

研究简报

耐热阻燃透明 PMMA 浇铸板材料制备及阻燃性能研究

田统帅,刘够生*

(南昌大学化学化工学院,南昌 330029)

摘要:将磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCPP)与多聚磷酸(PPA)复配成新的复合阻燃剂,并用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料阻燃。使用极限氧指数(LOI)、UL-94 测试、锥型量热测试(CCT)研究材料阻燃性能和燃烧行为,使用 TG-FTIR 和 FTIR 对阻燃材料在热降解过程中气相产物和凝固相残渣结构进行分析,并推测复配阻燃剂在 PMMA 材料中的阻燃机理。研究结果表明,当复配阻燃剂添加量为 18%时(TDCPP 与 PPA 质量比为 5:1),阻燃 PMMA 材料的 LOI 值为 27.1%,并能通过 UL-94 测试 V-0 级别,同时材料具有优异的耐热性能和物理性能。此方法制备的 PMMA 浇铸板材料已实现工业化生产。

关键词:聚甲基丙烯酸甲酯;磷酸酯;复配;阻燃

引言

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)俗称亚克力,具有高透光性(透光率可达 94%左右)、生产成本低和易于机械加工等优点,广泛应用于广告、标识、交通和建筑等多个领域。PMMA 为易燃材料,极限氧指数(LOI)值仅为 17.3%,所以在有防火要求的建筑窗玻璃、建筑、航空、地铁、车辆、广告装潢、电梯和电子电器等行业中的应用受到限制^[1]。一直以来,将阻燃剂与甲基丙烯酸甲酯单体(MMA)共混,后聚合得到阻燃材料是常用的方法。这种方法操作简便、技术要求低,容易推广^[2~4]。在早期研究中,常通过物理共混的方式将添加型阻燃剂引入 PMMA 材料,实现阻燃^[5~7]。将一些无机阻燃剂和一些高效的固体阻燃剂作为 PMMA 材料阻燃剂,制得具有阻燃性能 PMMA 材料,但此时 PMMA 材料透光性能显著降低^[8~11]。开发同时具有优异阻燃性、透光性能和耐热性能的 PMMA 阻燃材料,是当前 PMMA 应用领域面临的一个具有挑战性的课题^[12,13]。

常温下,磷酸酯大多为无色或淡黄色透明液体,且与 MMA 单体相容性好、折光率相近,是理想的 PMMA 材料阻燃剂^[14]。磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)是塑料工业中常用的阻燃剂,常温下为无色透明液体。TDCPP 与聚合物单体相容性好,在服役过程不易迁移析出,常与三氧化二锑(Sb_2O_3)配合使用^[15],但 Sb_2O_3 为无机物,在 MMA 单体中几乎不溶,使 PMMA 材料透光率下降。TDCPP 在 PMMA 中单独使用时,添加量需要达到 30 wt%以上,材料阻燃性能达到 UL-94 测试 V-0 级别,此时 PMMA 材料耐热性能和物理性能明显降低,丧失应用价值。为了提高 TDCPP 在 PMMA 材料中应用价值,有必要对其进行复配,以提高其阻燃效率,降低添加量,使其达到工业应用标准^[16,17]。

磷酸酯在燃烧过程中分解产生的多聚磷酸(PPA)能覆盖聚合物燃烧面,发挥覆盖作用,隔绝热量传递和助燃气体,以达到阻燃目的,但 PPA 与 MMA 单体相容性差,不能直接添加于 PMMA 材料中。

本文以磷酸三(2,3-二氯丙基)酯(TDCPP)作为主阻燃剂,通过与 PPA 复配,解决 TDCPP 在 PMMA 材料中单独使用时阻燃效率低,成炭能力弱的问题。通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧测试

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.10.008

收稿:2021-03-03;修回:2022-03-02;

作者简介:田统帅(1995-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料阻燃研究。E-mail:1531389559@qq.com;

* 通讯联系人:刘够生(1966-),男,教授,主要从事分离工程及化工过程开发。E-mail:gshliu@ncu.edu.cn.

(UL-94)测试分析复配阻燃剂对 PMMA 的阻燃性,通过锥形量热测试(CCT)研究阻燃材料的燃烧行为,通过热重(TG)分析阻燃材料热降解过程,并通过热重红外联用(TG-FTIR)和红外光谱(FTIR)对阻燃材料在热降解过程中气相产物和凝固相残渣结构分析,研究复配阻燃剂在 PMMA 材料中阻燃机理;使用摆锤试验机、万能试验机、硬度计和紫外分光光度计等考察添加复合阻燃剂对 PMMA 材料主要物理性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

表 1 列出了实验所需的原料。

表 1 实验原料
Table 1 Materials for experiments

名称	规格	厂家
甲基丙烯酸甲酯	工业级	山东宏旭化学股份有限公司
磷酸三(2-氯丙基)酯	工业级	浙江万盛化工有限公司
多聚磷酸	工业级	襄阳高隆磷化工有限公司
偶氮二异庚腈(AIVN)	工业级	山东济南汇丰达化工有限公司
脱模剂	工业级	安徽新涛光电科技有限公司

1.2 实验设备

表 2 列出了实验所需的仪器设备。

表 2 试验仪器设备
Table 2 Devices used in this study

名称	型号	生产厂家
恒温水浴锅	HH-6	常州隆和仪器制造有限公司
恒温鼓风干燥箱	DHG-9035A	上海巴玖实业有限公司
氧指数测定仪	K-R2406S	苏州凯特尔仪器设备有限公司
紫外分光光度计	UV-1100	上海美谱达仪器有限公司
垂直水平燃烧仪	CZF-2	南京市江宁四分分析仪器厂
手持式邵氏硬度计	LX-D	济南科盛试验设备有限公司
万能试验机	200-M	济南中路昌试验机制造有限公司
哑铃制样机	TH-6065	江苏天惠试验机械有限公司
摆锤冲击试验机	XCJD-50	承德金和仪器制造有限公司
维卡软化点温度测试仪	XRW-300	承德金和仪器制造有限公司

1.3 实验内容

(1) 预聚料制备

将 300 g MMA 单体和 0.02 g 高温引发剂(偶氮二异庚腈)加至带有机械搅拌装置的 500 mL 四口烧瓶中。使用电热套缓慢加热,搅拌,冷凝回流,溶液开始沸腾时,停止加热,缓慢冷却至常温,视浆料黏度适当调节搅拌速率。

(2) TDCPP-PPA 复合阻燃剂配制

在烧杯中加入 7.5 g 多聚磷酸和 2.5 g 乙醇,搅拌均匀,冷却至室温,加入 37.5 g 磷酸三(2-氯丙基)酯,搅拌均匀,冷却至常温备用。

(3) PMMA/TDCPP-PPA 阻燃阻燃材料制备

在 500 mL 烧杯中加入 MMA 预聚料 205.0 g (82 wt%)、阻燃剂 45.0 g (18 wt%)、低温引发剂 0.08 g 和脱模剂 1.25 g,搅拌约 30 min 至分散均匀,呈澄清透明状。混合浆料在-0.1 MPa 真空条件下减压脱泡约 20 min。同时准备两块模具,中间用环形 PVC 胶条隔开;将浆料灌入准备好的模具板中,用万力夹夹紧;放置于 60 ℃ 水浴中,约 2.5 h,至万力夹完全松动,将模具板转移至 120 ℃ 烘箱中高温烘烤 2 h,取出,自然冷却开模,得到聚合物板材。将获得的板材切割成不同尺寸的标准样条用于测试分析。

1.4 性能测试

垂直燃烧测试(UL-94):测试在南京江宁分析仪器厂 CZF-2 型水平-垂直燃烧测试仪上进行,根据 ASTM D3801-2019 标准,对样品阻燃性能测试,测试方法参照标准 ASTM D3801 进行,样条尺寸为 130.0 mm×13.0 mm×3.0 mm,同一个配方测试五根样条。进行两次点燃,每次施加火焰时间为 10 s,火焰高度为 20 mm,第 1 次点燃后,样条余焰时间为 t_1 ,火焰熄灭后进行第 2 次引燃,第 2 次点燃样条后样条余焰时间 t_2 和余燃时间 t_3 ,阻燃级别评判标准如表 3 所示。本文中用于 UL-94 测试的样条厚度均为 3.0 mm。

表 3 UL-94 阻燃级别评判标准
Table 3 Judgment standard of UL-94

评价条件	V-0	V-1	V-2
每个单独样品的余焰时间 t_1 或 t_2	≤10 s	≤30 s	≤30 s
5 个样品总的余焰时间 t_1+t_2	≤50 s	≤250 s	≤250 s
第二次取走火焰后每个样品余焰加余灼时间 t_2+t_3	≤30 s	≤60 s	≤60 s
是否烧及支架	无	无	无
燃烧颗粒或滴落物是否引燃脱脂棉	否	否	是

其他测试:LOI 测试在南京江宁分析仪器厂 JF-3 型氧指数测试仪上进行,测试参照标准 ASTM D2863-2017 进行。锥形量热测试在英国 Fire Testing Tecnology Limited 公司生产的 Stanton Redcroft 型锥形量热仪上进行,测试参照 ISO5660-1-2015 标准进行,热流率为 35 kW/m²。材料的热氧稳定性通过热重分析(TG)进行表征,使用日本 Hitachi 公司的 EXSTAR 6000 型热重分析仪,升温区间为 25~600 ℃,在空气氛围中,升温速率为 10 ℃/min。维卡软化点温度测试使用承德金和仪器制造有限公司生产的 XRW-300 型维卡软化点温度测试仪,按照 GB/T 1633-2008 标准进行测试。每个样品至少准备两个测试样,样板尺寸为 10.0 mm×10.0 mm×3.0 mm,升温速率 50 ℃/h。物理性能测试根 GB/T 7134-2008 的规定进行测定。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能测试

(1) UL-94 测试

UL-94 测试是考察小尺寸板材自熄性的快捷手段,使用此方法评价 PMMA 及 PMMA 阻燃材料的自熄性,并使用快速数码拍照的方法跟踪试样在两次引燃后的燃烧和熄灭状况。如图 1 所示,纯 PMMA 材料在第 1 次引燃后,火焰迅速向上蔓延,逐渐增大,并产生明显的熔滴现象。PMMA/18wt% TDCPP 阻燃材料,在样条第 1 次被引燃并撤走火源后,样条在 2~3 s 内熄灭。在第 2 次引燃并撤走火源后,样条不能自熄,在 10 s 后火焰逐渐开始向上方蔓延,但是燃烧速度明显低于纯 PMMA 材料,在燃烧过程中未出现明显的熔滴现象。PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA 阻燃材料,在第 1 次引燃并撤走火源后,样条在 2~3 s 左右迅速熄灭,第 2 次引燃并撤走火源后,样条同样在 2~3 s 内迅速熄灭,达到 UL-94 测试的 V-0 级,展现出优异的自熄性。结果证明,阻燃剂添加量相同时,TDCPP-PPA 复合阻燃剂的阻燃能力要明显优于单独使用 TDCPP。

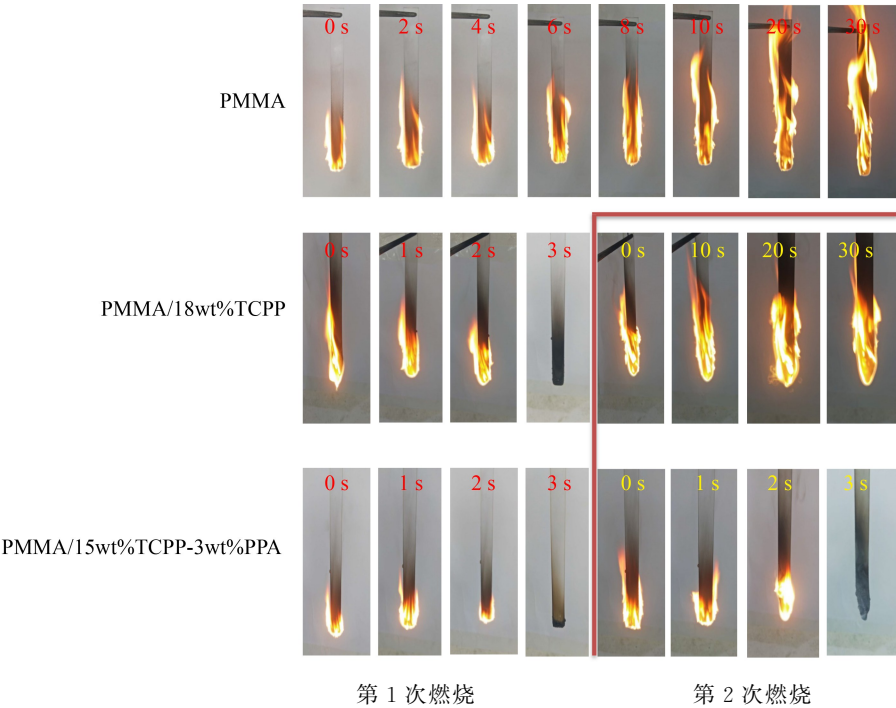


图 1 PMMA、PMMA/TDCPP 和 PMMA/TDCPP-PPA 阻燃材料自熄性测试
Figure 1 Self-extinguishment of PMMA, PMMA/TDCPP and PMMA/TDCPP-PPA

阻燃材料良好的自熄性可以保证遇到小型火源危害时,大幅度降低引发火灾的概率。

(2) LOI 测试

阻燃材料的 LOI 测试结果如表 4 所示。纯 PMMA 材料的 LOI 仅为 17.3%,属于易燃材料。当添加 18wt%TDCPP 后,阻燃材料的 LOI 上升至 23.2%,由易燃材料转变为可燃材料,在 UL-94 阻燃测试中第 1 次引燃后,2~3s 能自熄,第 2 次引燃后不能自熄,达不到 UL-94 测试任何阻燃级别。对于 PMMA/TDCPP-PPA 阻燃材料,阻燃剂添加量为 18 wt%,TDCPP 与 PPA 的比例分别为 17:1、5:1、2:1、1:1 时,阻燃材料的 LOI 分别为 24.7%、27.1%、28.5%和 29.3%,明显高于纯 PMMA 和 PMMA/TDCPP 阻燃材料,甚至能达到难燃材料的标准。当阻燃剂添加量为 18 wt%,TDCPP 与 PPA 质量比为 5:1 时,阻燃材料阻燃性能通过 UL-94 测试 V-0 级。在 PMMA 材料中,TDCPP-PPA 复配阻燃剂阻燃性能更加优异。

表 4 PMMA 阻燃材料阻燃性能

Table 4 Flame retardant properties of PMMA flame retardant material

样品				LOI (%)	UL-94	
MMA (wt%)	TDCPP (wt%)	PPA (wt%)	TDCPP:PPA		级别	滴落
100.0	/	/	/	17.3	NR	Yes
82.0	18.0	/	/	23.2	NR	Yes
82.0	17.0	1.0	0.7	24.7	V-1	NO
82.0	15.0	3.0	0.2	27.1	V-0	NO
82.0	12.0	6.0	0.1	28.5	V-0	NO
82.0	9.0	9.0	0.0	29.3	V-0	NO
87.0	10.8	2.2	0.2	25.2	V-0	NO
87.0	8.7	4.3	0.1	26.3	V-0	NO
87.0	6.5	6.5	0.0	27.5	V-0	NO

注:NR 表示无级别,Yes 表示有滴落,NO 表示无滴落。

2.2 燃烧性能分析

垂直燃烧测试和氧指数测试难以模拟阻燃材料在真实火灾时的燃烧情况,使用锥型量热仪测试模拟阻燃材料在真实燃烧条件下燃烧行为。通过锥型量热测试,可以获得包括:引燃时间(time to ignition, TTI),热释放量(heat release rate,HRR),热释放速率峰值(peak heat release rate,PHRR),总热释放量(total heat release rate,THR)等参数。图 2 为阻燃材料在燃烧过程中热释放速率和热释放总量曲线,表 5 为阻燃材料锥型量热相关数据。在 35 kW/m^2 热流量的辐照下,纯 PMMA 材料于 43 s 被引燃,随后热释放速率迅速增大,并在 120 s 时达到峰值,为 727.8 kW/m^2 ,之后热释放速率逐渐降低,最终在 330 s 左右时燃烧结束。纯 PMMA 材料在燃烧过程释放 90.7 MJ/m^2 能量,平均热释放速率为 316.3 kW/m^2 。PMMA/18wt%TDCPP 材料在 39 s 被引燃,燃烧过程中共释放 63.0 MJ/m^2 热量,最大热释放速率为 501.2 kW/m^2 ,平均热释放量为 246.8 kW/m^2 ,相较于纯 PMMA 材料均有明显降低,说明 PMMA 材料中加入阻燃剂 TDCPP 后,燃烧能力受到抑制。PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA 阻燃材料在 38 s 被引燃,在 50~200 s 出现明显放热区间,而后在 240 s 出现一个较小的放热区间,燃烧过程中共释放 54.6 MJ/m^2 能量,最大热释放速率为 415.1 kW/m^2 ,平均热释放量为 184.9 kW/m^2 ,相较于纯 PMMA 材料分别降低了 40.5%、43.0%和 41.5%,阻燃材料在火灾中的安全性得到明显提升。

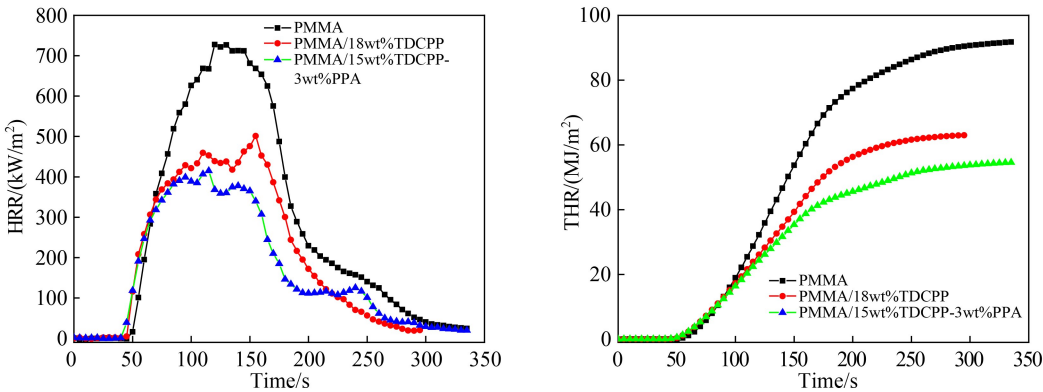


图 2 锥形量热测试:热释放速率曲线和热释放总量曲线
Figure 2 HRR and THR curves of PMMA composites

表 5 锥型量热相关数据
Table 5 Data of cone calorimeter test

样品	TTI (s)	Mean HRR (kW/m ²)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)
PMMA	43.0	316.3	727.8	90.7
PMMA/18wt%TDCPP	39.0	246.8	501.2	63.0
PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA	38.0	184.9	415.1	54.6

注:TTI 为引燃时间;Mean HRR 为平均热释放量;PHRR 为热释放速率峰值;THR 为总热释放量。

2.3 阻燃剂及阻燃材料的热氧化降解过程

图 3 和图 4 分别为阻燃剂及阻燃材料的热氧化降解过程阻燃材料的热氧化降解过程,相关数据汇总于表 6。TDCPP 和 PPA 在热氧化降解过程中仅有一个阶段,TDCPP 在 124.4℃ 开始有少量失重,在 208.3℃ 出现最大失重峰;PPA 热稳定性高,在 583.4℃ 出现最大失重峰。图 4 为 PMMA 及阻燃材料热氧化过程曲线,纯 PMMA 材料起始分解温度(T_{onset})为 237.5℃,整个降解过程只出现一个明显的失重区间,达到最大热失重速率时对应的温度为 296.8℃ (T_{max}),最大热失重速率为 $1.40\text{ wt\%/min}$,并在

450 ℃左右完全分解。PMMA/18wt%TDCPP 阻燃材料的降解过程中只出现一个明显的失重峰, $T_{\max}$ 为 300.5 ℃,在 500 ℃时残重为 0.40%,最大失重速率为 0.74 wt%/min,较纯 PMMA 材料有明显降低。PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA 阻燃材料在降解过程中出现两个明显的失重峰,第一个失重峰为 TDCPP 受热分解峰,第二个失重峰为 PMMA 材料降解峰。PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA 阻燃材料在 500 ℃时残重为 3.3%, $T_{\max}$ 提升至 385.9 ℃,阻燃材料的热氧稳定性较纯 PMMA 有明显提升。

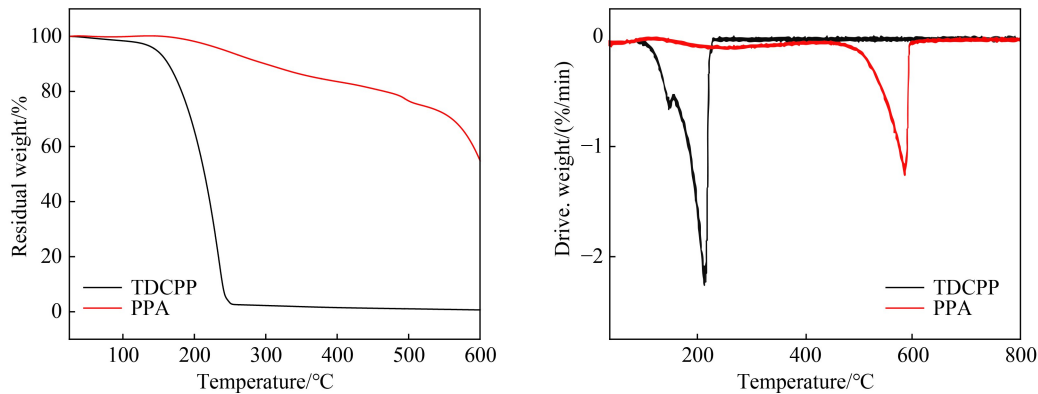


图 3 阻燃剂 TDCPP、PPA 的 TG/DTG 曲线
Figure 3 TG/DTG curves of TDCPP and PPA

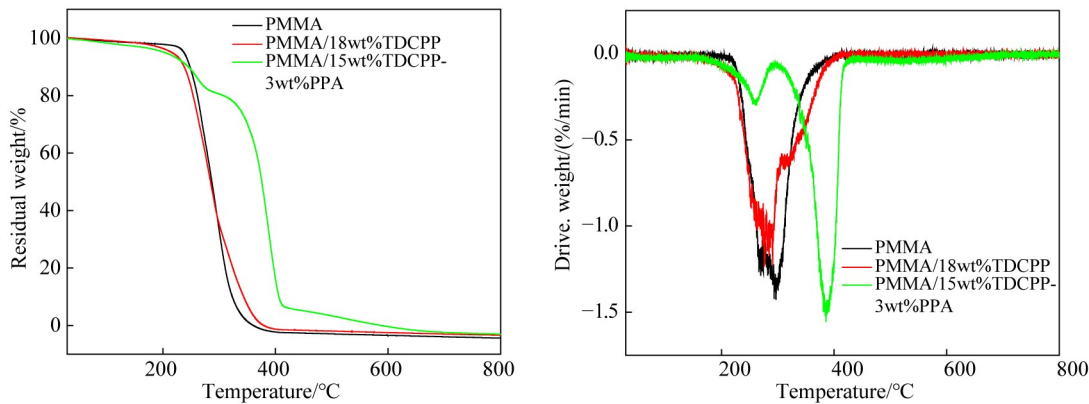


图 4 PMMA、PMMA/TDCPP、PMMA/TDCPP-PPA 阻燃材料 TG/DTG 曲线
Figure 4 TG/DTG curves of PMMA, PMMA/TDCPP and PMMA/TDCPP-PPA composites

表 6 热重分析相关数据
Table 6 Data of thermogravimetric analysis tests

样品	T_{onset} (℃)	T_{max} (℃)	U_{max} %/min	残余量(%)
				500 ℃
TDCPP	124.4	208.3	2.3	0
PPA	202.1	583.4	1.3	72.6
PMMA	237.5	296.8	1.4	0.1
PMMA/18wt%TDCPP	215.9	300.5	0.74	0.4
PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA	203.1	262.3/385.9	0.3/1.6	3.3

注: T_{onset} 用样品失重 5wt%时的温度表示; U_{max} 表示最大热失重速率。

2.4 阻燃机理分析

(1)气相产物分析

阻燃材料受热分解过程的气相产物通过 TG-FTIR 进行表征。如图 5 和图 6 所示,PMMA/18wt% TDCPP 阻燃材料的 T_{onset} 约为 250 $^{\circ}\text{C}$,而 PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA 阻燃材料的 T_{onset} 约为 350 $^{\circ}\text{C}$,在红外光谱图谱中开始出现明显的气体红外吸收峰,且红吸收峰强度逐渐增强。在 2400~2280 cm^{-1} 处出现 CO_2 的红外吸收峰,说明在此温度区间气相产物中同时有 CO_2 的生成。同时,在 4000~3400 cm^{-1} 之间出现的红外吸收峰属于 H_2O 中—OH 的伸缩振动,说明阻燃材料热裂解过程的气相产物中有水。阻燃材料在分解过程中产生的可燃气体(2960~2935 cm^{-1})主要有不饱和烃(3075 cm^{-1} ,如烯烃)。PMMA 材料在分解过程中先裂解为 MMA 单体,后分解为可燃气体^[18,19]。在 2842 cm^{-1} 附近出现 HCl 气体红外吸收峰^[20],在 1022 和 820 cm^{-1} 附近出现 P—O—C 和 P—O—P 的红外吸收峰,说明阻燃 TDCPP 分解,在气相产物中有含磷片段产生,PO·自由基能够与聚合物裂解过程中产生的 H·和·OH 自由基反应^[21],降低燃烧区域自由基浓度,达到抑制阻燃的目的。在 TG-FTIR 的 3D 图中,两种阻燃材料分解产生的多种气体吸收峰波长相似,说明两种材料在热分解过程中的气相产物基本相同。

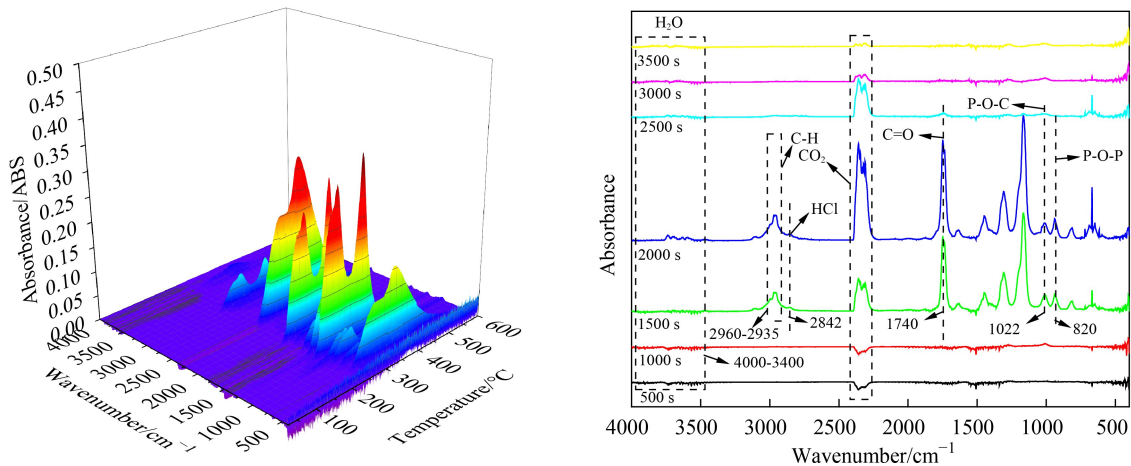


图 5 PMMA/18%TDCPP 材料 TG-FTIR 测试 3D 谱图和不同时间下气相产物的红外光谱
Figure 5 3D TG-FTIR spectra and FTIR spectra of PMMA/18%TDCPP composites at different time

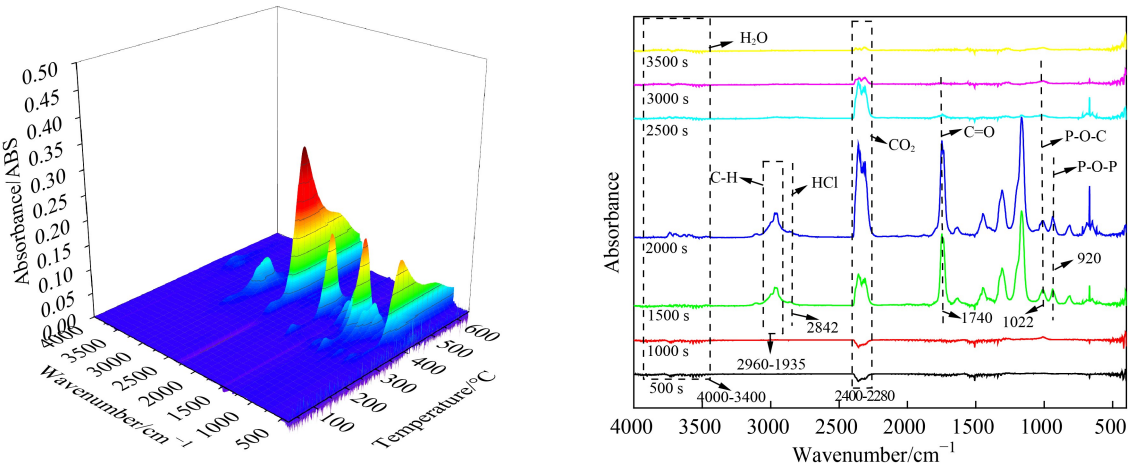


图 6 PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA 阻燃材料 TG-FTIR 测试 3D 谱图和不同时间下气相产物的红外光谱图
Figure 6 3D TG-FTIR and FTIR spectra of PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA composites at different time

(2)凝聚相产物分析

PMMA、PMMA/18wt% TDCPP 和 PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA 材料在经 UL-94 垂直燃烧和锥型量热测试后的残渣图片如图 7 和图 8 所示。高分子材料在燃烧过后,残炭量越多,则燃烧越不充分,燃烧过程受到抑制。纯 PMMA 材料经垂直燃烧测试后表面几乎没有残渣。PMMA/TDCPP 材料样条表面有少量残炭,而 PMMA/TDCPP-PPA 材料样条表面有明显残炭,并随着 PPA 的比例提高,残炭量逐渐增加。证明在燃烧过程中,TDCPP-PPA 复配阻燃剂对 PMMA 材料燃烧抑制作用更加明显。

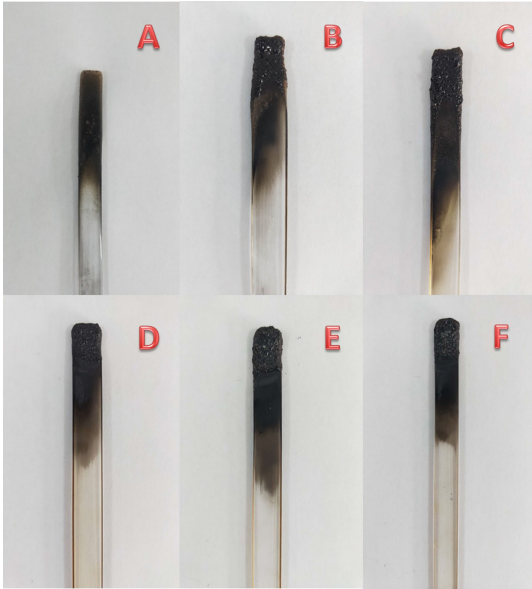


图 7 PMMA、PMMA/TDCPP 和 PMMA/TDCPP-PPA 经自熄性测试后残炭照片: (A) PMMA; (B) PMMA/18wt% TDCPP; (C) PMMA/17wt% TDCPP-1wt% PPA; (D) PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA; (E) PMMA/12wt% TDCPP-6wt% PPA; (F) PMMA/9wt% TDCPP-9wt% PPA

Figure 7 Digital photos of char residues of PMMA, PMMA/TDCPP and PMMA/TDCPP-PPA composites after self-extinguishment test: (A)PMMA; (B) PMMA/18wt% TDCPP; (C) PMMA/17wt% TDCPP-1wt% PPA; (D) PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA; (E) PMMA/12wt% TDCPP-6wt% PPA; (F) PMMA/9wt% TDCPP-9wt% PPA

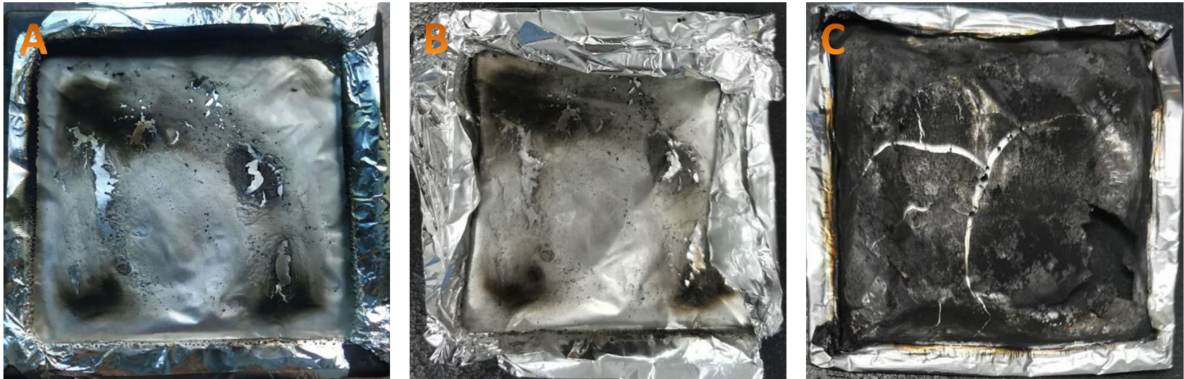


图 8 阻燃材料经锥形量热测试后的成炭照片

(A) PMMA/TDCPP-PPA; (B) PMMA/18% TDCPP; (C) PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA 复合材料

Figure 8 Digital photos of char residues of fire-resistance rating after CCT

(A) PMMA/TDCPP-PPA; (B) PMMA/18% TDCPP; (C) PMMA/15wt% TDCPP-3wt% PPA composites

通过红外光谱对 PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA 阻燃材料在不同温度下炭层的化学组成进行表征。测试中用到的残炭的制作方法为:将样品粉末在马弗炉中于 200、300、450、550 和 650 ℃ 温度下分别处理 10 min,在进行 FTIR 测试前样品经球磨机磨碎。如图 9 所示,当温度为 200 ℃ 时,位于 3010~2920、2340 和 1740 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别属于 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰、 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰和 $-\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰。位于 1238、1084、994 和 920 cm^{-1} 处的红外吸收谱带分别属于 P—C 化合物中 $\text{O}=\text{P}$ 键、 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{PO}_3/-\text{PO}_2$ 、 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 中 P—O 键的特征吸收峰,这一区间的红外峰是典型的复杂 P—C 化合物的特征吸收带,说明阻燃剂中的 PPA 在燃烧反应伊始就能发挥脱水成炭作用,在基体材料中生成大量 P—C 化合物,增加材料在燃烧过程中成炭能力,提高阻燃效率。当温度由 300 ℃ 升至 450 ℃ 时,属于 C—Cl 的吸收峰(700 cm^{-1})消失^[22],说明在 300~450 ℃ 内,TDCPP 分解完全。当温度升至 650 ℃ 时,位于 1238~920 cm^{-1} 之间的 P—C 化合物的特征吸收峰减小,证明上阶段产生的磷酸酯化物继续降解成炭,一部分裂解产生的磷酸酯、焦磷酸酯片段进入到气相^[23]。同时, $-\text{C}=\text{O}$ 特征吸收峰逐渐消失,此时阻燃材料分解完全。

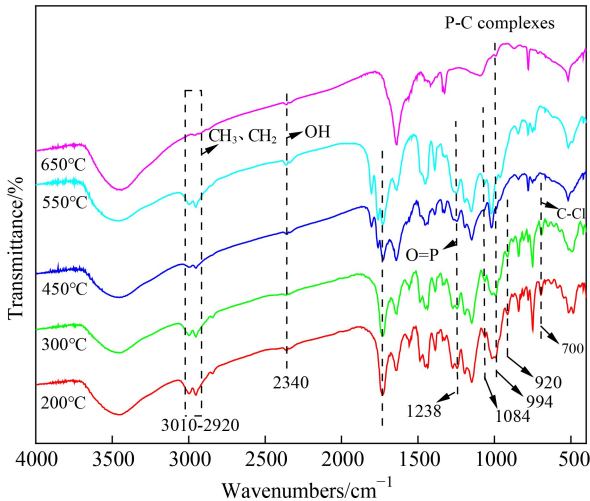


图 9 PMMA/TDCPP-PPA 阻燃材料在不同温度下残渣的红外图谱
Figure 9 FTIR spectra of PMMA/TDCPP-PPA's char at different temperatures

2.5 阻燃材料性能测试

在表 7 中,PMMA/18%TDCPP 阻燃材料较纯 PMMA,维卡软化点温度由 101.3 ℃ 降至 61.3 ℃,硬度降低了 6 个等级,同时拉伸强度降低了 44.8%,而冲击强度提升了 11.8%,这是因为 TDCPP 在 PMMA 中具有“增塑”作用^[24],PMMA 聚合物长链间容易发生相对位移。PMMA/15%TDCPP-3%PPA 阻燃材料相对于 PMMA/18%TDCPP 阻燃材料,维卡软化点温度提升了 3.8 ℃,硬度提升了两个等级,冲击强度和拉伸强度分别提升了 10.5%和 12.8%。

表 7 PMMA 及阻燃材料性能参数					
Table 7 Properties of PMMA and composites					
样品	软化点温度 (℃)	硬度 (D)	冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	透光率 (%)
PMMA	101.3	93	20.4	78.1	94
PMMA/18wt%TDCPP	61.3	87	22.8	43.1	92
PMMA/17wt%TDCPP-1wt%PPA	62.2	88	23.9	43.3	92.5
PMMA/15wt%TDCPP-3wt%PPA	65.1	89	25.2	48.6	92.7

3 结 论

- (1)在 PMMA 材料中,TDCPP 添加量为 18 wt%时,阻燃材料在 UL-94 阻燃性能测试中,在第一次引燃后自熄,第二次引燃后不能自熄。将 TDCPP 与 PPA 质量比为 5:1,添加量为 18 wt%时,阻燃材料 LOI 值为 27.1%,并能通过 UL-94 测试 V-0 级。
- (2) PMMA 材料中加入 18 wt%复合阻燃剂(TDCPP 与 PPA 质量比为 5:1),阻燃材料在燃烧过程中热释放量峰值和总热释放量较纯 PMMA 分别降低了 40.5%、43.0%,有效降低 PMMA 材料在引燃后发生轰燃的可能。
- (3)在燃烧过程中,TDCPP 受热分解生成的 HCl 气体能够稀释可燃气体和助燃气体;同时生成的 Cl·、PO·和 HPO·能够与 H·和·OH 自由基反应,从而降低燃烧区的自由基浓度,阻止燃烧;凝聚相中,PPA 和 TDCPP 分解生成的磷酸和 PPA,黏附在聚合物表面,隔绝热量传递,提升阻燃性能。
- (4)性能测试结果表明:虽然阻燃剂的加入使材料的力学性能均明显降低,但是 PMMA/TDCPP-PPA 阻燃材料的性能要优于 PMMA/TDCPP 阻燃材料,满足工业生产应用要求。

参考文献:

[1] 耿殿军,李洪江. 内蒙古石油化工, 2009, 2: 77~78.

[2] Kim S, Wilkie C A. Polym Adv Technol, 2010, 19(6): 496~506.

[3] Laachachia A, Leroy E, Cochez M, Ferriol M, Lopez Cuesta J M. Polym Degrad Stabil, 2005, 89(2): 344~352.

[4] Wilkie C A, Leone J T, Mittleman M L. J Appl Polym Sci, 2010, 42(4): 1133~1141.

[5] 陶国良,王海琴,廖小军,夏艳萍,贾广成. 塑料工业, 2013, 41(3): 101~103.

[6] Daimatsu K, Sugimoto H, Kato Y, Nakanishi E, Inomata K, Amekawa Y, Takemura K. Polym Degrad Stabil, 2007, 92(8): 1433~1438.

[7] Huang G, Yang J, Xu W, Wang X, Gao J R. Macromol Res, 2013, 21(1): 27~34.

[8] 邵建中,袁艳,张睿,吴明华,戚栋明. 高分子学报, 2011, (7): 745~751.

[9] 毕于铁,任洪波,张林,王鲜,尚承伟. 应用化学, 2009, 26(10): 1244~1246.

[10] Jiang S H, Yang Y U, Qian X D, Shi Y Q, Zhou K Q. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(10): 3880~3887.

[11] Xiong M, You B, Zhou S X, Wu L M. Polymer, 2004, 45(9): 2967~2976.

[12] Kim S, Wilkie C A. Polym Adv Technol, 2010, 19(6): 496~506.

[13] Jiang S H, Zhu Y L, Hu Y, Chen G H, Shi X X, Qian X D. Polym Adv Technol, 2016, 27(2): 266~272.

[14] 梅晶,袁新强,王丹,张堃,蒋鹏,艾桃桃. 塑料科技, 2020, 8: 7~11.

[15] Shultz A R, Roth P I, Berge J M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1963, 1(5): 1651~1669.

[16] 张云刚,胡玉捷,马永明,宁培森,蔡永源. 热固性树脂, 2012, 27(6): 73~77.

[17] 程舒玲,窦桂桂,李昀谦,孙秀玉,彭海宁,张兴华,王振卫,李俊. 化学研究, 2019, 30(6): 562~571.

[18] 侯斌. 齐鲁石油化工, 2008, 36(4): 276~281.

[19] 夏褚芮,范晓旭,丁常富,杨立国,杨帆. 环境工程学报. 2016, 10(11): 6669~6672.

[20] 连晨舟,吕子安,徐旭常. 中国环境监测, 2004, 20(2): 17~17.

[21] Lai X, Tang S, Li H, Zeng X. Polym Degrad Stabil, 2015, 113: 22~31.

[22] 陈沛智,徐晓鸣. 塑料工业, 1988, 2: 50~52.

[23] Feng C M, Zhang Y, Lang D, Liu S W, Xu J R. Procedia Eng, 2013, 52: 97~104.

[24] 丁锦建. 典型有机磷阻燃剂人体暴露途径与蓄积特征研究. 杭州:浙江大学, 2016.

Preparation and Flame Retardant Property Studies of Transparent Flame-retardant Polymethyl Methacrylate Casting Plate with Enhanced Thermal Property

TIAN Tong-shuai, LIU Gou-sheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330029, China)

Abstract: Tris(2,3-dichloropropyl) phosphate (TDCPP) and polyphosphoric acid (PPA) are compounded into a new composite flame retardant and used for flame retardant poly(methyl methacrylate) (PMMA). The flame retardancy and combustion behavior of materials were evaluated by limited oxygen index (LOI), UL-94 and cone calorimeter test (CCT). The residue structure of the gas phase products and solidification phases of flame retardant materials during the thermal degradation process were studied by TG-FTIR and FTIR, and the flame retardant mechanism of the compound flame retardant in the PMMA material is speculated. It is found that the LOI of flame retarded PMMA can reach 27.1% and UL-94 V-0 rating can be achieved at 18 wt% (the mass ratio of TDCPP to PPA is 5:1) compound flame retardant loading. At the same time, the material has excellent heat resistance and physical properties. The PMMA casting plate material prepared by this method has been industrialized.

Key words: PMMA; Phosphate ester; Compound; Flame retardant