

聚磷酸三聚氰胺对玻纤增强 PA66 的膨胀阻燃作用

王建荣 欧育湘 刘治国 李 锦

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要 采用自制的新型膨胀型阻燃剂——聚磷酸三聚氰胺(MPP)对玻纤增强 PA66 进行阻燃, 以氧指数和垂直燃烧(UL94)评价了其阻燃作用; 以热失重测定了材料的热分解性能; 以扫描电镜观察了材料残炭的结构; 并探讨了 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 的阻燃机理。试验表明, 单一 MPP 对玻纤增强 PA66 有良好的阻燃效果, 当添加 25% 时, 阻燃材料的氧指数为 38.0%, 达到 UL94 V-0 级; MPP 参与了玻纤增强 PA66 的降解过程, 在材料表面形成了致密的隔热、隔氧的泡沫炭层。

关键词 聚磷酸三聚氰胺 玻纤增强 PA66 阻燃 膨胀 成炭

尼龙 66(PA66)是一种被广泛应用的工程塑料, 用于电子电气、仪表、汽车等行业时, 大都需要用玻纤增强, 其中有一定数量应为阻燃品。PA66 的氧指数为 26.0% 左右, 属 UL94 V-2 级。但加入玻纤后, 由于灯芯效应, 氧指数降为 20.4%, 不能通过垂直燃烧试验, 对其阻燃更为困难。现在工业上用于阻燃玻纤增强 PA66 的阻燃剂主要是含卤阻燃剂, 如十溴二苯醚、聚丙烯酸五溴苄酯、溴代环氧树脂等。众所周知, 含卤阻燃材料在燃烧时产生大量有毒、有腐蚀性的烟雾和气体, 腐蚀设备, 危害环境, 对人体有害, 因此开发环保型无卤阻燃材料成为当今阻燃领域的热点问题。

膨胀型阻燃剂不含卤素, 使用时也不采用氧化锑作协效剂, 在无卤阻燃领域中占有很重要的位置。含膨胀型阻燃剂的高聚物受热时, 表面能生成一层均匀的泡沫炭层, 此层具有隔热、隔氧、抑烟作用, 能防止热降解产物由聚合物基体向燃烧区域的扩散, 并防止熔滴的产生, 具有良好的阻燃性能, 且符合当今要求阻燃剂低毒少烟的发展趋势, 具有良好的应用前景。国内外关于膨胀型阻燃剂的研究很活跃, 已有很多有关聚磷酸铵、三聚氰胺氰尿酸盐等对 PA 进行无卤阻燃的报道^[1~5]。聚磷酸三聚氰胺(MPP)是一种磷-氮型阻燃剂, 热分解温度高, 水溶性低, 是一种对工程塑料进行无卤阻燃的很有前途的阻燃剂。S. Jahromi 等^[6]研究了采用 MPP 阻燃 PA 的机理, 但对 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 进行研究的报道还很少见。为此笔者采用自制的 MPP 对玻纤增强 PA66 进行阻燃, 并对阻燃机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

MPP: 分解 1% 时的温度大于 330℃, 25℃ 时在

100 mL 水中水溶性小于 0.05 g, 自制;

PA66: EPR27, 河南洛阳平顶山神马集团;

短玻纤: 台玻 437, 长城福利增强材料厂;

偶联剂: KH-560, 南京曙光化工厂;

抗氧剂: 1076, 618, 工业品, 市售。

1.2 仪器与设备

同向双螺杆挤出机: SHL-35 型, 上海化工机械四厂;

注塑机: IS75 PNII 型, 日本东芝机械有限公司;

氧指数测定仪: Stanton Redcroft FTA 型, 英国 Tarlin Scientific 公司;

综合垂直燃烧仪: CZF-2 型, 江宁县分析仪器厂;

马福炉: 最高使用温度 1 000℃, 环球标准仪器社;

热分析仪: Thermal Analyst 2000 型, 美国 Du Pont 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-35C 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

经多次试验确定了表 1 所示的基本配方。按配方把物料混合均匀后, 用双螺杆挤出机在 250 ~ 270℃ 下进行挤出造粒。粒料经真空干燥后用注塑机注塑成规定尺寸的试样。在马福炉中、600℃ 下制得残炭试样, 用于 SEM 的测试。

1.4 性能测试

氧指数按照 ASTM D 2863 测试;

垂直燃烧试验按照 ANSI/UL94-1985 测试;

TGA 分析: N₂ 气氛, 气体流率为 80 mL/min, 升

温速度为 10℃ /min;

SEM 分析:对残炭试样表面喷金,对内外表面观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能测试结果

MPP 阻燃玻纤增强 PA66 的氧指数和垂直燃烧性能测试结果如表 1 所示。由表 1 可见,MPP 对玻纤增强 PA66 有显著的阻燃作用。

表 1 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 的基本配方和阻燃性能

配 方	氧指数 /%	阻燃性 UL 94 (3.2 mm)
PA66	26.7	V - 2
玻纤增强 PA66 (PA66 74%、玻纤 25%、助剂 1%)	20.4	燃烧
阻燃玻纤增强 PA66 (PA66 49%、玻纤 25%、MPP 25、助剂 1%)	38.0	V - 0

2.2 热分析图谱

分别对阻燃剂 MPP、PA66、玻纤增强 PA66 和 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 进行了热分析,所得热重分析曲线(TGA)和微分热重分析曲线(DTG)及主要数据见表 2 和图 1。

表 2 各样品 TGA 和 DTG 分析的主要数据

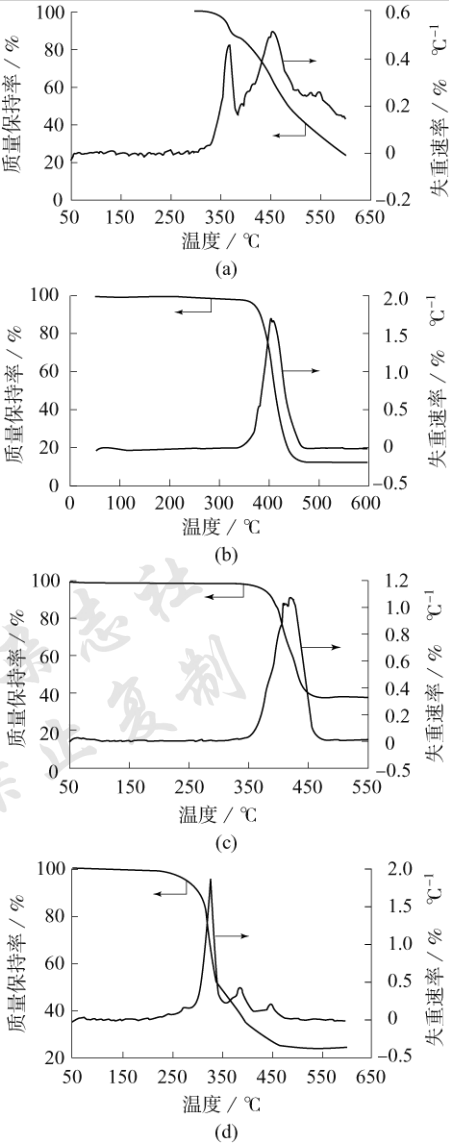
样品	初始分解温度 /℃ ¹⁾	失重速率峰值 /% ·℃ ⁻¹ (T _{max} /℃ ²⁾			600℃ 的残炭率 /%
MPP	333.4	0.457 (367.3)	0.514 (454.6)	0.259 (546.6)	24.0
PA66	285.8	1.777 (404.5)			12.50
玻纤增强 PA66	354.4	1.064 (420.7)			37.35
MPP 阻燃玻纤增强 PA66	230.7	1.579 (328.6)	0.367 (390.6)	0.151 (452.6)	32.24

注:1) 初始热分解温度是指样品分解 1% 时的温度;

2) T_{max} 是指失重速率峰值所对应的温度。

从表 2、图 1 可以看出,玻纤的加入使 PA66 更加稳定,不仅初始热分解温度大幅度提高,且最大失重速率有很大程度的降低,最大失重峰的位置也向高温方向发生了移动,但曲线的形状基本没有发生变化。这可能是因为玻纤本身比较稳定,在 TGA 分析过程中基本没有变化,所以玻纤的加入只是起到一种增加热稳定性的作用,并未从本质上改变 PA66 的降解过程。

而体系中加入 MPP 后,体系的热失重曲线发生了显著的变化,DTG 曲线呈现 3 个峰,形状类似于 MPP 的热分解曲线。但各峰的强度和位置都有很大不同,出现的 3 个失重速率峰的位置都向低温方向发生了明显的移动。这说明在降解过程中 MPP



a—MPP; b—PA66; c—玻纤增强 PA66; d—阻燃玻纤增强 PA66

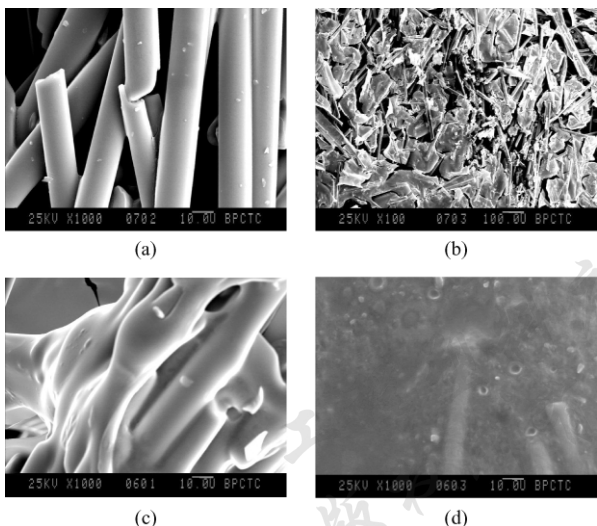
图 1 MPP、PA66、玻纤增强 PA66 及阻燃玻纤增强 PA66 的 TGA 和 DTG 曲线

与 PA66 发生了相互作用,MPP 改变了 PA66 的降解过程,使之成炭化学反应提前。从各个峰的相对强度看,MPP 降解时第 1 峰和第 2 峰较强,第 3 峰较弱,而阻燃增强 PA66 的第 1 峰的强度明显高于第 2 峰和第 3 峰,说明 MPP 与 PA66 的相互作用不仅使热降解温度降低,而且也加速了热降解的速率,使体系在第 1 阶段即完成了主要的降解过程。但就残炭率来看,与传统认为的残炭率越高,阻燃效果越好的结论是不相符合的,玻纤的加入大大提高了残炭率,但却降低了材料的氧指数,且使材料不能通过 UL94 V - 2 级试验;MPP 的加入没有使残炭率增加,但却使氧指数有大幅度的提高,且使材料阻燃性达到 UL94 V - 0 级,表现出很好的阻燃效果,这可能主要

和炭层的结构有关。玻纤的加入使残炭率增加只是一种物理的加和作用, 而 MPP 的加入虽然没有增加残炭率, 但 MPP 分解可以释放出磷酸和三聚氰胺分别作为酸源和气源, 而 PA66 本身可以作为碳源, 三者相互作用生成了隔热、隔氧, 以及防止高聚物基体降解产物进入燃烧区域的膨胀炭层, 起到了阻燃作用。

2.3 残炭 SEM 分析

图 2 是玻纤增强 PA66 试样和 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 试样残炭的 SEM 照片。



a—玻纤增强 PA66 残炭内表面; b—玻纤增强 PA66 残炭外表面;
c—MPP 阻燃玻纤增强 PA66 残炭内表面;
d—MPP 阻燃玻纤增强 PA66 残炭外表面

图 2 玻纤增强 PA66 和 MPP 阻燃玻纤增强 PA66 残炭的 SEM 照片

由图 2 可见, 玻纤增强 PA66 残炭的内表面主要是玻纤构成一种比较松散的结构, 外表面虽可以观察到很薄的炭层覆盖在玻纤上, 但结构松散, 呈脆性断裂状分布, 不能起到隔热、隔氧和阻止物质传递的作用。而从添加了 MPP 的阻燃玻纤增强 PA66 试样的残炭照片可以发现内表面有大量的膨胀炭层包

裹在玻纤上, 结构是均匀、致密、连续的; 外表面也形成了致密、平滑、均匀、坚固的膨胀炭层, 与玻纤增强 PA66 试样呈现的脆性断裂明显不同。正是这种膨胀炭层起到了隔热、隔氧、防止高聚物基体降解产物进入燃烧区域的作用, 使得 MPP 显现出优异的阻燃性能。

3 结论

(1) 采用自制的膨胀型阻燃剂聚磷酸三聚氰胺对玻纤增强 PA66 进行阻燃, 当其添加量为 25% 时, 阻燃玻纤增强 PA66 的氧指数由 20.4% 提高到 38.0%, 达到 UL94 V-0 级, 表现出优异的阻燃性能。

(2) 在玻纤增强 PA66 中加入聚磷酸三聚氰胺加速了 PA66 的降解过程, 并使其成炭化学反应温度降低。

(3) 电镜分析表明, 用聚磷酸三聚氰胺阻燃的玻纤增强 PA66 试样的烧蚀表面确实形成了隔热、隔氧的致密多孔的膨胀炭层, 验证了聚磷酸三聚氰胺的膨胀阻燃机理。

参考文献

- 1 王慧芳, 张立平, 安鸿. 膨胀型阻燃剂在尼龙 66 中的应用. 中国塑料, 2001, 15(9): 63
- 2 李巧玲, 叶云. 膨胀阻燃系统的残炭的结构研究. 电子显微镜像, 2001, 20(4): 352
- 3 彭治汉, 邓向阳. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究. 高分子材料科学与工程, 1998(4): 107
- 4 Casu A, Camino G, DeGiorgi M. Fire-retardant mechanistic aspects of melamine in polyamide copolymer. Polymer Degradation and Stability, 1997, 58: 297
- 5 Gijssman P, Sreenbakkens R, Fürst C, et al. Difference in the retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66. Polymer Degradation and Stability. 2002, 78: 219
- 6 Jahromi S, Gabrielse W, Braam A. Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study. Polymer, 2003, 44: 25

INTUMESCENT & FIRE-RETARDANT FUNCTION OF MELAMINE POLYPHOSPHATE ON GLASS FIBER REINFORCED PA66

Wang Jianrong, Ou Yuxiang, Liu Zhiguo, Li Jin

(School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The flame-retardant effect of melamine polyphosphate on glass fiber reinforced PA66 was studied by using a combination of LOI and UL 94. A compound was prepared which have the composition of 50% PA66, 25% MPP and 25% glass fiber, its oxygen index was 38.0% and it met UL 94 V-0. The flame-retardant mechanism of MPP was studied by thermal gravimetric analysis (TGA) and SEM. It was shown that MPP could induce significant cross-linking in PA66 and leads to formation of porous solid char. These results were used to explain the excellent flame retardancy of MPP as a flame retardant in glass fiber reinforced PA66.

KEYWORDS melamine polyphosphate, glass fiber reinforced PA66, flame retardancy, intumescence, charring