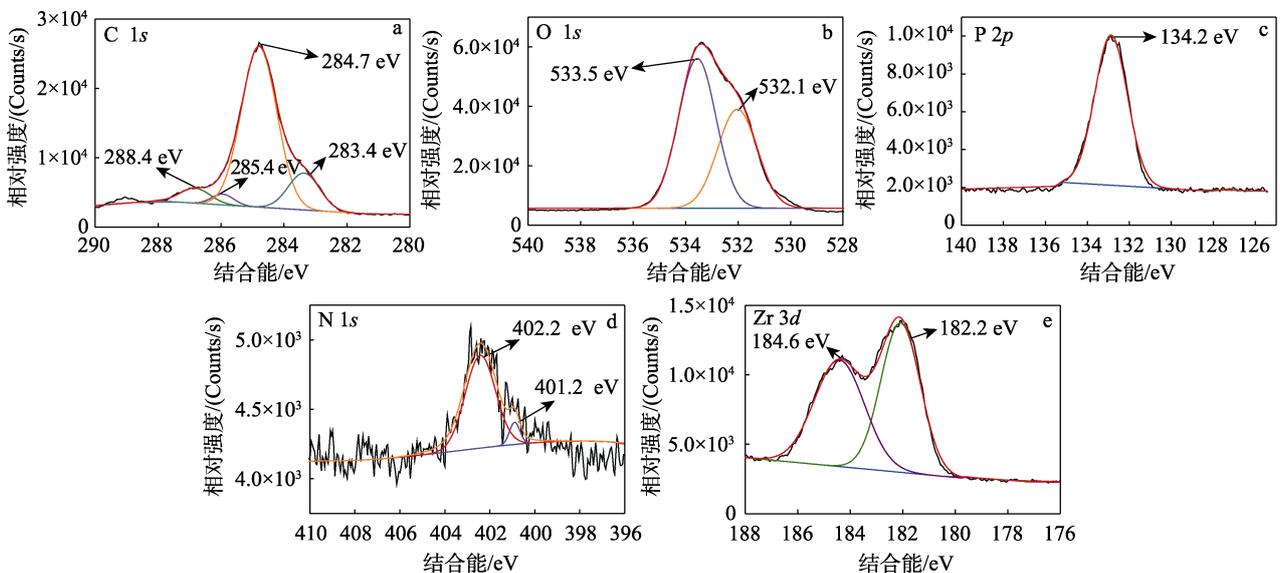


图 12 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯样品残炭的 C 1s (a)、O 1s (b)、P 2p (c)、N 1s (d)、Zr 3d (e) XPS 谱图
Fig. 12 C 1s (a), O 1s (b), P 2p (c), N 1s (d) and Zr 3d (e) XPS spectra of carbon residues for Pa-APP/ α -ZrP/polyacrylate sample

图 13 为 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯样品燃烧后残炭的 FTIR 谱图。

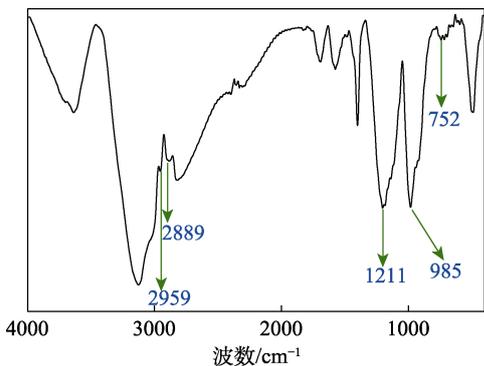


图 13 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯燃烧后残炭的 FTIR 谱图

Fig. 13 FTIR spectrum of carbon residue obtained after the burning test of Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate

由图 13 可以看出, 2959 和 2889 cm^{-1} 处为饱和碳原子上的 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰, 1211 cm^{-1} 处为 Pa-APP 上 $\text{P}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰, 985 cm^{-1} 处为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰, 752 cm^{-1} 处为 α -ZrP

上 $\text{P}-\text{C}$ 键的伸缩振动峰。结果表明, Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯样品受热分解产生的磷酸或聚磷酸等物质参与了燃烧过程聚合物的脱水成炭过程, 促进形成致密稳定的炭层。

2.5 阻燃机理分析

以阻燃剂 Pa-APP、成炭剂 PER 构建酸源、气源、碳源于一体的膨胀阻燃体系, 图 14 为 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯体系阻燃机理示意图。Pa-APP 分解产生的磷酸或聚磷酸等物质参与了燃烧过程聚合物的脱水成炭过程, 促进形成致密稳定的炭层, 发挥凝聚相阻燃作用; 其次, Pa-APP 在受热分解过程中释放的 NH_3 和 H_2O 稀释了聚合物燃烧过程中释放的可燃性气体如 CO 等的浓度, 达到淬灭效果^[24], 发挥气相阻燃作用; 而 α -ZrP 作为一种酸性层状催化剂, 其上的路易斯酸位点能够捕获聚丙烯酸酯的分解产物, 充分发挥路易斯酸位点的催化成炭效果, 进一步提高炭层质量, 形成更为密集的保护性炭层, 隔绝空气及可燃挥发性气体的传输, 抑制热量的传递, 为基底提供了物理屏障, 平衡阻燃体系在气相阻燃和凝聚相中的阻燃效应。

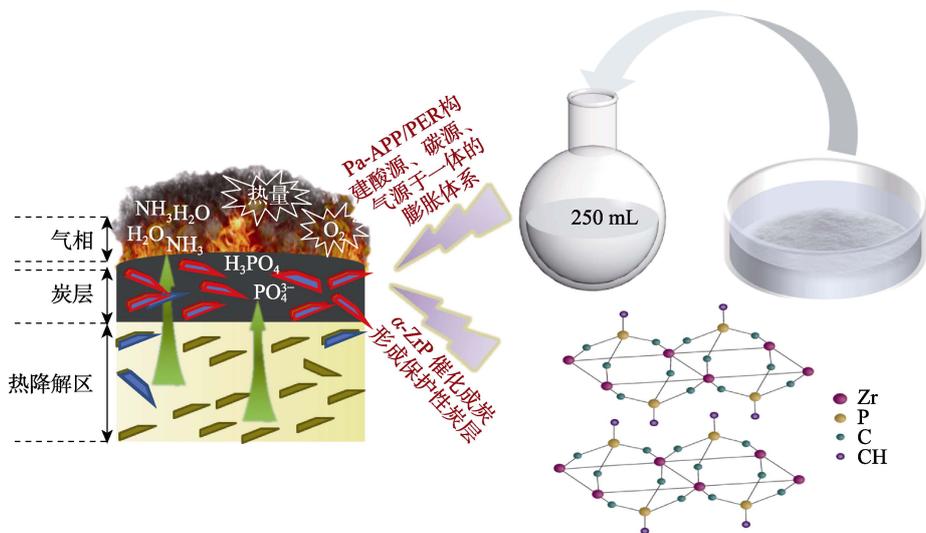


图 14 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯体系阻燃机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of flame retardant mechanism for Pa-APP/PER/ α -ZrP/polyacrylate system

2.6 力学性能分析

图 15a 和 b 为不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的拉伸性能测试图。可以看出, 加入 Pa-APP、Pa-APP/PER 阻燃改性后, 聚丙烯酸酯的拉伸强度较纯聚丙烯酸酯分别下降了 36.46%、19.81%; 加入 α -ZrP 改性后, Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的拉伸强度较纯聚丙烯酸酯下降了 15.32%, 拉伸强度达到 10.429 MPa。由图 15b 可知, Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的拉伸应变较纯聚丙烯酸酯下降并不明显, 仅下降了 4.45%。而 Pa-APP/聚丙烯酸酯、Pa-APP/PER/

聚丙烯酸酯较纯聚丙烯酸酯拉伸应变下降明显, 分别下降了 87.26%、67.65%, 这表明 α -ZrP 的纳米片层结构有助于改善阻燃改性聚合物基体材料的力学性能。

2.7 透光率分析

图 16 为不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的透光率曲线。可以看出, 在波长为 300~800 nm 的可见光范围内, 与纯聚丙烯酸酯对比, 不同阻燃改性后的聚丙烯酸酯样品透光率均有所下降, 但下降不明显, 均保持在 85% 以上, 保持了较高的透明度。

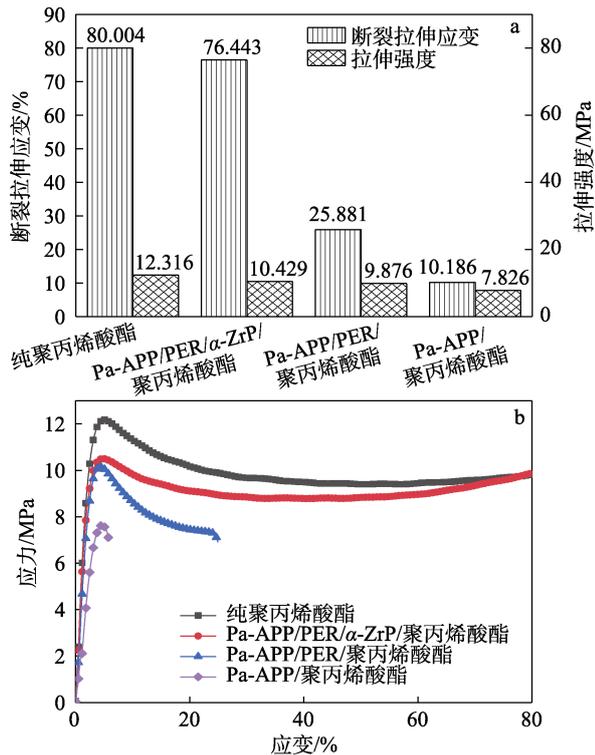


图 15 样品的拉伸性能 (a) 和应力-应变曲线 (b)
Fig. 15 Tensile properties (a) and stress-strain curves (b) of samples

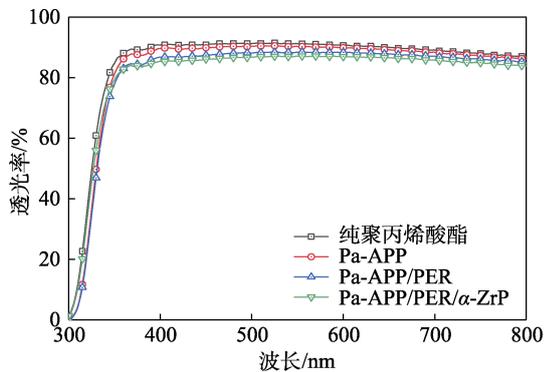


图 16 样品的透光率曲线
Fig. 16 Transmittance curves of samples

2.8 黏度分析

图 17 为不同阻燃体系的聚丙烯酸酯的黏度值。

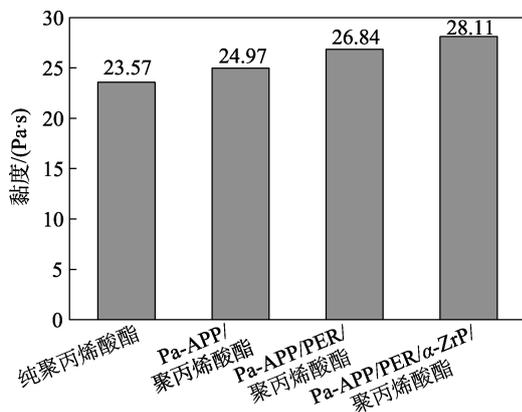


图 17 样品的黏度
Fig. 17 Viscosity of samples

可以看出, 较未改性的聚丙烯酸酯, 添加阻燃剂改性后的聚丙烯酸酯样品的黏度均有所上升。其中, Pa-APP/PER/ α -ZrP 改性的聚丙烯酸酯的黏度达到 28.11 Pa·s, 较纯聚丙烯酸酯提高了 19.26%。这表明样品具备较好的刷涂性和漆膜性能。

3 结论

以 Pa-APP、PER、 α -ZrP 构建 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯高效阻燃体系。利用正交实验法探究了最佳复合比例, 分别探讨了体系的热稳定性能、阻燃性能、力学性能、透光率、黏度及 α -ZrP 对体系的协同作用机理, 得出以下结论:

(1) 在构建的阻燃体系中, 通过正交实验发现, Pa-APP 对聚合物的 LOI 值影响最大, PER 对聚合物的 PHRR 指标影响最大, 优选出的最佳阻燃体系配方为复合阻燃剂总添加量为 25% $m(\text{Pa-APP}) : m(\text{PER}) = 4.5 : 1$ 、 α -ZrP 添加量为 2.0%。

(2) 探究最佳配方下 Pa-APP/PER/ α -ZrP/聚丙烯酸酯的性能, 结果表明, UL-94 测试达到 V-1 等级, LOI 值为 30.4%。与纯聚丙烯酸酯相比, Pa-APP/PER/ α -ZrP 改性后的聚丙烯酸酯的 PHRR 降低了 77.65%, THR 降低了 39.73%, TSP 降低了 7.00%。

(3) α -ZrP 的引入能够平衡凝聚相和气相之间的协同阻燃效应, 不但提高了聚丙烯酸酯燃烧后的残炭量, 还能形成完整而致密的炭层结构。

(4) α -ZrP 的引入能够改善 Pa-APP 和 PER 对材料力学性能的影响, 提升复合材料的力学性能; 同时, Pa-APP/PER/ α -ZrP 复配阻燃体系对聚丙烯酸酯透明度没有明显影响。

参考文献:

- [1] YANG W D, HUANG C M, WANG H Y, *et al.* Influence of fluorine-containing monomer content on the hydrophobic and transparent properties of nanohybrid silica polyacrylate coating materials[J]. *Materials*, 2021, 14(15): 4261.
- [2] SODAGAR A, BAHADOR A, KHALIL S, *et al.* The effect of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles on flexural strength of poly(methyl methacrylate) acrylic resins[J]. *J Prostodont Res*, 2013, 57(1): 15-19.
- [3] ZHI D, LU Y, SATHASIVAM S, *et al.* Large-scale fabrication of translucent and repairable superhydrophobic spray coatings with remarkable mechanical, chemical durability and UV resistance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10622-10631.
- [4] MA C P (马长坡), LIU X C (刘兴琛), LI Y Z (李永赞), *et al.* Research progress in modification of polyacrylate[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(15): 15212-15219.
- [5] ZHANG X Y (张心亚), TU W P (涂伟萍), CHEN H Q (陈焕钦). Research progress of acrylate copolymer emulsions[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2003, 103: 84-88.
- [6] JIANG S H, LO S M, HU Y, *et al.* Enhanced thermal stability and flame retardancy of a novel transparent poly(methyl methacrylate) based copolymer[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 911: 423-427.
- [7] LIU H P (刘惠平), LIU Z R (刘章蕊), WANG C R (王春荣), *et al.*

- Effect of $m(\text{APP})-m(\text{PER})-m(\text{MEL})$ ratio on flame retardant properties of water-based expanding fire retardant coatings[J]. China Safety Science Journal (中国安全科学学报), 2013, 23(6): 45-51.
- [8] WANG X, HU Y, SONG L, *et al.* Flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame-retardant poly(lactic acid)/starch biocomposites[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2010, 50(2): 713-720.
- [9] WANG Y, LIU C, SHI X, *et al.* Synergistic effect of halloysite nanotubes on flame resistance of intumescent flame-retardant poly (butylene succinate) composites[J]. Polymer Composites, 2019, 40(1): 202-209.
- [10] QIAN Y, WEI P, JIANG P, *et al.* Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR[J]. Polymer Degradation & Stability, 2011, 96(6): 1134-1140.
- [11] ARABY S, PHILIPS B, MENG Q, *et al.* Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites[J]. Composites, Part B: Engineering, 2021, 212(5): 108675.
- [12] ZHANG S, YANG T, LI L, *et al.* Hierarchical porous 4A zeolites as a smoke suppressant for ammonium polyphosphate-treated wood composites: Role of mesopore diameter[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 323: 111191.
- [13] GIBERTINI E, CAROSIO F, AYKANNAT K, *et al.* Silica-encapsulated red phosphorus for flame retardant treatment on textile[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 25: 101252.
- [14] CHAI Y (柴云), SONG Y F (宋一凡), XU K (许凯). Preparation of hydrophobic intumescent flame retardant polypropylene and its synergistic flame retardant with La_2O_3 [J]. China Plastics (中国塑料), 2018, 32(9): 53-56.
- [15] ZHAN W, GU Z, JIANG J, *et al.* Influences of surface area of graphene on fire protection of waterborne intumescent fire resistive coating[J]. Process Safety and Environment, 2020, 139: 106-113.
- [16] LUO Y, XIE D L, CHEN Y J, *et al.* Synergistic effect of ammonium polyphosphate and α -zirconium phosphate in flame-retardant poly(vinyl alcohol) aerogels[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 170: 109019.
- [17] YANG D, HU Y, SONG L, *et al.* Catalyzing carbonization function of α -ZrP based intumescent fire-retardant polypropylene nanocomposites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(11): 2014-2018.
- [18] ZHAO C, LI P, HE D, *et al.* Flame retardation behavior of polybenzoxazine/ α -ZrP nanocomposites[J]. RSC Advances, 2016, 6(77): 73485-73495.
- [19] YU S, XIANG H, ZHOU J, *et al.* The synergistic effect of organic phosphorous/ α -zirconium phosphate on flame-retardant poly(lactic acid) fiber[J]. Fibers and Polymers, 2018, 19(4): 812-820.
- [20] SHAO Z B, DENG C, TAN Y, *et al.* An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: Preparation and application[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6(10): 7363-7370.
- [21] LIU X Q, WANG D Y, WANG X L, *et al.* Synthesis of functionalized α -zirconium phosphate modified with intumescent flame retardant and its application in poly(lactic acid)[J]. Polymer Degradation Stability, 2013, 98(9): 1731-1737.
- [22] LU Z H (鲁哲宏), LI H (李豪), REN Y R (任艳蓉), *et al.* Preparation and properties of ADP synergistic APP/PER flame retardant PP[J]. Engineering Plastics Application (工程塑料应用), 2019, 47(1): 138-142.
- [23] PAN L W (潘利文), LI K Z (李孔哲), XIAO Y (肖阳), *et al.* Research status of intumescent flame retardants[J]. Materials Reports (材料导报), 2016, 30(3): 26-32.
- [24] LIU W K (刘文康), ZHOU Y (周圆), YANG Y L (杨亚兰), *et al.* Synthesis of phosphorus phenanthrene derivatives and their flame-retardant applications[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 433-444.

(上接第 1575 页)

- [8] DECSOV K, BOCZ K, SZOLNOKI B, *et al.* Development of bioepoxy resin microencapsulated ammonium-polyphosphate for flame retardancy of polylactic acid[J]. Molecules, 2019, 24(22): 4123.
- [9] WU C, WANG X D, ZHANG J Y, *et al.* Microencapsulation and surface functionalization of ammonium polyphosphate *via in-situ* polymerization and thiol-ene photogated reaction for application in flame-retardant natural rubber[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(37): 17346-17358.
- [10] WANG H Z (王洪志), JIAO C M (焦传梅). Preparation of modified ammonium polyphosphate using silane coupling agent and its flame retardancy in TPU[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition (青岛科技大学学报: 自然科学版), 2018, 39(5): 85-93.
- [11] JIANG H R, JIANG Y, ZHU X L, *et al.* Investigation of aluminate coupling agent as modifier and its application on improving flame retardant of intumescent flame retardant coatings[J]. Macromolecular Research, 2020, 28(1): 1211-1219.
- [12] HUANG Z, RUAN B, WU J, *et al.* High-efficiency ammonium polyphosphate intumescent encapsulated polypropylene flame retardant [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(20): 50413.
- [13] ZHANG Q D (张权东), YUE W Z (岳维政), SHAO Z B (邵珠宝), *et al.* Study of ammonium polyphosphate and Zn-Fe-LDH synergist flame retardant epoxy resin[J]. China Plastics Industry (塑料工业), 2021, 49(6): 51-55.
- [14] LI B C, LIN J Y, LEE J, *et al.* Size-controlled nanoscale octahedral HKUST-1 as an enhanced catalyst for oxidative conversion of vanillic alcohol: The mediating effect of polyvinylpyrrolidone[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 631: 127639.
- [15] WANG Q E, LIAN M L, ZHU X W, *et al.* Excellent humidity sensor based on ultrathin HKUST-1 nanosheets[J]. RSC Advances, 2021, 11(1): 192-197.
- [16] ZHUANG J L (庄金亮), ZHANG Y (张宇), CHENG H (程琥), *et al.* Rapid room temperature synthesis of HKUST-1 for highly efficient and selective oxidation of alcohols[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2019, 48(7): 1543-1547.
- [17] CHUI S S Y, LO S M F, CHARMANT J P, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. Science, 1999, 283(5405): 1148-1150.
- [18] XIANG S C, ZHOU W, GALLEGOS J M, *et al.* Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(34): 12415-12419.
- [19] JIANG J W (蒋家炜). Flame retardancy of epoxy resin with metal-organic framework hybrid and hexaphenoxycyclotriphosphazene[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2022.
- [20] QU H Q, WU W H, HAO J W, *et al.* Intumescent flame retardancy and thermal degradation of epoxy resin filled with ammonium polyphosphate using thermogravimetric analysis-fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis-mass spectrometry [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2014, 53(2): 278-295.