



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101450993 B

(45) 授权公告日 2010.09.15

(21) 申请号 200710192571.X

(22) 申请日 2007.12.05

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号  
专利权人 中国石化集团巴陵石油化工有  
限责任公司

(72) 发明人 夏金魁 熊远凡 伍仟新 姚亮红  
黄桂梅 董维权 丁小媛

(74) 专利代理机构 岳阳市科明专利事务所  
43203  
代理人 彭乃恩

(51) Int. Cl.

C08G 69/14 (2006.01)

C08G 69/16 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1508173 A, 2004.06.30, 说明书全文.

CN 1373775 A, 2002.10.09, 说明书全文.

US 5618605 A, 1997.04.08, 说明书全文.

CN 1854193 A, 2006.11.01, 说明书全文.

US 4739007, 1988.04.19, 说明书全文.

WO 2004/016684 A1, 2004.02.26, 说明书全  
文.

CN 1632057 A, 2005.06.29, 说明书全文.

刘渊, 等. 改性三聚氰胺氰尿酸盐阻燃 PA6 的  
研究. 高分子材料科学与工程. 2004, 20(3), 220-  
223.

虞振飞, 等. 无卤阻燃技术在尼龙 6 中的应  
用. 河南化工. 2005, 22(12), 1-3.

欧育湘, 等. 原位插层聚合 PA6/OMMT 纳米复  
合材料的性能. 工程塑料应用. 2004, 32(10), 13-  
16.

审查员 刘宇雄

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种无卤阻燃尼龙 6 的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种一种无卤阻燃尼龙 6 的制  
备方法, 在反应器中加入二羧酸的三聚氰胺盐、有  
机二胺的三聚氰酸盐或者三聚氰胺、三聚氰酸、酰  
胺盐, 成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水, 进行分  
散混合, 升温至 230℃~265℃、在压力 0.2MPa ~  
0.8MPa 下, 搅拌聚合反应 5 小时~8 小时, 然后卸  
压、减压抽真空去除低分子得到无卤阻燃尼龙 6。  
该方法制备得到材料的稳定性好、毒性小、力学性  
能得到大幅提高、阻燃性持久, 可直接用于阻燃纺  
丝或工程塑料。

CN 101450993 B

1. 一种无卤阻燃尼龙 6 的制备方法,其特征在於:在反应器中加入二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水;或者三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水;二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水的配比为:二羧酸的三聚氰酸盐的质量份数为:5.37 份~29.87 份,有机二胺的三聚氰酸盐的质量份数为:2.47 份~9.87 份,成碳剂的质量份数为:1 份~5 份,炭化促进剂的质量份数为:0.01 份~1 份,己内酰胺的质量份数为:88.79 份~38.02 份,水的质量份数为:0.3 份~5 份;三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水的配比为:三聚氰胺的质量份数为:2.47 份~9.87 份,三聚氰酸的质量份数为:2.53 份~10.11 份,酰胺盐的质量份数为:5.2 份~36 份,成碳剂的质量份数为:1 份~5 份,炭化促进剂的质量份数为:0.01 份~1 份,己内酰胺的质量份数为:88.79 份~38.02 份,水的质量份数为:0.3 份~5 份;进行分散混合,升温至 230℃~265℃、在压力 0.2MPa~0.8MPa 下,搅拌聚合反应 5 小时~8 小时,然后卸压、减压抽真空去除低分子得到无卤阻燃尼龙 6。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在於:二羧酸的三聚氰胺盐,通过等摩尔的三聚氰胺与二羧酸分散在去离子水中,在 50℃~120℃下搅拌反应 0.5 小时~3 小时,然后离心过滤,干燥制备得到,所用的二羧酸可以是长碳链的二元羧酸或芳香族二羧酸;有机二胺的三聚氰酸盐,通过等摩尔的三聚氰酸与有机二胺分散在去离子水中,在 30℃~80℃下搅拌反应 0.5 小时~2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到;所用的有机二胺可以是长碳链二胺或芳香族二胺;酰胺盐有上述二羧酸和有机二胺反应得到的,成碳剂为多羟基有机化合物;炭化促进剂为杂多酸。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在於:长碳链的二元羧酸可以是己二酸或癸二酸或十一烷二羧酸,芳香族二羧酸可以是对苯二甲酸或间苯二甲酸;长碳链的二胺可以是己二胺或癸二胺或十一烷二胺,芳香族二胺可以是对苯二甲胺或间苯二甲胺;多羟基有机化合物可以是季戊四醇或双季戊四醇;杂多酸可以是钨酸或磷钨酸。

4. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法,其特征在於:为保证二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐或者三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐能在熔融的己内酰胺、水中达到纳米级分散,分散混合可在胶体磨或高压均质机或球磨机中进行。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的方法,其特征在於:为保证制备的阻燃尼龙具有一定的聚合度,以适合阻燃纤维及工程塑料用,二羧酸的三聚氰胺与有机二胺的三聚氰酸盐的摩尔比为 1 : 1 ;或三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐三者的摩尔比为 1 : 1 : 1 。

6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在於:为保证制备的阻燃尼龙具有一定的聚合度,以适合阻燃纤维及工程塑料用,二羧酸的三聚氰胺与有机二胺的三聚氰酸盐的摩尔比为 1 : 1 ;或三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐三者的摩尔比为 1 : 1 : 1 。

## 一种无卤阻燃尼龙 6 的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种无卤阻燃尼龙 6 的制备方法

### 背景技术

[0002] 尼龙 6 的阻燃改性不仅是工程塑料研究的重点,同时也一直是纺织领域研究的前沿学科。在众多研究中,虽然 PA6 纤维能够实现阻燃,但大多数使用含卤或含磷阻燃剂与 PA6 基体树脂共混纺丝或在织物后整理工序中通过表面处理来达到阻燃目的;无卤阻燃 PA6 塑料的研究及生产也仅限于螺杆共混。

[0003] 上述阻燃尼龙 6 工程塑料的制备采用的方法均是螺杆共混;由于加入的阻燃剂量大,微细阻燃剂在加工过程中易团聚形成应力集中点,同时加上尼龙 6 肌体树脂经过螺杆的二次加工受热降解,阻燃尼龙 6 的力学性能较纯尼龙 6 下降大,只能用于塑料行业。

[0004] 近年来,随着低毒性、低烟尘、低添加量、低成本和抗滴落的阻燃剂的开发,以及适合于制造阻燃锦纶工艺的推出,锦纶纤维阻燃化将日趋普及。日本宇部兴产在 PA 中加入至少一种有机磷化合物作阻燃剂开发出阻燃锦纶,阻燃效果好且不影响纤维的物性;三光开发研究所研制的阻燃锦纶选用的含磷阻燃剂对 PA 具有特别的亲和力,由于添加量小,耐热性好,也不影响纤维物性;这两种制备技术虽然是在聚合过程中加入的阻燃剂,但由于磷系阻燃剂与尼龙 6 的相容性有一定限度,织物在使用过程中阻燃剂易析出而影响阻燃的持久性,同时,这类阻燃剂燃烧时生成具有强烈腐蚀性的磷酸或五氧化二磷等,产生烟雾密度大,易使现场人员中毒。

[0005] 国内山西省化学纤维研究所研制的锦纶阻燃剂 NF-8702 还比较理想。但需采用后整理法:即在尼龙 6 纺丝成织物后,织物经过加热的阻燃剂溶液进行热处理而成,这类处理方法仍存在一些不尽人意的的问题,如阻燃的持久性,阻燃锦纶的毒性,发烟性,阻燃处理后很能保持锦纶纤维原有的优良特征等。

[0006] 目前尼龙 6 的阻燃主要是通过两种途径实现。(1) 使用添加型阻燃剂,即通过机械共混方法,将阻燃剂加入到聚酰胺中,使其获得阻燃性;采用此类方法无论制备阻燃 PA6 纤维还是阻燃工程塑料,对阻燃 PA6 树脂的应用都带来了一定的影响。(2) 使用反应型阻燃剂,即阻燃剂是作为一种反应单体参加反应,并结合到聚酰胺的主链或侧链上去,使聚酰胺本身含有阻燃成分;本发明采用第二种途径:即在己内酰胺聚合过程中加入阻燃单体及其它阻燃协效剂一步原位法聚合阻燃尼龙 6。

[0007] 专利技术 2005100220464 是以三聚氰胺 (MEL) 和氰尿酸 (CA) 为原料,聚酰胺高分子为基体树脂,以水为分散介质,在分子复合剂及缚水增塑剂的作用下,通过螺杆在挤出加工过程中原位合成 MCA 并制备了阻燃聚酰胺纳米复合材料;该发明方法制备阻燃尼龙 6 时,增加了螺杆挤出工序,一方面是导致生产成本增加,另一方面是增加了尼龙 6 肌体树脂的二次热降解几率,难于保证阻燃剂与尼龙充分混合均匀,使基础树脂力学性能损失较大,加快了阻燃尼龙 6 材料的老化步伐。

[0008] 文献 Preparation, properties and characterization of halogen-free..

nitrogen-phosphorous..flame-retarded glass fiberreinforced polyamide 6 composite[Polymer Degradation and Stability,91(9),2003-2013] 采用原位聚合的方法合成了含磷-氮系阻燃剂,该阻燃剂也是通过螺杆与尼龙共混来制备玻璃纤维阻燃增强尼龙 6,所制备的材料只能用于玻璃纤维增强尼龙 6 组合物,仅适用于工程塑料。

[0009] 其它文献报道的阻燃尼龙 6 材料也较多是采用添加型。即通过添加各种阻燃添加剂来实现。

[0010] 现有技术制备阻燃尼龙 6 时,由于加入的阻燃剂量大,微细阻燃剂在加工过程中易团聚形成应力集中点,有加上尼龙 6 肌体树脂经过螺杆的二次加工受热,因此,材料的力学性能较纯尼龙 6 下降幅度大,只能用于塑料行业;同时,由于增加了后续螺杆工序,阻燃尼龙 6 制造成本也有一定提高,因而也直接增加了用户原材料成本。

### 发明内容

[0011] 为了克服现有制备阻燃尼龙 6 技术上的不足,拟采用本发明方法来制备无卤阻燃尼龙 6。

[0012] 本发明技术按以下方法实施:在反应器中加入二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水;或者三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水;二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水的配比为:二羧酸的三聚氰酸盐的质量份数为:5.37 份~29.87 份,有机二胺的三聚氰酸盐的质量份数为:2.47 份~9.87 份,成碳剂的质量份数为:1 份~5 份,炭化促进剂的质量份数为:0.01 份~1 份,己内酰胺的质量份数为:88.79 份~38.02 份,水的质量份数为:0.3 份~5 份;三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐、成碳剂、炭化促进剂、己内酰胺、水的配比为:三聚氰胺的质量份数为:2.47 份~9.87 份,三聚氰酸的质量份数为:2.53 份~10.11 份,酰胺盐的质量份数为:5.2 份~36 份,成碳剂的质量份数为:1 份~5 份,炭化促进剂的质量份数为:0.01 份~1 份,己内酰胺的质量份数为:88.79 份~38.02 份,水的质量份数为:0.3 份~5 份;进行分散混合,升温至 230℃~265℃、在压力 0.2MPa~0.8MPa 下,搅拌聚合反应 5 小时~8 小时,然后卸压、减压抽真空去除低分子得到无卤阻燃尼龙 6。

[0013] 本发明的二羧酸的三聚氰胺盐,通过等摩尔的三聚氰胺与二羧酸分散在去离子水中,在 50℃~120℃下搅拌反应 0.5 小时~3 小时,然后离心过滤,干燥制备得到;所用的二羧酸可以是长碳链的二元羧酸或芳香族二羧酸,长碳链的二元羧酸如:己二酸、癸二酸、十一烷二羧酸,芳香族二羧酸如:对苯二甲酸、间苯二甲酸。

[0014] 本发明的有机二胺的三聚氰酸盐,通过等摩尔的三聚氰酸与有机二胺分散在去离子水中,在 30℃~80℃下搅拌反应 0.5 小时~2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到;所用的有机二胺可以是长碳链二胺或芳香族二胺,长碳链的二胺如:己二胺、癸二胺、十一烷二胺,芳香族二胺如:对苯二甲胺、间苯二甲胺。

[0015] 本发明的酰胺盐有上述二羧酸和有机二胺反应得到的。

[0016] 本发明的成碳剂为多羟基有机化合物,如:季戊四醇、双季戊四醇。

[0017] 本发明的炭化促进剂为杂多酸,如:钨酸、磷钨酸。

[0018] 为保证二羧酸的三聚氰胺盐、有机二胺的三聚氰酸盐或者三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐能在熔融的己内酰胺、水中达到纳米级分散,分散混合可在胶体磨或高压均质机或球

磨机中进行。

[0019] 为保证制备的阻燃尼龙具有一定的聚合度,以适合阻燃纤维及工程塑料用,二羧酸的三聚氰胺与有机二胺的三聚氰酸盐的摩尔比为 1 : 1 ;或三聚氰胺、三聚氰酸、酰胺盐三者的摩尔比为 1 : 1 : 1。

[0020] 本发明具有如下的技术效果 :

[0021] 1、本发明使用了在己内酰胺熔体中有一定溶解度的阻燃单体盐,这种阻燃单体盐一方面可参与己内酰胺的聚合,在尼龙 6 分子链上引入阻燃元素 ;另一方面,阻燃单体的盐自身相互反应形成无卤阻燃剂以纳米或分子级尺度分散在聚合的尼龙肌体中 ;与目前普遍采用的共混法制备的阻燃尼龙 6 相比,材料的稳定性好、毒性小、力学性能得到大幅提高、阻燃性持久,可直接用于阻燃纺丝或工程塑料。

[0022] 2、采用本发明方法制备的阻燃尼龙 6 的阻燃性达到 UL94-V-0 级,阻燃剂在材料中达到了纳米或分子级分散 ;本发明的阻燃尼龙 6 颗粒与共混无卤无磷阻燃尼龙 6 颗粒的场发射环扫电镜形貌图以及聚合级阻燃 PA6 丝束与尼龙 6 工业消光丝束的场发射环扫电镜形貌图分别见附图 1 ~ 8,从附图 1 ~ 4 可以看出 :聚合制备的阻燃尼龙 6 与共混阻燃尼龙 6 相比,聚合级阻燃尼龙 6 中分布的阻燃剂粒径远远小于后者,阻燃剂分布更均匀 ;从附图 5 ~ 8 可以看出 :从丝束表面分布的小白斑点颗粒来看,消光丝所含颗粒稍多而且还粗大些,由于尼龙 6 工业消光丝中加有 0.3% 的钛白粉,聚合级阻燃尼龙 6 丝束中含有 7.5% 的阻燃剂,从而说明阻燃剂在尼龙 6 聚合物中达到了纳米级分散或直接参与了 PA6 的聚合,否则,阻燃剂添加量是钛白粉量的 25 倍后,阻燃尼龙丝束表面应该可以看到更多的颗粒。

[0023] 3、阻燃尼龙 6 织物的氧指数达到 35% ,大于难燃材料所要求的氧指数标准 (30% )。

[0024] 4、本发明制备的阻燃尼龙 6 与纯尼龙 6 的可纺丝性相当。

[0025] 附图及附图说明

[0026] 图 1 :共混级阻燃 PA6 颗粒在 0.5 万倍的场发射环扫电镜形貌图

[0027] 图 2 :共混级阻燃 PA6 颗粒在 5 万倍的场发射环扫电镜形貌图

[0028] 图 3 :聚合级阻燃 PA6 颗粒在 1 万倍的场发射环扫电镜形貌图

[0029] 图 4 :聚合级阻燃 PA6 颗粒在 5 万倍的场发射环扫电镜形貌图

[0030] 图 5 :尼龙 6 工业消光丝束在 500 倍的场发射环扫电镜形貌图

[0031] 图 6 :尼龙 6 工业消光丝束在 5 万倍的场发射环扫电镜形貌图

[0032] 图 7 :聚合级阻燃 PA6 丝束在 500 倍的场发射环扫电镜形貌图

[0033] 图 8 :聚合级阻燃 PA6 丝束在 5 万倍的场发射环扫电镜形貌图

## 具体实施方式

[0034] 实施例 1 :在 10 升聚合釜中,投入由 2.9 份己二酸和 2.47 份三聚氰胺在 50℃ 下搅拌反应 3 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二酸三聚氰胺盐、2.3 份己二胺和 2.53 份三聚氰酸在 80℃ 下搅拌反应 0.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二胺三聚氰酸盐的两种阻燃单体、1 份季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 88.79 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗

粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0035] 实施例 2:在 10 升聚合釜中,投入 2.47 份三聚氰胺、2.53 份三聚氰酸、5.2 份尼龙 66 盐、1 份季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 88.79 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0036] 实施例 3:先在胶体磨中,投入由 2.9 份己二酸和 2.47 份三聚氰胺在 95℃下搅拌反应 1.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二酸三聚氰胺盐、2.3 份己二胺和 2.53 份三聚氰酸在 50℃下搅拌反应 2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到己二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体,1 份季戊四醇、0.01 份钨酸和 88.79 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合;然后将已预分散好的混合溶液泵入聚合釜中,升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0037] 实施例 4:在 10 升聚合釜中,投入由 11.44 份己二酸和 9.87 份三聚氰胺在 120℃下搅拌反应 0.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的反应的己二酸三聚氰胺盐、9.10 份己二胺和 10.11 份三聚氰酸反应在 30℃下搅拌反应 2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体、1 季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 53.48 份熔融的己内酰胺、0.3 ~ 5 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0038] 实施例 5:在 10 升聚合釜中,投入 9.87 份三聚氰胺、10.11 份三聚氰酸、20.54 份尼龙 66 盐、1 ~ 5 份成碳剂、0.01 ~ 1 份炭化促进剂,上述物质先用高剪切乳化机和 53.48 份熔融的己内酰胺、0.3 ~ 5 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0039] 实施例 6:在 10 升聚合釜中,投入由 3.96 份癸二酸和 2.47 份三聚氰胺在 80℃下搅拌反应 1.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的癸二酸三聚氰胺盐、2.3 份己二胺和 2.53 份三聚氰酸在 50℃下搅拌反应 1 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体、1 份季戊四醇、0.01 份磷钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 87.73 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1

[0040] 实施例 7:在 10 升聚合釜中,投入由 3.25 份对苯二甲酸和 2.47 份三聚氰胺在 65℃下搅拌反应 2.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的苯二甲酸三聚氰胺盐、2.3 份己二胺和 2.53 份三聚氰酸在 60℃下搅拌反应 1.5 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的己二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体、1 份季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 88.44 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无

卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1

[0041] 实施例 8:在 10 升聚合釜中,投入由 2.9 份己二酸和 2.47 份三聚氰胺在 75℃下搅拌反应 2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到己二酸三聚氰胺盐、3.37 份癸二胺和 2.53 份三聚氰酸在 70℃下搅拌反应 1 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的癸二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体、1 份季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 87.72 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0042] 实施例 9:在 10 升聚合釜中,投入由 2.9 份己二酸和 2.47 份三聚氰胺在 75℃下搅拌反应 2 小时,然后离心过滤,干燥制备得到己二酸三聚氰胺盐、3.37 份癸二胺和 2.53 份三聚氰酸在 65℃下搅拌反应 1 小时,然后离心过滤,干燥制备得到的癸二胺三聚氰酸盐组成的两种阻燃单体、1 份双季戊四醇、0.01 份钨酸,上述物质先用高剪切乳化机和 87.72 份熔融的己内酰胺、0.3 份水进行预分散混合,然后升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1

[0043] 对比实例 1:5 份由三聚氰胺和三聚氰酸合成的无卤阻燃剂 MCA、1.01 份阻燃协效剂与 88.79 份相对粘度为 3.45 的纯尼龙 6,在双螺杆上进行共混挤出切粒、干燥,然后铸塑制样检测,结果见表 1。

[0044] 对比实例 2:20.0 份由三聚氰胺和三聚氰酸合成的无卤阻燃剂 MCA、1.01 份阻燃协效剂与 53.48 份相对粘度为 3.45 的纯尼龙 6,在双螺杆上进行共混挤出切粒、干燥,然后铸塑制样检测,结果见表 1。

[0045] 对比实例 3:在 10 升聚合釜中,投入 2.47 份三聚氰胺、2.53 份三聚氰酸、1 份季戊四醇、0.01 份钨酸、93.99 份熔融的己内酰胺和 0.3 份水,升温至 230 ~ 265℃、压力 0.2 ~ 0.8MPa 下搅拌聚合反应 5 ~ 8 小时,再卸压、减压抽真空去除低分子、出料铸带切粒,得到无卤阻燃尼龙 6 颗粒经过萃取、干燥,得到样品进行阻燃、力学性能检测。结果见表 1。

[0046] 表 1、共聚合、共混阻燃以及纯尼龙阻燃、力学性能检测数据

[0047]

实验 编号	结晶度	结晶 速率	冲击强度	弯曲强 度	弯曲模量	拉伸强度	断裂伸长 率	热变形 温	燃烧 性
测试方法	DSC	DSC	GB1043-93	GB8341	GB9341	GB/T1040	GB/T1040	GB1634	UL94
单位	%	1/min	kJ/m <sup>2</sup>	MPa	MPa	MPa	%	0.4GPa	垂直
实施例 1	27.3	0.063	8.7	99.1	2689	61.1	11.2	1998	V-0
实施例 2	27.9	0.062	8.2	94.9	2756	58.6	12.5	202.2	V-0
实施例 3	27.6	0.062	8.6	96.3	2721	60.3	11.5	203.2	V-0
实施例 4	26.2	0.061	7.5	91.6	2883	57.9	10.9	206.8	V-0

[0048] [0048]

实验 编号	结晶度	结晶 速率	冲击强度	弯曲强 度	弯曲模量	拉伸强度	断裂伸长 率	热变形 温	燃烧 性
测试方法	DSC	DSC	GB1043-93	GB8341	GB9341	GB/T1040	GB/T1040	GB1634	UL94
单位	%	1/min	kJ/m <sup>2</sup>	MPa	MPa	MPa	%	0.4GPa	垂直
实施例 5	26.7	0.066	7.8	92.3	2901	56.4	10.3	207.4	V-0
实施例 6	25.6	0.071	9.1	88.5	2156	68.9	18.9	193.2	V-0
实施例 7	28.3	0.063	8.3	99.8	2732	56.9	9.8	209.5	V-0
实施例 8	26.8	0.070	9.2	89.1	2253	67.8	19.1	192.8	V-0
实施例 9	27.2	0.067	8.9	91.1	2453	71.8	12.1	201.8	V-0
对比例 1	31.7	0.055	6.2	106.5	2878	59.0	6.8	209.6	V-2
对比例 2	33.1	0.057	4.9	105.1	3118	62.2	4.2	215.9	V-2
对比例 3	37.0	0.056	5.3	66.2	2511	62.6	1.9	208.2	V-2
纯尼龙 6	47.5	0.055	13.6	91.7	2080	66.6	18.6	189.4	V-2

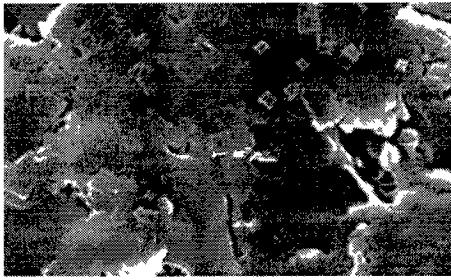


图 1



图 2

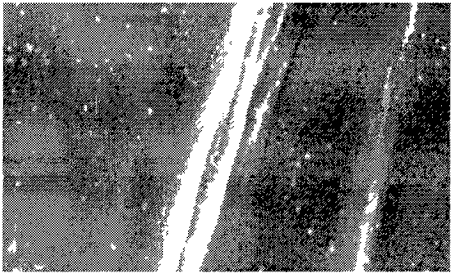


图 3

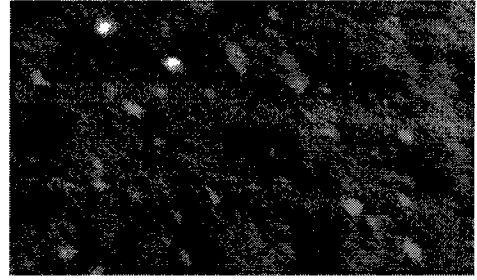


图 4

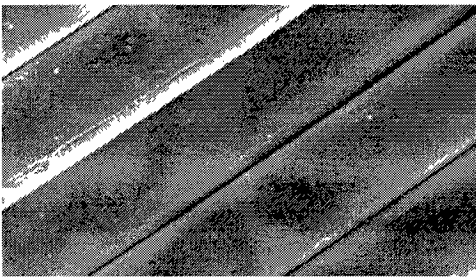


图 5



图 6

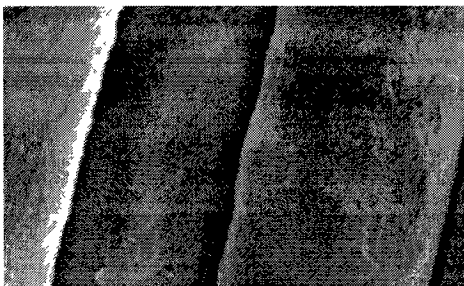


图 7

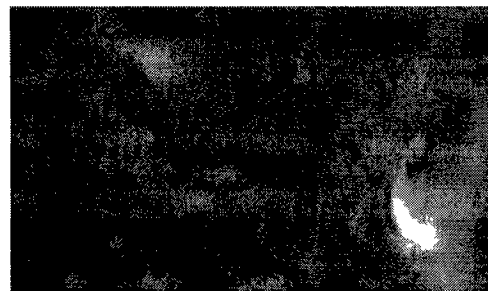


图 8