

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.022

磷-氮膨胀型阻燃剂复配协同阻燃聚甲醛的研究*

杨阳¹,任艳蓉²,张文凯²,房晓敏^{1,2},丁涛^{1,2},徐元清²,徐浩²

(1. 河南大学化学化工学院精细化学与工程研究所,河南开封 475004; 2. 河南大学阻燃与功能材料河南省工程实验室,河南开封 475004)

摘要:采用磷-氮复配膨胀型阻燃剂(50A)与酚醛树脂(PF)进行复配,研究了不同配比对聚甲醛(POM)的阻燃性能和力学性能的影响。通过垂直燃烧试验、极限氧指数法、热重分析研究了复配阻燃剂对 POM 的阻燃作用,并对阻燃 POM 材料燃烧后的残炭进行红外分析。结果表明,采用 50A/PF 复配的阻燃 POM 材料的垂直燃烧级别达到 UL94 V-1 级,极限氧指数可达 26.7%;热重分析显示,阻燃 POM 材料在 800℃时的残炭率显著提高;红外光谱分析证实了 50A 与 PF 在 POM 中有良好的协同阻燃作用。

关键词:磷-氮膨胀型阻燃剂;聚甲醛;阻燃性能;热稳定性

中图分类号:TQ322.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0093-05

Study of Flame-Retarded POM Based on Phosphorus-Nitrogen Compounding Flame Retardant

Yang Yang¹, Ren Yanrong², Zhang Wenkai², Fang Xiaomin^{1,2}, Ding Tao^{1,2}, Xu Yuanqing², Xu Hao²

(1. Institute of Fine Chemistry and Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. Flame Retardant and Functional Materials Engineering Laboratory of Henan Province, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: PF was compounded with phosphorus-nitrogen compounding expanding flame retardant(50A) to prepare multi-component flame retardant. The effects of multi-component flame retardant on flame retardancy and mechanical properties of polyoxymethylene(POM) were studied. The flame retardancy was studied through vertical burning experiment, limit oxygen index and thermal gravimetric analysis(TGA). Char residue collected after vertical burning was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR). The results show that the 50A / PF flame-retarded system achieves UL94 V-1 rating and limit oxygen index is 26.7%. TGA indicates that the char yield at 800℃ increases significantly. FTIR analysis suggests that there is a good synergistic effect between 50A and PF.

Keywords: phosphorus-nitrogen expanding flame retardant; polyoxymethylene; flame retardancy; thermal stability

聚甲醛(POM)是一种综合性能优异的工程塑料,具有良好的热性能、力学性能、耐摩擦磨损性能等。目前,在整个工程塑料工业中,POM的年产量仅次于尼龙和聚碳酸酯,位居第三位,已发展成为当今世界五大工程塑料之一^[1]。但 POM 极易燃烧,其极限氧指数(LOI)只有 15%左右,且有熔融滴落现象^[2],不能满足对阻燃性能要求高的领域,极大地限制了 POM 的应用范围,因此需要对其进行阻燃改性。实现 POM 的阻燃历来是一个难题,传统卤素阻燃剂不但不能对其起到阻燃作用,还会导致其严重分解。原因在于 POM 自身结构的特点,其在燃烧过程中以“链式”直接分解生成甲醛气体,而卤素自由基对“链式”分解有加速作用^[3]。目前,磷-氮复配膨胀型阻燃体系已广泛应用于阻燃 POM,它能起到隔热、隔氧、抑烟的作用,并能防止产生熔滴,故具有良好的阻燃性能^[4]。热塑性酚醛树脂(PF)

具有很好的耐热性,在 300℃以上开始分解,且残炭率较高,达到 60%以上^[5],因此作为协效剂已成功用于多种阻燃体系^[6-8]。

笔者采用一种磷-氮复配膨胀型阻燃剂(50A)和 PF 复配阻燃 POM,对其协同阻燃性能进行了初步研究,考察了二者的质量比和添加总量对 POM 阻燃性能、热稳定性和力学性能的影响,并通过红外分析法对残炭成分进行了研究,为进一步的研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

共聚 POM:MC90,开封龙宇化工有限公司;

* 河南省科技厅基础前沿项目(132300410238),河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150004)

联系人:房晓敏,博士,主要从事阻燃剂及阻燃材料的研究

收稿日期:2014-07-18

磷-氮膨胀型阻燃剂: 50A, 山东旭锐新材料有限公司;

PF: PF-2123, 新乡市伯马风帆实业有限公司;

PF: PF-2939 / PF-2891A, 山东圣泉化工股份有限公司;

三聚氰胺 (ME): 濮阳中原大化公司。

1.2 主要设备及仪器

混合机: SHR-10A 型, 张家港格兰机械有限公司;

同向双螺杆挤出机: AK22 型, 南京科亚化工成套装备公司;

注塑机: UN90A2 型, 广东伊之密精密机械股份有限公司;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-5 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

电子万能试验机: WDW-20E 型, 济南恒思盛大仪器有限公司;

简悬组合摆锤冲击试验机: XJJ-11 型, 济南翰森精密仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA / SDTA851e 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: VERTEX70 型, 德国 Bruker 公司。

1.3 样品制备

首先将 POM, 50A, ME, PF 按表 1 配比混合均匀, 然后在双螺杆挤出机中挤出造粒, 挤出机各段温度分别为 169, 170, 172, 172, 171, 170 °C, 螺杆转速为 120 r/min, 经干燥后于注塑机上注塑得到力学性能和阻燃性能试验标准样条, 注塑温度 170 ~ 180 °C。

表 1 磷-氮复配阻燃 POM 体系质量配比 %

编号	POM	50A	PF	ME
1 [#]	100	0	0	0
2 [#]	76	20	0	4
3 [#]	86	0	10	4
4 [#]	66	20	10	4
5 [#] ①	66	20	10	4
6 [#] ②	66	20	10	4
7 [#]	66	15	15	4
8 [#]	66	10	20	4

注: ①采用 PF-2939; ②采用 PF-2891A; 其余均采用 PF-2123。

1.4 性能测试与结构表征

垂直燃烧性能 (UL-94) 按 GB/T 2408-2008 测

试, 样条规格为 125 mm × 13 mm × 3.4 mm;

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min, 样条厚度为 4 mm;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 压头运动速度为 2 mm/min, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm;

TG 分析: 氮气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 测量温度范围为 25 ~ 800 °C, 气体流速为 50 mL/min;

FTIR 分析: 光谱范围 4000 ~ 500 cm⁻¹, 波数精度 0.01 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

磷-氮复配阻燃剂 50A 和 PF 协同阻燃 POM 的垂直燃烧性能和 LOI 如表 2 所示。

表 2 磷-氮复配阻燃 POM 体系的阻燃性能

编号	UL 94	LOI/%
1 [#]	没有评级	15.4
2 [#]	没有评级	23.6
3 [#]	没有评级	17.8
4 [#]	V-1	25.7
5 [#]	没有评级	25.6
6 [#]	没有评级	25.9
7 [#]	V-1	26.7
8 [#]	加工困难	

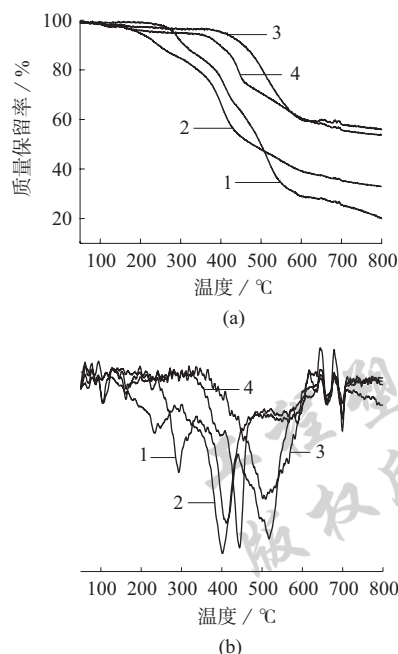
纯 POM(1[#]) 一经点燃, 燃烧剧烈, 有刺鼻的甲醛气体产生, 并伴随严重的熔融滴落现象, LOI 为 15.4%, 达不到任何阻燃级别。在阻燃体系中添加酸源 50A 或炭源 PF 时, 二者均具有一定的阻燃作用。添加 20% 阻燃剂 50A, LOI 提高到 23.6%; 添加 10% PF, LOI 提高到 17.8%。但两试样 (2[#] 和 3[#]) 均有熔滴现象, 仍然达不到任何阻燃级别。当 50A 与 PF-2123 复配用于阻燃 POM, 添加量分别为 20% 和 10% 时, 阻燃 POM 试样 (4[#]) 具有显著的阻燃效果, 垂直燃烧均达到 UL94 V-1 级, LOI 达到 25.7%。保持总添加量 30% 不变, 改变 50A 和 PF-2123 的添加量均为 15%, 7[#] 试样也具有很好的阻燃效果, 达 UL94 V-1 级, 并且 LOI 进一步提高到 26.7%。这说明磷-氮阻燃剂 50A 和 PF 具有较好的复配协同效应。

采用其他牌号的 PF-2939 和 PF-2891A 替代

PF-2123,添加量依然保持在 10%,将其分别与 20% 阻燃剂 50A 复配,用于阻燃 POM。其 LOI 分别提高到 25.6% 和 25.9%,和 PF-2123 与 50A 的复配阻燃 POM 效果基本一致。但是 5[#] 和 6[#] 试样都不能达到任何阻燃级别。这说明虽然本研究选择的 3 种市售热塑性 PF 和 50A 都有一定的协同阻燃 POM 效果,但不同牌号的 PF 与 50A 的复配协同阻燃效果不同,PF-2123 与 50A 的复配协同效应最佳。

2.2 TG 分析

图 1 是阻燃剂 50A 和三种 PF 的 TG 和 DTG 曲线,相关数据列于表 3。



1—阻燃剂 50A; 2—PF-2123; 3—PF-2939; 4—PF-2891A

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 1 阻燃剂 50A 和 PF 的 TG 和 DTG 曲线

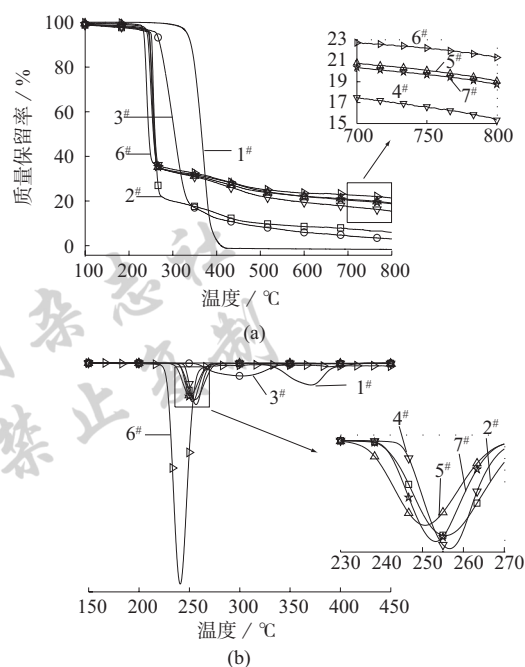
表 3 阻燃剂 50A 和三种 PF 的 TG 分析数据¹⁾

材料	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率(800 $^{\circ}\text{C}$)/%
阻燃剂 50A	283	310	499	20.0
PF-2123	196	245	477	33.1
PF-2939	405	456		55.9
PF-2891A	263	397		53.6

注: 1) $T_{-5\%}$, $T_{-10\%}$, $T_{-50\%}$ 分别指试样热失重 5%, 10% 和 50% 时对应的温度, 下同。

阻燃剂 50A 的初始热分解温度(热失重 5% 时的温度)是 283 $^{\circ}\text{C}$, 远低于纯 POM 的 333 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率达到了 20.0%, 说明它具有很好的成炭性能。对比不同牌号的 PF 可见, 三者都具有很好的热稳定性, 尤其是 PF-2939 和 PF-2891A, 它们在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时残炭率分别达到了 55.9% 和 53.6%, 远远高于 PF-2123 的 33.1%。

图 2 是阻燃 POM 试样的 TG 和 DTG 曲线, 相关数据列于表 4。可见, 纯 POM 为典型的一步热分解过程, 初始热分解温度是 333 $^{\circ}\text{C}$, 一旦开始分解, POM 即开始快速的解拉链式分解, 371 $^{\circ}\text{C}$ 热降解速率达最大, 424 $^{\circ}\text{C}$ 左右完全分解, 几乎没有残留物, 表明纯 POM 完全降解不形成残炭。相比之下, 阻燃试样初始热分解温度均低于纯 POM, 这主要是由于阻燃剂易于在基材分解之前提前分解以发挥阻燃作用。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 阻燃 POM 样品的 TG 和 DTG 曲线

表 4 阻燃 POM 样品 TG 分析数据

编号	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率(800 $^{\circ}\text{C}$)/%
1 [#]	333	341	365	0
2 [#]	244	247	258	6.7
3 [#]	263	271	304	3.6
4 [#]	250	252	259	15.3
5 [#]	242	245	256	19.1
6 [#]	234	236	245	21.3
7 [#]	247	248	257	18.7

仅添加一种组分如 20% 阻燃剂 50A 或者 10% PF-2123 时, 2[#] 和 3[#] 阻燃 POM 试样的初始热分解温度分别降为 244 $^{\circ}\text{C}$ 和 263 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率分别为 6.7% 和 3.6%, 这是因为 50A 和 PF 均有一定的成炭性能。二者复配用于阻燃 POM 时, 4[#] 试样热失重 5%, 10% 和 50% 时的温度分别为 250 $^{\circ}\text{C}$, 252 $^{\circ}\text{C}$ 和 259 $^{\circ}\text{C}$, 介于 2[#] 和 3[#] 之间。800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率为 15.3%, 远远高于 2[#] 和 3[#] 试样残炭率之和, 说明 50A 具有很好的促使 PF 成炭的作用, 和 PF 具有

很好的协同效应。二者协同在 POM 分解之前形成保护性炭层附于基材表面,隔绝热量、氧气,抑制了 POM 的快速热氧化降解,从而在凝聚相中起到良好的阻燃作用^[9]。保持总添加量 30% 不变,改变 50A 和 PF-2123 的配比,二者添加量均为 15% 时,7[#] 试样的残炭率高达 18.7%,比 4[#] 试样提高了 3.4%,更多的残炭具有更好的阻隔作用,因而膨胀阻燃效果 7[#] 试样优于 4[#] 试样,虽然阻燃级别都是 V-1,但前者的 LOI 高于后者,这与阻燃性能测试结果一致。

对比 4[#],5[#] 和 6[#] 试样,5[#] 和 6[#] 试样热失重 5%,10% 和 50% 的温度均低于 4[#] 试样,800℃ 的残炭率分别达 19.1% 和 21.3%,远远高于 4[#] 试样。这说明 50A 和 PF-2939 及 PF-2891A 具有更优异的协同成炭效果。但结合阻燃性能测试结果发现,较高的成炭量并没有赋予 5[#] 和 6[#] 试样更优异的阻燃性能,二者的 LOI 和 4[#] 基本一致,却达不到任何阻燃级别。这可能是因为二者的初始热分解温度较低,也可能是由于其形成炭层的质量(包括强度、密度等)较差,不足以阻挡燃烧区热量和可燃气体的交换,因而阻燃效果不显著。

2.3 残炭分析

图 3 是阻燃 POM 样品垂直燃烧实验后的外观照片。可见,磷-氮膨胀型阻燃剂 50A 和 PF 遵循典型的凝聚相阻燃机理,二者均在 POM 基材热分解前提前分解产生磷酸、聚磷酸类物质覆盖在基材表面,同时促使 PF 成炭形成膨胀炭层,阻隔燃烧区热量、氧气、可燃性气体的交换,从而起到阻燃的作用^[10-11]。

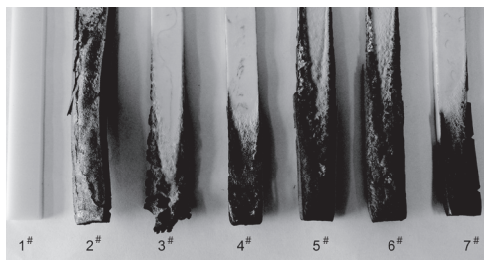


图 3 阻燃 POM 样品垂直燃烧后的外观

纯 POM(1[#] 试样)一经引燃即开始剧烈燃烧,蓝色火焰,伴随严重的熔滴现象及刺鼻的甲醛气体,直至燃烧完全。强制熄灭后表面没有黑色残炭,自身无法成炭,这是其易燃的主要原因之一。2[#] 试样几乎燃烧殆尽,发生很大变形,有一定残炭生成,有效抑制了熔滴现象,但炭层结构疏松、有裂缝,炭层质量不好。3[#] 试样在燃烧过程中成炭量很少,且有

熔融滴落现象,这是因为 PF 添加量较少,依靠自身成炭作用较差,不足以抑制熔滴。对比 4[#],5[#] 和 6[#] 试样可见,4[#] 试样引燃后火焰接触面积较小,形成的炭层也较为紧密,而 5[#] 和 6[#] 燃烧比较剧烈,虽然生成的残炭量较多,但炭层疏松,易剥落,难以有效地起到阻隔作用。7[#] 试样火焰接触面积也较小,和 4[#] 试样基本一样,但炭层结构更为致密和光滑,成炭量也较多,因而阻燃效果最好。这说明膨胀型阻燃剂的阻燃效果不仅和阻燃试样的成炭量相关,和炭层质量也都有着密切的关系。

2.4 FTIR 分析

将 50A 和 PF 复配阻燃 POM 试样垂直燃烧后的残炭采取溴化钾压片法进行红外分析,残炭 FTIR 谱图如图 4 所示。可见,采用 50A 与不同牌号 PF 复配的阻燃 POM 样品燃烧后残炭的红外光谱特征峰基本一致,也和典型磷-氮复配膨胀阻燃体系阻燃炭层基本一致。在 3404 cm^{-1} 附近出现的强吸收宽峰是 N—H 和 O—H 重叠的伸缩振动峰。2396 cm^{-1} 处是二氧化碳的释放峰,1636 cm^{-1} 处是 N—H, C—N 以及 C=N 的混合吸收峰。1165 cm^{-1} 和 1007 cm^{-1} 处有较强的吸收峰,分别对应 P=O 和 P—O—C 的特征吸收峰,491 cm^{-1} 附近的强吸收峰是 O=P—OH 的特种峰。说明阻燃 POM 体系在燃烧成炭过程中,磷、氮阻燃元素参与构建了复杂的交联炭层,辅证了其主要在凝聚相中发挥阻燃作用的机制。

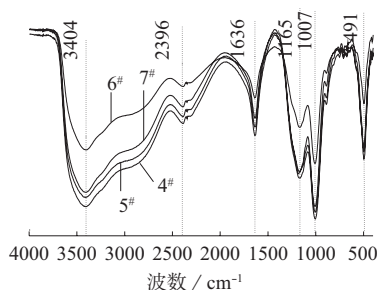


图 4 阻燃 POM 样品垂直燃烧实验后残炭的 FTIR 谱图

2.5 力学性能分析

表 5 是纯 POM 及阻燃试样的力学性能测试结果。可见,50A 和 PF 的加入均对 POM 基材的力学性能有不利影响。尤其 50A 对基材的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度影响显著。这主要是因为固体的阻燃剂小颗粒在体系中受力时会形成应力集中,从而会导致基材树脂与阻燃剂的界面发生滑落,因此材料的拉伸和冲击强度降低^[12]。相比之下,线

性热塑性 PF 的分子量较大,熔融共混后和基材有较好的相容性,因此对基材力学性能的影响比 50A 小。相同添加量,采用不同牌号 PF 时,试样的力学性能相差不大,4[#] 试样略优于其他两种试样,其拉伸强度为 43.5 MPa,与基材相比下降了 21%,断裂伸长率下降到 5.2%,缺口冲击强度降为 4.0 kJ/m²,弯曲强度下降不大,达 79.7 MPa,基本满足大多应用环境的需求,是较有应用前景的阻燃 POM 配方。

表 5 阻燃 POM 力学性能测试结果

编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	弯曲强度 / MPa
1 [#]	55.3	42.8	5.8	83.8
2 [#]	39.3	8.5	3.9	77.9
3 [#]	50.5	14.8	3.4	77.3
4 [#]	43.5	5.2	4.0	79.7
5 [#]	40.9	3.9	4.3	73.9
6 [#]	41.1	3.7	3.0	75.9
7 [#]	49.7	5.0	3.3	75.4

3 结论

(1) 市售磷-氮型膨胀阻燃剂 50A 与成炭剂 PF 具有较好的复配协同效应,可用于制备 UL94 V-1 级阻燃 POM。

(2) 50A 不仅自身具有较好的膨胀成炭性能,还能有效促进 PF 的成炭性能,形成的膨胀炭层能有效阻隔燃烧区热量、氧气和可燃气体的交换,从而抑制火焰传播,阻燃效果较好。

(3) 50A 和 PF 的配比是影响其复配协同阻燃性能的重要因素,不同牌号的 PF 和 50A 复配协同阻燃 POM 的效果也有显著差异。

参考文献

- [1] 黄茂辉,牛磊,孙振满. 聚甲醛改性技术研究 [J]. 河北化工,2012,35(1):48-49.
Huang Maohui, Niu Lei, Sun Zhenman. Research on modified technologies of polyoxymethylene[J]. Hebei Chemical Industry, 2012,35(1):48-49.
- [2] 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 Fenfei, Chen Yinghong, Zhang Qing. Property and flame retarding mechanism of halogen free synergistic intumescent flame retarded POM system[J]. Engineering Plastics Application,2011,39(3):5-9.
- [3] 王亚涛,陶兆增,李建华,等. 多重复配无卤阻燃聚甲醛复合物的制备与性能研究 [J]. 化工新型材料,2014,42(2):59-62.
Wang Yatao, Tao Zhaozeng, Li Jianhua, et al. Study on preparation and properties of halogen-free flame-retarded POM multiple compounding systems[J]. New Chemical Materials,2014,42(2):59-62.
- [4] 汤俊杰,唐安斌,黄杰. 磷-氮协效阻燃剂的研究与应用进展 [J]. 材料导报,2008,22(8):73-77.
Tang Junjie, Tang Anbin, Huang Jie. Application and research progress of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardants[J]. Materials Review,2008,22(8):73-77.
- [5] 黄发荣,焦杨声. 酚醛树脂及其应用 [M]. 北京:化学工业出版社,2003.
Huang Farong, Jiao Yangsheng. Phenolic resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2003.
- [6] 杨兵,林晓丹,刘典典,等. 线性酚醛与微胶囊红磷阻燃 ABS 的研究 [J]. 塑料工业,2012,40(6):100-103.
Yang Bing, Lin Xiaodan, Liu Diandian, et al. Study on flame retardant ABS with Novolac / MRP[J]. China Plastics Industry, 2012,40(6):100-103.
- [7] 凌鸿,刘明,苏世国,等. 苯并噁嗪 / 含磷环氧 / 酚醛树脂共混体系阻燃性研究 [J]. 热固性树脂,2013,28(6):41-44.
Ling Hong, Liu Ming, Su Shiguo, et al. Studies on the flame retardancy of benzoxazin / phosphorus-containing epoxy / phenolic resin blends[J]. Thermosetting Resin,2013,28(6):41-44.
- [8] 卢林刚,殷全明,徐晓楠,等. 双酚 A 双(磷酸二苯酯) / 聚磷酸铵 / 酚醛树脂膨胀阻燃剂对 ABS 阻燃性能研究 [J]. 塑料,2008,37(4):24-26.
Lu Lingang, Yin Quanming, Xu Xiaonan, et al. Intumescent flame retardant BDP / APP / PR retarded ABS[J]. Plastics,2008,37(4):24-26.
- [9] Wang Zhangyu, Liu Yuan, Wang Qi. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide / melamine / novolac resin synergistic system[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010,95(6):945-954.
- [10] Xiong Weicheng, Chen Li, Wang Deyi, et al. Synergistic effects of novolac-based char former with a phosphorus / nitrogen-containing flame retardant in polyamide 6[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2012,30(1):72-81.
- [11] Sun Shuangyue, He Yadong, Wang Xiaodong, et al. Flammability characteristics and performance of halogen-free flame-retarded polyoxymethylene based on phosphorus-nitrogen synergistic effects[J]. Journal of Applied Polymer Science,2010,118(1):611-622.
- [12] 谭彪,何亚东,孙双月,等. 磷-氮复配膨胀型无卤阻燃聚甲醛体系的研究 [J]. 塑料工业,2009,37(12):52-56.
Tan Biao, He Yadong, Sun Shuangyue, et al. Study on phosphorus-nitrogen compounding expanding halogen-free flame-retarded POM [J]. China Plastics Industry,2009,37(12):52-56.