

改性酚醛成炭剂的制备及其在氢氧化镁/聚酰胺 6 阻燃体系中的协效阻燃作用*

费国霞 刘 渊 王 琪**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 氢氧化镁(MH)是一种重要环保型阻燃剂,针对 MH 阻燃效率低,添加量大,与树脂相容性差的特点,研制了硼改性酚醛基成炭剂(BPF)用于增强 MH 的凝聚相阻燃作用,以提高 MH 的阻燃效率.用 XRD、红外、核磁等手段表征了 BPF 的化学结构. TGA 研究表明 BPF 成炭性优异,750℃时残炭高达 61%. 阻燃 PA6 体系中, BPF 与 MH 有显著的协效作用,材料能通过 UL94-1.6 mm V0 级别. BPF 的阻燃增效机理分析表明, BPF 燃烧时生成的 B_2O_3 可在燃烧材料表面富集形成玻璃态的有效阻隔层,使材料自熄. 此外, BPF 能显著提高材料加工流动性,具有较好增塑、润滑作用. BPF 不会恶化材料力学性能,阻燃材料综合性能优良.

关键词 硼改性酚醛, 成炭剂, 氢氧化镁, 协效阻燃, 聚酰胺 6

聚酰胺 6(PA6)是制造电子电器产品零部件的重要高分子材料之一. 但 PA6 属于易燃材料, 燃烧时发热量大, 产生大量的浓烟和有焰熔滴, 易传播火焰^[1,2]. 近年来随着电子电气工业迅速发展, 阻燃 PA6 专用料需求量大幅增长.

与传统卤系阻燃剂相比, 无机阻燃剂氢氧化镁(MH)具有环保、无毒、抑烟、价格低廉等突出优点^[3~7], 且 MH 阻燃 PA6 具有尺寸稳定性好、吸湿性小、刚性大、相比漏电性 CTI 值高等较优异的综合性能. 但 MH 阻燃效率低, 添加量大(60 wt% 以上)^[3,5], 高填充量严重劣化材料的力学性能和加工性能, 尤其是电子电器元件通常需要小型、薄壁、制造快, 因而对材料的加工流动性具有很高要求. 我们在实验中发现常规润滑增塑剂会严重恶化 MH/PA6 的阻燃性能. 因此针对 MH/PA6 阻燃体系存在的上述问题, 开发 MH 的多功能协效剂, 在提高 MH 阻燃效率的同时, 改善加工性能, 对制备高性能 MH 阻燃 PA6 具有重要意义.

MH 的阻燃机理主要为分解吸热降温, 其凝聚相阻燃作用是其薄弱环节^[6]. 我们在前期实验中发现将线型酚醛应用于 MH/PA6 阻燃体系, 可大幅度提高 MH/PA6 体系的加工流动性, 同时在燃烧时能形成致密、连续的膨胀性炭层, 增强 MH/PA6 体系的凝聚相阻燃机制. 然而, 酚醛的酚羟基热氧稳定性差, 且 MH 这类碱性物质会催化

酚羟基热氧化降解生成深红棕色的醌^[8,9]. 针对现有酚醛易热氧降解的特性, 我们设计了酚羟基部分取代的线型酚醛衍生物^[10,11], 在保有酚醛树脂原有性能基础上使其热氧稳定性大幅提高.

早在 19 世纪硼化合物就被作为阻燃剂使用, 硼系阻燃剂高温下能脱水软化形成玻璃态物质在被燃物表面流动, 该玻璃态物质能促进聚合物脱水成炭, 并减少炭层进一步被氧化, 起到稳定炭层的效果^[12,13]. 因此, 将硼引入酚醛分子链结构有望进一步增强酚醛的凝聚相阻燃作用. 硼改性酚醛由于在其分子结构中引入了键能高的 B—O 键, 其耐热性和耐烧蚀性高于一般酚醛树脂, 是优良的耐烧蚀材料^[14], 然而其作为成炭剂在阻燃领域的应用还鲜见报道. 然而普通硼酚醛和 MH 协效作用不佳, 我们通过分子设计合成并优化硼酚醛的结构, 合成出高硼含量的改性酚醛成炭剂, 屏蔽了易热氧降解的酚羟基, 该成炭剂具备低软化点和高流动性, 可同时提高 MH/PA6 的阻燃性能和加工流动性, 获得一种高性能阻燃 PA6 材料.

1 实验部分

1.1 主要原料和设备

PA6, YH800, 中国石化集团巴陵分公司产品; 氢氧化镁(MH), 2000 目, DSM; 线型酚醛, 分子量 650, 软化点 100℃, 河南邦得化工有限公司;

* 2010-11-04 收稿, 2011-02-28 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50803039)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: qiwang@scu.edu.cn
doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10307

苯酚、硼酸、硼砂、醋酸锌,分析纯,成都科龙化工试剂厂;甲醛,37%水溶液,成都科龙化工试剂厂。

双螺杆挤出机, TSSJ-25 型, 螺杆直径 25 mm, 长径比 33, 化工部晨光化工研究院塑料机械研究所; 注射机, K-TEC40 型, 美国 TERROMATIK MILACRON 公司。

1.2 硼改性酚醛(BPF)的合成

优化后的合成条件描述如下: 将 0.5 mol 苯酚、甲醛水溶液(苯酚与甲醛的摩尔比为 1/0.85)和 1 g 醋酸锌加入三颈瓶中, 于 70℃ 反应 5 h 后减压脱水得到高邻位甲阶酚醛。加入 0.2 mol 硼酸, 回流 1 h。抽真空使脱水反应继续进行, 得浅黄色硼酚醛树脂, 粉碎备用。

1.3 阻燃 PA6 的制备

将一定量 MH 阻燃剂、PA6、硼改性酚醛粉末均匀混合, 然后经双螺杆挤出机挤出, 造粒。最后注塑机注射制得标准燃烧样条和力学性能样条。

1.4 样品测试与表征

红外光谱, Nicolet 20SXB FT-IR 红外光谱仪, KBr 压片。核磁共振氢谱, Varian INOVA 核磁共振波谱仪(400 MHz), 样品溶于 d_6 -DMSO。XRD 分析, 荷兰 Philips 公司 X Pert X 射线衍射仪, CuK α 辐射源, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 测定波长 0.154 nm, 扫描范围(2θ) 10°~50°, 扫描速度 0.06(°)/min。TG 测试, TA 公司 Q500 型热失重分析仪, 升温速率 10 K/min, 温度范围, 室温至 750℃, 空气气氛。高压毛细管测定流变性能, Bohlin Instruments Rosand RH7 高压毛细管流变仪($L/D = 16$)。垂直燃烧 UL94 级别测定, 江宁县分析仪器厂 CZF-III 型水平垂直燃烧仪, 样品尺寸 127 mm × 12.7 mm × 1.6 mm。采用英国 ATLAS 极限氧指数仪测定试样的极限氧指数(LOI)(GB/T2406-93), 试样尺寸为 120 mm × 3.2 mm × 6.5 mm。SEM 分析, 日本 JEOLJSM-5900LV, 加速电压 20 kV, 阻燃样条经 UL94 测试后, 表面喷金,

观察其表面炭层形貌。XPS 分析, XSAM80 型光电电子能谱仪, X-ray 源, AlK α (1486.6 eV), 真空度 6.7×10^{-7} Pa。采用瑞格尔仪器有限公司 RG L-10 型材料实验机测试样条的拉伸强度和弯曲强度(GB/T 1447-2005)。采用深圳新三思计量技术有限公司 ZBC-4B 型实验机测定试样的缺口冲击强度(GB/T1843-1996)。

2 结果与讨论

2.1 硼改性酚醛的结构与性能表征

硼酚醛的合成反应可以描述如下: 第一步采用二价金属盐醋酸锌作为苯酚和甲醛反应的催化剂, 该催化剂能使甲醛的取代反应发生在酚羟基的邻位, 生成“高邻位”甲阶酚醛树脂^[15]。第二步, “高邻位”甲阶酚醛树脂易和硼酸发生配位反应生成稳定的六元环^[16-18]。第三步, 随反应的进行, 羟基间不断脱水聚合, 最后生成硼酚醛。在本文反应条件下生成的 BPF 为线型酚醛, 高温不固化, 加工流动性好。

设计并合成以上结构的硼改性酚醛作为成炭剂是基于以下原因: 首先, 普通硼改性酚醛使用碱催化, 在碱性条件下易生成多羟甲基取代的甲阶树脂, 该类硼酚醛在高温下会交联固化, 失去流动性, 无法改善阻燃体系的加工流动性, 同时不利于硼酚醛的分散, 导致阻燃性能不佳。而在醋酸锌催化下, 反应基本在酚羟基邻位发生, 控制适当的酚/醛比例, 可以生成线型的产物, 热塑性的硼酚醛在加工条件下流动好, 可以改善体系的加工流动性。

其次, 在碱催化下, 酚羟基对位的氢比邻位的氢更加活泼, 更易被取代, 所以产物中对位取代结构通常略高于邻位的取代结构。在硼酸中, 硼原子仅有 6 个价电子, 是典型的缺电子结构, 易和多羟基化合物形成配合物同时释放出氢离子^[16]。甲阶酚醛树脂为多羟基化合物, 硼酸易和酚羟基及酚羟基邻位的苄羟基配位(结构如图 1(a), 1(b)所示),

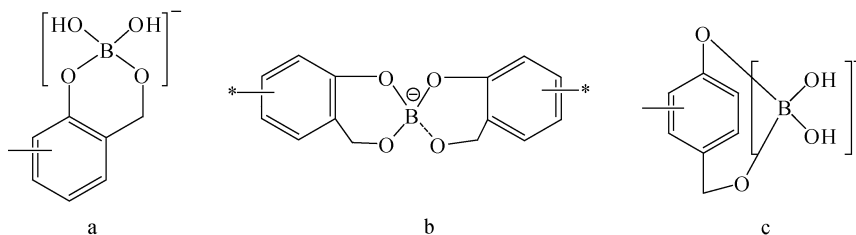


Fig. 1 The complexation structure of resole and boric acid: (a) 1:1 complex, (b) 1:2 complex and (c) Impossible structure

而苯基在酚羟基对位时,苯环、与苯环相联的氧原子和碳原子三者都位于一个平面上,因此无法生成图 1(c) 结构. 因此“高邻位”甲阶酚醛树脂对于提高 BPF 成炭剂性能具有重要的意义:一方面,配位六元环的形成可以屏蔽易氧化的酚羟基;另一方面,“高邻位”甲阶酚醛树脂可提高硼酸转化率,在硼酚醛结构中引入更多的阻燃元素硼,从而明显提高硼酚醛的阻燃性能.

2.1.1 硼改性酚醛的红外光谱分析

图 2 为普通线型酚醛(a)和硼改性酚醛(b)的红外光谱图. 一般而言, 818 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 处 2 个峰的相对强度比, 可以半定量的代表酚醛的邻位取代和对位取代比(o/p). 在曲线(a)中 818 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 处两个峰的强度比为 1, 说明在普通线型酚醛中的邻位取代和对位取代几乎相同. 而在曲线(b)中, 755 cm^{-1} 的吸收峰很强, 而 814 cm^{-1} 的吸收峰则非常弱, 证明该酚醛为高邻位取代的. 根据文献报道^[19], 当形成含硼氧配位键(B→O)的六元环时, 在 1350 cm^{-1} 处的 B—O 伸缩振动峰会消失, 在曲线(b)中没有观察到该吸收峰, 证明生成了含硼氧配位键(B→O)的六元环. 曲线(b)中 1387 cm^{-1} 处出现的新吸收峰为六元环中的

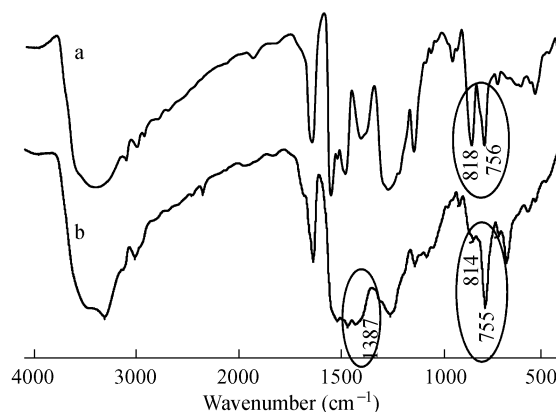


Fig. 2 FTIR spectra of (a) novolac and (b) BPF

B—O 伸缩振动峰.

2.1.2 硼改性酚醛核磁共振分析

图 3 对比了普通线型酚醛(图 4(b))和硼改性酚醛(图 4(a))的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 在普通线型酚醛和硼改性酚醛的图谱上都可以观察到酚醛特征峰: 化学位移 $7.18 \sim 6.62$ 处为苯环上氢的共振峰; 化学位移 $3.73 \sim 3.36$ 处为亚甲基桥— CH_2 —的特征峰. 在硼改性酚醛的图谱上在 $\delta = 5.05 \sim 4.84$ 处出现一组新的共振峰, 归属于与硼氧酯键相联的碳上的氢的共振峰(— CH_2 —O).

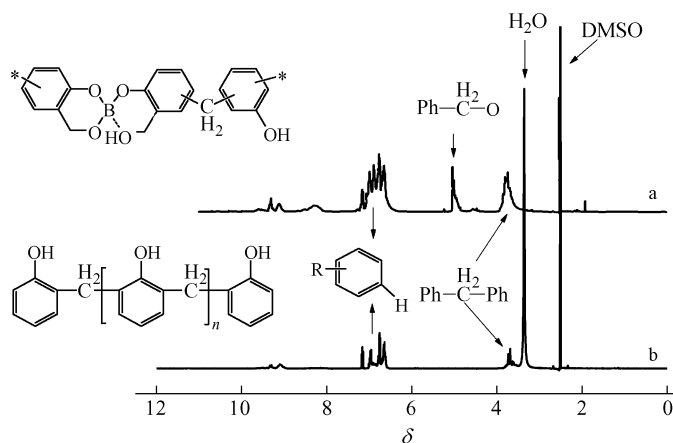


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) BPF and (b) novolac in d_6 -DMSO

2.1.3 硼改性酚醛的 X 射线衍射分析

图 4 通过 XRD 研究了硼酸的反应程度. 常规酚醛和硼改性酚醛均为非晶化合物, 而在曲线(b)中出现了硼酸的特征衍射峰: 2θ 为 14.575° (110), 14.670° (010), 14.969° (100), 28.020° (002). 表明反应产物 BPF 中仍有少量硼酸未转化, 这是由于该反应为本体反应, 随反应进行体系的黏度越来越大, 因此硼酸很难完全反应. 但由于

硼酸的衍射峰很弱, 说明硼酸的转化率很高. 由于硼酸自身酸性很弱, 且分散在硼酚醛中, 因此少量残留硼酸不会对材料性能带来负面影响, 使用时无需分离提纯.

2.1.4 硼改性酚醛的热失重分析

由于 B—O 键的键能很高, 因此将 B—O 键引入酚醛的分子结构后有利于提高树脂热氧稳定性及耐腐蚀性能. 图 5 对比了普通线型酚醛和硼改

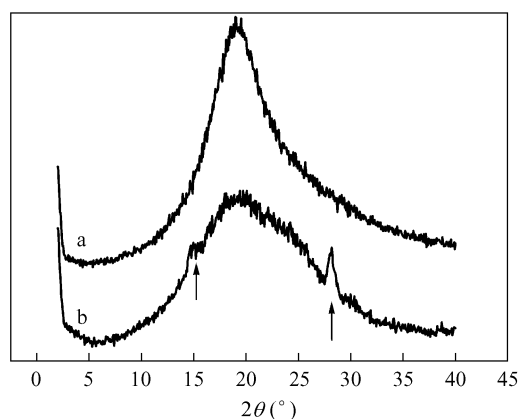


Fig. 4 XRD spectra of BPF: (a) novolac and (b) BPF

性酚醛在空气气氛中的热失重曲线,由图可知,硼改性酚醛在低温区(小于 250℃)有一定的失重,对应为体系中未完全反应的羟基间的脱水反应及少量游离酚的挥发,在高温区硼改性酚醛的热氧稳定性明显高于前者,同时硼改性酚醛体现了优良的自成炭性,升温至 750℃ 时其残炭仍高达 61.4%,而未改性酚醛的残余物在此温度下仅余 0.5%,已基本完全降解. 因此硼元素的引入大幅度提高了酚醛的成炭性,以及炭层在高温下的稳定性.

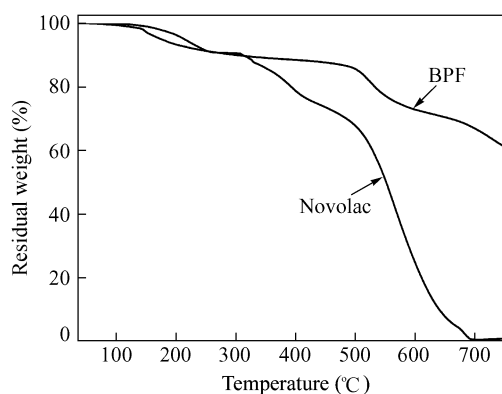


Fig. 5 TG curves of novolac and BPF

2.2 硼改性酚醛/氢氧化镁/PA6 复合材料的性能

图 6 考察了 BPF 对 MH/PA6 阻燃体系加工流动性的影响,在同一剪切速率下,MH 阻燃熔体表观黏度随 MH 含量增加而迅速增大,加工性能差. 当添加 5% BPF 后熔体流动性明显增加,表明 BPF 酚醛对体系润滑增塑作用明显,能有效改善材料的加工性能.

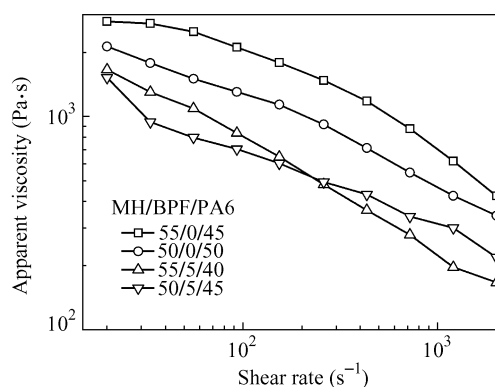


Fig. 6 The rheological behaviors of the flame retardant composites

表 1 对比了添加 BPF 和未添加 BPF 的 MH 阻燃 PA6 材料及玻纤增强 MH 阻燃 PA6 材料的阻燃性能和力学性能,由表可知,BPF 可显著改善 MH/PA6 和 MH/PA6/玻纤的阻燃性能. 未添加 BPF 时材料的阻燃性能差,自熄时间长. 且由于在燃烧时 MH 分解产生水催化 PA6 降解为低黏度的低分子量有焰熔滴,点燃脱脂棉,使材料无法通过 UL94-1.6 mm V0 级别. 而添加 BPF 后,由于 BPF 良好的凝聚相阻燃作用,材料自熄时间短,无熔滴产生,能通过严格的 UL94-1.6 mm V0 级别,同时材料的极限氧指数也得到了明显提高. 同纯的 PA6 相比,添加无机阻燃剂 MH,材料的拉伸强度有较大幅度提高,但缺口冲击强度下降. 适当减少 MH 含量,加入 15% 玻纤,材料的力学性能进

Table 1 The flame retardant and mechanical performance of the materials

MH/BPF/PA6/GF ^a (wt%)	UL94-1.6 mm			LOI (%)	Mechanical performance		
	Rating	tf (s) ^b	Drip		Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Sarpy notched impact strength (kJ/m ²)
0/0/100/0	F	—	Yes ^c	23	66.4	83.0	4.57
55/0/45/0	V2	76	Yes ^c	>55	80.2	127.2	2.22
50/5/45/0	V0	37	No	>55	75.4	129.3	2.71
45/0/40/15	F	—	Yes ^c	43	115.6	177.3	3.9
40/5/40/15	V0	41	No	>55	112.8	174.1	3.5

^aGlass fiber; ^bThe total duration (five specimen) of flaming; ^cIgnited cotton indicator combustion

一步改善,但阻燃性能严重劣化.添加 BPF 对 MH/PA6 和 MH/PA6/玻纤两个体系的力学性能的影响均不大.表明添加 BPF 的体系兼具优良的阻燃性能和力学性能.

2.3 硼改性酚醛的阻燃增效机理

在 UL94 测试中我们发现,对于 MH/PA6 体系,燃烧过程中,样条表面几乎没有炭层形成(图 7(a)),而对于 MH/BPF/PA6 体系(图 7(b)),燃烧后样条表面有明显炭层形成,该炭层有金属光泽,表明炭层质量好、较致密.同时该碳层能在 MH 燃烧分解的水蒸汽作用下产生膨胀,因此该炭层具有一定隔热效果.

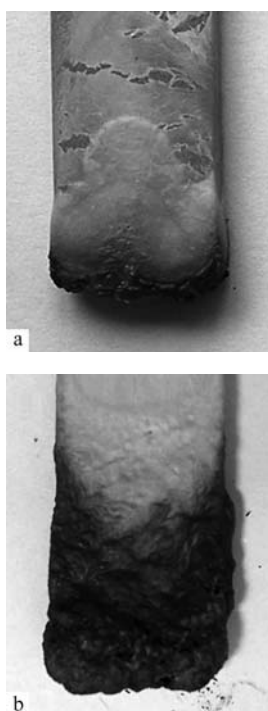


Fig. 7 The photographs of the residual char of (a) MH/PA6 and (b) MH/BPF/PA6

为了进一步表征所形成炭层的微观结构,我们利用 SEM 对其形貌进行了观察.可以看到, MH/PA6 体系(图 8(a))燃烧后,氧化镁粒子留在在聚合物基体表面,虽有一定的阻隔作用,但氧化镁颗粒形成的阻隔层不连续,对氧、热量及可燃气体的屏蔽效率低,不利于阻燃.而 MH/BPF/PA6 体系(图 8(b))燃烧后,其炭层结构与未添加酚醛体系存在显著差异,添加成炭剂 BPF 后,形成了紧密包覆于氧化镁粒子表面,并以氧化镁颗粒为骨架的连续、致密炭层,这种优质炭层能有效减弱燃烧过程中的传热和传质过程,显著改善材料阻燃性能.

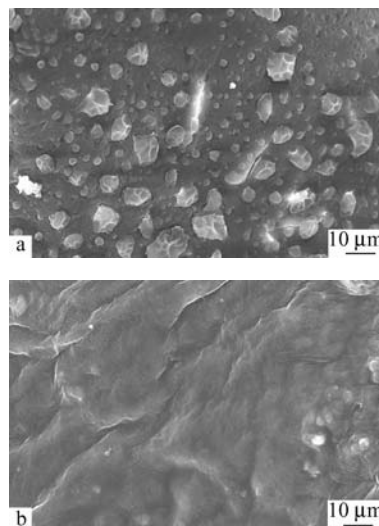


Fig. 8 The morphology of the residual char of (a) MH/PA6(55/45) and (b) MH/BPF/PA6(55/5/40)

表 2 为材料经燃烧测试前后残炭的 XPS 结果.由表可知,在燃烧前由于硼元素含量较少,不能被检测出来.而燃烧后,硼元素富集在基体表面,其相对含量为 14%,结合能为 191.6 eV,表明硼元素以 B_2O_3 的形式存在^[20]. B_2O_3 的软化点为 350℃,500℃时能形成流动性玻璃态物质^[12].燃烧后出现了结合能为 533.1 eV 氧元素对应 B_2O_3 中的氧,其相对含量为 10%.依据以上 XPS 证据,硼酚醛的阻燃机理可以描述如下:硼酚醛在燃烧时生成沸点很高的无机物 B_2O_3 ,不挥发,随燃烧进行在燃烧物表面富集,并软化为玻璃态的物质,具有流动性,可覆盖于被燃物表面,一方面可以保护炭层,防止其被进一步氧化,另一方面由于 B_2O_3 可催化 PA6 脱水成炭^[12,13],进一步增加炭层含量,其作用机理类似于膨胀型阻燃剂中酸源.对比燃烧前后镁元素的含量可知,燃烧前镁原子在表面的含量为 16%,在燃烧后仅为 8%,这也证实材料在燃烧过程中生成了覆盖于氧化镁颗粒表面的炭层.

Table 2 Results of XPS of MH/BPF/PA6 (55/5/40) sample before and after UL94 test

Element	Before		After	
	Atom concentration		Atom concentration	
	ratio(%)		ratio(%)	
C_{1s}	55		47	
O_{1s}	22		27	
B_{1s}	0		14	
N_{1s}	5		3	
Mg_{2p}	16		8	

3 结论

本文针对 MH 阻燃 PA6 效率低,凝聚相阻燃作用薄弱的问题,设计并合成了硼改性酚醛基成炭剂,用于增加阻燃 PA6 体系的凝聚相阻燃作用.制备的硼改性酚醛 BPF 成炭性优异,750℃时残炭高达 61%.BPF 与 MH 有很好的协效阻燃作

用,阻燃 PA6 材料能通过 UL94-1.6 mm V0 级别.利用 TGA、SEM、XPS 分析了 BPF 的阻燃增效机理,结果表明 BPF 燃烧时生成高沸点 B_2O_3 ,高温时软化,有流动性,形成覆盖于被燃物表面的玻璃态物质,有保护炭层和催化 PA6 脱水成炭的作用,可进一步增强凝聚相阻燃效果.

REFERENCES

- 1 Innes J, Innes A. *Plast Addit Compd*, 2001, 3: 22 ~ 26
- 2 Weil E D, Levchik S V. *J Fire Sci*, 2004, 22: 251 ~ 264
- 3 Innes J, Innes A. *Plast Addit Compd*, 2002, 4: 22 ~ 26
- 4 Rothon R N, Hornsby P R. *Polym Degrad Stab*, 1996, 54: 383 ~ 385
- 5 Lewin M. *Polym Adv Technol*, 2001, 12: 215 ~ 222
- 6 Hornsby P R, Wang J, Rothon R, Jackson G, Wilkinson G, Cossick K. *Polym Degrad Stab*, 1996, 51: 235 ~ 249
- 7 Gao J M, Dong W F, Song Z H, Lai J M, Qiao J L, Gui H, Zhang X H. *Chinese J Polym Sci*, 2007, 25 (5): 437 ~ 440
- 8 Morterra C, Low M J D. *Langmuir*, 1985, 1: 320 ~ 326
- 9 Costa L, Montelera R D, Camino G, Weil E D, Pearce E M. *Polym Degrad Stab*, 1997, 56: 23 ~ 35
- 10 Fei G X, Liu Y, Wang Q. *Polym Degrad Stab*, 2008, 93: 1351 ~ 1356
- 11 Fei G X, Wang Q, Liu Y. *Fire Mater*, 2010, 34(8): 407 ~ 419
- 12 Horrocks A R, Price D. *Fire Retardant Materials*. Boston: CRC Press, 2001. 55 ~ 56
- 13 Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J M, Dubois P. *Mater Sci Eng R*. 2009, 63: 23 ~ 23
- 14 Qiu Jun(邱军), Wang Guojian(王国建), Feng Yuebing(冯悦兵). *Journal of Tongji University (Natural Science)* [同济大学学报(自然科学版)], 2007, 35(3): 381 ~ 384
- 15 Culbertson H M, Mass B U S patent, C08g, 4113700. 1978-09-12
- 16 Shao C, Matsuoka S, Miyazaki Y, Yoshimura K. *The Japan Society for Analytical Chemistry*, 2001, 17: 1475 ~ 1479
- 17 Broadbentw A, Ewsonh D, Cdonald E. *Can J Chem*, 1977, 55: 2946 ~ 2952
- 18 Queen A. *Can J Chem*, 1977, 55: 3035 ~ 3044
- 19 Gao J, Liu Y, Yang L. *Polym Degrad Stabi*, 1999, 63: 19 ~ 22
- 20 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F, Mullenberg G E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, USA: Perkin-Elmer Corporation, 1979. 59 ~ 62

SYNTHESIS OF NOVOLAC-BASED CHAR FORMER AND ITS SYNERGISTIC EFFECTS WITH MAGNESIUM HYDROXIDE ON FLAME RETARDANCY OF POLYAMIDE-6

FEI Guoxia, LIU Yuan, WANG Qi

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University,
Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel flame-retardant synergist, thermalplastic boron-containing phenol-formaldehyde resin (BPF), was designed and successfully synthesized to modify Magnesium hydroxide (MH) flame retardant polyamide-6 (PA6). The synthesized BPF was characterized by FTIR, ^1H -NMR, XRD and TGA, *etc.* The experiment results showed that BPF possessed good charring performance, about 61.4 wt% solid residue remained even after heating to 750°C for MH/BPF/PA6 system. The degraded BPF produced glassy B_2O_3 covering on the surface of the burning material, and effectively isolated the oxygen from interior material, therefore remarkably enhanced the flame retardancy of the material, reaching UL94-1.6mm V0 rating. BPF also served as an efficient lubricant and greatly improved the processability of the material. In addition, BPF did not deteriorate the mechanical properties of the flame retardant material, showing comprehensive modification effects on MH flame retardant PA6.

Keywords Boron-containing phenol-formaldehyde resin, Char former, Magnesium hydroxide, Synergistic effect flame retardant, Polyamide-6