

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.025

环保型无卤阻燃剂在 PA6 材料中的应用

蒋铭豪¹,周健¹,章震²,王超远²,吴杨杨²

(1. 江苏理工学院化学与环境工程学院,江苏常州 213001; 2. 浙江新化化工股份有限公司,杭州 311607)

摘要:以聚酰胺(PA)6为基体材料,添加二乙基次膦酸铝(ADP)、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为阻燃剂,通过熔融共混制备无卤阻燃PA6复合材料。采用水平垂直燃烧仪、氧指数测定仪、万能材料试验机以及热重分析仪研究了ADP和MCA用量对无卤阻燃PA6阻燃性能、力学性能、热降解行为的影响,并采用扫描电子显微镜观察了燃烧后炭层的形貌,探讨了ADP与MCA间的协同阻燃作用。结果表明,制备的阻燃PA6复合材料均能达到UL94 V-0阻燃级别;当ADP添加量为18%时,极限氧指数(LOI)可达33.3%;当添加14% ADP时,ADP/MCA复配阻燃体系的LOI值保持在31%以上;MCA对ADP产生协同阻燃作用,MCA的加入使得热分解温度降低,加速了PA6在燃烧时的成炭,改善了炭层结构,并使PA6具有较好的力学性能。

关键词:聚酰胺6;无卤阻燃;二乙基次膦酸铝;三聚氰胺氰尿酸盐

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0135-04

Application of Environmentally Friendly Halogen-free Flame Retardant in PA6 Material

Jiang Minghao¹, Zhou Jian¹, Zhang Zhen², Wang Chaoyuan², Wu Yangyang²

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;

2. Zhejiang Xinhua Chemical Co., Ltd., Hangzhou 311607, China)

Abstract : The halogen-free flame retardant polyamide (PA) 6 composites were prepared by melt-blending with PA6 as the matrix material, flame retardant aluminum diethylphosphinate (ADP) and melamine cyanurate (MCA) as flame retardants. The effects of the amounts of ADP and MCA on the flame retardant performance, mechanical properties and thermal degradation behavior of halogen-free flame retardant PA6 were analyzed by using horizontal and vertical burner, oxygen index tester, universal material testing machine, thermogravimetric analyzer. The morphology of the carbon layer after combustion and the synergistic flame retardant effect between ADP and MCA were observed by scanning electron microscope. The research results show that the prepared flame-retardant PA6 composites can reach UL94 V-0 level; when ADP addition amount is 18%, the LOI can reach 33.3%; when 14% ADP is added, the LOI of ADP/MCA compound flame retardant system is maintained above 31%. MCA has a synergistic flame retardant effect on ADP. The addition of MCA reduces the thermal decomposition temperature, accelerates the carbon formation of PA6 during combustion, improves the carbon layer structure, and make PA6 have better mechanical properties.

Keywords : polyamide 6; halogen-free flame retardant; aluminum diethylphosphinate; melamine cyanurate

聚酰胺(PA)6是一种综合性能优异的热塑性塑料,被广泛应用于工程塑料领域^[1]。但是易燃性给其应用带来了诸多限制,在燃烧过程中易发生熔滴现象而产生次生灾害,限制了其在许多地方的应用^[2]。三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是20世纪80年代由日本开发的氮系阻燃剂,具有阻燃效率高、无

卤、低毒、低烟等优点,在PA阻燃方面得到了广泛应用。MCA对PA6有较好的阻燃效果,其受热分解产生大量气体,稀释易燃气体的浓度抑制燃烧^[7],但在阻燃过程中存在熔滴现象,且凝聚相成炭量较低,炭层比较松散,不能形成致密的保护层,这也限制其阻燃效果的提高^[3],此外MCA用量大会严重

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX19-0742)

通讯作者:周健,教授,主要研究方向为改性高分子材料 E-mail: zhoujian@jst.edu.cn

收稿日期: 2020-05-16

引用格式: 蒋铭豪,周健,章震,等. 环保型无卤阻燃剂在PA6材料中的应用[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):135-138.

Jiang Minghao, Zhou Jian, Zhang Zhen, et al. Application of environmentally friendly halogen-free flame retardant in PA6 material[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):135-138.

损害 PA6 的力学性能。

二乙基次膦酸铝 (ADP) 作为新一代绿色环保型烷基磷系阻燃剂,具有高效阻燃、低烟无毒、热稳定性好以及分散性好等突出优点^[4-5],同时 ADP 中含有的金属阳离子铝对燃烧时产生较多烟雾的 PA6 来说,有着一定的抑烟效果^[6]。

有研究发现,氮-磷阻燃剂复配使用中存在 P-N 效应,能够在减少阻燃剂用量降低成本的同时提高阻燃效果^[8]。笔者采用 ADP 作为阻燃成炭剂, MCA 作为阻燃协效剂,探究 ADP 与 MCA 复配对 PA6 阻燃性能及力学性能的影响;并采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察燃烧层形貌。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6 : G28200, 常德市海力新材料有限公司;

MCA : JLS-MC25, 杭州捷尔思阻燃化工有限公司;

ADP : XHPFR-1040, 浙江新化化工股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京盛驰橡塑机械制造有限公司;

高速混合机: SHR-35 型, 张家港亿利机械有限公司;

塑料注射成型机: K120V 型, 佛山市顺德区凯迪威机械有限公司;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

氧弹热量计: HWR-15E 型, 上海市检测技术所;

万能材料试验机: CMT4104 型, 珠海市三思泰捷电气设备有限公司;

综合热分析仪: TG/DTA7300 型, 日本精工公司;

SEM : S-3400N 型, 日本日立公司。

1.3 ADP/MCA 阻燃 PA6 复合材料制备

根据表 1 配方称料。高速混合机油温预热设置温度 90℃, 先将 PA6 与其它助剂均匀混合 1~2 min, 再将阻燃剂 MCA 倒入高速混合 3~4 min, 最后将阻燃剂 ADP 倒入混合 2~3 min, 出料温度控制在约 95℃ 出料待用。挤出机 1~9 区温度分别

为 250, 250, 250, 240, 240, 230, 230, 240, 240℃; 机头温度 240℃, 熔体过水冷却经切粒机造粒, 粒子经干燥处理, 注塑标准试样后进行性能测试。

表 1 阻燃 PA6 复合材料试验配方 %

样品编号	PA6	ADP	MCA	其它助剂
1 [#]	81.2	10	8	0.8
2 [#]	79.2	12	8	0.8
3 [#]	77.2	14	8	0.8
4 [#]	75.2	16	8	0.8
5 [#]	73.2	18	8	0.8
6 [#]	75.2	14	10	0.8
7 [#]	73.2	14	12	0.8

1.4 性能测试与表征

极限氧指数 (LOI) 依照 GB/T 2046.2-2009 测试; 燃烧热按照 GB/T 213-2008 测试; 垂直燃烧按照 UL94-2006 测试, 试样厚度 3.2 mm; 拉伸性能依照 GB/T 1040-2006 测试; 缺口冲击强度依照 GB/T 1843-2008 测试。

热失重分析测试: 取约 5 mg 样品, 以 20℃/min 的速率升温, 温度范围 40~600℃。

燃烧层形貌分析: 将燃烧生成的炭层喷金, 用 SEM 观察炭层形貌。

2 结果与讨论

2.1 ADP/MCA 用量对材料阻燃性能的影响

表 2 示出不同配方阻燃 PA6 复合材料的阻燃性能。从表 2 可看出, 随着阻燃剂 ADP 用量增加, 阻燃 PA6 复合材料的 LOI 持续增大, 最高可达 33.3%, 而燃烧热基本呈下降趋势。这是由于 ADP 用量增加, 复合材料中磷元素含量增加, 在凝聚相中 ADP 高温下分解更多的磷酸, 并形成磷酸的非燃性粘稠液态膜, 覆盖于燃烧体表面, 隔绝空气; 在气相中, 抑制自由基连锁反应, 控制热分解^[9]。同时, 磷酸脱水生成的水蒸气既可降低凝聚相的温度, 又能稀释气相中可燃物的浓度, 从而起到阻燃作用^[10]。

表 2 阻燃 PA6 复合材料的阻燃性能

样品编号	LOI/%	是否滴落	燃烧热/(kJ·g ⁻¹)	UL94 等级
1 [#]	28.8	否	29 298	V-0
2 [#]	30.3	否	28 941	V-0
3 [#]	31.3	否	29 032	V-0
4 [#]	32.1	否	28 729	V-0
5 [#]	33.3	否	28 693	V-0
6 [#]	31.6	否	28 608	V-0
7 [#]	31.8	否	28 179	V-0

对比 3[#], 6[#] 和 7[#] 样品可发现, 随着 MCA 添加量增加, 阻燃效果也有一定提高, 表现为 LOI 增大, 基本保持在 31% 以上, 而燃烧热值减小。其原因是 MCA 在燃烧时释放出难燃气体, 这些气体一部分稀

释材料内部的可燃气体,而另一部分从材料内部释放出来,使表面炭层进一步膨胀,因此阻止了材料的燃烧^[11]。从表 2 还可看出,燃烧过程中无熔滴滴落现象,克服了在 PA6 中单独添加 MCA 产生熔滴现象的缺陷,表明 ADP 与 MCA 之间具有良好的协同阻燃效果。此外,所有复合材料的阻燃等级均能够达到 UL94 V-0 级别。

2.2 ADP/MCA 用量对材料力学性能的影响

表 3 示出不同阻燃用量 PA6 复合材料的力学性能。由表 3 可看出,随着阻燃剂 ADP 用量增大,复合材料的拉伸、弯曲以及冲击强度均有所下降,表明 ADP 的添加在一定程度上损害了 PA6 复合材料的力学性能。但提高 MCA 的添加量时,其力学性能变化不显著。

表 3 阻燃 PA6 复合材料的力学性能

样品编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
1 [#]	62.37	94.99	6.02
2 [#]	57.49	92.36	5.53
3 [#]	56.97	92.08	5.70
4 [#]	56.49	90.13	5.08
5 [#]	54.23	86.26	4.48
6 [#]	57.56	92.71	4.73
7 [#]	56.70	93.75	4.26

大部分添加型阻燃剂与 PA6 相容性差,在基体中形成团聚体,由于界面粘结力弱导致材料力学性能降低^[12]。因此随着阻燃剂 ADP/MCA 含量的增加,拉伸强度呈现出单调降低的现象更为显著。这是因为大量阻燃剂的加入,既降低了基体材料的含量,也增大了界面结合中的缺陷,导致了复合材料的弯曲强度降低;由于应力集中点多,复合材料在外界冲击作用下其冲击性能很难耗散,使材料失效破坏,导致冲击强度单调下降^[13]。

相对于添加 14% ADP 阻燃剂的 3[#] 样品,增大 MCA 含量的 6[#] 样品的拉伸强度、弯曲强度分别提高了 6.14%, 7.48%, 这表明 ADP 的添加量使阻燃 PA6 复合材料的力学性能下降影响显著,适当添加 MCA 有助于改善这一现象。

2.3 ADP/MCA 用量对材料热稳定性能的影响

图 1 为阻燃 PA6 复合材料的 TG 曲线。从图 1 可以看出,所有样品在 400℃ 左右开始分解。阻燃 PA6 复合材料的热分解过程只有一个阶段。1[#]~5[#] 样品的最大热失重速率对应的温度分别为 454.3, 448.6, 447.5, 446.2, 445.4℃, 即随着 ADP 含量提高,耐热效果逐渐下降。这是因为 ADP 本身分解温度较低^[14], 且是路易斯酸,在加热分解过程中与 PA6

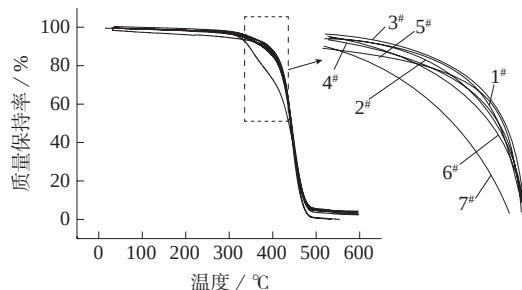


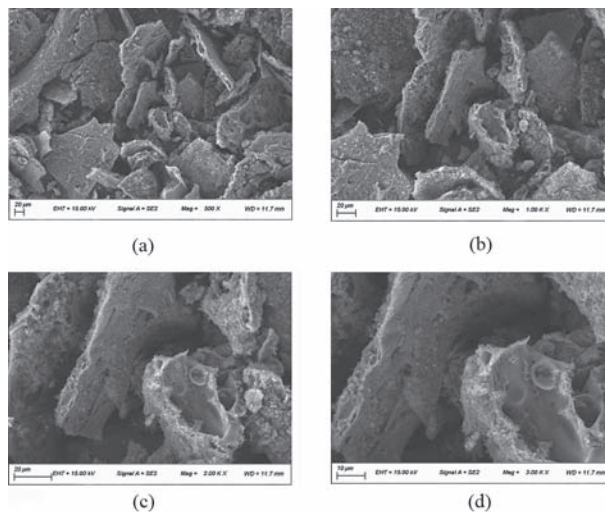
图 1 阻燃 PA6 复合材料的 TG 曲线

存在相互作用,促进 PA6 分解。阻燃剂的加入,使得样品在燃烧过程中提前分解以促进体系成炭,随着阻燃剂含量增加,热分解后的残炭逐渐增加,这是由于体系中存在含磷自由基,促进了炭层的形成,从而增加了体系的残炭量,提高了材料的阻燃性能,但同时会使 PA6 复合材料的热稳定性降低。

而 3[#], 6[#] 和 7[#] 样品的热分解温度为 417.6, 416.3, 398.4℃, 分解温度降低的原因为 MCA 受热分解出的难燃气体抑制了燃烧,并加速分解,促进炭层的形成^[15]。

2.4 阻燃 PA6 复合材料的燃烧层形貌分析

图 2 为阻燃 PA6 复合材料 (5[#]) 燃烧形成的膨胀炭层形貌,从图 2 可以看出,燃烧过程中 PA6 复合材料表面形成了较为致密的炭层,作为屏障隔热隔氧,起到抑制燃烧的作用,阻止聚合物基体的进一步裂解,减少了可燃物的生成^[16]。ADP 和 MCA 与基体材料 PA6 相互作用,在残基上锁定了更多的碳质成分,形成了更为紧凑的炭层,从而降低了燃烧强度并减少了燃料的释放。因此,ADP/MCA 体系阻



放大倍数: a—500; b—1000; c—2000; d—3000

图 2 阻燃 PA6 复合材料的燃烧炭层形貌

燃效果的增强归因于在凝聚相 PA6 中炭层的更高炭化能力和更强的阻隔效果。

3 结论

(1) 在阻燃 PA6 复合材料中,随着 ADP 添加量提高,材料的 LOI 增大,即阻燃效果随之提高。当 ADP 添加量为 18%, LOI 最高,可达 33.3%;当添加 14% ADP 时,随着 MCA 含量增多,ADP/MCA 复配体系的 LOI 值保持在 31% 以上。

(2) 为了弥补阻燃剂 ADP 的添加对复合材料力学性能造成的损失,增大作为协效阻燃剂的 MCA 添加量时,能使体系内阻燃剂分散更均匀,有助于改善阻燃 PA6 复合材料的力学性能。

(3) ADP 与 MCA 之间有较好的协效阻燃作用,能在提高 PA6 复合材料阻燃性能的同时,保持力学性能、热性能稳定,且能形成致密良好的炭层,抑制材料进一步燃烧。

参考文献

- [1] 黄笑雪. 有机阻燃剂的合成及其在聚酰胺工程塑料中的应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.
Huang Xiaoxue. Synthesis of organic flame retardant applied in polyamide engineering plastics[D]. Shanghai:Donghua University, 2015.
- [2] Liang Tianxiang, Cai Jianan, Liu Shumei, et al. Chain extension and synergistic flame-retardant effect of aromatic schiff base diepoxide on polyamide 6 / aluminum diethylphosphinate composites[J]. Materials, 2019, 12(14):2 217.
- [3] 程宪涛,姜宏伟. 次磷酸铝协效 MCA 阻燃三元乙丙橡胶的研究 [J]. 弹性体, 2011, 21(3):59-63.
Cheng Xiantao, Jiang Hongwei. Study on the flame retardancy of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in EPDM rubber[J]. China Elastomers, 2011, 21(3):59-63.
- [4] 刘渊,王琪,胡付余. 改性三聚氰胺氰尿酸盐阻燃 PA6 的研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3):220-223.
Liu Yuan, Wang Qi, Hu Fuyu. Studies on modified MCA flame retardant PA6[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2004, 20(3):220-223.
- [5] 许磊. 绿色环保二烷基次磷酸盐阻燃剂的合成及其应用研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
Xu Lei. Study on the synthesis and application of environment-friendly dialkyl phosphinic acid aluminum flame retardant[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [6] 班大赛,鲁哲宏,康兴隆,等. 阻燃 PA66 / 二乙基次磷酸铝复合材料的研究 [J]. 化学研究, 2018, 29(5):465-468.
Ban Dasai, Lu Zhehong, Kang Xinglong, et al. Study on flame retardant PA66 / diethyl-phosphate aluminum composites[J]. Chemical Research, 2018, 29(5):465-468.
- [7] 李斌,罗章,孟凡旭,等. 增韧改性 ADP-12 阻燃 ABS 树脂的性能研究 [J]. 弹性体, 2015, 25(2):7-11.
Li Bin, Luo Zhang, Meng Fanxu, et al. Performance of toughening modification with ADP-12 flame retardant of ABS resin[J]. China Elastomers, 2015, 25(2):7-11.
- [8] 蔡淑容,杨娜,王进. 二乙基次磷酸铝 / 三聚氰胺聚磷酸盐复配阻燃三元乙丙橡胶的性能 [J]. 合成橡胶工业, 2014, 37(5):390-394.
Cai Shurong, Yang Na, Wang Jin. Properties of ethylene propylene diene monomer flame retarded Properties of ethylene propylene diene monomer flame retarded[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2014, 37(5):390-394.
- [9] 马亚清,庞永艳. 阻燃 ABS 树脂的发展现状与未来展望 [J]. 塑料助剂, 2014(2):1-5, 36.
Ma Yaqing, Pang Yongyan. The present situation and the future development trend of flame retardant ABS resin[J]. Plastics Additives, 2014(2):1-5, 36.
- [10] 陈博. 烷基次磷酸盐合成工艺优化及在绝热材料中的应用 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
Chen Bo. Optimizing the synthesis process of alkyl aluminum phosphate and applying it in the thermal insulation material[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2015.
- [11] 李中诚. 磷氮阻燃剂的合成及其阻燃 PA6 复合材料的应用研究 [D]. 长春: 长春工业大学, 2019.
Li Zhongcheng. Synthesis of phosphorus-nitrogen flame retardant and its application of flame retardant PA6 composites[D]. Changchun:Changchun University of Technology, 2019.
- [12] 郑丽君. DOPO 基环氧预聚物的合成及其扩链阻燃尼龙 6 的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
Zheng Lijun. Synthesis of DOPO-based epoxy prepolymers for chain extension and flame retardation of nylon 6[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2014.
- [13] 刘策. 无卤阻燃玻纤增强尼龙 6 复合材料的制备及性能 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2017.
Liu Ce. Preparation and properties of halogen-free flame retardant glass-fiber reinforced nylon 6 composites[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology, 2017.
- [14] Li Yang, Xin Yuhua, Xue Jiaotang, et al. A novel photo-initiated approach for preparing aluminum diethylphosphinate under atmospheric pressure[J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(4):385-388.
- [15] 罗典,范敬辉,黄浩,等. 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 66 热降解行为及动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):35-39.
Luo Dian, Fan Jinghui, Huang Hao, et al. Thermal degradation dynamic model of melamine cyanurate flame retardant nylon 66 polymeric materials[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019, 35(6):35-39.
- [16] 朱长江. 新型无卤膨胀型阻燃剂的制备及其阻燃聚丙烯性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
Zhu Changjiang. Synthesis of novel intumescent flame retardant and properties investigation of flame retardant polypropylene [D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2018.