

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.001

原位聚合阻燃耐高温尼龙 PA10T10DDP 的合成和性能

常欢^{1,2,3}, 叶南彪^{2,3}, 阎昆^{2,4}, 张传辉^{2,4}, 曹民^{2,4}, 黄险波^{2,3}, 陈永明¹

(1. 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510275; 2. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663;
3. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663; 4. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 将反应型磷系阻燃剂 [(6-氧代-6H-二苯并[C,E][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP), 以原位聚合的方式共聚到耐高温尼龙聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)的主链中, 得到原位聚合阻燃耐高温尼龙 PA10T10DDP, 通过优化聚合反应工艺, 提高 PA10T10DDP 的分子量。PA10T10DDP 的傅里叶变换红外光谱表明, DDP 成功接入 PA10T 的主链中; 在热学性能方面, PA10T10DDP 初始热分解温度仍高于 380℃, 具有较好的热稳定性和相对较低的熔点; 极限氧指数(LOI)和垂直燃烧法阻燃等级测试结果表明, 与共混阻燃改性 PA10T 相比, PA10T10DDP 阻燃性能明显提升, 阻燃剂 DDP 质量分数为 8.5% 时, PA10T10DDP 阻燃等级为 V-0 级, LOI 为 35%。通过分析燃烧后的炭层, 可以将 PA10T10DDP 优异的阻燃性能归结为气相阻燃和凝聚相阻燃的协同作用。采用扫描电子显微镜对 PA10T10DDP 冲击断面进行观察, 发现断面均匀, 无阻燃剂的团聚和析出, 实现分子级别的阻燃改性, 因此, PA10T10DDP 的力学性能与 PA10T 相接近, 阻燃剂 DDP 的引入对力学性能的影响较小。

关键词: 原位聚合; 阻燃; 耐高温尼龙; 聚对苯二甲酰癸二胺

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0001-06

Synthesis and Properties of In-situ Polymerized Flame Retardant High Temperature Nylon PA10T10DDP

Chang Huan^{1,2,3}, Ye Nanbiao^{2,3}, Yan Kun^{2,4}, Zhang Chuanhui^{2,4}, Cao Min^{2,4}, Huang Xianbo^{2,3}, Chen Yongming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2. National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China; 3. Guangdong Key Laboratory for Specialty Engineering Plastics, Guangzhou 510663, China; 4. Zhuhai Vantique Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract: The reactive phosphorus-based flame retardant 9,10-Dihydro-10-(2,3-dicarboxypropyl)-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide (DDP) was copolymerized in the main chain of the high temperature resistant nylon poly(decamethylene terephthalamide) (PA10T) by in-situ polymerization to obtain PA10T10DDP. The molecular weight of PA10T10DDP was improved by optimizing the polymerization process. The FTIR spectroscopy of PA10T10DDP shows that DDP is successfully inserted into the main chain of PA10T. In terms of thermal properties, initial thermal decomposition temperature of PA10T10DDP is over 380℃, and has better thermal stability and relatively lower melting point. Limiting oxygen index (LOI) and vertical combustion tests show that PA10T10DDP exhibits excellent flame retardant properties compared with those of PA10T, at the same flame retardant DDP content of 8.5wt%, the flame retardant level and LOI of PA10T10DDP are V-0 and 35% respectively. By analyzing the carbon layer after combustion, the excellent flame retardancy of PA10T10DDP can be attributed to the synergistic effect of gaseous phase flame retardant and condensed phase flame retardant. The impact fracture section of PA10T10DDP was observed by SEM, and it is found that the fracture section is uniform, no agglomeration and precipitation of flame retardant, which means molecular-level flame retardant modification is realized. Therefore, the mechanical properties of PA10T10DDP are similar to those of PA10T, and less affected by the introduction of flame retardant DDP.

Keywords: in-situ polymerization; flame retardant; high temperature resistant nylon; PA10T

基金项目: 广东省科技计划项目 (2017B090903002), 广州市科技计划项目珠江科技新星专项 (201610010013)

通讯作者: 张传辉, 博士, 高级工程师, 主要从事特种工程塑料研究 E-mail: zhangchuanhui@kingfa.com.cn

收稿日期: 2019-04-17

引用格式: 常欢, 叶南彪, 阎昆, 等. 原位聚合阻燃耐高温尼龙 PA10T10DDP 的合成和性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 1-6.

Chang Huan, Ye Nanbiao, Yan Kun, et al. Synthesis and properties of in-situ polymerized flame retardant high temperature nylon PA10T10DDP[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 1-6.

耐高温尼龙(PA)是一种具有熔点高、吸水率低、尺寸稳定性好等诸多优点的特种工程塑料,被广泛应用到电子电器、航空航天、汽车家电等诸多领域中^[1-3]。尤其在电子电器行业,无铅锡焊禁令的提出推动了耐高温PA的应用和发展^[4-7]。目前,阻燃改性耐高温PA主要是通过耐高温PA共混阻燃改性剂的方式获得,尽管工艺成熟,操作简便,但阻燃改性剂大多为小分子,与耐高温PA高分子存在相容性上的差异,容易造成阻燃改性剂的团聚和析出,阻燃剂在树脂基体中分布不均等问题。尤其在电子电器行业的微型精密元器件中,阻燃剂析出所造成性能下降问题尤为突出^[8-9]。原位聚合阻燃材料的开发可以很好地避免上述问题。原位聚合阻燃耐高温PA是指通过原位聚合方式将具有反应官能团的阻燃单体共聚到耐高温PA主链中,实现分子级别阻燃改性,从而使耐高温PA具有本征阻燃性能^[10-12]。

目前,原位聚合阻燃PA的研究主要集中在普通PA中,如PA6, PA66等,张建春等^[9]通过两步法合成了反应型含磷阻燃单体2-羧乙基苯基次磷酸(CEPPA),采用己二胺(HMD)对CEPPA进行优化预处理,得到阻燃单体CEPPA-HMD,最后以共聚的方式将该阻燃单体引入到PA66大分子链中,制备了阻燃共聚型PA66。杨纪财等^[13]将磷系阻燃剂经过二胺预处理后得到具有端氨基的预聚体参与PA6的共聚中,所获得的阻燃PA6极限氧指数(LOI)和阻燃性能等均大幅度提升。原位聚合阻燃PA的研究集中在普通PA,几乎没有在耐高温PA中的应用,主要是由于反应型阻燃单体的热稳定性较差,难以承受耐高温PA聚合反应的高温。

聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)在市场化耐高温PA中具有非常重要的地位,与其它耐高温PA相比,PA10T具有吸水率低、尺寸稳定性好等优点^[14-15]。[(6-氧代-6H-二苯并[C,E][1,2]氧磷杂己环-6-基)甲基]丁二酸(DDP)侧链具有较大的共轭结构,化学性能稳定,含有磷酸酯结构,主链含有双羧基基团,是目前市场化价格适中且阻燃性能较好的磷系反应型阻燃剂。笔者通过原位共聚方式,在PA10T主链中共聚一定比例的DDP,通过优化聚合反应工艺,提高合成产物的分子量,进而获得具有优异阻燃性能和良好力学性能的阻燃耐高温PA10T10DDP。

1 实验部分

1.1 主要原料

1,10-癸二胺:纯度>99.5%,无锡殷达尼龙有

限公司;

对苯二甲酸:纯度>99.9%,英国石油化学公司;
DDP:纯度>99.5%,上海缔威高科贸有限公司;
次亚磷酸钠:分析纯,美国Sigma-Aldrich公司;
溴化钾:分析纯,广州化学试剂厂。

1.2 主要设备和仪器

20L 不锈钢反应釜:GSH/20-6.0型,威海化工机械有限公司;

固相增黏转鼓:瑞邦化工机械有限公司;

精密注塑机:B-920型,浙江海天注塑机有限公司;

全自动电位滴定仪:ZD-2型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

黏度测试仪:NWC-4型,上海思尔达科学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,Thermo Fisher Scientific公司;

热重(TG)分析仪:TGA8000型,德国耐驰仪器有限公司;

差热扫描量热(DSC)仪:DSC214型,德国耐驰仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪:CZF-2型,宁波璟瑞仪器仪表有限公司;

LOI测试仪:HC-2型,江宁仪器分析厂;

电子万能测试仪:CMT5105型,深圳市世纪天源仪器有限公司;

冲击试验机:XJ-300A型,北京路业通达科技有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本日立有限公司。

1.3 材料合成

PA10T和PA10T10DDP的合成采用预聚合+固相增黏的方式,两者结构和反应方程式详见图1。

PA10T聚合步骤:称量对苯二甲酸(800 g)、1,10-癸二胺(863 g)、次亚磷酸钠(2 g)和去离子水(800 g)加入高温高压反应釜中,充换气使釜内气氛为氮气后,直接升温到240℃,保持压力在1.8 MPa恒温反应2 h,排水约0.5 h,出料,造粒。将造粒物料投入转鼓中,抽真空,使体系内压力为3 000 Pa,升温至250℃,反应3 h,停止加热,待温度回到室温后,出料,得到PA10T。

PA10T10DDP聚合步骤:称量对苯二甲酸(800 g)、DDP(185 g)、1,10-癸二胺(959 g)、次亚磷

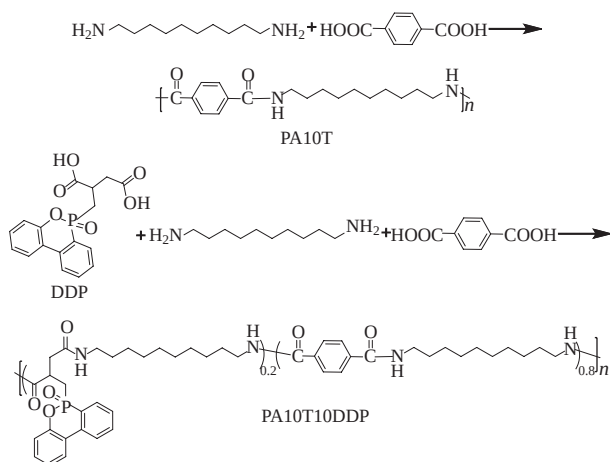


图1 PA10T和PA10T10DDP的合成反应方程式

酸钠(2 g)和去离子水(800 g)加入高温高压反应釜中,充换气使釜内气氛为氮气后,升温到180℃,保持压力在1.3 MPa恒温反应0.5 h,继续升温到210℃,并恒温反应0.5 h,继续升温至240℃,恒温反应1 h,排水约0.5 h,出料,造粒。将造粒物料投入转鼓中,抽真空,使体系内压力为3000 Pa,升温至250℃,反应3 h,停止加热,待温度回到室温后,出料,得到PA10T10DDP。

将上述制备的耐高温PA于100℃下干燥12 h,由精密注塑机注塑成标准试样,注塑温度为330℃。

1.4 测试与表征

(1) 端基含量测试。

采用全自动电位滴定仪测定PA10T10DDP和PA10T的端基含量。取0.5 g样品,加苯酚45 mL及无水甲醇3 mL,加热回流,完全溶解后,冷至室温,用已标定的盐酸标准溶液滴定端氨基含量;取0.5 g样品,加邻甲酚50 mL,回流溶解,放冷后迅速加入400 μL 甲醛溶液,用已标定的KOH-乙醇溶液滴定端羧基含量。端基含量以每吨样品所含端基的物质的量表示,单位mol/t。

(2) 相对黏度测试。

参照GB 12006.1-1989,在 $(25 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ 的98%浓硫酸中测量浓度为0.25 g/dL的耐高温PA的相对黏度。

(3) FTIR 表征。

将耐高温PA与溴化钾晶体研磨成细粉,用压片机进行压片,扣除溴化钾背景后,利用FTIR仪获得FTIR谱图。检测器为MCT检测器,分辨率为 2.0 cm^{-1} ,扫描次数为32次。

(4) TG 测试。

在氮气氛围下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 50°C 升

温到 800°C ,氮气流速为 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

(5) DSC 测试。

称量5~10 mg耐高温PA材料,放置在铝坩埚中制备DSC样品,温度程序为 $30\sim 350^\circ\text{C}$,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,恒温5 min消除热历史,之后以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率降温至 30°C ,氮气保护,连续实施两次升降温程序。

(6) 垂直燃烧测试。

采用垂直燃烧测试仪,参照GB/T 2408-1996进行测试,试样尺寸为 $13\text{ cm} \times 1.3\text{ cm} \times 0.3\text{ cm}$ 。

(7) LOI 测试。

采用LOI仪,参照GB/T 5454-1997进行测试,试样尺寸为 $12\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.4\text{ cm}$ 。

(8) 力学性能测试。

拉伸性能按GB/T 1039-1992测试,测试速率 $50\text{ mm}/\text{min}$;

弯曲性能按GB/T 9341-2008测试,测试速率 $2\text{ mm}/\text{min}$;

冲击性能按GB/T 1043-1993测试。

(9) 微观形貌表征。

将冲击试样断面裁剪处理,表面镀金后,用SEM观察其放大100倍和1000倍的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺优化

在PA10T10DDP的合成中,采用预聚合+固相增黏这种成熟的工业聚合方法,并优化聚合工艺。

(1) 预聚合阶段。

耐高温PA聚合反应的预聚合过程通常直接升温到较高的反应温度,并持续恒温一段时间。反应温度越高,缩聚反应的反应速率常数越大,但同时副反应发生的可能性也较高,尤其对反应型阻燃剂有不利影响。因此,在PA10T10DDP的预聚合阶段,用多阶段梯度升温工艺替代传统的快速升温,降低反应型阻燃剂DDP的分解概率,提高预聚合阶段DDP共聚到聚合物主链中的反应效率。

图2为PA10T10DDP预聚合梯度升温曲线。如图2所示,PA10T10DDP的预聚合阶段①升温速率较慢,阶段②在 180°C 恒温反应30 min,尽管此阶段反应温度较低,缩聚反应效率较慢,但是此时DDP的反应活性基团——羧基,与癸二胺发生胺化反应,提高DDP的稳定性;阶段③和阶段④,反应温度进一步提高,是在稳定DDP和提高缩聚反应效率的平衡阶段;在阶段⑤和阶段⑥中,反应温度较

高,此时 DDP 胺化产物热稳定性强,高温下主要以提高缩聚反应效率为主。

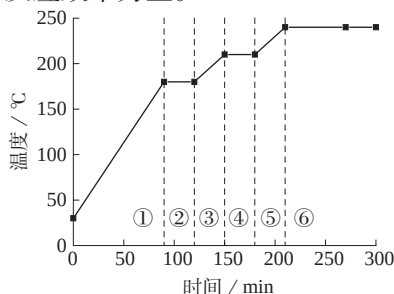


图2 PA10T10DDP 预聚合梯度升温曲线

表1为预聚合工艺优化前后 PA10T10DDP 预聚物和最终聚合物的端基含量和相对黏度。从表1可以看出,经过梯度升温工艺优化后的预聚合阶段,预聚物的端基相对平衡,而直接升温工艺下,预聚物中 DDP 分解较为严重,因此羧基含量与氨基含量相差较大,端基失衡。经过相同的增黏过程后,梯度升温的预聚物由于端基平衡,获得了相对黏度为 1.87 的聚合物;而对于直接升温下的预聚物,由于其端基失衡,严重影响了后续的缩聚反应进行,相对黏度只有 1.59。说明预聚合阶段梯度升温工艺优化对于提高 PA10T10DDP 的分子量有重要作用。

表1 预聚合工艺优化前后 PA10T10DDP 预聚物和最终聚合物的端基含量和相对黏度

升温工艺	预聚物		最终聚合物		相对黏度
	氨基含量 / (mol · t ⁻¹)	羧基含量 / (mol · t ⁻¹)	氨基含量 / (mol · t ⁻¹)	羧基含量 / (mol · t ⁻¹)	
直接升温	1349	1195	184	138	1.59
梯度升温	1125	1090	77	133	1.87

(2) 固相增黏阶段。

在 PA10T10DDP 的合成过程中,温度是对聚合物最终分子量影响最大的工艺参数,因此在固相增黏过程中,研究了增黏温度对增黏产物端基含量和相对黏度的影响,结果见表2。

表2 不同增黏温度下 PA10T10DDP 增黏产物的端基含量和相对黏度

增黏温度 / °C	氨基含量 / (mol · t ⁻¹)	羧基含量 / (mol · t ⁻¹)	相对黏度
230	178	181	1.61
240	77	133	1.87
250	100	138	1.64
260	149	157	1.62

在固相增黏过程中,当增黏温度较低时,缩聚反应效率低,缩聚反应进行不顺利,增黏产物相对黏度较低;当增黏温度过高时,部分处在预聚物链端的 DDP 将在高温下发生分解,造成增黏过程中端基失衡,缩聚反应进展不顺利,增黏产物相对黏度较低。只有当增黏温度适中(240 °C),增黏过程中既抑制了链端 DDP 的分解,又具有较高的缩聚反应效

率,最终获得增黏产物相对黏度为 1.87,在市场商品化耐高温 PA 的相对黏度要求范围内。

2.2 结构分析

图3示出合成的 PA10T10DDP 和 PA10T 的 FTIR 谱图。图3中 3310 cm⁻¹ 处为 N—H 的伸缩振动峰,3074 cm⁻¹ 处为 N—H 和 C—N 的伸缩振动组合倍频,2935 cm⁻¹ 和 2858 cm⁻¹ 处对应的是 —CH₂— 的对称和不对称伸缩振动峰,1632,1543 cm⁻¹ 和 1281 cm⁻¹ 处对应的是聚酰胺的酰胺键吸收带,1735 cm⁻¹ 处是 PA10T10DDP 主链中磷酸酯的振动吸收峰。说明在 PA10T10DDP 中,反应型阻燃单体参与主链聚酰胺共聚并保持其化学结构没有分解。

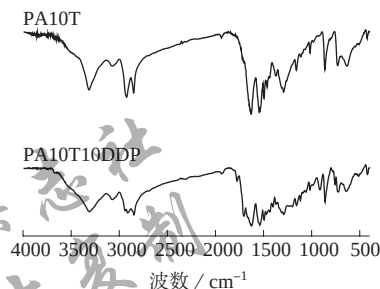
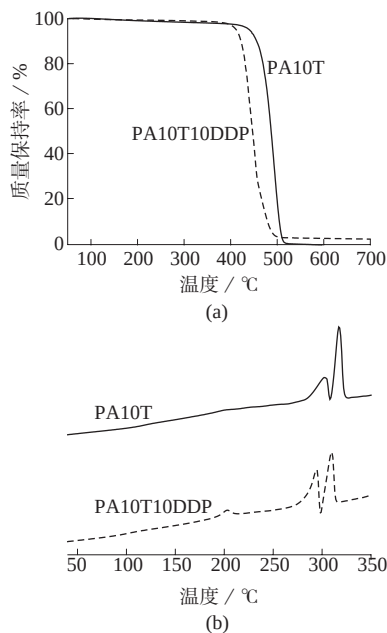


图3 PA10T 和 PA10T10DDP 的 FTIR 谱图

2.3 热学性能分析

图4为 PA10T10DDP 和 PA10T 的 TG 和 DSC 曲线。



a—TG 曲线; b—DSC 曲线

图4 PA10T10DDP 和 PA10T 的 TG 曲线与 DSC 曲线

图4a中, PA10T 的初始热分解温度为 432 °C, 共聚阻燃单体 DDP 后, PA10T10DDP 的初始热分解温度变为 385 °C, 较 PA10T 降低了 47 °C。DDP

共聚单体自身的分解温度为 250℃ 左右,但是当 DDP 共聚到耐高温 PA 的主链中后,反应活性基团(双羧基)已经形成酰胺键,耐热性提高,因此聚合物 PA10T10DDP 的初始分解温度明显高于 DDP。但是相比于 PA10T,初始分解温度有一定程度降低,此时在耐高温 PA 基体分解之前,阻燃链段发生分解,形成含磷化合物,更好地发挥阻燃功能。从残炭率角度来看,PA10T 的残炭率几乎为 0,而 PA10T10DDP 的残炭率为 1.8%,说明共聚组分发生分解,形成含磷化合物,提高了凝聚相阻燃能力。

从图 4b 可以看出,PA10T 的熔点为 317℃,而共聚 DDP 后的 PA10T10DDP 的熔点为 309℃,降低了 8℃。相对较低的熔点是由于 DDP 共聚到高分子主链中,芳香环侧链具有较大的空间位阻,抑制了高分子主链的结晶行为,因此熔点较低。

2.4 阻燃性能分析

采用 LOI 和垂直燃烧法测定阻燃等级两种方式评价 PA10T10DDP 和共混阻燃 PA10T 的阻燃性能,详见表 3。为对比阻燃效果,将常用无卤磷系阻燃剂 OP1230 与 PA10T 共混,制备与 PA10T10DDP 等阻燃剂含量和等 P 元素含量的共混阻燃 PA10T 试样,在表 3 中分别以试样 1 和试样 2 表示,PA10T10DDP 以试样 3 表示。

表 3 PA10T10DDP 和共混阻燃 PA10T 的阻燃性能

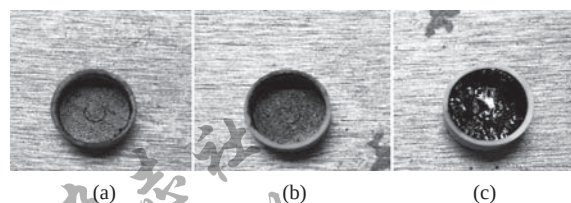
试样代号	阻燃剂质量 分数/%	P 元素质量 分数/%	阻燃 等级	引燃脱脂棉 滴落情况	LOI/ %
试样 1	8.5%	2.03%	V-2	滴落,引燃	33
试样 2	3.2%	0.76%	V-2	滴落,引燃	31
试样 3	8.5%	0.76%	V-0	滴落,不引燃	35

对比试样 1 和试样 3 可发现,在等阻燃剂含量的情况下,PA10T10DDP 的阻燃等级为 V-0,而共混阻燃 PA10T 为 V-2,LOI 的结果也与阻燃等级趋势一致,PA10T10DDP 的 LOI 可达 35%。OP1230 和 DDP 都是无卤磷系阻燃剂,试样 2 和试样 3 对比了相同 P 元素含量的共混阻燃 PA10T 和原位聚合阻燃 PA10T10DDP 的燃烧性能,PA10T10DDP 依然体现出较高的阻燃等级和 LOI。这说明,在相同阻燃剂添加量的情况下,原位聚合所实现的分子级别改性展现出更优异的阻燃性能。

如果通过共混改性的方式实现与 PA10T10DDP 类似的优异阻燃性能,则需要大幅提高阻燃改性剂的质量分数,甚至超过 30%,生产成本变高,同时,小分子阻燃剂添加量过高将降低树脂的剪切黏度和强度等性能,为后续注塑应用带来困难;另一方面,

小分子阻燃剂添加量过高将提高阻燃剂团聚和析出的可能性,极大影响树脂的力学性能。

对阻燃机理进行分析,试样 1、试样 2 和试样 3 高温燃烧后的炭层如图 5 所示。由图 5 可以看到试样 1 和试样 2 无明显的发泡炭层,其阻燃以气相阻燃为主。但是试样 3 有明显炭层,与 TG 残炭率测试结果相吻合。这是由于 PA10T10DDP 中的 P—C 键在燃烧过程中断裂,分解形成含磷化合物;含磷化合物受热形成聚磷酸,可以起到酸源,促进成炭的作用。对于 PA10T10DDP 而言,是气相阻燃和凝聚相阻燃协同作用的结果,从而使 PA10T10DDP 体现出优异的阻燃性能。



a—试样 1; b—试样 2; c—试样 3

图 5 试样 1~ 试样 3 的燃烧成炭情况

2.5 力学性能分析

表 4 为 PA10T 和 PA10T10DDP 的力学性能对比。

表 4 PA10T 和 PA10T10DDP 的力学性能对比

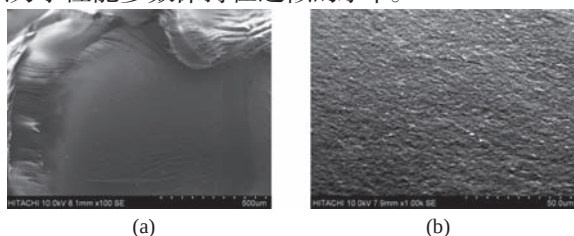
项 目	PA10T	PA10T10DDP
相对黏度	1.89	1.87
拉伸强度/MPa	78.1	75.2
弯曲强度/MPa	97.9	94.2
弯曲弹性模量/MPa	2 229	2 212
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	5	6
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	37	39
密度/(g·cm ⁻³)	1.138	1.135

从表 4 可以看出,相比于 PA10T,PA10T10DDP 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量有轻微的下降,缺口冲击强度和无缺口冲击强度则有一定比例的提高。这是由于聚合物化学结构改变,导致结晶性能发生变化,进而影响了树脂的力学性能。DDP 侧链具有较大芳香环结构,在聚合物冷却结晶过程中,DDP 的芳香环侧链不仅具有更大的刚性和空间位阻,抑制了结晶作用;该侧链还起到异相成核的作用,进一步降低了 PA10T10DDP 的结晶度。而一般情况下结晶度低,则拉伸强度、弯曲强度降低,但冲击强度升高。并且,整体来看,尽管各项力学性能有轻微波动,但是两者的力学性能基本保持在相同的量级,微弱的波动可归结为树脂化学结构变化进而造成结晶性变化导致的力学性能波动。由此可

见,采用原位聚合的方式在 PA10T 中引入阻燃单体 DDP,对力学性能的影响较小,克服了一般添加型共混阻燃剂会大幅降低基体树脂力学性能的缺点。

2. 6 微观形貌分析

图 6 为 PA10T10DDP 试样的冲击断面形貌。从图 6 可以看出,PA10T10DDP 试样冲击断面仅在边缘有撕裂纹路,断面整体均匀平整,无明显的应力集中现象,无明显的阻燃剂迁移和团聚现象。说明反应型阻燃单体 DDP 共聚到 PA10T 的主链中后,相容性较好,实现分子级别的阻燃改性,PA10T10DDP 为均一相体系,不存在明显的应力缺陷,因此与 PA10T 的各项力学性能参数保持在近似的水平。



放大倍数: a—100 倍; b—1000 倍

图 6 PA10T10DDP 试样冲击断面形貌

3 结论

(1) 通过优化预聚合和固相增黏工艺,有效抑制反应进程中 DDP 的分解趋势,提高 PA10T10DDP 的分子量,FTIR 的特征峰和 DSC 测试的熔点变化表明 DDP 单元成功接入 PA10T 的主链中。

(2) 相较于 PA10T, PA10T10DDP 的初始热分解温度降低了 47℃,熔点降低了 8℃,但其热分解温度仍高于 380℃,且熔点降低扩大了熔融加工窗口,因此 PA10T10DDP 仍具有良好的热稳定性和加工性能。

(3) PA10T10DDP 树脂具有优异的阻燃性能,当共聚 DDP 质量分数仅为 8.5% 时,垂直燃烧阻燃等级为 V-0 级,LOI 为 35%。

(4) PA10T10DDP 实现了分子级别的阻燃改性,DDP 通过化学键与聚合物连接,不存在团聚和析出问题,因此 PA10T10DDP 具有良好的力学性能。

参考文献

- [1] 李小伟,种国双.耐高温尼龙的研究进展[J].化工新型材料,2009,37(8):38-40.
Li Xiaowei, Zhong Guoshuang. Advance in research of heat resistant nylon[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(8):38-40.
- [2] 易庆峰,张勇,陈健,等.耐高温聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80-82.
Yi Qingfeng, Zhang Yong, Chen Jian, et al. Advances on heat-resisting polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(11):80-82.
- [3] Toyoki M, Yuto S, Koichi G. Major cause of strength improvement of a ramie / PA composite with low fiber contents[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2018, 1(1):93-98.
- [4] Rulkens R. Semi-aromatic polyamide:US9890247[P]. 2018-02-13.
- [5] Gohil J M, Ray P. A review on semi-aromatic polyamide TFC membranes prepared by interfacial polymerization:potential for water treatment and desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 181:159-182.
- [6] 曹民,章明秋,黄险波,等.聚对苯二甲酰癸二胺的合成与表征[J].石油化工,2008,37(7):714-717.
Cao Min, Zhang Mingqiu, Huang Xianbo, et al. Synthesis and characterization of poly(decamethylene terephthalamide)[J]. Petrochemical Technology, 2008, 37(7):714-717.
- [7] Washio I, Ebata H, Ogasawara H, et al. Semi-aromatic polyamide resin composition and molded article containing same:US9732223[P]. 2017-08-15.
- [8] 欧育湘,吴俊浩,王建荣.新一代潜在阻燃高分子材料——聚合物/有机物纳米复合材料[J].中国工程科学,2001,3(2):86-90.
Ou Yuxiang, Wu Junhao, Wang Jianrong. A novel potential flame-retarded polymeric material——polymer / inorganics nanocomposite [J]. Engineering Science, 2001, 3(2):86-90.
- [9] 张建春,冯新星,刘梅军.含磷共聚阻燃尼龙 66 的制备与性能[J].高分子通报,2013(9):157-161.
Zhang Jianchun, Feng Xinxing, Liu Meijun. Preparation and properties of phosphorus-containing flame retardant nylon66[J]. Polymer Bulletin, 2013(9):157-161.
- [10] Wei S, Wang L, Liu C, et al. Preparation of polyamide 6 / silica modified melamine cyanurate non-halogen flame retardant nanocomposites by in situ polymerization[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(9):9919-9924.
- [11] Li Y, Lin Y, Sha K, et al. Preparation and characterizations of flame retardant melamine cyanurate / polyamide 6 composite fibers via in situ polymerization[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(5):561-569.
- [12] Wu Z Y, Xu W, Xia J K, et al. Flame retardant polyamide 6 by in situ polymerization of epsilon-caprolactam in the presence of melamine derivatives[J]. Chinese Chem Lett, 2008, 19(2):241-244.
- [13] 杨纪财,杨勇.一种有机磷共聚阻燃聚酰胺材料的制备方法:CN104231262A[P]. 2014-12-24.
Yang Jicai, Yang Yong. Preparation method of organic phosphorus copolymer flame retardant polyamide material:CN104231262A[P]. 2014-12-24.
- [14] Zhang C H, Cao M, Jiang S J, et al. Semi-aromatic copolyamide resin and polyamide model composition comprising same:CN106336508A[P]. 2017-01-18.
- [15] 张传辉,麦堪成,曹民,等.高温尼龙研究进展[J].工程塑料应用,2012,40(11):95-100.
Zhang Chuanhui, Mai Kancheng, Cao Min, et al. Research progress in heat-resistant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(11):95-100.