

无卤协效膨胀阻燃聚甲醛体系的性能和阻燃机理^{*}

于奋飞 陈英红^{**} 张 青

(高分子材料工程国家重点实验室,四川大学高分子研究所,成都 610065)

摘要 针对聚甲醛(POM)难以阻燃的难题,采用酚醛树脂协效无卤膨胀阻燃剂复合阻燃 POM,研究了酚醛树脂含量对 POM 阻燃性能和力学性能的影响以及相关的成炭阻燃机理。结果表明,酚醛树脂的含量对无卤膨胀阻燃 POM 体系的阻燃性能有重要影响,当体系中酚醛树脂的质量分数为 0.5%~2.0% 时,相应阻燃 POM 体系可达 UL94 1.6 mm V0 级别,相应阻燃机理涉及加入的酚醛树脂通过参与膨胀阻燃体系的成炭交联反应显著改善了阻燃 POM 材料燃烧过程中形成的凝聚相炭层质量(更快的成炭速率、更大的膨胀炭层体积和更好的炭层高温热稳定性)。此外,酚醛树脂的引入还改善了体系中阻燃剂的分散性和相容性,因而使得相应阻燃 POM 材料具有更好的力学性能。

关键词 聚甲醛 膨胀型阻燃剂 协效作用 阻燃机理

聚甲醛(POM)作为一种通用工程塑料,由于具有优异的力学性能、热性能、电学性能、耐摩擦磨损性能等被广泛应用于电子电气、机械、汽车、建筑等领域^[1-2]。近年来 POM 在国内的用量增加较快,因此对其综合性能的要求也逐步提高。然而,POM 的极限氧指数极低(15%),极易燃烧,且燃烧时有焰滴落严重^[3],使其应用受到限制,因此对 POM 阻燃问题的研究十分重要。

由于 POM 对阻燃剂酸碱性质的敏感(易造成 POM “拉链式”降解)限制了其对阻燃剂种类的选择,因此改善 POM 的阻燃性能是公认的世界性难题^[4]。根据文献^[5],目前较多采用的是氮-磷及无机阻燃体系,但均存在高添加量、低阻燃效率的问题,且对阻燃 POM 的力学性能损害较大。采用协效体系阻燃 POM,降低阻燃剂用量是目前无卤阻燃 POM 材料研究的主要发展趋势。

热塑性酚醛树脂耐热性优良,在 300℃ 以上分解且残炭率通常不低于 60%^[6],因其优异的成炭性已作为协效剂成功用于多种阻燃体系^[7]。本课题组的前期研究工作表明,酚醛树脂的引入对改善膨胀阻燃 POM 材料的阻燃性能具有显著的促进作用^[8]。笔者在前期研究工作基础上,以 POM/聚磷酸铵(APP)/三聚氰胺(ME)为研究体系,系统研究了热塑性酚醛树脂含量对阻燃 POM 体系结构和性能(尤其是阻燃性能)的影响,优化实验条件,研究相关的阻燃机理,为制备高性能阻燃 POM 材料奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

共聚 POM: M90,云南云天化股份有限公司;

APP: AP-22,德国克莱恩公司;

ME: 化学纯,成都科龙化工试剂厂;

热塑性酚醛树脂: 河南邦德股份有限公司;

抗氧化剂 245: 瑞士汽巴精化有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高速混合机: SHR-10 型,张家港松本塑胶机械有限公司;

双螺杆挤出机: TSSJ-25/33 型,中蓝晨光化工研究院科强化工装备公司;

精密注塑机: K-TEC40E 型,美国 Terromatik Milacron 公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-III 型,江宁县分析仪器厂;

热重分析仪: Q50 型,美国 TA 仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400 型,日本日立公司;

微机控制电子万能试验机: RGL-10 型,四川瑞格尔仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC50 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

首先将 POM、APP、ME 和酚醛树脂按表 1 比例于高速混合机中均匀混合,然后在双螺杆挤出机中熔融共混挤出(挤出温度 190℃,螺杆转速 150 r/min),挤出物经造粒干燥后于注塑机上注塑得到力学性能和阻燃性能测试标准试样(注塑温度 190℃)。

^{*} 高技术研究发展计划(863 计划)项目(2007AA03Z540)

^{**} 通讯作者

收稿日期: 2010-12-24

表 1 样品质量组成				%
样品编号	POM	APP	ME	酚醛树脂
1 [#]	60	32.0	8.0	0.0
2 [#]	60	31.6	7.9	0.5
3 [#]	60	31.2	7.8	1.0
4 [#]	60	30.4	7.6	2.0
5 [#]	60	29.6	7.4	3.0
6 [#]	60	28.8	7.2	4.0
7 [#]	60	24.0	6.0	10.0

1.4 测试与表征

阻燃性能按 UL94 测试, 试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 1.6 mm 和 127 mm × 12.7 mm × 3.2 mm。

焙烧实验: 取相同质量的阻燃 POM 样品, 将马弗炉升温至预定的温度 (260、275、330、400、530、600、700℃) 焙烧 5 min 后取出, 观察焙烧后残炭的外观形态。

热失重分析 (TGA): 氮气气氛, 气流速度 100 mL/min, 升温速率 10℃/min, 从室温升至 700℃。

SEM 分析: 将力学性能标准试样于液氮中冷冻 20 min 淬断, 淬断面真空喷金; 收集垂直燃烧样条燃烧后的残炭, 炭层表面真空喷金处理。采用 SEM 观察上述阻燃 POM 样品淬断面和燃烧后残炭表面的形貌结构, 加速电压 20.0 kV。

拉伸强度按 GB/T 1040 - 2006 测试; 简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系阻燃性能的影响

不同酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系阻燃性能的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出, 相对未加酚醛树脂的体系 (1[#]), 酚醛树脂的加入显著改善了体系的阻燃性能。此外, 随着酚醛树脂含量的增加, 相应阻燃 POM 体系的阻燃性能出现了先提高后降低的趋势, 即当酚醛树脂质量分数为 0.5% ~ 2.0% 时, 体系的阻燃性能达到最佳, 即 1.6 mm UL94 V0 级, 此时所加酚醛树脂的含量可低至 0.5%。上述分析说明, 酚醛树脂对 POM/APP/ME 体系具有显著的协效作用。分析认为, 阻燃体系中的 APP 作为酸源, 在燃烧过程中释放的强酸性物质促使含氧聚合物脱水成炭, 同时释放的氨气可稀释燃烧过程中分解产生的甲醛等可燃气体, 从而起到阻燃作用。ME 的作用有三: 其一, 作为吸醛剂可及时吸收 POM 热解产生的少量甲醛单体以防止拉链式降解反应, 从而提高 POM 的热稳定性; 其二, 高温

下可与 APP 发生成盐反应以屏蔽其分解形成的酸性基团^[8], 从而降低 POM 分解发生的可能性; 其三, 作为气源有利于形成多孔膨胀炭层实现隔热隔氧。而体系中引入的酚醛树脂, 一方面可通过与 APP 在高温发生的成炭交联反应形成含有酚醛苯环的交联炭层结构, 因而对改善阻燃 POM 体系在燃烧过程中形成的膨胀炭层质量具有极其重要的作用; 另一方面, 酚醛树脂熔点较低, 在加工过程中可作为阻燃剂 APP/ME 与 POM 基体之间的加工润滑剂, 从而可通过包覆于阻燃剂表面实现阻燃剂在基体树脂中的良好分散。上述两方面的因素是少量酚醛树脂的加入显著提高体系阻燃性能的原因。

表 2 酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系阻燃性能的影响

样品编号	UL 94 级别	
	3.2 mm	1.6 mm
1 [#]	Fail	Fail
2 [#]	V0 ($t_{av}^{(1)} = 0$ s)	V0 ($t_{av} = 7$ s)
3 [#]	V0 ($t_{av} = 0$ s)	V0 ($t_{av} = 1.6$ s)
4 [#]	V0 ($t_{av} = 0$ s)	V0 ($t_{av} = 3.6$ s)
5 [#]	V0 ($t_{av} = 0$ s)	N ($t_{av} = 32.5$ s)
6 [#]	V1 ($t_{av} = 23$ s)	Fail
7 [#]	N ²⁾ ($t_{av} = 31$ s)	Fail

注: 1) t_{av} 表示每根样条的平均有焰燃烧时间; 2) N 表示测试样条可自熄, 但未达垂直燃烧标准的最低级别。

上述分析表明, 随着酚醛树脂含量的进一步提高 (3.0% ~ 10.0%), 相应阻燃 POM 体系的阻燃性能呈明显下降趋势, 如当酚醛树脂质量分数增至 10% 时, 阻燃 POM 已无法通过垂直燃烧中的任一级别测试。其主要原因可能是参与和 APP 成炭交联反应的酚醛树脂含量有一极限值, 当加入的酚醛树脂含量超过这一极限值后, 多余的酚醛树脂不仅起不到应有的协效阻燃作用, 反而会因稀释主阻燃剂 APP/ME 的含量而较大降低体系的阻燃性能, 也进一步证实了酚醛树脂与 APP 之间可能存在的成炭交联反应。

2.2 酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系力学性能的影响

表 3 列出了酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系力学性能的影响。从表 3 可以看出, 酚醛树脂的加入在一定程度上改善了体系的力学性能, 尤其是缺口冲击强度随酚醛树脂含量的增加而改善的幅度较大。其原因分析如下: (1) 低熔点的酚醛树脂所起的加工润滑剂的作用有助于改善阻燃剂与 POM 的相容性, 增加阻燃剂粒子与基体树脂的界面结合力, 改善阻燃剂在基体树脂中的分散性; (2) 酚醛树

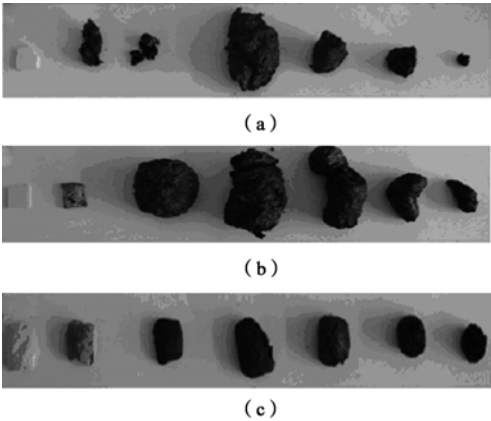
脂中的羟基可与 POM 分子链中的醚氧基形成氢键,从而可使 POM 与酚醛树脂能够达到热力学上的相容;(3) 酚醛树脂在加工过程中会在双螺杆的强剪切力场作用下在界面处形成纤状物质,有利于体系力学性能尤其是冲击性能的改善。

表 3 酚醛树脂含量对 POM /APP/ME 体系力学性能的影响

样品编号	拉伸强度/MPa	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²
1 [#]	37.9	2.70
2 [#]	37.7	2.93
3 [#]	38.3	2.71
4 [#]	38.7	3.16
5 [#]	39.2	3.16
6 [#]	39.0	3.19
7 [#]	38.9	3.33

2.3 酚醛树脂含量对 POM/APP/ME 体系热稳定性的影响

图 1 示出不同酚醛树脂含量的 POM/APP/ME (1[#]、2[#]和 6[#]) 在不同温度焙烧后残炭的数码照片。对比可以看出,3 种样品均在 275℃开始成炭,且成炭后的膨胀炭层体积均在 400℃达到最大。然而,随着焙烧温度的提高,3 种样品成炭后的膨胀炭层体积经历了不同的变化,2[#]样品的成炭和膨胀速度最快,1[#]样品次之,而 6[#]样品最慢。此外,在 400℃时 2[#]样品的膨胀炭层体积最大,1[#]样品次之,6[#]样品最小。然而在 400℃以后,所有样品膨胀炭层的体积均随处理温度的升高逐渐减小,说明在高温作用下所形成的炭层发生了分解,但不同样品的膨胀炭层体积减小的程度亦不同,如 1[#]样品的减小程度最大,2[#]样品次之,6[#]样品最小,由此说明上述 3 种样品在高温形成炭层的热稳定性不同,相对而言 2[#]样品的高温热稳定性较好。



a—1[#]; b—2[#]; c—6[#]

各组样品从左至右焙烧温度依次为 260、275、330、400、530、600、700℃

图 1 阻燃 POM 体系在不同温度焙烧后残炭的数码照片

图 2 示出不同酚醛树脂含量的阻燃 POM /APP/ ME 体系的 TG 和 DTG 曲线。从图 2 可以看出,所有样品的 TG 曲线均可分为三个阶段,即第一阶段 100~280℃、第二阶段 280~500℃和第三阶段 500~700℃。在第一阶段,所有样品的热失重情况十分接近。在第二阶段,4[#]样品和 6[#]样品的热稳定性接近且高于 3[#]样品和 1[#]样品,其中 3[#]样品高于 1[#]样品。在第三阶段,样品的热分解行为发生了明显变化,其中 3[#]样品的热稳定性(残炭率)逐渐超越了其它样品而达到最高,表现出了良好的高温热稳定性,而 4[#]样品和 6[#]样品的热稳定性(残炭率)则逐渐降低,且随酚醛树脂含量的增加而降低(4[#]样品>6[#]样品),相对而言不含酚醛树脂的 1[#]样品的热稳定性(残炭率)则显著下降至最低。DTG 曲线表明,含酚醛树脂样品的最大热分解速率所对应的温度均高于无酚醛树脂样品,此外随酚醛树脂含量的增加,相应样品的最大热分解速率亦增加,尤其含 4% 酚醛树脂的 6[#]样品增加尤为明显。与相应阻燃性能相关联,3[#]样品和 4[#]样品因具有较高最大热分解速率时的温度和较低热分解速率故具有较好的阻燃性能。

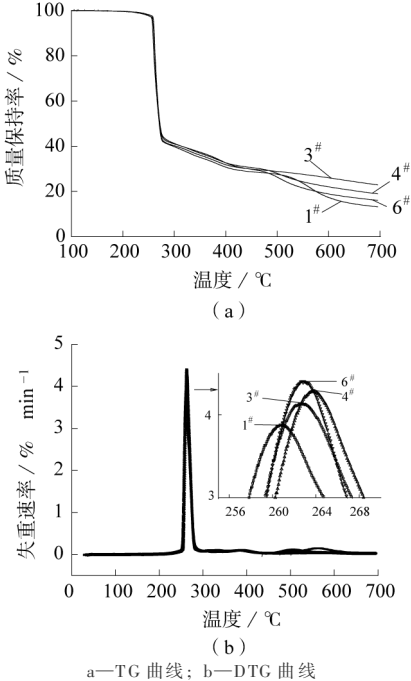


图 2 阻燃 POM /APP/ME 体系的 TG 和 DTG 曲线

根据 1[#]~4[#]样品和 6[#]样品焙烧后残炭的数码照片以及热失重曲线的分析结果,同时结合相应样品阻燃性能(表 2)的分析结果可以看出,阻燃 POM 体系的阻燃性能与相应膨胀炭层的形成速率、膨胀炭层的体积以及膨胀炭层的高温热稳定性及残炭率

紧密相关,即具有越高的膨胀炭层形成速率、膨胀体积(可容纳更多的分解气体)以及高温热稳定性,相应样品的阻燃性能也越好,如2[#]样品和3[#]样品。因此,上述分析进一步表明,适当加入酚醛树脂可通过与APP成炭交联反应显著改善燃烧过程中形成的膨胀炭层质量,从而最终改善材料的阻燃性能。而过量加入酚醛树脂除了稀释阻燃剂含量外,更重要的是降低了膨胀炭层的形成速率、体积以及高温热稳定性,从而降低了相应材料的阻燃性能。

2.4 不同酚醛树脂含量 POM/APP/ME 体系的淬断面形貌分析

不同酚醛树脂含量的阻燃 POM/APP/ME 体系的淬断面 SEM 照片如图3所示,其中界面处呈不规则颗粒状的是 APP,呈片状颗粒的是 ME,而呈纤维状颗粒的是未完全与 POM 熔融共混的酚醛树脂。对比4种样品的 SEM 照片可以看出,对于无酚醛树脂的体系(1[#]样品),APP 分散相颗粒分散性差、大小不均、体系相容性差(界面线明显)。加入酚醛树脂后,APP 分散相尺寸减小,分散变得均匀,界面相容性改善,这是相应样品阻燃性能得以改善的原因之一。图3c和图3d表明,增加酚醛树脂的含量会进一步改善体系的分散性和相容性,尤其图3d中仅有很少的分散相 APP 颗粒暴露在界面上,说明加入的酚醛树脂在加工过程中因低熔点实现了对分散相颗粒的包覆,因而导致界面结合良好,这是较高含量酚醛树脂的样品具有较好力学性能的原因。然而,

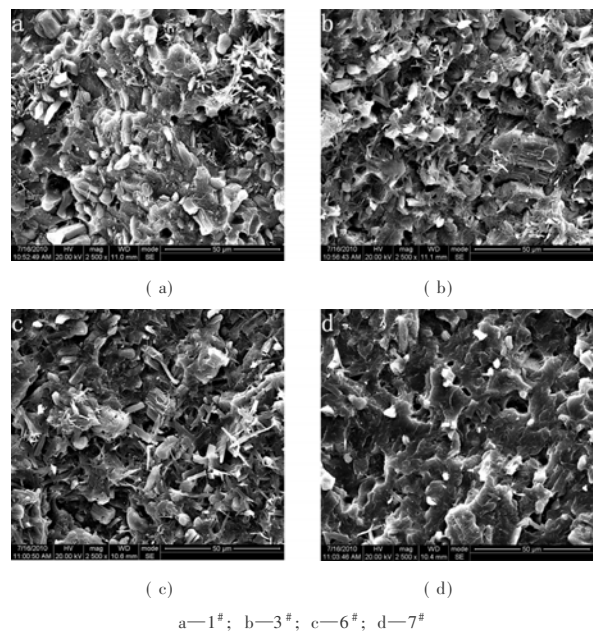


图3 阻燃 POM/APP/ME 体系淬断断面的 SEM 照片

并非酚醛树脂含量越高样品的阻燃性能也越好,说明体系中分散性和相容性的改善不是阻燃性能得以显著提高的主要原因。

2.5 不同酚醛树脂含量 POM/APP/ME 体系的残炭表面形貌分析

图4示出不同酚醛树脂含量样品在燃烧后残炭炭层的表面形貌 SEM 照片。从图4可以看出,不含酚醛树脂样品的炭层表面有较多裂纹和孔洞,表面炭层分布不均匀,不致密,不能有效阻止传质和传热作用,因而阻燃性能差。相反,含有1.0%酚醛树脂样品的炭层表面形貌有显著差异,炭层致密,表面的裂纹和孔洞显著减少,且表面有许多可容纳分解产生的甲醛气体的气泡存在,因而可以有效阻止阻燃 POM 在燃烧区分解产生的甲醛气体和外界空气相互渗透和燃烧产生热量的辐射,从而显著提高相应样品的阻燃性能。然而,进一步增加体系中酚醛树脂的含量又导致相应阻燃 POM 样品炭层质量的变差,其炭层表面的裂纹和孔洞显著增加,这也是相应样品阻燃性能明显降低的主要原因。

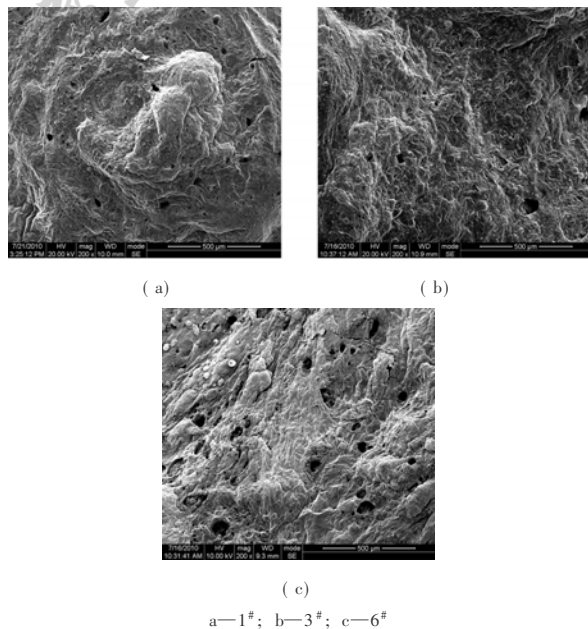


图4 阻燃 POM/APP/ME 体系残炭表面的 SEM 照片

3 结论

(1) 酚醛树脂对 APP/ME 阻燃 POM 体系具有显著的协效阻燃作用,加入少量的酚醛树脂(0.5%~2.0%)即可显著提高体系的阻燃性能,达到 UL94 1.6 mm V0 级别。

(2) 酚醛树脂的加入在一定程度上减小了体系中分散相的尺寸,改善了体系中阻燃剂的分散性和

相容性,导致相应阻燃 POM 力学性能的改善,但不是体系阻燃性能改善的主要原因。

参考文献

- [1] 韩忠明,李靠昆. 聚甲醛生产、消费及技术进展[M] . 化学工业与工程技术,2001,22(3):14-19.
- [2] 吴步军. 国内聚甲醛的生产现状与市场分析[M] . 广东化工,2008,35(10):3-5.
- [3] Hilado C J. Flammability Handbook for Plastics[M] . 5th ed. Pennsylvania: Technomic, 1998.

- [4] Matsumura T, Nishizawa C, Mimura H, et al. Polyoxymethylene resin composition: US, 6211268[P] . 2001-04-03.
- [5] Wang Z Y, Liu Y, Wang Q. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide/melamine/novolac resin synergistic system[J] . Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 945-954.
- [6] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用[M] . 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] Tanigawa Y, Yamatou H. Flame-retardant polyacetal resin composition: US, 6699923B2[P] . 2004-03-02.

PROPERTY AND FLAME RETARDING MECHANISM OF HALOGEN FREE SYNERGISTIC INTUMESCENT FLAME RETARDED POM SYSTEM

Yu Fenfei, Chen Yinghong, Zhang Qing

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

ABSTRACT In order to improve the flame retardancy of polyoxymethylene(POM), novolac was utilized to synergistically flame retard POM with halogen free intumescent flame retardant system. The effects of novolac content on the flame retardancy and mechanical performance of flame retarded(FR) POM composite and the related flame retarding mechanism were systematically investigated. The results showed that the novolac content had a significant influence on the flame retardancy of the halogen free FR POM system. When the added novolac content was in the range of 0.5% - 2%, the corresponding FR POM sample could reach UL94 V0 (1.6 mm) level. The flame retarding mechanism involved the char formation cross-linking reaction of the added novolac with the component in the intumescent system, which significantly improved the quality of the formed condensed-phase charred layers during the burning process. In addition, the addition of novolac also improved the dispersion and compatibility of flame retardant in system, hence resulting in the better mechanical performance of the prepared FR POM composite.

KEYWORDS polyoxymethylene, intumescent flame retardant, synergistic effect, flame retarding mechanism

兰化生产聚丙烯新产品填补国内空白

一种超高流动性高刚性聚丙烯树脂在兰州石化 11 万 t/年聚丙烯装置上生产获得成功。制品通过 FDA 认证,各项技术指标符合标准,制品熔体流动速率平均达到 54 g/10 min,填补了国内在超高流动性高刚性聚丙烯开发生产方面的技术空白。

超高流动性高刚性聚丙烯主要用于薄壁制品的生产,其优越的性能可以使注射制品易成型加工,减少注射缺陷和废品率,从而降低能耗、缩短制品的成型周期,提高制品产量;由于树脂的流动性高,还可减少原材料的使用。

近年来,国内市场一直采用日本、欧洲、韩国和新加坡等国外进口产品。兰州石化超高流动性高刚性聚丙烯树脂的成功开发生产,将为打破国外产品垄断、扩大国内市场份额、提升中国石油品牌形象创造有利条件。(甘经报)

重庆酉阳打造塑料母料生产基地

重庆酉阳板溪轻工业园区百亿实业有限公司经过 12 年的不懈努力,成功研制出生物降解淀粉塑料母料及制品,拥有了核心技术,先后获得 5 项国家发明专利。

到 2012 年,该公司产能有望达到 15 万 t,将成为亚洲最大的生物降解淀粉塑料母料生产基地。

该公司生物降解淀粉塑料产品的原材料为农作物(如红苕、土豆、魔芋等)中的淀粉,属于再生资源,产品可广泛应用于工农业生产和日常生活。(中聚)

冲电气集团在打印机和一体机中采用生物塑料

日本冲电气集团旗下的打印机事业公司冲信息株式会社从 2011 年 3 月起,将在所有打印机和多功能一体机的相关石油塑料零部件中改用生物塑料,该生物塑料的植物成分质量超过零部件总质量的 25%。产品中采用生物塑料,这在冲电气集团还是首次。

植物成分的生物塑料既能抑制二氧化碳的排放又能达到节省石油资源的效果,属环保良材。冲信息株式会社一直开展环保商品和技术的开发,并积极研讨在打印机和多功能一体机中使用生物塑料。不过与以石油为原材料的塑料相比,其不燃性、耐冲击性、耐热性、成型性等方面性能略差。采用生物塑料后,其植物成分中的聚乳酸很大程度上提高了材料的不燃性、耐冲击性、耐热性、成型性等性能。材料透明度高,易于加工,可用于外部零件和机械零件。(中聚网)

2010 年美国塑料设备市场全面衰退

根据美国塑料设备工业协会(SPI)公布的一份年终报告看,2010 年美国塑料设备市场全面衰退,包括注塑机、挤出机、吹塑机、辅助设备以及螺杆和机筒在内的所有塑料设备领域都受到了冲击。

所有主要塑料设备的交货量已连续第三年出现衰退,2010 年的塑料设备交货总价比 2009 年减少 10% 至 7.92 亿美元。当年的塑料设备总交货数减少了 14%。主要设备不包括辅助设备以及螺杆和机筒。(中聚)