

新型无卤阻燃共聚酰胺 66 的制备及表征^{*}

杨晓峰 李巧玲 陈志萍 韩红丽

(中北大学理学院化学系,太原 030051)

摘要 以自制双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)、尼龙(PA)66 盐为原料,通过两步共缩聚反应制得了无卤阻燃共聚酰胺 66(FR-PA66)。以特性粘度为考察指标,对合成工艺进行了优化,得到制备 FR-PA66 的最佳工艺条件:BCPPO 与 PA66 盐初始混合物的 pH 为 7.5,水溶液缩聚阶段反应温度为 210℃,压力为 1.75 MPa,反应时间为 90 min;熔融缩聚阶段反应时间为 25 min。运用傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热-热重分析法、扫描电子显微镜等手段对 FR-PA66 的结构和热稳定性进行分析。结果表明,FR-PA66 的热分解温度及残炭率均高于 PA66;共聚单体 BCPPO 的引入提高了 FR-PA66 的热稳定性,且有一定的阻燃作用。

关键词 双(4-羧苯基)苯基氧化膦 无卤阻燃共聚尼龙 66 制备 表征

尼龙(PA)66 具有熔点高、强度大、耐磨性好等优点,在机械、汽车、化工领域有着广泛的应用。但 PA66 的可燃性限制了其在电子电气、航空航天等特殊领域的使用^[1-2]。为了提高 PA66 的使用安全性,国内外学者对 PA66 的阻燃改性做了大量的研究工作,开发了多种性能优异的阻燃产品^[1,3-9]。但这些产品多数是以含卤化合物为基础^[3-8],燃烧时会产生浓烟及毒性、腐蚀性气体,不仅污染环境,而且危害人类健康。因此探寻含卤阻燃材料的替代品,开发无卤阻燃 PA66 新产品已成为该领域研究的重要方向。

双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)属三芳基氧化膦类化合物,是一种高效的环保无卤反应型阻燃剂,具有很好的热氧化和水解稳定性。文献[10]报道,BCPPO 阻燃的 PET 纤维呈现很好的阻燃性和可纺性。笔者以 BCPPO 为共聚单体,通过共缩聚反应将 BCPPO 引入 PA66,以实现 PA66 的环保持久阻燃。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66 盐:熔点 196℃,河南华伦塑料厂;

1,6-己二胺:分析纯,天津市化学试剂一厂;

甲酸:分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂;

BCPPO:熔点 337.0℃,按文献[11]方法制备,并用 95%乙醇重结晶 5 次。

1.2 仪器及设备

高压反应釜:WHF-2 型,威海自控反应釜有限公司;

差示扫描量热-热重(DSC-TG)分析仪:STA 449C 型,德国 Netzsch 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:8400S 型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM):S530 型,日本 Hitachi 公司。

1.3 试样制备

BCPPO 为二元弱酸,芳环的共轭作用使 BCPPO 的羧基更易受到亲核试剂的进攻,较 PA66 盐更易发生缩聚反应,BCPPO 与 PA66 盐的反应示意图如图 1 所示。聚合产物经铸带头水下切粒,得无卤阻燃 PA66(FR-PA66)。

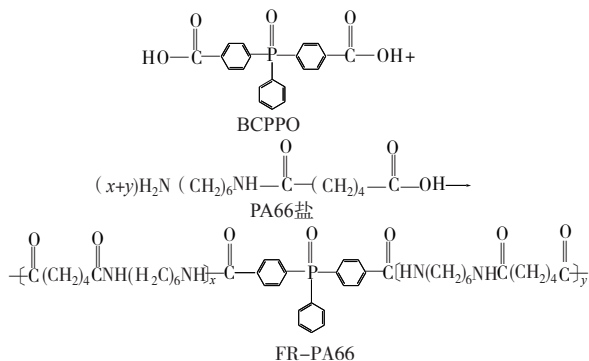


图 1 BCPPO 与 PA66 盐的反应示意图

1.4 测试与表征

将 FR-PA66 碾成粉末,分别用稀碱、去离子水于 80℃浸泡洗涤数次,经 KBr 压片后进行 FTIR 测试;

在 N₂ 气氛、升温速率为 10℃/min 下升温进行 DSC-TG 测试;

将 FR-PA66、PA66 置于马弗炉中 600℃灼烧 2 h,对炭层喷镀后在 25 kV 电压下用 SEM 观察并拍

^{*} 山西省科技攻关项目(050212300059)

照。

特性粘度测定:取适量试样,用甲酸溶解后按照文献[12]方法用乌氏粘度计在 25℃下恒温测定。

2 结果与讨论

2.1 FR-PA66 的制备工艺条件

(1) pH 的确定

为了防止缩聚反应体系中某一官能团过量而引起的端基封锁效应,体系中活性基团的物质的量之比应保持在 1:1。引入共聚单体 BCPPO 后,体系中羧基数目增加,为此可通过加入己二胺调节 pH 的方式来控制体系中活性官能团的数目比。不同 pH 下 FR-PA66 的特性粘度见图 2。由图 2 可看出,当体系中官能团数目比相差较大(pH 小于 7 或大于 8)时,所得 FR-PA66 的特性粘度较小,实验过程中也发现该条件下所得 FR-PA66 拉丝切粒困难,不能用作工程塑料。当 pH 为 7.5 时,FR-PA66 的特性粘度最大,故该缩聚反应的最佳 pH 为 7.5。

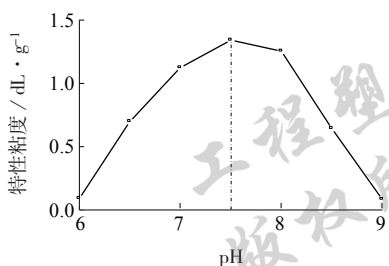


图 2 不同 pH 下 FR-PA66 的特性粘度

(2) 反应时间的确定

不同缩聚阶段反应时间对 FR-PA66 特性粘度的影响见图 3。由图 3 可见,不同缩聚阶段 FR-PA66 的特性粘度均随着反应时间的延长而增大,但相对于水溶液缩聚而言,熔融缩聚时间对 FR-PA66 的特性粘度的影响更大。这是因为水溶液缩聚阶段温度较低,反应单一,产物的结构与分子量易于控制。而熔融缩聚阶段,温度升高后,副反应增多,反应时间延长,则会发生脱羧、交联等副反

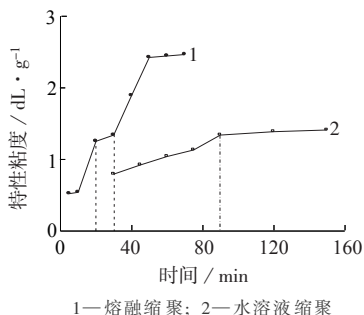


图 3 不同缩聚阶段反应时间对 FR-PA66 特性粘度的影响

应^[13]。致使产物的分子量急剧加大。PA66 在甲酸中的特性粘度为 1.2~1.6 dL/g 较为合适。据此可知,缩聚反应中水溶液缩聚时间为 90 min、熔融缩聚时间为 25 min 较为合适。

(3) 水溶液缩聚阶段温度和压力的确定

图 4 为不同压力下水溶液缩聚温度对 FR-PA66 特性粘度的影响。由图 4 可知,FR-PA66 的特性粘度随温度的变化较小,只是在 220℃以上时特性粘度略有下降。同一温度下,FR-PA66 的特性粘度随着压力的增加呈明显的下降趋势。因为压力减小后,产物中低分子水的量减小,聚合反应的平衡右移,分子量有所增大。显然,压力的减小有利于提高反应的聚合度。然而,压力减小会导致到达平衡的时间延长。综合考虑,选择压力 1.75 MPa、温度 210℃是制备 FR-PA66 水溶液缩聚阶段的最佳条件。

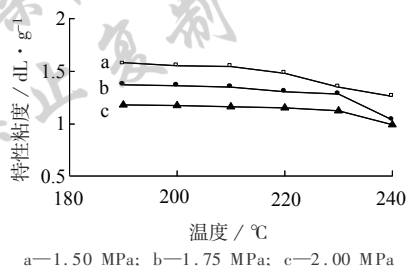


图 4 不同压力下水溶液缩聚温度对 FR-PA66 特性粘度的影响

综上所述可知,FR-PA66 的制备包括水溶液缩聚和熔融缩聚两个阶段^[13]。在水溶液缩聚阶段,先将 PA66 盐、BCPPO 及去离子水按一定比例混合,用己二胺调节 pH 为 7.5 后,转入高压反应釜,连续充 N₂ 15 min 置换釜内空气,然后设定搅拌速度为 50 r/min,通过控制升温速率和放气速率的方式保持体系在温度 210℃、压力 1.75 MPa 下反应 90 min;在熔融缩聚阶段,先放气至常压,同时升温至 275℃,然后抽真空保温反应 25 min。

2.2 FR-PA66 的结构分析

图 5 为 PA66 及 FR-PA66 的 FTIR 谱图。由图 5 可见,主要谱峰的归属分别为 3 301 cm⁻¹ 处的 N-H 伸缩振动,1 635 cm⁻¹ 处的 C=O 伸缩振动(酰胺 I),1 541 cm⁻¹ 处的 N-H 伸缩振动(酰胺 II),1 473 cm⁻¹ 处的 -CH₂- 弯曲振动。另外,FR-PA66 在 1 245 cm⁻¹ 处出现一个尖锐的 P=O 伸缩振动吸收峰,而 PA66 无此吸收峰,因未参与反应的 BCPPO 已用稀碱洗涤,所以该峰的出现表明在 FR-PA66 的主链上有 BCPPO 的结构单元。

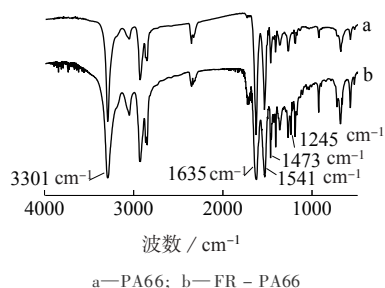


图5 PA66及FR-PA66的FTIR谱图

图6为PA66及FR-PA66的DSC曲线。由图6可看出,FR-PA66的熔点为258℃,低于PA66的熔点268℃。这是因为BCPPO的引入破坏了PA66规整的氢键结构,导致FR-PA66的氢键密度比PA66小,故其熔点降低。从图6还可看出,FR-PA66在分解前仅出现单一的吸热峰,并未发现BCPPO的熔融吸热峰,这进一步表明BCPPO与PA66发生了共缩聚反应。

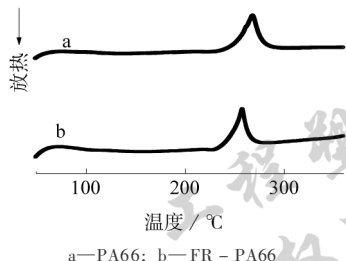


图6 PA66及FR-PA66的DSC曲线

2.3 FR-PA66的热稳定性

图7为PA66及FR-PA66的TG曲线。图7显示PA66与FR-PA66的起始失重温度均为403℃,但随着温度的升高,PA66的失重速率高于FR-PA66,FR-PA66的最大失重温度及失重终止温度分别为455℃和475℃,而PA66分别为442℃和463℃。FR-PA66的残炭率为10%,明显高于PA66的5%。这是因为BCPPO为有机氧化膦阻燃剂,它在燃烧时会与PA66基体或其分解产物发生交联反应而生成P—O—C键,形成含磷的炭化保护层^[14-17]。炭化保护层可提高PA66的隔热、隔氧性能,对材料起到阻燃作用。

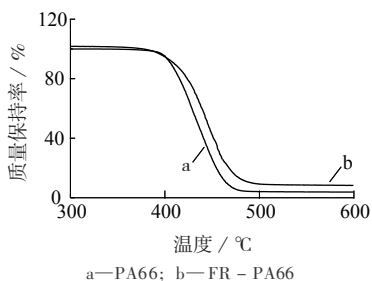
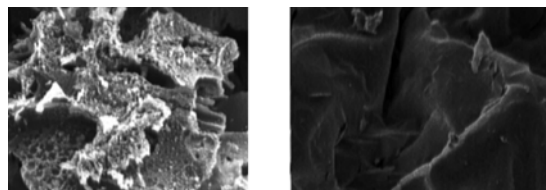


图7 PA66及FR-PA66的TG曲线

能,对材料起到阻燃作用。因此FR-PA66比PA66有较高的分解速率和残炭率。这表明共聚单体BCPPO的引入提高了PA66的热稳定性,且有一定的阻燃作用。

图8为PA66及FR-PA66灼烧炭层的SEM照片。从图8可看出,PA66炭层疏松多孔且孔径较大,而FR-PA66的炭层呈烧结状,且较紧密、均匀,进一步表明引入BCPPO后增加了PA66的成炭率,提高了隔热、隔氧性能,改善了PA66的热稳定性。



(a) (b)

a—PA66; b—FR-PA66

图8 PA66及FR-PA66灼烧炭的SEM照片

3 结论

(1) 阻燃共聚单体BCPPO与PA66发生了共缩聚反应,通过两步缩聚反应成功制得了FR-PA66。

(2) 制备FR-PA66的最佳工艺条件为初期混合物的pH为7.5,水溶液缩聚温度为210℃,压力为1.75 MPa,反应时间为90 min;熔融缩聚时间为25 min。

(3) FR-PA66比PA66有高的热分解温度及残炭率。BCPPO的引入提高了PA66的热稳定性,且有一定的阻燃作用。

参考文献

- [1] Sergei V L, Edward D W. Combustion and fire retardancy of aliphatic nylons[J]. Polymer International, 2000, 49(10): 1 033 - 1 073.
- [2] 宗若雯, 胡源, 汪少锋. 尼龙的阻燃研究进展[J]. 火灾科学, 2003, 12(1): 46 - 50.
- [3] Ilardo C S, Duffy J J. Flame retardant polyamide compositions: US, 4504611[P]. 1985-03-12.
- [4] Williams I G. Flame retardant, impact resistant polyamide compositions: US, 4696966[P]. 1987-09-29.
- [5] Van W L, De Schryver D. Polyamide-based formulations: US, 5674972[P]. 1997-10-07.
- [6] Bonin Y, LeBlanc J. Fire-resistant polyamide compositions: US, 4985485[P]. 1991-01-15.
- [7] Williams I G. Flame retardant polyamide compositions: US, 4552912[P]. 1985-11-12.
- [8] Theysohn R, Wumb R, Leutner B, et al. Flameproof nylon molding compositions: US, 4076682[P]. 1978-02-28.
- [9] Schmid E, Luedi D. Flame-resistant polyamide molding compositions: US, 4076682[P]. 1978-02-28.

- tion and method of manufacture thereof: US, 4963610 [P]. 1990-10-16.
- [10] Wang Lisheng, Wang Xinlan, Yan Guilin. Synthesis, characterisation and flame retardance behaviour of poly(ethylene terephthalate) copolymer containing triaryl phosphine oxide [J]. Polym Degr, 2000, 69(1): 127 - 130.
- [11] 唐旭东, 韦伟, 陈晓婷. 阻燃剂双(对羧苯基) 苯基氧化膦的合成 [J]. 化学试剂, 2005, 27(8): 497 - 499.
- [12] Daniels F, Alberty R A, Williams J W, et al. Experimental Physical Chemistry [M]. 7th. New York: McGraw-Hill Inc, 1975: 329.
- [13] 潘祖仁. 高分子化学 [M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 195, 197.
- [14] Balabanovich A I, Engelmann J. Fire retardant and charring effect of poly(sulfonyldiphenylene phenylphosphonate) in poly(butylene terephthalate) [J]. Polym Degr, 2003, 79(1): 85 - 92.
- [15] Bourbigot S, Bras M L, Delobel R, et al. Carbonization mechanisms resulting from intumescence-part II: Association with an ethylene terpolymer and the ammonium polyphosphate-pentaerythritol fire retardant system [J]. Carbon, 1995, 33(3): 283 - 294.
- [16] Jeng R J, Shau S M, Lin J J, et al. Flame retardant epoxy polymers based on all phosphorus-containing components [J]. Eur Polym J, 2002, 38(4): 683 - 693.
- [17] Ban Daming, Wang Yuzhong, Yang Bing, et al. A novel non-dripping oligomeric flame retardant for polyethylene terephthalate [J]. Eur Polym J, 2004, 40(8): 1909 - 1913.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL HALOGEN-FREE FIRE RETARDANT COPOLYAMIDE 66

Yang Xiaofeng, Li Qiaolin, Chen Zhiping, Han Hongli

(Department of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT An novel halogen-free fire retardant copolyamide 66 (FR - PA66) was prepared by two step polycondensing reaction with PA66 salt and bis (4-carboxyphenyl) phenyl phosphine oxide (BCPPO) as raw materials. The effect of reaction condition on the intrinsic viscosity was discussed. According to the results, the optimum reaction was described as below: pH value of mixture 7.5, temperature 210℃, pressure 1.75 MPa and reaction time 90 min during aqueous solution polymerization; reaction time 25 min during melt polymerization. Both structure and thermal stability of FR - PA66 were characterized by using FTIR, DSC - TG and SEM. Compared with PA66, the heat decomposition temperature and char residue ratio of FR - PA66 were high. As shows that the thermal stability of PA66 was improved with inducing of BCPPO.

KEYWORDS bis (4-carboxyphenyl) phenyl phosphine oxide, halogen-free fire retardant copolyamide 66, preparation, characterization

我国成为全球复合材料业增速最快的国家

最近获悉,我国复合材料增速为全球最快,年均增幅为12%。目前全球市场复合材料产量约为820万t,我国则占16%。复合材料可广泛应用于航空、汽车、造船、风能、管道、储罐、建筑等。近年来由于我国相关行业的发展迅速,带动复合材料业的快速发展。今后几年我国复合材料仍处于快速发展期。仅玻璃钢业,在国家提出的节能减排政策——节水和2010年二氧化硫的排放量要在2005年基础上减少10%,这2项都会拉动玻璃钢的更广泛应用;造船业和汽车业的发展也会带动玻璃钢业的发展。据法国JEC集团总裁兼首席执行官FredreiqueMutel预测,到2015年中国复合材料在全球市场的占有率将达到32%。(中工塑网)

欢迎订阅全国中文核心期刊《机械工程材料》杂志

《机械工程材料》杂志创刊于1977年,由上海材料研究所主办,为中国机械工程学会材料分会会刊,是公开发行的有关工程材料的应用类技术期刊,为《中国科学技术论文统计与分析数据库》、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,2000年再次入选《中文核心期刊要目总览》,并被国际EI、CA、SA和PJK所收录。本刊内容包括了工程材料的三大板块——金属材料、无机非金属材料 and 有机

高分子材料及其复合材料、功能材料和智能材料的综合评述,试验研究,新材料新技术,材料性能及其应用,材料生产加工工艺及其设备,材料检测仪器设备、方法,材料数据、评价和标准化,材料失效分析及预测,材料科技信息以及相关商品广告等。为了适应纳米材料发展的需要,从2004年开辟了“纳米材料”专栏。可供与材料生产、研究相关的企业、大专院校和研究单位的科研与技术人员、管理人员、师生阅读参考。本刊为大16开,从2007年页码增至80页以上,月刊,各地邮局均可订阅,订阅代号:4-221,也可向本刊编辑部订阅;定价:10元/期,120元/年,可以破季破年订阅。

地址:上海市邯郸路99号 邮编:200437,电话:021-65556775-368或65541496,传真:021-65544911, E-mail: mem@mat-test.com

菲律宾科学家用鸡毛研发新型建筑材料

菲律宾科学家创造出一种以鸡毛为原料的新复合板,这项新产品可能是亚洲建筑业的一个重大突破。据报道,新复合板是由水泥和鸡毛压缩而成的,能够取代现有的碎木胶合板广泛用于建造房屋。由于羽毛不宜食用,因此新产品能够更好地防止白蚁的侵蚀,同时也比碎木胶合板更能防火。该产品可用于隔板、天花板和隔热材料,但不能用作墙壁或支柱。(中聚)