

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.002

高分散型三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 66 的研究^{*}

刘鹏举¹, 阳葵¹, 刘渊¹, 王琪¹, 宋磊²

(1. 四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065; 2. 中国科学技术大学, 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230027)

摘要: 针对现有商品化三聚氰胺氰尿酸 (MCA) 团聚颗粒结构致密、硬度大、在树脂中难分散, 以及其阻燃的尼龙 (PA)66 阻燃和力学性能劣化等问题, 采用自行合成的高分散型 MCA(FS-MCA) 阻燃 PA66, 借助水基分散实验和扫描电子显微镜研究了 FS-MCA 颗粒形态、分散行为及分散机理, 通过微型燃烧量热分析、垂直燃烧测试及拉伸和冲击性能测试研究了 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 材料的燃烧行为、阻燃性能及力学性能。结果表明, 与现有商品化 MCA 相比, FS-MCA 具有颗粒间结合力小, 团聚颗粒结构疏松的特点, 可在 PA66 树脂基体中实现亚微米尺度的超细化分散; 当其质量分数为 10% 时, FS-MCA 阻燃 PA66 材料的阻燃级别达到 UL 94 V-0 级 (1.6 mm), 且其拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别达到 80.6 MPa, 11.4% 和 7.9 kJ/m², 其阻燃和力学性能均明显优于现有商品化 MCA 阻燃 PA66 体系。

关键词: 三聚氰胺氰尿酸; 阻燃; 尼龙 66; 分散性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0011-05

Highly Dispersing Melamine Cyanurate Flame Retardant Nylon 66

Liu Pengju¹, Yang Yan¹, Liu Yuan¹, Wang Qi¹, Song Lei²

(1. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. State Key Lab of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: According to the disadvantages of existing commercialization melamine cyanurate (MCA) such as MCA having rigid agglomerate particle structure and high hardness, as well as its difficult dispersion in nylon 66 (PA66) matrix leading to deterioration of flame retardance and mechanical properties of MCA flame retardant PA66, a highly dispersing MCA (FS-MCA) synthesized by self was employed to flame-retard PA66. Particle morphology, dispersion behaviors and the corresponding mechanism of FS-MCA were investigated by waterborne dispersion experiment and SEM. Vertical flame test, micro-scale combustion calorimetry, tensile and impact strength tests were used to study combustion behaviors, flame retardance and mechanical properties of MCA and FS-MCA flame retardant PA66. The results show that FS-MCA has weaker inter-particle combination and looser agglomerate particle structure compared with MCA, thus leads to its ultrafine (submicron scale) dispersion in PA66 resin matrix. When the mass fraction of FS-MCA is 10%, FS-MCA flame retardant PA66 can achieve UL 94 V-0 rating (1.6 mm) and its tensile strength, elongation at break, notched impact strength are 80.6 MPa, 11.4%, 7.9 kJ/m² respectively, these are better than that of existing commercialization MCA flame retardant PA66 system.

Keywords: melamine cyanurate; flame retardance; nylon 66; dispersion

三聚氰胺氰尿酸 (MCA) 是 20 世纪 80 年代开发的一种精细化工产品, 为无毒无味的白色粉体, 摩擦系数小, 最初用作固体润滑剂, 后逐步作为聚合物阻燃剂使用^[1-3]。MCA 对尼龙 (PA) 类材料的阻燃效果优异, 其在高温下升华吸热并分解, 分解产物氰尿酸可催化 PA 降解为低聚物而大幅度降低熔体黏度, 形成快速熔滴脱离燃烧区而带走大量燃烧热, 三嗪环产物可进一步分解出含氮惰性气体稀释氧气及可燃性气体浓度, 从而实现材料快速自熄^[4-8]。

由于 MCA 是通过氢键自组装而形成的典型超

分子化合物, 氢键网络巨大, 分子间结合紧密。商品化 MCA 阻燃剂为致密、硬度大的团聚颗粒结构而难以在树脂中有效分散, 导致阻燃材料的阻燃性能或力学性能下降^[9-16]。笔者采用自有专利技术^[17]制备的高分散型 MCA(FS-MCA) 阻燃 PA66, 利用 FS-MCA 颗粒间结合力小、团聚颗粒结构疏松的特

^{*} 广东省教育部产学研结合项目 (2011B090400218), 火灾科学国家重点实验室开放课题项目 (HZ2010-KF04)

联系人: 刘渊, 副教授, 主要从事无卤阻燃高分子材料研究

收稿日期: 2012-12-10

点,使阻燃剂在 PA66 基体中达到均匀超细分散,有效提高了 MCA 阻燃 PA66 体系的阻燃及力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR27, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

商品化 MCA: 市售;

FS-MCA: 自制^[17]。

1.2 主要仪器及设备

除湿干燥器: ND-50 型, 东莞市尼嘉斯塑胶机械有限公司;

高速粉碎机: FW-400A 型, 北京中兴伟业仪器公司;

双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 中蓝晨光化工研究所科强化工公司;

精密注塑机: MA1200 / 370 型, 宁波海天股份有限公司;

微型量热仪: FAA 型, 英国燃烧测试技术公司;

垂直燃烧仪: HK-HVRA 型, 珠海市华科检测设备有限公司;

万能试验机: L-10 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Inspect F 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

将一定量的 MCA 或 FS-MCA 阻燃剂、PA66 按照一定的配比混合后, 经双螺杆挤出机挤出、冷却、切粒, 然后用注塑机注塑成标准试样。其中, 挤出机温度设置为 265 ~ 270 °C, 注塑机温度设置为 270 ~ 275 °C。

1.4 性能测试与表征

(1) 阻燃剂颗粒形态分析。

取 0.5 g 阻燃剂分散于 100 g 丁酮中, 用玻璃棒蘸取分散液涂覆在载玻片上, 溶剂挥发后用 SEM 观察阻燃剂颗粒形态并拍照。

(2) 阻燃剂水基分散实验。

取 0.5 g 阻燃剂分散于 100 g 水中, 并于试管中静置 50 min, 观察分散状态并进行数码拍摄。

(3) 阻燃剂在树脂中分散形貌分析。

将阻燃 PA66 注塑试样在液氮中冷冻 40 min 淬断, 真空镀金后通过 SEM 对试样淬断面进行阻

燃剂分散形貌观察并拍照, 加速电压 10 kV。

(4) 阻燃性能测试。

按 UL 94 标准 (ASTM D3801-1996) 进行垂直燃烧性能测试, 试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 1.6 mm。

(5) 微型燃烧量热 (MCC) 测试。

取约 5 mg 试样, 在流量为 80 cm³/min 的氮气中以 1 °C/s 的升温速率加热至 700 °C, 使其完全在裂解炉中裂解, 再将裂解产物与流量为 20 cm³/min 的纯氧气在 900 °C 的燃烧炉中燃烧, 记录其热释放量。

(6) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2006 测试; 缺口深度为 2 mm。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的颗粒形态及分散机理

现有商品化 MCA 均以水为介质通过三聚氰胺 (ME) 和氰脲酸 (CA) 氢键自组装合成, 如图 1 所示。

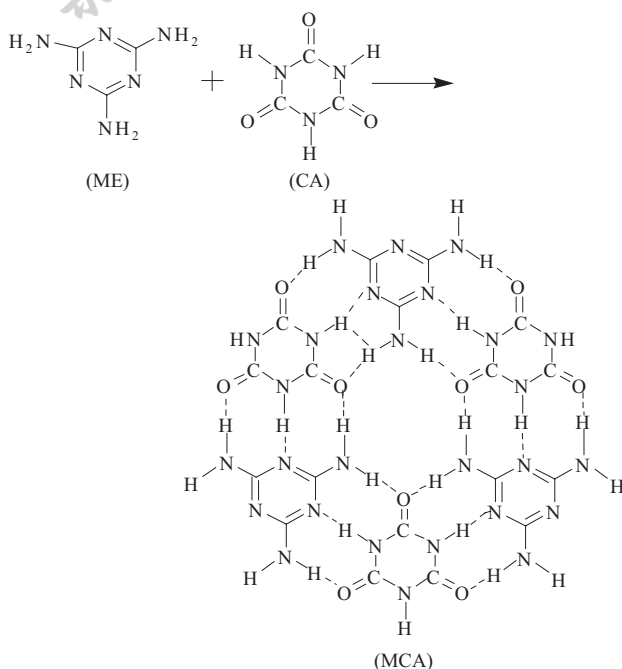


图1 氢键自组装合成 MCA 的反应方程式

图 1 中 ME 分子中 3 个胺基及 CA 分子中 3 个仲胺基为推电子官能团, CA 分子中 3 个羰基及 ME 分子中三嗪环上的 3 个 N 原子为吸电子基团, 两者可在各自平面分子的 3 个方向上形成 9 个氢键, 这种平面分子组装可形成巨大氢键网络。另外, 上述 MCA 自组装产物需通过干燥和粉碎获得粉末阻燃

剂,脱水过程中各氢键网络相互靠拢合并,由于氢键具有加合性,巨大氢键网络导致极强的分子间结合力,即使经强力机械粉碎也难以将这种具有高硬度的团聚颗粒打散。而 FS-MCA 在氢键自组装过程中引入具有氢键屏蔽功能的改性剂,减少了自组装单元中氢键结合点数量,降低了相邻氢键网络之间合并趋势,使得最终 MCA 团聚颗粒结构松散,初级粒子间因相互作用力减弱而容易分离,与现有商品化 MCA 相比表现出高分散性。

图 2 为 MCA 和 FS-MCA 阻燃剂粉体颗粒形态的 SEM 照片。由图 2 可以明显观察到 MCA 颗粒是由许多初级粒子结合而成,初级粒子间紧密粘合,整个团聚颗粒结构致密结实;FS-MCA 初级粒子虽然也因粒子表面能较高而出现聚集趋势,但颗粒之间是一种松散聚集。显然,与前者相比,后者更易在外力场作用下实现分散。

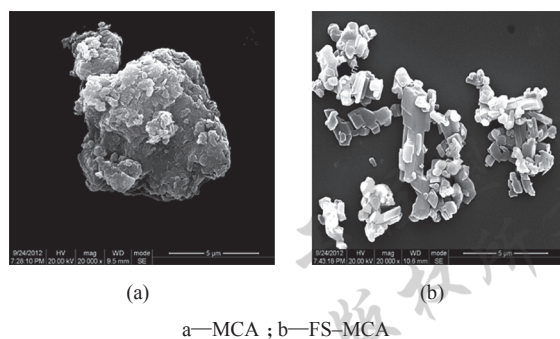


图 2 MCA 和 FS-MCA 粉体的颗粒形态

2.2 阻燃剂的分散性

为进一步证明 2 种阻燃剂颗粒聚集态的显著差异,进行了 MCA 和 FS-MCA 的水基分散实验,结果如图 3 所示。

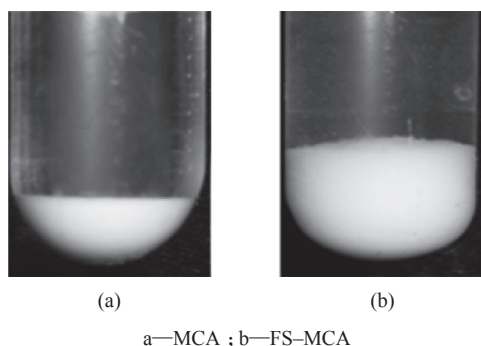


图 3 MCA 和 FS-MCA 粉体在水中的分散状态

从图 3 可以看出, MCA 在水中呈密实沉积状态,而 FS-MCA 在水中蓬松堆积,呈絮状分散状态。MCA 在水中的分散主要依赖于水分子对 MCA 团聚颗粒结构的浸润和渗透,现有商品化 MCA 由于

具有致密的团聚颗粒结构,水分子难以渗透到其内部,故 MCA 在水中仍能较好地保持其团聚体结构,颗粒密度大,沉积速度快;FS-MCA 团聚颗粒结构松散,在介质浸润下易破碎分散,FS-MCA 的絮状分散形态充分反映出阻燃剂团聚颗粒结构被水分子渗透破坏并向水中扩散的趋势。

同时,笔者研究了 2 种阻燃剂在 PA66 树脂中的分散性。与溶剂介质中分散驱动力不同, MCA 团聚颗粒在树脂中的分散驱动力源于螺杆提供的剪切力场及由此引起的阻燃剂粒子与树脂熔体间的摩擦力。但无论溶剂分散还是树脂分散, MCA 的分散性与团聚颗粒结构之间的关系具有相似性,即 MCA 的致密团聚颗粒结构能更好保持自身完整性,不易破碎分散,而具有松散团聚颗粒结构的 FS-MCA 在螺杆剪切混合作用下容易破碎成初级粒子,获得超细分散。图 4 为 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的淬断面微观形貌 SEM 照片。从图 4 可以看出, MCA 在 PA66 基体中为较大的团聚体,其分散相尺寸为 $3 \sim 4 \mu\text{m}$,与熔融挤出加工之前的 MCA 粒径接近,这表明在加工力场作用下, MCA 团聚颗粒基本未发生破坏;而对于 FS-MCA 阻燃 PA66 体系,可以看到与挤出加工前的 FS-MCA 初始粉体粒径相比 ($2 \sim 3 \mu\text{m}$), FS-MCA 分散相尺寸在亚微米级别,表明其团聚颗粒被有效破坏。显然,与现有商品化 MCA 相比, FS-MCA 在 PA66 中明显具有优异的分散性能。

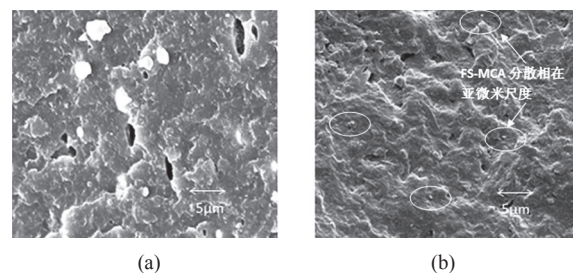


图 4 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的淬断面微观形貌 SEM 照片

2.3 阻燃性能

表 1 为 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的垂直燃烧测试结果 (2 种阻燃剂的质量分数均为 10%,下同)。由表 1 可以看出,在同等用量下, MCA 阻燃 PA66 产生有焰熔滴引燃脱脂棉,其阻燃性能只能达到 UL 94 V-2 级,而 FS-MCA 阻燃 PA66 只产生无焰熔滴,不会引燃脱脂棉,其阻燃性能可达到 UL 94 V-0 级。

表1 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的垂直燃烧测试结果

材 料	燃烧情况	UL 94 (1.6 mm)
MCA 阻燃 PA66	自熄时间 5 s,有焰熔滴,引燃脱脂棉	V-2
FS-MCA 阻燃 PA66	自熄时间 1 s,无焰熔滴,不引燃脱脂棉	V-0

图 5 为 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的 MCC 曲线图,表 2 为 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的 MCC 相关数据。图 5 和表 2 的 MCC 分析表明,相比于现有商品化 MCA 阻燃 PA66 体系,FS-MCA 阻燃 PA66 材料的热释放速率峰值、总热释放量及热释放能力均有较大幅度地下降,其中热释放速率峰值下降幅度达 14.2%,总热释放量下降达 10.4%,热释放能力下降达 13.9%。MCC 分析与垂直燃烧测试的结果具有一致性。

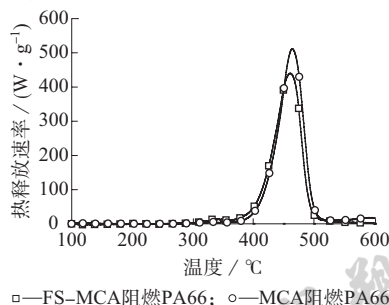


图5 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的 MCC 曲线

表2 MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的 MCC 数据

材 料	热释放速率峰值 / (W·g ⁻¹)	总热释放量 / (kJ·g ⁻¹)	热释放能力 / [J·(g·K) ⁻¹]
MCA 阻燃 PA66	511.2	27.9	540.0
FS-MCA 阻燃 PA66	438.5	25.0	465.0

上述测试结果均表明通过改善阻燃剂在树脂中的分散性确实能有效提高 PA66 材料的阻燃性能。由于 FS-MCA 在 PA66 树脂基体中呈亚微米尺度分散,大幅增加了树脂与阻燃剂的接触面积,因此阻燃剂的阻燃效率更高。

2.4 力学性能

表 3 为纯 PA66, MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度。由表 3 可以看出,阻燃剂的加入使 PA66 材料的力学性能均有所下降,但 FS-MCA 对 PA66 材料力学性能的负面影响较小,尤其是在反映材料韧性的断裂伸长率和冲击强度方面,现有商品化 MCA 阻燃 PA66 较纯 PA66 分别下降了 40.9% 和 55.7%,而 FS-MCA 阻燃 PA66 仅分别下降了 10.2% 和 25.5%,远优于前者,表现出较好的综合力学性能。这是因为 FS-MCA 在 PA66 基体中实现了亚微米尺度的超细分散,应力集中效应减少;而对于现有商品化 MCA

阻燃 PA66 体系,较大的团聚粒子破坏了树脂的连续性,形成应力集中点,在材料受力破坏时成为裂纹引发和生长的主要区域,导致材料力学性能严重劣化。

表3 纯 PA66, MCA 和 FS-MCA 阻燃 PA66 的力学性能

材 料	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
纯 PA66	87.7	12.7	10.6
MCA 阻燃 PA66	81.2	7.5	4.7
FS-MCA 阻燃 PA66	80.6	11.4	7.9

3 结论

采用自制的具有疏松团聚颗粒结构的 FS-MCA 阻燃 PA66,实现了 FS-MCA 在 PA66 树脂基体中的亚微米级分散,其阻燃 PA66 材料与现有商品化 MCA 阻燃 PA66 体系相比具有更好的阻燃和力学性能,可实现无焰熔滴滴落且阻燃级别达到 UL 94 V-0 级 (1.6 mm),其拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度分别为 80.6 MPa, 11.4% 和 7.9 kJ/m²,相对于现有商品化 MCA 阻燃剂,FS-MCA 对 PA66 力学性能的负面影响较小。

参考文献

- [1] 温尔玺. MCA-阻燃润滑剂的制备和应用 [J]. 化学世界, 1990, 31(1): 14-16.
Wen Erxi. Preparation and application of the flame retardant and lubricant MCA [J]. Chemical World, 1990, 31(1): 14-16.
- [2] 刘继红, 王建华. 三聚氰胺系阻燃剂在尼龙中的应用 [J]. 塑料助剂, 2005(6): 33-36.
Liu Jihong, Wang Jianhua. Applications of melamines flame retardants in nylon [J]. Plastics Additives, 2005(6): 33-36.
- [3] 骆介禹. 含氮有机化合物阻燃剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 69-117.
Luo Jieyu. Nitrogen-containing organic chemicals for flame retardants [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 69-117.
- [4] Levehik S V. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 [J]. Fire and Materials, 1997, 21(2): 75-83.
- [5] 欧育湘. 实用阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 75-78.
Ou Yuxiang. Practical flame retardant technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 75-78.
- [6] Casu A, Camino G, De Giorgic M, et al. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer [J]. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58(3): 297-302.
- [7] Whitesides G M, Mathias J P, Seto C T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures [J]. Science, 1991, 254: 1312-1319.
- [8] 欧育湘. 无卤阻燃 PA 最新研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 1-5.

- Ou Yuxiang. The latest development of non-halogen flame-retarded PA[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2005, 21(3):1-5.
- [9] Lu Xiushou, Qiao Xiuying, Yang Tao, et al. Preparation and properties of environmental friendly nonhalogen flame retardant melamine cyanurate / nylon 66 composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122(3):1 688-1 697.
- [10] Weil E D. Current practice and recent commercial developments in flame retardancy of polyamides[J]. Journal of Fire Sciences, 2004, 22(3):251-264.
- [11] 费国霞, 刘渊, 王琪. 聚酰胺表面改性三聚氰胺氰尿酸盐及其阻燃聚酰胺 6 研究 [J]. 中国塑料, 2005, 19(10):44-49.
Fei Guoxia, Liu Yuan, Wang Qi. Melamine cyanurate with surface modified by polyamide resin and its flame retardancy on polyamide 6[J]. China Plastics, 2005, 19(10):44-49.
- [12] Pieter G, Rieky S, Christian F, et al. Difference in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78:219-224.
- [13] 刘渊, 王琪. 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(11):48-50.
Liu Yuan, Wang Qi. Study on fire resistance of melt drip of MCA flame retarding nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(11):48-50.
- [14] Ranganathan A, Pedireddi V R, Rao C N R. Hydrothermal synthesis of organic channel structures:1:1 hydrogen-bonded adducts of melamine with cyanuric and trithiocyanuric acids[J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121:1 752-1 753.
- [15] Tang Yong, Hu Yuan, Wang Shaofeng, et al. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in polypropylene-layered silicate nanocomposites[J]. Polymer International, 2003, 52(8):1 396-1 400.
- [16] Mammen M, Simanek E E, Whitesides G M. Predicting the relative stabilities of multiparticle hydrogen-bonded aggregates based on the number of hydrogen bonds and the number of particles and measuring these stabilities with titrations using dimethyl sulfoxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996, 118:12 614-12 623.
- [17] 王琪, 刘渊, 陈英红, 等. 分子复合三聚氰胺氰尿酸盐阻燃剂及其制备方法和用途: 中国, 1515615A[P]. 2004-07-28.
Wang Qi, Liu Yuan, Chen Yinghong, et al. Molecular composite trimeric cyanamide cyanurate fire retarder and its preparation method and application:CN, 1515615A[P]. 2004-07-28.

东华能源引进陶氏化学 UNIPOL™聚丙烯工艺技术

东华能源与陶氏化学公司(“陶氏”)的全资子公司联合碳化物化学品及塑料技术有限公司签署了一个 40 万 t 聚丙烯项目技术许可协议。

东华能源的聚丙烯项目通过从他们上游的丙烷脱氢装置中获得的丙烯来生产均聚物, 抗冲共聚物和无规共聚物。

“选择陶氏 UNIPOL™聚丙烯工艺技术用于我们的第一个装置, 是因为陶氏化学不仅拥有卓越的研发能力和技术许可专长, 同时还是众所周知的先进工艺,” 东华能源王先生说, “通过陶氏, 我们将生产出超越市场需求的高质量无规共聚物, 均聚物和抗冲共聚物。”

此工厂位于江苏省张家港, 将是我国东部沿海地区, 我国聚丙烯市场中心的第一个陶氏 UNIPOL™聚丙烯装置。

“使用 UNIPOL™聚丙烯技术, 东华能源将为下游制造者提供能生产出客户一直追求的更为美观, 轻巧, 清洁的聚丙烯产品所需的聚丙烯树脂,” 联合碳化物化学品及塑料技术有限公司总裁崔希·克萊克勒先生说, “东华能源还可以生产高熔融指数的 UNIPOL 聚丙烯树脂, 帮助下游树脂加工企业可以提高生产线的工作效率并从高熔融指数的 UNIPOL™产品中获得收益。”

目前, 全球已有 48 套转让自陶氏功能塑料技术转让和催化剂业务部的 UNIPOL™聚丙烯装置投入生产运行。UNIPOL™聚丙烯工艺是一种可生产全范围聚丙烯产品的全气相工艺, 其设计简单、产品质量稳定均一、能效高, 无需溶剂处理、分离、回收设施。流化床反应器辅以高效的

CONSISTA™催化剂和 SHAC™催化剂系统, 为均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物的生产提供灵活性。(杨张静)

我国连续法聚醚自主技术赶超国际

近日, 黎明化工研究设计院有限责任公司成功生产出高活性低不饱和度聚醚多元醇(简称聚醚)并销往国内用户。黎明院聚醚研发部主任称, 应用连续法合成聚醚多元醇技术的 2 万 t/a 装置运行平稳, 工艺技术和产品指标都达到世界先进水平。

黎明院开发的连续法合成聚醚多元醇的工艺技术, 以小分子多元醇作起始剂, 具有生产效率高、工艺安全稳定、污染小、能耗低、产品质量高且稳定性好等特点, 避免了聚醚生产中传统的 KOH 工艺技术、DMC 基间歇法工艺技术及其产品质量中的缺陷。(中国聚合物网)

碳纤维补强技术成功应用

2 月 19 日, 经过检查, 河南油田精蜡厂常减压冷却器、糠醛装置抽真空罐、加氢与调合火柜瓦斯线采用碳纤维补强技术 3 个月来, 减薄破损处未扩展、未发生泄漏, 设备运行平稳。

2012 年初, 该厂陆续发现常减压冷却器 E1031B 等设备局部减薄严重, 按照规定, 以上承压设备必须在装置停工下进行检修。为减少非计划停工, 同时消除安全隐患, 该厂技术人员制定了科学可行的施工方案, 在装置不停车、管网不停输的环境下进行了表面清理、粘贴碳纤维片材、外层防护等加固修复, 形成的碳纤维复合材料补强层大大增加了设备及管道的耐压强度, 延长了使用寿命。(色母粒网)