

高效膨胀性阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙 6 的研究

刘彦明 尹 亮 陈崇伟 郝冬梅

(上海化工研究院新技术室,上海 200062)

摘要 以合成高聚合度的聚磷酸蜜胺为主阻燃剂,以自制的阻燃剂 F 为协同阻燃剂,复配成新型无卤膨胀性阻燃剂 ANTI-9。研究了不同摩尔比的蜜胺/磷酸合成的聚磷酸蜜胺对玻纤增强尼龙(PA)6 阻燃性能的影响,考察了 ANTI-9 对玻纤增强 PA6 的阻燃性能、力学性能的影响。结果表明,当蜜胺/磷酸的摩尔比为 1.2 时合成的聚磷酸蜜胺的阻燃性能最好,且产率和耐水性也比较好。在玻纤增强 PA6 中添加 25%~30% 的 ANTI-9 时,其阻燃性能可以达到 UL 94V-0 级,且阻燃玻纤增强 PA6 的综合性能达到国外同类产品的指标。

关键词 尼龙 6 无卤阻燃剂 聚磷酸蜜胺 阻燃性能

传统的尼龙(PA)阻燃剂为卤素阻燃剂和三氧化锑^[1]复配,但随着人们环保意识的增强,卤素阻燃剂正处于争议阶段。红磷阻燃 PA 母粒虽然阻燃效果好、对基础树脂的物理性能和电气性能影响小,但是含红磷阻燃剂的 PA^[2,3]制品在色泽上有缺陷,通常不能得到浅色制品。含氮化合物阻燃剂作为一种低毒、高效、对环境友好的阻燃剂近年来发展非常迅速。用于 PA 阻燃的常见的含氮化合物阻燃剂包括三聚氰胺、三聚氰酸、三聚氰胺异氰尿酸盐(MCA)和三聚氰胺的衍生物等三 衍生物。如 MCA 阻燃剂与磷系、溴系、锑化合物、酚类化合物等有很好的协同作用,能够提高对 PA^[4~6]的阻燃效果,但 MCA 的缺点是对含有玻纤或填充物的 PA 阻燃效果欠佳。属于磷氮类膨胀性阻燃剂的磷酸蜜胺盐、磷酸二蜜胺盐等物质对 PA^[7,8]也能表现出很好的阻燃性,尤其是高聚合度的聚磷酸蜜胺对 PA 的阻燃效果比较好,但有关其对玻纤增强 PA 阻燃的报道却很少。为此,笔者合成了以聚磷酸蜜胺为核心的主阻燃剂,研究了该阻燃剂及协效阻燃剂阻燃玻纤增强 PA6 的阻燃性能,探讨了复配的 ANTI-9 无卤膨胀性阻燃剂与国外同类产品对玻纤增强 PA6 的阻燃性能、物理力学性能和电性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

磷酸:85%,分析纯,上海试剂公司;

蜜胺:工业级,上海试剂公司;

磷酸二氢铵:分析纯,上海试剂公司;

PA6:河南神马集团;

协同阻燃剂 F:自配;

阻燃剂表面处理剂:SG-Si900,南京曙光化工集团有限公司;

玻璃纤维:上海汇精亚纳米新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

热天平:WRT-1C 型,北京光学仪器厂;

双螺杆挤出机:40/36 型,南京航空航天大学信立塑料机械厂;

注塑机:JX-760 型,南京金星塑料机械厂;

电子万能试验机:CMT7000 型,深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机:XJ-50 型,承德试验机厂;

水平/垂直燃烧测定仪:CZF-3 型,南京江宁分析仪器厂。

1.3 试验步骤

1.3.1 聚磷酸蜜胺的合成

(1)按比例向反应釜中投入一定量的蜜胺及水,启动搅拌,水浴加热升温至 70~100℃,然后加入所需的 85% 浓度的磷酸,在 70℃ 左右继续搅拌反应约 1 h,待结晶完全析出再过滤,干燥,即得到磷酸蜜胺 A。

(2)按反应需要的摩尔比将磷酸二氢铵和蜜胺、磷酸蜜胺 A 混合,并粉碎成 20~40 μm 的粉末,加入反应器中;通氮气并搅拌混合物,在 2 h 内将温度升到 320℃;在此温度下反应 1 h 后停止加热,继续通入氮气至产物冷却,然后粉碎到 20 μm 左右。得到聚磷酸蜜胺。

1.3.2 试样制备

按照试验流程将原料混合均匀后加入双螺杆挤出机混炼、造粒,然后依据测试内容不同注塑成各种标准要求的试样进行性能测试,其工艺流程图见图 1。

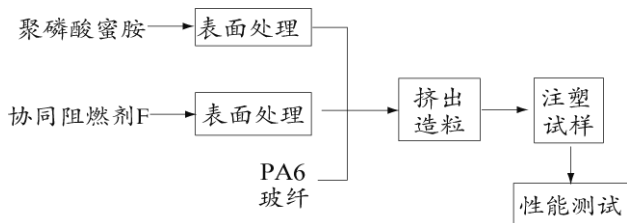


图1 阻燃玻纤增强PA6制备工艺流程图

1.4 性能测试

聚磷酸蜜胺产率:根据合成得到的聚磷酸蜜胺和原料的质量比值得到;

聚磷酸蜜胺的水溶性:将一定量聚磷酸蜜胺加入离心管中,加入10 mL蒸馏水,摇匀、离心沉淀。吸取5 mL清液配成150 mL溶液,用12 mol/L的NaOH溶液将其pH值调至13,回流出氨气。再用12 mol/L的HCl溶液将pH值调至1,回流5 h后,测量溶液中的 PO_3^{3-} 浓度,这样便可计算出样品中溶解聚磷酸蜜胺的克数;

聚磷酸蜜胺的氮、磷含量:按HG/T 2770-1996测试;

热天平分析:温度25~100℃,升温速率20℃/min, N_2 气氛;

燃烧级数:按ANSI/UL 94-2003测试;

拉伸性能:按GB/T 1040-1992测试;

冲击强度:按GB/T 1843-1996测试。

2 结果与讨论

2.1 聚磷酸蜜胺的合成

2.1.1 聚磷酸蜜胺的产率

合成的聚磷酸蜜胺的产率与蜜胺/磷酸摩尔比的关系见图2。

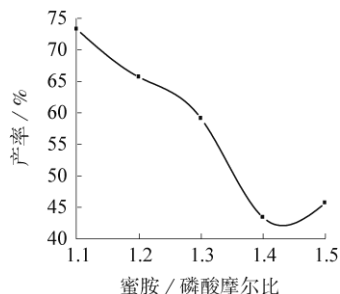


图2 合成聚磷酸蜜胺的产率与蜜胺/磷酸摩尔比的关系

从图2可以看出,随着蜜胺/磷酸摩尔比从1.1增加到1.5,合成的聚磷酸蜜胺的产率呈现下降的趋势,摩尔比为1.1时产率最高。这是因为蜜胺/磷酸摩尔比的增加意味着原料配方中的蜜胺含量增加,而在高温状态下反应蜜胺很容易升华,损失较大,因此产率下降。

2.1.2 聚磷酸蜜胺的水溶性

合成的聚磷酸蜜胺的水溶性与蜜胺/磷酸摩尔比的关系见图3。

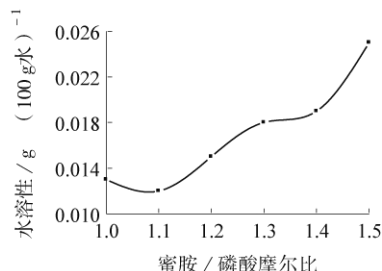


图3 合成聚磷酸蜜胺的水溶性与蜜胺/磷酸摩尔比的关系

从图3可以看出,蜜胺/磷酸的摩尔比为1.1时水溶性最差,且大部分产物的水溶性都小于0.02 g/100 g水,说明其水溶性差,这样有利于添加到PA中作阻燃剂。

2.1.3 聚磷酸蜜胺的磷含量

合成的聚磷酸蜜胺的磷含量与蜜胺/磷酸摩尔比的关系见图4。

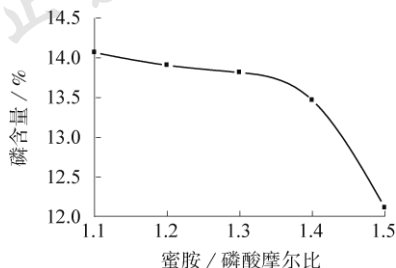


图4 合成聚磷酸蜜胺的磷含量与蜜胺/磷酸摩尔比的关系

从图4可以看出,随着蜜胺/磷酸摩尔比从1.1增加到1.5,聚磷酸蜜胺的磷含量呈现下降的趋势。这是因为随蜜胺/磷酸摩尔比的增加,原料中的磷含量减少。但在反应过程中的磷基本不损失,产物的磷含量基本在12%~14%,比原料中磷含量大得多,说明在反应中磷生成了聚磷酸蜜胺。

2.1.4 聚磷酸蜜胺的氮含量

合成的聚磷酸蜜胺的氮含量与蜜胺/磷酸摩尔比的关系见图5。

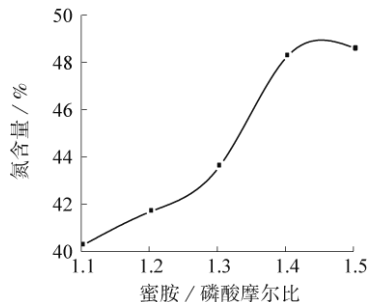


图5 合成聚磷酸蜜胺的氮含量与蜜胺/磷酸摩尔比的关系

从图 5 可以看出,随着蜜胺/磷酸摩尔比从 1.1 增加到 1.5,产物中的氮含量表现增加的趋势。这是因为随蜜胺/磷酸摩尔比的增加,原料中的氮含量也增加,在高温反应过程中虽然蜜胺损失较大,但最终生成的聚磷酸蜜胺的氮含量表现出和原料相似的规律。

2.2 阻燃玻纤增强 PA6 的阻燃性能

2.2.1 聚磷酸蜜胺对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

固定聚磷酸蜜胺质量分数为 30%,玻纤质量分数为 30%,PA6 质量分数为 40%,考察不同摩尔比蜜胺/磷酸合成的聚磷酸蜜胺对玻纤增强 PA6 的阻燃效果,结果见表 1。

表 1 聚磷酸蜜胺对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

项 目	实验号				
	1	2	3	4	5
蜜胺 / 磷酸摩尔比	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
UL 94 (V-0)	×	√	×	×	×

注:√—表示通过 UL 94 V-0(1.6 mm)测试;
×—表示没有通过 UL 94 V-0(1.6 mm)测试。

从表 1 可以看出,蜜胺/磷酸的摩尔比为 1.2 时所合成的聚磷酸蜜胺对玻纤增强 PA6 的阻燃效果最好,可以通过 UL 94 标准的 V-0 级测试(1.6 mm),因此选择蜜胺/磷酸摩尔比为 1.2 的聚磷酸蜜胺为下一步复配膨胀性阻燃剂 ANTI-9 的主要成分。

2.2.2 复配阻燃剂对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

通过筛选配制了协同阻燃剂 F,在玻纤增强 PA6 中加入一定量以聚磷酸蜜胺为主的膨胀性阻燃剂,并加入不同量的协同阻燃剂 F,测试阻燃玻纤增强 PA6 阻燃性能的变化,其结果见表 2。

表 2 复配阻燃剂用量对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

项 目	实验号				
	1	2	3	4	5
PA6 / %	40	40	40	40	40
玻纤 / %	30	30	30	30	30
聚磷酸蜜胺 / %	26	25	24	22	20
协同阻燃剂 F / %	4	5	6	8	10
UL 94 (V-0)	×	×	√	×	×

注:√—表示通过 UL 94 V-0(0.8 mm)测试;
×—表示没有通过 UL 94 V-0(0.8 mm)测试。

从表 2 可以看到,协同阻燃剂 F 的加入对玻纤增强 PA6 阻燃效果影响敏感,玻纤增强 PA6 的阻燃级数不是随着协同阻燃剂 F 用量的增加而增加,在阻燃剂 F 与聚磷酸蜜胺之间有一个最佳配比,当协同阻燃剂 F 和聚磷酸蜜胺的配比为 1 : 4 时,材料可以达到 UL 94 标准的 V-0 级。所以笔者按照协同

阻燃剂 F 与聚磷酸蜜胺的配比为 1 : 4 复配成 ANTI-9 无卤膨胀性阻燃剂。

2.2.3 ANTI-9 阻燃剂的热分解温度

通过热天平测试了 ANTI-9 阻燃剂的热失重曲线,见图 6。

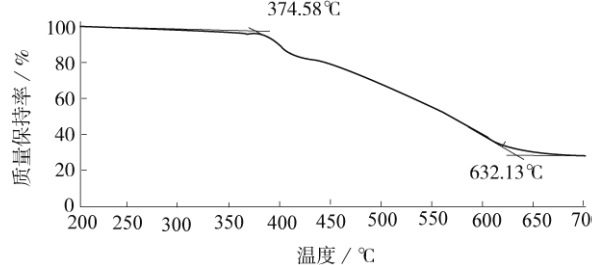


图 6 ANTI-9 阻燃剂的热失重曲线

从图 6 可以看出,复配的 ANTI-9 阻燃剂有很高的起始分解温度,为 374.58℃,到 632.13℃时失重 86.61%。所以它作为 PA6 的阻燃剂,不会受 PA6 加工温度高的影响,并且在 PA6 开始分解之前已经开始分解,可以起到保护 PA6 基体的作用。

2.2.4 ANTI-9 阻燃剂用量对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

在玻纤增强 PA6 中加入不同量的 ANTI-9 阻燃剂,制得厚 0.8 mm 的垂直燃烧级数标准试样,测试其阻燃性能,结果见表 3。

表 3 ANTI-9 阻燃剂用量对玻纤增强 PA6 的阻燃效果

项 目	实验号				
	1	2	3	4	5
PA6 / %	60	55	50	45	40
玻纤 / %	30	30	30	30	30
ANTI-9 / %	10	15	20	25	30
UL 94 (V-0)	×	×	×	√	√

注:√—表示通过 UL 94 V-0(0.8 mm)测试;
×—表示没有通过 UL 94 V-0(0.8 mm)测试。

从表 3 可以看出,笔者复配的 ANTI-9 阻燃剂具有优异的阻燃效果,玻纤增强 PA6 的垂直燃烧级数在阻燃剂质量分数为 25% ~30% 时可以达到 UL 94V-0 级。

2.2.5 ANTI-9 阻燃剂对玻纤增强 PA6 综合性能的影响

分别用 30% 的 ANTI-9 阻燃剂与荷兰 DSM 公司生产的磷氮型膨胀性阻燃剂 M200 对玻纤增强 PA6 进行试验,其性能数据比较结果见表 4。

从表 4 可以看出,笔者复配的 ANTI-9 阻燃玻纤增强 PA6 厚度 0.8 mm 试样的阻燃性能达到 UL 94V-0 级,而荷兰 DSM 公司同类型产品 M200 阻燃的玻纤增强 PA6 厚 1.6 mm 试样的阻燃性能才能达

表 4 阻燃玻纤增强 PA6 的性能

项 目	阻燃剂	
	ANTI-9	M200
阻燃性能(UL 94)	V-0 (0.8 mm)	V-0 (1.6 mm)
拉伸强度/MPa	134.7	140.3
冲击强度/kJ·m ⁻²	6.97	7.39
断裂伸长率/%	5.67	4.56
体积电阻率/Ω·cm	2.6×10 ¹⁴	1.5×10 ¹⁴
介电常数(10 ⁶ Hz)	3.9	3.0
介质损耗角正切(10 ⁶ Hz)	0.015	0.02
击穿强度/MV·m ⁻¹	14.4	13.5

到 UL 94 V-0 级,两者在力学和电性能方面相差不大。

3 结论

(1) 蜜胺/磷酸摩尔比为 1.2 时,合成的聚磷酸蜜胺的产率比较高,阻燃效果最好,可以达到 UL 94 V-0 级(1.6 mm)。

(2) 协同阻燃剂 F 与聚磷酸蜜胺的配比为 1 4 时,复配成的 ANTI-9 阻燃剂对玻纤增强 PA6 的阻燃效果可以达到 UL 94 V-0 级(0.8 mm)。

(3) 在阻燃玻纤增强 PA6 体系中,当 ANTI-9 阻燃剂质量分数为 25% ~30% 时,材料阻燃性能可

以达到 UL 94 V-0 级(0.8 mm)。

(4) 复配的 ANTI-9 与 DSM 公司 M200 同时作为玻纤增强 PA6 的阻燃剂,材料的阻燃性能、力学性能和电性能相当,说明 ANTI-9 达到国外同类无卤膨胀性阻燃剂的水平。

参 考 文 献

1 彭治汉,施祖培.塑料工业手册(聚酰胺).北京:化学工业出版社,2001.

2 Daniels T, Willams R S. Polyamide compositions. EP 430350. 1991-06-05

3 Willams R S. Polyamide compositions. EP 438188. 1999-07-24

4 Tonomura H, Haruta K, Onishi K. Flame-retardant polyamide resin composition. JP 6-145506. 1994-05-24

5 Tonomura H, Haruta K, Onishi K. Flame-retardant polyamide resin composition. JP 6-145507. 1994-05-24

6 Pieter G, Rieky S, Christian F, et al. Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. Polym Degrad Stab, 2002, 78: 219

7 Yakabe S, Goto S. Flame resistant reinforced polyamide composition. JP 2000-297212. 2000-10-24

8 Nantaku J, Mori K. Flame retardant glass-reinforced polyamide resin composition. JP 2000-327911. 2000-11-28

STUDIES ON GLASS FIBER-REINFORCED NYLON 6 FLAME RETARDING WITH HIGH EFFECTIVE INTUMESCENT FLAME RETARDANT

Liu Yanming, Yin Liang, Chen Chongwei, Hao Dongmei

(Research & Development Department, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT The high effective intumescent flame retardant ANTI-9 was prepared with melamine phosphate which was synthesized by melamine and phosphoric acid as the major flame retardant, the flame retardant F as the flame retardant synergist. The effects of melamine phosphate which was synthesised with different mol ratio of melamine/phosphoric acid and the flame retardant ANTI-9 on flame retardant property, mechanical property of glass fiber reinforced nylon 6 were studied. The results showed that when the mol ratio of melamine/phosphoric acid was 1.2, the flame retardant property and water resistance property of melamine phosphate were perfect. The glass fiber reinforced nylon 6 containing 25% -30% content of flame retardant ANTI-9 had V-0 vertical firing grade while the combined property of glass fiber-reinforced nylon 6 was superior to that of foreign product.

KEYWORDS nylon 6, non-halogen flame retardant, melamine phosphate, flame retardance

全球塑料抗菌剂市场继续快增

Research and Markets 公司最近公布的一份研究报告显示,10 年来全球塑料抗菌剂用量已增长了 40%,2005 年全球塑料抗菌剂市场份额已达到 1.45 亿美元。自 1995 年以来,该市场快速增长主要归功于塑料工业的增长,新管理规定的出台和技术的发展等。该报告同时预测,该市场仍将继续快速增长,而传统抗菌剂正在被更多较为昂贵的环境友好型抗菌剂取代。就地区而言,尽管北美仍占全球特种抗菌剂市场份额的 40%,但增速已经明显放缓。同时,中国、印度及东欧和南美市场机会开始增多,原因是这些国家的国民收入水平正在提高,健康问题正在变得日益重要。(江南)

日本废塑料回收新工艺

日本川岛播磨重工业公司(IHI)最近开发出一种新的回收废料方法,可将废聚烯烃塑料转化为苯、甲苯和二甲苯的混合物(BTX)。该工艺采用由日本 Muroran 应用化学研究所开发的含镓 MFI 型沸石催化剂。其转化过程分为两步:首先,在 450 ~510℃、0.1 MPa 下,对废聚烯烃塑料进行热降解和气化(氯在气体洗涤塔中被脱除);随后,反应物在 500 ~580℃和 Ga-MFI 催化剂作用下转化成 BTX, BTX 产率约 50%,其中苯为 15%、甲苯为 20%、二甲苯为 15%。IHI 建设了一座生产能力为 10 kg/h 的试验装置,目前正在对该新工艺进行优化。(金白)