

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.023

含磷氮膨胀型阻燃剂的合成及其阻燃尼龙 11 的性能

赵娟娟,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:以马来酸酐、三聚氰胺和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,合成了一种新型膨胀型阻燃剂,并通过熔融共混法制备了阻燃尼龙 11。对阻燃剂的结构进行了表征,并研究了阻燃尼龙 11 的燃烧性能、力学性能、热性能和燃烧后炭层微观形貌。结果表明,当阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 的极限氧指数达到 30%,并且在进行垂直燃烧时达到离火自熄。随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 的质量保持率呈上升趋势,当阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 在 700℃ 时的质量保持率为 10.18%,与纯 PA11 相比,提高了 9.7%,但是阻燃尼龙 11 的拉伸性能与冲击强度均呈下降趋势。阻燃尼龙 11 燃烧后的成炭效果显著。

关键词:尼龙 11; 膨胀型阻燃剂; 阻燃性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0107-05

Synthesis of Intumescent Flame Retardant Containing Phosphorus and Nitrogen and Its Flame Retardancy to Nylon 11

Zhao Juanjuan, Wang Biaoqing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : A new type of intumescent flame retardant was synthesized from maleic anhydride, melamine and DOPO, and flame retardant nylon 11 was prepared by means of melt blending. The structure of flame retardant was characterized, and the flame-retardant performance, mechanical properties, thermal properties and micro morphology of carbon layers after combustion of the flame retardant nylon 11 was studied as well. The results show that the limiting oxygen index reached 30% when the mass fraction of the flame retardant is 20%, and self-extinguishing from fire is achieved in the vertical combustion. The amount of residual carbon of the flame retardant nylon 11 get increasing trend with the increasing of the content of flame retardant agent. When the mass fraction of the flame retardant is 20%, the char yield at 700℃ of the flame retardant nylon 11 is 10.18% and increases by 9.8% comparing with that of pure PA11, but the tensile properties and impact strength decrease. The char-forming effect after combustion of the flame retardant nylon 11 is significant.

Keywords : nylon 11 ; intumescent flame retardant ; flame retardant performance

尼龙 11 具有耐腐蚀、耐寒、阻力小等优点,被广泛用于电子、军工等行业,受到企业界和学术界的高度关注^[1-3]。但是尼龙 11 易燃,并且在燃烧过程中会产生严重的滴落,滴落物火焰较为旺盛,容易造成火灾,所以对尼龙 11 进行阻燃研究尤为重要。目前,对尼龙 6 及尼龙 66 阻燃的相关研究较多^[4-6],但是阻燃改性尼龙 11 的研究鲜有报道。适用于尼龙阻燃的阻燃剂主要有卤系阻燃剂、无机添加型阻燃剂和磷氮系阻燃剂。其中卤系阻燃剂具有阻燃效果好、用量小的优点,但是在燃烧过程中会释放有毒气体;无机添加型阻燃剂虽然稳定性好、无毒,但是添加量大,容易影响基材的力学性能;目前研制磷氮膨胀型阻燃剂已经成为阻燃剂发展的趋势^[7-8]。

笔者通过三聚氰胺、马来酸酐和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)合成一种新

型的磷氮膨胀型阻燃剂,应用到尼龙 11 中,通过熔融共混法制备出磷氮膨胀型阻燃剂阻燃尼龙 11,阻燃剂添加量较小,阻燃效果明显,对环境无害。

1 实验部分

1.1 主要原材料

三聚氰胺、马来酸酐:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

DOPO:分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;

尼龙 11:太原中联泽农化工有限公司;

滑石粉:BHS-818A,泉州市旭丰粉体原料有限公司。

联系人:王标兵,教授,博导,主要从事高性能和功能化高分子材料的研究

收稿日期:2014-09-09

1.2 主要仪器与设备

密炼机: PPT-3 / ZZL-40 型, 广州市普同实验分析仪器有限公司;

微型注塑机: HAAKE MiniJet II 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Avatar370 型, 美国热电尼高力仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: SDT-Q600 型, 美国 TA 公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: HC-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

综合垂直燃烧测定仪: CZF-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

电子万能试验机: WDT II -10 型, 承德试验机有限责任公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6510 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 磷氮膨胀型阻燃剂的制备。

取 45.6 g 马来酸酞置于带机械搅拌的 1000 mL 三口烧瓶中, 以二甲基亚砜 (DMSO) 作溶剂, 在常温下以 360 r/min 的速度机械搅拌。待马来酸酞完全溶解后, 分批加入 18.9 g 三聚氰胺反应 (马来酸酞与三聚氰胺物质的量之比为 3:1)。待三聚氰胺完全加完后继续反应 1 h, 加入 97.2 g DOPO, 升温到 110 °C, 反应 30 h。将产物中的 DMSO 反复水洗除尽, 干燥后得到固体 97 g, 产率约为 60%。产物磷氮膨胀型阻燃剂的分子式如图 1 所示。

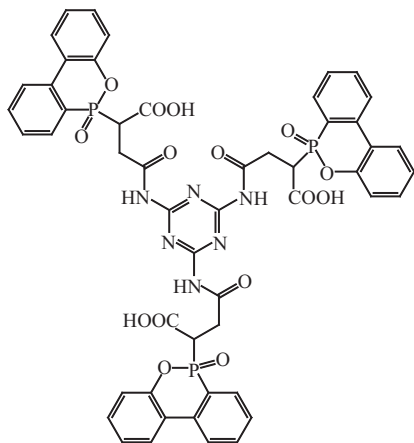


图 1 磷氮膨胀型阻燃剂的分子式

(2) 阻燃尼龙 11 的制备。

将称量好的尼龙 11、磷氮膨胀型阻燃剂和滑石粉在高速混合机上混合后, 加入密炼机熔融共混。经微型注塑机注塑成标准测试试样。所有试样经 80 °C 真空烘箱干燥 12 h, 放在干燥皿中, 备用。本实验中, 滑石粉的质量分数固定为尼龙 11 质量的 5%, 仅改变含磷氮膨胀型阻燃剂的用量, 阻燃剂的质量分数分别为尼龙 11 质量的 5%, 10%, 15%, 20%, 25%。

1.4 性能测试与表征

(1) 磷氮膨胀型阻燃剂的结构表征: 采用 KBr 压片法, 进行 FTIR 分析。

(2) 磷氮膨胀型阻燃剂的热性能测试: 用 TG 分析仪进行分析, 氮气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 50 ~ 750 °C。

(3) 阻燃尼龙 11 阻燃性能测试。

LOI 测试: 按 ASTM D2863-2008 测试, 试样尺寸为 125 mm × 6.5 mm × 3 mm。

垂直燃烧测试: 按 ASTM D3801-2010 测试, 试样尺寸为 125 mm × 13 mm × 3 mm。

(4) 阻燃尼龙 11 力学性能测试。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 缺口深度为 2 mm。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试。

(5) 阻燃尼龙 11 的热性能测试: 用 TG 分析仪进行分析, 空气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 50 ~ 750 °C。

(6) 纯尼龙 11 和阻燃尼龙 11 微观形态分析: 观察试样燃烧残余物及表面生成炭层的情况。

2 结果与讨论

2.1 磷氮膨胀型阻燃剂的结构表征

图 2 为磷氮膨胀型阻燃剂的 FTIR 谱图。

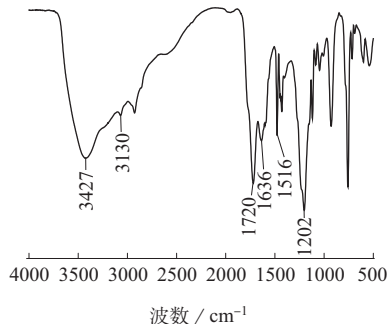


图 2 磷氮膨胀型阻燃剂的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出, 在 3427 cm⁻¹ 处的宽峰为 -COOH 的吸收峰, 即马来酸酞开环生成的;

1720 cm^{-1} 和 1636 cm^{-1} 为酯羰基伸缩振动吸收峰;而 3130 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动吸收峰, 1516 cm^{-1} 处是环状共轭的 C=N 伸缩振动吸收峰,这两处振动吸收峰均为三聚氰胺的特征吸收峰。从图 1 还可以看出, DOPO 的特征峰 P—H 吸收峰在 2437 cm^{-1} 处并未出现,而在 1202 cm^{-1} 处出现了 DOPO 特有的 P=O 伸缩振动吸收峰^[4,9],说明 DOPO 加成成功,得到膨胀型阻燃剂。FTIR 谱图中出现了磷氮膨胀型阻燃剂的特征峰—COOH、N—H、C=N 及 P=O,表明产物为目标产物。

2.2 磷氮膨胀型阻燃剂的热性能测试

图 3 为磷氮膨胀型阻燃剂的 TG 与 DTG 曲线,表 1 为不同温度下的质量保持率数据。

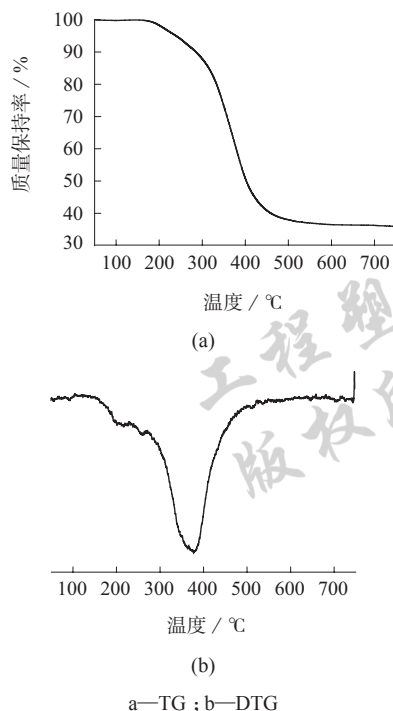


图 3 磷氮膨胀型阻燃剂的 TG, DTG 曲线

表 1 磷氮膨胀型阻燃剂在不同温度下的质量保持率

项目	温度 / $^{\circ}\text{C}$					
	200	300	400	500	600	700
质量保持率 / %	98.4	88	50.73	38	36.6	36.28

从图 3 可以看出,磷氮膨胀型阻燃剂的初始分解温度约为 200°C , 240°C 左右热失重 5%, 378°C 左右时分解速率达到最大,最终在约 600°C 时阻燃剂分解完成,质量保持率达到 36.5%。其中, $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间的失重过程是 DOPO 分解及羧基脱水过程^[10],而 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之间的失重过程是三聚氰胺分解释放的 NH_3 及 N_2 等难燃性气体^[11]。 450°C 后 DOPO 与三聚氰胺释放的有机物继续分解,直到 600°C 后趋于稳定。

2.3 阻燃尼龙 11 阻燃性能测试

图 4 为磷氮膨胀型阻燃剂含量对阻燃尼龙 11 LOI 的影响。

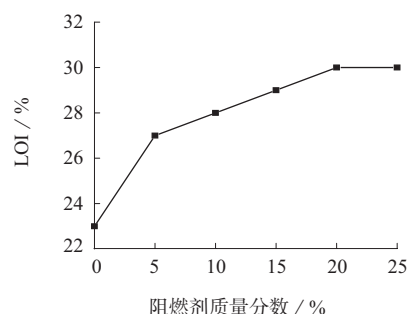


图 4 磷氮膨胀型阻燃剂含量对阻燃尼龙 11 LOI 的影响

由图 4 可以看出,纯尼龙 11 的 LOI 为 23%,当磷氮膨胀型阻燃剂质量分数为 5% 时,阻燃尼龙 11 的 LOI 达到 27%, LOI 上升幅度较大。随着阻燃剂含量的继续增加, LOI 继续增大,但增幅较为缓慢。当磷氮膨胀型阻燃剂质量分数达到 20% 时, LOI 达到 30%,继续增加阻燃剂含量对阻燃尼龙 11 的 LOI 影响不大。这是膨胀型阻燃剂一个显著不同的特点,是由于其独特的阻燃机理引起的,在燃烧过程中,随着膨胀型炭层的覆盖,阻燃效果越来越明显,当炭层覆盖到一定厚度后,阻燃效果也达到一定的程度,之后趋于稳定。

表 2 为不同磷氮膨胀型阻燃剂含量下阻燃尼龙 11 的 UL94 测试结果。

表 2 不同磷氮膨胀型阻燃剂含量下阻燃尼龙 11 的 UL94 测试结果

项目	磷氮膨胀型阻燃剂质量分数 / %					
	0	5	10	15	20	25
V-0 级	否	否	是	是	是	是
滴落物是否引燃脱脂棉	是	是	否	否	否	否

实验证明,在进行垂直燃烧实验时,纯尼龙 11 伴随有大量滴落,且滴落物带有火焰,可以引燃脱脂棉。添加质量分数为 5% 的磷氮膨胀型阻燃剂后,虽滴落物能引燃脱脂棉,但是滴落程度大为减少。当阻燃剂质量分数为 10% 时,阻燃尼龙 11 可以做到离火自熄,滴落物有较为明显的减少,且滴落物不能引燃脱脂棉。当阻燃剂质量分数为 20% 时,首次进行 10 s 燃烧时没有滴落,再次进行 10 s 燃烧时出现滴落,但是滴落情况有较大的改善。这是由于合成的阻燃剂为膨胀型阻燃剂,三聚氰胺作为气源、DOPO 为酸源,在燃烧过程中可形成孔状膨胀型炭层,并且三聚氰胺释放出的不燃气体具有隔热隔氧的作用,而使其对阻燃尼龙 11 具有一定的阻燃效果。

2.4 阻燃尼龙 11 力学性能测试

图 5 为磷氮膨胀型阻燃剂含量对阻燃尼龙 11 冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率的影响。

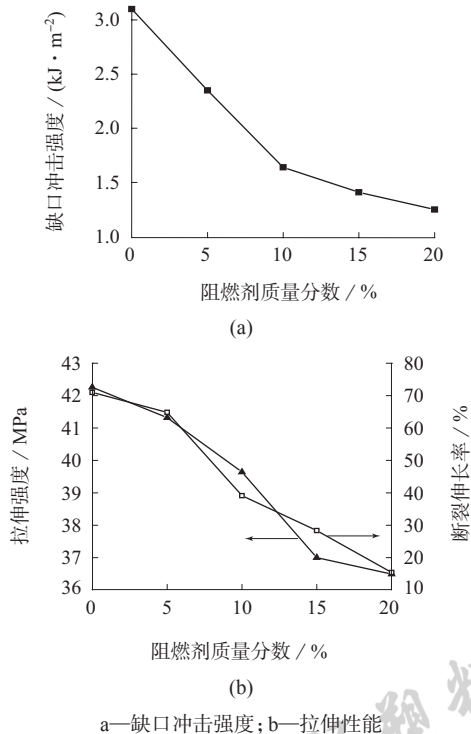


图 5 磷氮膨胀型阻燃剂含量对阻燃尼龙 11 力学性能的影响

从图 5a 可以看出,纯尼龙 11 的缺口冲击强度为 3.10 kJ/m^2 。随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 的缺口冲击强度呈下降趋势,当阻燃剂质量分数为 20% 时,缺口冲击强度只有 1.25 kJ/m^2 。从图 5b 可以看出,随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 的拉伸强度和断裂伸长率也呈下降趋势,纯尼龙 11 的拉伸强度为 42.60 MPa ,断裂伸长率为 71.98% ,当阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 的拉伸强度为 36.49 MPa ,降低了 14.32% ,而断裂伸长率降到 15.39% 。总的来说,阻燃剂的加入,使阻燃尼龙 11 的力学性能呈下降趋势。这是由于阻燃剂和滑石粉在尼龙 11 中的分散性较差,且易发生团聚,故而造成阻燃尼龙 11 力学性能降低。

2.5 阻燃尼龙 11 的热性能测试

图 6 为纯尼龙 11 和阻燃尼龙 11 的 TG 与 DTG 曲线,表 3 为不同磷氮膨胀型阻燃剂含量下的 TG 分析数据。

从图 6 和表 3 可以看出,同一失重下,纯尼龙 11 的失重温度比阻燃尼龙 11 的高,但是纯尼龙 11 的质量保持率很低。随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 在失重 10% 之前的分解温度呈现下降趋势,

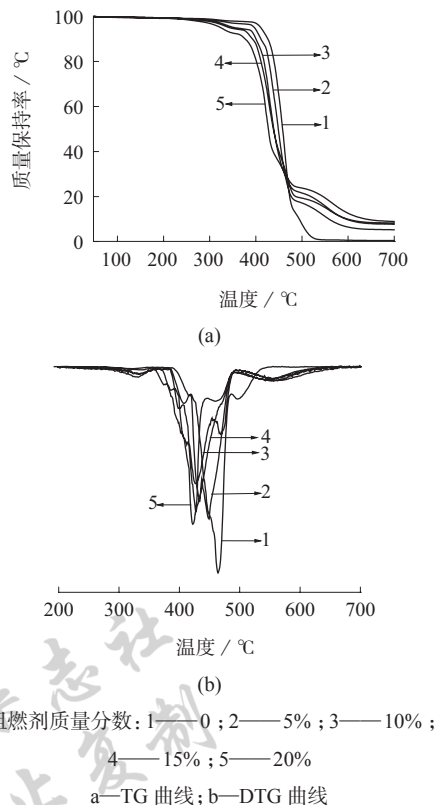


图 6 纯尼龙 11 和阻燃尼龙 11 的 TG, DTG 曲线

表 3 不同磷氮膨胀型阻燃剂含量下的 TG 分析数据

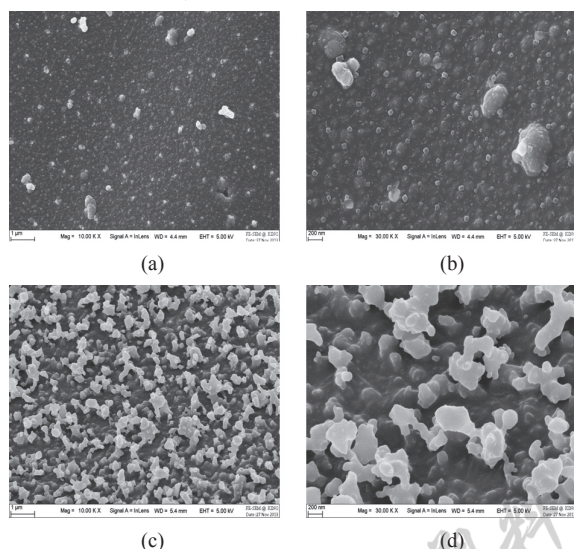
项目	阻燃剂质量分数 / %				
	0	5	10	15	20
失重 1% 时的温度 / $^{\circ}\text{C}$	248	246	243	240	230
失重 5% 时的温度 / $^{\circ}\text{C}$	412	393	371	346	324
失重 10% 时的温度 / $^{\circ}\text{C}$	441	411	400	393	377
终止分解温度 / $^{\circ}\text{C}$	645	679	662	691	675
700 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率 / %	0.48	5.30	7.95	9.12	10.18

但最终质量保持率呈上升趋势。这是由于阻燃剂的分解温度低于纯尼龙 11 的分解温度,造成阻燃尼龙 11 的分解温度下降。同时,阻燃剂对尼龙 11 有一定的成炭促进作用,使得阻燃尼龙 11 在 700°C 时的质量保持率随着阻燃剂的增加而逐渐增大,当阻燃剂质量分数为 20% 时,由纯尼龙 11 的 0.48% 提高到 10.18% ,提高了 9.7% 。另外,在高温时,阻燃尼龙 11 与纯尼龙 11 相比,其分解速度较慢。这是由于阻燃剂在热源作用下优先分解并释放出难燃气体,稀释了易燃气体,并在燃烧过程中形成炭层覆盖在尼龙 11 上,从而使阻燃尼龙 11 的分解速度降低。

2.6 微观形态分析

图 7 为纯尼龙 11 和加入阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃尼龙 11 燃烧后表面炭层的 SEM 照片。从图 7 可以看出,纯尼龙 11 燃烧后几乎不成炭,且表面形成单薄且易破碎的膜,不能有效地隔绝氧气

和抑制可燃气体的扩散。加入质量分数为 20% 的阻燃剂后,可明显看出阻燃尼龙 11 燃烧后形成的炭层相对致密,且有气体释放而形成的气孔。与纯尼龙 11 相比,阻燃尼龙 11 燃烧后的成炭性、炭层强度和炭层密度都有较大的提升。这是由于膨胀型阻燃剂在加入后分解、膨胀和交联后形成的膨胀泡沫起到了隔热、隔质、促进炭层生成的结果。



a—纯尼龙 11($\times 10\,000$); b—纯尼龙 11($\times 30\,000$);
c—阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃尼龙 11($\times 10\,000$);
d—阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃尼龙 11($\times 30\,000$)

图 7 纯尼龙 11 和阻燃剂质量分数为 20% 的阻燃尼龙 11 燃烧后表面炭层的 SEM 照片

3 结论

(1) FTIR 分析表明,以三聚氰胺、马来酸酐和 DOPO 为原料,制得了新型磷氮膨胀型阻燃剂。TG 分析表明,阻燃剂的起始分解温度为 $200\,^{\circ}\text{C}$, $700\,^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率为 36.28%。

(2) 加入阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 的 LOI 提高到 30%,进行垂直燃烧测试可达到离火自熄,滴落物不能引燃脱脂棉。

(3) 随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 的缺口冲击强度、断裂伸长率及拉伸强度都呈下降趋势。当阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 的缺口冲击强度为 $1.25\,\text{kJ}/\text{m}^2$,拉伸强度为 36.49 MPa,断裂伸长率为 15.39%。

(4) TG 分析表明,随着阻燃剂含量的增加,阻燃尼龙 11 的分解温度逐渐降低,但质量保持率逐渐增加。当阻燃剂质量分数为 20% 时,阻燃尼龙 11 在 $700\,^{\circ}\text{C}$ 时的质量保持率为 10.18%; SEM 分析表明,纯尼龙 11 燃烧后几乎不成炭,而加入阻燃剂质量分

数为 20% 时,阻燃尼龙 11 燃烧后形成致密的炭层。

参考文献

- [1] Panaitescu D M, Frone A N, Nicolae C. Micro-and nano-mechanical characterization of polyamide 11 and its composites containing cellulose nanofibers[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(12): 3 857–3 866.
- [2] Lonjon A, Caffrey I, Carponcin D, et al. High electrically conductive composite of polyamide 11 filled with silver nanowires: Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, 376(15): 199–204.
- [3] Oliveira M J, Botelho G. Degradation of polyamide 11 in rotational moulding[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(1): 139–146.
- [4] Chen Jun, Liu Shumei, Zhao Jianqing. Synthesis, application and flame retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8): 1 508–1 515.
- [5] Jimenez M, Duquesne S, Bourbigot S. Enhanced fire retardant properties of glass-fiber reinforced Polyamide 6, 6 by combining bulk and surface treatments: Toward a better understanding of the fire-retardant mechanism[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(7): 1 378–1 388.
- [6] Balakrishnan H, Hassan A, Isitman N A. On the use of magnesium hydroxide toward halogen-free flame-retarded polyamide-6 / polypropylene blends[J]. Degradation and Stability, 2012, 97(8): 1 447–1 457.
- [7] Tai Qilong, Yuen R K K, Yang Wei, et al. Iron-montmorillonite and zinc borate as synergistic agents in flame-retardant glass fiber reinforced polyamide 6 composites in combination with melamine polyphosphate[J]. Composites: Part A, 2012, 43(3): 415–422.
- [8] Enescu D, Frache A, Lavaselli M. Novel phosphorous-nitrogen intumescent flame retardant system. Its effects on flame retardancy and thermal properties of polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98 (1): 297–305.
- [9] Schartel B, Braun U, Balabanovich A I, et al. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy systems containing a novel 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide-(DOPO)-based diamino hardener[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(3): 704–715.
- [10] 钱立军, 叶龙健, 许国志. 具有磷杂菲和磷腈双效官能团的新型阻燃助剂的合成及表征 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(8): 48–50.
Qian Lijun, Ye Longjian, Xu Guozhi. Preparation and characterization of hexa-(DOPO-hydroxymethylphenoxy)-cyclotriphosphazene[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(8): 48–50.
- [11] Naik A D, Fontaine G, Samyn F, et al. Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: Synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12): 2 653–2 662.