

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.021

Fe₂O₃ 对 MCA 阻燃尼龙 6 体系热释放速率的影响

金雪峰, 梁惠强

(金发科技股份有限公司产品研发中心, 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510520)

摘要: 研究了 Fe₂O₃ 对尼龙(PA)6 / 三聚氰胺氰尿酸盐(MCA) / 玻纤(GF)体系阻燃性能的影响。热失重、锥形量热仪及燃烧后表面形貌分析表明, Fe₂O₃ 对 PA6 / MCA / GF 体系有促进分解的作用, 热释放时间提前, 热释放速率峰值明显降低且变化平稳, Fe₂O₃ 对该体系燃烧中形成的炭化层有加固作用, 有效阻隔可燃气体的释放及热量的传递。

关键词: 尼龙 6 ; 三聚氰胺氰尿酸盐; Fe₂O₃ ; 热释放速率

中图分类号: TQ325.1+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0086-03

Effect of Fe₂O₃ on the Heat Release Rate of MCA Flame-Retardant Polyamide 6

Jin Xuefeng, Liang Huiqiang

(Kingfa Science & Technology Co Ltd, Guangzhou 510520, China)

Abstract : The effect of Fe₂O₃ on the heat release rate of polyamide(PA)6 / melamine cyanurate(MCA) / glass fiber (GF) flame-retardant system was studied. By TG analysis, cone calorimeter analysis and surface morphology analysis after burning, results showed that Fe₂O₃ could promote the decomposition of PA6 / MCA / GF system, advance heat release time, significantly reduce the heat release rate peak value and become stable, Fe₂O₃ had the role of reinforcing carbonized layer formed in the burning process of the system, effectively blocked the release of flammable gases and heat transfer.

Keywords : polyamide 6 ; melamine cyanurate ; Fe₂O₃ ; heat release rate

阻燃材料正向无卤化、低毒、复合化、低烟、低腐蚀产品方向发展, 已经成为 21 世纪阻燃剂的整体发展趋势。为了提高聚合物材料使用的安全性, 国内和国际都已建立了相应的法律法规, 尤其在聚合物材料大量使用的电子器件、建筑、汽车工业等领域, 对聚合物材料的热释放速率(HRR)及有毒气体的释放都有较高要求。降低火焰的传播速度及 HRR, 可以有效挽救人们的生命和保护人们的财产。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种含氮量高、阻燃效果好、低毒、低烟的氮系阻燃剂^[1-3], 尤其适用于阻燃尼龙(PA)材料。在低压电器行业中, MCA 阻燃增强 PA 材料得到广泛的应用。MCA 阻燃 PA 的阻燃机理主要是“升华吸热”的物理阻燃方式, 即通过 MCA 的“升华吸热”降低 PA 材料的表面温度并隔绝空气而阻燃^[4]。MCA 能够加速 PA 的炭化分解, 容易产生熔滴, 因此 MCA 阻燃增强 PA 材料的 HRR 很高。

笔者通过在 MCA 阻燃增强 PA6 材料添加 Fe₂O₃, 可以有效地降低复合材料的 HRR。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 : 新会美达股份有限公司;

MCA : 四川精细化工研究院;

玻璃纤维(GF) : 重庆国际复合材料股份有限公司;

Fe₂O₃ 粉: 市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TSE-30 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: EM80-V 型, 震雄塑料机械有限公司;

锥形量热仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司;

热失重(TG)分析仪: TG209 F3 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM) : JSM-6460LV 型, 日本电子株式会社;

高速混合机: HJ 系列, 常州宇通干燥设备有限

联系人: 金雪峰, 硕士, 主要研究高性能工程塑料改性

收稿日期: 2012-03-15

公司。

1.3 试样制备

将干燥好的 PA6、MCA 及其它助剂按一定配比在高速混合机预先混合均匀,然后与质量分数为 25% 的 GF 加入到双螺杆挤出机内。经塑化、熔融、挤出拉条,水槽冷却,风干切粒等工序制成粒料。改性后的粒料在 120℃ 的电热鼓风干燥箱内烘干 2 h,然后在注塑机上注射成 3.0 mm 厚的标准方板,注塑温度为 230~270℃。

1.4 性能测试

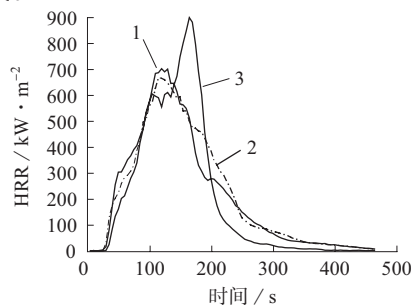
将 3.0 mm 方板在 23.5% 湿度条件下放置 2 d,在锥形量热仪上做热量释放实验。

TGA 在氮气气氛下进行,升温速率为 20℃/min;取 1 g PA6/MCA/GF 复合材料在马弗炉中等速升温至 400℃,并恒温 30 min,观察燃烧产物炭层结构。

2 结果与讨论

2.1 锥形量热仪测试分析

HRR 是指在预置的入射热流强度下,材料被点燃后单位面积的热量释放速率。HRR 是表征火灾强度的最重要性能参数,其大小表征了材料燃烧时的最大热释放程度。HRR 越大,则材料的燃烧放热量越大,形成的火灾危害性就越大^[5]。图 1 为 PA6/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ 体系的 HRR 曲线。



1—PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ (质量分数2%);

2—PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ (质量分数1%); 3—PA6/MCA/GF

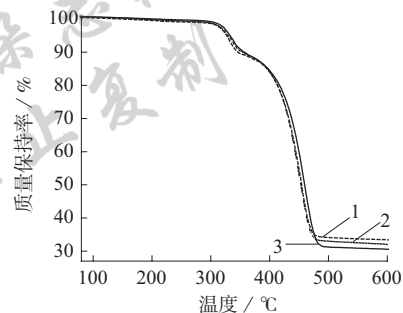
图1 PA6/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ 体系的 HRR 曲线

从图 1 可以看出,将 Fe₂O₃ 加入 PA6/MCA/GF 体系中可以明显降低复合材料的 HRR 值,未加入 Fe₂O₃ 时复合材料的 HRR 值为 900 kW/m²,当加入质量分数为 2% 的 Fe₂O₃ 时,复合材料的 HRR 值降低到 640 kW/m²,降低近 29%,热释放更加平缓。这表明 Fe₂O₃ 对 PA6/MCA/GF 体系具有一定的阻燃协同作用。PA6/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ 的点燃时间分别为 35 s 和 28 s,

Fe₂O₃ 的加入,使 PA6/MCA/GF 体系的点燃时间提前,表明 Fe₂O₃ 有促进体系分解的作用。

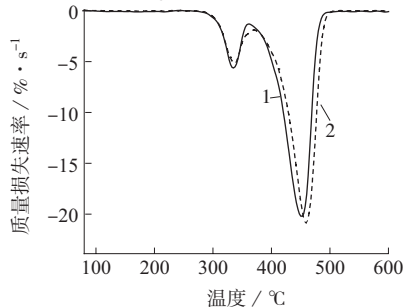
2.2 TG 分析

图 2 为 PA/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ 体系的 TG 曲线。表 1 列出两种试样的 TG 数据。从图 2 可以看出,PA6/MCA/GF 体系的热分解行为呈 2 步趋势,在 305~350℃ 附近存在明显的吸热峰,这是 MCA 受热分解峰,此阶段 MCA 分解成三聚氰胺、氰尿酸、水、CO₂ 等非燃性气体^[6]。Fe₂O₃ 的加入同时使得第一阶段和第二阶段的分解温度提前,分别较 PA6/MCA/GF 体系的两个分解温度低 4.1℃ 和 8.4℃,表明 Fe₂O₃ 对 PA6/MCA/GF 体系的热分解行为有促进作用,产生更多的气体或小分子,导致体系的热稳定性下降,这与上述 HRR 的点燃时间分析相吻合。



1—PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ (质量分数2%);

2—PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ (质量分数1%); 3—PA6/MCA/GF



1—PA6/MCA/GF/Fe₂O₃(质量分数2%); 2—PA6/MCA/GF

图2 PA/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/Fe₂O₃ 体系的 TG 及 DTG 曲线

表 1 两种体系 TG 数据

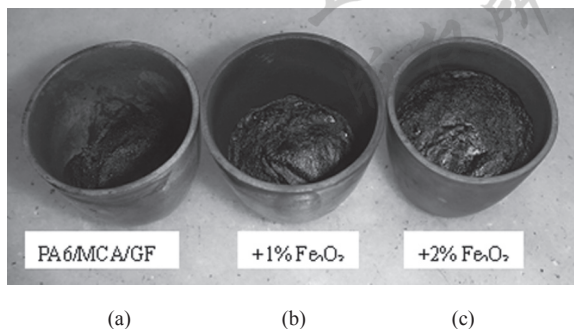
项 目		PA6/MCA/GF	PA6/MCA/GF/Fe ₂ O ₃ (质量分数为 2%)
最大分解速率的温度/℃	第一阶段	337.5	333.4
	第二阶段	459.6	451.2
质量保持率/%		30.12	33.6

加入质量分数 2% 的 Fe₂O₃ 的 PA6/MCA/GF 体系 650℃ 的质量保持率约为 33.6%,比 PA6/MCA/GF 体系略有增加,说明 Fe₂O₃ 的加入对增

加体系的成炭量不明显。由于 MCA 阻燃材料燃烧过程中促进成炭性差,不能形成有效隔离层以阻止 PA6 热降解所产生的低分子产物的外逸,因而不能有效防止熔滴的产生,产生的熔滴在高温下同时可以燃烧,阻燃效果不很理想^[7]。理论上 Fe_2O_3 的加入促进体系的分解,产生更多的气体或者小分子,若炭层不稳定,理论上 Fe_2O_3 的加入只会增加体系的最大 HRR 值,但结果却相反, HRR 明显降低。

2.3 燃烧形貌分析

图 3 为 1 g 试样在 400℃ 马弗炉中恒温 30 min 后的照片。由图 3 可以看出, Fe_2O_3 的加入,其炭层会被气体胀大。随着 Fe_2O_3 含量的增加,其膨胀量增加,说明 Fe_2O_3 的加入有利于稳固炭层,体系分解产生的气体不足以将其破灭。另一方面,结合 TG, Fe_2O_3 促进体系降解,产生更多的气体或小分子,从而燃烧时提高炭层的膨胀量,有效地阻止了低分子降解产物外逸,减少了燃烧气体的供应量,因此燃烧试样的 HRR 明显降低,同时 HRR 变化平缓。而 PA6/MCA/GF 阻燃体系炭层不稳定,燃烧产生气体很容易破坏其炭层,从而为燃烧提供了更多的可燃气体, HRR 明显增大。



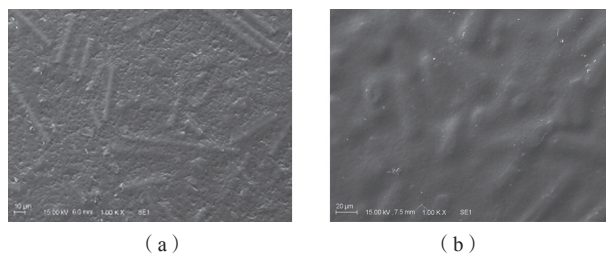
a—PA6/MCA/GF; b—PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 (质量分数为 1%); c—PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 (质量分数为 2%)

图 3 三种试样 400℃ 恒温 30 min 后的形貌

图 4 为 PA6/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 (质量分数 2%) 体系燃烧后的形貌。

从图 4 可以看出, PA6/MCA/GF 体系燃烧后,其表面较粗糙,有较多的孔洞,气体易外逸;而当加入质量分数为 2% 的 Fe_2O_3 后, PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 体系燃烧后的表面较致密,孔洞很少,

从而可以形成膨胀型炭层,以隔绝外界的氧气以及抑制热量的传递。因而, Fe_2O_3 和 MCA 共同作用可以使炭层很好地膨胀,其阻燃隔热效果更好。



a—PA6/MCA/GF;
b—PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 (质量分数为 2%)

图 4 PA6/MCA/GF 和 PA6/MCA/GF/ Fe_2O_3 (质量分数为 2%) 燃烧后的形貌

3 结论

(1) Fe_2O_3 降低了 PA6/MCA/GF 体系的热释放速率峰值,对于复合材料燃烧中的热传递有积极的抑制作用。

(2) Fe_2O_3 降低了 PA6/MCA/GF 体系的热稳定性, Fe_2O_3 促进 PA6/MCA/GF 体系的分解,提高了体系的气体释放量。

(3) Fe_2O_3 提高了 PA6/MCA/GF 体系炭层的稳定性,同时促进体系的降解,产生更多气体,提高了炭层的膨胀量。

参考文献

- [1] 欧育湘. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [2] Levchik S V, Balabanovich A I. Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6 [J]. Fire and Materials, 1997, 21 (2): 75-83.
- [3] Horaeok H, Graboer R. Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54: 205-215.
- [4] 彭治汉, 邓向阳. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (4): 107-109.
- [5] 唐林生, 刘全美, 李永强, 等. 新型磷氮阻燃剂对尼龙 6 的阻燃作用 [J]. 塑料工业, 2011, 39 (8): 110-113.
- [6] 刘渊, 王琪. 三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 6 的抗熔滴燃烧性研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (11): 48-50.
- [7] 朱林林, 张兴祥, 王学晨. 三聚氰胺氰尿酸盐对锦纶 6 的抗滴落阻燃改性研究 [J]. 化工新型材料, 2009, 37 (4): 65-67.

甘肃省首条聚苯硫醚生产线建设完工

总投资约 4 亿元的聚苯硫醚生产线日前在甘肃省敦煌市工业园首期建设完工,这是甘肃省首条聚苯硫醚生产线。

投建这条生产线的敦煌西域特种新材股份有限公司拥有 10.5274 km² 的芒硝矿储量,成功构建了从芒硝、元明粉、

硫化钠、聚苯硫醚等基本产品,到涂料、纤维、注塑等多级产品的循环经济产业链。他们依据自身资源和技术优势,从 2006 年开始已有三项技术课题,被认定达到国内领先水平。目前在建的聚苯硫醚项目即采用了多项国家发明专利和企业自主科技成果。

(色母粒网)