

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.002

新型含磷共聚本质阻燃尼龙 66 的制备及性能^{*}

张绪杰,崔益华,吕文晏,殷跃洪

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

摘要:以自制聚 N, N' 二苯基-苯基氧化膦 (PDPPD)、己二酸、尼龙 66(PA66) 盐为原料,通过高压 (1.7 MPa) 聚合制备了含磷共聚本质阻燃 PA66 树脂。傅立叶变换红外分析表明, PDPPD 盐含有 N—P 膨胀结构, PDPPD 已成功接枝到 PA66 分子链上;热重分析表明阻燃 PA66 树脂较纯 PA66 有更优异的热稳定性;极限氧指数 (LOI) 及垂直燃烧法结果显示阻燃 PA66 具有良好的阻燃性能,当 PDPPD 含量达 4.5% 时, LOI 及 UL-94 分别达 28% 和 V-0 级;锥形量热法表明阻燃 PA66 较纯 PA66 有更低的热释放速率和更长的燃烧时间;扫描电镜分析发现, PDPPD 以气相及凝聚相协同阻燃作用于 PA66 基体材料,并且得到了更致密的炭层;力学性能测试结果显示 PDPPD 的引入对 PA66 的力学性能影响较小。

关键词: 尼龙 66 ; 阻燃性能; 力学性能; 阻燃机理

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0006-05

Preparation and Properties of Novel Inherent Flame-Retardant Phosphorus-Containing Copolymerized Polyamide 66 Resin

Zhang Xujie, Cui Yihua, Lv Wenyan, Yin Yuehong

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract : A flame retardancy Nylon 66(PA66) resin was prepared by the reaction of adipic acid, PA66 salt and poly-N, N'-diphenyl phosphine oxide (PDPPD) which was synthesized in lab under 1.7 MPa. The fourier transform infrared results reveal that PDPPD contain P—N groups, PDPPD is grafted in the chain of PA66 successfully. The thermogravimetry results show that PDPPD possess significantly thermal stability compared with pure PA66. The limiting oxygen index(LOI) and UL-94 test results of flame retardancy PA66 reach to 28% and V-0 respectively when the content of PDPPD prepolymer reach to 4.5%. The flammability and flame retardancy mechanism of flame retardancy PA66 resin are also studied by cone calorimeter(CCT) and scanning electron microscope(SEM) respectively. The CCT results indicate that IFR-PA66 possess lower peak heat release rate and longer ignition time compared with neat PA66. The scanning electron microscopy analysis show that PDPPD in the gas phase and the condensed phase are synergistically effecting on PA66 matrix material, and the more compact carbon layer is obtained. The mechanical properties results show that flame retardancy PA66 resin keep favorably mechanical properties with PDPPD.

Keywords : PA66 ; flame retardancy property ; mechanical properties ; flame retardancy mechanism

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^[3-5];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。

目前国内外阻燃材料主要以添加型为主,通过

共混将阻燃剂分散到基体材料中,挤出成型制备具有阻燃性能的复合材料。此方法工艺简单,易于产业化,但添加型阻燃剂的引入对阻燃材料的力学性能影响较大,特别是冲击强度下降明显;同时为了满足阻燃要求,阻燃剂添加量一般高于 15%,生产成本高^[1-5]。

聚 N, N' 二苯基-苯基氧化膦 (PDPPD) 是一种含有多苯环的芳香烃聚磷酸,且结构中含有 N—P 结构及双端氨基, N—P 键能起到膨胀阻燃的效

^{*} 江苏省重点科技支撑项目 (BE2013012-3)

联系人: 崔益华,教授,主要从事复合材料的加工及改性研究

收稿日期: 2015-08-26

果,活泼双端氨基可与己二酸进行成盐反应,形成类似 PA66 盐的预聚体。笔者以 PDPPD、己二酸、PA66 盐为原料,通过聚合反应将有效阻燃成分接枝到 PA66 树脂主链上,以提高 PA66 树脂的阻燃性能,同时保持 PA66 优异的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PDPPD: 自制;

己二酸: 分析纯,南京化学试剂有限公司;

PA66 盐: 鞍山国瑞化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

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: NEXUS 670 型,德国 Elementar 公司;

热重 (TG) 分析仪: STA409 PC 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

锥形量热 (CONE) 仪: FTT0030 型,英国 FTT 公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: HC-2 型,江宁仪器分析厂;

垂直燃烧测试仪: CZF-2 型,宁波璟瑞仪器仪表有限公司;

电子万能试验机: 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。

1.3 试样制备

将 PDPPD 与己二酸 (物质的量比 1 : 1.1) 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,配方及阻燃 PA66 物理常数见表 1。

表 1 阻燃 PA66 配方及物理常数

试样 编号	PDPPD / g	PA66 / g	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)	熔体流动速率 (MFR) / [g · (10 min) ⁻¹]
1 [#]	0	1000	106.1	40
2 [#]	15	985	105.9	42
3 [#]	30	970	105.1	45
4 [#]	45	955	104.7	49

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, 反应式见图 1 所示。聚合产物经破碎后注塑成拉伸、弯曲、缺口冲击、阻燃样条, 注塑温度从第一段至第四段分别为

255, 260, 260, 255℃。

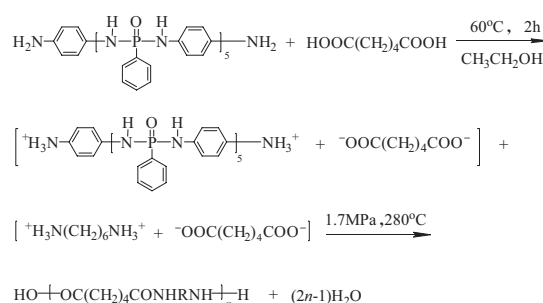


图 1 阻燃 PA66 反应式

1.4 性能测试

(1) FTIR 测试。

将样品与溴化钾晶体一起研磨成细粉, 进行压片, 采用 FTIR 仪进行测试。

(2) TG 测试。

采用 TG 仪进行测试, 测试试样的质量大约为 10 mg, 升温速率为 10℃ / min, 均在 N₂ 气氛中, 流速为 20 mL / min, 温度范围为 30 ~ 700℃。

(3) LOI 测试。

采用 LOI 仪, 按照 GB / T 5454-1997 标准进行测试。试样尺寸为: 12 cm × 1 cm × 0.4 cm。

(4) 垂直燃烧性能测试。

采用垂直燃烧仪, 参照 GB / T 2408-1996 进行测定, 试样尺寸为: 13 cm × 1.3 cm × 0.3 cm。

(5) 力学性能测试。

按照 GB / T1039-1992 标准, 在电子万能试验机上进行拉伸性能测试; 按照 GB / T9341-2008 标准, 在电子万能试验机上进行弯曲性能测试; 按照 GB / T1043-1993 标准, 在冲击试验机上进行缺口冲击测试。

(6) 燃烧性能测试。

热释放速率 (HRR)、总的热释放量 (THR) 等参照了锥形量热法的国际标准 ISO5660-1 : 2002 进行测试, 测试样条的尺寸为: 100 mm × 100 mm × 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 PDPPD 盐的 FTIR 分析

PDPPD 盐的 FTIR 谱图见图 2。吸收峰在 3500 ~ 3300 cm⁻¹ (N-H 伸缩振动), 3000 ~ 2500 cm⁻¹ (双峰, N-H 弯曲振动), 1700 cm⁻¹ (C=O), 1650 cm⁻¹ (N-C=O), 1600 cm⁻¹ (COO-), 1600 ~ 1515 cm⁻¹ (N-H 弯曲振动), 1460 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹, 1250 cm⁻¹ (CH₂), 1190 cm⁻¹ (芳香族氧

化磷), $1250 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ (芳烃) 说明 PDPPD 与己二酸已成功成盐^[6-7]。

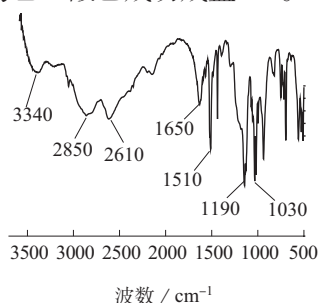


图2 PDPPD盐的FTIR谱图

2.2 PDPPD盐热稳定性分析

图3为PDPPD盐的TG-DTG曲线。由图3可看出, PDPPD盐最大分解温度高于 400°C , 足以满足PA66聚合所需温度。从DTG曲线可以发现PDPPD盐受热分解主要分为三个阶段, 第一阶段温度低于 200°C , PDPPD盐较稳定, 第二阶段分布在 $220 \sim 350^\circ\text{C}$, 主要是 $\text{COO}^- + \text{NH}_3^+$ 键的断裂; 第三阶段分布在 $350 \sim 460^\circ\text{C}$, 主要是P—N断裂, 含氮小分子的生成及聚磷酸的转化^[8]。

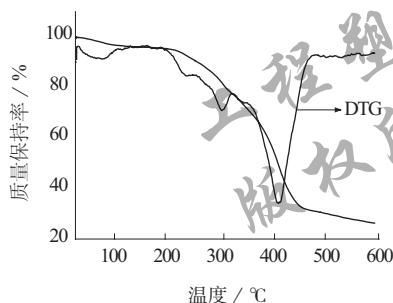


图3 PDPPD盐的TG-DTG曲线

2.3 阻燃PA66红外分析

阻燃PA66的FTIR谱图见图4。

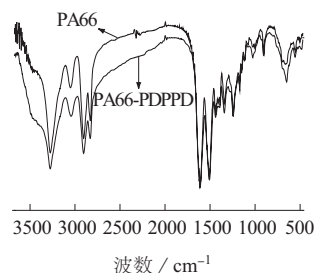


图4 阻燃PA66的FTIR谱图

从图4中可以看出: 与纯PA66相比较, PDPPD阻燃PA66吸收峰在 $3500 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ 处更宽, 强度更大, 这是由于PDPPD阻燃PA66主链上含有 $\text{O}=\text{P}-\text{N}-\text{H}$ 键, 芳基氧化磷具有强吸电子性, 可与 $\text{N}-\text{H}$ 键共轭, 增强了 $\text{N}-\text{H}$ 振动强度^[9]。结合图1可证明PDPPD已成功接枝到PA66主链。

2.4 阻燃PA66热稳定性分析

图5为阻燃PA66树脂TG曲线, TG及DTG数据见表2所示。从图5及表2可以看出: 当加入4.5% PDPPD盐时, 阻燃PA66初始分解温度由纯PA66的 385°C 降低到 338°C , 最大分解温度(T_p)由纯PA66的 437°C 提高到 471°C 。这是因为PDPPD含多个苯环, 苯环较 CH_2 链有更优异的耐热性, 其次, 在受热分解过程中, 芳基氧化磷分解产生 $\text{PO} \cdot$ 自由基, $\text{PO} \cdot$ 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]。

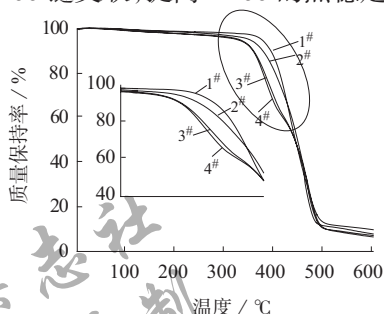


图5 阻燃PA66树脂TG图谱

表2 阻燃PA66的TG及DTG数据

样品	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	T_p
1#	385	449	437
2#	361	453	473
3#	342	448	475
4#	338	448	471

2.5 阻燃PA66阻燃性能分析

采用LOI及垂直燃烧法测试了阻燃PA66树脂的阻燃性能, 结果见表3。

表3 阻燃PA66树脂阻燃性能测试结果

样品	LOI	UL-94 级别	引燃脱脂棉滴落情况
1#	24	V-2	滴落
2#	25	V-2	滴落
3#	26	V-1	滴落
4#	28	V-0	无滴落

从表3中可以发现, 随着PDPPD含量的提高, 阻燃PA66 LOI及UL94级别逐渐提高。当PDPPD含量达到4.5%时, 阻燃PA66树脂的LOI可达28%, UL-94可到V-0级别。这是由于PDPPD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]。从而提高了PA66的阻燃性能。

2.6 阻燃PA66阻燃机理分析

采用锥形量热法分析PDPPD阻燃PA66机理, 从HRR图(见图6)中可以看出, 随着PDPPD

含量的提高, HRR 峰向左迁移, 最大热释放量及 THR(见图 7) 成下降趋势, 从图 6 和图 7 可以发现, PDPPD 以气相阻燃为主。结合 TG 分析可以得出: PDPPD 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。

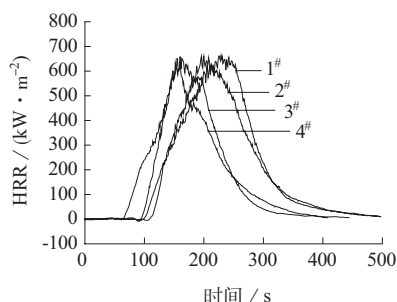


图 6 阻燃 PA66 的 HRR 谱图

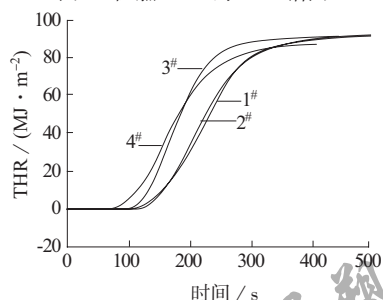
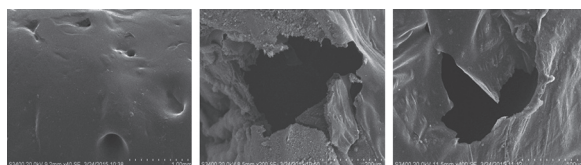


图 7 阻燃 PA66 的 THR 谱图

图 8 为阻燃 PA66 的 4[#] 试样炭化层微观图。观察阻燃 PA66 炭层 SEM 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 PDPPD 结构中 P—N 能起到膨胀阻燃的作用^[12]。



(a) (b) (c)
放大倍数: a— $\times 40$; b— $\times 200$; c— $\times 400$

图 8 阻燃 PA66 炭化层微观图

2.7 阻燃 PA66 力学性能分析

图 9、图 10 分别为阻燃 PA66 的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量。从图 9、图 10 中可以看出, 随着 PDPPD 含量的逐渐提高, 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且高于纯 PA66。当 PDPPD 含量达 4.5% 时, 阻燃 PA66 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量分别达到 58.93、83.04、2.69 GPa, 较纯 PA66 下降了 3.94%、0.85%、5.94%, 冲击强度达到 7.16 kJ/m², 较纯 PA66 上升了 2.29%。这是由于在聚合

冷却过程中, PDPPD 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]。这与同种聚合物结晶度低, 拉伸强度、弯曲强度小, 缺口冲击强度高的一般规律相符合。由此可以看出 PDPPD 的引入对 PA66 的力学性能影响较小, 且冲击强度得到提高, 克服了一般添加型阻燃剂大幅降低基体力学性能的缺点。

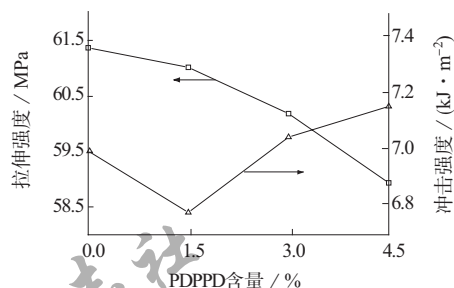


图 9 阻燃 PA66 的拉伸和冲击强度

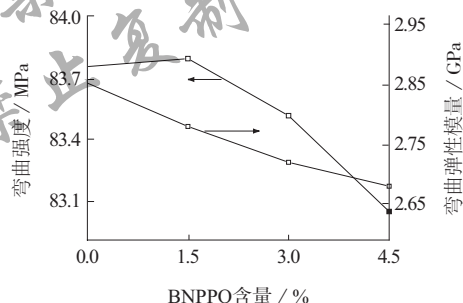


图 10 阻燃 PA66 弯曲强度及其弹性模量

2.8 阻燃 PA66 微观形貌分析

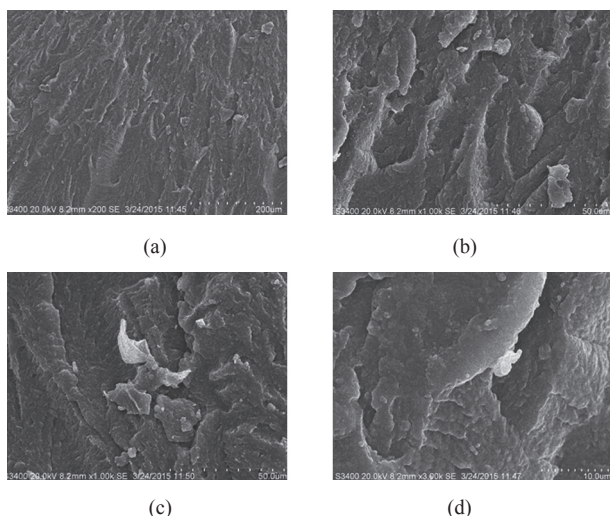
图 11 为阻燃 PA66 的 4[#] 试样的冲击断口形貌。从图 11 可以看出, 阻燃 PA66 断面以韧性断裂为主, 裂纹呈不均匀撕裂状。断面裂痕不光滑, 呈鱼鳞状, 且有大量飞边和毛刺, 层间滑移及堆垛明显, 无明显的应力集中现象。说明 PDPPD 的引入对 PA66 的主链结构影响较小, 并未改变 PA66 断裂方式^[14]。

3 结论

(1) PDPPD 与己二酸反应可成盐, 制备的 PDPPD 盐具有较好的热稳定性, 能满足 PA66 的聚合温度, 且成功将 PDPPD 接枝到 PA66 主链上。

(2) PDPPD 阻燃 PA66 树脂具有较好的热稳定性, 初始分解温度降低了 37℃, 最大分解温度较纯 PA66 提高了 34℃, 热分解速率显著减缓。

(3) PDPPD 阻燃 PA66 树脂阻燃性能优异, 当 PDPPD 含量为 4.5% 时, LOI 及 UL94 分别达到 28% 和 V-0 级别。



放大倍数: a— $\times 200$; b— $\times 1000$; c— $\times 1000$; d— $\times 3000$

图 11 阻燃 PA66 冲击断口微观形貌

(4) PDPPD 阻燃 PA66 树脂力学性能良好,当 PDPPD 含量为 4.5% 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 58.93, 83.04, 2.69 GPa, 较纯 PA66 分别下降了 3.94%, 0.85%, 5.94%, 冲击强度达到 7.16 kJ/m^2 , 较纯 PA66 提高了 2.29%, 对力学性能影响较小, 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 organophosphorousalkoxysilane 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 the flame retardancy of nylons[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 66 复合材料阻燃性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2014, 4(27):365–371.
Xi Fangli, Wei Junchao, Chen Baoan, et al. Melaminecyanurate influence of glass fiber reinforced nylon 66 flame retardant properties of composites[J]. Funct Polym, 2014, 4(27):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 MAC 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 diethylphosphinatecomposites[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 polypro-pylene composites containing melamine phosphate and pentaerythritolderivatives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 90:523–534.
- [8] Tai Qilong, Richard K K Y, 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.
Mou Dan, Yuan Weizhong, Sheng Man, et al. Crystallization and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon 66 [J]. Plastic, 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. Influence of compatibilizer PP / PA66 blends mechanical properties and crystallization behavior [J]. Plastics Science and Technology, 2015, 42(5):265–269.

石墨烯与塑料混合通过挤出工艺得到新应用

Cambridge Graphene Technology Days 将举办剑桥石墨烯科技工业展览, 期间路易基邦德拉将展出其针对基质薄膜和薄片 / 薄板的塑料挤出生产线, 工业产量高达每小时数吨, 针对农业应用的尺寸为 22 米, 针对包装、纸制品、印刷、

薄板的尺寸为 3 米, 针对防水材料系统的尺寸为 8.5 米, 多层结构 (3 ~ 9 层)。该公司与剑桥石墨烯中心合作的目的在于研究和实现如何通过挤出工艺来整合石墨烯和其它 2D 材料以及多种聚合物、丸粒化新复合材料或开发全新的高级塑料产品。
(化工网)