

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.021

无卤阻燃增强 PA10T 和 PA66 的阻燃机理

钟一平^{1,2},倪梦飞³,麦杰鸿²,姜苏俊²,解明晨¹

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050;

3. 江苏金发科技新材料有限公司, 江苏昆山 215334)

摘要: 采用二乙基次膦酸铝 (Alpi) 阻燃剂对质量分数 30% 的玻璃纤维增强聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 和聚己二酰己二胺 (PA66) 进行阻燃改性, 通过垂直燃烧法、锥形量热仪、热重和扫描电子显微镜 (SEM) 等手段研究了二者阻燃机理的差异。结果表明, 少量 Alpi (质量分数为 12%) 即可使 PA10T 垂直燃烧等级达到 V-0 级, 总热释放量 (THR) 从 80.4 MJ/m² 下降至 59.5 MJ/m², 峰值热释放速率 (pkHRR) 从 296.4 kW/m² 下降至 140.9 kW/m², 单位质量损失下的 CO 释放 (TCOR/TML) 提高了 132%, 具有良好的凝聚相和气相阻燃效果; 而在 PA66 体系中, Alpi 的添加改变了 PA66 的热分解过程, TCOR/TML 提高了 265%, 气相阻燃得到明显的增强, 但 THR 从 86.5 MJ/m² 下降至 72.9 MJ/m², 凝聚相阻燃不足, 单独使用 Alpi 时薄试样的垂直燃烧等级难以达到 V-0 级。利用 SEM 对其锥形燃烧后残炭进行分析表明, PA10T 材料的炭层较为平整且致密, 而 PA66 材料的炭层相对疏松且凹凸不平。

关键词: 无卤阻燃; 聚对苯二甲酰癸二胺; 聚己二酰己二胺; 阻燃机理

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-00103-04

The Flame Retarding Mechanism between Halogen-Free Flame Retardant Reinforced PA10T and PA66

Zhong Yiping^{1,2}, Ni Mengfei³, Mai Jiehong², Jiang Sujun², Xie Mingchen¹

(1. Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vantec Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China;

3. Jiangsu Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Kunshan 215334, China)

Abstract : The effect of Aluminum phosphinate (Alpi) on the flame retardancy of 30wt% glass fiber reinforced poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) and poly(hexamethylene adipamide) (PA66) was examined. The difference of flame retarding mechanism between PA10T and PA66 in this flame retardant system was studied by means of UL 94 test, cone calorimeter method (CONE), thermogravimetric analysis (TGA) method and scanning electron microscope (SEM). The results show that when the added Alpi content is 12wt%, the PA10T/GF/Alpi sample can reach UL94 V-0 level with the reduction of THR from 80.4 MJ/m² to 59.5 MJ/m², the reduction of pkHRR from 296.4 kW/m² to 140.9 kW/m² and the rate of CO release under unit mass loss (TCOR/TML) increases 132%, which means PA10T/GF/Alpi has good gas-phase and solid-phase flame retardant effect. The addition of Alpi can change the thermal decomposition process of PA66, which enhance the gas-phase flame retardant effect with the increasing of TCOR/TML in 265%. However, it's hard to reach UL94 V-0 of the PA66/GF/Alpi sample only using Alpi as fire retardant due to the weak solid-phase flame retardant effect. The analysis of residual carbon after conical combustion by SEM shows that PA10T/GF/Alpi has dense carbon layer while PA66/GF/Alpi has loose carbon layer.

Keywords : halogen free flame retardant ; poly(decamethylene terephthalamide) ; poly(hexamethylene adipamide) ; flame retardant mechanism

玻璃纤维 (GF) 增强尼龙 (PA) 材料因具有优异的力学性能、耐热性、耐腐蚀和耐磨等特点而常被应用在汽车部件、电子电器、家电和油管等产品中

^[1-4]。在电子电气行业中, 无铅表面贴装技术 (SMT) 的应用要求元器件能够承受 260 ~ 270℃ 的高温, 且产品越来越小, 对材料的耐温性要求越来越高, 传统

通讯作者: 钟一平, 博士, 产品研发工程师, 主要从事改性塑料研发工作 E-mail: zhongyiping@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-01-25

引用格式: 钟一平, 倪梦飞, 麦杰鸿, 等. 无卤阻燃增强 PA10T 和 PA66 的阻燃机理 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 103-106.

Zhong Yiping, Ni Mengfei, Mai Jiehong, et al. The flame retarding mechanism between halogen-free flame retardant reinforced PA10T and PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 103-106.

的 PA66 等无法满足要求限制了 PA 材料的应用^[5]。在电子电器行业中,通常要求达到垂直燃烧性能达到 V-0 级,传统用有卤阻燃剂的材料因燃烧时会产生有毒物质而达不到 RoHS 和 WEEK 指定要求,促使了产品的无卤化趋势^[6-9]。近年来,二乙基次膦酸铝(Alpi)因具有无卤、无毒和耐温性好而被广泛应用于 PA 材料中^[10-13]。

关于无卤阻燃 GF 增强尼 PA66,目前已多有报道^[14-17],而无卤阻燃 GF 增强高温 PA 的研究则鲜有报道,尤其是无卤阻燃高温 PA 的阻燃机理研究。基于以上背景,笔者通过垂直燃烧法、锥形量热仪、热重(TG)和扫描电子显微镜(SEM)等手段详细研究并对比 GF 增强 PA10T 和 PA66 的无卤阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA10T: 相对黏度为 2.2,金发科技股份有限公司;

PA66: ERP27,平顶山神马工程塑料有限公司;

GF: 直径 10 μm ,中国巨石股份有限公司;

Alpi: 三角洲石油公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40D 型,南京瑞亚福斯特高聚物装备有限公司;

挤出喂料秤: OP 5 型,德国布拉本德公司;

注塑机: HTF86 / TJ 型,宁波海天公司;

SEM: JSM-6700 型,日本 JEOL 公司;

燃烧箱: HVUL2 型,美国 Atlas 公司;

TG 分析仪: TGA 209F3 型,德国 NETZSCH 公司;

锥形量热仪: FTT0007 型,英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

将 PA66 和 PA10T 在鼓风干燥箱中干燥 4 h,按照表 1 配方通过计量秤将树脂和阻燃剂从主喂料口加入到双螺杆挤出机中,在挤出机后段通过计量秤将 GF 加入到侧喂料口中,最后挤出造粒。螺杆转速均为 350 r/min, PA10T 的加工温度为 270 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$, PA66 的加工温度为 250 ~ 270 $^{\circ}\text{C}$,最后将粒料烘干并注塑成标准试样。

1.4 性能测试

垂直燃烧测试: 试样尺寸为 125 mm $\times$ 13 mm $\times$ 1.6 mm,按照 UL94 标准测试;

锥形量热仪测试: 100 mm $\times$ 100 mm $\times$ 3 mm,按照 ISO 5660-1 : 2002 标准,辐射功率 50 kW/m²;

TG 分析: 空气气氛,以 20 $^{\circ}\text{C}$ / min 的升温速率

从 300 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 750 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 无卤阻燃增强 PA10T 或 PA66 配方 %

试样编号	PA10T	PA66	GF	Alpi
1 [#]	70		30	
2 [#]	61		30	9
3 [#]	58		30	12
4 [#]	55		30	15
5 [#]	52		30	18
6 [#]	49		30	21
7 [#]		70	30	
8 [#]		61	30	9
9 [#]		58	30	12
10 [#]		55	30	15
11 [#]		52	30	18
12 [#]		49	30	21

2 结果与讨论

2.1 阻燃性分析

表 2 是 30% GF 增强 PA10T 和 PA66 体系添加不同 Alpi 的垂直燃烧结果。从表 2 可以看出,随着 Alpi 含量的增加,PA10T 和 PA66 体系的燃烧时间逐渐缩短,阻燃性逐渐提高。PA10T 材料添加质量分数为 12% 的 Alpi 就达到 UL94 V-0 级,而 PA66 材料在添加质量分数为 18% 的 Alpi 才达到 UL94 V-1 级,添加量少时容易滴落,即使 Alpi 添加至 21% 时也达不到 UL94 V-0 级别。U. Braun 等^[18]研究报道,体系中苯环含量越高,越有利于凝聚相中成炭作用。结合材料结构决定性能,可以推测导致 PA10T 和 PA66 阻燃性差异的原因可能是前者是半芳香族 PA,而后者是脂肪族 PA。

表 2 PA10T 或 PA66 复合材料垂直燃烧测试结果

试样编号	燃烧时间 ¹⁾ (t_1, t_2) / s	滴落引燃	燃烧等级
1 [#]		是	无等级
2 [#]	21, 0.8	否	V-1
3 [#]	7.5, 2.1	否	V-0
4 [#]	4.2, 1.3	否	V-0
5 [#]	1.3, 0.9	否	V-0
6 [#]	0.8, 0.8	否	V-0
7 [#]		是	无等级
8 [#]		是	无等级
9 [#]		是	无等级
10 [#]	16, 20	是	V-2
11 [#]	10.2, 9.4	否	V-1
12 [#]	5.0, 11.7	否	V-1

注: 1) t_1 为第一次施焰后的有焰燃烧时间; t_2 为第二次施焰后的有焰燃烧时间。

2.2 热分解分析

图 1 为空气气氛, PA10T 和 PA66 复合材料的 TG/DTG 曲线。由图 1 可见, Alpi 添加后材料失重 5% 的温度均降低了约 30 $^{\circ}\text{C}$,说明 Alpi 促进了材料的分解,降低了复合材料的热稳定性。由 DTG 曲线可以看出, PA66 / GF / Alpi 复合材料出现双峰

而 PA10T/GF/Alpi 复合材料只有单峰,说明 Alpi 的添加改变了 PA66 材料的分解行为。通过 750℃ 残炭率的对比可以发现,Alpi 的添加使 PA10T 残炭率有明显增加,从原来的 29.6% 增加到 36.4%,而 PA66 材料无明显提升。由此推测,PA10T 和 PA66 结构的差异导致 Alpi 在体系中发生的反应有所差异,PA10T/GF/Alpi 可能是凝聚相阻燃机理为主而 PA66/GF/Alpi 可能是气相阻燃机理为主。

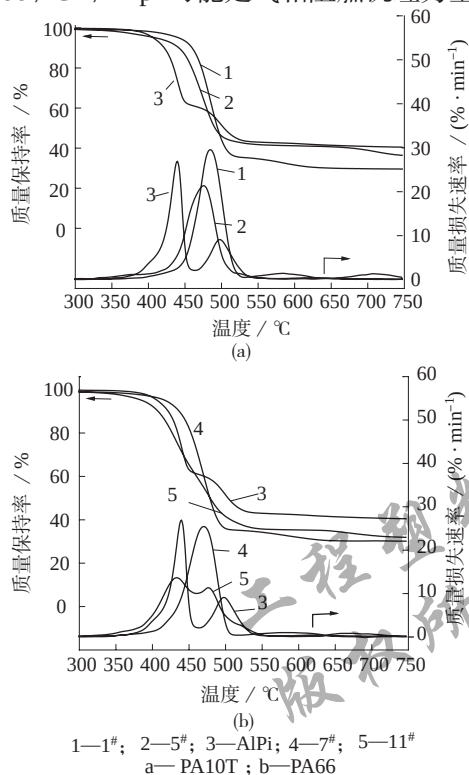


图1 PA10T 和 PA66 复合材料及 Alpi 的 TG/DTG 曲线

2.3 锥形量热分析

为了进一步研究 PA10T 和 PA66 阻燃性存在差异的原因,通过锥形量热仪对 PA10T 和 PA66 体系阻燃性进行测试和分析。表 3 为锥形量热数据。从表 3 可以看出,PA10T 的点燃时间 (TTI) 均比 PA66 的长,说明 PA10T 更难燃,这主要是 PA10T 的热分解温度较 PA66 高,热稳定性较好。Alpi 的添加均能降低 PA10T 和 PA66 的峰值热释放速率 (pkHRR) 和总热释放量 (THR),提高残炭量 (MR),这主要是 Alpi 高温分解后可生成聚磷酸盐、偏磷酸盐等含磷物质,增强材料的凝聚相阻燃效果。添加 Alpi 后,PA10T 材料的 pkHRR 从 296.4 kW/m² 下降至 140.9 kW/m² (降幅高达 52%),而 PA66 材料从 362.4 kW/m² 下降至 213.9 kW/m² (降幅为 41%);PA10T 的 THR 从 80.4 MJ/m² 下降至 59.5 MJ/m² (降幅高达 29%),而 PA66 从 86.5 kW

/m² 下降至 72.9 kW/m² (降幅 16%);PA10T 的 MR 为 37.9%,明显高于 PA66 (33.5%)。以上说明 PA10T/GF/Alpi 体系形成更多的炭层,产生更少的可燃物,凝聚相效果远优于 PA66/GF/Alpi 复合材料。另外,Alpi 的添加增加了材料单位质量损失下的 CO 释放 (TCOR/TML, TCOR 为 CO 总释放量, TML 为总质量损失),这主要是 Alpi 受热分解出磷化氢、磷氧自由基等自由基捕捉剂^[19],该类物质能淬灭裂解过程中的自由基,终止燃烧链段的反应,减少材料燃烧热的释放,降低了热量的反馈,进而减缓材料的燃烧,使得燃烧不充分的炭颗粒增加。PA10T 的 TCOR/TML 提升了 132%,而 PA66 提升了 265%,这说明 PA10T/GF/Alpi 和 PA66/GF/Alpi 体系均具有明显的气相阻燃效果,但 PA66 材料的气相阻燃效果明显优于 PA10T 材料。

表3 锥形量热数据

试样 编号	TTI s	pkHRR/ (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	MR/ %	TML/ g	TCOR/ g	TCOR/ TML (g/g)
1 [#]	97	296.4	84.0	30.4	28.0	1.181	0.041
5 [#]	122	140.9	59.5	37.9	28.2	2.828	0.095
7 [#]	63	362.4	86.5	30.1	27.0	0.625	0.023
11 [#]	76	213.9	72.9	33.5	27.1	2.270	0.084

2.4 残炭形貌分析

为了更进一步研究 PA10T/GF/Alpi 和 PA66/GF/Alpi 阻燃差异性,采用 SEM 分别对其锥形燃烧后残炭进行分析,其 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 可以看出,PA10T 材料的炭层较为平整且致密,有效地阻止热量的传递,防止材料进一步降解,同时也有效地隔绝可燃气体的逸出,抑制燃烧的进行。而 PA66 材料的炭层相对疏松且凹凸不平,炭层质量较差,不能起到有效地隔绝热量和物质交换的作用,导致凝聚相阻燃效果远不如 PA10T。

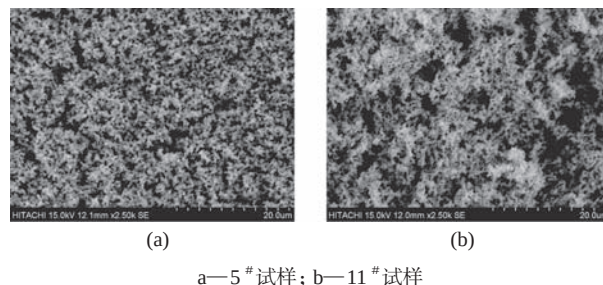


图2 PA10T/GF/Alpi 和 PA66/GF/Alpi 复合材料的残炭 SEM 图

上述分析说明,Alpi 在 PA10T 和 PA66 的凝聚相阻燃效果和气相阻燃效果有差异,可能是 Alpi 在脂肪族和半芳香族尼龙材料的反应历程不同:Alpi 产生的聚磷酸盐、偏磷酸盐类物质容易与半芳香族 PA 发生交联反应促进连续且致密炭层的生成;在

脂肪族尼龙中 Alpi 产生的酸性物质容易促使 PA 降解,生成大量磷化氢等自由基捕捉剂,进而抑制材料的燃烧,该推测与 U. Braun^[18] 的研究结果相同。

3 结论

笔者测试了 PA10T/GF/Alpi 和 PA66/GF/Alpi 复合材料的垂直燃烧,通过锥形量热分析、TG 分析法和 SEM 对其机理进行了探究,结果表明:

(1) Alpi 是 PA10T 和 PA66 的无卤阻燃剂,随着添加量的增加,燃烧时间变短,PA10T 材料在添加量较少的情况下阻燃性能即可达到 UL94 V-0 级,而 PA66 则难以达到 UL94 V-0 级。

(2) Alpi 在 PA10T 和 PA66 中同时存在气相和凝聚相阻燃效果;Alpi 在 PA10T 体系的阻燃机理偏向于凝聚相阻燃,而在 PA66 体系中偏向气相阻燃机理且凝聚相阻燃效果较差。

参考文献

- [1] 王悦音,马猛,王卫明,等. 无卤阻燃长玻纤增强尼龙 66 的制备及性能表征 [J]. 塑料,2017,46(4):47-53.
Wang Yueyin, Ma Meng, Wang Weiming, et al. Preparation and characterization of halogen-free flame retardant long-glass fiber reinforced nylon 66[J]. Plastics, 2017, 46(4):47-53.
- [2] 陈俊,胡建华,张译方,等. 滑石粉-玻纤协同增强尼龙复合材料 [J]. 广东化工,2018,45(9):33-35.
Chen Jun, Hu Jianhua, Zhang Yifang, et al. Synergistic reinforcing effects of pa6 composites filled with talc and glass fiber[J]. guangdong chemical industry, 2018, 45(9):33-35.
- [3] 张鹏飞,陆波. 增韧剂对玻纤增强尼龙 66 力学性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备,2017,43(12):43-45.
Zhang Pengfei, Lu Bo. Effects of toughening agents on performances of glass fiber reinforced PA66[J]. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2017, 43(12):43-45.
- [4] 许军,马静,丁会利. 工程塑料 PA6 增韧改性的研究进展 [J]. 塑料工业,2015,43(12):1-4.
Xu Jun, Ma Jing, Ding Huili. Study Progress in toughening engineering plastics nylon 6[J]. China Plastic Industry, 2015, 43(12):1-4.
- [5] 宋海硕,周登凤,张道海,等. 短玻纤增强尼龙 10T 复合材料的热氧化性能 [J]. 材料工程,2017,45(12):43-49.
Song Haishuo, Zhou Dengfeng, Zhang Daohai, et al. Thermal-oxidative aging properties of short glass fiber reinforced nylon 10t composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(12):43-49.
- [6] 吕文涛,马永梅,杨伏良,等. 聚合法制备无卤阻燃尼龙的研究进展 [J]. 化学通报,2017,80(2):157-163.
Lyu Wentao, Ma Yongmei, Yang Fuliang, et al. Research progress in preparation of non-halogen flame retardant nylon by polymerization[J]. Chemistry Bulletin, 2017, 80(2):157-163.
- [7] Bhaskar T, Kaneko J, Muto A, et al. Effect of poly(ethylene terephthalate) on the pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene and catalytic debromination of the liquid products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 71:765-777.
- [8] Uddin M A, Bhaskar T, Kaneko J, et al. Dehydrohalogenation during pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene (HIPS-Br) mixed with polyvinylchloride (PVC) [J]. Fuel, 2002, 81:1819-1825.
- [9] 赵泽文,肖淑娟,于守武. 尼龙无卤阻燃研究进展 [J]. 塑料科技, 2018, 46(12):128-132.
Zhao Zewen, Xiao Shujuan, Yu Shouwu. Research progress in nonhalogen flame retardant of nylon[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(12):128-132.
- [10] Feng Jianxiang, Su Shengpei, Zhu Jin. An intumescent flame retardant system using β -cyclodextrin as a carbon source in polylactic acid (PLA)[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(7):1115-1122.
- [11] 王影洲,丁欣茹,姜浩,等. 新型无卤阻燃剂二乙基次膦酸铝的合成及阻燃应用 [J]. 南京师大学报,2016,39(2):33-37.
Wang Yingzhou, Ding Xinru, Jiang Hao, et al. Synthesis and application of novel halogen-free flame retardant aluminum diethylphosphinate[J]. Journal of Normal University, 2016, 39(2):33-37.
- [12] Wang Deyi, Andreas L, Wang Yuzhong, et al. Preparation and burning behaviors of flame retarding biodegradable poly (lactic acid)nanocomposite based on zinc aluminum layered double hydroxide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2474-2480.
- [13] Liu Xueqi, Wang Deyi, Wang Xxiuli, et al. Synthesis of organo-modified α -zirconium phosphate and its effect on the flame retardancy of IFR poly(lactic acid) systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(5):771-777.
- [14] Braun U, Scharrel B, Fichera M A, et al. Flame retardancy mechanism of aluminum phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8):1528-1545.
- [15] Hu Zhi, Chen Li, Lin Gongpeng, et al. Flame Retardant of Glass-fibre-reinforced Polyamide 6 by a Novel Metal Salt of Alkylphosphonic Acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9):1538-1545.
- [16] 陈先敏,兰修才,李谦,等. 无卤阻燃增强尼龙 66 提高氧指数的研究 [J]. 塑料工业,2015,43(8):95-98.
Chen Xianmin, Lan Xiucan, Li Qian, et al. Study on improving the oxygen index in non-halogen flame retardant reinforced nylon 66[J]. China Plastic Industry, 2015, 43(8):95-98.
- [17] 刘志文,常晓文,周俊杰,等. 高性能无卤阻燃 PA66 的制备和性能研究 [J]. 塑料工业,2016,44(6):5-7.
Liu Zhiwen, Chang Xiaowen, Zhou Junjie, et al. Study on preparation and properties of high performance halogen-free flame retardant nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6):5-7.
- [18] Braun U. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate:thermal and thermo-oxidative effects[J]. Polymer International, 2013, 62(11):1608-1616.