

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.008

# 密胺树脂 / 六苯氧基环三磷腈复合材料的制备与性能

程文喜,苗蔚,夏绍灵,彭进,王挺

(河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450007)

**摘要:**以六苯氧基环三磷腈 (HPCTP) 和六羟甲基三聚氰胺 (HHMMA) 为原料,通过先混合后热压固化法制得密胺树脂 (MF)/HPCTP 复合材料,并对其进行了差示扫描量热 (DSC)、热失重 (TG)、弯曲性能、扫描电子显微镜 (SEM) 和燃烧性能测试。DSC 结果显示 HHMMA 和 HHMMA/HPCTP 混合物的固化温度和固化热焓差别微小,说明了 HPCTP 的加入对 HHMMA 的固化反应基本无影响。TG 结果显示, MF 和 MF/HPCTP 复合材料均分为三个阶段降解, HPCTP 的加入略微降低了 MF 的热稳定性。SEM 结果表明 HPCTP 与 MF 的相容性不佳。弯曲性能测试结果显示, HPCTP 的加入大幅度地降低了 MF/HPCTP 复合材料的弯曲强度,但是随着 HPCTP 含量的增加,复合材料的弯曲强度下降幅度不大。在燃烧测试中, MF/HPCTP 复合材料表现优异,尤其是 HPCTP 的质量分数达到 3% 时,复合材料具有自熄性。

**关键词:**六苯氧基环三磷腈;三聚氰胺;热性能;力学性能;燃烧

**中图分类号:**TQ323.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)08-0039-04

## Preparation and Properties of Melamine Formaldehyde Resin / Hexaphenoxycyclotriphosphazene Composites

Cheng Wenxi, Miao Wei, Xia Shaoling, Peng Jin, Wang Ting

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract :** Melamine resin (MF) / hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPCTP) composites were prepared from HPCTP and hexahydroxymethyl melamine (HHMMA) by mixing and hot pressing. Differential scanning calorimeter (DSC), thermal weightlessness (TG), bending properties, scanning electron microscope (SEM) and combustion properties were used as characterization methods. DSC results show that the curing temperature and curing heat of HHMMA and HHMMA / HPCTP mixtures differ slightly, indicating that the addition of HPCTP has little effect on the curing reaction of HHMMA. TG results show that MF and MF / HPCTP composites are both degraded in three stages, the addition of HPCTP slightly reduces the thermal stability of MF. SEM results show that HPCTP has poor compatibility with MF. The bending test results show that the bending strength of MF / HPCTP composites decrease greatly with the addition of HPCTP, but with the increase of HPCTP content, the bending strength of the composites decrease slightly. In combustion test, MF / HPCTP composite has excellent performance, especially when the mass fraction of HPCTP reaches 3%, the composite has self-extinguishing property.

**Keywords :** hexaphenoxycyclotriphosphazene ; melamine formaldehyde resin ; thermal property ; mechanical property ; combustion

20 世纪 50 年代以来,高分子材料发展迅猛,由于其具有质轻、易于加工成型等优点,因而被广泛地应用于社会的各个领域。然而,由于高分子材料自身的特性使得其在高温下易于燃烧,同时释放出大量的热量,又加剧了火势的蔓延从而酿成大规模火灾。在火灾发生时由其所带来的毒雾,这给人民的

安全带来了重大的危害,对环境也产生了严重的威胁。因此对聚合物阻燃性能的研究受到越来越多的重视。除少数性能优异的高分子材料,为提高材料的阻燃性能需添加各种阻燃剂。阻燃剂是一种能够提高材料难燃性、自熄性、或消烟性的助剂,是重要的精细化工产品和合成材料的主要助剂之一<sup>[1]</sup>。为

**基金项目:**河南省科技厅自然科学基金项目 (172102210228,162102210192)

**通讯作者:**程文喜,副教授,主要从事高分子材料的加工与改性研究 E-mail: wenxi\_cheng@haut.edu.cn

**收稿日期:**2019-06-02

**引用格式:**程文喜,苗蔚,夏绍灵,等.密胺树脂 / 六苯氧基环三磷腈复合材料的制备与性能 [J].工程塑料应用,2019,47(8):39-42,47.

Cheng Wenxi, Miao Wei, Xia Shaoling, et al. Preparation and properties of melamine formaldehyde resin / hexaphenoxycyclotriphosphazene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):39-42, 47.

满足不同材料在不同标准下的阻燃要求,人们开发出了种类众多的阻燃剂用来提高材料阻燃效果。根据不同的分类原则,可以将数量繁多的阻燃剂进行归类划分,以便于人们总结规律,科学地开发制备各类新型阻燃剂。随着阻燃材料在实际应用领域的拓展以及人们对环保问题日渐重视,无卤、低烟、低毒已成为阻燃剂发展的重点方向<sup>[2]</sup>。

环三磷腈化合物是一类耐热、阻燃性能优良的杂环有机-无机化合物,其骨架由磷、氮原子交替排列构成,可形成阻燃协调体系;同时,磷、氮六元环形成共轭体系,其结构具有相当的稳定性。另一方面,六氯环三磷腈上六个氯原子很容易被其它官能团取代,可以很方便地对磷腈化合物进行分子设计,以便得到含有不同官能团的化合物<sup>[3-4]</sup>。环三磷腈阻燃剂作为一种性能优异的膨胀型阻燃剂,极限氧指数高、排烟量低,释放气体低毒、无腐蚀性,便于化学改性,因此在替代卤系阻燃剂研究中的重要价值<sup>[5-6]</sup>。齐佳佳等<sup>[7]</sup>为了提高甲基乙烯基加成硫化型硅橡胶(VMQ)的阻燃性能,向基体中加入了六苯氧基环三磷腈(HPCTP)和三聚氰胺阻燃剂,结果表明,HPCTP和三聚氰胺对VMQ具有协同阻燃作用,材料的热稳定性比单独添加HPCTP和三聚氰胺时更好,力学性能最好。

密胺树脂作为一种热固性树脂具有很高的胶接强度,较高的耐沸水能力,热稳定性高,低温固化能力较强<sup>[8]</sup>。鉴于密胺树脂优良的耐候性、耐化学药品性以及其原料良好的反应性,使得其在生产制造领域具有广泛的应用价值,如餐具、人造板粘合剂等<sup>[9-10]</sup>。密胺树脂在阻燃材料方面经常用作功能微胶囊的壁材<sup>[11-12]</sup>。程晨等<sup>[13]</sup>制备密胺微胶囊红磷,红磷表面包覆有密胺甲醛树脂,且在不同预聚物质量分数条件下的包覆率均达到97%以上,树脂囊壳能显著降低红磷的吸湿性并提高热稳定性。但是对于微胶囊状的产品,对于某些性能检测难度较大,如力学性能等。F. Salaun等<sup>[14]</sup>通过原位聚合制备一系列作为固有膨胀体系的三聚氰胺-甲醛微胶囊,含有磷酸氢二铵的微胶囊在其热降解过程中表现出膨胀系统的特征,并且可以解释为由于磷酸盐和磷酸三聚氰胺之间的相互作用。笔者以六羟甲基三聚氰胺(HHMMA)和HPCTP为原料,通过物理共混经热压固化制备密胺树脂(MF)/HPCTP复合材料,并对其进行了结构和性能测试,以期对环三磷腈的推广应用提供数据支持。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

HHMMA:化学纯,重庆建峰浩康化工有限公司;

HPCTP:分析纯,南京东开化工科技有限公司。

### 1.2 主要设备及仪器

万能粉碎机:FW-100型,北京中兴仪器有限公司;

平板硫化机:XLB-D/Q400×400型,郑州鑫和机器制造有限公司;

电子万能试验机:WDN-10型,济南川佰仪器设备有限公司;

热失重(TG)仪:WCT-2C型,北京光学仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪:WCT-2C型,德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):FEI INSPECT F50型,美国布鲁克公司;

水平垂直燃烧试验箱:CZF-5型,江都市天臻试验机械厂。

### 1.3 试样制备

将干燥后的HHMMA颗粒在万能粉碎机中粉碎成粉末,然后将同样粉碎好的HPCTP与HHMMA混合均匀,质量比分别为0:100,1:99,3:97和5:95。按照GB/T 9341-2008的规定将配置好的原料在平板硫化机上,160℃下热压20 min即可制备测试样条。样品分别标记为纯MF, MF/HPCTP1, MF/HPCTP3和MF/HPCTP5。

### 1.4 性能测试

TG分析:温控范围为0~800℃,空气气氛,升温速率为10℃/min,以 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作参比样。

弯曲性能按GB/T 8812.1-2007测试,速率为1 mm/min,每个试样测试5次,取其平均值。

用SEM观测试样冲击断面微观结构(Pt喷雾处理),电压20 kV。

将弯曲样条投入气体燃烧器的火焰中停留15 s后离开火焰,测试试样燃烧和有焰时间或观察样品的熄灭时间。

DSC分析采用DSC仪进行,样品在氮气气氛下从室温升到250℃,升温速率为10℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HPCTP对MF固化过程的影响

使用DSC仪在氮气氛围下对HHMMA和MF/HPCTP3预混物的固化过程进行跟踪,如图1所

示。从图1可以看出, HHMMA和MF/HPCTP3预混物的固化峰近乎重合, 均在165℃左右, 而且两个试样的固化热也相差无几, HHMMA的固化热为69.97 mW/mg, MF/HPCTP3预混物的固化热为62.20 mW/mg。这说明HPCTP的添加对MF的固化过程影响不大。

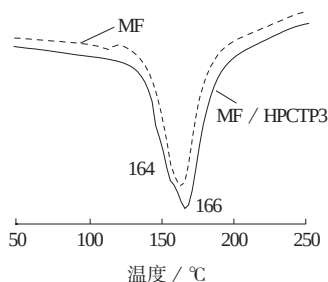


图1 HHMMA和MF/HPCTP3预混物的DSC曲线

## 2.2 断面形貌分析

图2为纯MF和MF/HPCTP3的断面SEM图。从图2可以发现, 纯MF的断面平整密实, 无明显缺陷。当3%的HPCTP加入MF后, MF/HPCTP3的断面出现许多不规则的颗粒状突起, 此为HPCTP的聚集体, 说明HPCTP不溶于MF基体。

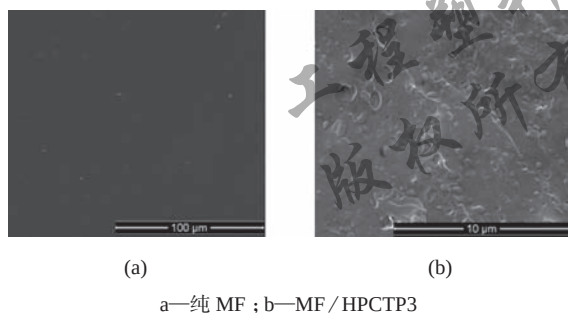


图2 纯MF和MF/HPCTP3的断面SEM图

## 2.3 MF和MF/HPCTP复合材料的弯曲强度

纯MF和MF/HPCTP复合材料的弯曲强度如图3所示。

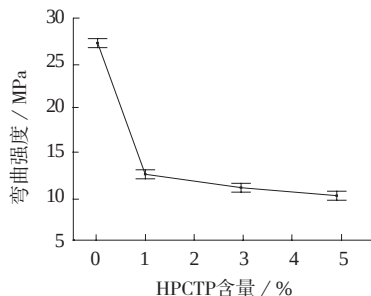


图3 纯MF和MF/HPCTP复合材料的弯曲强度

从图3可以看出, HPCTP的加入显著降低了MF的弯曲强度。未添加HPCTP时, 纯MF的弯曲强度高达27.3 MPa。当1%的HPCTP被加入MF

中后, 复合材料的弯曲强度急速下降到12.3 MPa, 不足纯MF的50%。当更多的HPCTP被加入MF后, 复合材料的弯曲强度进一步下降, 但是下降幅度不大。这主要是因为HPCTP和MF基体的相容性不佳, HPCTP的加入阻断了MF基体的连续性, 从而降低了复合材料的性能, 当HPCTP的用量在小范围内增加时, 只是稍微增加了HPCTP聚集体的粒径, 进而继续轻微降低复合材料的强度。

## 2.4 热稳定性分析

MF/HPCTP复合材料的热稳定性通过TG (见图4)和DTG (见图5)表征。从图4和5可知, MF/HPCTP3的热分解曲线与纯MF的基本非常类似, 均可分为3个阶段: 第1个阶段由室温~233℃, 第2阶段从233~400℃左右, 第3阶段从400~645℃<sup>[15]</sup>。同时, MF/HPCTP3的TG曲线均略微低于纯MF的, 前者的最大失重速率温度为392℃, 低于后者的400℃, 说明了HPCTP的加入略微降低了复合材料的热稳定性。

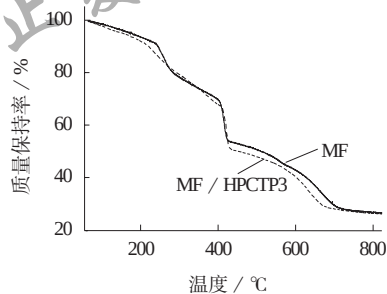


图4 MF和MF/HPCTP3的TG曲线

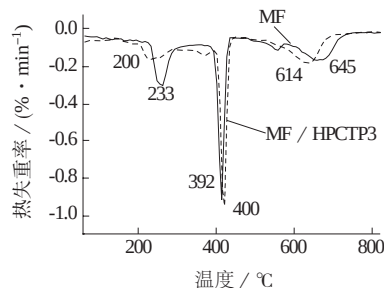


图5 MF和MF/HPCTP3的DTG曲线

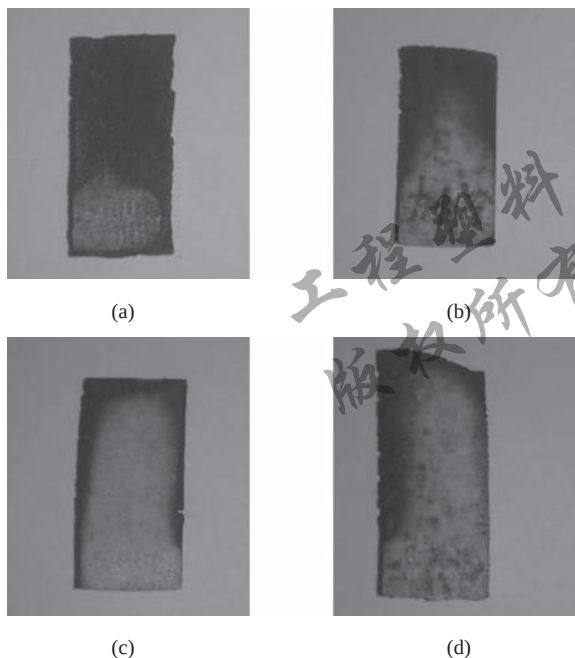
## 2.5 MF和MF/HPCTP复合材料的燃烧性能

将纯MF和HPCTP/MF复合材料进行燃烧测试, 实验结果列于表1。

表1 纯MF和MF/HPCTP复合材料的自然时间和失重率

| 样品        | HPCTP 含量 / % | 自然时间 / s | 失重率 / % |
|-----------|--------------|----------|---------|
| 纯 MF      | 0            | 57       | 43      |
| MF-HPCTP1 | 1            | 55       | 38      |
| MF-HPCTP3 | 3            | 0        | 20      |
| MF-HPCTP5 | 5            | 0        | 19      |

从表1可以看出,离开火焰后,纯MF和MF/HPCTP1还能燃烧一段时间,但是由于MF/HPCTP1样品中加入了HPCTP,其燃烧时间低于纯MF。当复合材料中HPCTP的含量增加到3%或以上时,复合材料一离开火焰就灭,具有自熄性,说明此时复合材料具有很好的阻燃效果。同时,样品失重率的变化规律和自燃时间一样,随着样品中HPCTP占比的提高,材料的失重率逐渐降低。通过对样品燃烧后的形貌观察(见图6),可以发现,纯MF树脂几乎完全燃烧,外表均呈黑色的炭化状,且发生了明显的卷曲(图6a);HPCTP含量为1%的MF树脂残样,外形基本完整,燃烧面积较之前有明显减少约为原来的一半(图6b);HPCTP含量为3%和5%的树脂残余样品基本只能在边缘处观察到黑色炭化的部分,样品整体完整(图6c和图6d)。



a—纯MF;b—MF/HPCTP1;c—MF/HPCTP3;d—MF/HPCTP5

图6 纯MF和HPCTPMF复合材料燃烧后的照片

### 3 结论

通过物理共混制备了一种具有优良阻燃作用的MF/HPCTP复合材料,在HPCTP含量达到3%时,复合材料就能达到很好的阻燃作用。HPCTP的加入对MF的固化过程和热稳定性的影响不明显,但是大幅度降低了复合材料的弯曲性能,这是由HPCTP和MF的相容性不好导致的。

#### 参考文献

- [1] 宋莉,贾振福. 阻燃高分子材料的研究进展及其在工程领域的应用[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(5):91-95.  
Song Li, Jia Zhenfu. Research progress of flame retardant polymers

and their application in engineering[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(5):91-95.

- [2] 邵鸿飞, 苏芳. 塑料无卤阻燃剂研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(8):91-94.  
Shao Hongfei, Su Fang. Progress on research of plastic halogen-free flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(8): 91-94.
- [3] 黄耿, 刘梦琴, 曾荣英, 等. 一种新型环磷腈类化合物——三(邻氨基苯氧基)环磷腈的制备[J]. 衡阳师范学院学报, 2016, 37(6):60-63.  
Huang Geng, Liu Mengqin, Zeng Rongying, et al. On preparation of tris (phenylene-1-amino-2-oxy) tricyclophosphazene[J]. Journal of hengyang normal university, 2016, 37(6): 60-63.
- [4] 刘生鹏, 殷祥, 何文平, 等. 新型环三磷腈衍生物的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(3):254-258.  
Liu Shengpeng, Yin Xiang, He Wenping, et al. Synthesis and characterization of a novel cyclotriphosphazene derivative[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2018, 40(3): 254-258.
- [5] Eric W A, Andrew M B, Geoffrey B J, et al. Otter, copper complexes with 1,10-phenanthrolines tethered to a cyclotriphosphazene platform[J]. Polyhedron, 2007, 26:460-471.
- [6] 王伟, 钱立军, 陈雅君. 磷腈化合物阻燃高分子材料研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2016, 46(8):723-731.  
Wang Wei, Qian Lijun, Chen Yajun. Recent advances in application of phosphazenes for flame retardant polymer materials[J]. Scientia sinica chimica, 2016, 46(8): 723-731.
- [7] 齐佳佳, 文庆珍, 朱金华, 等. 甲基乙烯基硅橡胶/六苯氧基环三磷腈/三聚氰胺阻燃复合材料的制备与性能[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(3):173-177.  
Qi Jiajia, Wen Qingzhen, Zhu Jinhua, et al. Preparation and properties of methyl vinyl silicone rubber / hexaphenoxycyclotriphosphazene / melamine flame retardant composites[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2019, 42(3): 173-177.
- [8] 黎群杨, 杨雪娇, 黄伟. 脲醛树脂餐具与密胺树脂餐具中甲醛迁移行为的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(4):87-91.  
Li Qundi, Yang Xuejiao, Huang Wei. Study of migration rule of formaldehyde in urea-formaldehyde resin tableware and melamine-formaldehyde resin tableware [J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(4):87-91.
- [9] 唐晓红, 毛雅君. 人造板胶黏剂的研究进展和发展趋势[J]. 河南教育学院学报: 自然科学版, 2017, 26(1): 30-33.  
Tang Xiaohong, Mao Yajun. Research progress and development trend of adhesives for wood-based panels[J]. Journal of Henan Institute of Education:natural Science Edition, 2017, 26(1):30-33.
- [10] 李和平. 胶黏剂生产原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.  
Li Heping. Production principle and technology of adhesives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

(下转第47页)