

# 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究<sup>\*</sup>

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** 考察传统抗滴落剂聚四氟乙烯(PTFE)微粉和氮磷复合型阻燃剂三聚氰胺磷酸盐(MP)对三聚氰胺氰尿酸(MCA)阻燃尼龙 6 抗熔滴燃烧性的影响。结果表明,PTFE 与 MCA 之间有对抗效应,加入 PTFE 后材料的阻燃性能有所降低;而 MP 可显著增强其凝聚相过程,有效降低材料的熔滴燃烧性,提高材料的阻燃性能。

**关键词** 三聚氰胺氰尿酸 阻燃 抗熔滴燃烧性 尼龙 6

尼龙 6(PA6)是一种性能优良的工程塑料,但是易燃烧,限制了它在电子电气等领域的应用,因此对 PA6 进行阻燃改性具有重要意义。三聚氰胺氰尿酸(MCA)是一种氮系阻燃剂,对 PA 类材料的阻燃效果突出<sup>[1~6]</sup>,其阻燃机理为:MCA 于 350℃升华吸热并分解成三聚氰胺及氰尿酸,后者催化 PA 降解为低聚物,并以熔滴形式脱离燃烧区域,向环境转移大量热量,三环进一步分解释放氨气等惰性气体,稀释空气中的氧浓度而抑制燃烧。MCA 与 PA6 的相容性好,不起霜,热稳定性好,不粘连模具,对材料性能的负面影响小。但目前我国商品化的 MCA 阻燃 PA 的抗熔滴燃烧性差,试样燃烧产生的熔滴会引燃脱脂棉而不能达到 UL 94 V-0 级。笔者通过在 PA6/MCA 体系中分别加入聚四氟乙烯(PTFE)微粉和氮磷复合型阻燃剂三聚氰胺磷酸盐(MP)以改善阻燃 PA6 的抗熔滴燃烧性。研究表明,加入 PTFE 后,PA6/MCA/PTFE 燃烧试样的自熄时间延长,但对抗熔滴燃烧性能无改善;而 PA6/MCA/MF 复配体系则既能缩短试样的自熄时间又能降低熔滴燃烧性,阻燃性能达到 UL 94 V-0 级。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PA6:熔体流动速率(MFR)为 7.6 g/10 min,巴陵石化公司鹰山石油化工厂;

MCA:化学纯,成都科龙试剂公司;

PTFE:微粉,工业级,上海三爱富新材料股份有限公司;

MP:工业级,荷兰 DSM 公司。

### 1.2 仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):TDX-650 型,日本日立公司;

极限氧指数测试仪:ATLAS 型,英国 ATLAS 公司;

水平垂直燃烧仪:CZF-III 型,南京江宁县分析仪器厂;

万能材料试验机:4302 型,美国 Instron 公司;

冲击试验机:XJ-40A 型,吴忠材料试验机厂;

双螺杆挤出机:SLJ-30 型, $L/D=32$ , $\phi=30$  mm,四川隆昌化工机械设备有限公司;

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

热重分析(TGA)仪:V4.1C2100 型,美国杜邦公司。

### 1.3 阻燃 PA6 试样制备

将一定量的阻燃剂 MCA、抗熔滴添加剂 PTFE 或 MP 与 PA6 通过双螺杆挤出机熔融共混,在料筒温度 250~260℃、螺杆转速 60 r/min 下挤出造粒。粒料由注塑机分别注塑成标准燃烧试样及冲击、拉伸试样。

### 1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测定;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测定;

极限氧指数按 ASTM D 2863-91 测定;

垂直燃烧性能按 ASTM D 3801-87 测定;

热重分析在空气气氛下进行,升温速率为 10℃/min;

将试样在液氮下脆断、喷金处理后用 SEM 观察断面并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PTFE、MP 含量对 PA6/MCA 材料阻燃性能的影响

图 1 示出 PTFE 含量对 PA6/MCA(88/12)材料

<sup>\*</sup> 国家 863 项目(2002 AA333070)

收稿日期:2005-08-19

极限氧指数(LOI)的影响。表1列出PTFE含量对PA6/MAC(88/12)材料垂直燃烧性能的影响。由图1、表1可知,当阻燃剂MCA的含量一定(质量分数12%)时,随体系中PTFE含量的增加,MCA阻燃PA6的极限氧指数呈下降趋势,其垂直燃烧试样(1.6 mm)燃烧自熄时间延长,明火滴落引燃脱脂棉,不能达到UL 94 V-0级。这表明传统抗熔滴剂PTFE与氮系阻燃剂MCA之间具有对抗效应,加入PTFE对材料的抗熔滴燃烧性无改善,反而使材料的阻燃性能下降。

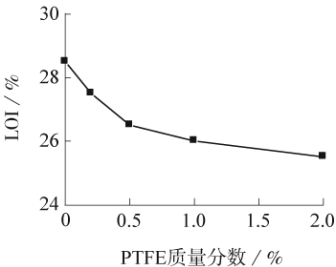


图1 PTFE含量对MCA阻燃PA6极限氧指数的影响

表1 PTFE含量对MCA阻燃PA6垂直燃烧性能的影响

| 项 目      | PTFE 质量分数 / % |     |     |     |     |     |
|----------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|          | 0             | 0.3 | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
| 平均自熄时间/s | 5             | 7   | 9   | >10 | >10 | >10 |
| 是否引燃脱脂棉  | 引燃            | 引燃  | 引燃  | 引燃  | 引燃  | 引燃  |
| 阻燃级别     | V-2           | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 | V-2 |

表2列出MP含量对PA6/MCA(88/12)材料垂直燃烧性能的影响。由表2可见,添加MP后MCA阻燃PA6的抗熔滴燃烧性明显提高,当MP的质量分数为3%时,燃烧试样熔滴滴落无明火,不引燃脱脂棉,垂直燃烧试样(1.6 mm)达到UL 94 V-0级;随MP含量的继续增加,自熄时间稍有延长,但仍达UL 94 V-0级。图2示出MP含量对PA6/MCA材料LOI的影响。图2表明其LOI呈现先增加后减小的趋势,在MP的质量分数为3%时,LOI可达最大值(32%),远高于PA6/MCA/PTFE体系。

表2 MP含量对MCA阻燃PA6垂直燃烧性能的影响

| 项 目      | MP 质量分数 / % |      |     |     |     |
|----------|-------------|------|-----|-----|-----|
|          | 0           | 1    | 3   | 5   | 7   |
| 平均自熄时间/s | 5           | 3    | 2   | 4   | 4   |
| 是否引燃脱脂棉  | 引燃          | 部分不燃 | 不燃  | 不燃  | 不燃  |
| 阻燃级别     | V-2         | V-2  | V-0 | V-0 | V-0 |

2.2 MP的抗熔滴燃烧性机理分析

由于MCA自身阻燃机理中凝聚相作用较弱,材料燃烧过程中成炭性差,不能形成有效隔离层以阻止本体材料热降解所产生的低分子产物的外逸,燃

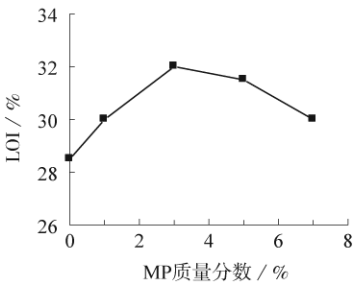


图2 MP含量对MCA阻燃PA6极限氧指数的影响

烧气体持续支持燃烧,使自熄时间较长,熔滴温度升高,又导致分解程度加剧,产生更多燃烧气体,形成恶性循环,因此MCA阻燃PA6的熔滴燃烧性强,呈明火滴落。PTFE虽然是传统抗熔滴剂,它的加入可改变PA6/MCA熔体相的流变行为,增加熔体粘度,使其流动性减小,在一定程度上可抑制熔滴,减慢其滴落速度,但是PTFE的抗熔滴机理本质上是物理增粘,对阻燃机理并无贡献,而熔滴速度减缓反而延长了其脱离燃烧区域的时间,导致MCA阻燃PA6降解产生的齐聚物进一步分解生成挥发性低分子碳氢化合物,材料的阻燃性能下降。因此对MCA阻燃PA6体系来说,PTFE只能减少熔滴数量,而对抗熔滴燃烧性无改善。而MP对PA6/MCA体系的阻燃机理有重要影响,由于MP中含有酸源组分,可促进PA6/MCA体系成炭,增强材料的凝聚相过程,由于熔滴相的成炭效应增强,熔滴粘度增加,阻止了低分子降解产物外逸,减少了燃烧气体的供应量,因此燃烧试样可在较短时间内自熄,使熔滴温度降低,滴落燃烧性减小。另外,LOI先增加后减小的变化趋势(与UL 94测试结果一致)表明,MP与MCA之间在适当配比下存在N-P协同效应,一般认为这是由于N、P组分高温下相互作用而形成热稳定性较高的(PN)<sub>x</sub>和(PNO)<sub>x</sub>大分子化合物,增强了凝聚相的阻燃机理而使阻燃性能提高<sup>[7]</sup>。

2.3 MP含量对PA6/MCA体系力学性能的影响

图3示出MP含量对PA6/MCA(88/12)体系缺口冲击强度和拉伸强度的影响。由图3可以看出,随着MP含量的增加,材料的力学性能呈下降趋势,其中缺口冲击强度在MP含量较高时下降严重,这可能是在熔融加工过程中MP的酸催化降解效应引起PA6分子量下降所致;而拉伸强度下降幅度较小。因此过高含量的MP对材料的力学性能不利。将MP质量分数控制在3%以下时,对MCA阻燃PA6材料的力学性能影响较小,且材料的阻燃性能优异。

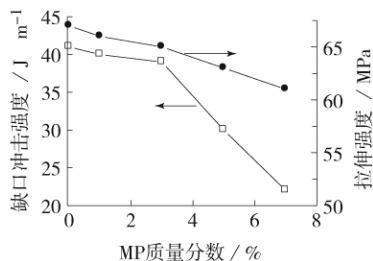
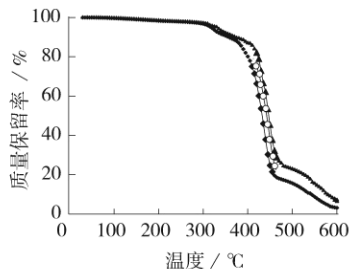


图3 MP含量对MCA阻燃PA6力学性能的影响

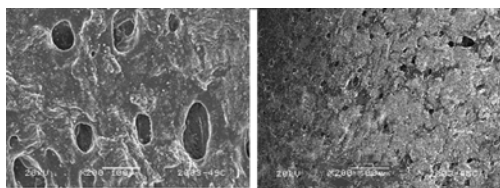
## 2.4 PA6/MCA体系的TGA和SEM分析

图4示出PA6/MCA(88/12)、PA6/MCA/PTFE(87/12/1)及PA6/MCA/MP(85/12/3)体系的TGA曲线。由图4可以看出,PA6/MCA体系与PA6/MCA/PTFE体系的TGA曲线基本重合,表明PTFE对PA6/MCA体系的热氧化降解行为没有影响;而PA6/MCA/MP体系的热失重速率明显低于前两种体系,升温至600℃以后,其残炭率高达4.5%,远高于PA6/MCA体系和PA6/MCA/PTFE体系的1.2%和1.9%。图5是PA6/MCA/PTFE体系和PA6/MCA/MP体系残炭结构的SEM照片。图5表明两者的凝聚相结构有显著差异:PA6/MCA/PTFE体系的残炭形貌结构中有大量的孔洞,燃烧过程中本体材料分解释放的低分子物通过这些孔洞逸出,不利于阻燃;而PA6/MCA/MP体系中由于凝聚相过程增强,其残炭形貌中的孔洞尺寸大为减小,炭层结构较密实,从而有效屏蔽了可燃性气体与外界空气交流,切断了燃料供应,熔滴脱离火源后很快自熄,因此滴落过程无明火而不引燃脱脂棉,阻燃性能达到



◆—PA6/MCA; ○—PA6/MCA/PTFE; ▲—PA6/MCA/MP

图4 PA6/MCA、PA6/MCA/PTFE、PA6/MCA/MP体系的TGA曲线



(a) (b)  
a—PA6/MCA/PTFE; b—PA6/MCA/MP

图5 PA6/MCA/PTFE和PA6/MCA/MP体系  
残炭层结构的SEM照片

UL 94 V-0级。

## 3 结论

PTFE和MP对MCA阻燃PA6材料抗熔滴燃烧性有不同影响:PTFE通过物理增粘作用可减小熔滴数量,但对熔滴燃烧性无改善,燃烧试样明火滴落引燃脱脂棉,而不能达到UL94 V-0级。而MP通过酸催化成炭作用及N-P协同效应可增强凝聚相,较小添加量即可显著降低熔滴燃烧性,并减小燃烧试样的自熄时间而达到UL94 V-0级,对材料的力学性能负面影响小,因此可以说MP是PA6/MCA体系有效的抗熔滴燃烧剂。

## 参考文献

- 1 Casu A, Camino G. Polymer degradation and stability, fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 58: 297
- 2 Yanagimoto A, Kumazawa S, Takakuwa Y. Melamine cyanurate as a flame retardant agent. USP 4180496. 1977-01-17
- 3 Theysohn R, Reimann H. Flame proofed filled nylon molding materials. USP 4314927. 1980-05-27
- 4 Kawasaki H, Yoshida K, Itoh T. Flame-retardant polyamide resin composition with melamine cyanurate uniformly dispersed herein. USP 4317766. 1978-09-18
- 5 Pieter G, Rieky S, Christian F, et al. Difference in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 78: 219
- 6 Levch S V, Balabanovich A I, Levch G F. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6. *Fire and Material*, 1997, 21 (2): 75
- 7 欧育湘.实用阻燃技术.北京:化学工业出版社,2002.75

## STUDY ON FIRE RESISTANCE OF MELT DRIP OF MCA FLAME RETARDING NYLON 6

Liu Yuan, Wang Qi

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

**ABSTRACT** The effects of traditional PTFE micropowder and MP flame retardant on the fire resistance of melt drip of melamine cyanurate (MCA) flame retarding nylon 6 were studied. The results showed that PTFE was antagonistic to MCA and PTFE had negative effects on flame retardance. MP could markedly promote the condensation process, decrease the fire resistance of melt drip and improve the flame retardance.

**KEYWORDS** melamine cyanurate, flame retardance, fire resistance of melt drip, nylon 6