

溶剂法合成 MPP 及其阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究^{*}

王章郁 刘 渊 王 琪

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要 以强极性有机胺为反应介质, 通过三聚氰胺与多聚磷酸的成盐反应一步合成磷氮复合型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)。考察了反应温度、反应时间和加料方式等对 MPP 阻燃玻纤增强尼龙 66 性能的影响, 发现在 MPP 质量分数为 25% 时所得材料的阻燃性能达到 UL94(1.6 mm) V-0 级, 拉伸强度和缺口冲击强度分别达 120 MPa 和 6.7 kJ/m²。研究了体系的阻燃机理, 为解决玻纤增强尼龙材料的玻纤“蚀芯效应”及阻燃材料难以兼具阻燃性能和力学性能的难题提供了新方法。

关键词 无卤阻燃 三聚氰胺聚磷酸盐 尼龙 66

尼龙 66(PA66) 是一种广泛应用的工程塑料, 但其可燃性(极限氧指数为 28% 左右^[1]) 限制了它在一些重要领域的应用。玻纤增强 PA66 因玻纤的“蚀芯效应”更易燃烧, 长期以来 PA66 的阻燃改性一直是人们关注的热点。

传统卤系阻燃剂对 PA66 的阻燃效率较高, 但存在环保和使用安全性问题。在无卤阻燃剂中, 三聚氰胺聚磷酸盐(MPP) 是一种适合于阻燃玻纤增强 PA66 的磷氮复合型阻燃剂^[2-5], 目前多采用两步法(热聚合法) 合成: 即先以三聚氰胺(ME) 与磷酸反应生成三聚氰胺磷酸盐(MP), 再将 MP 高温热聚生成 MPP。这种合成工艺较复杂, 且热聚合阶段的副反应会产生大量的刺激性气体, 材料的阻燃性能也有待提高。

针对两步法制备 MPP 的不足, 笔者采用一种强极性有机胺为反应介质, 通过 ME 与多聚磷酸(PH-PO) 的成盐反应一步(溶剂法) 合成 MPP, 考察了反应温度、反应时间和加料方式等因素对 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 材料性能的影响, 并对相应的阻燃机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66 切片: A3K, 德国 BASF 公司;

ME: 工业级, 四川化工股份有限公司;

PHPO: H₆P₄O₁₃, 化学纯, 成都科龙化工试剂厂;

玻纤: TP560, 浙江桐乡玻璃纤维厂;

有机胺: 分析纯, 上海化学试剂总厂;

抗氧剂: 1010、DLTP, 市售。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: SLJ-30 型, 螺杆直径 30 mm,

长径比 32, 隆昌化工机械厂;

注塑机: K-TEC40 型, 德国 Terromatik Milacron 公司;

高速粉碎机: FW-400A 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-III 型, 江宁县分析仪器厂;

电子万能试验机: RGL-10 型, 四川省瑞格尔仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

热分析仪: Q500 TGA 型, 美国 TA 公司。

1.3 试样制备

(1) MPP 的制备

将有机胺加入三颈瓶中, 再加入 ME, 搅拌均匀后升温至一定温度, 然后采用不同加料方式加入 PHPO, 第一种加料方式为将 PHPO 的有机胺溶液直接倒入(称为直接加料); 第二种加料方式为将 PH-PO 的有机胺溶液缓慢滴加(称为缓慢滴加)。待上述反应完成后对产物进行抽滤、干燥、粉碎即得 MPP。

(2) 阻燃玻纤增强 PA66 的制备

按一定配比将上述方法合成的 MPP、经干燥的 PA66 切片、玻纤、抗氧剂等混合均匀后, 经双螺杆挤出机挤出、切粒, 所得粒料干燥后用注塑机注塑制得标准试样。

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧性能按 ASTM D 3801-96 测试, 试样

^{*} 国家“863”计划资助项目(2002AA A333070)

收稿日期: 2006-12-15

尺寸为 127 mm ×12.7 mm ×1.6 mm;

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

热重(TG)分析采用热分析仪测试, N₂ 气氛, 流速为 100 mL/min, 升温速率为 10℃ /min, 温度范围为室温 ~700℃。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对阻燃材料性能的影响

表 1 列出了不同反应条件(溶剂法)合成的 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 材料的阻燃性能和力学性能。

表 1 不同反应条件合成 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 材料的性能

项 目	试验号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
反应温度 /℃	40	100	100	100
PHPO 溶液加料方式	直接加料	直接加料	缓慢滴加	缓慢滴加
反应时间 /h	3	3	3	0.5
阻燃性(UL94)	V - 1	V - 0	V - 0	V - 0
拉伸强度 /MPa	83	95	113	120
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	2.8	5.1	4.4	6.7

注: PA66 /玻纤 /MPP = 45 /30 /25。

由表 1 可以看出, 不同反应温度、时间、加料方式下得到的 MPP 对材料的阻燃性能、力学性能存在较大影响。对比 1[#]、2[#] 合成工艺可以看出, 较高的反应温度有利于材料获得更好的阻燃性能和力学性能。这是因为较低的反应温度造成反应转化率低, 产物中 MPP 含量较少, 使得材料的阻燃性能相对较差; 同时较低的反应温度下反应不充分, 有较多的 PHPO 残留, 而 PA66 加工过程中对酸性物质敏感, 易发生酸催化降解进而导致力学性能下降。另外, 加料方式对材料力学性能也有较大影响, 这可能是由于 ME 与 PHPO 发生酸碱成盐反应的速度快, 反应过程中会大量放热并使体系粘度升高。采用直接加料法时, 体系中存在大量 ME 与 PHPO, 反应剧烈进行, 体系粘度迅速增大, 使得搅拌困难, 传质传热效率降低而造成反应不充分; 而采用缓慢滴加的方式则可有效控制反应过程, 使体系粘度缓慢增加, 保证了反应的充分进行, 因此体系中残留酸含量少, 从而减小了酸催化降解使阻燃材料力学性能降低的负面影响。考察不同反应时间制得的 MPP 阻燃玻纤增强 PA66(3[#]、4[#]) 发现, 反应时间较短时, 其对应材料的力学性能更优异, 这是因为 ME 与 PHPO 的反应速度很快, 在采用缓慢滴加方式加料条件下反应

20 min 后体系粘度就不再变化, 此时反应已趋于完全; 而继续延长反应时间, 产物 MPP(理想情况下聚合度为 4) 中 PHPO 链两端未反应的羟基与 ME 的胺基官能团在强极性介质中可能会进一步反应, 形成以化学键连接的聚集体, 这显然不利于阻燃剂在树脂基体中的分散; 另外, MPP 中 PHPO 链端羟基还可能发生脱水反应, 反过来导致 MPP 发生水解反应重新生成 ME 与 PHPO, 使得反应程度下降。综合上述, 采用 4[#] 合成工艺可制得综合性能优异的阻燃剂 MPP 及阻燃玻纤增强 PA66。

2.2 溶剂法与热聚合法合成 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 性能比较

表 2 列出了未阻燃、溶剂法合成 MPP 阻燃、某商品化 MPP(热聚合法合成) 阻燃 30% 玻纤增强 PA66 的阻燃性能和力学性能。

表 2 未阻燃及不同 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 的性能

项 目	未阻燃材料	溶剂法 MPP 阻燃材料	热聚合法 MPP 阻燃材料
阻燃剂质量分数 /%	0	25	30
阻燃性(UL94)	F	V - 0	V - 0
拉伸强度 /MPa	162	120	86
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	9.5	6.7	5.1

注: 玻纤质量分数为 30%。

由表 2 可见, 溶剂法合成的 MPP 用于阻燃玻纤增强 PA66, 在 25% 的添加量下即可达到 UL94 V - 0 级, 材料的力学性能虽然较未阻燃材料有所下降, 但仍维持在较高水平; 而热聚合 MPP 需要添加 30% 才能达到该阻燃级别, 且材料的力学性能显著下降。可见, 采用溶剂法合成的 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 具有更好的综合性能。

2.3 阻燃机理研究

(1) 炭层分析

溶剂法合成的 MPP 是一种适用于玻纤增强 PA66 的膨胀型阻燃剂。材料燃烧时, MPP 分解产生气源(ME) 和酸源(PHPO), 酸源催化炭源物质(PA66 基体) 脱水、交联、炭化, 在高温下形成熔融态, 同时酸源还催化气源释放出不燃性气体, 使熔融体系膨胀发泡。若多孔泡沫炭层内形成的泡孔是封闭的, 表现为炭层呈连续、致密状, 则可起到较好的阻隔作用, 此时材料具有较好的阻燃性能。

对未阻燃(PA66 /玻纤 = 70 /30) 与阻燃(PA66 /玻纤 /MPP = 45 /30 /25) 试样进行垂直燃烧试验发现, 未阻燃试样离火后仍剧烈燃烧, 试样严重变形; 而含 MPP 的阻燃试样两次点火后均自熄(第一次点

火不燃,第二次点火后燃烧 1~2 s 即自熄),且在燃烧后几乎不变形。图 1 为两种试样燃烧后的炭层形貌。

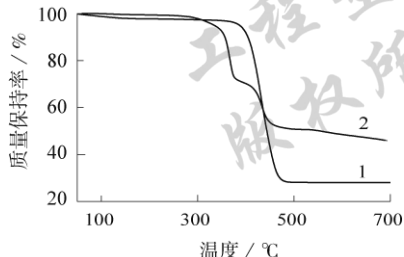


图 1 未阻燃(左)与阻燃试样(右)垂直燃烧后的照片

由图 1 可以看出,在阻燃试样端部形成了连续、致密的炭层,它可有效隔绝氧气和热量,同时阻止内部聚合物分解产生的可燃性气体向外迁移,因而能有效抑制玻纤的“烛芯效应”,使材料获得优异的阻燃性能;而未添加阻燃剂的试样燃烧时虽然也可形成炭层,但其孔洞多,不连续,不致密,因此不具有阻燃性。

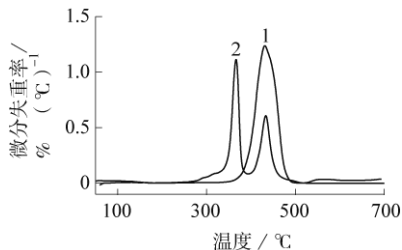
(2) 热重分析

图 2、图 3 分别为未阻燃与阻燃玻纤增强 PA66 的 TG、微分热重(DTG)曲线。



1—PA66/玻纤 = 70/30; 2—PA66/玻纤/MPP = 45/30/25

图 2 未阻燃与阻燃玻纤增强 PA66 的 TG 曲线



1—PA66/玻纤 = 70/30; 2—PA66/玻纤/MPP = 45/30/25

图 3 未阻燃与阻燃玻纤增强 PA66 的 DTG 曲线

图 2 表明,阻燃体系在 700℃ 时的残炭量(45.9%)比未阻燃体系(28.1%)高得多,这和炭层分析结果一致。这是由于 MPP 的加入能促使 PA66 燃烧时形成交联结构^[6],使凝聚相得到增强,有利于致密炭层的形成。进一步分析上述两种体系的 DTG 曲线(图 3)可以看出,未阻燃体系只有一个失重峰,峰值温度约为 431℃,对应着 PA66 的分解峰。而添加 MPP 的阻燃体系有两个失重峰,峰值温度为 366℃ 的是 MPP 的分解峰,峰形较窄,表明溶剂法合成的 MPP 组成较均一;峰值温度为 433℃ 的是 PA66 的分解峰,表明 MPP 的加入使 PA66 的分解温度有所增加,峰高降低表明最大热失重速率降低,即减缓了 PA66 燃烧时的热释放速率。

3 结论

采用溶剂法制备了综合性能优异的 MPP,在 MPP 质量分数为 25% 时即可使玻纤增强 PA66 的阻燃性达到 UL94 V-0 级,且材料的力学性能良好。MPP 的加入还可以大幅提高玻纤增强 PA66 的残炭量,促进形成连续、致密的炭层,同时降低 PA66 燃烧时的热释放速率,有效抑制了玻纤的“烛芯效应”。

参考文献

- [1] 彭治汉,施祖培.塑料工业手册——聚酰胺[M].北京:化学工业出版社,2001:334.
- [2] 张泽江,梅秀娟,冯良荣,等.三聚氰胺聚磷酸盐阻燃剂的合成与表征[J].应用化学,2003,20(11):1036-1038.
- [3] 李曙红,毛顺利.无卤阻燃剂三聚氰胺多聚磷酸盐的性能及应用[J].塑料助剂,2004(2):25-27.
- [4] 王建荣,欧育湘,刘治国,等.聚磷酸三聚氰胺对玻纤增强 PA66 的膨胀阻燃作用[J].工程塑料应用,2004,32(2):52-54.
- [5] 王建荣,刘治国,欧育湘,等.聚磷酸三聚氰胺阻燃玻纤增强 PA66 和 PA6 的区别[J].北京理工大学学报,2004,24(10):920-923.
- [6] Jahromi S, Gabri ðe 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: 25-37.

SYNTHESIS OF MELAMINE POLYPHOSPHATE IN SOLVENT AND STUDY ON THE FLAME RETARDANT PA66 REINFORCED BY GLASS FIBER

Wang Zhangyu, Liu Yuan, Wang Qi

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

ABSTRACT Melamine polyphosphate (MPP) was prepared in an organic amine solvent from melamine and polyphosphorous acid (PHPO) through only one step. The influences of reaction temperature, reaction time, and adding fashion of PHPO solution on the

properties of the material were investigated. The obtained MPP possessed excellent flame retardancy for glass fiber reinforced PA66, achieving UL94(1.6 mm) V-0 rating with 25% of MPP and 30% of glass fiber, and the material exhibited pretty good mechanical properties, with tensile strength 120 MPa and notched impact strength 6.7 kJ/m^2 . The flame retardant mechanism of this system was investigated, and this method provided a new approach to solve the problems including weakening “candlewick effect” of glass fiber and retaining the mechanical properties of material as high as possible when it obtained the flame retardancy.

KEYWORDS halogen-free flame retarding, melamine polyphosphate, PA66

塑料挤出机五大发展趋势

(1) 高速、高产化。挤出机高速、高产,可使投资者以较低的投入获得较大的产出和高额的回报。但是,挤出机螺杆转速高速化也带来了一系列需要克服的难点:如物料在螺杆内停留时间减少会导致物料混炼塑化不均,物料经受过度剪切可能造成物料急骤升温 and 热分解,挤出稳定性控制困难会造成挤出物几何尺寸波动,相关的辅助装置和控制系统的精度必须提高,螺杆与机筒的磨损加剧需要采用高耐磨及超高耐磨材质,减速器与轴承在高速运转的情况下如何提高其寿命等问题都需要解决。

(2) 高效、多功能化。塑料挤出机的高效主要体现在高产出、低能耗、低制造成本方面。在功能方面,螺杆挤出机已不仅仅用于高分子材料的挤出成型和混炼加工,其用途已拓宽到食品、饲料、建材、陶瓷等领域。此外,将混炼造粒与挤出成型工序合二为一的“一步法挤出工艺”也值得重视。

(3) 大型化和精密化。实现挤出成型设备的大型化可以降低生产成本,这在大型双螺杆造粒机组、吹膜机组、管材挤出机组等方面的优势更为明显。国家重点建设服务所需的重大技术装备,大型乙烯工程配套的大型挤压造粒机组长期依靠进口,因此必须加快国产化进程,以满足石化工业的发展需要。而精密化可以提高产品的含氧量,如多层共挤复合薄膜等均需要精密挤出,而作为实现精密挤出的重要手段——熔体齿轮泵必须加大力度进行开发研究。

(4) 模块化和专业化。模块化生产可以适应不同用户的特殊要求,缩短新产品的研发周期,争取更大的市场份额;而专业化生产可以将挤出成型装备的各个系统模块部件安排定点生产甚至进行全球采购,这对保证整期质量、降低成本、加速资金周转都非常有利。

(5) 智能化和网络化。发达国家的挤出机已普遍采用现代电子和计算机控制技术,对整个挤出过程的工艺参数如熔体压力及温度、各段机身温度、主螺杆和喂料螺杆转速、喂料量,各种原料的配比、电机的电流电压等参数进行在线检测,并采用微机闭环控制。有的公司已采用网上远程监测、诊断和控制,对挤出成型生产线进行网络控制。这对保证工艺条件的稳定、提高产品的精度都极为有利。(包装网)

透明丁苯抗冲树脂再获突破

最近抚顺石化公司与兰州石化研究院共同开发的 5000 t/a 透明丁苯抗冲树脂(苯乙烯-丁二烯嵌段星形聚合物)工业化试验装置连续三次实现雾度小于 10%、冲击强度大于 30 J/m 的攻关指标,最好雾度指标已实现 4%。这一历史

性突破标志着我国透明丁苯抗冲树脂工业化技术日臻成熟,国内需求完全依赖进口的局面有望改写。

透明丁苯抗冲树脂具有良好的透光性、耐冲击性和无毒性,不仅克服了聚苯乙烯的脆性和耐环境应力开裂性差等弱点,也克服了高抗冲聚苯乙烯、ABS 等的光泽度差和伸长率低等不足,与聚碳酸酯、PMMA 等相比,又具有生产成本低、加工性能好等优点,因此具有很强的市场竞争力。它可广泛用于食品包装、医疗器具、冰箱衬板、办公用品、日用品等领域,应用前景非常看好。但由于其生产工艺复杂,国内市场多年来一直被国外产品垄断。目前,该公司正在对该装置的稳定连续化生产进行进一步改进,一旦正式投运,有望结束我国透明丁苯抗冲树脂完全依赖进口的历史。(工塑网)

TMP 磷酸酯盐类成核剂获得大面积推广

山西省化工研究院自主开发的 TMP 系列芳基磷酸酯盐类成核剂自中试以来赢得了市场的广泛认可,呈现出供不应求的良好局面。该类成核剂包括 TMP-1、TMP-5 和 TMP-6 三个品种,其显著特征是增刚性、耐抽出、无气味,在低含量下对 PP 透明改性效果突出,特别适用于医用器械(如注射器等)、薄壁食品容器、热罐装饮料瓶和微波炉专用透明器具等制品的加工改性,同时对 PET、PA 等工程塑料亦有显著的成核促进作用。目前该系列产品已获得上海石化、燕山石化、茂名石化、广州石化等树脂生产企业和广州金发科技公司等改性塑料企业的市场认可,并与部分国外企业初步达成出口协议,显示出良好的市场前景。为满足不断增长的市场需求,该院正在加紧该项目的扩建工程,预计今年“五一”前将完成年产 200 t TMP 系列芳基磷酸酯盐类成核剂产业化装置的建设任务。(王克智等)

玻璃钢电缆桥架拉挤工艺问世

随着我国玻璃钢制品的广泛应用,大量应用于化工等工业电器的电缆桥架拉挤工艺技术由外国垄断的局面终于被打破。最近河北冀州市华瑞玻璃钢有限责任公司自主创新建起 4 条玻璃钢电缆桥架拉挤生产线,产品获得国内用户认可。这是该公司经过多年的技术攻关研究成功的。其产品具有力学性能好及优良的绝缘性能,特别是具有良好的物理性能,能满足不同环境下的使用要求。

据介绍,通过特殊拉挤成型的新型玻璃钢桥架的纵向强度、弯曲强度、剪切强度高,改进材料配方后的产品具有抗紫外线、抗老化性能,使用寿命可达 50 年以上,是钢制品的 2~3 倍。此外,该产品在生产过程中通过添加多种着色材料,品种繁多,满足了不同用户对产品着色的需求。(双林)