

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.08.001

三聚氰胺聚磷酸盐 / 硼酚醛协效体系阻燃

PA66 / GF 复合材料的研究 *

刘渊, 韩忆, 王琪

[高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 四川大学高分子研究所, 成都 610065]

摘要: 采用氮磷型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)与硼改性酚醛树脂(BPF)组成的复合阻燃体系对玻纤(GF)增强尼龙66(PA66)复合材料进行阻燃, 获得了阻燃性能优异、力学性能良好的增强复合材料, 研究了协效阻燃剂BPF/MPP配比、BPF/MPP用量及GF用量对阻燃复合材料阻燃性能的影响, 采用微型燃烧量热和质量保持率分析方法研究了阻燃复合材料的燃烧及成炭行为, 对复合阻燃剂的协效机理进行了讨论。结果表明, 当BPF在BPF/MPP中的质量分数为15%时, 添加25% BPF/MPP复合阻燃剂可使20% GF增强PA66复合材料达到V-0(1.6 mm)阻燃级别, 极限氧指数增加至25.3%, 拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别为116 MPa, 132 MPa, 7.1 kJ/m²。该复合材料可满足高性能无卤阻燃的使用要求。

关键词: 三聚氰胺聚磷酸盐; 硼改性酚醛树脂; 尼龙66; 玻纤; 无卤阻燃

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)08-0005-05

Investigation on Melamine Polyphosphate / Boro-Containing Phenol-Formaldehyde Synergistic Flame-Retarded Polyamide 66 / Glass Fiber Composite

Liu Yuan, Han Yi, Wang Qi

[State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China]

Abstract : Nitrogen-phosphorous flame retardant of melamine polyphosphate (MPP) and boro-containing phenol-formaldehyde (BPF) system was adopted as compound flame retardant of glass fiber (GF) reinforced polyamide 66 composites, and the reinforced composites with excellent flame retardant and mechanical properties were obtained. In addition, the effects of BPF/MPP mass ratio, the contents of BPF/MPP flame retardants and GF on flame retardancy of the composites were investigated. Finally, the combustion and charring behaviors of the flame retarded composites were studied by micro-scale combustion calorimetry and carbon residue analysis, the synergistic mechanism of the compound flame retardant was discussed. The results showed that with 25% BPF/MPP(15/85), the flame retardancy of 20% GF reinforced PA66 could reach V-0 rating (1.6 mm) and 25.3% limiting oxygen index value, the tensile strength, flexural strength and notched impact strength were 116 MPa, 132 MPa and 7.1 kJ/m² respectively, which could satisfy the high performance requirements of halogen-free flame retardant.

Keywords : melamine polyphosphate ; boro-containing phenol-formaldehyde ; polyamide 66 ; glass fiber ; halogen-free flame retardan

尼龙66(PA66)是一种性能优良的工程塑料, 广泛应用于电子电气、汽车工业等领域。通过玻纤(GF)增强可有效提高PA66的强度、刚性、热变形温度并大幅降低成本, 使其更具综合性能优势, 但加入GF通常会引起烛芯效应, 导致PA66更易燃烧, 因此如何实现GF增强PA66(PA66/GF)复合材料的有效阻燃, 尤其是无卤阻燃一直以来是困扰研究人员的世界性难题^[1-8]。目前对于GF增强PA较有效的无卤阻燃剂主要依赖于从国外进口, 如

德国克莱恩公司的新型烷基次膦酸盐聚合物阻燃剂Exolit OP系列^[9-13], 但这类阻燃剂价格昂贵, 在很大程度上限制了其推广应用, 因此立足国内现有商品化阻燃剂品种, 开发高效无卤阻燃剂体系, 实

* 国家自然科学基金资助项目(50803039)、火灾科学国家重点实验室开放课题资助项目(HZ2010-KF04)、广东省教育部产学研结合资助项目(2011B090400218)

联系人: 刘渊, 副教授, 主要从事聚合物阻燃等性能的研究

收稿日期: 2012-06-07

现无卤阻燃增强 PA 的高性能化无疑具有重要的意义。笔者以国产氮磷型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)为主阻燃剂,配合自行研制的硼改性酚醛树脂(BPF)成炭剂^[14],制备了无卤阻燃 PA66/GF 复合材料,通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧测试考察了阻燃复合材料的阻燃性能,并采用微型量热分析、质量保持率测定等手段对阻燃复合材料的燃烧行为及协效阻燃机理进行了研究,同时考察了阻燃复合材料的力学性能。

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;

MPP: 化学纯, 成都玉龙化工股份有限公司;

BPF: 自制^[14];

GF: 560A, 巨石集团股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

LOI 仪: ATLAS-L01 型, 英国 ATLAS 公司;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-III 型, 南京江宁分析仪器厂;

微型燃烧量热仪: FAA 型, 英国燃烧测试技术公司;

高精度控温马弗炉: KSX 型, 湘潭华丰仪器制造有限公司;

双螺杆挤出机: SLJ-30 型, 长径比为 32, 直径为 30 mm, 隆昌化工机械设备公司;

注射成型机: K-TEC40 型, 美国 Terromatik Milacron 公司;

电子万能试验机: RG L-10 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思计量技术有限公司。

1.3 阻燃 PA66/GF 复合材料试样的制备

将一定量的 MPP, BPF, GF 与 PA66 均匀混合后通过双螺杆挤出机熔融共混挤出, 切粒, 料筒温度为 260~270℃, 螺杆转速为 150 r/min。粒料由注射成型机注射成标准试样, 注塑温度为 265~275℃。

1.4 性能测试

LOI 按 GB/T 2406-1992 测试。

垂直燃烧性能按 ASTM D3801-1996 测试。

微型燃烧量热分析: 取约 3 mg 粒料, 在流量为 80 cm³/min 的氮气中以 1℃/s 的升温速率加热至

700℃, 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℃的燃烧炉中燃烧, 记录其热释放量。

质量保持率测定: 将称量好质量的粒料置入马弗炉中, 在一定温度下炭化 30 min, 冷却后测定残炭质量, 并根据失重量计算试样的质量保持率。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸测试速率为 50 mm/min。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 弯曲测试速率为 2 mm/min。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 BPF/MPP 配比对阻燃复合材料阻燃性能的影响

图 1 为 BPF/MPP 及 GF 用量一定时(BPF/MPP 及 GF 的质量分数均为 20%), BPF 与 MPP 配比对阻燃 PA66/GF 复合材料阻燃性能的影响。

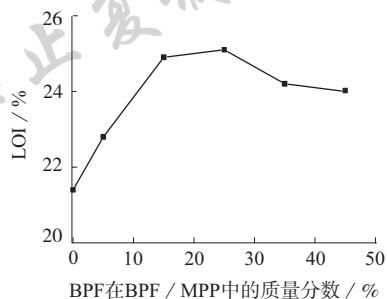


图1 BPF与MPP配比对阻燃PA66/GF复合材料阻燃性能的影响

由图1可以看出, 阻燃复合材料的 LOI 随 BPF 用量增加呈现增大趋势, 但当 BPF 在阻燃剂体系中的质量分数超过 25% 时, 阻燃复合材料的 LOI 开始下降, 表明 BPF 与 MPP 配比对 PA66/GF 的阻燃性能有较大影响, 其适宜的配比范围为 15%~25%。考虑到 BPF 是一种热固性聚合物材料, 在 PA66 加工温度下会发生一定程度的交联, 交联后会导致阻燃复合材料的脆性增加, 因此体系中 BPF 用量较大时对阻燃复合材料的力学性能影响偏大, 故在 BPF/MPP 阻燃体系中, BPF 的质量分数以 15% 为宜。

2.2 GF 用量对阻燃复合材料阻燃性能的影响

图 2 为 BPF 与 MPP 配比及其用量一定时(BPF 在 BPF/MPP 中的质量分数为 15%, BPF/MPP 的质量分数为 20%), GF 用量对阻燃 PA66/GF 复合材料阻燃性能的影响。

从图 2 可以看出, 随着 GF 用量的增加, 阻燃复合材料的 LOI 逐渐下降。这是由于随着 GF 用量的增加, 阻燃复合材料中 GF-树脂的界面面积变大,

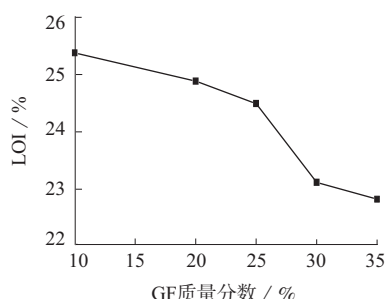


图2 GF用量对阻燃PA66/GF复合材料阻燃性能的影响

导致烛芯效应显著,因此阻燃困难,尤其对于高用量GF体系(GF的质量分数大于30%),尽管此时的阻燃性能下降趋势变缓,但LOI已降至22%~23%,难以满足高阻燃级别要求,因此该阻燃体系适合于GF质量分数为20%~25%的增强体系。

2.3 阻燃剂BPF/MPP用量对阻燃复合材料阻燃性能的影响

图3为BPF/MPP配比和GF用量一定时(BPF在BPF/MPP中的质量分数为15%,GF的质量分数为20%),BPF/MPP用量对阻燃PA66/GF复合材料阻燃性能的影响。

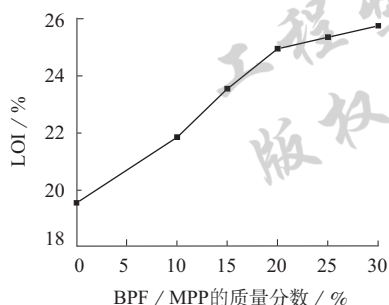


图3 BPF/MPP用量对阻燃PA66/GF复合材料阻燃性能的影响

由图3可以看出,由于烛芯效应,未阻燃的PA66/GF的LOI仅为19.6%,属易燃材料范畴。随着BPF/MPP用量的增加,阻燃复合材料的LOI逐渐增大,当BPF/MPP的质量分数为15%时,阻燃复合材料的LOI为23.5%,已高于空气中的氧浓度,这意味着阻燃复合材料中BPF/MPP的用量为15%时,阻燃复合材料在空气气氛中点燃后已具有自熄性。随着BPF/MPP用量的进一步增加,阻燃复合材料的LOI继续增大,但增加的幅度逐渐变小。当BPF/MPP的质量分数为25%时,阻燃复合材料的LOI为25.3%,

不同BPF/MPP用量的阻燃PA66/GF复合材料的垂直燃烧测试结果见表1。从表1可看出,当BPF/MPP的用量较高时才能使阻燃复合材料达到一定阻燃级别,其中,当BPF/MPP的质量分数为

20%时,阻燃复合材料可达V-1级,当BPF/MPP的质量分数为25%时,可达V-0级,显示出阻燃复合材料具有较好的阻燃性能。

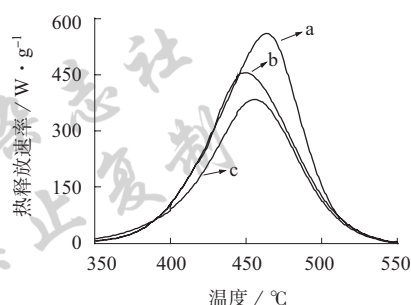
表1 不同BPF/MPP用量的阻燃PA66/GF复合材料

项目	试样垂直燃烧测试结果					
	BPF/MPP的质量分数 / %					
	0	10	15	20	25	30
阻燃级别(1.6 mm)	NR	NR	NR	V-1	V-0	V-0

注:1)BPF在BPF/MPP中的质量分数为15%,GF质量分数为20%;2)NR表示无阻燃测试级别

2.4 微型燃烧量热分析

采用微型燃烧量热仪测试PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的燃烧行为,结果如图4和表2所示。



a—PA66/GF; b—MPP阻燃PA66/GF;
c—BPF/MPP阻燃PA66/GF

图4 PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的热释放速率曲线

表2 PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的

材料	微型燃烧量热测试结果		
	热释放速率峰值 / $W \cdot g^{-1}$	峰值温度 / $^{\circ}C$	总热释放量 / $kJ \cdot g^{-1}$
PA66/GF	558.5	464.8	24.7
MPP阻燃PA66/GF	454.9	450.4	20.6
BPF/MPP阻燃PA66/GF	380.3	457.3	17.5

由图4和表2可以看出,PA66/GF具有较高的热释放速率峰值和总热释放量,表明GF的引入使得PA66的燃烧速率加快,燃烧产生的热量大。MPP和BPF/MPP阻燃PA66/GF复合材料的热释放速率峰值和总热释放量与之相比,热释放速率峰值较PA66/GF分别下降了18.5%和31.9%,总热释放量较其分别下降了17%和29%,表明MPP体系能有效提高PA66/GF的阻燃性能。另外从热释放速率峰值温度来看,MPP阻燃PA66/GF和BPF/MPP阻燃PA66/GF均较PA66/GF有所降低,这是由于MPP分解产生的酸源物质可催化PA66降解,降解产物一部分转化为凝聚相炭层消耗了燃料物质,一部分进入气相参与燃烧反应,因此阻燃体系表现出燃烧过程减缓,但初期热量释放有加

速的效应。

由表2可以看出,对于MPP阻燃PA66/GF和BPF/MPP阻燃PA66/GF阻燃体系,后者的微型量热相关测试数据进一步降低。BPF/MPP阻燃PA66/GF体系的热释放速率峰值和总热释放量仅为380.3 W/g和17.5 kJ/g,较MPP阻燃PA66/GF体系下降32%和15%,显示出更好的阻燃效果,进一步证实了BPF/MPP复合阻燃剂显著的协同阻燃作用。另外,BPF/MPP阻燃PA66/GF的热释放速率峰值温度较MPP阻燃PA66/GF提高约7℃,表明BPF发挥的凝聚相阻燃效果有利于延迟分解物释放。

2.5 质量保持率分析

表3为不同炭化温度下,PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的质量保持率测试结果。

表3 不同炭化温度下PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的质量保持率测试结果

炭化温度 / ℃	质量保持率 / %		
	PA66 / GF	MPP 阻燃 PA66 / GF	BPF / MPP 阻燃 PA66 / GF
500	25.5	35.6	39.8
600	21.3	29.5	35.6
700	18.7	23.1	30.2
800	18.1	21.2	27.8

由表3可以看出,加入MPP使MPP阻燃PA66/GF复合材料的质量保持率较PA66/GF显著提高,但随着炭化温度的升高,MPP阻燃PA66/GF复合材料的质量保持率均出现明显下降,当炭化温度为800℃时,其质量保持率已降至21.2%。由于无机GF占复合材料质量分数的近20%,该质量保持率表明复合材料中的有机组分已趋近于完全分解;而在相同炭化温度下,BPF/MPP阻燃PA66/GF复合材料的质量保持率均高于MPP阻燃PA66/GF复合材料,且随炭化温度的升高,其下降幅度较小,表明BPF可有效提高复合材料的成炭量和高温条件下炭层的稳定性。

从阻燃协效机理分析,MPP是一种氮磷型阻燃剂,分子中含有气源(三聚氰胺)和酸源(磷酸)物质,该阻燃剂在300℃左右开始分解^[8,15],该分解温度与PA66的降解温度(起始分解温度为320℃左右)具有较好的匹配性,阻燃剂分解所释放出的含氮惰性气体与聚合物PA66分解所产生的挥发性小分子燃料物质相混合,有效稀释了后者的浓度,从而使体系的气相阻燃性能提高。另外,由于在高温下PA66分子链间可发生异构化反应而使自身具有一定成炭

性,而在MPP分解释放的磷酸催化下,其成炭性能可进一步提高,使材料具有较好的凝聚相阻燃效果。由此可见,MPP在PA66中发挥了与传统膨胀型阻燃剂相似的功能,但复合材料中主要炭源不是由阻燃剂提供而是源于PA66树脂,因此复合材料的阻燃性能在一定程度上取决于PA66在成炭速率和解聚速率上的竞争结果。由于在GF用量较高的阻燃体系中,GF-树脂的界面面积大,烛芯效应明显,因此树脂燃烧速度较快,热释放速率高,此时PA66分子链的分解历程占有优势,而凝聚相成炭性能则相对削弱,因此在这种情况下,单独依赖于MPP阻燃剂难以获得理想的阻燃性能。PF是一种典型大分子成炭剂,其在高温下可发生交联固化,固化产物进入凝聚相,使凝聚相阻燃机制得以强化,从而可弥补单独使用MPP阻燃剂在成炭性能上的不足;对于BPF,由于在PF分子结构中引入的阻燃元素硼可与酚羟基发生硼氧配位反应生成稳定的六元环结构^[14],使其高温成炭性能显著提高,因此BPF比常规PF具有更好的成炭阻燃性。

2.6 阻燃复合材料的力学性能

表4为PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的力学性能测试结果。

表4 PA66/GF、阻燃PA66/GF复合材料的力学性能测试结果

材料	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
PA66 / GF	124	141	13.3
MPP 阻燃 PA66 / GF	114	125	7.5
BPF / MPP 阻燃 PA66 / GF	116	132	7.1

注:GF质量分数为20%,阻燃剂质量分数为25%,BPF在BPF/MPP中的质量分数为15%

从表4可以看出,与PA66/GF相比,加入阻燃剂会导致PA66/GF的各项力学性能指标有不同程度下降,其中反映复合材料韧性的缺口冲击强度下降最为显著。对比MPP阻燃PA66/GF和BPF/MPP阻燃PA66/GF体系,后者的拉伸和弯曲强度略高于前者,但冲击强度比前者稍低,这可能是由于BPF在PA66加工温度下发生一定程度交联,导致复合材料刚度增加而韧性下降。总体来看,上述力学性能指标对于垂直燃烧可达V-0(1.6 mm)的无卤阻燃PA66/GF复合材料,属于可接受的范围。

3 结论

采用BPF/MPP复合阻燃剂体系成功制备了阻燃性能优异的PA66/GF复合材料,研究表明,BPF/MPP配比对复合阻燃体系的协同阻燃效果有

较大影响,烛芯效应强弱对 GF 用量具有较大依赖性,适中的 GF 用量有利于实现阻燃复合材料的高性能化。作为大分子成炭剂, BPF 可有效增加成炭量和炭层稳定性,显著改善 MPP 体系的凝聚相阻燃效果,增加所形成炭层的屏蔽性和阻隔性,从而提高复合材料的阻燃性能。力学性能研究表明, BPF 的加入对复合材料的力学性能影响不大, BPF/MPP 阻燃 PA66/GF 复合材料的力学性能与 PA66/GF 相比,其拉伸及弯曲强度下降幅度小,而缺口冲击强度下降幅度较大,但对于无卤阻燃 PA66/GF 复合材料来说,仍属于可接受的范围。

参考文献

- [1] Braun U, Scharrel B, Fichera M A. Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6 [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007 (92): 1528-1545.
- [2] 张建均,卢震宇,黄剑. 氢氧化镁包覆红磷阻燃玻纤增强 PA66 的性能研究 [J]. *塑料工业*, 2011, 39 (8): 41-44.
- [3] 张伟,别群梅,袁锦瑶. 高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究及应用 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34 (8): 50-53.
- [4] 石建江,陈宪宏,笑鹏. 阻燃玻纤增强尼龙 66 的研制及其应用 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34 (1): 35-37.
- [5] 汤红梅,陈英红. 三聚氰胺聚磷酸盐的原位制备及填充 PA6 的阻燃与力学性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24 (2): 51-54.
- [6] 付强,彭响方. 无卤阻燃增强 PA66 的研究进展 [J]. *合成材料老化与应用*, 2010 (1): 25-28.
- [7] Liu Yuan, Wang Qi. Melamine cyanurate-micro encapsulated red phosphorus flame retardant unreinforced and glass fiber reinforced polyamide 66 [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91 (12): 3103-3109.
- [8] 王章郁,刘渊,王琪. 溶剂法合成三聚氰胺聚磷酸盐及其阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究 [J]. *工程塑料应用*, 2007, 35 (3): 1-4.
- [9] Horold S, Nab B, Schacker O, et al. A new generation of flame retarded polyamides based on phosphinate [C] // *Flame Retardant* 2004. London: Interscience Publisher, 2004.
- [10] 杨丽,韩新宇,毕成良,等. 烷基次膦酸或其盐的合成方法的研究现状 [J]. *天津化工*, 2009, 23 (2): 1-3.
- [11] 陈佳,孙山,张远. 基于二烷基次膦酸盐的新型环氧树脂阻燃复合材料性能研究 [J]. *中国阻燃*, 2011 (6): 12-14.
- [12] 戴亚芬,刘学清,许华堂. 二烷基次膦酸盐阻燃剂的合成 [J]. *中国阻燃*, 2010 (4): 9-11.
- [13] Hu Zhi, Chen Li, Lin Gongpeng, et al. Flame retardation of glass-fibre-reinforced polyamide 6 by a novel metal salt of alkylphosphinic acid [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011 (96): 1538-1545.
- [14] 费国霞,刘渊,王琪. 改性酚醛成炭剂的制备及其在氢氧化镁/聚酰胺 6 阻燃体系中的协效阻燃作用 [J]. *高分子学报*, 2011 (10): 1195-1201.
- [15] Jahromi S, Gabrielse W, Braam A. Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study [J]. *Polymer*, 2003, 44 (1): 25-37.

泸天化 24 亿建聚四氢呋喃项目

泸天化 7 月 25 日晚间公告,公司子公司四川天华富邦化工有限责任公司拟投资建设聚四氢呋喃项目,工程总投资为 23.99 亿元。

天华富邦公司以 1,4-丁二醇及其下游产品生产与研发为主,聚四氢呋喃项目能大大提高泸天化 1,4-丁二醇产品的附加值,改善产品结构。本项目建设期 2 年,生产期 15 年,满负荷生产时年产聚四氢呋喃 4.6 万 t。泸天化表示,美国英威达公司愿意向天华公司转让 6.0 万 t/a 1,4-丁二醇和 4.6 万 t/a 聚四氢呋喃的生产技术,并每年回购一定数量的产品。

聚四氢呋喃主要用作嵌段聚氨酯或嵌段聚醚聚酯的软链段,需求量大,而国内仅有 6 家生产厂,远远不能满足需求,目前仍主要靠进口解决供需缺口。同时,其下游产品氨纶发展非常迅猛,使得聚四氢呋喃项目的发展前景十分看好。(中化网)

欧洲塑料回收新标准将生效

欧洲塑料回收行业的一项新标准将于 8 月生效,达标的公司将有机会获得 EuCertPlast 认证。

EuCertPlast 认证旨在将业内在废料可追溯性、环境友好

性、回收透明度方面表现突出的案例标准化,以提高塑料回收率及企业运营的透明度。该标准将严格遵循欧洲标准化委员会有关塑料回收的 15343 号标准以及各国现行标准。

EuCertPlast 认证证书将包括塑料回收企业的原料类型、设备处理能力、加工后的产品、回收比例、业务透明度等级、过去一段时期内废塑料处理量等。如果想获得这项认证,塑料回收企业必须首先符合一系列规定。其中,是否拥有正确的塑料回收许可证、在工厂运行过程中如何处理废弃物、如何排放废水、如何控制能源消耗等都是要考察的因素。

EuCertPlast 项目始于 2009 年,由欧洲塑料回收协会 (EuPR) 和欧洲塑料再生与回收组织协会 (EPRO) 牵头,欧洲塑料加工协会 (EuPC) 和一些塑料加工和回收企业也参与了该项目。目前,意大利塑料回收组织 COREPLA 已表示有意向以 EuCertPlast 标准为基础监管其塑料回收企业。到 2013 年, EuCertPlast 将被纳入德国蓝色天使计划。

欧洲塑料回收行业由 1500 家公司组成,每年可回收超过 450 万 t 的塑料垃圾。据了解,对于这些材料是否被回收利用或再次进入市场,通常难以知晓。因此,一个统一的欧洲塑料回收监管体系很必要。(中化网)