

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.005

反应性 P-N 膨胀阻燃剂化学阻燃尼龙 66 的研究^{*}

吕文晏¹, 崔益华¹, 张绪杰¹, 成沂南¹, 张响¹, 袁锦瑶², 张伟²

(1. 南京航空航天大学, 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 南京立汉化学有限公司, 南京 210012)

摘要:以自制的1-氨基苯甲酸-3-酰胺基苯甲酸-苯基氧化膦(BNPPO)、己二胺、尼龙(PA)66盐为原料,通过高压(1.7 MPa, 210℃),高温(280℃, 0.1 MPa)两步聚合制备了阻燃PA66。傅立叶变换红外光谱分析表明, BNPPPO盐含有N-P膨胀结构;热重分析表明,阻燃PA66较纯PA66有更优异的热稳定性;极限氧指数及垂直燃烧法结果显示,阻燃PA66具有良好的阻燃性能;锥形量热法及扫描电子显微镜分析发现, BNPPPO以气相阻燃及凝聚相协同阻燃作用于PA66基体材料;力学性能结果显示, BNPPPO化学阻燃PA66依然保持良好的力学性能。

关键词: PA66; 阻燃性能; 力学性能; 阻燃机理; 氮磷阻燃剂

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)07-0020-05

Study of Chemical Flame Retardancy PA66 with a Reaction P-N Intumescent Flame Retardant

Lyu Wenyan¹, Cui Yihua¹, Zhang Xujie¹, Cheng Yinan¹, Zhang Xiang¹, Yuan Jinyao², Zhang Wei²

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, The Materials Science and Technology Institute, Nanjing 210016, China; 2 Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd., Nanjing 210012, China)

Abstract: A flame retardancy PA66 was prepared by the reactions between PA66 salt hexamethylenediamine and bis-(amide-carboxyphenyl)-(amide-carboxyphenyl-ethyl) phenyl phosphine oxide(BNPPPO) which synthesized in lab. The FTIR results reveal that BNPPPO contain P-N groups. The TGA results show that BNPPPO possesses significantly thermal stability. Meanwhile, FTIR results reveal that BNPPPO is grafted in the chain of PA66 successfully. Compared to pure PA66, the flame retardancy PA66 is provided with excellent thermal stability by TGA results. The LOI and UL 94 test results of flame retardancy PA66 reach to 28% and V-0 respectively when the content of BNPPPO prepolymer reaches to 3wt%. The flammability and flame retardancy mechanism of flame retardancy PA66 are also studied by pyrolysis combustion flow calorimetry(PCFC) and SEM respectively. The mechanical properties results show that flame retardancy PA66 keep favorably mechanical properties with BNPPPO.

Keywords: PA66; flame retardancy property; mechanical property; flame retardancy mechanism; P-N flame retardancy

尼龙(PA)66是一种广泛应用的工程塑料,具有熔点高、强度大、耐磨性好等优点,但PA66的易燃性阻止了其在航空、电气、军工等特殊领域的应用^[1]。为了提高PA66的阻燃性能,国内外学者对PA66的阻燃改性做了大量的研究,开发了多种阻燃性能优异的产品^[2]。但多数阻燃PA66含卤簇化合物^[3-5],燃烧时会产生大量有毒浓烟及腐蚀性气体,不仅污染环境,而且危害人类健康;同时大大降低了PA66的冲击强度,限制了PA66的应用领域。因此开发无卤、高效阻燃PA66已成为该领域研究的重要方向。

1-氨基苯甲酸-3-酰胺基苯甲酸-苯基氧化膦(BNPPPO)是一种含有三苯环的芳香烃,且结构中含有P-N结构及双羧端基,P-N键能起到膨胀阻燃的效果,活泼双羧端基可与己二胺成盐反应形成类似PA66盐的预聚体,笔者以BNPPPO、己二胺、

PA66盐为原料,通过聚合反应将有效阻燃成分接枝到PA66主链上,以提高PA66的阻燃性能,同时保持PA66优异的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BNPPPO: 熔点为275℃, 南京航空航天大学;
己二胺: 南京化学试剂有限公司;
PA66盐: 鞍山国瑞化学有限公司。

1.2 仪器及设备

反应釜: GSH-2L型, 威海环宇化工设备有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: FTIR-8400S

^{*} 江苏省重点科技支撑项目(BE2013012-3), 江苏高校优势学科建设工程(PAPD)

联系人: 崔益华, 博士, 教授, 主要从事聚合物基复合材料的研究

收稿日期: 2015-04-22

型,日本 SHIMADU 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪:Pyris 1 型,美国 PerKin Elmer 公司;

锥形量热仪:FTT0030 型,英国 FTT 公司;

极限氧指数 (LOI) 仪:K-R2406S 型,苏州凯特尔仪器设备有限公司;

万能力学试验机:XWW-5A 型,上海皆准仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6010PLUS/LA In Touch Scope 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将 BNPPPO 与己二胺溶于乙醇,升温至 60℃ 反应 2 h,成盐后经烘干按一定比例参与 PA66 聚合,配方如表 1 所示(以质量分数表示)。聚合条件为 1.7 MPa,210℃ 保压反应 1 h,然后降至常压,升温至 280℃ 保温 1 h,反应式如图 1 所示。聚合产物经破碎后注塑成标准试样,注塑条件如表 2 所示。

表 1 阻燃 PA66 配方

试样编号	BNPPPO 盐	PA66 盐	%
1 [#]	0	100	
2 [#]	1	99	
3 [#]	2	98	
4 [#]	3	97	

表 2 阻燃 PA66 试样注塑参数

项目	第 1 段	第 2 段	第 3 段	第 4 段
温度 / °C	255	260	260	255

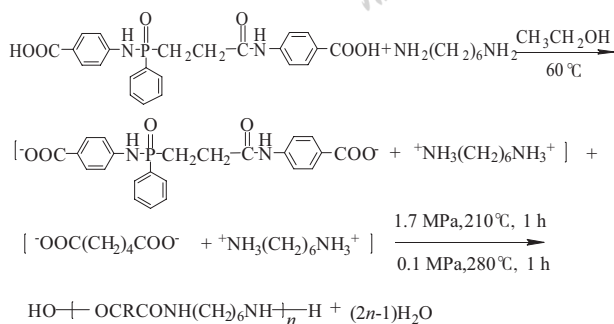


图 1 阻燃 PA66 反应式

1.4 性能测试

FTIR 按照 GB/T 6040-2002 测试;

热重分析按照 JY/T 014-1996 测试;

热释放速率按照 GB/T 16172-2007 测试;

用 SEM 观察并拍照;

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试;

缺口冲击性能按照 GB/T 1043.1-2008 测试;

垂直燃烧性能按照 GB 17591-2006 测试;

LOI 按照 GB 17591-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 BNPPPO 盐 FTIR 分析

BNPPPO 盐的 FTIR 图谱如图 2 所示。吸收峰出现在 3500~3300(N—H 伸缩振动),3300~3000(—OH),1700(C=O),1650(N—C=O),1600(COO—),1600~1515(N—H 弯曲振动),1460,1300,1250(CH₂),1190(芳香族氧化磷),1250~1000,900~650 cm⁻¹(芳烃)说明 BNPPPO 与己二胺已成功成盐^[6-7]。

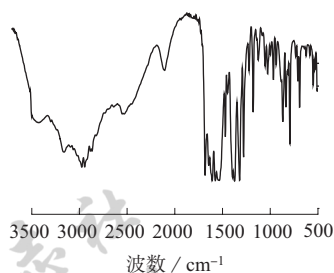


图 2 BNPPPO 盐 FTIR 图谱

2.2 BNPPPO 盐热稳定性分析

图 3 为 BNPPPO 盐 TG-DTG 图谱。BNPPPO 盐初始分解温度达到 234℃,最大分解温度高于 260℃,满足 PA66 聚合所需要的温度。从 DTG 曲线可以发现, BNPPPO 盐受热分解主要分为 3 个阶段,第 1 阶段分布在 250~350℃,主要是 COO⁻+NH₃⁺ 键的断裂;第 2 阶段分布在 350~400℃,主要是 BNPPPO 分解;这是第 3 阶段分布在 400~460℃,这是己二胺的分解^[8]。

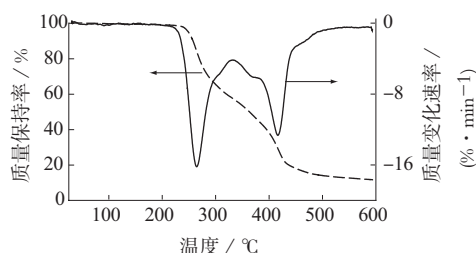


图 3 BNPPPO 盐 TG-DTG 曲线

2.3 阻燃 PA66 的 FTIR 分析

阻燃 PA66 的 FTIR 图谱如图 4 所示。从图 4 可以看出,与纯 PA66 相比较, BNPPPO 阻燃 PA66 在 3500~3300 cm⁻¹ 处的吸收峰更宽,强度更大,这是由于 BNPPPO 阻燃 PA66 主链上含有 O=P—N—H 键,芳基氧化磷具有强吸电子性,可与 N—H 键共轭,增强了 N—H 振动强度^[9]。结合图 1,可证明 BNPPPO 已成功接枝到 PA66 主链上。

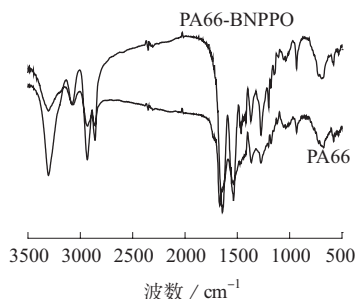


图4 阻燃 PA66 的 FTIR 图谱

2.4 阻燃 PA66 热稳定性分析

图 5 示出阻燃 PA66 的 TG 曲线, TG 及 DTG 数据如表 3 所示。从图 5 及表 3 可以看出,当加入质量分数为 3% 的 BNPPPO 盐时,阻燃 PA66 初始分解温度由纯 PA66 的 385℃降低到 347℃,最大分解温度由纯 PA66 的 437℃提高到 455℃。由此可以看出,虽然 BNPPPO 的引入降低了初始分解温度,但提高了最大分解温度,降低了 PA66 的热释放速率,提高了 PA66 的耐热性。这是因为 BNPPPO 含有三个苯环,苯环较 CH_2 链有更优异的耐热性,其次,在受热分解过程中,芳基氧化膦分解产生 $\text{PO}\cdot$ 自由基, $\text{PO}\cdot$ 自由基受热进一步转化为聚磷酸、聚偏磷酸,可促进 PA66 链交联,提高 PA66 的热稳定性^[10]。

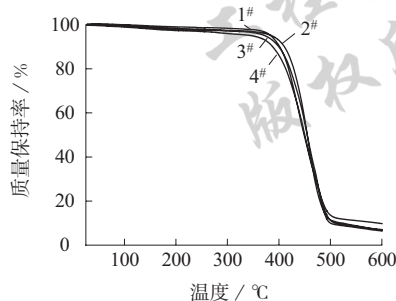


图5 阻燃 PA66 的 TG 曲线

表3 阻燃 PA66TG 及 DTG 数据

试样编号	T_{init}	T_{50}	T_{max}
1 [#]	385	449	437
2 [#]	384	455	458
3 [#]	373	455	455
4 [#]	347	455	455

注: T_{init} 表示初始分解温度; T_{50} 表示质量保持率为 50% 时分解温度; T_{max} 为最大分解温度。

2.5 阻燃 PA66 阻燃性能分析

阻燃 PA66 的阻燃性能结果如表 4 所示。当 BNPPPO 质量分数为 3% 时,阻燃 PA66 的 LOI 可达 28%, UL94 可达到 V-0 级别。测试试样燃烧照片如图 6 所示。从图 6 可以发现,随着 BNPPPO 含量的增加,阻燃 PA66 发泡及成炭效果更显著。这是由于 BNPPPO 结构中含 P—N 键,受热分解过程中,

P—N 断裂产生含氮、含磷化合物。含氮化合物在高温条件下分解产生 NH_3 及 H_2O ,可起到气源的作用,促进 PA66 发泡;含磷化合物受热形成聚磷酸,可起到酸源、促进成炭作用^[11]。

表4 阻燃 PA66 树脂阻燃性能测试结果

试样编号	LOI/%	阻燃性能 UL 94	滴落引燃脱脂棉
1 [#]	24	V-2	燃烧
2 [#]	25	V-2	燃烧
3 [#]	26	V-1	不燃烧
4 [#]	28	V-0	不滴落

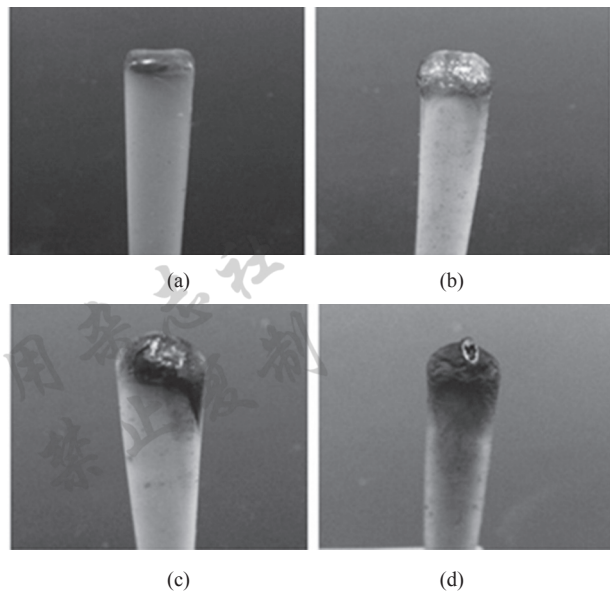
a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图6 阻燃 PA66 测试试样的燃烧照片

2.6 阻燃 PA66 阻燃机理分析

图 7 为阻燃 PA66 的热释放速率 (HRR) 谱图。表 5 为锥形量热法测试结果。从图 7 和表 5 可以看出,随着 BNPPPO 含量的增加,最大热释放速率 (pHRR) 峰向左迁移,其最大热释放量值及总热释放量呈下降趋势,但是总烟释放量呈现先降低后升高的趋势。结合 TG 可以得出, BNPPPO 的引入可降低 PA66 的 HRR,以气相阻燃改善 PA66 的阻燃性能,提高 PA66 的热稳定性能。

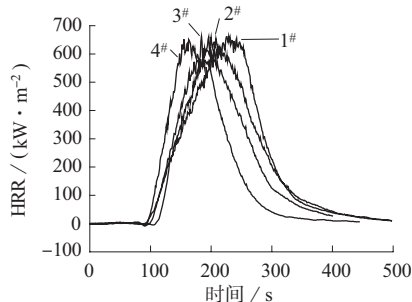
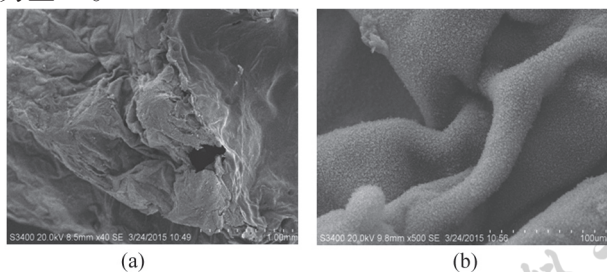


图7 阻燃 PA66 的 HRR 谱图

表 5 锥形量热法测试结果

试样编号	pHRR / (kW · m ⁻²)	总热释放量 / (MJ · m ⁻²)	总烟释放量 / (m ² · kg ⁻¹)
1 [#]	662.82	94.32	7.26
2 [#]	662.26	92.32	6.56
3 [#]	660.94	91.62	7.51
4 [#]	652.02	91.33	8.42

图 8 为阻燃 PA66 炭化层微观 SEM 照片。由图 8 可以发现,阻燃 PA66 燃烧可形成致密的炭化层,且炭化层覆盖有小孔,说明了 BNPPPO 结构中 P—N 能起到膨胀阻燃的作用。其中含氮化合物受热分解产生 NH₃ 和 H₂O 以气相阻燃为主,含磷化合物受热生成聚磷酸、聚偏磷酸促进成炭以凝聚相阻燃为主^[12]。



a—放大 40 倍; b—放大 500 倍; c—放大 5000 倍

图 8 阻燃 PA66(4[#] 试样)炭化层微观 SEM 照片

2.7 阻燃 PA66 力学性能分析

图 9、图 10 分别示出阻燃 PA66 的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量曲线图。从图 9、图 10 可以看出,随着 BNPPPO 含量的逐渐增加,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量呈下降趋势,缺口冲击强度先降后升趋势。当 BNPPPO 质量分数为 3% 时,阻燃 PA66 树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量分别达到 59.93 MPa, 93.04 MPa, 2.69 GPa, 较纯 PA66 分别下降了 1.55%, 0.76%, 9.12%, 冲击强度达到 7.4 kJ/m², 较纯 PA66 提高了 5.48%, 依然保持了良好的力学性能。这是由于在聚合冷却过程中, BNPPPO 结构中的刚性基团苯环影响 PA66 的结晶性能。苯环在结晶过程中,同时起到异相成核及抑制结晶的作用,由于苯环刚性大,位阻大,其抑制结晶作用更为明显,因此降低了 PA66 的结晶

度^[13]。这与聚合物结晶度低,拉伸强度、弯曲强度小,缺口冲击强度高的一般规律相符合。

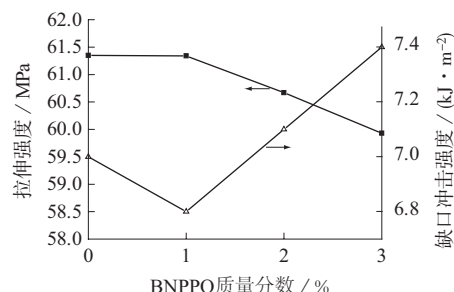


图 9 阻燃 PA66 拉伸、缺口冲击强度曲线图

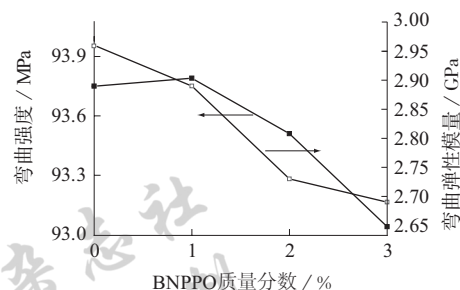
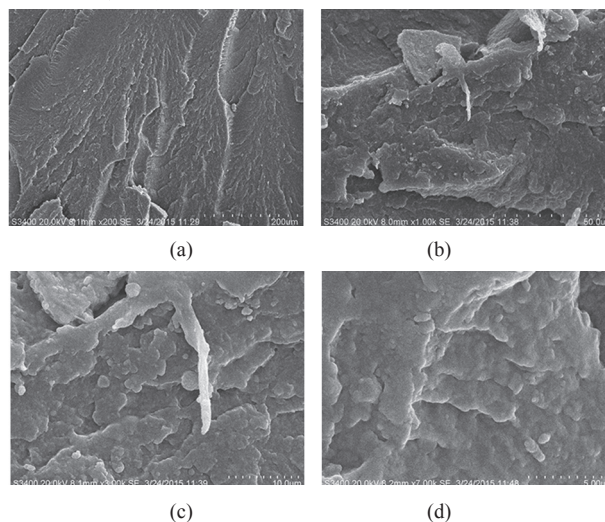


图 10 阻燃 PA66 弯曲性能曲线图

2.8 阻燃 PA66 微观形貌分析

图 11 示出 4[#] 试样冲击断口微观形貌的 SEM 照片。从图 11 可以看出,阻燃 PA66 断面以韧性断裂为主,裂纹呈不均匀撕裂状。断面裂痕不光滑,呈鱼鳞状,且有大量飞边和毛刺,层间滑移及堆垛明显,无明显的应力集中及交联现象。说明 BNPPPO 的引入对 PA66 的主链结构影响较小,并未改变 PA66 的断裂方式^[14]。



放大倍数: a—200; b—1000; c—3000; d—7000

图 11 4[#] 试样冲击断口微观形貌的 SEM 照片

3 结论

(1) BNPPPO 与乙二胺反应可成盐,制备的

BNPPO 盐具有较好的热稳定性,能满足 PA66 聚合温度,且成功将 BNPPO 接枝到 PA66 主链上。

(2) BNPPO 阻燃 PA66 树脂具有较好的热稳定性,初始分解温度降低了 38℃,最大分解温度较纯 PA66 提高了 18℃,热分解速率显著减缓。

(3) BNPPO 阻燃 PA66 的阻燃性能优异,当 BNPPO 质量分数为 3% 时,LOI 为 28%,阻燃性能达到 UL94 V-0 级。

(4) BNPPO 阻燃 PA66 力学性能良好,当 BNPPO 质量分数为 3% 时,阻燃 PA66 树脂的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量较纯 PA66 分别下降了 1.55%,0.76%,9.12%,缺口冲击强度较纯 PA66 提高了 5.48%,依然保持了良好的力学性能,可满足工程应用。

参考文献

- [1] Sahyoun J, Bounor-Legaré V, Ferry L, et al. Synthesis of a new organophosphorous alkoxysilane precursor and its effect on the thermal and fire behavior of a PA66 / PA6 copolymer[J]. European Polymer Journal, 2015, 66:352–366.
- [2] 秦旭峰,李玲. 尼龙的阻燃研究进展 [J]. 化工中间体, 2012(2):6–8.
Qin Xufeng, Li Ling. Research progress on flame retardant nylon[J]. Chemical Intermediate, 2012(2):6–8.
- [3] 奚方立,魏俊超,陈保安,等. 三聚氰胺氰尿酸盐对玻纤增强尼龙 6 6 复合材料阻燃性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2014, 27(4):365–371.
Xi Fangli, Wei Junchao, Chen Baoan, et al. Flame retardant effect of melamine cyanurate on glass fiber reinforced nylon 66 composite [J]. Journal of Functional Polymer, 2014, 27(4):365–371.
- [4] 王丰,梁惠强,金雪峰,等. MCA 阻燃 PA66 的研究 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):104–108.
Wang Feng, Liang Huiqiang, Jin Xuefeng, et al. Study on MCA flame retardant PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):104–108.
- [5] 刘渊,韩忆,王琪. 三聚氰胺聚磷酸盐 / 硼酚醛协效体系阻燃 PA66 / GF 复合材料的研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8):5–9.
Liu Yuan, Han Yi, Wang Qi. Investigation on melamine polyphosphate / boro-containing phenol-formaldehyde synergistic flame-retarded polyamide 66 / glass fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):5–9.
- [6] Zhan Zhaoshun, Xu Miaojun, Li Bin. Synergistic effects of sepiolite on the flame retardant properties and thermal degradation behaviors of polyamide 66 / aluminum diethylphosphinate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117:66–74.
- [7] Lv Pin, Wang Zhengzhou, Hu Keliang, et al. Flammability and thermal degradation of flame retarded polypropylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritol derivatives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90:523–534.
- [8] Tai Qilong, Yuen R K K, Song Lei, et al. A novel polymeric flame retardant and exfoliated clay nanocomposites: Preparation and properties[J]. Chemical Engineer of Journal, 2012, 183:542–549.
- [9] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer / layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 35:902–958.
- [10] Song Lei, Hu Yuan, He Qingliang, et al. Study on crystallization, thermal and flame retardant properties of nylon 66, organoclay nanocomposites by in situ polymerization[J]. Journal of Fire Science, 2008, 26:475–492.
- [11] Su Xinqing, Yi Yuwen, Tao Jie, et al. Synergistic effect between a novel triazine charring agent and ammonium polyphosphate on flame retardancy and thermal behavior of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:12–20.
- [12] Gyoo P M, Venkataramani S, Kim S C. Morphology, thermal, and mechanical properties of polyamide 66 / clay nanocomposites with epoxy-modified organoclay[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101:1711–1722.
- [13] 牟丹,袁伟忠,盛曼,等. 玻纤增强尼龙 66 的结晶和力学性能 [J]. 塑料, 2012, 41(6):322–324.
Mu Dan, Yuan Weizhong, Sheng Man, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nylon 66 / GF composite[J]. Plastics, 2012, 41(6):322–324.
- [14] 卢淑霞,周红军,倪雪芬,等. 增容剂对 PP / PA66 共混物力学性能和结晶行为的影响 [J]. 塑料科技, 2015, 42(5):265–269.
Lu Shuxia, Zhou Hongjun, Ni Xuefen, et al. Effect of compatibilizer on mechanical properties and crystallization behaviors of PP / PA66 blends[J]. Plastics Science and Technology, 2015, 42(5):265–269.

美日欧纷纷开发 BPA-MECH 环氧树脂

以双酚 A、甲基环氧氯丙烷为主要原料制备的甲基环氧氯丙烷型环氧树脂 (EP) 具有一系列优异性能,这是由于其结构中多一个甲基的缘故。此方法制成的 EP 固化后经检测具有下列优异性能: 毒性小、韧性好、耐紫外线、耐候性等。目前,美、日、欧纷纷开发了一系列甲基环氧氯丙烷 EP,如双酚 A-甲基环氧氯丙烷 EP (以下简称 BPA-MECH EP) 等。

BPA-MECH EP 与 E-44 环氧树脂固化产物的热变形温

度无显著差别,但吸水率降低了 47.6%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 10.5% 和 7.8%,冲击强度提高了 129.4%,拉伸强度、拉伸弹性模量以及断裂伸长率都有不同程度的提高,最大增幅分别为 27.6%,25.9% 和 12.9%,由于 BPA-MECH EP 具有优异的韧性和低吸水性,可用于风电复合材料、绝缘漆料以及灌封料、浇注料等场合。由于韧性好,强度高,还可用于环氧沥青路面。 (工程塑料网)