

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.026

阻燃尼龙研究进展

李双庆¹, 汤溢融², 杨永波²

(1. 中国平煤神马集团, 河南平顶山 467000; 2. 华东理工大学化工学院, 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 上海 200237)

摘要:介绍了尼龙的阻燃途径,对不同类型的阻燃尼龙的阻燃机理,发展现状与最新研究成果进行了总结。卤系阻燃的发展需要进行复配或者高聚化。无卤阻燃剂中氮系阻燃剂和磷系阻燃剂发展最好,两者协效作用的氮磷体系也是环保膨胀型阻燃剂的主要类型之一。金属氧化物阻燃剂需要联合使用降低使用量,而纳米阻燃剂和反应型阻燃剂需要联合使用发挥特有阻燃机理。阻燃尼龙在复配无卤体系、生物基尼龙改性以及环保类粘土类结合下体现环境友好的特点,与交联技术和涂层技术等新兴技术联合是未来发展的方向。

关键词: 阻燃尼龙; 研究进展; 环境友好

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0132-07

Research Progress on Fire Retarded Nylon

Li Shuangqing¹, Tang Yirong², Yang Yongbo²

(1. China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000, China; 2. School of chemical engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, Shanghai 200237, China)

Abstract: The flame retardant route of nylon was introduced, and the flame retardant mechanism, development status and latest research results of different types of flame retardant nylon were summarized. The development of halogen flame retardant requires compounding or polymerization. Among the halogen-free flame retardants, nitrogen-based flame retardants and phosphorus-based flame retardants have developed the best, and the synergistic effect of the nitrogen-phosphorus system is also one of the main types of environmentally-expandable flame retardants. The metal oxide flame retardant needs to be used in combination to reduce the amount of use, and the nano flame retardant and the reactive flame retardant need to be combined to exert a unique flame retardant mechanism. Flame-retardant nylon is environmentally friendly in combination with halogen-free systems, bio-based nylon modification and environmentally friendly clays. The combination of emerging technologies such as cross-linking technology and coating technology is the future direction.

Keywords: flame retardant nylon, research progress, environmentally friendly

尼龙(PA)是分子主链中含有酰胺键(—NHCO—)的热塑性工程塑料。自美国杜邦公司于1930年推出至今,PA因其耐热性、耐磨性、耐化学药品性和自润滑性等优点,在汽车工业、电子电器、合成纤维、建筑等领域有广泛的应用,成为当今世界上产量最大、应用范围最广的工程塑料之一。PA的种类繁多,主要有PA6, PA66, PA610, PA1010, PA11等,其中PA6和PA66的商业生产和实际应用最为成功。PA材料垂直燃烧等级达到UL94 V-2级,极限氧指数(LOI)为24%左右,于室温下会自动熄灭,具有一定的阻燃

性能,但随着应用范围的不断扩大,电子电器和建筑等领域对于PA的阻燃性能提出更高的要求,需要垂直燃烧等级达到UL94 V-0级,LOI达到28%以上。因此,如何稳定地改性PA以得到更好的阻燃性能是近年来国内外研究十分广泛的课题。

1 阻燃途径

阻燃PA的阻燃途径主要有两种^[1]。

(1) 使用添加型阻燃剂: 添加型阻燃剂通过共混的方法把阻燃剂分散在基体中,制备阻燃PA。该方法虽然容易对

通讯作者: 汤溢融, 硕士研究生, 主要从事尼龙的阻燃改性研究 E-mail: th_5984@qq.com

收稿日期: 2019-12-19

引用格式: 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.

Li Shuangqing, Tang Yirong, Yang Yongbo. Research progress on fire retarded nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(2): 132-138.

材料的力学性能产生影响,但是步骤简便、设备投资小、应用广泛,是目前制备阻燃 PA 的主要方法。

(2) 使用反应型阻燃剂:反应型阻燃剂把阻燃剂分子内的阻燃官能团通过共聚的方式链接到 PA 上,制备阻燃 PA。该方法制得的阻燃效率高,阻燃效果持久,解决了阻燃剂的暴露和迁移问题,但是步骤复杂、设备投资大、工业化应用受限。

2 阻燃剂类型

2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂主要包含溴系阻燃剂和氯系阻燃剂。其使用范围广、产量与需求量大,在国内需求量所占比例达到阻燃剂需求总量的 30% 以上^[2]。卤系阻燃剂和 PA 具有良好的相容性,对材料力学性能影响小,阻燃效率高,成本低廉,被广泛地应用于阻燃 PA 的工业制备。传统的卤系阻燃剂有双(六氯环戊二烯)环辛烷(DCRP)、十溴二苯醚(DBDPO)、四溴双酚 A(TBBPA)等^[3]。卤系阻燃剂的阻燃机理主要是气相中依靠受热分解生成的卤化氢终止燃烧过程中的链式反应,使材料的燃烧速度减慢至停止,同时生成的卤化氢也可以降低材料表面的温度,稀释可燃气体的浓度,达到抑制燃烧的目的。

虽然卤系阻燃剂有众多优点,但是在阻燃过程中会产生如 CO, HCN, 卤化氢、二恶英等的有毒气体,对环境产生污染的同时,也会对人体的眼部以及呼吸系统造成不可避免的伤害^[4]。对此,许多西方国家已经对卤系阻燃剂采取全面排查,严格限制销售等手段,在《斯德哥尔摩公约》、欧盟的 REACH 法规(即《化学品注册、评估、许可和限制》)中禁止了部分卤系阻燃剂的使用。

为了符合环保以及安全的理念,必须对现有产品进行革新,摒弃部分传统的卤系阻燃剂,开发新型卤系阻燃剂。溴化聚苯乙烯(BPS)、十溴二苯基乙烷作为新型高效阻燃剂的代表,在保持了阻燃性能的同时,更加的环保与安全,是卤系阻燃剂重要的发展方向。三氧化锑、锡酸锌、硼酸锌和卤系阻燃剂有很好的协同作用,和 BPS、十溴二苯基乙烷联合使用时,能得到阻燃性能优异同时能抑烟的卤系阻燃 PA^[5-6]。开发卤系阻燃剂和氮系或者磷系阻燃剂的复配协效阻燃剂也是一个重要研究方向。李辉等^[7]通过 BPS、自制有机氮磷阻燃剂(NPR)和短切玻璃纤维为原材料,研究了 BPS 和 NPR 对 PA66 材料的复配作用。在 BPS 和 NPR 的复配作用下 PA66 通过 UL 94 V-0 测试, LOI 达到了 33%,成本也更为低廉。

2.2 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂主要有三聚氰胺(MA)、聚磷酸三聚氰胺(MPP)、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)。由于其环境友好、抗紫

外线、阻燃效率高等优点^[8],氮系阻燃剂是国内外研究与开发的热点。氮系阻燃剂的阻燃机理一方面是气相通过燃烧过程中受热分解生成的 N₂, CO₂, H₂O 等不可燃气体,稀释可燃气体的浓度、降低材料表面的温度,抑制连锁反应的进行;另一方面是固相在受热时在材料表面形成炭层,起到了隔绝热量、隔绝氧气、抑制烟气的作用^[9-10]。为了满足实际阻燃的需求,氮系阻燃剂通常和三氧化二锑、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂联合使用。

MCA 是目前研究最多、使用增长最快和应用最广的氮系阻燃剂^[11]。MCA 不仅具备一般氮系阻燃剂的阻燃能力,而且可以在受热的情况下分解出氰尿酸,加速材料的降解,生成移热的熔滴,一般只需要加入 10% 左右,就可以大幅度地提高材料的阻燃性能。但是, MCA 和 PA 相容性较差,易吸潮,会影响材料的力学性能与电性能,需要改性才能更好地投入实际运用。Tao Wei 等^[12]用腺嘌呤(A),鸟嘌呤(G),胞嘧啶(C)和尿嘧啶(U)改性 MCA,发现 PA6 受到 C 的催化作用,加速了降解。含有质量分数 9% C-MCA 的 PA6 阻燃性能最佳,达到了 UL 94 V-0 等级, LOI 值为 30.7%,两者间的相容性得到了改善。许娜等^[13]通过正硅酸四乙酯(TEOS)制得的二氧化硅溶胶对 MCA 进行包裹,制备出包裹型 PA6/MCA 复合材料。复合材料不仅显著提高了相容性,而且通过 MCA 表面的 Si—O—Si 网络结构提高了阻燃效果,含有质量分数 8% 阻燃剂的阻燃 PA 燃烧性能达到了 UL 94 V-0 级, LOI 值为 28%。肖媛芳等^[14]用红磷改性 MCA,发现红磷可以干扰 MCA 中氢键网络的形成,使 MCA 颗粒得到细化,分散度一定程度上得到改善。红磷还可以促进炭层的生成,强化阻燃效果,当阻燃剂质量分数为 8%,其中红磷质量分数为 20% 时,材料达到了 UL 94 V-0 级。董文杰等^[15]制备的 MCA 母粒在改善了相容性的同时,提高了 PA 的阻燃性能。MCA 通过微胶囊化、阻燃母粒法取得了较好的综合性能。

氮系阻燃剂因为其低毒少污染的特性,是现在大力研发的环保型阻燃剂之一。氮系阻燃剂的研究目标是提高阻燃效率的同时提升综合性能,发展类似氮磷协效阻燃剂的多元素协效剂和增强综合性能的反应型氮系阻燃剂。

2.3 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂分为无机磷和有机磷两大类,其中无机磷系阻燃剂主要包括红磷和聚磷酸铵(APP)、磷酸盐及其衍生物等,有机磷系阻燃剂包括亚磷酸酯、有机磷酸酯和有机次磷酸盐等^[16]。磷系阻燃剂环境友好、抑制烟气、稳定性良好,是目前研究最广最多、市场应用前景最好的无卤阻燃剂之一。磷系阻燃剂的阻燃机理是气相与固相共同发挥作用,其受热分解生成的含氧酸,加速炭层的形成,可以吸热隔氧,阻

碍可燃气体的释放。

红磷毒性低、可抑制烟气、阻燃性能优异,在低含量的情况下也能提供很好的阻燃性能。红磷受热分解生成的自由基 $\text{PO}\cdot$ 可以终止基体的链增长反应,加强了材料气相阻燃的能力^[17]。红磷因为其优异的综合性能,适用范围十分广泛,常用于家用电器材、半导体材料中。然而,红磷在实际使用过程中,容易出现吸潮氧化、释放有毒气体 PH_3 、与聚合物相容性差、产品颜色呈紫红等问题,限制了其进一步的应用^[18]。为此,现已有微胶囊化、阻燃母粒和阻燃协效剂三种改性方法^[19]。杨福兴等^[20]通过三聚氰胺甲醛树脂、过硫酸铵和红磷制得微胶囊化红磷,同时将 Sb_2O_3 和玻纤与之复配制备了阻燃 PA6 复合材料。测试样品后发现, Sb_2O_3 与红磷的联合使用得到了很好的协同阻燃效果,微胶囊化红磷使得 PA 材料的阻燃性能优异,达到了 UL 94 V-0 级, LOI 值为 29.4%, 同时力学性能也有所增加,表明微胶囊化红磷与 PA 有良好的相容性。李谦等^[21]采用新型红磷阻燃母料 (RPM3025) 作为阻燃剂改性 PA, 测试后发现与普通红磷相比,母料的阻燃性能优异,达到 UL 94 V-0 级,同时也拥有更良好的热稳定性。游一兰等^[22]研究了红磷和硼酸锌在耐磨 PA6 提高阻燃性能的作用,使用玻璃纤维、滑石粉、聚四氟乙烯 (PTFE) 和石墨增强 PA6 耐磨性能的同时,通过红磷和硼酸锌的混合加入制备了耐磨阻燃 PA6 复合材料。经研究表明,如果在 PA6 复合材料中,玻璃纤维:滑石粉:聚四氟乙烯:石墨=100:15:10:5(质量比)时, PA6/PTFE/滑石粉/石墨复合材料的摩擦学性能最为优异,摩擦系数只有 0.1429。同时,红磷和硼酸锌的加入显著提高了 PA6/PTFE/滑石粉/石墨复合材料的阻燃性能。红磷和硼酸锌有协同作用、形成炭层。当 PA6/PTFE/滑石粉/石墨复合材料与红磷、硼酸锌的质量比为 100:12:4 时,复合材料的阻燃性能最佳,达到了 UL94 V-0 级, LOI 值为 30.2%。

APP 在阻燃 PA 中也具有一定的应用价值, APP 的使用可以加速材料表面炭层的形成,增强阻燃性能,但 APP 的缺点也很明显,吸湿能力过强,热稳定性差,只适用于加工温度低于 300℃ 的情况,而且通常为了获得实际需求的阻燃性能需要加入 30% 的 APP,所以 APP 也需要改性来拓宽其应用范围^[23]。

有机磷阻燃剂中,次磷酸盐阻燃剂因其优异的阻燃性能和环境友好的特性受到了广泛的关注。Xu Miaojun 等^[24]为了达到改善次磷酸铝 (AHPi) 和材料相容性差及提高 AHPi 的疏水性的能力,采用表面微胶囊化技术,用 6-(4-醛-苯氧基)-环三磷腈 (HAPCP) 包覆 AHPi,制得了阻燃 PA 材料,当微胶囊的质量分数达到 21% 时,阻燃 PA 材料达到 UL 94 V-0 级, LOI 值达到 27.6%,同时阻燃 PA 材料的

耐水性能也得到了大幅度的提高。金松等^[25]从原料次磷酸钠合成异丁基次磷酸铝 (A-MBP) 阻燃剂,制备了 AMBP 阻燃 PA6 复合材料。研究发现,当阻燃剂的质量分数达到 20% 时,阻燃 PA 材料的综合力学性能降低幅度较小,阻燃性能达到 UL 94 V-0 级, LOI 值为 26.4%,并且发现阻燃剂在 PA6 的降解过程中有抑制作用,无熔滴现象产生。德国 Clariant 公司开发的 Exolit®OP1311 剂在增强 PA66 阻燃性的同时,也可以和玻璃纤维联合使用增强尼龙的力学性能。用海泡石^[26]和有机改性蒙脱土^[27]还可以在提升 Exolit®OP1311 阻燃 PA 热阻燃性能时,提高材料的稳定性。

2.4 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂 (IFR) 在 PA 阻燃体系中受到了愈发广泛的关注。IFR 通常由气源、酸源和炭源组成。气源在高温下分解出气体,酸源在高温下分解出酸性物质,炭源经过高温条件下可形成炭层。常见的 IFR 主要是氮磷协效 IFR,它结合了氮系阻燃剂和磷系阻燃剂各自的优势,依靠两者的协同性提高了阻燃剂的阻燃效率,经过燃烧不会产生有毒性气体,还能形成隔热、隔氧、抑烟的炭层,较好的结合了氮系和磷系阻燃剂的优势^[28]。此外,氮磷协效 IFR 还解决了单一的氮系和磷系阻燃剂面临的成本较高、加工困难、和 PA 相容性差等问题^[29]。氮磷协效 IFR 是当今环保型无卤阻燃剂的研究重点。

Jin Xiaodong 等^[30]用三聚氰胺、对氨基苯磺酸和多磷酸铵作为原材料制备了单分子膨胀型阻燃剂 (AM-APP),后将 AM-APP 和二氧化钛 (TiO_2) 通过熔融复合的方式引入 PA11 中以改善复合材料的阻燃性能。经研究发现,含有质量分数 22% AM-APP 和 3% TiO_2 的阻燃 PA11 复合材料燃烧性能达到了 UL 94 V-0 级, LOI 值从 22.2% 提高到 29.2%,且无熔滴现象产生。经分析, AM-APP 促进膨胀炭结构的生成同时释放惰性气体,而 TiO_2 可以固化炭层,两者共同作用改善了 PA11 的阻燃性能。

肖媛芳^[31]在 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的悬浮液中合成了氮磷协效阻燃剂 MCA-DOPO, DOPO 的联合使用细化了 MCA 颗粒,提高了 MCA 和 PA6 的相容性。当加入 30% 的 DOPO 时, MCA-DOPO 阻燃剂 PA6 的燃烧性能从 UL94 V-2 升到了 V-0, LOI 也从 26% 升至 32%,具有很好的阻燃性能,并且冲击强度也得到了提升。

Huang Weijiang 等^[32]合成了 DOPO 的衍生物 PN-DOPO,其结构见图 1。一种新型磷杂菲氧化物,将其熔融共混至玻璃纤维增强聚酰胺 6T (PA6T/GF) 中制备了氮磷协效阻燃剂 PA6T/GF/PN-DOPO。此外,引入了二乙基次磷酸铝 (OP1230) 的商业产品作为对比,发现 PN-DOPO

比 OP1230 有更好的阻燃性,加入了质量分数 17.5% 的 PN-DOPO 阻燃剂, PA6T/GF/PN-DOPO 燃烧性能达到了 UL 94 V-0 级, PN-DOPO 促进了炭层的形成。

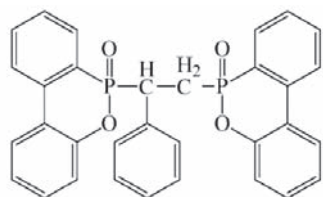


图 1 PN-DOPO 的结构

2.5 金属氧化物阻燃剂

金属氧化物阻燃剂中氢氧化镁 (MH) 和氢氧化铝 (ATH) 的应用最为广泛,国内 ATH 阻燃剂的需求量在所有阻燃剂需求量中占比最大,高达总量的 31%。金属氧化物阻燃剂的阻燃机理主要是金属氧化物在受热分解时吸热降温,分解后生成水分子和金属氧化物,其中水分子降低了材料表面的氧气浓度的同时也吸收了部分热量,而金属氧化物起到了隔绝氧气和热量的作用,保护了剩余的材料^[33]。金属氧化物阻燃剂无卤、低毒、热稳定性好、成本低,作为一种环保型阻燃剂也是研究的热点。但是为了获得实际需求的阻燃性能需要添加大量金属氧化物 (>50%),而由于金属氧化物表面亲水疏油以及金属氧化物和 PA 的相容性较差的问题,这会影响到阻燃 PA 材料的力学性能^[34]。对金属阻燃剂进行表面改性、超细化、微胶囊化以及和其它阻燃剂联合使用可以解决上述问题^[35]。

唐小强等^[36]对 MH 表面用偶联剂改性,发现用环氧基硅烷 FN-301 表面改性的 MH 在 PA6 中的加入量为 0.8%~1.2% 最合适。当 FN 改性的 MH 加入量为 45% 时,材料的阻燃性能最佳,达到了 UL94 V-0 级,而且材料的拉伸强度、弯曲强度和黏度得到了提升。Li Minghui 等^[37]发现用红磷母料/MH 协效阻燃剂和鳞片状石墨做导热填料时,制得的 PA6 复合材料阻燃性能优异,燃烧性能达到了 UL94 V-0 级,导热性能也比较优异,但是对复合材料的综合力学性能有较大的影响。用氨基硅烷处理这个体系后力学性能会得到改善^[38]。硅烷类偶联剂可以较好的提高 MH 阻燃性能的同时,也能使得材料间的相容性更好,力学性能一定程度上得到提升。

S. C. Lao^[39]用纳米 CG-ATH 和 PA66 共混制备了 PA66/CG-ATH 阻燃材料。经测试,当纳米 CG-ATH 的加入量在 30% 左右的时候才能保持较高 LOI 以及拉伸强度和冲击强度。加入硅烷类、酞酸酯类偶联剂的 ATH 也能在提升阻燃性的同时减少对材料力学性能的不利影响^[40]。

Sb₂O₃ 在阻燃剂中的应用也十分广泛, Sb₂O₃ 和卤系阻燃剂、氮系阻燃剂等协效使用,可以替代部分阻燃剂的同时

依然保持良好的阻燃性能同时降低成本^[41]。

2.6 无机纳米阻燃剂

无机纳米阻燃剂具有阻燃效率高、环境友好、可改善相容性等优点,在探索新型无卤环保阻燃剂的大环境中,成为了当前研究的热点课题之一^[42]。

埃洛石 (HNTs) 具有纳米管状结构、高长径比,其表面有两个羟基,可以提供优异的力学性能、热性能和生物性能,在许多聚合物体系中都可以同时改善阻燃性与力学性能,是一个优异的阻燃体系。HNTs 的阻燃机理一方面是 HNTs 在燃烧阶段形成“屏障”隔热绝氧,另一方面 HNTs 的管状结构防止氧气和可燃气体接触^[43]。Hao Ayao 等^[44]在 PA6 中熔融共混了 25% 的金属磷酸盐和 2.5% 的 HNTs,制备阻燃 PA6 复合材料的阻燃性能达到了 UL94 V-0 级,同时材料的韧性也得到了提升。M. Boonkongkaew 等^[45]引入 HNTs 和双酚 A 双(磷酸二苯酯)(BDP),制备了 PA6/HNTs/BDP 阻燃纳米复合材料。经研究,材料燃烧性能达到了 UL 94 V-0 级,材料的拉伸强度和热稳定性也都得到了保持。

碳纳米管 (CNTs) 具有圆柱形纳米结构,使 CNTs 呈现优异的导电性、导热性和力学性能,也适用于阻燃纳米材料的制备^[46]。在 PA6 中, CNTs 的加入也可以对 UL94 等级和 LOI 有一定的提升,对热释放速率有显著的降低^[47]。Zhang Sheng 等^[48]在多壁碳纳米管 (MWNTs) 上接枝氨基磺酸胍 (GAS),制得的 MWNTs-GAS 和 PA6 熔融共混,发现加入质量分数 3% MWNTs-GAS 可使 PA6 复合材料的 LOI 从 22.0% 增加到 24.1%,拉伸强度最高可达 45.8 MPa。

随着纳米复合材料的快速发展,基于多种层状硅酸盐(高岭土、蒙脱土等粘土物质)粒子可以被均匀分散到 PA 中的特点,形成了一种新工艺方法:熔融插层法^[49]。刘岩等^[50]通过熔融插层法制得 PA6/有机蒙脱土 (OMMT) 复合材料。经测试,OMMT 加速了炭层的形成,使材料的阻燃性能得到提升,显著降低热释放速率。加入质量分数 5% 的 OMMT 的 PA6 材料各项力学性能最为优异。

经过改性的无机纳米阻燃剂虽然单独使用时能提升阻燃性能和部分力学性能,但大部分仍然无法满足实际的阻燃需求,所以无机纳米阻燃剂需要通过协同作用来拓宽其应用。Li Lili 等^[51]发现了 HNTs 和 MCA 之间的协同作用,随着 HNTs 的加入,阻燃 PA6 复合材料的 LOI 值最高提升至 31.7%,呈现优异的阻燃性能的同时力学性能也得到了提高。李建华等^[52]也发现了 CNTs 和 OMMT 之间的协同作用,在提升 PA 的阻燃性能、热稳定性的同时对 PA6 还有增强作用。

此外,原位聚合和溶胶凝胶法也是阻燃纳米 PA 发展的重要方法^[49]。

2.7 反应型阻燃剂

反应型阻燃剂一旦引入PA内,就可以获得阻燃效果好、阻燃性能持久的阻燃PA,所以关于反应型阻燃剂的有关研究也受到了广泛的关注。

G. Mourgas等^[53]通过9,10-二氢-10[2,3-二(羟基羰基)丙基]-10-磷杂菲-10-氧化物(DDP)和3-羟基苯基氧磷基

丙酸(3-HPP)上的羧基和 ϵ -己内酰胺进行缩聚反应制备阻燃PA6,如图2所示。

磷质量分数为0.15%的3-HPP的阻燃PA66阻燃剂和质量分数0.10%的DDP制得的阻燃PA66都无熔滴现象,燃烧性能通过了UL94 V-0级,LOI值高达35.6%和35.8%,拥有优异的阻燃性能。

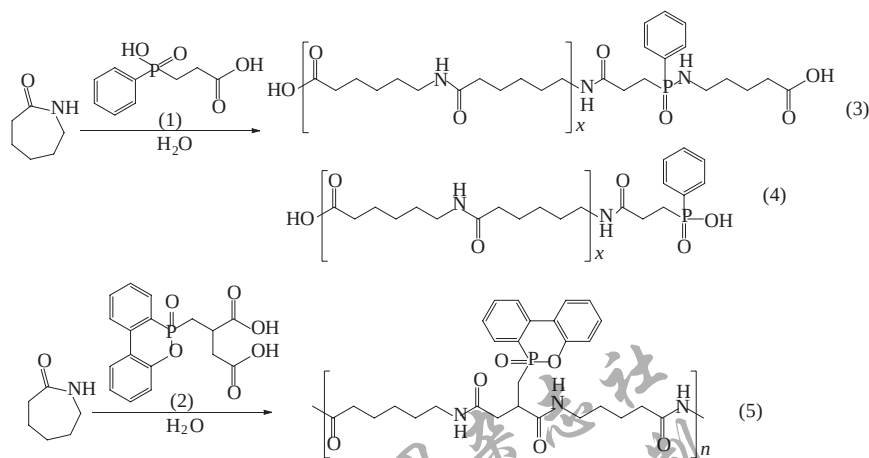


图2 DDP和3-HPP与 ϵ -己内酰胺的缩聚反应

Liu Ke等^[54]将氧化磷的衍生物2,3-二羧基丙基二苯基氧化磷(DPDPO)和PA6共聚合成了阻燃PA6。含有质量分数5%的DPDPO的阻燃PA6达到了UL 94 V-0级,LOI值为31.7%,拥有良好的阻燃性能。DPDPO的磷基自由基促进了PA6在高温下的降解以及降解过程中己内酰胺的产生量的减少都有助于阻燃性的改善。

成沂南等^[55]以自制反应型阻燃剂2,2-双(4-苯氧基苯基氧化磷)-对氨基苯甲酸丙烷(BPOAP)和己二胺为原料,合成了BPOAP本质阻燃PA66。当加入质量分数为4.5%的BPOAP时,PA66燃烧性能通过UL94 V-0级,LOI值达到28%。

3 阻燃PA新技术的研究进展

随着对阻燃PA的深入研究,已有许多提高PA阻燃性能的方法和技术,但是想要拓宽阻燃PA应用市场和发展前景,必须在提高阻燃性能的同时,在环境友好、提高综合性能、降低成本、简化与革新技术等方面进行更多的研究。

环境友好是阻燃PA最需关注的方向之一。对于无卤阻燃剂MCA, AlPi,氮磷协效剂的开发和协效利用一直是研究的热点。此外,生物基PA(bio-PA)是阻燃PA在向环境友好迈进的一个重要方向。目前市场上已有的商业化生物基PA包含PA1010, PA610, PA1012, PA11等,基本都是由外国企业所垄断^[56]。C. Negrell等^[57]通过DOPO合成磷二酸衍生物,通过缩聚反应和PA11制得共聚酰胺(coPA),加入至少质量分数0.5%的磷二酸衍生物物的coPA, PA11燃烧性能达

到UL94 V-0级,LOI值最高达到40%,黏度和力学性能几乎没有损失。生物源阻燃剂在环境友好阻燃PA的制备中同样具有相当的价值。C. K. Kundu等^[58]发现来自壳类动物的壳聚糖(CS)和谷类的植酸(IP6)可以形成氮磷协效阻燃剂,将其制成涂层后,可使PA66织物无熔滴现象产生,加速炭层的形成,提升了阻燃性能。硼酸盐与上述阻燃剂交联后可以改善CS-IP6涂层的稳定性。D. Battegazzorea等^[59]用玉米淀粉替代了IFR配方中的季戊四醇,和APP利用涂层技术,在PA1010上用紫外线法固化生物基膨胀阻燃剂,发现热释放速度峰值(PHRR)较原先大幅度下降。另一个方向是把新型环保粘土和PA相结合。经研究,新型改性水滑石(LDH)在聚合物材料到达了使用限时,可以在土壤中以较合适的速率释放,可以恢复所处环境的平衡^[60]。基于水滑石的这种特性,如何把它和PA更好的结合也是环境友好阻燃PA的一个重要方向。M. Hajibeygi等^[61]用含有吡啶环和酰亚胺基团的PA与有机改性的Zn-Al-LDH(OLDH)用溶液插层技术制备了PA/LDH复合纳米材料(PANC)。和PA相比, PANC热稳定性和质量保持率显著增加,阻燃性能也有所改善。

技术革新能为PA提供更多的阻燃方法和改性方向。PA常见的阻燃技术包括加入偶联剂、微胶囊化、阻燃母粒法等,在已有的研究中都已经取得了不错的成效,提高了PA阻燃性能的同时还能改善相容性较差的问题。随着技术的不断发展,交联阻燃技术和涂层阻燃技术作为新兴技术的代

表,将会是未来发展的重点。交联阻燃技术中的紫外线法、涂层阻燃技术中的紫外线法和逐层组装法在大幅度提高 PA 阻燃性的同时,还具备降低成本、抑制烟气、减少污染等优点^[62-63]。此外,原位聚合和共聚聚合也为阻燃 PA 提供了新的动力。通过这两种方法已经为 PA 提供了不少提高阻燃性能以及改善综合性能的体系,但是仍然需要更多更广的研究在扩大体系储备的同时加速相关工艺的工业化与商业化^[64]。

4 结语

在大力发展无卤、低卤阻燃剂的大环境下,卤系阻燃 PA 虽然仍然占有较大的市场份额,但如果不能尽快推出合适的新型卤系阻燃剂,最终大部分会被淘汰。氮系阻燃剂和磷系阻燃剂与基体相容性差的问题,可以通过微胶囊法和母粒法得到改善,两者形成的氮磷复配体系作为环保膨胀型阻燃剂的代表具有广阔的应用前景。金属氧化物阻燃剂需要通过联合使用,才能以较低的使用量获得合适的阻燃性能。纳米阻燃剂和反应型阻燃剂作为新型阻燃剂能够带来独特的阻燃效果,但都需要更多的研究。阻燃尼龙现阶段的发展有两个大方向,一个是通过不同体系的复配、交联阻燃和涂层阻燃的有机结合使阻燃 PA 技术向提高综合性能的方向发展,另一个是通过生物基 PA、生物源阻燃剂和环保粘土的结合使阻燃 PA 向环境友好的方向发展。

参考文献

- [1] 欧育湘,等. 阻燃剂:性能制造及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
Ou Yuxiang, et al. Flame retardant: Properties, manufacture and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.
- [2] 张月. 精细与专用化学品, 2014, 22(8):20-24.
Zhang Yue. Fine and Specialty Chemicals, 2014, 22(8):20-24.
- [3] 吴朝亮,等. 广东化工, 2010, 37(3):24-25.
Wu Chaoliang, et al. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(3):24-25.
- [4] Lu Shuiyu, et al. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8):1661-1712.
- [5] 张亨博. 消防技术与产品信息, 2014(5):12-14.
Zhang Hengbo. Fire Technique and Products Information, 2014(5):12-14.
- [6] Horrocks A R, et al. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(12):2503-2510.
- [7] 李辉,等. 工程塑料应用, 2017, 45(11):51-54, 65.
Li Hui, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):51-54, 65.
- [8] 姜建洲,等. 合成技术及应用, 2014, 29(3):9-12.
Jiang Jianzhou, et al. Synthetic Technology and Application, 2014, 29(3):9-12.
- [9] 马艳. 化工时刊, 2014, 28(4):33-34.
Ma Yan. Chemical Industry Times, 2014, 28(4):33-34.
- [10] 王丰,等. 工程塑料应用, 2015, 43(2):104-107.
Wang Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):104-107.
- [11] 杨业昕,等. 塑料科技, 2016, 44(1):64-68.
Yang Yexin, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):64-68.
- [12] Tao Wei, et al. Applied Surface Science, 2018, 456(3):751-762.
- [13] 许娜,等. 合成纤维工业, 2019, 42(2):45-49.
Xu Na, et al. China Synthetic Fiber Industry, 2019, 42(2):45-49.
- [14] 肖媛芳,等. 工程塑料应用, 2016, 44(1):45-48.
Xiao Yuanfang, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):45-48.
- [15] 董文杰,等. 工程塑料应用, 2017, 45(11):40-45.
Dong Wenjie, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):40-45.
- [16] 赵泽文,等. 塑料科技, 2018, 46(12):128-132.
Zhao Zewen, et al. Plastics Science and Technology, 2018, 46(12):128-132.
- [17] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京:国防工业出版社, 2009.
Ou Yuxiang. Flame retardant[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009.
- [18] 伍小明,等. 精细与专用化学品, 2018, 26(3):7-10.
Wu Xiaoming, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2018, 26(3):7-10.
- [19] 谢恺君. 科技创新与应用, 2017(7):81.
Xie Kaijun. Technology Innovation and Application, 2017(7):81.
- [20] 杨福兴,等. 现代塑料加工应用, 2019, 31(1):5-8.
Yang Fuxing, et al. Modern Plastics Processing and Application, 2019, 31(1):5-8.
- [21] 李谦,等. 塑料工业, 2013, 41(S1):86-89.
Li Qian, et al. China Plastics Industry, 2013, 41(S1):86-89.
- [22] 游一兰,等. 中南大学学报:英文版, 2019(1):88-97.
You Yilan, et al. Journal of Central South University: English, 2019(1):88-97.
- [23] Lim K S, et al. Composites Part B Engineering, 2016, 84:155-174.
- [24] Xu Miaojun, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2017(28):1382-1395.
- [25] 金松,等. 塑料工业, 2017, 45(1):9-13.
Jin Song, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(1):9-13.
- [26] Zhan Zhaoshun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117(4):66-74.
- [27] Ramani A, et al. Polymer Degradation And Stability, 2014, 105(12):1-11.

- [28] Liu Gousheng, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(23):31–35.
- [29] Fang Keyi, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(2):377–385.
- [30] Jin Xiaodong, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29):24964–24975.
- [31] 肖媛芳. 改性 MCA 磷氮协同阻燃剂的制备及其对 PA6 阻燃性能的影响 [D]. 广州: 广州大学, 2017.
Xiao Yuanfang. Preparation of modified MCA phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant and its effect on flame retardancy of PA6[D]. Guangzhou:Guangzhou University, 2017.
- [32] Huang Weijiang, et al. *Polymer Bulletin*, 2018, 76(4):2061–2080.
- [33] Ribeiro M C S, et al. *Materials Today Proceedings*, 2015, 2(1):8–19.
- [34] 周燕雪. 东莞理工学院学报, 2014, 21(3):59–64.
Zhou Yanxue. *Journal of Dongguan University of Technology*, 2014, 21(3):59–64.
- [35] 李玉芳. 乙醛醋酸化工, 2017, 25(4):46–49.
Li Yufang. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates*, 2017, 25(4):46–49.
- [36] 唐小强, 等. 工程塑料应用, 2018, 46(12):46–51.
Tang Xiaoqiang, et al. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(12):46–51.
- [37] Li Minghui, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2016, 35(5):435–444.
- [38] 蒋文俊, 等. 功能材料, 2010, 41(3):527–530.
Jiang Wenjun, et al. *Functional Materials*, 2010, 41(3):527–530.
- [39] Lao S C, et al. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43(17):1803–1818.
- [40] 左晓玲, 等. 塑料工业, 2013, 41(6):103–108.
Zuo Xiaoling, et al. *China Plastics Industry*, 2013, 41(6):103–108.
- [41] 李明英, 等. 塑料工业, 2008, 36(12):42–45.
Li Mingying, et al. *China Plastics Industry*, 2008, 36(12):42–45.
- [42] Vahabi H, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 119:8–14.
- [43] Liu Mingxian, et al. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(8):1498–1525.
- [44] Hao Ayao, et al. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(1):157–167.
- [45] Boonkongkaew M, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(14):10181–10193.
- [46] Ayesha K. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology Research*, 2018, 6(1):72–78.
- [47] Sun Jun, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(10):1099–1107.
- [48] Zhang Sheng, et al. *Polymer Composites*, 2018, 40(3):1884–1892.
- [49] 方海燕, 等. 黑龙江工业学院学报: 综合版, 2017, 17(7):35–38.
Fang Haiyan, et al. *Journal of Jixi University:Comprehensive Edition*, 2017, 17(7):35–38.
- [50] 刘岩, 等. 现代塑料加工应用, 2012, 24(2):12–15.
Liu Yan, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2012, 24(2):12–15.
- [51] Li Lili, et al. *Polymer Composites*, 2015, 36(5):892–896.
- [52] 李建华, 等. 塑料, 2018, 47(4):55–58.
Li Jianhua, et al. *Plastics*, 2018, 47(4):55–58.
- [53] Mourgas G, et al. *Appl Polym Sci*, 2019, 136(31).DOI: 10.1002 / app.47829z.
- [54] Liu Ke, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 163(7):151–160.
- [55] 成沂南. 反应型磷氮阻燃剂 BPOAP 的合成及其阻燃尼龙 66 研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
Cheng Yinan. Study on synthesis of reactive phosphorus-nitrogen flame retardant (BPOAP) and its flame-retardant polyamide 66[D]. Nanjing:Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017.
- [56] Levinta N, et al. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(5).DOI:10.1007 / s42452-019-0431-6.
- [57] Negrell C, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 134:10–18.
- [58] Kundu C K, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 121(3):173–181.
- [59] Battegazzorea D, et al. *RSC Adv*, 2015, 5(49):39424–39432.
- [60] Bernardo M P, et al. *ACS Sustainable Chemistry &Engineering*, 2018, 6(4):5152–5160.
- [61] Hajibeygi M, et al. *Applied Clay Science*, 2015, 114:256–264.
- [62] 华林林. 尼龙 6 的紫外光交联及其阻燃材料的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
Hua Linlin. Studies on photo-crosslinking of PA6 and its flame retardant materials[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2013.
- [63] Wang Deyi et al. *Novel fire retardant polymers and composite materials[M]*. Cambridge:Wood Publishing, 2017.
- [64] 吕文涛, 等. 化学通报, 2017, 80(2):157–172.
Lyu Wentao, et al. *Chemical Bulletin*, 2017, 80(2):157–172.