文章编号：1003-9015(2017)01-0186-05

含磷丙烯酸树脂的制备及其阻燃性能研究

王潇霜，徐桂龙，王 宜，梁 云，胡 健
(华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室，广东 广州 510640)

摘 要：采用甲基丙烯酸羟乙酯与五氧化二磷制备含磷单体—甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯(PMOE)，并用于合成含磷丙烯酸乳液。研究含磷单体含量对乳液聚合过程稳定性及其树脂阻燃性能的影响。采用红外光谱(FTIR)分析含磷丙烯酸乳液的化学组成；通过热重分析(TGA)、极限氧指数(LOI)和 UL-94 方法测试含磷丙烯酸树脂的热稳定性和阻燃性能，并利用扫描电镜(SEM)观察含磷丙烯酸树脂残炭微观形貌。实验结果表明：当乳液体系中含磷单体的含量低于 30%(wt)时，可以制备得到具有高单体转化率、低凝胶率且储存稳定良好的含磷丙烯酸乳液。随着含磷单体的提高，树脂的成碳率增大，LOI 值提高，阻燃性能也得到提高。当含磷单体的用量为 30%(wt)时，改性树脂的 LOI 值可以达到 29.5%，并能通过 UL-94 测试的 V-0 级别，700℃下的成碳率可达 54%(wt)。通过对树脂残炭的微观形貌分析，证明磷元素在丙烯酸树脂体系中主要起到凝聚相阻燃作用。

关键词：含磷丙烯酸；乳液；阻燃性能；高转化率
中图分类号： TQ322 **文献标识码**：A DOI：10.3969/j.issn.1003-9015.2017.01.026

Preparation of Phosphorus-Containing Poly-Acrylate Resins and their Flame Resistant Properties

WANG Xiao-shuang, XU Gui-long, WANG Yi, LIANG Yun, HU Jian
(State Key Lab of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Phosphorous(P)-containing phosphoric acid methacryloyloxyethyl ester (PMOE) was synthesized with β-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and phosphorus pentoxide (P_2O_5), which was used to prepare P-containing poly-acrylate emulsion. The effects of PMOE content on polymerization stability and resin flame retardancy were studied. The chemical composition of the prepared P-containing poly-acrylate (PA) emulsion was characterized by FTIR, while the thermal stability and flame retardancy of the prepared P-containing PA resin was measured by TGA, LOI and UL-94 test, and the micro-morphology of the char residue from the P-containing PA resin was observed by SEM. The results show that P-containing PA emulsion with high monomer conversion, low gelation and good storage stability can be obtained when the P-containing monomer content is lower than 30%(wt). Char yield and LOI increase when the content of P-containing monomer increases, which results in better flame retardancy. When the P-containing monomer content is 30 %(wt), LOI of the resin is 29.5%, and the char yield is 54 %(wt) at 700℃. The resin can pass the V-0 level of the UL-94 test. SEM results indicate that phosphorous shows a condensed-phase flame retardant effect.

Key words: phosphorous-containing poly-acrylate; emulsion; flame retardancy; high conversion

1 前 言

聚丙烯酸酯乳液以无污染、成膜性、耐候性、易于施工及价廉等优点而广泛应用于纺织、建筑、涂料和造纸等行业中。近年来，随着人们安全意识的提高，很多应用丙烯酸乳液的相关领域，特别是造纸

收稿日期：2016-06-12；**修订日期**：2016-10-09。
基金项目：华南理工大学中央高校基本科研业务费(2015ZM0300)；广东省科技计划项目(2011A080402009)。
作者简介：王潇霜(1989-)，女，河南洛阳人，华南理工大学硕士生。 **通讯联系人**：徐桂龙，**E-mail**：feglxu@scut.edu.cn

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和纺织等领域都提出了阻燃要求。然而，聚丙烯酸酯属于易燃高分子，这就存在安全隐患，因此需要对丙烯酸乳液进行阻燃处理[1]。丙烯酸酯乳液的阻燃改性方法主要有两种方法：一是添加阻燃剂[2]，为了达到较好的阻燃效果，阻燃剂添加量一般较大，而外加阻燃剂与乳液相容性往往不佳，且对树脂的机械性能和外观都有较大负面影响；二是通过一些反应性的阻燃单体与丙烯酸酯单体共聚进行阻燃改性，使得阻燃剂以化学键结合在丙烯酸酯高分子链中，从而具有本征阻燃的作用，这种方法能克服前者出现的问题，具有广阔的发展前景[3]。

在众多的阻燃元素体系中，磷元素阻燃体系受热可分解为磷的含氧酸覆盖于燃烧体表面，隔绝氧气，并且促进燃烧体表面脱水成炭，形成炭化层，阻隔热向聚合物内部的传递，能够大大提高树脂的阻燃性能，同时具有低毒、持久、价廉等优点，引起了人们的普遍关注[4]。Qian 等[5]合成了一种多官能度的含 P、N 的丙烯酸酯单体并将其与环氧丙烯酸酯单体通过紫外光固化反应制备阻燃涂层，当阻燃单体添加量为 20%(wt)时，涂层的 LOI 值达到 29。Wang 等[6]以 THF 为溶剂，三乙胺、二氯磷酸苯酯与甲基丙烯酸羟乙酯制备 2-甲基丙烯酸苯基磷酸酯，并将其与甲基丙烯酸甲酯共聚，当单体用量为 20%(wt)时，共聚物可通过 UL-94 V-0 级。Price 等[7,8]合成了一系列含有磷酸酯基团的含磷丙烯酸酯共聚单体，制备的聚合物取得较好的阻燃效果。虽然上述的研究方法可以制备得到具有较好阻燃性能的丙烯酸聚合物，但是以上含磷单体的制备方法存在反应原料昂贵、反应条件苛刻或是产品转化率低等缺点，难以进行工业化生产应用的推广。近年来有报道[9,10]以甲基丙烯酸羟乙酯和五氧化二磷为原料制备甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯单体，但是，尚未有文献报道将甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯单体用于制备阻燃丙烯酸乳液。

因此，本文以甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯(PMOE)为含磷单体，制备含磷丙烯酸乳液。详细研究了含磷单体对乳液聚合过程稳定性的影响以及对其树脂阻燃性能的探究。

2　实验部分

2.1　实验试剂

甲基丙烯酸羟乙酯，阿拉丁试剂有限公司。五氧化二磷、对苯二酚、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸(MAA)、N-羟甲基丙烯酸酰胺(NMA)、过硫酸铵(APS)、化学纯，上海凌峰化学试剂有限公司。乳化剂 SDS 和 NP-10，工业级，广州双键贸易有限公司。蒸馏水为实验室自制。

2.2　含磷丙烯酸树脂样品的制备

2.2.1　甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯单体的制备

参照文献[10]报道的方法制备甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯单体。

2.2.2　含磷丙烯酸乳液的制备

称量实验所需的各种单体共 90 g，0.72 g 引发剂溶解于 60 g 水中，备用。在装有搅拌器、冷凝管、氮气导入装置和滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中先加入计量好的 150.0 水、0.90 g SDS 和 0.90 g OP-10，搅拌均匀后然后升温至 60℃，将 20%(wt)混合单体和 30%(wt)的引发剂溶液加入到烧瓶中，升温到 77℃进行反应，当乳液体系变蓝光后，继续保温 0.5 h，然后滴加剩余的混合单体和引发剂溶液，滴加时间为 2 h，然后升温至 85℃并保温 2 h，反应结束后降温至 40℃ 左右，过滤，出料。含磷丙烯酸乳液的制备配方如表 1 所示。

表 1　不同磷单体含量乳液的合成配方

Table 1　Formulation of emulsion with different phosphorus monomer contents

Sample	S0	S1	S2	S3	S4	S5
MMA	57.3	48.3	39.3	30.3	21.3	12.3
BA	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
PMOE	0.0	9.0	18.0	27.0	36.0	45.0
N-MA	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7

2.2.3　含磷丙烯酸树脂样条的制备

将制备好的乳液倒入模具中，60℃ 真空烘箱中烘干 24 h，然后升温到 100℃ 和 120℃ 继续分别干燥 1 h。

2.3　测试与表征

2.3.1　储存稳定性

将乳液样品存放于室温环境中，观察其是否稳定。转化率：将制备乳液加入阻聚剂后放置于 105℃烘箱烘至恒重，称重计算转化率。凝胶率：将制备乳液通过 300 目滤网过滤后，滤出物质洗净烘干称重计算。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3.2 红外测试

将制备乳液破乳，用纯净水洗净并用乙醇抽提后 24 h 后，通过傅立叶变换红外光谱仪(Burke Company，德国)测试聚合物的化学组成。

2.3.3 TG 热重试验

将制备的乳液烘干得到含磷丙烯酸树脂，采用美国 TA 公司 Q-50 型 TGA 分析仪对树脂样品进行热分析，实验条件设置为：温度范围 50~700℃，升温速率 20℃·min^{-1}，氮气氛围。

2.3.4 UL-94 阻燃性能测试

参照 UL 94-1996V 级防火试验测试方法，将含磷丙烯酸乳液倒入模具中缓慢烘干，并将所得树脂裁切成长(125±5) mm，宽(13.0±0.5) mm，厚(0.8±0.1) mm 的样品，每组样品制 5 个。使用甲烷流程 105 mL·min^{-1}，背压 10 mm 水柱的燃具控制火焰高度(20±1) mm，将火焰中心置于样品下边沿中点处，点火时间维持(10±0.5) s

2.3.5 极限氧指数(LOI)测试

根据 GB/T2406-2009，制备长(125±5) mm，宽(10.0±0.5) mm，厚(4±0.25) mm 的树脂样条，每组样品制 5 个，预处理方式同 UL94 方法，试样点燃方式采用顶面点燃法，采用英国 PL 公司 HFTA Ⅱ氧指数仪完成丙烯酸树脂样条 LOI 值的测定。

2.3.6 扫描电镜(SEM)分析

采用飞纳 Phenom G2 pure 扫描电镜对丙烯酸树脂残炭结构微观形貌进行分析。

2.3.7 磷元素含量分析

使用日本日立公司 Z-2000 型仪器，对树脂样品进行原子吸收光谱测试分析，测试磷元素含量。

3 结果与讨论

3.1 含磷单体用量对乳液聚合稳定性及储存稳定性的影响

表 2 含磷单体用量对乳液聚合过程的稳定性以及制备乳液储存性能的影响

Table 2 Effects of P-containing monomer content on polymerization stability and storage stability of the prepared emulsion

PMOE content / %(wt)	Conversion rate / %(wt)	Coagulum / %(wt)	Storage stability
0	98.5	0.18	Stable (＞3 months)
10	96.1	0.25	Stable (＞3 months)
20	95.3	0.33	Stable (＞3 months)
30	94.1	1.35	Stable (＞3 months)
40	88.2	3.37	Stable (＞3 months)
50	82.3	5.33	Unstable (in 3 months)

从表 2 中可以看出，制备的含磷丙烯酸乳液均有良好的储存稳定性，但是随着乳液聚合体系磷单体含量的增加，制备乳液的凝胶率逐渐增大，这可能是由于合成含磷单体中的磷酸双酯具有两个活性乙烯基，可以起到交联单体的作用，因此磷单体含量高是可能容易造成局部交联过度而导致凝胶率提高；含磷单体含量为 30%以内时，凝胶率的提高不明显，这可能是由于含磷单体分子结构上具有 P-OH 基团而具有较强亲水性，从而有利于乳液聚合过程的稳定性。而随着含磷单体的增加，制备乳液的转化率有所下降，这主要是由于合成含磷单体中的存在副产物磷酸使得乳液聚合体系的 pH 值下降，因此导致了乳液转化率下降，当含磷单体用量超过 30%(wt)时，由于体系的 pH 值过低，从而导致了乳液聚合体系的转化率和稳定性均明显下降。

3.2 红外分析

图 1 所示的是纯丙烯酸(不含含磷单体)树脂(曲线 a)和含磷丙烯酸树脂(曲线 b)的红外光谱图。

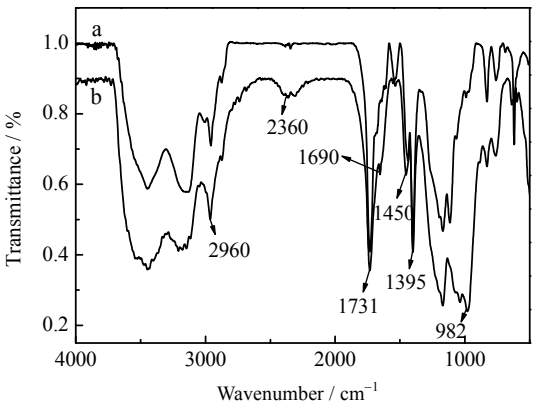


图1 纯丙烯酸树脂(曲线a)和含磷丙烯酸树脂(曲线b)的红外谱图

Fig.1 IR spectra of pure acrylic (a) and P-containing acrylic (b) resins

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

从图 1 中可以看出，曲线(a)和曲线(b)均具有以下吸收峰：在 2960 cm^{-1} 处对应的是亚甲基-CH_2- 的伸缩振动收缩峰；1731 cm^{-1} 处对应的是 C=O 的伸缩振动峰；1450 cm^{-1} 和 1395 cm^{-1} 处对应的是甲基和亚甲基的 C-H 振动吸收峰；但是对比两种体系的红外吸收峰可以发现，含磷丙烯酸树脂(曲线 b)，在 982 m^{-1} 处产生 P-O 的吸收峰，且在 1100~1300 cm^{-1} 处产生的吸收峰强度明显宽于纯丙烯酸乳液，这是由于在 1250 cm^{-1} 左右对应的磷酸酯 P=O 振动吸收峰与 C-O-C 处吸收峰重叠导致；此外，还可以观察到曲线 b 在 2360 cm^{-1} 处具有(P-OH…O)基团振吸收动峰，1690 cm^{-1} 处的吸收峰为(O=P-OH)[11]，红外测试结果说明含磷单体通过自由基聚合的方法引入到丙烯酸树脂体系中。

3.3　含磷丙烯酸树脂的阻燃性能

不同磷单体用量制备得到含磷丙烯酸树脂的阻燃性能测试结果如表 3 所示。

表 3　不同磷单体用量制备得到含磷丙烯酸树脂阻燃性能测试结果

Table 3　Effects of P-containing monomer content on flame retardancy of the prepared resin

POME content / %(wt)	P element content / %(wt)	LOI / %	UL-94
0	0	17.5	——
10	1.53	22.2	HB
20	3.11	25.9	V1
30	4.47	29.5	V0
40	5.82	32.6	V0

从表 3 可知，随着树脂体系含磷单体量的提高，树脂中磷元素含量随着提高，制备树脂的 LOI 值随着提高，当丙烯酸树脂的含磷单体用量为 20%(wt)时，树脂的 LOI 值就可以从 17.5%提高到 25.9%，阻燃性能达到 UL-94 的 V1 级，即可满足一般阻燃要求。当丙烯酸树脂的含磷单体量为 30.0%(wt)时，LOI 可达到 29.5%，阻燃性能达到 UL-94 测试的 V0 级，说明制备的含磷丙烯酸树脂具有非常优良的阻燃性能。

3.4　热重分析

阻燃性能还与聚合物的热裂解成炭率存在一定关系，对不同磷单体含量的丙烯酸树脂进行了热失重分析，结果如图 2 所示。

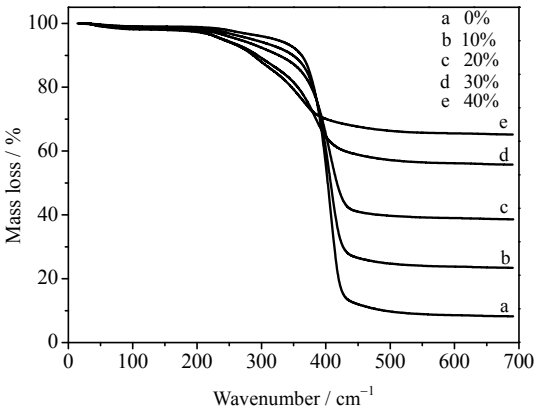


图 2　不同磷单体含量的改性丙烯酸树脂的热重曲线

Fig.2　TG curves of modified acrylic resin with different PMOE contents

从图 2 中可以看出，随着树脂中含磷单体用量的提高，磷改性丙烯酸树脂的初始分解温度越来越低，这是由于含磷化合物的引入使得丙烯酸树脂起始裂解温度和最快裂解温度同时降低，出现该现象的原因是由于合成含磷单体分子中 P-O 及 P-C 键的键能较纯丙烯酸树脂中 C-O 及 C-C 键低，导致其在较低温度下化学键断裂分解。但随着温度的上升，当温度超过 400℃时，纯丙烯酸树脂样品热失重开始明显加快，而磷改性的样品，在高温下，热失重较少。这是由于丙烯酸树脂中磷元素的加入明显提高了树脂分解的成炭率，当磷单体含量为 10%(wt)，700℃成碳率就可达到 23%(wt)。当磷单体含量为 30%(wt)时，700℃的成碳率达到 54%(wt)，而未改性丙烯酸树脂的成碳率为 7.2%(wt)。该结果从另一方面解释了含磷丙烯酸树脂阻燃性能大大提高的原因，与垂直燃烧测试结果相一致。

3.5　含磷丙烯酸树脂燃烧后碳残微观形貌

通过 SEM 研究燃烧测试后的含磷丙烯酸树脂炭层的微观形貌结构，帮助揭示体系阻燃效果的成炭结构与聚合物燃烧行为之间的规律。图 3 所示的是不同磷单体含量的改性树脂样品经过 UL-94 测试后残炭的 SEM 图片。

从图 3 中可以发现，随着树脂中磷单体含量的提高，树脂燃烧后残炭的密度也随着提高。当树脂体系含磷单体含量为 10%(wt)时(图 3a)，燃烧测试后的残炭结构表面未能形成连续的碳层，存在较多的空洞结构，当树脂体系含磷单体含量为 20%(wt)时(图 3b)，含磷丙烯酸树脂燃烧测试后的残炭表面虽然形成碳层，但是可以观察到有很多裂纹，致密程度不足；当树脂含磷单体达到 30.0%(wt)时(图 3c)，含磷丙烯酸树脂燃烧测试后的残炭表面呈现一种致密紧凑的炭层结构，大大提高树脂的阻燃性能，产生这种特

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

殊形貌的原因是由于在树脂的燃烧过程中，树脂中的磷元素通过凝聚相阻燃机理，形成紧密的炭层，起到隔热、隔质的作用。

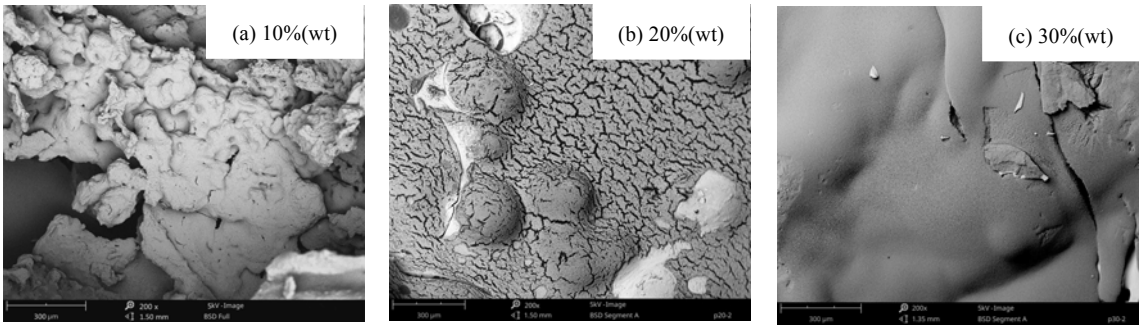


图 3 UL-94 试验后残碳的扫描电镜图片

Fig.3 SEM micrographs of residual chars after UL-94 test

(a) 10%(wt) phosphorus monomer (b) 20 %(wt) phosphorus monomer (c) 30 %(wt) phosphorus monomer

4 结 论

以甲基丙烯酸羟乙酯磷酸酯为含磷单体制备含磷丙烯酸乳液，在磷单体含量为 30%(wt)以内时，可以制备得到具有高转化率、低凝胶率且储存稳定性能优良的含磷丙烯酸乳液。红外光谱结果证明含磷单体通过自由基共聚的方式引入聚合物分子链段中。当树脂体系中引入 30%(wt)的含磷单体，树脂的 LOI 可达到 29.5%，并通过 UL-94 测试 V0 级别。700℃的成碳率可达到 54%(wt)，通过 SEM 对含磷丙烯酸树脂燃烧后的微观形貌进行观察，进一步证明了磷元素在丙烯酸树脂体系中主要起到凝聚相阻燃作用。

参考文献：

[1] WANG Yan-fei (王艳飞), XIAO Wei-dong (肖卫东), HE Pei-xin (何培新). Development trend and research status of flame retardant acrylic resin (丙烯酸系树脂阻燃的研究进展) [J]. **China Synthetic Resin and Plastics** (合成树脂及塑料), 2002, 19(3): 68-72.

[2] Salmeia K A, Gaan S. An overview of some recent advances in DOPO-derivatives: chemistry and flame retardantapplications [J]. **Polymer Degradation and Stability**, 2015, 113: 119-134.

[3] Wen P Y, Wang X F, Feng X M, *et al*. A novel UV-curing flame retardant film with significantly intumescent effect [J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119: 288-294.

[4] Wang X F, Xing W Y, Song L, *et al*. Flame retardancy and thermal properties of novel UV-curing epoxy acrylate coatings modified by phosphorus-containing hyperbranched macromonomer [J]. **Journal of Polymer Research**, 2013, 20(7): 1-11.

[5] Qian X D, Song L, Hu Y, *et al*. Combustion and thermal degradation mechanism of a Novel intumescent flame retardant for epoxy acrylate containing phosphorus and nitrogen [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2011, 50(4): 1881-1892.

[6] Wang G A, Wang C C, Chen C Y. The flame-retardant material's studies on thermal characteristics and flame retardance behavior of phosphorus -containing copolymer of methylmethacrylate with 2-methacryloxyethyl phenyl phosphate [J]. **Polymer Degradation and Stability**, 2006, 91(11): 2683-2690.

[7] Price D, Pyrah K, Hull T R, *et al*. Flame retardance of poly(methyl methacylate) withphosphorus-containing compounds [J]. **Polymer Degradation and Stability**, 2002, 77(2): 227-233.

[8] Li Q, Chen Y Q, Song X P, *et al*. Synthesis of phosphorus-containing flame-retardant antistatic copolymers and their applications in polypropylene [J]. **Journal of Applied PolymerScience**, 2015, 132(12): 41677.

[9] CHEN Ling-xia (陈凌霞), ZHOU Xiao-dong (周晓东). Synthesis and application of phosphoric acid methacryloyloxyethyl ester (甲基丙烯酸-*β*-羟乙酯磷酸酯的合成及应用) [J]. **Shanghai Coatings** (上海涂料), 2011, 49(9): 11-14.

[10] CONG Yun-ling (从云玲), YANG Chun (杨春). Catalytic selective synthesis of mono (2-methacryloyloxyethyl) phosphate (高单酯含量的甲基丙烯酸-*β*-羟乙酯磷酸酯的催化合成) [J]. **Chinese Journal of Applied Chemistry** (应用化学), 2015, 32(6): 658-665.

[11] ZHUANG Yu-wei (庄玉伟), WANG Ying (王颖), ZHAO Gen-suo (赵根锁), *et al*. Infrared spectroscopy study of phosphate (磷酸酯的红外光谱研究) [J]. **Spectroscopy and Spectral Analysis** (光谱学与光谱分析), 2010, 30(11): 157-158.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net