

## 一种高温自交联阻燃抗熔滴尼龙6的设计、制备及性能研究

蒋敏, 刘博文\*, 陈力, 王玉忠\*

四川大学高分子科学与工程学院, 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室, 教育部环境与火安全高分子材料协同创新中心, 环境友好高分子材料教育部工程研究中心, 成都 610064

## 摘要

尼龙6具有易燃且熔滴严重的问题。本文设计合成了两种含氰基可高温自交联单体DPBA和CNDA, 用于制备本征阻燃抗熔滴尼龙6。当DPBA引入量为10wt%时, 共聚尼龙6 (PA 6-co-DPBA<sub>10</sub>) 表现出高阻燃性, 其LOI值提升至28%并通过UL-94 V-0级; 当CNDA引入量为20wt%时, 共聚尼龙6 (PA 6-co-CNDA<sub>20</sub>) 具有良好的抑制热释放和CO释放的能力, 其PHHR、THR和COP分别降低了74%、40%和80%。此外, 共聚物燃烧时的熔滴现象得到改善。

## 引言

尼龙6 (PA 6) 以其优异的综合性能, 被广泛应用于电子电气、纺织、航天航空等各个民用和工业领域。然而, PA 6及其易燃, 被点燃后火势迅速并蔓延释放大量热量, 且燃烧时伴随大量熔滴, 对人民的生命和财产造成了极大的威胁。因此对PA 6进行阻燃抗熔滴改性具有极其重要的理论及实际意义。

## 实验部分

共聚尼龙使用熔融缩聚法制备, 具体操作如下: 将一定量的己内酰胺、阻燃单体 (DPBA或CNDA)、水和己二酸加至聚合瓶内, 在氮气保护下熔融至透明液体, 240 °C 下开环聚合3-4 h, 随后通过氮气吹扫排除体系内的水蒸气。随后, 抽真空1-2 h至聚合物的熔体黏度增加到一定程度后出料, 得到共聚尼龙 (PA 6-co-DPBA和PA 6-co-CNDA)。

## 结果与讨论

## 3.1 结晶行为

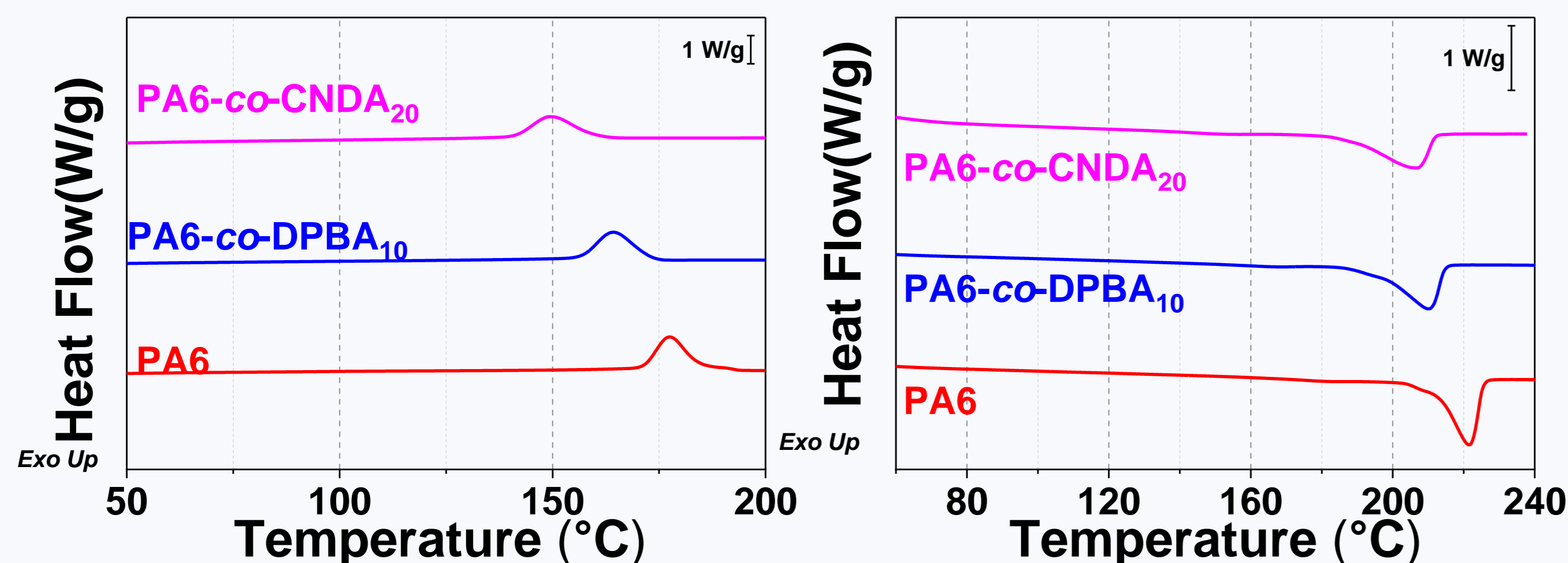


Figure 1. DSC curves of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA under nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C/min.

Table 1. Detailed DSC data of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA.

Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
PA 6	55.4	221	176
PA 6-co-DPBA <sub>10</sub>	55.1	208	164
PA 6-co-CNDA <sub>20</sub>	54.8	206	149

由Figure 1和Table 1可见, 在一次降温 and 二次升温曲线中, 共聚PA 6能观察到熔融和结晶峰, 表明共聚物具有一定的结晶能力。此外, 结晶温度和熔融温度均有所下降, 表明DPBA和CNDA的引入对PA 6分子链规整性有一定的影响。

## 3.2 热稳定性

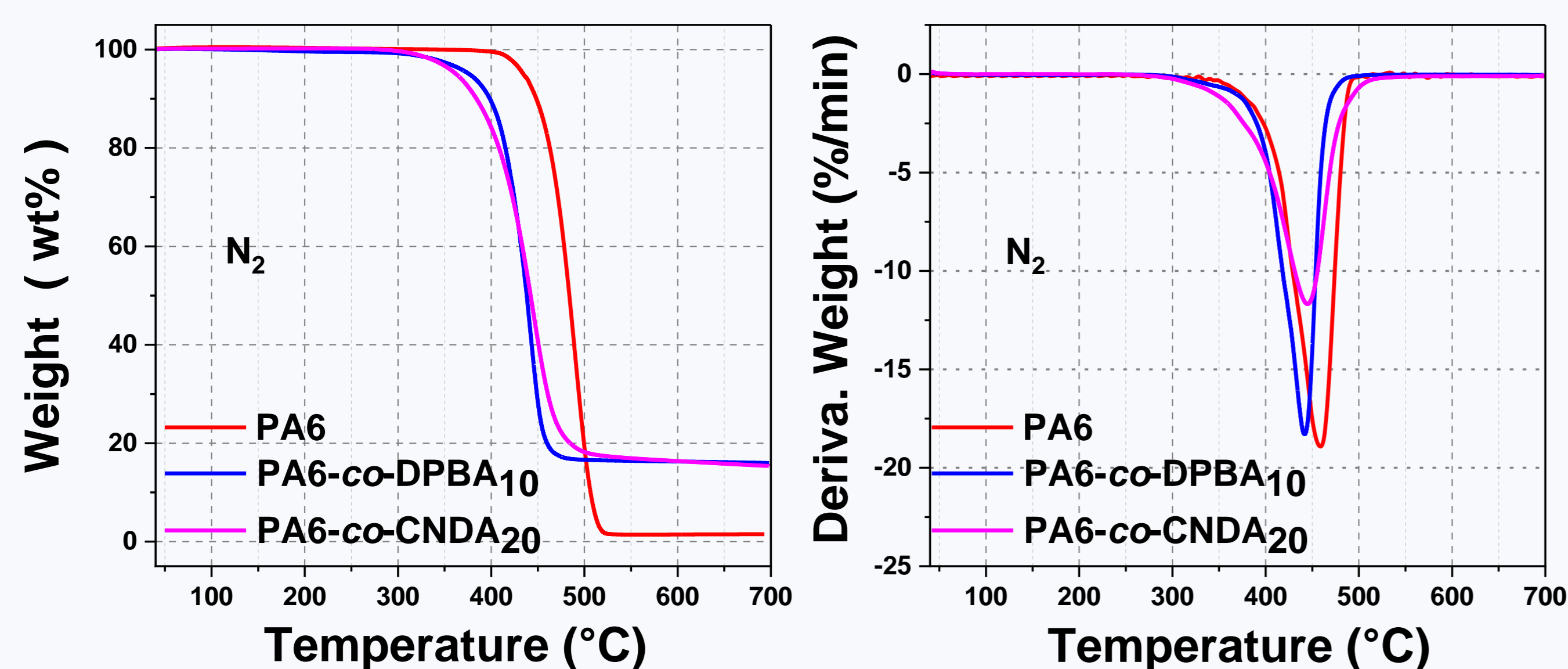


Figure 2. TGA and DTG curves of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA in nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup>.

Table 2. Detailed TGA data of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA.

Sample	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Residue at 700 °C (wt%)
PA 6	434	461	1.6
PA 6-co-DPBA <sub>10</sub>	368	441	15.6
PA 6-co-CNDA <sub>20</sub>	362	451	15.3

如Figure 2和Table 2所示, 随着单体DPBA和CNDA的引入, 升温过程中, 氰基发生交联, 促进基材成炭, 700 °C的残余质量有所升高。共聚PA6的初始分解温度T<sub>5%</sub>和最大分解温度T<sub>max</sub>有所降低, 这归因于共聚单体的引入降低了聚合物分子量。

## 3.3 阻燃性能

Table 3. LOI and UL-94 data of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA.

Sample	LOI (%)	UL-94	Dripping
PA 6	22	NR	Serious
PA 6-co-DPBA <sub>10</sub>	28	V-0	No
PA 6-co-CNDA <sub>20</sub>	30	V-0	Little

Table 3列出了PA 6 和共聚物的LOI和UL-94测试结果。可以看到, DPBA和CNDA的引入明显提高了共聚PA 6的阻燃性能, PA 6-co-DPBA<sub>10</sub>和 PA 6-co-CNDA<sub>20</sub>的LOI可从纯PA 6的22%分别提高到28%和30%, 并通过UL-94测试V-0级, 改善熔滴现象。

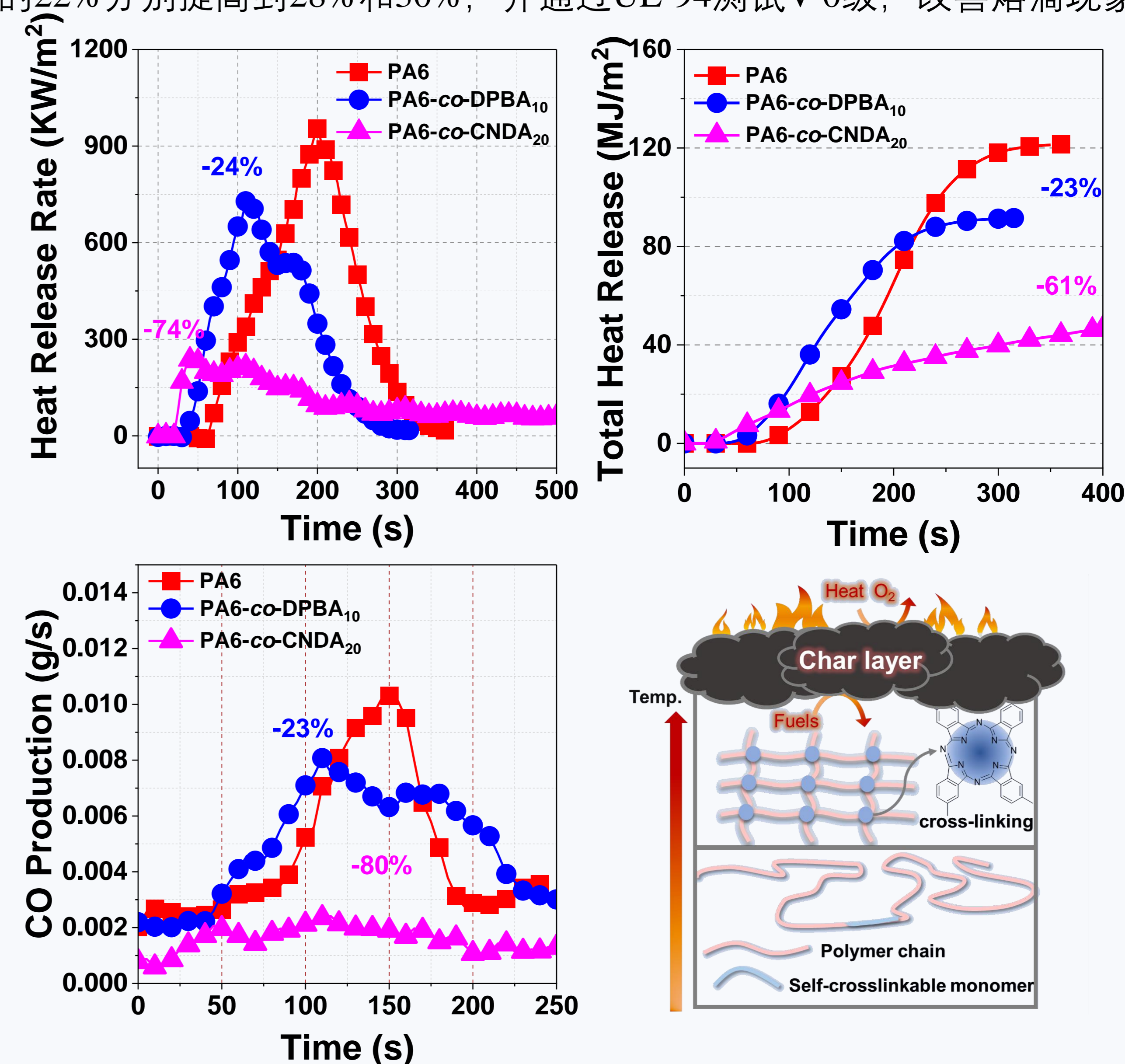


Figure 3. HRR, THR and COP curves from Cone calorimetric test results of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA at external flux of 50 kW m<sup>-2</sup> and schematic diagram of the flame retardant mechanism.

Table 4. Detailed Cone data of PA6, PA 6-co-DPBA and PA 6-co-CNDA.

Sample	TTI <sup>a</sup> (s)	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	TTPHRR (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	COP (g/s)
PA6	37	955	200	121	0.0100
PA 6-co-DPBA <sub>10</sub>	17	720	110	91	0.0080
PA6-co-CNDA <sub>20</sub>	20	245	140	70	0.0020

<sup>a</sup>TTI: time to ignition.

由Figure 3和Table 4可见, DPBA和CNDA的引入, 使共聚酰胺的峰值热释放速率有明显降低, PA 6-co-DPBA<sub>10</sub>和PA 6-co-CNDA<sub>20</sub>的PHRR相比于纯PA 6分别下降24%和74%、THR下降了23%和61%、COP下降了23%和80%。整体来看, 共聚物表现出良好的阻燃性能。

## 结论

基于高温自交联成炭策略, 本工作设计合成了两种阻燃共聚尼龙6。共聚物PA 6-co-DPBA和PA 6-co-CNDA的阻燃性能得到大幅度提升, 同时, 具有较好的结晶性能和热稳定性。