



专题论述 庆祝王佛松院士 80 华诞专刊

反应性挤出加工制备无卤阻燃高分子材料

陈英红, 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

*通讯作者, E-mail: qiwang@scu.edu.cn

收稿日期: 2011-11-30; 接受日期: 2011-12-20; 网络版发表日期: 2012-04-05

doi: 10.1360/032011-781

摘要 聚合物反应性加工集聚合物加工与化学反应为一体, 以聚合物加工装置为反应器, 通过聚合物加工过程中的化学反应形成新物质和新结构, 实现高分子材料的高性能化和功能化, 是高分子材料科学的研究前沿之一. 本文简要介绍了我们研究小组近年来采用反应性挤出加工制备高性能无卤阻燃高分子材料方面的研究进展. 利用反应性挤出加工剪切力强、温度可控以及易于传质传热的特点实现了常规方法难以合成的高黏阻燃剂三聚氰胺磷酸盐季戊四醇酯(MPP)和三聚氰胺氰尿酸(MCA)的高效合成, 制备了综合性能优良的聚丙烯/MPP、尼龙 6/MCA 等无卤阻燃高分子材料. 研究所涉及的化学和物理方法, 为聚合物无卤阻燃提供了高效、经济、环保和易于工业化的新技术, 并拓宽了聚合物反应性加工的应用领域.

关键词无卤阻燃剂
反应性挤出
三聚氰胺磷酸盐季
戊四醇酯
三聚氰胺氰尿酸盐
聚丙烯
尼龙 6

1 引言

聚合物加工不仅是高分子材料成型的过程, 也是高分子材料结构调控的过程, 是实现高分子材料高性能化的重要途径. 聚合物反应性加工是 20 世纪 60 年代发展起来的一种集聚合物加工与化学反应于一体的新技术, 以传统的加工设备如螺杆挤出机等为化学反应器, 将参与反应的单体、催化剂、助剂及聚合物等在加工设备中实现混合、输送、塑化、化学反应和加工成型^[1, 2], 制备高性能多功能高分子材料. 已有许多聚合物反应性加工的研究报道, 如胡国华等^[3, 4]采用反应性挤出加工实现聚丙烯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的原位增容, 通过反应性增容实现了聚丙烯与尼龙 6 的纳米共混; 殷敬华等^[5, 6]采用反应性挤出加工制备了官能化聚丙烯、线性低密聚乙烯/尼龙 6 共混合金; 郑安响等^[7]采用反应性挤出加工制备了苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/异戊二烯多嵌段共聚物及长支链聚丙烯; Incarnato 等^[8]在反应加工过程中对回

收 PET 进行扩链反应, 使 PET 相对分子质量提高并使其分布变宽, 可再加工制备薄膜或容器.

反应性加工也为制备阻燃高分子材料提供了新途径. 众所周知, 可燃易燃性是高分子材料的主要缺点, 全球每年因高分子材料引起的火灾造成巨大的生命和财产损失, 迫切需要对高分子材料阻燃, 其主要方法是添加阻燃剂, 包括卤系阻燃剂、无机阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂和氮磷阻燃剂等. 卤系阻燃剂阻燃效率较高, 但分解时会释放腐蚀性气体和有毒烟雾, 其应用受到限制, 因此亟需发展环境友好、简单高效、易于工业化实施的高分子材料无卤阻燃新技术. 本文简要介绍了我们研究小组近年来通过反应性挤出加工制备无卤阻燃高分子材料的一些研究工作, 如通过反应性挤出加工实现多种高黏态无卤阻燃剂合成和阻燃材料制备. 该方法具有传质传热效率高、无溶剂(或低溶剂含量)、可连续化合成等优点, 为聚合物无卤阻燃提供了新技术, 也拓宽了聚合物反应加工的应用领域.

2 反应性挤出制备膨胀型阻燃剂

三聚氰胺磷酸盐季戊四醇酯(MPP)是一种用于聚烯烃的新型单分子膨胀型阻燃剂, 它将膨胀型阻燃剂的3种基本组分即炭源、酸源和气源结合到一个分子上, 具有热稳定性高、耐水性好、高效阻燃以及对材料力学性能负面影响小等优点. 目前, MPP合成方法有低温溶剂法和高温非溶剂法. 前者以三氯氧磷(POCl_3)、季戊四醇(PER)和三聚氰胺(ME)为原料, 在80~100 °C溶剂中经多步反应合成^[9]. 该法缺点是反应物 POCl_3 毒性大, 制备工艺复杂. 高温非溶剂法^[10]是以三聚氰胺磷酸盐(MP)和季戊四醇(PER)为反应物进行酯化合成(图 1). 由于 MP 不溶且不熔, PER 熔点高达 230 °C, 因此该反应为高温下进行的半固相高黏态反应, 传统反应釜难以搅拌混合, 传质传热困难, 反应难以充分进行; 另外反应物及产物粘壁结块效应严重, 粘壁物因局部过热发黄, 严重影响产品质量, 因此 MP-PER 酯化法路线至今尚未实现工业化.

针对反应釜中难以实现 MPP 非溶剂法合成的问题, 我们采用反应性挤出加工成功实现了 MPP 母料的连续酯化合成^[11~17]. 将双螺杆挤出机作为反应器, 以 5%~15%目标阻燃聚合物 PP 为载体树脂, 在区间温度 200~230 °C下实现反应挤出. 该技术具有如下优点: (1)挤出机螺杆强大剪切混合功能可有效搅拌混合高黏物料, 提高传质传热效率, 大幅缩短反应时间; (2)通过区间温度设置, 螺杆转速调节可很好地控制反应温度和反应停留时间等工艺参数; (3)少量载体树脂可大幅降低体系黏度, 减小螺杆扭矩, 改善其加工性能, 并包覆 MPP 阻燃剂, 改善阻燃剂与基体的界面性能, 提高其在基体树脂中的分散性; (4)可实现连续化制备, 简便高效, 易于工业化. 由此可见, 反应性加工解决了传统高温反应釜法的传质传热、高温控制、反应后期的搅拌混合以及反应产物需后处理等一系列难题, 大幅简化了 MPP 的制备工艺.

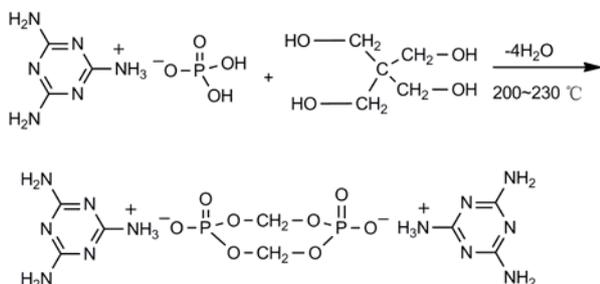


图 1 高温非溶剂法合成 MPP

FT-IR 分析结果(图 2)表明^[12], 反应挤出加工制备的 MPP 的红外光谱中出现了产物磷酸酯基团($\text{P}(\text{=O})\text{-O-C}$)的特征吸收(1089 和 1043 cm^{-1}), 而反应物的特征吸收包括 MP (2681 和 960 cm^{-1} , $\text{P}(\text{=O})\text{-OH}$)和 PER (3326, 1016 cm^{-1} , C-OH)均大幅度削弱而难以观察到, 说明通过反应性挤出加工制备 MPP 的路线可行.

DSC 分析^[12] (图 3)表明反应挤出加工制备的 MPP 母料在加热时会出现独特的软化态, 其软化温度区明显低于传统方法合成的 MPP 的软化温度区, 其软化区吸热峰面积显著减小. 这是由于惰性载体树脂 PP 的隔离效应减弱了 MPP 分子间强烈的氢键作用, 这有利于改善 MPP 母料的加工性能, 使其具有很好的共混性能, 可在挤出加工强剪切力作用下形成高长径比的纤状形态^[15](图 4). 这可有效改善了材料的阻燃性能和力学性能.

我们还研究了反应性挤出加工中载体树脂含量、

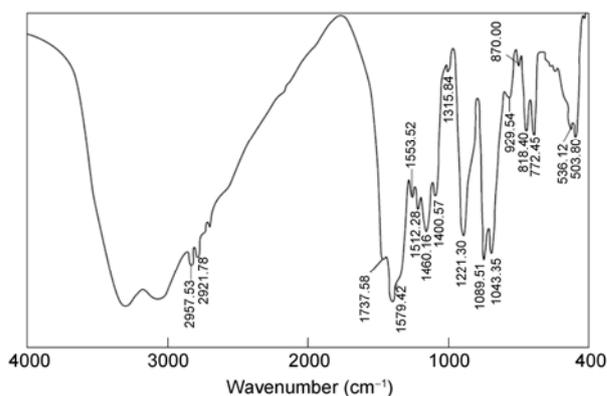


图 2 反应挤出产物 MPP 红外光谱^[12]

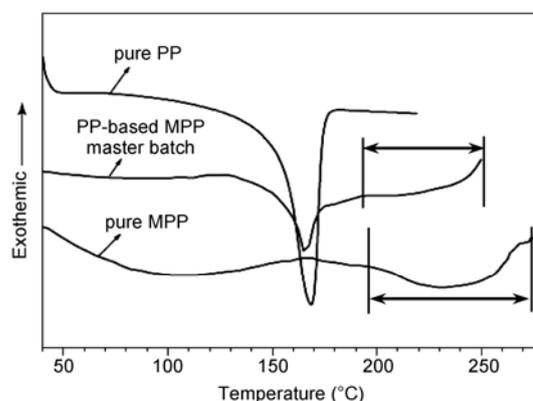


图 3 PP、MPP 和 MPP 母料的 DSC 曲线^[12]

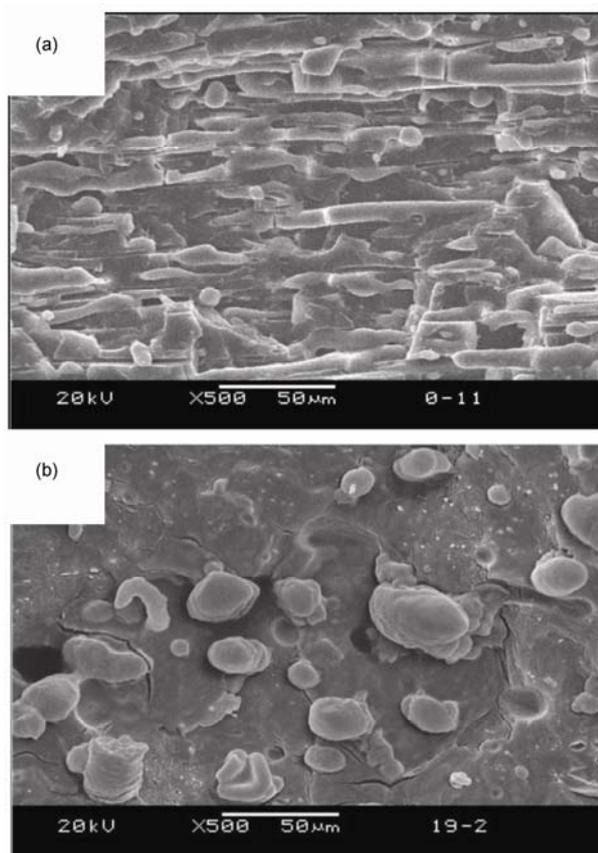


图4 反应性挤出MPP(a)和传统MPP(b)在PP树脂基体中分散形貌^[15]

炭源/气源比例、反应温度、反应停留时间和催化剂等^[10, 11, 12, 16, 17]对反应性挤出加工制备MPP转化率及性能的影响. 结果表明^[12], 适当增加载体树脂PP含量以及合适的碳源/气源比例有利于改善PP复合材料的阻燃性能和抗水性能, 选择适宜的反应加工温度(230~250 °C)和反应时间(挤出2次)可制备阻燃性能优异的阻燃PP材料. 选用固体杂多酸、磷钨酸和硅钨酸作为反应性挤出制备MPP的催化剂和阻燃协效剂^[16, 17], 可将一次挤出的反应转化率从83.5%提升至90.5%, 并可降低反应温度近20 °C. 此外, 杂多酸可促进MPP阻燃PP体系形成更加致密和稳定的炭层, 有效提高了凝聚相阻燃性能. 对反应性挤出加工制备MPP阻燃PP体系阻燃机理和热氧化降解动力学^[14]的研究表明, 阻燃过程中凝聚相炭层结构的形成经历了MPP热解形成MP、酯的热解、Diels-Alder反应、芳环化、氧化、热解产物MP的缩聚与分解等复杂化学反应, 体系中的炭源越丰富, 相应的热氧降解

活化能越高, 阻燃性能越好.

在优化各反应参数基础上所制备的MPP阻燃PP综合性能优良, 当MPP含量为25 wt%时, 极限氧指数LOI达到32, 可通过UL94 V-0级(1.6 mm), 耐水性大幅改善, 在70 °C热水处理168 h后仍能保持UL94 V-0级, 并具有优良的力学性能(表1)^[17].

表1 反应挤出MPP阻燃PP性能^[17]

| 材料 | UL94 (1.6 mm) | 拉伸强度 (MPa) | 缺口冲击强度 (kJ/m ²) |
|-------------|------------------|---------------|--------------------------------|
| 纯PP | NR | 32.5 | 4.56 |
| 传统MPP阻燃PP | V2 | 28.6 | 4.37 |
| 反应挤出MPP阻燃PP | V0 | 28.1 | 4.42 |

*MPP添加量25 wt%

3 反应性挤出制备三聚氰胺氰尿酸(MCA)阻燃尼龙6复合材料

尼龙作为广泛应用的工程塑料, 其无卤阻燃制品广泛用于电子电气零部件制造, 因此高性能无卤阻燃尼龙市场需求量极大. 三聚氰胺氰尿酸(MCA)是一种用于尼龙的高效氮系阻燃剂, 其合成一般以水为分散介质, 通过三聚氰胺(ME)和氰尿酸(CA)氢键自组装可生成大平面氢键网络结构^[18](图5), 导致反应体系黏度极大, 常规反应釜合成MCA时水/物料配比高达5/1, 反应时间长达数小时.

为克服MCA传统合成路线的缺陷, 我们发展了一种分子复合改性制备MCA新方法^[19~21], 在ME与CA的氢键复合反应体系中引入分子复合改性剂WEX, 使其参与CA与ME氢键复合, 在保持MCA基本分子结构基础上调控其超分子结构, 在超分子层次上破坏其平面规整性, 使平面氢键网络尺寸减小, 从而大幅降低了反应体系黏度, 提高了反应速率. 该方法可将水/反应物配比降至1/1甚至更低, 反应时间缩短至十几分钟, 从而为反应性挤出加工制备MCA提供了可能^[22, 23].

我们还以目标阻燃聚合物尼龙6作为载体树脂反应性挤出制备MCA, 尼龙6熔点(230 °C), 远高于反应介质水的沸点, 需解决反应挤出高温缚水的难题. 为此我们在反应挤出体系中选择一种高效缚水增塑剂DPT, 以抑制水的高温挥发. 研究表明, 以分子复合改性剂、缚水增塑剂、载体树脂、水以及反应物ME和CA组成的体系可顺利连续挤出加工制备无

卤阻燃剂 MCA, FT-IR 分析表明^[23](图 6), 与标准 MCA 红外光谱相比较, 反应性挤出的合成产物在

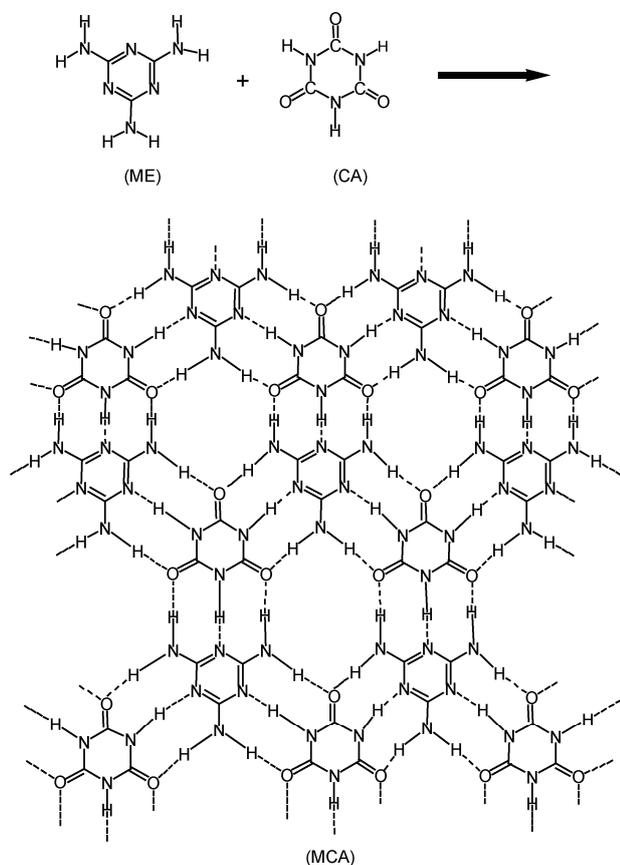


图 5 ME-CA 氢键自组装合成 MCA 示意图

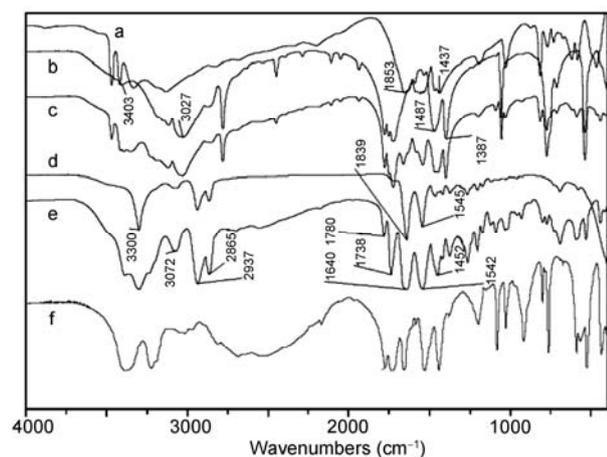


图 6 三聚氰胺(a), 氰尿酸(b), 三聚氰胺和氰尿酸混合物(c), 尼龙 6(d), 原位合成 MCA 阻燃尼龙 6 复合材料(e)和传统方法合成的 MCA(f)的傅立叶红外光谱^[23]

1739 和 1780 cm^{-1} 出现 MCA 特征吸收峰. XRD 分析结果显示(图 7)^[23], 反应挤出产物中出现 MCA 特征衍射峰而没有反应物 ME 和 CA 特征衍射峰, 从而证实通过反应性挤出加工可以成功合成 MCA, 且反应程度较高.

SEM 分析表明(图 8)^[24], 在反应性加工制备的尼龙 6/MCA 无卤阻燃高分子材料中, MCA 呈长纤维状分散形态, 且亚微米粒子的长径比可高达 20, 这种纤维状粒子形态的形成原因与分子复合改性剂对 MCA 超分子聚集态的调控行为有关. 研究还表明, 含水量及双螺杆转速等因素对 MCA 粒子形态也有明显影响^[23]. 在不同的反应体系和不同的挤出条件下, 所形成的 MCA 粒子可呈现出球形、长纤维状、短纤维状、纳米纤维状和不规则形状等形貌结构. 在优化的螺

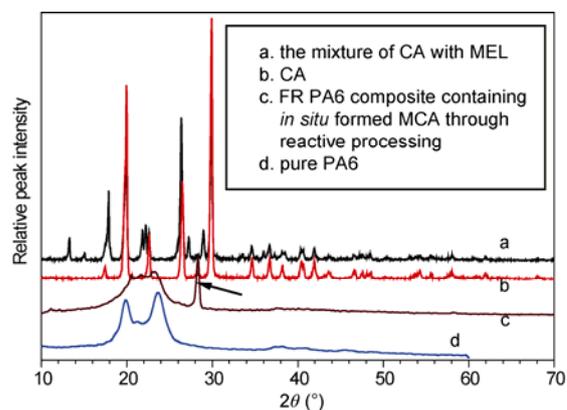


图 7 三聚氰胺与氰尿酸的混合物(a), 氰尿酸(b), 含有反应性加工原位合成的 MCA 的阻燃尼龙 6 复合材料(c)和尼龙 6(d)的 XRD 谱图^[23]

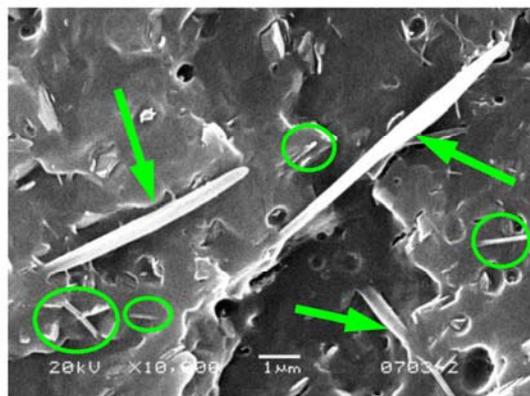


图 8 反应性挤出加工制备 MCA 在 PA6 基体中的分散形貌的 SEM 照片^[24]

杆转速条件下, 尼龙 6 基体树脂中形成的短纤状 MCA 粒子尺度可减小至 40~100 nm 范围, 且分散均匀。

通过反应性挤出加工我们制备了 MCA 阻燃尼龙 6 材料, 当原位形成的纳米纤状 MCA 在尼龙 6 中含量仅 7.2 wt% 时, 即可达到 UL94 V-0(1.6 mm) 阻燃级别, 远优于传统 MCA 阻燃 PA6 性能, 拉伸强度达 70.6 MPa, 优于纯 PA6, 且缺口冲击强度与纯 PA6 相当(表 2)^[24]。

表 2 反应挤出加工制备 MCA 阻燃尼龙 6 性能^[24]

| 材料 | UL94 (1.6 mm) 阻燃级别 | 拉伸强度 (MPa) | 缺口冲击强度 (kJ/m ²) |
|-----------------|--------------------|------------|-----------------------------|
| 纯 PA6 | V-2 | 65.6 | 5.1 |
| 传统 MCA 阻燃尼龙 6 | V2 | 42.2 | 3.7 |
| 反应挤出 MCA 阻燃 PA6 | V0 | 70.6 | 5.0 |

4 结论

反应性加工将聚合物加工与化学反应结合起来, 在加工过程中实现化学反应, 可形成新结构和新物质。我们采用反应性挤出加工成功制备了反应转化率高、阻燃性能优异的无卤阻燃剂 MPP、MCA 及综合性能优良的 PP/MPP、PA6/MCA 无卤阻燃高分子材料。与传统的反应釜合成方法相比, 反应性挤出技术具有剪切搅拌效果好、传质传热效率高、无溶剂化(或低溶剂含量)以及可连续化合成等优点, 可实现阻燃剂粒子形态有效调控及阻燃剂的母料化, 避免传统粉末阻燃剂的粉尘污染, 将阻燃剂合成与阻燃聚合物制备结合为一体, 直接原位获得高性能阻燃聚合物材料。反应性挤出加工为制备无卤阻燃高分子材料提供高效、经济、环境友好新技术, 具有广阔应用前景。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50973072, 20404009 和 50803039)以及国家高技术研究发展计划(863 计划, 2002AA333070)的资助, 特此致谢。

参考文献

- 殷敬华, 郑安呐, 盛京. 高分子材料的反应加工. 北京: 科学出版社, 2008
- Xanthos M. *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Munich: Hanser Gardner Publications, 1992
- Sun YJ, Hu GH, Lambla M, Kotlar HK. *In situ* compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer*, 1996, 37: 4119-4127
- Hu GH, Cartier H, Plummer C. Reactive extrusion: Toward nanoblends. *Macromolecules*, 1999, 32: 4713-4718
- Shi D, Yang JH, Yao ZH, Wang Y, Huang HL, Jing W, Yin JH, Costa G. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting. *Polymer*, 2001, 42: 5549-5557
- Shi HC, Shi DA, Wang XY, Yin LG, Yin JH, Mai YW. Facile route for preparing stable co-continuous morphology of LLDPE/PA6 blends with low PA6 content. *Polymer*, 2010, 51: 4958-4968
- 张鹰, 烟伟, 高世双, 郑安呐, 韩哲文. 反应挤出法合成 S/B 多嵌段共聚物的研究. *高分子学报*, 2002, 5: 677-681
- Incarato L, Scarfato P, Di M. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, 2000, 41: 6825-6831
- Halpern Y, Mott DM, Niswander RH. Fire retardancy of thermoplastic materials by intumescence. *I & EC Prod Res Develop*, 1984, 23: 233-238
- Chen YH, Wang Q. Reaction of melamine phosphate with pentaerythritol and its product for flame retardation of polypropylene. *Polym Adv Technol*, 2007, 18: 587-560
- Wang Q, Chen YH, Liu Y, Xu X, Xia HS, Hua ZK. Process for the preparation of a melamine based flame retardant and polymer composition. European Patent, 1572703B1, 2007-03-21
- Wang Q, Chen YH, Liu Y, Yin H, Aelmans N, Kierkels R. Performance of an intumescent-flame-retardant master batch synthesized by twin-screw reactive extrusion: Effect of polypropylene carrier resin. *Polym Int*, 2004, 53: 439-448
- Chen YH, Liu Y, Wang Q, Yin H, Aelmans N, Kierkels R. Performance of intumescent flame retardant master batch synthesized through twin-screw reactively extruding technology: Effect of component ratio. *Polym Degrad Stab*, 2003, 81: 215-224
- Chen YH, Wang Q. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame retardant master batches *in situ* prepared in twin-screw extruder. *Polym Degrad Stab*, 2007, 92: 280-291
- Liu Y, Wang Q, Chen YH. Preparation and application of deformable and orientable intumescent flame retardants incorporated with

- polypropylene. *Polym Plast Technol Eng*, 2007, 46: 455–460
- 16 Liu Y, Wang Q. Reactive extrusion to synthesize intumescent flame retardant with a solid acid as catalyst and the flame retardancy of the products in polypropylene. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 14–20
 - 17 Liu Y, Wang Q. Catalytic effects of phospho-tungstic acid on the synthesis of melamine salt of pentaerythritol phosphate and their synergistic effects in flame retardant polypropylene. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 2513–2519
 - 18 Zerkowski JA, Seto CT, Wierda DA, Whitesides GM. The design of organic structures in the solid state: Molecular tapes based on the network of hydrogen bonds present in the cyanuric acid-melamine complex. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 2382–2391
 - 19 王琪, 刘渊, 陈英红, 卢灿辉, 华正坤. 分子复合三聚氰胺尿酸盐阻燃剂及其制备方法和用途. 中国专利, ZL03135668.0, 2005-12-28
 - 20 刘渊, 王琪, 胡付余. 改性三聚氰胺尿酸盐阻燃 PA6 的研究. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20: 220–223
 - 21 刘渊, 王琪. 改性三聚氰胺尿酸盐阻燃玻纤增强尼龙 6 的研究. *高分子科学与工程*, 2006, 22: 169–172
 - 22 王琪, 陈英红, 刘渊, 华正坤. 三聚氰胺尿酸盐阻燃聚酰胺纳米复合材料及其制备方法. 中国专利, ZL200510022046.4, 2007-10-10
 - 23 Chen YH, Wang Q, Yan W, Tang HM. Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles *in situ* formed in extrusion process. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 2632–2643
 - 24 汤红梅, 陈英红. 三聚氰胺尿酸盐的原位制备及填充 PA6 的阻燃与力学性能. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24: 51–54

Preparation of halogen free flame retardant polymer materials by reactive extrusion

CHEN YingHong, LIU Yuan, WANG Qi*

The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering; Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author (email: qiwang@scu.edu.cn)

Abstract: The reactive processing of polymers which combines the polymer processing and chemical reaction together, using polymer processing equipment to conduct the chemical reaction during the processing, so as to form new structure and new materials, and enhance polymer performances. This paper reviewed our research works on preparation of halogen-free flame retardant polymers materials by reactive extrusion in recent years. Taking advantages of the strong shear force, controllable temperature, and high efficiency in heat and mass transfer during twin-extruder extrusion, two halogen free flame retardants with high viscosity during synthesis, melamine salt of pentaerythritol phosphate (MPP) and melamine cyanurate (MCA), as well as the flame retardant polypropylene/MPP and polyamide 6/MCA with good comprehensive properties were successfully prepared. The involved chemical and physical processes were investigated. These results showed that reactive extrusion is an efficient, economic, environment-friendly and easily commercialized novel technology to prepare halogen free flame retardant polymer materials.

Keywords: halogen free flame retardant, reactive extrusion, melamine salt of pentaerythritol phosphate, melamine cyanurate, polypropylene, polyamide 6