



DOPO 衍生物/PA66 复合材料的制备及性能分析

周杰睿¹, 王益文¹, 冯新星², 张华鹏¹

(1. 浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018;

2. 军事科学院系统工程研究院军需工程技术研究所, 北京 100010)

摘要: 为了实现阻燃尼龙 66(PA66)的简易、高效制备, 采用 1,6-己二胺(HMDA)、衣康酸(ITA)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)和氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)为原材料, 设计合成了一种具有高阻燃效率的 DOPO 衍生物阻燃剂; 将其与 PA66 共混改性, 得到 DOPO 衍生物/PA66 复合材料。对 DOPO 衍生物/PA66 复合材料进行极限氧指数和垂直燃烧试验, 利用热重分析仪、锥形量热仪、电子万能试验机表征了复合材料的热稳定性、阻燃性能及力学性能。结果表明: DOPO 衍生物能促进 PA66 成炭, 残炭量随阻燃剂含量的增加会不断上升; 当 DOPO 衍生物质量分数达到 10% 时, DOPO 衍生物/PA66 复合材料阻燃等级达到 V-0 级, LOI 达到 27.5%; 随着阻燃剂添加量的增加, 点燃时间会延后, 最大热释放速率峰值和总热释放量会显著减少; 当 DOPO 衍生物质量分数达到 10% 时, DOPO 衍生物/PA66 复合材料的拉伸强度下降了 19.1%, 断裂伸长率下降了 9.0%。该结果可为合成新型高效率磷系阻燃剂及共混制备阻燃 PA66 提供参考。

关键词: DOPO 衍生物; 尼龙 66; 复合材料; 阻燃; 共混改性; 磷系阻燃剂

中图分类号: TB332; TQ323.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2022)09-0678-09

Preparation and properties of DOPO derivative/PA66 composite

ZHOU Jierui¹, WANG Yiwen¹, FENG Xinxing², ZHANG Huapeng¹

(1. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Processing Technology,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Institute of Military Engineering,

Institute of Systems Engineering, Academy of Military Sciences, Beijing 100010, China)

Abstract: In order to realize the simple and efficient preparation of flame retardant nylon 66 (PA66), in this paper, 1,6-hexanediamine (HMDA), itaconic acid (ITA), 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) were used as raw materials to design and synthesize a DOPO derivative flame retardant with high flame retardant efficiency, DOPO derivative /PA66 composite was prepared by blending it with PA66. Limiting oxygen index and vertical flame test were conducted on DOPO derivative /PA66 composite. The thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of the composite were characterized by thermal gravimetric analyzer, cone calorimeter and electronic universal testing machine. The results showed that the DOPO derivative could facilitate the transformation of PA66 into carbon, and the amount of residual carbon increased with the increase of the dosage of flame retardant. When the mass fraction of DOPO derivative reached 10%, the flame retardance grade of DOPO derivatives/ PA66 composite reached V-0, and LOI reached 27.5%. As the addition of flame retardant increased, the ignition time would be delayed. The peak heat release rate and total heat release would decrease significantly. When the mass fraction of DOPO derivative was up to 10%, the tensile strength of

收稿日期: 2022-01-10 网络出版日期: 2022-04-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52003242)

作者简介: 周杰睿(1996—), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 主要从事尼龙 66 阻燃改性方面的研究。

通信作者: 张华鹏, E-mail: roczhp@163.com

DOPO derivative/PA66 composite decreased by 19.1%, and the elongation at break decreased by 9.0%. This result can provide a reference for the preparation of new high-efficiency phosphorus-based flame retardant and the fabrication of flame retardant PA66 via blending.

Key words: DOPO derivative; PA66; composite material; flame retardant; blending modification; phosphorus-based flame retardant

0 引 言

尼龙(PA)又称聚酰胺,主要有 PA6 和 PA66 两种。作为常用的工程塑料之一,PA 属于可燃材料,且在燃烧过程中会产生大量可燃熔滴,造成火灾进一步扩大,对人、物造成严重危害,如何提高阻燃性成为当前 PA 研究的热门课题^[1-2]。

添加阻燃剂是提高 PA 阻燃性的有效途径,主要有两种方式来制备阻燃 PA:一种是共混的方式,将阻燃剂添加进尼龙基体中制备阻燃尼龙;另一种是共聚的方式,将带有阻燃基团的阻燃剂,通过一系列反应合成阻燃尼龙。付晓婷等^[3]用密胺树脂和酚醛树脂包覆红磷,用双螺杆挤出机将 PA66 与包覆的红磷阻燃剂共混;当两种包覆红磷阻燃剂添加量达到 12%时,制备的 PA66 可达到防火 V-0 级。Jin 等^[4]用三聚氰胺、对氨基苯磺酸和多磷酸铵制备了膨胀型阻燃剂(AM-APP),然后将 AM-APP 与 TiO₂ 复合熔融共混到 PA 中,当 AM-APP 添加量达到 22%时,阻燃 PA 的 UL-94 等级达到 V-0 级,极限氧指数达到 29.2%。添加型阻燃剂虽然会对材料的力学性能造成影响,但具有操作便捷、设备投资小等优点。张日东等^[5]用 2-羧乙基苯基次膦酸(CEPPA)与 1,6-己二胺(HMDA)反应制备 CEPPA-HMDA,再将其共聚到尼龙上。当阻燃剂质量分数达到 9%时,共聚阻燃尼龙的 LOI 达到 27%。虽然该方法合成出来的阻燃尼龙阻燃效果能保持更久,但合成步骤复杂繁琐,对设备要求高,导致工业应用受到限制。综合来看,为了得到阻燃 PA,无论是以共混的方式还是以共聚的方式添加阻燃剂,当前应用于阻燃 PA 的多为磷系阻燃剂,磷系阻燃剂需要较高的添加量才能达到良好的阻燃效果。然而,较高的添加量会使 PA 的力学性能受到较大的负面影响,例如大量添加阻燃剂可能会导致材料由韧变脆^[6-9]。如何在降低含磷阻燃剂用量的前提下制备阻燃效果良好的 PA,引起了研究者的密切关注。

选用新型高效阻燃剂是降低阻燃剂用量、减少阻燃剂对力学性能负面影响的关键^[10]。本文选用 1,6-己二胺(1,6-hexamethylenediamine, HMDA)、衣康酸

(Itaconic acid, ITA)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide, DOPO)和氢氧化钙(Ca(OH)₂)为原材料,以水作为溶剂,分三步合成了一种新型 DOPO 衍生物阻燃剂,采用阻燃剂与尼龙 66(Polyamide66, PA66)共混方法制备 DOPO 衍生物/PA66 复合材料,考察阻燃剂对 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的热稳定性、阻燃性能和力学性能的影响。本文的研究结果可为阻燃 PA66 的简易、高效制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:尼龙 66(PA66, 浙江嘉华特种尼龙有限公司);1,6-己二胺(HMDA, 分析纯)、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO, 化学纯),氢氧化钙(Ca(OH)₂, 分析纯);衣康酸(ITA, 分析纯)。上述药品均购自上海麦克林生化科技有限公司。

仪器: SJZS-10 双螺杆挤出机(武汉瑞鸣实验仪器制造有限公司)、R-3201 热压机(武汉启恩科技发展有限公司)、Nicolet 5000 红外光谱仪(美国热电尼高力仪器公司)、Ultra 55 场发射扫描电镜(德国 CarlZeiss 公司)、TG209 F1 热重分析仪(德国 Netzsch 公司)、JF-3 氧指数测定仪(中国江宁分析仪器有限公司)、CC-1 锥形量热仪(美国 Govmark 公司)和 CZF-3 水平垂直燃烧测定仪(中国江宁分析仪器有限公司)。

1.2 DOPO 衍生物制备

第一步:将 65.1 g(约 0.5 mol)ITA 加入带有搅拌器、冷凝回流器和通氮管的 1000 mL 三颈烧瓶,并加入 800 mL 的去离子水,再加入 58.1 g(约 0.5 mol)的 1,6-己二胺(HMDA)。在温度 60 ℃、转速 300 r/min、氮气气氛条件下反应 0.5 h,得到 ITA-HMDA 溶液。

第二步:将 108.1 g 的 DOPO 按摩尔比 1:1 加入到 ITA-HMDA 溶液中,升温至 90 ℃,保持上一步的转速和氮气气氛条件不变,继续反应 2.5~3.0 h。将反应得到的溶液趁热抽滤,取滤液,瓶身静置,待其冷却到室温,再将滤瓶放置冰水中,冰水

浴冷却 8.0~12.0 h, 阻燃剂逐渐析出。抽滤含有结晶的溶液, 得到水溶性阻燃剂(DDP-HMDA)。

第三步: 将 DDP-HMDA 加入 1000 mL 三颈烧瓶并加入 800 mL 的去离子水, 缓慢加入稍微过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使得 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 DDP-HMDA 的摩尔比为 1:1.8, 在温度 80 °C、转速 300 r/min、氮气

气氛下反应 2.0~3.0 h。将反应得到的溶液趁热抽滤, 取滤液, 瓶身静置, 温度冷却至室温, 再将含阻燃剂滤液的抽滤瓶放置冰水浴冷却 8.0~12.0 h, 抽滤含有结晶的溶液, 用去离子水溶解并再结晶 4~5 次, 最后进行干燥处理, 得到 DOPO 衍生物阻燃剂。DOPO 衍生物阻燃剂合成路线如图 1 所示。

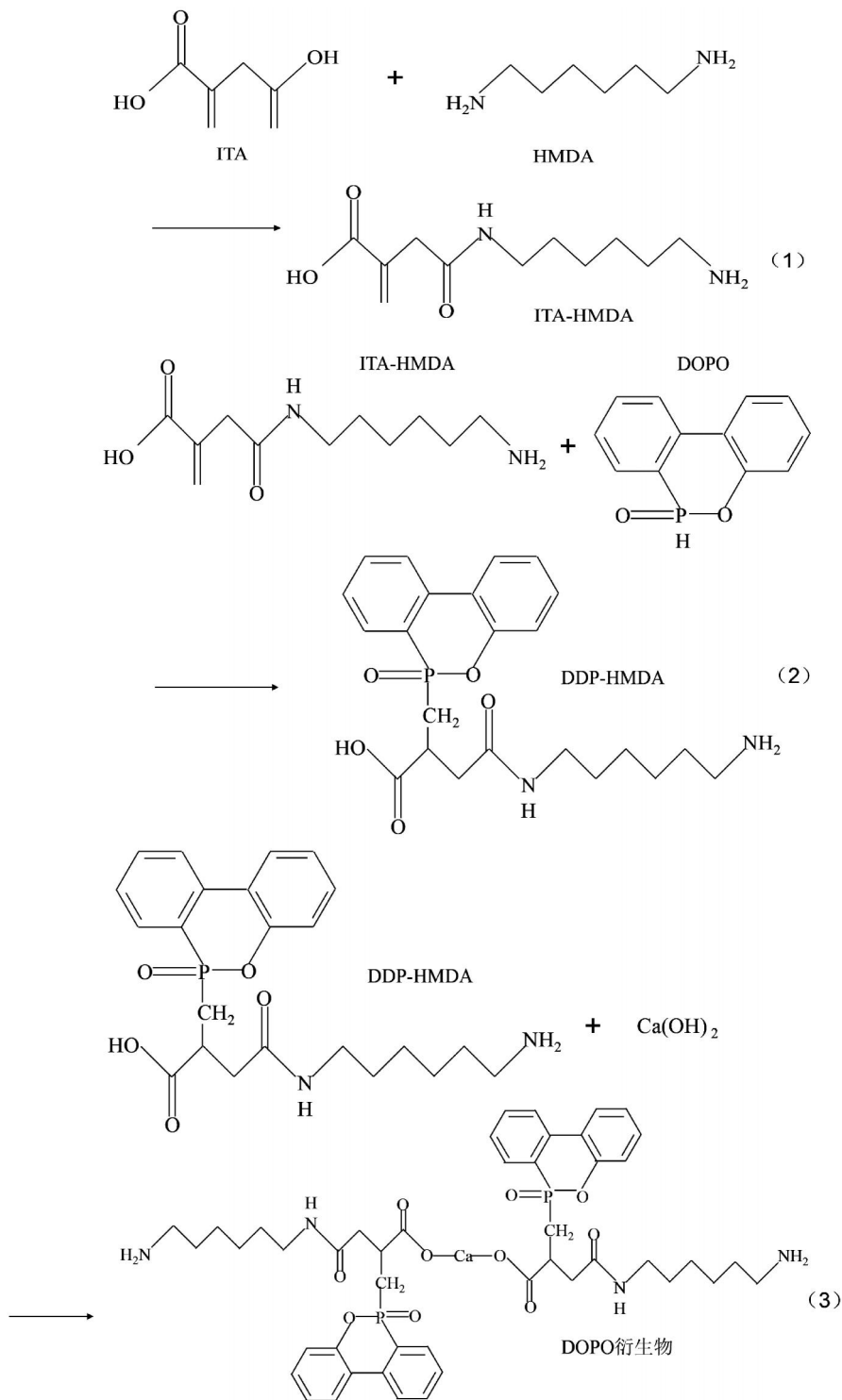


图1 DOPO 衍生物阻燃剂合成路线

1.3 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的制备

将制备得到的 DOPO 衍生物阻燃剂放入 70 ℃ 真空烘箱中,干燥处理 24.0 h,采用双螺杆挤出机将其与 PA66 共混制备阻燃 DOPO 衍生物/PA66 复合材料,具体配方如表 1 所示。采用热压机将制备得到的 DOPO 衍生物/PA66 复合材料制成符合测试条件的样条,待用。

表 1 DOPO 衍生物/PA66 复合材料配方

样品	PA66 质量/g	DOPO 衍生物质量/g
纯 PA66	100.0	0
2FR-PA66	98.0	2.0
6FR-PA66	94.0	6.0
10FR-PA66	90.0	10.0
14FR-PA66	86.0	14.0

1.4 测试与表征

1.4.1 DDP-HMDA 与 DOPO 衍生物的结构表征

采用 KBr 压片法制备样品,利用红外光谱仪对 DOPO 衍生物阻燃剂进行表征。设置波数范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 36 次。

1.4.2 DOPO 衍生物的微观形貌及各元素含量

烘干处理 DOPO 衍生物,取适量贴在导电胶带上,采用场发射扫描电镜观察其微观形貌,并结合能谱仪检测 DOPO 衍生物表面 C、O、N、P、Ca 的含量及分布。

1.4.3 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的热性能测试

采用热重分析仪测试复合材料的热性能,称量 5~8 mg 试样,在 25~700 ℃ 温度条件下对 PA66 及其阻燃复合材料进行扫描,升温速率为 20 ℃/min。在氮气气氛下,氮气流量为 20 mL/min,空气流量为 30 mL/min。在空气气氛下,氧气流量为 20 mL/min,氮气流量为 40 mL/min。

1.4.4 DOPO 衍生物/阻燃 PA66 复合材料的阻燃性能测试

垂直燃烧测试,按照《阻燃性能测试方法—垂直燃烧法》(GB 2409—84)标准制样和测试。样品尺寸为 150 mm×6 mm×3 mm。

极限氧指数测试按照《塑料燃烧性能测试方法—氧指数法》(GB/T 2406—93)标准制样和测试。样品尺寸为 127 mm×12.7 mm×3 mm。

锥形量热测试按照 ISO 5600 标准在锥形量热仪上进行测试,热流 35 kW/m²,水平放置。样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

1.4.5 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的力学性能测试

按照《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》(GB/T 1040.2—2006)标准

制样和测试,拉伸速率为 2 mm/min。样品尺寸为 180 mm×10 mm×3 mm。

2 结果与讨论

2.1 DDP-HMDA 与 DOPO 衍生物的红外光谱分析

图 2 是 DDP-HMDA 与阻燃剂 DOPO 衍生物的红外光谱对照图。由图 2 可见,DOPO 衍生物和 DDP-HMDA 在 1239、1478 cm⁻¹以及在 1452 cm⁻¹出现的吸收峰,分别是由 DOPO 的 P=O 的伸缩振动和苯环骨架的伸缩振动引起^[11]。此外在 1413、1331 cm⁻¹出现的峰是由 C—N 的伸缩引起的,在 1690~1650 cm⁻¹出现的峰是由 C=O 的伸缩振动引起的,在 3050 cm⁻¹出现的峰是由 N—H 的伸缩引起的。与 DOPO 衍生物相比,DDP-HMDA 在 3500~3300 cm⁻¹出现更为明显的宽峰,这是由—COOH 中的一OH 伸缩振动引起的。而在 DOPO 衍生物中未检测到—OH 伸缩振动引起的吸收峰,可能是因为 DPP-HMDA 的羧酸官能团—COOH 与 Ca(OH)₂ 反应,羧酸中的 H⁺ 被 Ca²⁺ 所取代,所以在 DOPO 衍生物的红外光谱图中没有检测到此峰。Ca(OH)₂ 与 DDP-HMDA 反应生成了新型 DOPO 衍生物阻燃剂。

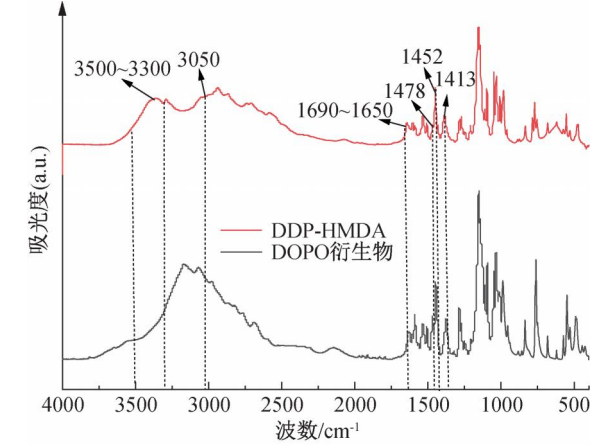


图 2 DDP-HMDA 和 DOPO 衍生物红外光谱图

2.2 DOPO 衍生物的微观形貌及元素分布

图 3 为 DOPO 衍生物的 SEM 图及 Mapping 图。从图 3(a)可见,DOPO 衍生物表面存在颗粒物,可能是由于粉末团聚导致。从图 3(b)—(f)可见,DOPO 衍生物表面均匀分布着 C、O、N、P、Ca 等元素。图 4 为 DOPO 衍生物的 EDS 图。从图 4 可见,P 元素质量百分比为 8.95%,Ca 元素质量百分比为 0.10%。说明 DOPO 衍生物阻燃剂有着较高的含磷量,Ca(OH)₂ 中的 Ca²⁺ 可能通过反应与 DDP-HMDA 复合得到新型 DOPO 衍生物阻燃剂。

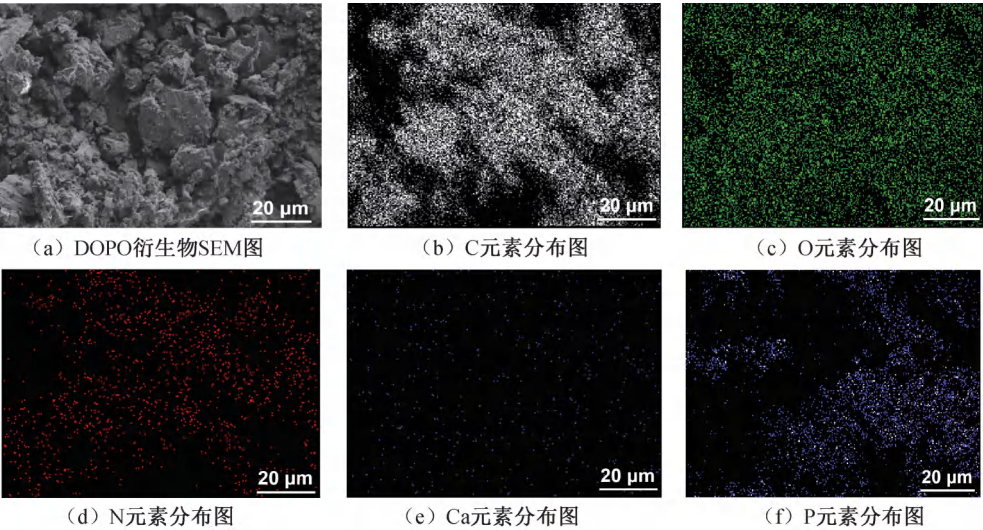


图3 DOPO 衍生物的 SEM 图及 Mapping 图

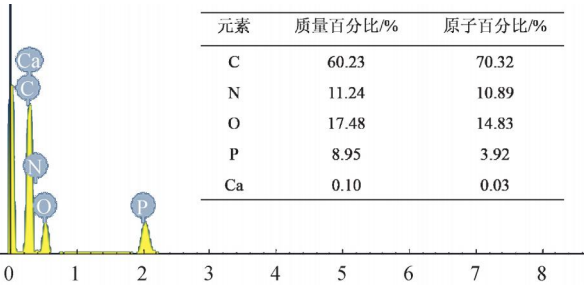


图4 DOPO 衍生物的 EDS 图

2.3 DOPO 衍生物/ PA66 复合材料热性能分析

图 5 是 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线,具体数据可以参考表

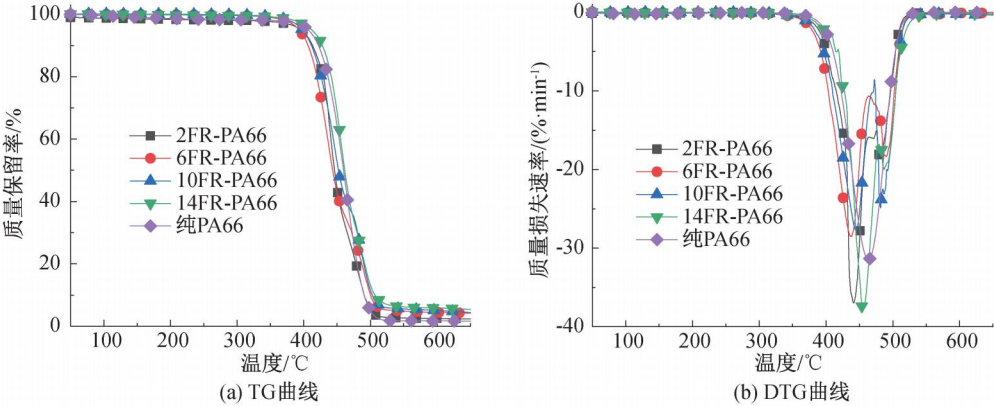


图5 纯 PA66 与 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在氮气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

在氮气气氛下,加入 DOPO 衍生物阻燃剂,会导致 PA66 基体初始分解温度和最大热分解温度降低,但第二个峰对应的温度高于尼龙 66 的最大分解温度。结果证明 DOPO 衍生物阻燃剂能够阻断火焰产生的热量,进而对尼龙 66 基体产生影响,从而延缓 PA66 的热降解反应,所以 T_2 峰值所对应的温度要高于纯 PA66 的最大热降解温度。

2。从图 5 可见,复合材料的热降解过程可以看成两步,第一个峰约在 440~450 ℃,对应 DOPO 衍生物的分解反应过程,第二个峰在 480~490 ℃,这个温度范围是 PA66 基体热降解反应过程。分析 TG 曲线结果,在氮气气氛下,添加一定量的 DOPO 衍生物阻燃剂,导致初始分解温度下降,同时也会导致尼龙 66 基体的最大热分解温度降低 10~20 ℃,当 DOPO 衍生物含量分数为 14% 时,基体的初始分解温度提高了约 5 ℃,残炭量从纯 PA66 的 1.66% 提高到了 5.39%,复合材料在 650 ℃ 的残炭量随着 DOPO 衍生物阻燃剂的增加而增加。

图 6 是 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在空气气氛下的 TG 和 DTG 曲线,具体数据可以参照表 3。由图 6 可见,与氮气气氛下的 TG 和 DTG 图线所表现出来的结果一致,在空气气氛下,DOPO 衍生物阻燃剂的添加,也会导致复合材料的初始分解温度略微下降,第二个峰对应的最大热降解温度与纯尼龙基材相比也会有所提高,复合材料在 650 ℃

表 2 纯 PA66 与 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在氮气气氛下的残炭量等数据

样品	初始分解温度/℃	$T_{1/}$ /℃	T_2 /℃	最大热降解温度/℃	残炭量/%
纯 PA66	406.83	464.83	—	464.83	1.66
2FR-PA66	396.56	440.55	481.70	440.55	2.33
6FR-PA66	397.10	437.49	491.23	437.49	4.19
10FR-PA66	397.68	444.08	480.59	444.08	4.37
14FR-PA66	411.76	454.30	488.43	454.30	5.39

注： T_1 、 T_2 分别为热降解温度 1、热降解温度 2。下同。

的残炭量也会随着阻燃剂的添加量增加而增加。造成这种趋势的原因可能是因为 DOPO 衍生物初始分解温度较低,阻燃剂先发生热降解。DOPO 衍生物阻燃剂能促进成炭,在聚合物基体表面形成一层

炭化层。生成的炭化层能阻碍热降解过程中产生的反应物进入气相参与燃烧反应。综上分析可以看出,与纯 PA66 相比,DOPO 衍生物/PA66 复合材料可以表现出更好的热稳定性。

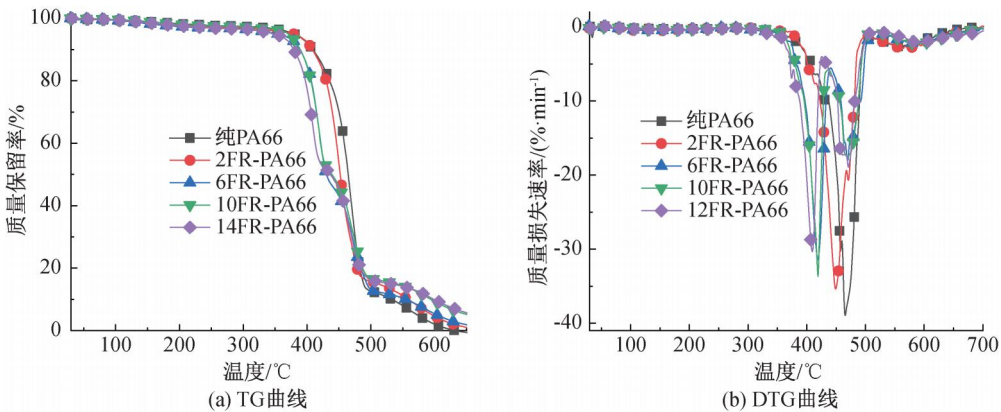


图 6 纯 PA66 与 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在空气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

表 3 纯 PA66 与 DOPO 衍生物/PA66 复合材料在空气气氛下的残炭量等数据

样品	初始分解温度/℃	T_1 /℃	T_2 /℃	最大热降解温度/℃	残炭量/%
纯 PA66	379.51	463.01	—	463.01	0.14
2FR-PA66	379.66	440.05	—	440.05	1.03
6FR-PA66	354.90	418.92	469.53	418.92	1.91
10FR-PA66	370.98	419.08	469.42	419.08	5.19
14FR-PA66	347.34	409.43	479.01	409.43	5.72

2.4 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的阻燃性能分析

纯 PA66 和复合材料的垂直燃烧和氧指数测试结果如表 4 所示。由表 4 可知,纯 PA66 易燃并且在燃烧时还会产生着大量熔滴,同样在阻燃剂低添加量的情况下,2FR-PA66 在燃烧过程中会产生大量熔滴,根据 UL-94 等级判定,DOPO 衍生物质量分数为 2%的复合材料和纯尼龙一样都是 V-2 级别;当阻燃剂质量分数达到 6%时,复合材料的平均燃烧时间降低了 5~6 s,同时 UL-94 等级从 V-2 提升到 V-0 级,燃烧过程中不产生熔滴,伴有火焰自动熄灭现象,表明阻燃剂对复合材料的燃烧有一定程度的抑制作用。其原因可能是 DOPO 衍生物这类磷系阻燃剂具有强脱水性^[12],并且能促进聚合物燃烧表面成炭,形成的炭化层导致火焰到凝聚相的

热传导速率降低,从而使得聚合物燃烧过程中的热降解过程得到抑制,所以复合材料燃烧过程中便不易产生熔滴;在燃烧表面所产生较为致密的炭化层能阻止内部的热分解产物进入气相继续参与燃烧反应^[13]。因此 DOPO 衍生物阻燃剂的加入,能提升尼龙 66 的阻燃性能。纯 PA66 的 LOI 值为 25.8%,随着阻燃剂的添加,复合材料的 LOI 值也随之增加,DOPO 衍生物阻燃剂添加量越大,极限氧指数越大。10FR-PA66 的氧指数达到 27.5%。当 LOI 大于 27.0%,此时材料可看作是难燃材料。14FR-PA66 的阻燃剂添加量最高,这一比例的复合材料极限氧指数数值为 27.8%,与纯尼龙相比提高了 2.0%。可以认为 DOPO 衍生物阻燃剂在提升氧指数方面起着最重要的作用。

表 4 垂直燃烧及极限氧指数数据

样品	平均点燃时间/s	UL-94等级	LOI/%	是/否熔滴
纯 PA66	18±4	V-2	25.8	是
2FR-PA66	17±3	V-2	26.2	是
6FR-PA66	12±3	V-0	26.8	否
10FR-PA66	10±3	V-0	27.5	否
14FR-PA66	6±2	V-0	27.8	否

2.5 DOPO 衍生物/ PA66 复合材料的锥形量热分析

图 7 是加入不同 DOPO 衍生物阻燃剂含量后 PA66 的热释放速率曲线。从图 7 中可见,加入 DOPO 衍生物阻燃剂后,DOPO 衍生物/PA66 复合材料的点燃时间 t_1 提前了 75~80 s,但达到最大热释放速率的时间 t_2 在一定程度上有所推迟,达到最大热释放速率的时间 t_2 对应的最大热释放速率的峰值变小,其中 14FR-PA66 表现出最好的阻燃效果,具体表现在最大热释放峰值变低;加入 DOPO 衍生物阻燃剂后,由纯 PA66 的尖锐高峰变成了一个较宽较低的释放峰。

添加了阻燃剂后,复合材料的点燃时间 t_1 提前,可能是因为阻燃剂本身没有纯 PA66 那么耐燃,导致点燃时间 t_1 有所提前。最大热释放速率如表 5

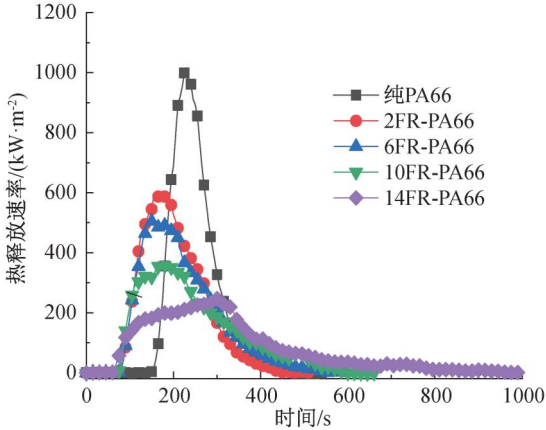


图 7 纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的热释放速率曲线

所示,热释放速率会随着 DOPO 添加量的增加而减小,纯 PA66 最大热释放速率为 1015 kW/m,当 DOPO 衍生物质量分数达到 10%时,DOPO 衍生物/PA66 复合材料的最大热释放速率降低为 357 kW/m。与纯 PA66 相比,DOPO 衍生物质量分数为 14%时,DOPO 衍生物/PA66 复合材料的最大热释放速率峰值减少了约 700 kW/m。根据上述试验结果可以看出,DOPO 衍生物阻燃剂通过减小复合材料在燃烧时的热释放速率,来提升复合材料的阻燃性能。

表 5 纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的锥形量热数据

样品	点燃时间 t_1 /s	最大热释放速率/(kW·m ⁻²)	最大热释放速率对应的时间 t_2 /s	总热释放量/(MJ·m ⁻²)	防火性能指数/(s·m ² ·kW ⁻¹)
纯 PA66	150±1	1015±13	230±7	105±2	0.15
2FR-PA66	75±1	585±7	175±5	95±2	0.13
6FR-PA66	80±1	504±10	150±8	94±1	0.16
10FR-PA66	80±1	357±6	180±5	84±1	0.22
14FR-PA66	75±1	300±5	247±9	79±1	0.25

注:防火性能指数为 t_1 与最大热释放速率的比值。

图 8 为加入不同 DOPO 衍生物阻燃剂含量后 PA66 的总热释放量曲线。从图 8 可见,添加阻燃剂的复合材料的总热释放量与纯 PA66 相比有所减少。DOPO 衍生物质量分数达到 10%时,总热释放量减少了 20 MJ/m;通常情况下,防火性能指数数值越大,预示着材料引发火灾的危险性就越小^[14]。10FR-PA66 的防火性能指数为 0.22 s·m²/kW,而纯 PA66 的防火性能指数为 0.15 s·m²/kW,表明 DOPO 衍生物阻燃剂添加不仅能提升阻燃性能还可以降低火灾的危险。

2.6 DOPO 衍生物/阻燃 PA66 复合材料的残炭分析

图 9 为纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合

材料的残炭图,从图 9 可以看出,加入 DOPO 衍生物阻燃剂后,DOPO 衍生物/PA66 体系的残炭量有比较明显的提高,主要表现在:DOPO 衍生物/PA66 复合材料燃烧后的产物残炭比较完整,没有塌陷,膨胀程度下降,可见 DOPO 衍生物阻燃剂的加入提高了 PA66 基体的成炭能力,阻碍了复合材料内部外部的热量交换,从而降低了材料的膨胀程度^[15],使得复合材料的残炭也更加完整。同时 DOPO 衍生物阻燃剂在燃烧过程中热降解,释放出 PO·/HPO·自由基,这些自由基能够清除 PA66 在燃烧过程产生的高活性自由基,从而抑制复合材料的燃烧^[16-18]。

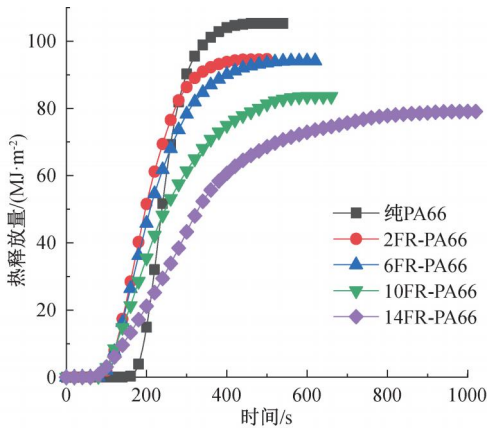
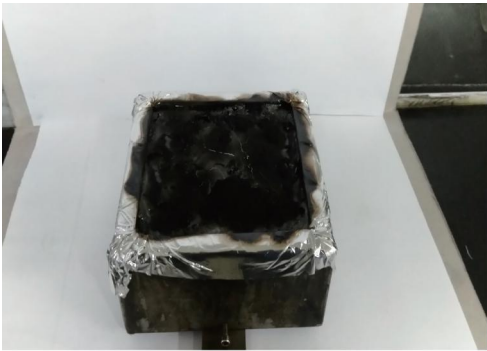
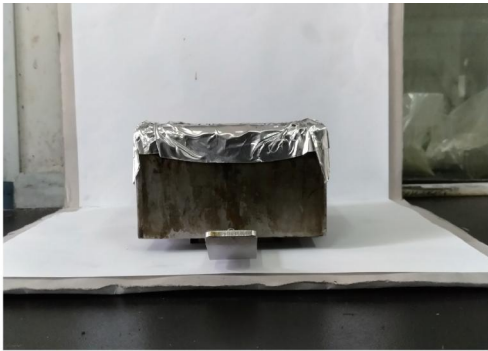


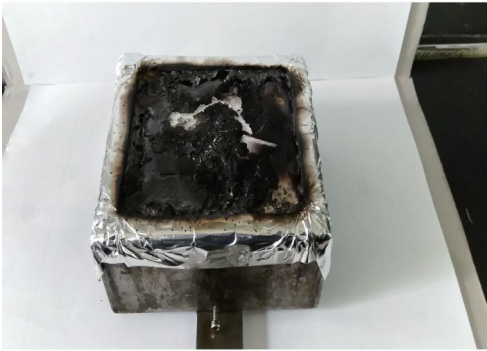
图 8 纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的总热释放量曲线



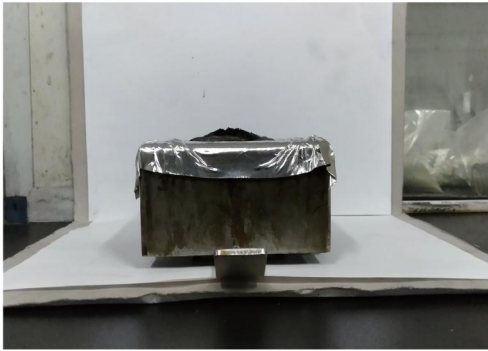
(a) DOPO衍生物/PA66复合材料残炭俯视图



(b) DOPO衍生物/PA66复合材料残炭主视图



(c) 纯PA66残炭俯视图



(d) 纯PA66残炭主视图

图 9 纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的残炭照片

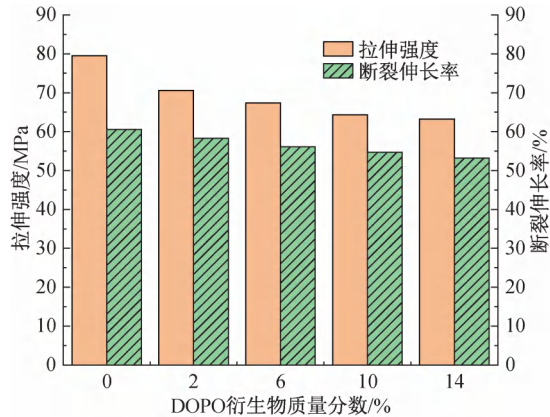


图 10 DOPO 衍生物/阻燃 PA66 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率

2.7 DOPO 衍生物/阻燃 PA66 复合材料的力学性能分析

图 10 为纯 PA66 和 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的拉伸强度及断裂伸长率。从图 10 可见,与纯 PA66 相比,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率都在一定程度上降低;当 DOPO 衍生物含量为 10% 的时候,拉伸强度从 79.5 MPa 降低到 64.3 MPa,下降了 19.1%,断裂伸长率从 60.6%降低到 54.7%,下降了 9.0%。DOPO 衍生物阻燃剂添加量越大,对 PA66 的力学产生的负面影响就越大。因此在实际应用中,应该考虑 DOPO 衍生物阻燃剂的添加量,DOPO 衍生物阻燃剂质量分数为 10% 的时候最佳,这样既满足难燃材料要求,又可以保证材料正常使用。

3 结 论

本文合成了一种新型 DOPO 衍生物阻燃剂,将其以共混的方式添加进 PA66,得到 DOPO 衍生物/PA66 复合材料。与纯尼龙相比,该复合材料热稳定性、阻燃性能等都在一定程度上有所提高。主要结论如下:

a)阻燃剂的添加能使 DOPO 衍生物/PA66 复合材料的初始分解温度和热降解温度 T_2 上升 10 ℃,同时复合材料的残炭量也在一定程度提高,说明阻燃剂的加入可以促进成炭,并且对于提高 PA66 的热稳定性具有很好的效果。

b)当 DOPO 衍生物质量分数达到 10% 的时候,复合材料极限氧指数大于 27%,达到难燃材料标准。并且在此添加比例下,复合材料的 UL-94 防火等级能达到 V-0 级别,阻燃剂的阻燃效率比较高。

c)与纯 PA66 相比,DOPO 衍生物/PA66 复合材料最大热释放速率和总热释放量都有所降低。同时防火性能指数由纯 PA66 的 $0.148 \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{kW}$ 提高至 $0.250 \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{kW}$,DOPO 衍生物阻燃剂添加能提升复合材料阻燃性能,降低火灾造成的危险。

参考文献:

- [1] 李双庆, 汤溢融, 杨永波. 阻燃尼龙研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(2): 132-138.
- [2] Jin W J, Cheng X W, He W L, et al. Flame retardant and anti-dripping modification of polyamide 6 fabric by guanidine sulfamate with enhanced durability [J]. Thermochimica Acta, 2021, 706: 179073.
- [3] 付晓婷, 李谦, 朱凯, 等. 包覆红磷阻燃增强 PA66 的性能研究[J]. 塑料工业, 2021, 49(9): 130-133.
- [4] Jin X D, Sun J, Zhang J S, et al. Preparation of a novel intumescent flame retardant based on supramolecular interactions and its application in polyamide 11[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(29): 24964-24975.
- [5] 张日东, 陈勇伟, 周岚, 等. 2-羧乙基苯基次膦酸的胺化处理及其在尼龙 6 中的阻燃应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2015, 33(4): 447-451.
- [6] Chen M J, Shao Z B, Wang X L, et al. Halogen-free flame-retardant flexible polyurethane foam with a novel nitrogen-phosphorus flame retardant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(29): 9769-9776.
- [7] Liu W, Zhang S, Chen X S, et al. Thermal behavior and fire performance of nylon-6, 6 fabric modified with acrylamide by photografting [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9): 1842-1848.
- [8] 韩红丽, 李巧玲, 崔丽丽. 尼龙-66 的无卤阻燃研究与进展[J]. 合成技术及应用, 2007, 22(3): 34-37.
- [9] 王忠卫, 张荣科, 高军, 等. 羧甲基苯基次膦酸阻燃共聚酯的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 24-27.
- [10] Pondelak A, Škapin A S, Knez N, et al. Improving the flame retardancy of wood using an eco-friendly mineralisation process[J]. Green Chemistry, 2021, 23(3): 1130-1135.
- [11] 徐文静, 龙丽娟, 徐国敏, 等. DOPO 衍生物/聚乳酸复合材料的热降解、阻燃及力学性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(9): 2841-2854.
- [12] 金满洁, 王发鹏, 吕森强, 等. 新型复合氮-磷-硫阻燃剂对于竹基材料的阻燃效果研究[J]. 世界竹藤通讯, 2019, 17(6): 21-24.
- [13] Sai T, Ran S Y, Guo Z H, et al. Transparent, highly thermostable and flame retardant polycarbonate enabled by rod-like phosphorous-containing metal complex aggregates[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128223.
- [14] Tewarson A. Flammability parameters of materials: ignition, combustion, and fire propagation[J]. Journal of Fire Sciences, 1994, 12(4): 329-356.
- [15] Guo S Z, Bao M, Ni X Y. The synthesis of meltable and highly thermostable triazine-DOPO flame retardant and its application in PA66[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2021, 32(2): 815-828.
- [16] Xu X D, Dai J F, Ma Z W, et al. Manipulating interphase reactions for mechanically robust, flame-retardant and sustainable polylactide biocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 190: 107930.
- [17] Zhao X M, Babu H V, Llorca J, et al. Impact of halogen-free flame retardant with varied phosphorus chemical surrounding on the properties of diglycidyl ether of bisphenol-A type epoxy resin: Synthesis, fire behaviour, flame-retardant mechanism and mechanical properties[J]. RSC Advances, 2016, 6(64): 59226-59236.
- [18] Xue Y J, Shen M X, Zheng Y F, et al. One-pot scalable fabrication of an oligomeric phosphoramidate towards high-performance flame retardant polylactic acid with a submicron-grained structure[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 183: 107695.

(责任编辑:张会巍)