

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.010

红磷改性 MCA 阻燃 PA6 性能研究

肖媛芳, 许家友

(广州大学化学化工学院, 广州 510006)

摘要: 采用红磷对三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA) 进行改性, 作为尼龙 (PA)6 的阻燃剂, 研究不同红磷含量改性 MCA 的结构及阻燃 PA6 体系的阻燃性能。结果表明, 红磷通过干扰三聚氰胺和氰尿酸大平面氢键网络的形成, 实现 MCA 细化。红磷能促进 MCA 成炭, 改性 MCA 从气相和凝聚相协同阻燃, 提高了 PA6 的阻燃性能。当改性 MCA 中红磷含量为 20%、改性 MCA 用量为 10% 时, PA6 的阻燃效果最好。

关键词: 红磷; 三聚氰胺氰尿酸盐; 尼龙 6; 协同阻燃; 改性

中图分类号: TQ325.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0045-04

Research on Properties of Flame Retardant PA6 with Red Phosphorus Modified MCA

Xiao Yuanfang, Xu Jiayou

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effects of red phosphorus modified melamine cyanurate (MCA) on structure and flame retardance of PA6 were studied. The results showed that red phosphorus modified MCA interfered the forming of large flat hydrogen bonds network to refine the size of MCA particle, modified MCA enhanced the charring and had impact carbon layer, because red phosphorus and MCA had synergistic mechanisms from both gas and condensed phase. When the content of red phosphorus in MCA was 20%, modified MCA was 10%, PA6 had the best flame retardance.

Keywords: red phosphorus; MCA; PA6; synergistic flame retardance; modification

尼龙 (PA)6 因其具有优异的力学、电学、耐磨、耐溶剂、自润滑、耐腐蚀等性能, 在汽车、电子电气、机械、航天航空、兵器等领域应用广泛^[1-4]。然而其易燃, 在燃烧过程中产生熔滴, 引起二次燃烧, 不能满足一些阻燃要求高的领域, 因此研究 PA6 的无卤阻燃十分必要。红磷和三聚氰胺氰尿酸盐 (MCA) 都是综合性能优良的无卤阻燃剂^[5-7]。红磷可作为膨胀型阻燃剂 (IFR) 中的酸源^[7], 燃烧过程中形成磷酸促进成炭, 凝聚相阻燃是其主要的阻燃机理; MCA 可作为 IFR 的气源 (氮源), 其阻燃机理为气相阻燃。三聚氰胺 (ME) 和氰尿酸 (CA) 在水溶液中合成的 MCA 具有自增稠效应^[8-9]。红磷的加入影响了 CA 和 ME 的氢键作用, 干扰和抑制大平面氢键网络形成, 减小 MCA 氢键复合体的分子体积, 使颗粒变小。笔者通过在红磷悬浮液中完成 MCA 的自组装, 得到氮-磷复合协同阻燃剂改性 MCA, 研究改性 MCA 对 PA6 结构和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 美聚克化工科技有限公司;

红磷: 市售;

ME: 四川金象赛瑞化工有限公司;

CA: 徐州天润化工有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚化工装备有限公司;

注塑机: SZ-160 / 80NB 型, 宁波塑料机械总厂;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Tensor27 型, 德国布鲁克公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D / max-2500 型, 日本 Rigaku 公司;

热重分析 (TGA) 仪: STA 409PC 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JEM-1230 型, 日本 Jeol 公司;

垂直燃烧试验仪: CZF-2 型, 东莞市万佳仪器有限公司。

联系人: 许家友, 副教授, 主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2015-11-04

1.3 试样制备

(1) 红磷改性 MCA 的制备。

在反应容器中,红磷按 0.5%、10%、15% 和 20% 的质量比加入反应体系,再加入一定量的 CA 和 ME,在一定条件下反应得到红磷改性的 MCA。

(2) 阻燃 PA6 的制备。

改性 MCA 按 PA6 质量的 12%、10% 和 8% 加入,与 PA6 在高速混合机中预混合,混合物由双螺杆挤出机挤出造粒,通过注塑机成型为所需的标准测试样条。

1.4 性能测试与结构表征

FTIR 分析:采用 KBr 粉末压片法测试;

晶体结构:采用 XRD 仪分析;

热稳定性:采用 TGA 仪分析,温度范围为 25 ~ 700℃,升温速率为 20℃/min,空气气氛;

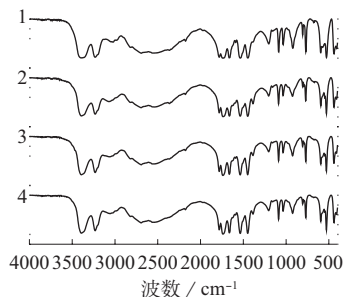
微观结构:采用 SEM 观察喷金后样品的微观形貌及垂直燃烧测试样条的残余炭层;

阻燃性能:按照 GB/T 2408-2008 测定样条的 UL-94 燃烧等级,样条尺寸 130 mm × 13 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 1 是 MCA 及改性 MCA 样品的 FTIR 谱图。在 3385, 3194, 1785, 1715, 1665, 1419 cm^{-1} 处分别为 N—H, C—H, C—O, C=O, C=N 和 C—N 的特征吸收峰。随着红磷含量的增加,改性 MCA 的吸收峰并没有发生变化,可能是因为红磷的加入只是物理改性,并没有改变 MCA 的化学结构,也可能是红磷含量太低,吸收峰强度太弱,或被 MCA 的吸收峰掩盖。

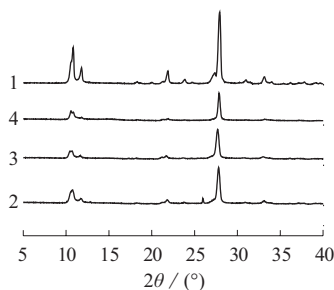


红磷含量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—20%

图 1 MCA 及改性 MCA 的 FTIR 谱图

图 2 是 MCA 及改性 MCA 的 XRD 谱图。在衍射角 2θ 为 11.03°, 11.96°, 21.95°, 28.05°, 33.18° 处为 MCA 的特征吸收峰,随着红磷的加入,改性

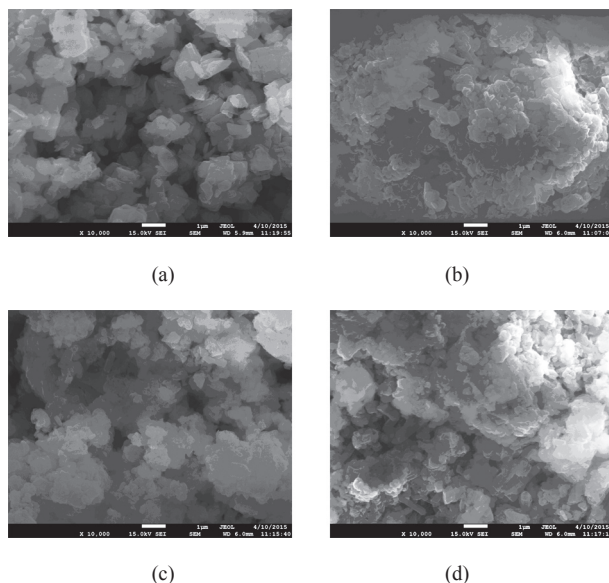
MCA 的吸收峰只是稍微有些改变,但是影响不大,这与红外分析的结果吻合。



红磷含量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—20%

图 2 MCA 和改性 MCA 的 XRD 谱图

图 3 为 MCA 及改性 MCA 的 SEM 照片。刘渊等^[10]的研究表明, MCA 的合成是属于平面分子组装,形成大平面氢键网络。在 MCA 中加入红磷进行改性可把氢键网络分割成较小的独立反应体系,实现了 MCA 粒子的细化。图 3a 的 MCA 颗粒是由许多初级离子结合而成,初级粒子间隙及颗粒大小不一,形状不规则;从图 3b, 3c, 3d 可看出,随着红磷的加入, MCA 颗粒逐渐变小,并存在包覆状的颗粒,可能是 MCA 包覆在红磷的表面。



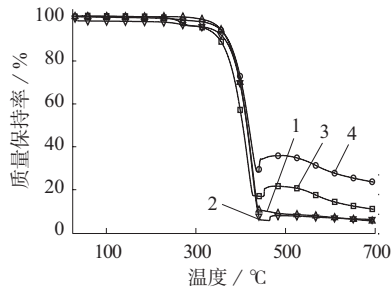
红磷含量: a—0; b—5%; c—10%; d—20%

图 3 MCA 和改性 MCA 的 SEM 照片

2.2 阻燃性能分析

图 4 为 MCA 及改性 MCA 的 TG 曲线。由图 4 可以看出,红磷含量越高,残炭量越大,这说明红磷促进了 MCA 成炭。其原因是红磷在燃烧时起阻隔作用形成耐高温的屏障炭层,一部分分解产物被阻隔在屏障内,即增加了成炭量,但是在红磷添加量

较小时这种作用并不明显。该炭层在材料热分解和燃烧过程中逐渐形成并覆盖在材料表面起着物理阻隔层的作用,能有效阻止热裂解产生的可燃气体向燃烧区域扩散和蔓延,抑制了外界氧气的供应和渗透。



红磷含量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—20%

图4 MCA及改性MCA的TG曲线

在PA6/MCA及PA6/改性MCA体系中,研究MCA与红磷含量对体系阻燃性能的影响,结果如表1所示。由表1可看出,在PA6中加入红磷改性的MCA,可提高其阻燃性,改性MCA的添加量越多,阻燃性越好。随着红磷加入量的增加,与MCA未改性时的复合材料相比,垂直燃烧的火焰持续时间逐渐减少,熔滴的数量也减少,逐渐变为没有熔融滴落产生。

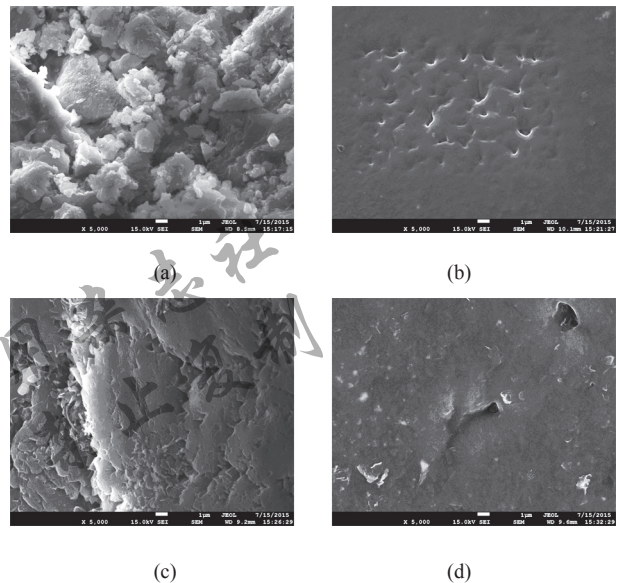
表1 MCA与红磷含量对体系阻燃性能的影响

MCA含量/%	MCA中红磷含量/%	熔融滴落	燃烧时间/s		等级
			T_1	T_2	
12	0	是	5	2	V-0
	5	是	2	3	V-0
	10	否	0	1	V-0
	15	否	0	1	V-0
	20	否	0	1	V-0
10	0	是	3	4	V-0
	5	是	4	2	V-0
	10	是	7	3	V-0
	15	否	1	2	V-0
	20	否	0	3	V-0
8	0	是	8	22	V-2
	5	是	8	14	V-2
	10	是	12	15	V-2
	15	是	7	4	V-0
	20	否	6	2	V-0

2.3 阻燃机理分析

图5是PA6/MCA和PA6/改性MCA(阻燃剂MCA和改性MCA含量为10%)垂直燃烧测试样条残余炭层的SEM照片。在图5a中,PA6/MCA的炭层表面疏松,这是因为MCA的阻燃机理是气相阻燃^[11-13],在燃烧时受热分解产生含氮气

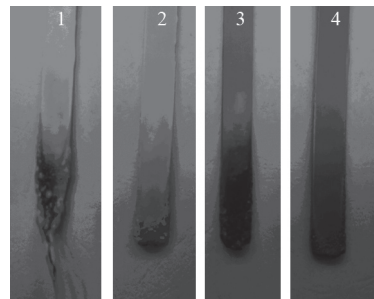
体和CO₂等多种气体,而炭层不能完全覆盖材料表面,无法隔绝氧气和其他可燃气体,因此凝聚相阻燃效果并不明显。而在图5b,5c,5d中,PA6/改性MCA的炭层较图5a更为紧密,尤其是图5d改性MCA中红磷添加量为20%时燃烧产生的炭层致密,只含有少量气孔,这是因为红磷阻燃机理为凝聚相阻燃,可增加MCA凝聚相阻燃作用,产生的炭层可作为阻燃屏障隔绝可燃气体,并进一步阻止聚合物分解产生的可燃物继续燃烧扩散。



阻燃剂中红磷含量: a—0; b—5%; c—10%; d—20%

图5 PA6/MCA和PA6/改性MCA燃烧炭层形貌

图6为PA6/MCA和PA6/改性MCA(阻燃剂MCA和改性MCA含量均为10%)燃烧后的数码照片。而纯PA6在燃烧时滴落现象十分严重^[14-15]。在UL-94垂直燃烧实验中,1号样条即PA6/MCA在点燃后火焰的持续时间较长,并伴有多滴熔融滴落,燃烧后材料燃烧区表面成炭不明显;红磷加量不多的2号样条点燃后火焰持续时间缩短,但还是伴有焰熔滴产生,燃烧区表面些许成炭,略显



阻燃剂中红磷含量: 1—0; 2—5%; 3—10%; 4—20%

图6 PA6/MCA和PA6/改性MCA燃烧后数码照片

黄色;3号样条产生无焰熔滴,成炭效果较好;4号样条燃烧时无滴落现象,观察表面成炭明显,因此20%红磷改性MCA对PA6的抗滴落效果较好。

3 结论

(1)红磷在CA和ME的合成中,干扰和抑制大平面氢键网络的形成,减小MCA氢键复合体的分子体积,使得颗粒变小;

(2)红磷改性MCA阻燃PA6时,红磷可促进成炭,炭层致密,改性MCA可从气相和凝聚相来强化阻燃效果;

(3)20%红磷改性MCA阻燃PA6的残炭量最多,形成的炭层最为致密,抗滴落最为明显。

参考文献

- [1] 孙安垣,叶坚.我国工程塑料加工应用进展[J].工程塑料应用,2001,28(3):48-52.
Sun Anyuan, Ye Jian. Advances of plastics processing applications [J]. Engineering Plastics Application, 2001, 28(3):48-52.
- [2] Troitzsch J. International plastics flammability handbook[M]. 2nd Edition. New York:Hanser Gardner Publications, 1990:58-73.
- [3] He Lili, Liu Yuan, Lin Mengshi, et al. A new approach to measure melamine, cyanuric acid, and melamine cyanurate using surface enhanced Raman spectroscopy coupled with gold nanosubstrates[J]. Sensing and Instrumentation for Food Quality and Safety, 2008, 2(1):66-71.
- [4] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册[M].北京:化学工业出版社,2001:50-174.
Peng Yehan, Shi Zupei. Handbook of plastics industry[M]. Beijing:Chemistry Industry Press, 2001:50-174.
- [5] 欧育湘,陈宇.塑料用膨胀型阻燃剂[J].塑料科技,1995(5):20-25.
Ou Yuxiang, Chen Yu. Intumescent flame retardant of plastics[J]. Plastics Technology, 1995(5):20-25.
- [6] 李明猛,陈英红,王琪.氮磷无卤阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙6的研究[J].高分子材料科学与工程,2006,22(1):241-245.
Li Mingmeng, Chen Yinghong, Wang Qi. Research on nitrogen and phosphorus halogen-free flame retardant of glass fiber reinforced nylon 6[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1):241-245.
- [7] 赵静,姚秀超,吕通建,等.红磷膨胀阻燃体系阻燃聚甲醛的研究[J].中国塑料,2014,28(2):50-54.
Zhao Jingjing, Yao Xiuchao, Lv Tongjian, et al. Research on red phosphorus expansion flame retardant POM system[J]. Chinese Plastics, 2014, 28(2):50-54.
- [8] 李恺丹,许家友,刘杰. MCA-MMT 复合物的制备及其对玻纤 / 聚丙烯阻燃性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(3):712-720.
Li Kaidan, Xu Jiayou, Liu Jie. Preparation of MCA-MMT and its effects on flame retardant properties of glass fiber reinforced polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(3):712-720.
- [9] 刘渊,王琪,胡付余. 改性三聚氰胺氰尿酸盐阻燃 PA6 的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3):220-223.
Liu Yuan, Wang Qi, Hu Fuyu. Research on modified melamine cyanurate flame retarded PA6[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(3):220-223.
- [10] Liu Yuan, Wang Qi. Preparation of microencapsulated red phosphorus through melamine cyanurate self-assembly and its performance in flame retardant polyamide 6[J]. Polymer Engineering and Science, 2006, 46(11):1 148-1 553.
- [11] 魏珊珊,姚峰,刘亦武,等. 尼龙 6 / 改性 MCA 复合材料的力学性能研究 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(3):88-90.
Wei Shanshan, Yao Feng, Liu Yiwu, et al. Research on the mechanical properties of nylon 6 / modified MCA composites[J]. Metallurgical Engineering, 2009, 29(3):88-90.
- [12] 谢翔. GO 改性 MCA / 高流动性 PA6 阻燃复合材料的制备、结构及性能 [D]. 株洲:湖南工业大学, 2014.
Xie Xiang. Preparation, structure and properties of GO modified MCA / high-flow PA6 flame retardant composite materials[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology, 2014.
- [13] 魏珊珊,姚峰,许向阳,等. SiO₂ 改性三聚氰胺氰尿酸盐无卤阻燃剂的制备 [J]. 胶体与聚合物, 2012, 30(4):168-170.
Wei Shanshan, Yao Feng, Xu Xiangyang, et al. Preparation of SiO₂ modified melaminecyanurate halogen-free flame retardant[J]. Colloid and Polymer, 2012, 30(4):168-170.
- [14] Dahiya J B, Muller-Hagedorn M, Bockhorn H, et al. Synthesis and thermal behaviour of polyamide6 / bentonite / ammonium polyphosphate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(11):2 038-2 041.
- [15] 刘渊,王琪. 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 33(11):48-50.
Liu Yuan, Wang Qi. Research on anti-droplet combustion of melaminecyanurate retarded nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 33(11):48-50.