

新型含磷高温尼龙的阻燃和力学性能

Flame Retardant and Mechanical Properties of a Novel P-containing High Temperature Nylon Composites

黄伟江^{1,2}, 何文涛², 龙丽娟², 杨二钊², 秦舒浩², 于 杰^{1,2}

(1 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;

2 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

HUANG Wei-jiang^{1,2}, HE Wen-tao², LONG Li-juan², YANG Er-xing²,

QIN Shu-hao², YU Jie^{1,2}

(1 College of Materials and Metallurgy, Guizhou University,

Guiyang 550025, China; 2 National Engineering Research Center

for Compounding and Modification of Polymer Materials,

Guiyang 550014, China)

摘要:以 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料,合成一种 DOPO 衍生化合物 PN-DOPO,通过 FT-IR、¹H-NMR、³¹P-NMR 和液质联用仪确定了该产物的分子结构。将 PN-DOPO 和二乙基次磷酸盐(OP1230)作为阻燃剂,制备阻燃玻纤增强高温尼龙 GFPA6T 复合材料,并通过垂直燃烧、锥形量热仪、TG、SEM 及静态力学性能进行分析。结果表明,PN-DOPO 和 OP1230 的加入能降低燃烧级别。当 PN-DOPO 添加量为 17.5%(质量分数)时,GFPA6T/PN-DOPO 达到 FV-0 级,相对于 GFPA6T/OP1230 的热释放速率、总热释放量降低更明显,热降解残余量更高,成炭作用更明显。由静态力学性能分析可知加入的阻燃剂能与 PA6T 分子链发生一定程度的微交联,导致树脂基体的刚性增加。合成产物 PN-DOPO 在提高 GFPA6T 阻燃性能和保持力学性能方面比 OP1230 更明显。

关键词: 高温尼龙 6T; 阻燃; 磷系阻燃剂; 力学性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.001374

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)07-0068-08

Abstract: A novel phosphaphenanthrene oxide PN-DOPO, based on bridged 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) and acetophenone was synthesized and the structure of product was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR and MS. Glass fiber reinforced high temperature polyamide (GFPA6T/FR) composites, was prepared by incorporating the product (PN-DOPO) and aluminum diethyl-hypophosphite (OP1230) incorporated as flame retardant additives, GFPA6T/FR samples were characterized and analyzed by vertical burning test (UL-94), cone calorimeter, TGA, SEM and dynamic mechanical analysis (DMA) test. The results show that the addition of PN-DOPO and OP1230 can reduce the combustion level. GFPA6T/PN-DOPO reaches FV-0 level when the amount of PN-DOPO is 17.5%(mass fraction). HRR and THR of GFPA6T/PN-DOPO decrease more significantly than those of GFPA6T/OP1230, residual amount of thermal degradation is higher and char forming is more obvious. The results of DMA show that FR promotes micro cross-linking with PA6T molecular chain, leading to the increase of the rigidity of matrix. The results show that PN-DOPO is more significant than OP1230 in improving the flame retardancy and maintaining mechanical properties of GFPA6T.

Key words: high temperature nylon 6T; flame retardancy; phosphorus-containing flame retardant; mechanical property

聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)作为半芳香尼龙中的典型代表,以其低湿性、尺寸稳定性、优异的抗化学

性能和电性能成为关注的热点^[1]。作为改性的玻纤增强 PA6T(GFPA6T),除具备 PA6T 的优点外,材料的

高强度、耐冲击和耐蠕变性更显著,为电子电器、汽车行业、通信设备的高性能化提供了保障。而上述领域的应用通常要在高温环境中长期使用,对各元件的阻燃性和尺寸稳定性提出更高的要求。应用研究发现耐高温尼龙在高温下容易燃烧,使得高温尼龙的阻燃研究备受关注^[2-3]。烷基次磷酸盐是近些年德国克莱恩(Clariant)公司开发的磷系阻燃剂,二乙基次磷酸铝(OP1230)作为其研发的新一代产品,具有低毒、阻燃效率高、热稳定性高等特点,适用于尼龙、聚酯和环氧树脂等聚合物阻燃^[4-5],也是现阶段报道仅有的适用于高温尼龙的阻燃剂^[6]。目前针对阻燃高温尼龙的报道较少,而关于不同含磷阻燃高温尼龙的阻燃性能与静、动态力学性能的差异性对比分析研究更是鲜有报道。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是一种新型阻燃剂,可以与其他不饱和化合物发生加成反应,构建新型化合物,使其获得阻燃特性。由于DOPO及其衍生物阻燃剂具有突出的热稳定性、较高的阻燃效率,能广泛地应用于改善高分子材料的阻燃性能^[7-8]。基于DOPO衍生物的特点,设计合成一种适用于高温尼龙的新型高效阻燃剂。为此,本工作合成并表征了含DOPO结构的磷氧杂化衍生物(PN-DOPO),并将其作为新型阻燃剂(FR),制备阻燃GFPA6T复合材料。以OP1230作为对比阻燃剂制备阻燃材料,综合垂直燃烧测试、锥形量热仪、热失重分析、动态力学、扫描电镜及力学性能等表征手段,对两类GFPA6T/FR体系的阻燃性能和静、动态宏观力学性

能的变化规律进行理论分析,旨在对不同磷系阻燃剂阻燃GFPA6T的影响规律有一个较全面的认识,为后续合成新型含磷阻燃剂,制备阻燃性能与力学性能均优异的高温尼龙复合材料提供理论依据。

1 实验

1.1 主要原料

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),分析纯, >99.0%,江苏汇鸿金普化工有限公司;苯乙酮,分析纯,中国医药集团化学试剂有限公司;Exolit OP1230 二乙基次磷酸铝,德国 Clariant 公司;GFPA6T Zytel HTN53G50HSLRHF BK083,熔融指数 2.6g/10min,密度 0.918g/cm³,美国 Dupont 公司。

1.2 阻燃剂 PN-DOPO 的合成

将 DOPO(432g, 2.0mol)、苯乙酮(120g, 1.0mol)和 200mL 二甲苯加入到装有温度计、分水器、磁搅拌子和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,在氮气保护下,混合液加热到 160℃,缓慢滴加三氯氧磷(0.32mol)。待温度升高到 180℃,体系温度趋于恒定,在分水器中收集馏分,保持反应温度为 180℃,三氯氧磷在 25h 内慢慢滴加到反应液中。滴完三氯氧磷后,冷却,加入异丙醇进行重结晶处理。静置过滤,再用适量去离子水洗涤 3 次,烘干,得到白色固体粉末,产率 82.5%,密度为 1.18g/cm³。PN-DOPO 的合成反应过程如图 1 所示。

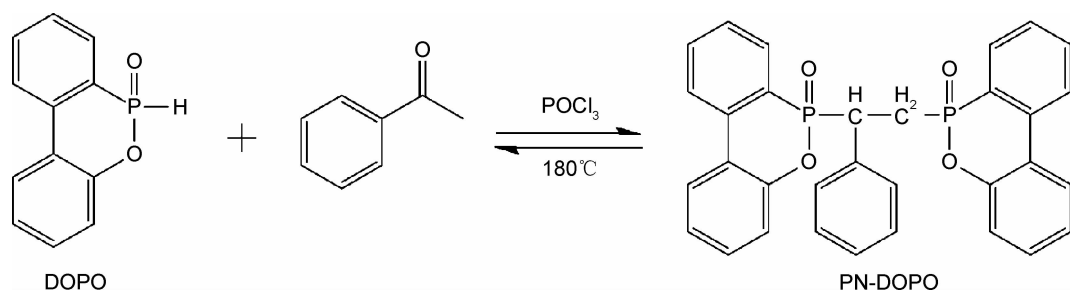


图 1 合成 PN-DOPO 的反应流程图

Fig. 1 Reaction scheme for the synthesis of PN-DOPO

1.3 GFPA6T/FR 复合材料的制备

将阻燃剂 OP1230, PN-DOPO 分别与 GFPA6T 在 100℃ 真空干燥 12h。OP1230, PN-DOPO 含量分别为 10%(质量分数,下同),12.5%,15%和 17.5%与 GFPA6T 进行混合(各成分见表 1)。将 GFPA6T 与两类阻燃剂用高速混合机先进行预混合,并将预混物料由同向双螺杆挤出机(TSE-40A,南京瑞亚高聚物装备有限公司)熔融挤出。挤出各段的温度:Ⅰ区

290℃、Ⅱ区 300℃、Ⅲ区 310℃、Ⅳ区 320℃、Ⅴ区 310℃,机头温度 310℃,螺杆转速为 200r/min,挤出造粒,烘干。将挤出粒料通过注塑成型机(CJ80MZ-NC II,震德塑料机械有限公司)制备成标准垂直燃烧、锥形量热板、拉伸、冲击试样,注塑机温度范围为 290~320℃。

1.4 测试与表征

红外光谱(FT-IR)采用 NEXUS670 型傅里叶红

表 1 GFPA6T/OP1230 和 GFPA6T/PN-DOPO 复合材料实验配方 (质量分数/%)
Table 1 Formulation of GFPA6T/OP1230 and GFPA6T/PN-DOPO composites (mass fraction/%)

Material	A	B	C	D	E	F	G	H	I
GFPA6T	100	90	87.5	85	82.5	90	87.5	85	82.5
OP1230	0	10	12.5	15	17.5	0	0	0	0
PN-DOPO	0	0	0	0	0	10	12.5	15	17.5

外光谱仪表征, KBr 压片;采用 Bruker 400 型核磁共振波谱仪进行核磁共振 (NMR) 表征, 氘代氯仿 (CDCl₃) 为溶剂;液质联用分析采用 Exactive Plus 型电喷雾离子源 ESI 分析仪表征, 雾化温度为 650℃;采用 SH5300 型水平-垂直燃烧实验仪按标准 ASTM D3801 进行垂直燃烧测试, 试样尺寸为 130mm×13mm×3.2mm;采用 FTT-0007 型锥形量热仪按照 ASTM E-1354 标准进行, 样品尺寸 100mm×100mm×6mm, 热辐射强度为 50kW/m²;热稳定性分析采用 TA Q50 型热失重分析仪 (TGA), 从 40℃ 升温至 700℃, 升温速率为 10℃/min, 质量为 5~7mg, N₂ 氛围;拉伸性能按标准 GB/T 1040.1—2006 测试, 拉伸速率为 50mm/min;弯曲性能按标准 GB/T 9341—2000 测试, 弯曲速率为 2mm/min;缺口冲击性能测试标准为 GB/T 1843—2008。每个样品进行 5 次实验, 取其平均值;断面形貌通过 Quanta FEG 250 型扫描电子显微镜 (SEM) 喷金、抽真空处理后进行图像采集;采用 TA Q800 型分析仪进行动态力学 (DMA) 测试, 测试频率为 10Hz, 测试范围为室温~190℃, 升温速率 2℃/min。

2 结果与分析

2.1 PN-DOPO 的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

合成产物的 FT-IR 图谱如图 2 所示。图 2 中 2430cm⁻¹ 处的 P—H 键的伸缩振动吸收峰^[8] 已消失, 说明合成产物中无原料。而在 927, 765cm⁻¹ 处出现 P—O 键特征吸收峰, 1206, 1117, 1046cm⁻¹ 为 P=O 特征吸收峰, 1237cm⁻¹ 为产物中 P—C 的吸收峰, 1483, 1432cm⁻¹ 为—CH, —CH₂ 的弯曲振动吸收峰, 1596cm⁻¹ 为苯环骨架 (Ar—C) 的吸收峰, 2903~3065cm⁻¹ 为—CH, —CH₂ 的反对称与对称伸缩振动吸收峰。上述出现的各特征红外吸收峰说明原料 DOPO 已消失, 并与目标产物 PN-DOPO 的结构相符合。

2.1.2 核磁共振 (NMR) 分析

图 3 和图 4 分别为 ¹H-NMR, ³¹P-NMR 谱图。¹H-NMR 图谱 (图 3) 中, 苯环上的氢化学位移 δ=6.77~

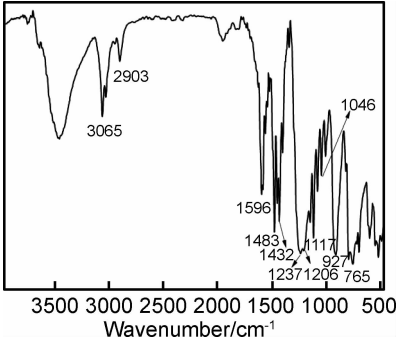


图 2 PN-DOPO 的 FT-IR 图谱
Fig. 2 FT-IR spectrum of PN-DOPO

7.88 为 DOPO 苯环结构上 (Ar—H) 的质子峰, 与文献报道一致^[8]。化学位移 δ=3.42~3.67 为桥链上次甲基 (—CH) 的质子峰, 而化学位移 δ=2.66~2.91 为桥链上亚甲基 (—CH₂) 的质子峰, Ar—H, —CH 与 —CH₂ 对应的积分面积比为 21.6 : 1 : 2.0, 与 PN-DOPO 结构理论值 21 : 1 : 2 接近。³¹P-NMR 图谱 (图 4) 中, 化学位移 δ 大约在 34~38 处存在多峰, 这主要是由于目标产物中磷及磷连接的碳为手性中心, 存在多个异构体导致。具体化学位移 δ 为 37.6, 37.2, 36.9, 36.0(d), 35.7(d), 35.6, 35.5, 35.2(d), 34.9。原料 DOPO 的磷化学位移 (δ=15.4) 并未出现, 说明产物已无原料 DOPO。根据文献报道^[9], DOPO 类衍生物的 ³¹P-NMR 图通常在 δ=33~38 处存在多峰。因此, 所合成的产物磷化学位移与文献报道一致。综合 ¹H-NMR 和 ³¹P-NMR 谱图, 可以认为目标产物 PN-DOPO 已成功合成。

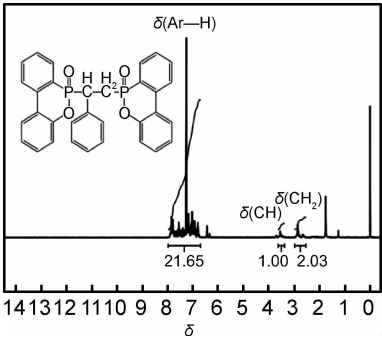


图 3 PN-DOPO 的 ¹H-NMR 图
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PN-DOPO

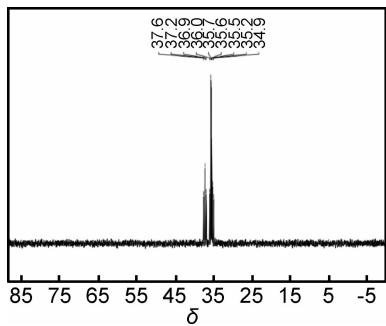


图 4 PN-DOPO 的³¹P-NMR 谱图
图 4 ³¹P-NMR spectra of PN-DOPO

2.1.3 液相质谱分析

为进一步验证成功合成目标产物,对产物进行液相质谱分析(见图 5)。从图中可看到质子峰 534m/z (relative abundance)与目标产物 PN-DOPO (化学式: C₃₂H₂₄O₄P₂)相对原子质量 534m/z 相吻合,而质子峰 215,168m/z 主要是磷杂菲基团的热裂解碎片。通过 FT-IR,¹H-NMR,³¹P-NMR 和液质联用分析证明合成产物为目标产物 PN-DOPO。

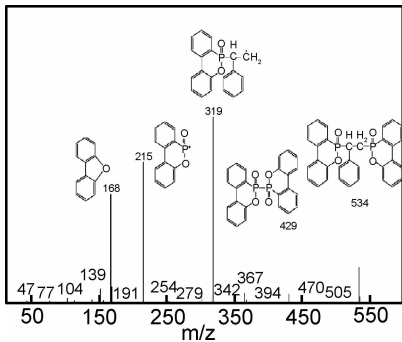


图 5 PN-DOPO 的 MS 图
图 5 MS spectra of PN-DOPO

2.2 FR 对 GFPA6T 阻燃性能的影响

2.2.1 垂直燃烧测试分析

考察了两类阻燃剂 OP1230 和 PN-DOPO 不同添加含量对 GFPA6T 垂直燃烧性能的影响,结果列于表 2。数据表明,OP1230 的添加量为 15%时,GFPA6T/OP1230 复合材料不能达到任何垂直燃烧级别。当 OP1230 加入量达到 17.5%时,试样达到垂直燃烧测试的 FV-1 级。而当 PN-DOPO 的加入量为 12.5%时,试样就可达到 FV-1 级,随着 PN-DOPO 加入量的不断提高,试样的燃烧时间不断减少,自熄时间变短。当 PN-DOPO 添加量为 17.5%时,试样达到 FV-0 级,经过 2 个“10s”不能有效引燃试样。因此,可以发现加入 OP1230 和 PN-DOPO 均可有效提高 GFPA6T 的阻燃性,随着阻燃剂加入量的增加阻燃作用增强,并且

相同添加量 PN-DOPO 比 OP1230 更能有效提高基体材料的抗引燃能力,表明 PN-DOPO 具备较优异的阻燃性能。

表 2 GFPA6T/OP1230 和 GFPA6T/PN-DOPO 的垂直燃烧数据

Table 2 Vertical burning data of GFPA6T/OP1230 and GFPA6T/PN-DOPO					
Sample	$t_{1\max}/$ s	$t_{2\max}/$ s	$\Sigma(t_1+t_2)/$ s	Dripping (Yes/No)	Level
A	53.20	22.85	—	Y	Fail
B	>60	—	—	N	Fail
C	>60	—	—	N	Fail
D	33.26	1.35	—	N	Fail
E	17.39	1.72	79.34	N	FV-1
F	35.25	1.57	—	N	Fail
G	20.46	1.23	105.91	N	FV-1
H	13.05	0.90	73.21	N	FV-1
I	8.76	0.73	32.83	N	FV-0

Note: $t_{1\max}$ is the maximum value of the first “10s” the fire extinction time for a group of samples 5 specimens; $t_{2\max}$ is the maximum value of the second “10s” the fire extinction time; $\Sigma(t_1+t_2)$ is a sum of t_1 and t_2 for 5 specimens.

2.2.2 锥形量热分析

采用锥形量热仪测定了 GFPA6T 和 GFPA6T/FR 复合材料在燃烧过程中的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR),结果示于图 6,7。HRR 是评价材料燃烧最重要的参数,是衡量材料综合的火灾性能和潜在火灾危险性的一个重要指标。从图 6(a)中可以看到,随着 OP1230 加入量的增加,GFPA6T/OP1230 复合材料的热释放速率峰值(p-HRR)和平均热释放速率(a-HRR)逐渐降低,尤其当 OP1230 加入量达到 17.5%时,p-HRR 和 a-HRR 均达到最低。p-HRR 由 278kW/m² 降低到 216kW/m²,a-HRR 也由 127.6 kW/m² 降低到 83.6kW/m²。同时从图 6(b)中得出,PN-DOPO 的加入能显著降低 p-HRR 和 a-HRR,整个燃烧过程的热释放速率均低于 GFPA6T。通过对比发现,相同添加量条件下 GFPA6T/PN-DOPO 的 p-HRR 和 a-HRR 均要比 GFPA6T/OP1230 低。当 PN-DOPO 加入量为 10%时,复合材料的热释放速率降低显著。当 PN-DOPO 加入量达到 17.5%时,p-HRR 降低至 210kW/m²,a-HRR 达到 82.1kW/m²。GFPA6T/PN-DOPO 的 HRR 曲线均显得更加平缓,这意味着火焰传播的速率会极大地减缓。

同时对比 THR(见图 7),OP1230 和 PN-DOPO 的加入均能显著降低,随着含量的增加降低更明显。当 OP1230 加入 17.5%时,THR 由 167.1MJ/m² 降低到 114.2MJ/m²,相同含量 PN-DOPO 加入时,THR

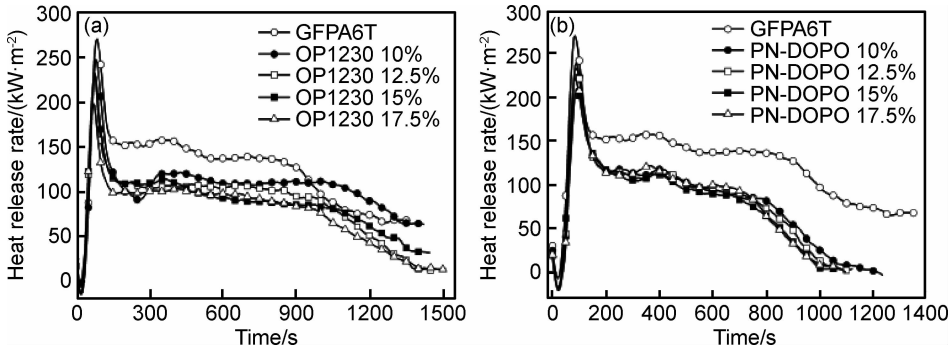


图 6 GFPA6T 和阻燃 GFPA6T 复合材料的 HRR 图 (a)OP1230;(b)PN-DOPO
Fig. 6 HRR curves of GFPA6T and flame retarded GFPA6T composites (a)OP1230;(b)PN-DOPO

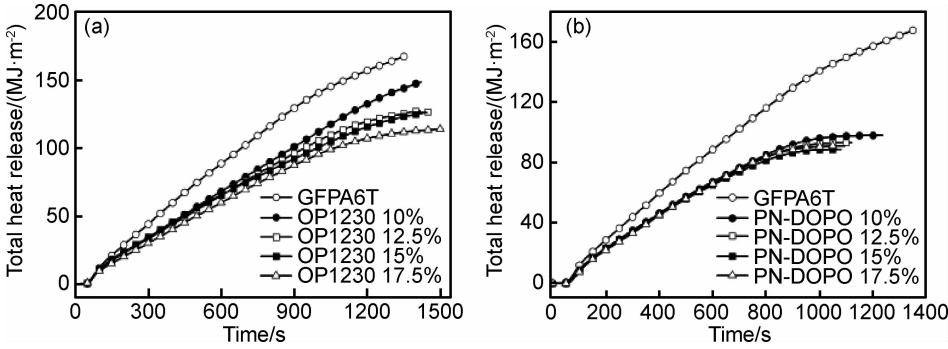


图 7 GFPA6T 和阻燃 GFPA6T 复合材料的 THR 图 (a)OP1230;(b)PN-DOPO
Fig. 7 THR curves of GFPA6T and flame retarded GFPA6T composites (a)OP1230;(b)PN-DOPO

低至 90.3MJ/m²,远低于纯 GFPA6T。HRR 和 THR 的分析结果表明,阻燃剂 OP1230 和 PN-DOPO 的加入均能显著降低 GFPA6T 的热释放速率和热释放总量,说明在外部热源持续存在的条件下,加入了含磷阻燃剂极大地改善了 PA6T 的阻燃性能。同时对比发现,在相同添加量的条件下,GFPA6T/PN-DOPO 相对于 GFPA6T/OP1230 的 HRR 和 THR 降低更明显,说明 PN-DOPO 的阻燃效果更显著,这与垂直燃烧分析的结果相一致。

2.3 FR 对 GFPA6T 热稳定性的影响

由上文可知添加 17.5%FR 阻燃性能最好,因而选取含量为 17.5%GFPA6T/FR 进行热稳定性分析。图 8 为 GFPA6T 与阻燃 GFPA6T/FR 的 TG 曲线,表 3 为 GFPA6T 与 GFPA6T/FR 的 TG 测试结果。

由图 8 和表 3 可知,GFPA6T/FR 与纯 GFPA6T 的热失重过程差别为:(1)阻燃 GFPA6T 体系的起始分解温度(T_{onset})和最大热分解温度(T_{max})提前;(2)GFPA6T/FR 体系的残炭量均显著高于纯 GFPA6T,其中 GFPA6T/PN-DOPO 的残炭量高于 GFPA6T/OP1230。

烷基次磷酸盐类(OP)和 DOPO 类衍生物阻燃剂可同时兼具气源和炭源。当材料燃烧时,GFPA6T/

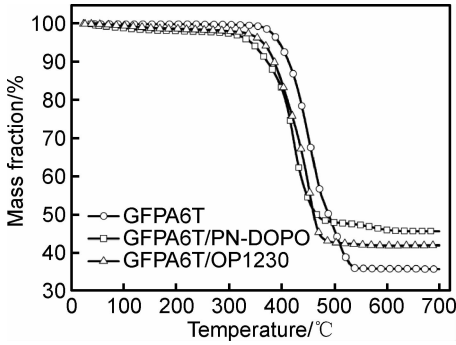


图 8 GFPA6T,GFPA6T/PN-DOPO 和 GFPA6T/OP1230 的 TG 曲线
Fig. 8 TG curves of GFPA6T, GFPA6T/PN-DOPO and GFPA6T/OP1230

FR 可发生气相和凝聚相阻燃作用^[10-11]。在燃烧过程中,复合材料 GFPA6T/PN-DOPO 和 GFPA6T/OP1230 会分解形成 PH·、PO·、P₄、烯烃类气体等自由基和气体化合物小分子,并起到终止自由基和猝灭火焰作用,最终达到阻燃目的。但该类自由基和小分子的形成会导致阻燃体系的 T_{onset} 和 T_{max} 降低^[12]。通过对比发现,GFPA6T/FR 的残炭量均比纯 GFPA6T 有所增加,这可能是在升温过程中阻燃剂提前与基体分解并残留体系中,延缓了基体的分解,增加了

炭层,对 GFPA6T 的阻燃起到很大作用^[13]。其中,GFPA6T/PN-DOPO 的残炭量高于 GFPA6T/OP1230,表明其成炭作用更明显,这与垂直燃烧和锥形量热分析得出 PN-DOPO 的阻燃效果优于 OP1230 的结论一致。

表 3 GFPA6T,GFPA6T/PN-DOPO 和 GFPA6T/OP1230 的热稳定性参数

Table 3 Thermal stability parameters of GFPA6T, GFPA6T/PN-DOPO and GFPA6T/OP1230

Sample	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}^{\text{a}}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}^{\text{b}}$	Char yield at 700 $^\circ\text{C}/\%$
GFPA6T	392	447	35.8
17.5%OP1230/GFPA6T	366	441	41.9
17.5%PN-DOPO/GFPA6T	343	422	45.6

Note:a-temperature at 5% mass loss; b-temperature at maximum rate of mass loss

2.4 FR 对 GFPA6T 力学性能的影响

2.4.1 静态力学分析

GFPA6T/FR 阻燃体系的拉伸、缺口冲击和弯曲性能的关系曲线见图 9。从图 9 可见,随着 OP1230 和 PN-DOPO 添加量的增加,阻燃 PA6T 复合材料的拉伸、弯曲强度和缺口冲击强度呈现不同程度的下降,只有弯曲模量表现出上升的趋势。通过图9对比发现,

OP1230 含量为 15%时,复合材料性能基本趋于稳定。当 OP1230 含量为 17.5%时,拉伸强度由 213.5MPa 降低至 115.7MPa,缺口冲击强度由 17.0 kJ/m² 降低到 11.5kJ/m²,弯曲强度由 322.9MPa 降低到 209.5MPa,而弯曲模量随着 OP1230 的增加而升高,由 8.10GPa 升高到 10.7GPa。对比 GFPA6T/PN-DOPO,当 PN-DOPO 添加量为 17.5%时,拉伸强度为 155.6MPa,冲击强度为 14.0kJ/m²,弯曲强度降低至 215.5MPa,而弯曲模量则增加至 10.3GPa。比较其强度指标,阻燃 GFPA6T 复合材料的拉伸、弯曲强度降低幅度最大,而弯曲模量均有提升。通常情况下,复合材料的宏观力学指标则更依赖阻燃剂与基体树脂的粘接和相容性,以及在基体中的分散分布状态,因为添加剂和基体的界面是影响玻纤增强复合材料力学性能的重要因素^[5-6]。比较阻燃性能最好的 17.5%GFPA6T/FR 两类复合材料,GFPA6T/PN-DOPO 的拉伸和冲击性能高于 GFPA6T/OP1230,而 GFPA6T/OP1230 的弯曲模量较高。从图 9 中还可看出,添加相同量 OP1230 和 PN-DOPO 时,GFPA6T/PN-DOPO 的拉伸和冲击性能较高,说明 PN-DOPO 和基体的粘接和相容性要好于 OP1230,而弯曲模量 GFPA6T/OP1230 较高,这可能与 OP1230 刚性较好相关^[5],在复合材料中表现出较高的弯曲模量。

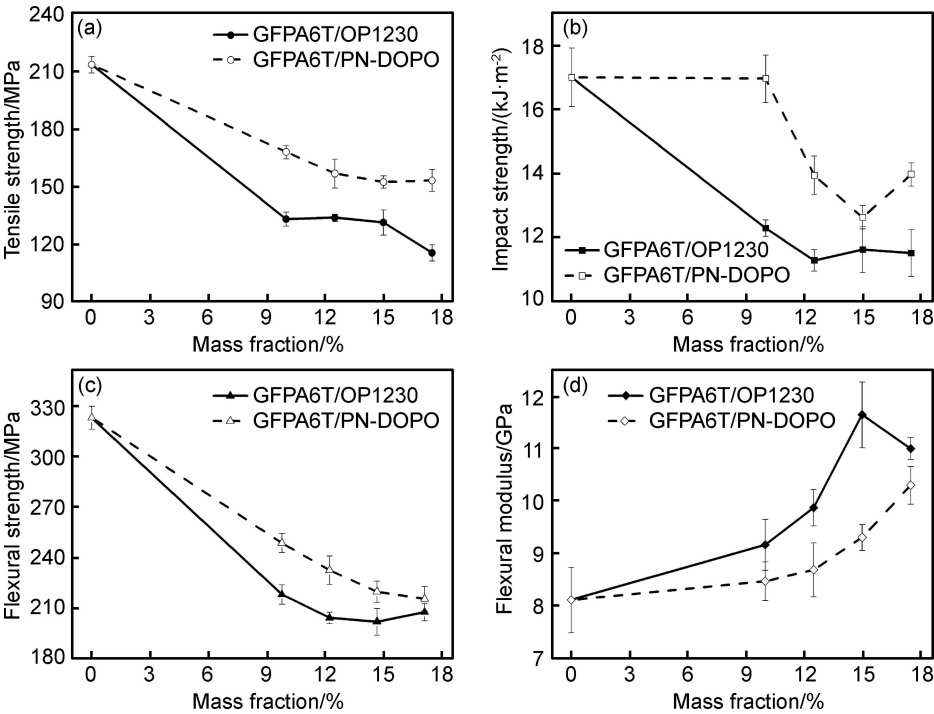


图 9 不同阻燃剂含量对 GFPA6T/FR 复合材料拉伸强度(a),冲击强度(b),弯曲强度(c)和弯曲模量(d)的影响

Fig.9 Effect of FR content on tensile strength(a),impact strength(b),flexural strength(c) and flexural modulus(d) of GFPA6T/FR composites

2.4.2 阻燃 GFPA6T 复合材料的断面形貌分析

为进一步分析阻燃 PA6T 复合材料的力学性能变化原因,选取 FR 含量为 17.5% 的 GFPA6T/FR 复合材料的缺口冲击断面形貌进行 SEM 观察分析(见图 10)。由图 10(a)中可以看出纯 GFPA6T 的试样表面较为粗糙,基体能较好地包覆玻璃纤维,粘接比较紧密,几乎没有脱粘现象。而从图 10(b)照片则发现基体对玻璃纤维的包覆欠佳,浮出试样表面,脱粘现象比较明显,同时也出现较深的孔洞,图中白色小颗粒即为阻燃剂,说明 OP1230 与基体在熔融状态下并未完全融合,导致其分布不均,导致静态力学性能大幅下降。

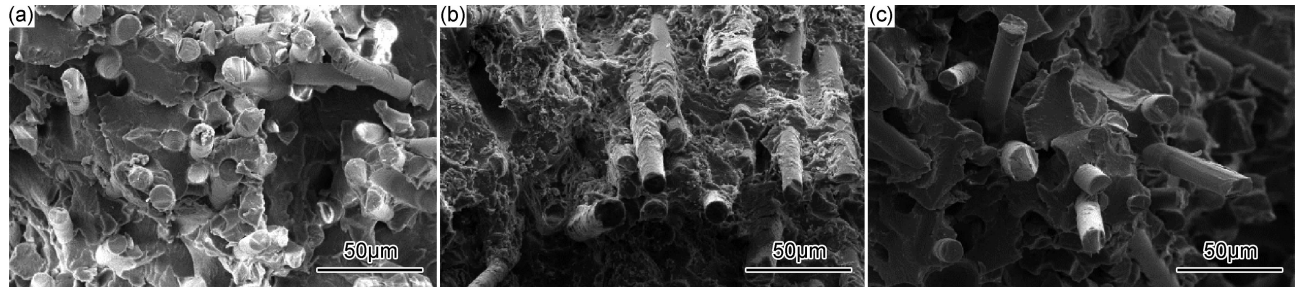


图 10 GFPA6T (a), GFPA6T/OP1230(b)和 GFPA6T/PN-DOPO(c)的冲击断面 SEM 图
Fig. 10 SEM images of the surface of GFPA6T (a), GFPA6T/OP1230(b)and GFPA6T/PN-DOPO(c)

2.4.3 动态力学性能分析

为从微观角度解释 FR 对 GFPA6T 力学性能的影响,选取 FR 含量为 17.5% 的 GFPA6T/FR 复合材料进行动态力学分析。图 11(a),(b),(c)分别为 GFPA6T 和 GFPA6T/FR 阻燃体系的储能模量(E')、损耗模量(E'')以及损耗因子($\tan\delta$)的曲线图。由图 11(a)可见,在玻璃化转变区域,GFPA6T 以及 GFPA6T/FR 试样的 E' 曲线均随着温度升高而不断减小,且阻燃 GFPA6T 的 E' 均比 GFPA6T 有不同程度降低。在玻璃化转变前,GFPA6T/PN-DOPO 的 E' 值要高于 GFPA6T/OP1230,经过玻璃化转变后,GFPA6T/OP1230 的 E' 值又要高于 GFPA6T/PN-DOPO。这与 OP1230 具备较高的热稳定性有关系^[5],使在玻璃化转变后的 E' 值较高,同样也能解释在相同

条件下室温检测 GFPA6T/PN-DOPO 的拉伸和冲击性能优于 GFPA6T/OP1230 的原因。由图 11(b),(c)可见, E'' 和 $\tan\delta$ 曲线均出现一个转变峰,松弛转变峰由 PA6T 分子链部分区域发生运动引起的。在动态力学分析中通常将 $\tan\delta$ 曲线中松弛峰对应的温度定义为高聚物 PA6T 的玻璃化转变温度(T_g),损耗因子在松弛温度($\tan\delta_{\max}$)处的峰强可用来反映大分子链段的运动程度^[15]。阻燃体系试样的 $\tan\delta_{\max}$ 均比纯 GFPA6T 高,说明阻燃剂能在一定程度上增加 FR/GFPA6T 阻燃体系的分子链运动及阻尼能力。但是阻燃体系对应的 T_g 均向高温方向移动,说明 OP1230,PN-DOPO 与 PA6T 分子链发生微交联,或者在熔融共混中二者的极性键相互作用,降低了彼此的链段运动能力,导致树脂基体的刚性增加。对比发现阻燃

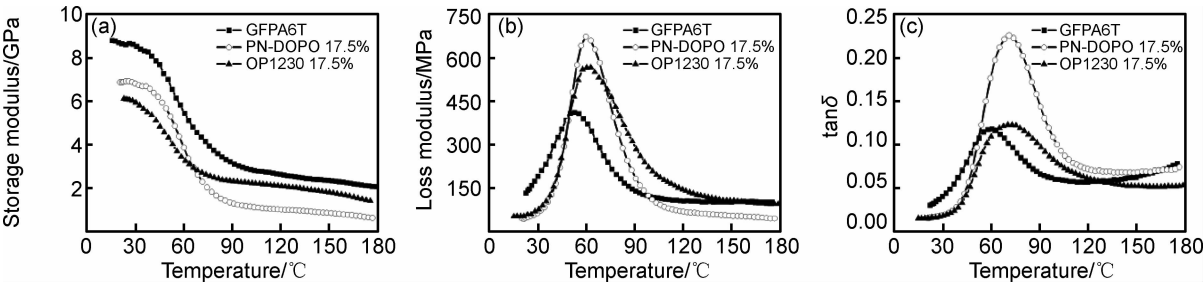


图 11 GFPA6T 和 GFPA6T/FR (17.5%) 的 DMA 图 (a)储能模量;(b)损耗模量;(c)损耗因子
Fig. 11 DMA curves of GFPA6T and GFPA6T/FR (17.5%) (a)storage modulus;(b)loss modulus;(c) $\tan\delta$

GFPA6T 试样的 T_g 转变峰峰宽增加,这可归因于分子链中较短且具有刚性的部分(如分子链中的苯环),或与填充物微弱的界面粘接力有关系^[15-16],如纤维等。综合 FR/GFPA6T 阻燃体系的静态力学和 SEM 及 DMA 的分析结果,FR 能增强体系的分子链运动同时试样断面呈现出凹坑、孔洞,导致阻燃体系拉伸和冲击强度降低。同时 DMA 分析表明阻燃体系分子链中具有刚性部分,并推测具有一定程度的微交联,导致复合材料的弯曲模量相比纯 GFPA6T 有所提高。

3 结论

(1)以 DOPO 为原料合成了一种新型无卤阻燃剂苯乙基桥链 DOPO 氧化物(PN-DOPO),确定了该合成产物的分子结构。

(2)相同添加量条件下,PN-DOPO 的阻燃性优于 OP1230,当 FR 加入量为 17.5% 时,GFPA6T/OP1230 和 GFPA6T/PN-DOPO 的试样分别达到 FV-1 级和 FV-0 级,p-HRR 由 278kW/m² 分别降低到 216,210kW/m²。GFPA6T/PN-DOPO 的残炭量高于 GFPA6T/OP1230,成炭作用更明显。

(3)相同添加量时,GFPA6T/PN-DOPO 的拉伸和冲击性能优于相应 GFPA6T/OP1230 体系。试样断面分析可知,复合材料试样表面出现凹坑、孔洞,玻纤与树脂基体脱粘以及阻燃体系的分子链运动的增加是导致阻燃体系拉伸和冲击性能降低的主要原因。

参考文献

- [1] LIU M, LI K, YANG S, et al. Synthesis and thermal decomposition of poly(dodecamethylene terephthalamide)[J]. J Appl Polym Sci, 2011, 122: 3369-3376.
- [2] YI J S, CAI X F. Effect of a novel intumescent retardant for ABS with synergist Al(H₂PO₂)₃[J]. Polym Bull, 2011, 67: 361-374.
- [3] GALLO E, BRAUN U, SCHARTEL B, et al. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides/PBT nano-composites in combination with aluminium phosphinate[J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 1245-1253.
- [4] 袁志刚,苏倩,李雪,等. 二丙基次磷酸铝对尼龙 6 的阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 108-112.
YUAN Z G, SU Q, LI X, et al. Flame retardancy of aluminium dipropylphosphinate in nylon 6[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(5): 108-112.
- [5] 周晓辉,王锐,刘海明,等. 含磷阻燃共聚酯的制备及性能研究[J]. 材料工程, 2009(增刊 2): 137-140.
ZHOU X H, WANG R, LIU H M, et al. Preparation and properties of copolyesters containing the phosphorus[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(Suppl 2): 137-140.
- [6] HORROCKS A R, SMART G, HÖROLD S, et al. The combined effects of zinc stannate and aluminium diethyl phosphinate

on the burning behaviour of glass fibre-reinforced, high temperature polyamide (HTPA)[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 104: 95-103.

- [7] PERRET B, SCHARTEL B, STOB K, et al. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation [J]. Euro Polym J, 2011, 47(5):1081-1089.
- [8] 叶华立,吴悦广,陈国荣,等. 阻燃杂化纳米粒子改性环氧树脂[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2):19-25.
YE H L, WU Y G, CHEN G R, et al. Flame retardant hybrid nanoparticles modified epoxy[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2):19-25.
- [9] GAAN S, LIANG S, MISPREUVE H, et al. Flame retardant flexible polyurethane foams from novel DOPO-phosphonamidate additives[J]. Polym Degrad Stab, 2015, 113:180-188.
- [10] 臧充光,陈华华,胡洋成. RDP 与 APP/MC/PPO 复配膨胀阻燃聚乙烯的研究[J]. 材料工程, 2014(12): 44-49.
ZANG C G, CHEN H H, HU Y C. RDP and APP/MC/PPO compound intumescent flame retardant of polyethylene[J]. Journal of Materials Engineering, 2014(12): 44-49.
- [11] JIAN R K, CHEN L, CHEN S Y, et al. A novel flame-retardant acrylonitrile-butadiene-styrene system based on aluminum isobutylphosphinate and red phosphorus: flame retardance, thermal degradation and pyrolysis behavior[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 109:184-193.
- [12] BUCZKO A, STELZIG T, BOMMER L, et al. Bridged DOPO derivatives as flame retardants for PA6 [J]. Polym Degrad Stab, 2014, 107:158-165.
- [13] SEEFELDT H, DUEMICHE E, BRAUN U. Flame retardancy of glass fiber reinforced high temperature polyamide by use of aluminum diethylphosphinate: thermal and thermo-oxidative effects[J]. Polymer International, 2013, 62:1608-1616.
- [14] WILÉN C E, PFAENDNER R. Improving weathering resistance of flame-retarded polymers[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(3):925-944.
- [15] 左晓玲,邵会菊,吴斌,等. 热氧老化对阻燃型长玻纤增强尼龙 6 静动态力学及降解动力学的影响[J]. 高分子材料与工程, 2014, 30(6): 54-59.
ZUO X L, SHAO H J, WU B, et al. Effects of thermal-oxidative aging on the static and dynamic mechanical properties and thermal degradation kinetic of flame retardant long-glass-fiber reinforced nylon 6 composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(6):54-59.
- [16] 牛梅,杨雅茹,王欣,等. CMSs/PET 微胶囊阻燃 PET 纤维制备与表征[J]. 材料工程, 2016, 44(6): 63-69.
NIU M, YANG Y R, WANG X, et al. Preparation and characterization of flame retardant PET fiber with microencapsulated CMSs/PET[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(6): 63-69.

基金项目:国家自然科学基金(51463006);贵州省科学技术项目(黔科合体 Z 字[2013]4005 号);贵州省工业攻关(黔科合 GZ 字[2015]3008);贵州省科技创新人才团队项目(黔科合人才团队[2015]4006 号)
收稿日期:2016-11-21;**修订日期:**2017-09-21

通讯作者:于杰(1963—),教授,主要从事聚合物结构与性能研究,联系地址:贵州大学材料与冶金学院(550025),E-mail:yujiegz@126.com

(本文责编:解 宏)