

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.024

三聚氰胺聚磷酸盐阻燃聚甲醛研究

陈先敏^{1,2}, 于向天¹, 周涛¹, 张爱民¹, 李谦², 兰修才²

(1. 四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065; 2. 中蓝晨光化工研究设计院有限公司, 成都 610041)

摘要: 为了制备白色无卤阻燃聚甲醛 (POM) 材料, 采用三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP)、聚氨酯弹性体 (PUR-T)、吸醛剂等组成膨胀阻燃体系, 同时添加抗氧剂、润滑剂等制备阻燃 POM 材料, 考察了材料的阻燃性能、黄变指数、力学性能及热性能。结果表明, 当阻燃剂 MPP 添加量为 45% 及以上时, 阻燃 POM 材料的阻燃级别达 UL-94 V-0 级, 极限氧指数在 31% 以上, 达到了阻燃材料的要求, 但此时材料力学性能降低较多, 需进一步研究加以改善; 阻燃 POM 的黄变不严重, 满足白度要求; MPP 降低了 POM 的热稳定性, 但提高了残炭率。

关键词: 三聚氰胺聚磷酸盐; 无卤阻燃; 聚甲醛

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)11-0109-04

Study of Melamine Polyphosphate Flame Retardant Polyoxymethylene

Chen Xianmin^{1,2}, Yu Xiangtian¹, Zhou Tao¹, Zhang Aimin¹, Li Qian², Lan Xiucan²

(1. The State Key Lab of Polymer Materials Engineering of Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. China Bluestar Chengrand Chemical Research & Design Co. Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract : In order to prepare white non-halogen flame retardant polyoxymethylene (POM), melamine polyphosphate (MPP), polyurethane elastomer (PUR-T) and aldehyde absorbing agent were used as expansion flame retardant system, and antioxidant, lubricant and other additives were introduced simultaneously to achieve flame retardant POM. The flame retardancy, yellowing index, mechanical properties and thermal performance of flame retardant POM were investigated. The results indicate that when the composition of MPP was above 45%, the flame retardant grade of POM reached UL94 V-0, with the oxygen index surpassed 31%, meeting the requirements of flame retardant POM, while the mechanical properties decreased obviously which needed to improve in the further research. The yellowing phenomenon was not serious, so the material could meet the whiteness requirement. MPP decreased the thermostability of POM, while increased the carbon yield.

Keywords : melamine polyphosphate ; non-halogen flame retardant ; polyoxymethylene

聚甲醛 (POM) 是一种综合性能优良的工程塑料, 其在力学性能、抗蠕变性、抗疲劳性、耐磨性、自润滑性等方面具有突出的优点, 但其又在抗老化性、耐热性、缺口敏感性及阻燃性等方面存在较多缺陷^[1-2]。其中, POM 的极限氧指数 (LOI) 只有 14.9%, 极大地限制了材料的应用范围, 因此需改善 POM 的阻燃性以满足其在电子电器等行业中的应用^[3-4]。

由于 POM 结构的特殊性, 其热稳定性差, 在燃烧过程中以“拉链”式降解成易燃烧的甲醛气体, 甲醛极易被氧化为甲酸, 甲酸又可促进 POM 的分解; 同时酸碱也极易引起 POM 的降解^[5-7]。所以, 阻燃 POM 具有相当大的难度, 很多阻燃剂并不适合 POM 的阻燃, 通常采用膨胀型阻燃体系^[8], 如以包覆红磷、聚磷酸铵 (APP)、三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 等为酸源, 以酚醛树脂、聚氨酯弹性体 (PUR-T)、季

戊四醇等为成炭剂, 以三聚氰胺及其三嗪衍生物为吸醛剂兼气源。笔者采用 MPP, PUR-T, 吸醛剂等组成膨胀阻燃体系, 来制备白色无卤阻燃 POM 材料, 可满足电子电器行业的需求。其中, 阻燃剂 MPP 是一种磷氮协同型环保阻燃剂, 其外观为白色粉末, 含磷量超过 15%, 含氮量超过 40%, 分解温度超过 300℃, 其具有热稳定性好、水溶性小、发烟性小、分散性好等特点, 广泛用于各种塑料的阻燃^[9-14]; PUR-T 既是增韧剂, 同时又有成炭剂的作用。

1 实验部分

1.1 主要原料

POM : M90, 云南云天化股份有限公司;

联系人: 陈先敏, 主要从事改性工程塑料和赤磷阻燃母料的产品开发

收稿日期: 2016-08-21

PUR-T: 烟台万华聚氨酯股份有限公司;
MPP: 镇江星星阻燃剂有限公司;
吸醛剂: 广州润道化工有限公司;
抗氧剂、润滑剂: 市售;
硅油: 1000cs, 美国道康宁公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机: 螺杆直径 25 mm, 晨光化工研究院塑料机械研究所;

注塑机: K-TEC40 型, 米拉克龙国际公司;

电子万能试验机: CMT4104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁摆锤式冲击试验机: XBJ-7.5 / 11 型, 长春市新科实验仪器设备有限公司;

水平-垂直燃烧仪: HK-HVRA 型, 珠海市华科检测设备有限公司;

氧指数测定仪: HC-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

熔体流动速率 (MFR) 仪: uPXRZ-400A 型, 吉林大学科教仪器厂;

全自动白度仪: WSD-III, 上海昕瑞仪器仪表有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA Q50, 美国 Waters 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204F1, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 POM 树脂, PUR-T, MPP 及各种助剂按一定配比准确称量, 其中 PUR-T 质量分数固定为 6%, 抗氧剂、润滑剂、吸醛剂总量为 1%, 硅油适量, 其它配方见表 1。先将称好的颗粒料加入高速混合机中, 再倒入一定量的硅油, 混合 1~2 min 后再加入各种粉料, 再混合 3~4 min 后出料; 然后将混合均匀的物料加入双螺杆挤出机中, 在 170~185℃ 条件下挤出, 挤出料条经水冷、切粒; 再将切好的料料放在 90℃ 的烘箱中干燥 3~4 h, 最后用注塑机在 170~185℃ 条件下注塑成标准样条。

表 1 不同含量 MPP 阻燃 POM 材料的主要成分配方 %

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
POM	83	78	73	68	63	58	53	48	43
MPP	10	15	20	25	30	35	40	45	50

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测

试;

LOI 按 GB/T 2406-2009 测试;

垂直燃烧性能按 UL-94 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 温度 190℃, 载荷 2.16 kg;

黄色指数按 HG/T 3862-2006 测试;

TG 分析: 氮气气氛, 升温速率 10℃/min, 温度范围 30~600℃;

DSC 分析: 氮气气氛, 升降温速率 10℃/min, 温度范围 30~200℃。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 POM 的力学性能、流动性和阻燃性能

表 2 示出不同含量 MPP 阻燃 POM 的性能。

表 2 不同含量 MPP 阻燃 POM 材料的性能

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
拉伸强度 / MPa	44.31	42.68	39.54	33.00	31.70	29.66	26.41	25.17	17.38
弯曲强度 / MPa	64.07	62.89	57.42	50.33	50.62	44.89	40.44	37.55	20.40
冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	4.38	3.67	3.04	2.14	2.25	2.06	2.00	1.75	1.52
MFR / [g·(10 min) ⁻¹]	3.1	2.9	3.6	5.0	4.5	4.0	3.0	2.2	1.3
LOI / %	23.9	24.5	23.5	23.0	25.7	25.9	27.8	31.9	33.0
垂直燃烧等级	HB	HB	HB	V-1	V-1	V-1	V-1	V-0	V-0

从表 2 可看出, 阻燃 POM 的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度大致随 MPP 含量的增加而降低。添加 50% MPP 的阻燃 POM 材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度只有添加 10% MPP 时的 39.2%, 31.8% 和 34.7%, 分别为 17.38 MPa, 20.40 MPa, 1.52 kJ/m²。

MFR 随 MPP 含量的增加大致呈先提高后降低的趋势; 其中 MPP 添加量为 25% 的 4[#] 试样的 MFR 最高, 为 5.0 g/10 min; 而 MPP 添加量为 50% 的 9[#] 试样, 其 MFR 最低, 为 1.3 g/10 min。

从阻燃性能来看, LOI 除 3[#], 4[#] 试样可能有误差外, 基本上随阻燃剂 MPP 含量的增加呈递增趋势, 当 MPP 含量为 50% 时, 阻燃 POM 的 LOI 最高, 达 33.0%。当 MPP 含量为 10%~20% 时, 阻燃 POM 材料不能分级; 阻燃剂 MPP 含量为 25%~40% 时, 其垂直阻燃等级为 V-1 级; 阻燃剂 MPP 含量在 45%~50% 时, 其垂直燃烧等级为 V-0 级, LOI 在 31% 以上。

2.2 阻燃 POM 的黄色指数分析

图 1 示出不同含量 MPP 阻燃 POM 材料的黄色指数。从图 1 可看出, 黄色指数并没有像力学性能、阻燃性等变化一样呈现大致规律性, 这是因为黄色指数的影响因素除了与阻燃剂含量有关外,

还与加工过程中的温度变化、螺杆剪切、设备清洁度、物料在设备中的停留时间以及注塑制样过程等因素有关。不同 MPP 含量阻燃 POM 材料的黄色指数范围在 9.5~12.5。其中 MPP 含量为 20% 的 3[#] 试样黄变最不明显,其黄色指数值为 9.645; MPP 含量为 50% 的 9[#] 试样黄变最严重,其值为 12.450。整体来说, MPP 阻燃 POM 材料的黄变不严重,能满足白色无卤阻燃材料白度的要求。

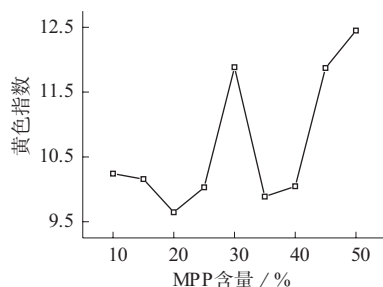


图1 不同含量 MPP 阻燃 POM 的黄色指数

2.3 阻燃 POM 的 TG 分析

图 2 为不同含量 MPP 阻燃 POM 的 TG 曲线,表 3 为相应的 TG 分析数据。由图 2 和表 3 可以看出,随着阻燃剂 MPP 含量的增加,阻燃 POM 的分解起始点和终止点的温度都呈降低趋势,说明阻燃剂 MPP 含量的增加降低了阻燃 POM 材料的热稳定性。由表 3 中阻燃 POM 的残炭率可以看出,随着阻燃剂 MPP 含量的增加,其残炭率逐步增加,说明阻燃剂含量的增加促进了阻燃 POM 体系的成炭,因此随着阻燃剂含量的增加其阻燃性得到了提高,当阻燃剂 MPP 含量为 45% 和 50% 所对应的 8[#] 和 9[#] 试样的残炭率都在 17% 以上,其阻燃性也达到 UL-94 V-0 级。

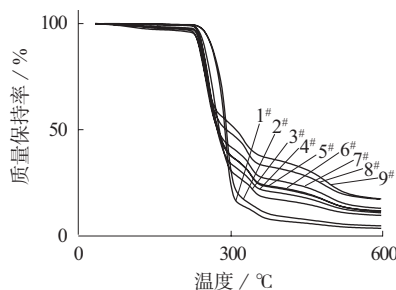


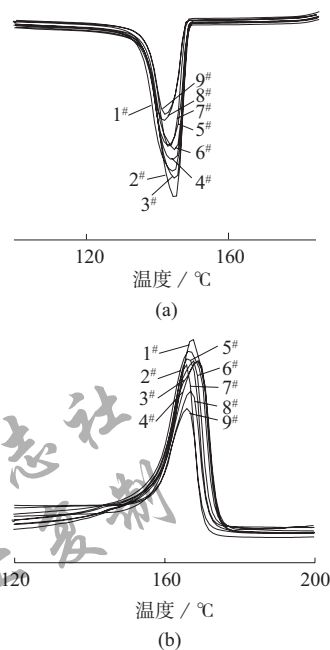
图2 不同含量 MPP 阻燃 POM 的 TG 曲线

表3 不同含量 MPP 阻燃 POM 的 TG 分析数据

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
分解起始点 / °C	260.2	260.1	241.0	236.7	236.1	234.5	233.4	228.8	228.8
分解终止点 / °C	372.2	370.4	358.8	354.8	354.7	353.8	353.1	347.7	346.4
残炭率 / %	3.50	4.69	9.59	10.81	11.46	11.74	12.95	17.13	17.38

2.4 阻燃 POM 的 DSC 分析

图 3 为不同含量 MPP 阻燃 POM 的降温结晶和升温熔融 DSC 曲线,相应阻燃 POM 材料的结晶温度 (T_c)、熔融温度 (T_m)、熔融热 (ΔH) 及结晶度 (X_c) 数值如表 4 所示。



a—降温曲线; b—升温曲线

图3 不同含量 MPP 阻燃 POM 的 DSC 曲线

表4 不同含量 MPP 阻燃 POM 的 DSC 分析数据

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
T_c / °C	144.5	145.0	145.2	144.1	143.1	144.8	143.3	141.8	142.3
T_m / °C	167.3	166.6	168.8	168.6	166.2	167.5	165.7	166.9	166.0
ΔH / (J · g ⁻¹)	77.62	90.96	94.79	92.27	80.51	75.27	64.36	56.89	46.1
X_c / %	40.85	47.87	49.89	48.56	42.37	39.62	33.87	29.94	24.26

由表 4 可以看出,随着阻燃剂 MPP 含量的增加,材料的熔融热先提高后降低,其结晶度的变化趋势也相似,其中 MPP 含量为 20% 的 3[#] 试样的结晶度最高,为 49.89%,而 MPP 含量为 50% 的 9[#] 试样的结晶度最低,为 24.26%。共聚 POM 的结晶度一般在 70%~75%^[15],说明阻燃剂 MPP 的加入明显降低了阻燃 POM 材料的结晶度。

3 结论

(1) 当 MPP 添加量为 45% 及以上时,阻燃 POM 材料的垂直燃烧性能达 UL-94 V-0 级, LOI 在 31% 以上,但材料的流动性较差,力学性能降低较多,应进一步研究加以改善。

(2) MPP 阻燃 POM 材料的黄色指数在 9.5~12.5,能满足白色无卤阻燃材料白度的要求。

(3) MPP 阻燃 POM 材料的分解起始点和终止

点温度随着阻燃剂 MPP 含量的增加而逐步降低,残炭率随阻燃剂 MPP 含量的增加而增加,当阻燃 POM 材料达 UL94 V-0 级时,阻燃 POM 材料的残炭率都在 17% 以上。

(4)MPP 阻燃 POM 材料的结晶度随着 MPP 含量的增加先提高后降低,但均明显低于共聚 POM 的结晶度,说明阻燃剂 MPP 的加入降低了阻燃 POM 材料的结晶度。

参考文献

- [1] 陈辉,杜学臣.聚甲醛改性进展[J].化学工程与装备,2012(12):157-158.
Chen Hui, Du Xuecheng. Modification progress of polyoxymethylene[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012(12):157-158.
- [2] 刘莉,徐开杰.聚甲醛改性研究现状[J].工程塑料应用,2008,36(2):71-72.
Liu Li, Xu Kaijie. Present situation of research on the modification of polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(2):71-72.
- [3] 纪立春,刘志福,李美荣,等.聚甲醛技术进展和发展前景[J].精细化工原料及中间体,2006(6):23-24.
Ji Lichun, Liu Zhifu, Li Meirong, et al. Technical progress and development prospect of polyoxymethylene[J]. Fine Chemical Raw Materials and Intermediates, 2006(6):23-24.
- [4] 中国科学院吉林应用化学研究所.聚甲醛[M].北京:燃料化学工业出版社,1973:158,165.
Jilin Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Polyoxymethylene[M]. Beijing: Fuel Chemical Industry Press, 1973:158, 165.
- [5] Zhang Q, Chen Y H. Synergistic effects of ammonium polyphosphate / melamine intumescent system with macromolecular char former in flame-retarding polyoxymethylene[J]. J Polym Res, 2011, 18:293-303.
- [6] Snchea-soto M, Illescas S, Milliman H, et al. Morphology and thermomechanical properties of melt-mixed polyoxymethylene / polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(9):846-858.
- [7] 张美玲.阻燃聚甲醛的研究[D].燃料化学工业出版社:大连工业大学,2010:5-10.
- Zhang Meiling. Study on the flame retardant POM composites[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2010:5-10.
- [8] 田一政,李武斌,刘常进,等.聚甲醛的阻燃研究新进展[J].塑料工业,2011,39(9):1-4,72.
Tian Yizheng, Li Wubin, Liu Changjin, et al. Recent Progress in Flame Retardant Polyoxymethylene[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(9):1-4, 72.
- [9] 欧育湘.阻燃剂[M].北京:国防工业出版社,2009:275-276.
Ou Yuxiang. Flame retardant[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2009:275-276.
- [10] 钱立军.新型阻燃剂制造与应用[M].北京:化学工业出版社,2013:228-232.
Qian Lijun. Manufacture and application of new flame retardant. Beijing: Chemical Industry Press, 2013:228-232.
- [11] 杨阳,任艳蓉,张文凯,等.磷-氮膨胀型阻燃剂复配协同阻燃聚甲醛的研究[J].工程塑料应用,2014,42(10):93-97.
Yang Yang, Ren Yanrong, Zhang Wenkai, et al. Study of flame-retarded POM based on phosphorus-nitrogen compounding flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(10):93-97.
- [12] 付瑶,徐元清,蒋元力,等.磷-氮膨胀型阻燃聚甲醛的制备与性能研究[J].现代化工,2014,34(9):64-67.
Fu Yao, Xu Yuanqing, Jiang Yuanli, et al. Preparation and performance of phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant polyoxymethylene[J]. Modical Chemical Industry, 2014, 34(9):64-67.
- [13] 于奋飞,陈英红,张青.无卤协效膨胀阻燃聚甲醛体系的性能和阻燃机理[J].工程塑料应用,2011,39(3):5-9.
Yu Fengfei, Chen Yinghong, Zhangqin. The properties and flame retardant mechanism of the non halogen synergistic effect expansion flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 34(3):5-9.
- [14] 樊真,赵小平.阻燃聚甲醛的研究[J].工程塑料应用,2002,30(10):1-4.
Fan Zhen, Zhao Xiaopin. Study on flame retardant polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(10):1-4.
- [15] 张玉龙,张文栋,严晓峰.实用工程塑料手册[M].北京:机械工业出版社,2012:245-247.
Zhang Yulong, Zhang Wendong, Yan Xiaofeng. Handbook of practical engineering plastics[M]. Beijing: China Machine Press, 2012:245-247.