

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.025

MCA 阻燃 PA66 的研究

王丰,梁惠强,金雪峰,岑茵,丁超,谭麟,冯德才,孙东海

(金发科技股份有限公司,广州 510663)

摘要:通过扫描电子显微镜、热重分析-傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热等研究了三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)阻燃 PA66 体系的微观形貌与性能。结果表明, MCA 在 PA66 体系中呈片状分布,但随用量的增加有一定的团聚现象; MCA 与 PA66 存在一定的相互作用而使得 MCA 和 PA66 的热稳定性均下降, PA66/MCA 体系中第二阶段的分解产物与未加 MCA 的 PA66 基本相同; MCA 具有异相成核作用但会降低结晶速度。同时考察了不同含量 MCA、不同加工助剂、着色剂对材料性能的影响。当 MCA 质量分数为 5%~10% 时,阻燃等级达到 UL 94 V-0 级,同时力学性能较好,加工助剂及着色剂中硬脂酸钙、EBS、络合红 R297 对阻燃性能没有负面影响,但蒙旦酯蜡、PE 基黑种、铁红 R206 对阻燃性能有负面影响。

关键词:三聚氰胺氰尿酸盐; PA66; 无卤阻燃

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0104-04

Study on MCA Flame Retardant PA66

Wang Feng, Liang Huiqiang, Jin Xuefeng, Cen Yin, Ding Chao, Tan Lin, Feng Decai, Sun Donghai

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

Abstract: The microstructure and properties of MCA flame-retardant PA66 were studied by SEM, TG-FTIR, DSC. The results show that a patchy distribution of MCA is found in PA66, with the increase of its content, agglomeration happens in the matrix. The study also indicates interaction between MCA and PA66 can decrease their thermal stability, with the evidence that the products of the second phase decomposition are basically the same as the PA66 resin, on the other hand, MCA can induce a heterogeneous nucleation while reduce crystallization rate. For the flame retardant properties' part, MCA is highly effective but relatively sensitive. Meanwhile, the effects of MCA content, various additives and colorants on flame retardant and mechanical properties were investigated as follows, in the case of MCA amount ranges from 5%~10%, the comprehensive properties excel in flame-retardant(V-0) and mechanical property. Referring to the flame retardant property, calcium stearate, EBS, complexes-red has no negative effects but motan ester wax, PE-based CB and iron red has negative effect on the flame retardant property.

Keywords: melamine cyanuric; PA66; halogen-free flame retardant

聚酰胺(PA)树脂具有力学性能、阻隔性能、耐热性、耐磨性、耐化学药品性优异的特点,广泛应用于机械制造业、电动工具、电子电器及交通运输等领域。由于 PA66 的阻燃等级为 UL 94 V-2 且极限氧指数只有 26.7%,影响了在电子电器行业的应用,通常添加溴系阻燃剂、红磷、次磷酸盐、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)等提高 PA66 的阻燃性能,其中 MCA 阻燃体系具有绿色环保、电性能优良、烟密度低、密度低、颜色易配等性能广泛用于连接器、低压电器、接触器、普通电器壳体等^[1-3]。

文献研究表明, MCA 是通过氢键络合形成大分子的平面结构^[4-6]。笔者着重研究了 MCA 阻燃 PA66 体系的微观形貌与性能,证明了 MCA 与 PA66 之间存在一定的相互作用,并研究了一些影响

阻燃性能的因素,对工业产品开发具有指导意义。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 相对黏度 2.4, 法国罗地亚化工公司;

MCA: 平均粒径 5 μm , 四川精细化工设计研究院;

抗氧剂 1098: 天津利安隆新材料股份有限公司;

硬脂酸钙: 发基化学品(张家港)有限公司;

蒙旦酯蜡: 德国巴斯夫股份公司;

乙撑双硬脂酰胺(EBS): 信元化学株式会社;

钛白粉 R103: 美国杜邦公司;

联系人: 王丰, 硕士, 主要从事改性聚酰胺的研究

收稿日期: 2014-11-24

铁红 R206 : 上海创羿贸易有限公司;
 络合红 R297 : 德国巴斯夫股份公司;
 PE 基黑种 : 美国卡博特公司;
 PA 基黑种 : 英国高莱公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: STS35 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: BS80-Ⅲ型, 广州博创机械有限公司;

万能材料试验机: UTM4104 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

电子冲击试验仪: HIT515P 型, 德国 Zwick / Roell 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400N 型, 日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR27 型, 德国 Bruker 公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 204 F1 型, 德国 NETZSCH 公司;

垂直燃烧测试仪: HVUL2 型, 阿特拉斯材料测试技术有限责任公司。

1.3 试样制备

将干燥过的 PA66, MCA, 助剂按照表 1 的配方, 以质量分数计, 在表 1 的基础上, 6[#] 试样又加入 0.6% 的 EBS, 7[#] 试样加入 0.6% 的蒙旦酯蜡, 8[#] 试样加入 0.3% 的 R103, 9[#] 试样加入 0.4% 的 R206, 10[#] 试样加入 0.1% 的 R297, 11[#] 试样加入 1.5% 的 PE 基黑种, 12[#] 试样加入 1.5% 的 PA 基黑种。先混合均匀, 经挤出、水冷、风干切粒制成粒料。粒料在 120℃ 鼓风干燥箱里烘 3 h, 然后注塑成标准试样, 注塑温度为 260 ~ 275℃。

表 1 实验配方

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
PA66	99.2	94.2	89.2	84.2	79.2	89.2	89.2	88.9	88.8	89.1	87.7	87.7
MCA		5	10	15	20	10	10	10	10	10	10	10
1098	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
硬脂酸钙	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6

1.4 测试表征

微观形貌: 将试样冷冻、脆断、喷金, 然后用 SEM 观察断面形貌并拍照;

TG-FTIR 联用: TG 仪器中分解产物通过高纯氮气吹扫进入 FTIR 气体池, TG 实验条件为 40 ~

750℃, 升温速率 20℃ / min, 氮气气氛, FTIR 实验条件为每隔 5 s 进行采样, 分辨率 4 cm⁻¹;

DSC 分析: 先以 10℃ / min 从 40℃ 升到 290℃, 再以 10℃ / min 降到 40℃, 然后再以 10℃ / min 从 40℃ 升到 290℃;

拉伸强度按 ISO 527-2 : 2012 测试, 拉伸速度 50 mm / min, 温度为 23℃;

弯曲性能按 ISO 178 : 2010 测试, 测试速度 2 mm / min, 温度为 23℃;

冲击强度按 ISO 180 : 2000 测试, 温度为 23℃;

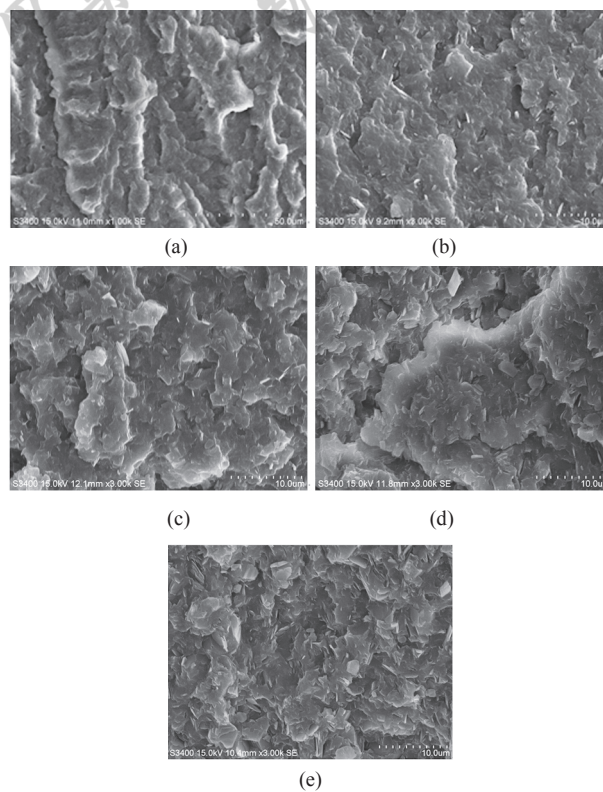
熔体流动速率 (MFR) 按 ISO 1133-1 : 2011 测试, 温度为 270℃, 负荷为 2.16 kg ;

阻燃性能按照 UL 94 标准测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 是不同含量 MCA 阻燃 PA66 体系的 SEM 照片。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]; e—5[#]

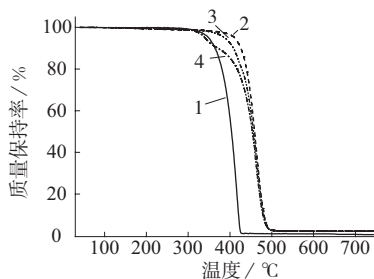
图 1 不同含量 MCA 阻燃 PA66 体系的 SEM 照片

从图 1 可以看出, MCA 在 PA66 中呈片状分布, 当 MCA 含量较少时, 分布比较均匀, 这是由于 MCA 是靠氢键网络形成平面大分子, 大分子之间只有氢键和范德华力, 在热和剪切作用下, 大分子之间比较容易剥离、分散; 但随着 MCA 含量的增加, 存

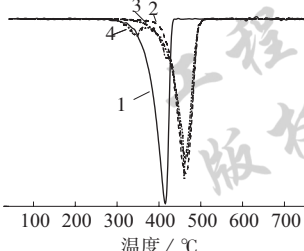
在部分团聚的现象。

2.2 TG 及 FTIR 分析

图 2 是 1[#] 试样、MCA、3[#] 试样理论拟合、3[#] 试样实际的 TG, DTG 曲线。表 2 是对应的特征点。从表 2 可以看出,3[#] 试样实际 TG 曲线失重 2% 的温度比理论拟合曲线低了 31.5℃。理论拟合曲线中只有 1 个失重台阶,但实际曲线中存在 2 个失重台阶,第一失重台阶是 MCA 的失重,对应的分解温度范围约为 296~370℃,但单纯的 MCA 的失重温度范围约是 307~430℃,这说明了在熔融共混时 PA66 会导致 MCA 的热稳定性下降。从 TP₂ 看,PA66 的热稳定性也略有下降。



(a)



(b)

1—MCA; 2—1[#]; 3—3[#]理论拟合曲线; 4—3[#]实际曲线
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 1[#], MCA, 3[#] 的热稳定性

表 2 1[#], MCA, 3[#] TG 曲线及 DTG 曲线的特征点

特征点	1 [#]	MCA	3 [#] 理论拟合	3 [#] 实际曲线
失重 2% 的温度 / °C	368.7	326.5	350.0	318.5
T _{P1} / °C		416.1		346.9
T _{P2} / °C	463.5		463.0	459.9
750℃时残余质量分数 / %	2.3	0.52	2.1	2.3

注: T_{P1} 是对应 MCA 失重台阶的最大失重温度; T_{P2} 是对应 PA66 失重台阶的最大失重温度。

通过 TG-FTIR 确定 1[#], 3[#] 试样的分解产物组成, 选取的时间 (温度) 点对应 DTG 曲线上的峰值处, 图 3 是对应 DTG 峰值处裂解产物的 FTIR 谱图。图 3 中 a 和 c 是基本相同的, b 是 3[#] 中对应 MCA 的分解产物, 表 3 是部分峰的归属。

结合图 3 和表 3 可以看出: 图 3a 和图 3c 的裂解产物主要包含 H₂O, CO₂, 氨气、环戊酮、含酰胺基

的低聚物等; 图 3b 的裂解产物主要包含 H₂O, CO₂, 氰酸、氨气等。

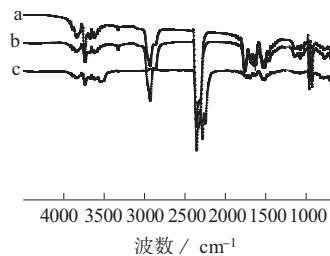


图 3 裂解产物的 FTIR 谱图

a—1[#] 的裂解产物 (裂解温度为 464℃); b—3[#] 的裂解产物 (裂解温度为 347℃); c—3[#] 的裂解产物 (裂解温度为 460℃)

表 3 部分峰的归属

峰位置 / cm ⁻¹	所属基团或化合物
3 743, 3 680, 1 540	H ₂ O
2 359, 2 318	CO ₂
2 285, 2 251	HO-CN(氰酸) 中的氰基
2 934, 2 874, 1 769, 1 140, 786	环戊酮
1 647, 1 538	酰胺 I、II 谱带
3 332, 963, 929	氨气

2.3 结晶行为

图 4 为 1[#]~5[#] 试样的 DSC 曲线。表 4 是对应结晶行为的参数。从图 4 可以看出, MCA 的加入有利于提高结晶温度, 表明 MCA 可以起到异相成核的作用; 但 MCA 的加入会导致结晶峰的半高宽显著变宽, 表明 MCA 会使结晶速度变慢, 可能是因为 MCA 的加入导致分子链的活动能力变弱所致。

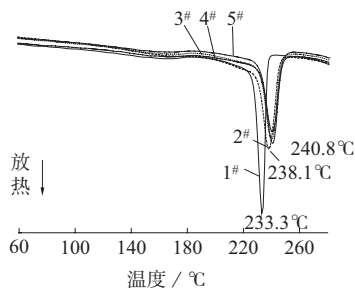


图 4 1[#]~5[#] 试样的 DSC 曲线

表 4 1[#]~5[#] 试样的结晶行为参数

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
T _c ¹⁾ / °C	233.3	238.1	240.1	240.8	240.5
ΔH _c / (J/g ⁻¹)	50.4	48.4	48.3	51.7	54.3
T _{0.5 h} / °C	5.4	9.0	8.8	8.8	9.3

注: 1) T_c—结晶峰的峰值温度; ΔH_c—结晶时的焓值; T_{0.5 h}—半高宽。

2.4 力学性能及阻燃性能

表 5 列出了各个试样的力学性能及阻燃性能。从表 5 可以看出: ①当 MCA 质量分数在 5%~20% 之间时, 阻燃性能均可以达到 UL94 V-0, 但随着 MCA 用量的增加, 材料的拉伸强度、冲击强度、

MFR 明显下降;这是由于 MCA 是粉体,随着用量的增加会形成更多的应力集中点,同时微观缺陷也会增加。②不同的润滑剂、色粉对综合力学性能影响较小,但对阻燃有明显的影响:如蒙旦酯蜡、PE 基黑种、铁红的加入,会导致引燃脱脂棉,使阻燃等级只有 UL 94 V-2 级;硬脂酸钙、EBS 和 PA 基黑种对阻燃没有负面影响;Liu Yuan 等^[7]研究表明,MCA 阻燃 PA 主要是依靠热分解产生的氰尿酸导

致 PA 降解、滴落,从而带走热量实现阻燃功能,蒙旦酯蜡、PE 属于易燃性材料, MCA 无法对其实现阻燃功能。铁红具有成炭功能^[8],不利于 PA 降解、滴落,影响阻燃性能。

3 结论

(1) MCA 在 PA66 中呈片状分布,随着 MCA 含量的增加,逐渐开始团聚。

(2) 从 TG/DTG 可以看出 PA66 与 MCA 存

表 5 各个试样的力学性能及阻燃性能

试样 编号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性 模量 /MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	无缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	密度 / (g · m ⁻³)	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	UL 94	
								0.8 mm	3.0 mm
1 [#]	83	119	2833	4.5	60	1.14	90.1	V-2	V-2
2 [#]	84	121	3203	4.6	58	1.16	82.1	V-0	V-0
3 [#]	80	122	3465	4.1	49	1.17	73.2	V-0	V-0
4 [#]	77	122	3676	4	42	1.19	65.2	V-0	V-0
5 [#]	68	118	3849	3.4	30	1.21	60	V-0	V-0
6 [#]	82	121	3437	6.6	68	1.17	60.1	V-0	V-0
7 [#]	83	122	3453	6	60	1.17	63.2	V-2	V-2
8 [#]	80	121	3455	4.2	48	1.18	71.5	V-0	V-0
9 [#]	81	120	3397	4.3	50	1.18	72.1	V-2	V-2
10 [#]	80	121	3402	4.2	49	1.17	72	V-0	V-0
11 [#]	80	121	3415	4.3	50	1.17	70.6	V-2	V-2
12 [#]	81	120	3385	4.3	51	1.17	72.2	V-0	V-0

在相互作用, PA66 会导致 MCA 的热稳定性下降, 3[#] 实际 TG 曲线上 2% 的失重温度比理论拟合的低了 31.5℃,同时 MCA 也会导致 PA66 的热稳定性略有下降, PA66/MCA 第二阶段的分解产物与未加 MCA 的 PA66 基本相同,主要有 H₂O, CO₂, 氨气、环戊酮、含酰胺基的低聚物等。

(3) MCA 在 PA66 中可以起到异相成核的作用,提高结晶温度,但会降低结晶速度。

(4) 当 MCA 质量分数在 5%~10% 时,材料的综合性能最好;不同加工助剂、着色剂对阻燃性能的影响不同:蒙旦酯蜡、PE 基黑种、铁红 R206 对阻燃有负面影响;硬脂酸钙、EBS、络合红 R297 对阻燃没有负面影响。

参考文献

[1] Levchik S V, Weil E D. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons[J]. Polymer International,2000,49 :1 033-1 073.

[2] Lu Xiushou, Qiao Xiuying, Yang Tao, et al. Preparation and properties of environmental friendly nonhalogen flame retardant melamine cyanurate / nylon66 composites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,122:1 688-1 697.

[3] Nagasawa Y, Hotta M, Ozawa K. Fast thermolysis / FT-IR studies of fire-retardant melamine-cyanurate and melamine-cyanurate containing polymer[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,

1995,33:253-267.

[4] 刘渊. 通过分子复合改性三聚氰胺氰尿酸盐及对 PA6 阻燃性能的研究 [D]. 成都: 四川大学,2004.

Liu Yuan. Studies on preparation of modified melamine cyanurate through molecularcomplexation and its flame retardantive effects on polyamide-6[D]. Chengdu:Sichuan University,2004.

[5] 黄年华,王建祺. 三聚氰胺氰尿酸盐对聚酰胺 6 热降解行为的影响 [J]. 胶体与聚合物,2005,23(3):13-15.

Huang Nianhua, Wang Jianqi. Effect of melamine cyanurate on thermal degradation behaviour of polyamide 6[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer,2005,23(3):13-15.

[6] 黄年华,王建祺. 用 TGA-FTIR 联用技术研究聚酰胺 6 的热降解行为 [J]. 北京理工大学学报,2004,24(2):182-184.

Huang Nianhua, Wang Jianqi. Investigation on the thermal degradation of polyamide 6 by thermogravimetric analysis coupled to fourier transform infrared spectroscopy[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology,2004,24(2):182-184.

[7] Liu Yuan, Wang Qi. The investigation on the flame retardancy mechanism of nitrogen flame retardant melamine cyanurate in polyamide 6[J]. Journal of polymer research,2009 ,16:583-589.

[8] 金雪峰,梁惠强,王丰. 氧化铁协效次磷酸盐阻燃增强 PA66 的研究 [J]. 塑料工业,2014(2):111-113.

Jin Xuefeng, Liang Huiqiang, Wang Feng. Study of synergistic effect of iron oxide on the phosphinate flame-retardant glass-fiber reinforced PA66[J]. China Plastics Industry,2014(2):111-113.