

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.11.027

阻燃 PA6 复合材料研究进展

郑骏驰^{1,2}, 舒帮建^{1,2}, 孙兆懿^{1,2}, 吴超^{1,2}, 孟征^{1,2}, 黄兴宇^{1,2}, 苏昱^{1,2}, 肖军敏^{1,2}, 姜昊^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 归纳了聚酰胺 6 (PA6) 的燃烧机理, 总结了设计阻燃 PA6 材料的主要思路。列举了卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂及无机阻燃剂等阻燃剂以共混填充方式改善 PA6 阻燃性的内在机理, 介绍了阻燃剂的使用对 PA6 阻燃和力学性能的影响, 总结了几类阻燃剂间存在的协同阻燃作用。以达到阻燃指标为主要目标, 兼顾考虑聚酰胺 6 的力学性能等, 通过阻燃剂选择, 制备方式调整, 能够实现高性能阻燃 PA6 复合材料的制备。但是, 阻燃 PA6 中阻燃剂的填充量偏高, 阻燃剂在燃烧过程中易造成二次污染等问题依然存在, 克服上述问题的同时, 进一步优化阻燃 PA6 材料的综合性能, 是未来阻燃 PA6 材料发展的主要方向。

关键词: 聚酰胺 6; 阻燃复合材料; 阻燃剂; 燃烧特性

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)11-0149-07

Research Progress of Flame Retardant PA6 Composites

Zheng Junchi^{1,2}, Shu Bangjian^{1,2}, Sun Zhaoyi^{1,2}, Wu Chao^{1,2}, Meng Zheng^{1,2}, Huang Xingyu^{1,2}, Su Yu^{1,2}, Xiao Junmin^{1,2}, Jiang Hao^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract : The combustion mechanism of polyamide 6 (PA6) and the strategies for destroying the combustion conditions of PA6 were summarized. Several kinds of flame retardants, such as halogen flame retardant, phosphorus flame retardant, nitrogen flame retardant and inorganic flame retardant were listed. The mechanisms of improving flame retardancy of PA6 by filling these four kinds of flame retardant were also listed. The effects of these flame retardant on the flame retardant and mechanical properties of PA6, and the synergistic effects of these flame retardant were mentioned. In order to achieve flame retardant grade and keep enough mechanical properties for PA6 composites, the preparation of the flame retardant PA6 composites with excellent performance can be realized by selecting an appropriate flame retardant, and using it in a rational manner. However, several problems such as excessive filling and secondary pollution still exists in flame retardant PA6 composites. Overcoming these problems and optimizing the comprehensive properties is the main direction for the future development of flame retardant PA6 composites.

Keywords : polyamide 6; flame-retardant composite; flame retardant; combustion characteristic

聚酰胺 (PA) 是一种以主链分子结构中具有重复的酰胺基团为主要特征的聚合物^[1]。作为最早被开发研究的工程塑料之一, PA 的合成与制备工艺已相对成熟, 二元胺与二元酸缩聚、内酰胺开环聚合、氨基酸缩聚是目前制备 PA 的主要方法^[2]。以 ϵ -己内酰胺为原料, 采用开环缩聚反应可以制备得到聚己内酰胺, 因其重复单元中的碳原子为 6 个, 故被称作 PA6^[3]。与其它的工程塑料相比, PA6 具有自润滑性和耐磨性好、强度高、韧性好、密度低、耐油及耐酸碱性、易于加工成型等众多优点^[4], 因此, PA6 是 PA 类材料中产量最大

的品种^[5]。

近年来, 随着 PA6 复合材料开发、制备技术的不断成熟, PA6 复合材料越来越多地被制备成各种结构或功能制件, 应用在电子产品、汽车及通讯产品中^[6]。上述应用中, PA6 复合材料经常面临高温、易燃、漏电、短路等极端的使用环境。但是, 作为一种典型的聚合物材料, 可燃性是 PA6 在上述极端环境中安全使用的最大隐患。未改性 PA6 的阻燃等级为 UL94 V-2 级, 极限氧指数在 20%~22% 之间, 在接触到明火的情况下, PA6 会发生快速燃烧, 该过程放出大量热的同

通讯作者: 郑骏驰, 博士, 工程师, 从事高分子材料研发工作 E-mail: 937157129@qq.com

收稿日期: 2019-08-19

引用格式: 郑骏驰, 舒帮建, 孙兆懿, 等. 阻燃 PA6 复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(11): 149-155.

Zheng Junchi, Shu Bangjian, Sun Zhaoyi, et al. Research progress of flame retardant pa6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11): 149-155.

时,还会因PA6的熔融,存在有焰滴落现象,这为明火的进一步扩散制造了条件^[7-8]。对于PA6复合材料来说,与其复合的组分可能会对PA6的燃烧起到促进作用,例如:玻纤增强后的PA6会因玻纤的“烛芯效应”而燃烧更快、更强烈^[9]。为防止火灾危害,工业上对汽车、电器等产品中使用的PA6复合材料有着明确的阻燃要求,一般需要其达到UL94 V-0级别^[10]。因此,开发兼顾可靠阻燃性与良好物理力学性能的阻燃PA6复合材料,能够充分保证以该材料制备的相关制件具有充分的使用安全性,扩大这一类材料的应用范围^[11]。近年来,国内外众多科研机构 and 知名公司都进行了阻燃PA6复合材料的相关研究,并取得了众多成果。

笔者归纳了PA6的燃烧机理,总结了抑制PA6燃烧的相关策略,列举了常见的阻燃剂在阻燃PA6复合材料中的应用情况,可为后续阻燃PA6复合材料的制备提供一定的借鉴与参考。

1 PA6的燃烧机理及过程

蒸发燃烧、热分解燃烧及固体表面燃烧是材料燃烧的三种主要形式,其中,热分解燃烧是材料在受热状态下发生分解反应,以此释放出挥发性的可燃性气体,进而由该气体进行燃烧的过程。聚合物材料的燃烧多是以热分解燃烧方式进行^[12]。聚合物材料燃烧能够持续进行的必要条件包括热源、氧气和可燃物,三者相互作用才能使燃烧延续^[13]。对于以热分解为主要燃烧方式的聚合物材料而言,自由基链式反应是其产生可燃气体的过程,因此该过程也是聚合物燃烧的必要条件之一^[14]。

PA6主要含有碳、氢、氧、氮四种元素,是典型的聚合物材料,其燃烧过程也符合聚合物燃烧的基本机理及基本过程。受热升温是PA6燃烧的必要条件之一,在燃烧前其热源一般来源于外部,而燃烧过程中则是燃烧反应释放出的热量作为其进一步燃烧的热源。当PA6材料的整体温度逐渐升高至200℃左右时,材料发生明显的熔融软化,存在于材料表层的聚合物分子开始发生热氧化分解^[15]。温度的进一步升高会促进上述热氧化分解反应,导致大量自由基的产生,新出现的自由基倾向于与PA6分子结构中的亚甲基结合,以此加快PA6的分解^[16]。同时,PA6中具有大量极性键,因此PA6吸水性较强,高温作用下,酰胺键的水解也同时发生,因水解而产生的羰基、羟基、羧基和氨基等都可以催化PA6的进一步分解^[17]。PA6分解后主要产生含碳的小分子可燃物,表征能够证实,这些小分子可燃物主要是己内酰胺和环戊酮,此外还有戊内酯、含氮的环状化合物和己二酸酯^[18]。PA6分解释放的小分子可燃物在高温扩散和对流作用下与环境中的氧气充分混合,随后在高温作用下得以引燃,该燃烧反应按照自由基机理持续进行。在PA6燃烧过程中,产生

了大量的热量,这部分热量除了会释放到外界,还会继续作用于PA6材料本身,进一步促进其热分解反应的进行。当作用于PA6本身的热量所导致产生的小分子可燃物的量多于燃烧消耗的可燃物量时,即使将引起燃烧的外部热源去除,燃烧过程还是会不断持续下去^[19]。随着局部PA6燃烧的不断进行,更多的PA6被引燃并燃烧。在燃烧初期,火焰强度不高,热传导和热对流是使燃烧不断传播的主要因素。但是随着燃烧的不断扩散,燃烧火焰所发出的热辐射量不断增大,从而成为了最重要的热传递途径,燃烧也随之迅速发展。

2 阻燃PA6的设计

热源、空气、可燃物和自由基反应是PA6燃烧的几个因素,阻燃的本质是通过物理和化学作用阻止或减缓上述几个因素起作用^[20]。在不改变PA6基体情况下,添加阻燃剂是消除PA6燃烧条件的重要方法。不同阻燃剂发挥其阻燃作用的模式有所差异,根据阻燃剂具体的作用模式,可将阻燃剂分为凝聚相阻燃模式、气相阻燃模式及协同阻燃模式^[21]。

气相阻燃是指在气相中发挥阻燃剂的作用,抑制或中断可燃性气体混合物的燃烧反应^[22]。气相阻燃的具体方式可分两种,其一是阻燃剂受热分解产生自由基捕捉剂,从而中断自由基反应,进而抑制燃烧反应的进行;其二是阻燃剂受热分解释放出惰性气体,充斥在燃烧中心附近,以此将燃烧中心附近的氧气与气相可燃物的浓度显著稀释,从而抑制燃烧条件的形成,起到阻燃作用。

凝聚相阻燃是指相应的阻燃剂主要在凝聚组分内起到阻燃效果,从而延缓或阻止聚合物的热分解过程,进而起到抑制聚合物燃烧的作用^[19]。凝聚相阻燃的具体方式也分两种,其一是阻燃剂在燃烧过程中受热发生分解,从而大量吸收燃烧中产生的热量,以此阻止燃烧进行;其二是阻燃剂在高温下发生化学反应,从而生成固体金属氧化物(如:三氧化二铝、三氧化二硼及氧化镁等)或高密度蒸汽,上述产物可以覆盖在燃烧材料的表面,阻隔聚合物材料与外界的物质与能量交换,以此抑制燃烧的进行。

除此之外,部分阻燃剂同时具有气相阻燃机理及凝聚相阻燃机理,这类阻燃剂被认为发挥了协效阻燃机理^[23]。因阻燃剂在气相和凝聚相同时发挥作用,聚合物的燃烧会受到更强的抑制。因此,从具体效果上看,发挥协效阻燃作用的阻燃剂可以起到更加高效的阻燃效果,以此减少PA中阻燃剂的用量。

3 不同阻燃剂在阻燃PA6复合材料中的应用

根据阻燃剂与PA6基体的结合方式,可以将PA6中所用的阻燃剂分为反应作用型阻燃剂及填充作用型阻燃剂两大类^[24]。其中,反应作用型阻燃剂在PA6聚合制备或加工成型过程中加入,此类阻燃剂能够化学接枝在PA6分子链

中,以此将阻燃元素或基团引入 PA6 中^[24]。反应作用型阻燃剂的稳定性好,对 PA6 自身的性能影响较小,但是,反应作用型阻燃剂的使用过程存在工艺条件复杂、成本高等问题,因此,这类阻燃剂不易在大规模工业化生产的阻燃 PA6 复合材料中应用。相对而言,填充作用型阻燃剂更为经济、易用,这一类阻燃剂一般在 PA6 复合材料的加工成型过程中加入,通过熔融共混均匀分散在 PA6 基体中,一般仅以物理作用与 PA6 基体结合^[25]。填充作用型阻燃剂是目前工业上制备阻燃 PA6 复合材料的主要阻燃剂,而在填充作用型阻燃剂中,根据其有效组分的化学结构,可细分为卤系、磷系、氮系及无机阻燃剂等几大类^[26]。上述几类化学组成有差异的阻燃剂在发挥阻燃作用的过程中有着不同的物理或化学作用方式,这也导致不同类的阻燃剂有着不同的阻燃效率,同时,阻燃剂的结构对 PA6 的基本物理力学性能也有一定影响。因此,制备高性能阻燃 PA 的关键点就是综合考虑阻燃与力学两方面因素,合理选择使用阻燃剂的种类。

3.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂由于与 PA6 相容性好,阻燃效率高,在 PA6 中的应用很广泛^[27]。在高温作用下,卤系阻燃剂会发生分解,释放出大量卤素自由基,自由基与氢原子的结合能力极强,因此会与聚合物分子链发生反应,夺取氢原子,转化为低分子量卤化氢气体,起到干扰聚合物燃烧中氢氧结合的自由基链反应的作用,以此发挥气相阻燃效果^[28]。同时,卤系阻燃剂也可以与金属氧化物类阻燃剂、含磷阻燃剂、成炭剂等一起使用发挥协效阻燃的作用。

目前,双(六氯环戊二烯环辛烯)十溴二苯醚(DBDPO)、1,2-双(五溴苯基)乙烷(BPBPE)、溴化聚苯乙烯(BPS)、五溴二苯醚(PBDO)、聚二溴苯乙烯(PDBS)、聚丙烯酸五溴(PPBBA)、溴化环氧树脂(BER)是阻燃 PA6 材料中常用的阻燃剂^[29-31]。在上述阻燃剂的基础上,邢晓华^[32]尝试开发了十溴二苯乙烷来替代十溴二苯醚,以解决阻燃剂产生二恶英的问题,另外,邢晓华还将十溴二苯乙烷与三氧化二锑并用,以改善 PA6 的阻燃性,当两者使用比例为 13:5 时,阻燃改性 PA6 的阻燃等级可达到 UL94 V-0 级,同时,该材料的其它性能均与纯 PA6 相当。

2,4,6-三溴苯酚(TBP)可以在 PA6 中起到阻燃增效的效果,近年来,以美国大湖公司为代表的企业以 TBP 为基本组分,制备了商品名为 FF-680TM 的 1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷,并将其推广用于八溴二苯醚的替代使用^[33]。该阻燃剂中的溴含量高达 70% 左右,而且这一阻燃剂的分子结构中包含一定量的反应性羟基,能够在一定程度上吸收日光照射中的紫外光,这使得该阻燃剂还能一定程度上发挥光稳助剂的作用,此外,该阻燃剂分子量大,立体结构复杂,

热稳定性非常好,这也使得该阻燃剂非常适合以 PA6 为代表的需在高温下加工制备的聚合物材料。

近年来,王利等^[34]采用二乙烯基苯-马来酸酐共聚微球、石墨烯、己二胺、苯基磷酰二氯制备出了低卤阻燃剂,研究发现,该阻燃剂与二乙基次磷酸铝具有良好的协同作用,当 PA6 中加入总量为 15% 的阻燃组分(低卤阻燃剂:二乙基次磷酸铝=1:2)时,PA6 复合材料的阻燃等级可达到 UL94 V-0 级,极限氧指数从纯 PA6 的 21.7% 提高到 33.4%,且拉伸强度等力学性能与纯 PA6 基本相当。

3.2 磷系阻燃剂

卤系阻燃剂在使用过程中有产生“二次灾害”的风险,且这类阻燃剂存在十分严重的环境污染问题^[35],无卤阻燃替代有卤阻燃是目前阻燃剂开发的大趋势。在无卤阻燃剂中,磷系阻燃剂的产量最大,应用范围最广。在阻燃机理方面,磷系阻燃剂主要发挥了凝聚相阻燃机理。在燃烧过程中,磷系阻燃剂在高温下发生分解,产生沸点较高的含氧酸,该产物与聚合物进一步反应,使聚合物表面炭化,进而使聚合物表面被高密度的炭层覆盖^[36]。该炭层起到了隔绝聚合物材料与空气接触、弱化材料与燃烧中心间能量传递、阻止聚合物材料高温裂解释放出可燃小分子向燃烧中心靠近等作用,由此实现阻燃的效果。按照分子结构组成,可将磷系阻燃剂分为有机和无机两类,有机磷阻燃剂包括亚磷酸酯、有机盐类、磷氮化合物、磷酸酯、氧化磷及磷多元醇等,无机磷阻燃剂则包括聚磷酸铵、红磷、磷酸铵盐等^[37]。

红磷是典型的无机阻燃剂,因其成分仅含有磷,故在 7% 的添加量下,即可显著改善 PA6 的阻燃性,使其达到 UL94 V-0 级^[20]。然而,红磷化学性质活泼,在常规条件储存时,易发生氧化,同时,纯无机磷与有机 PA 基体相容性不佳;为解决上述问题,通常将红磷制备成微胶囊化阻燃剂来使用^[38]。祝焕等^[39]研究了红磷经微胶囊化后对玻纤增强 PA6 材料阻燃效果的改善,研究表明,在 15% 玻纤增强的 PA6 中加入 16% 的微胶囊红磷,可使材料的极限氧指数上升至 28.5%,材料阻燃等级能够达到 UL94 V-0 级,此外,表征证实,微胶囊红磷在燃烧后于材料表面形成了均匀、致密的炭层,随红磷量增多,炭层的厚度也有所增加。

聚磷酸铵是另一种重要的无机磷阻燃剂,在 PA6 材料中普遍使用,研究表明,单独使用聚磷酸铵时,其用量超过 30% 阻燃效果才足够明显^[40]。将聚磷酸铵与其它磷系阻燃剂并用能够提高其阻燃效率,郭孝乐等^[41]选用 PA6 与季戊四醇磷酸酯的混合物,通过加入聚磷酸铵的方式改善其阻燃性,研究结果表明,当聚磷酸铵的加入量超过 10% 之后,材料的极限氧指数即可由 21% 提高到 24%~25%;进一步增加聚磷酸铵的用量,可使材料的热释放速率峰值及总热释放

量进一步下降;在聚磷酸铵加入量达到 25% 时,材料的热释放速率峰值下降 44.3%,总热释放量下降 20.2%,PA6 的阻燃性得以显著提高。然而,该研究人员还发现,单纯提高聚磷酸铵用量难以克服 PA6 燃烧中的有焰滴落现象,因此需考虑在使用聚磷酸铵为阻燃剂的 PA6 中加入一定的抗滴落助剂。

有机磷阻燃剂具有较高的热稳定性和良好的抗氧化性,磷酸酯类化合物是阻燃 PA6 复合材料中常用的一类有机磷阻燃剂。方科益等^[42]合成了一种超支化聚磷酸双酚 A 酯,将其与蜜胺焦磷酸盐复配后添加到 PA6 中,对复合材料阻燃性能进行测试,结果表明,当阻燃剂的添加量为 20% 时,材料的阻燃等级即可达到 UL94 V-0 级;通过热重分析得知,在空气条件下,该复合材料 600℃ 时的残炭量为 12%,这说明聚磷酸双酚 A 酯与胺焦磷酸盐对 PA6 起到了很好的阻燃和成炭作用。

9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)是近年来科研人员关注较多的一类有机磷系阻燃剂,在实际应用中,DOPO 经常被作为一种反应型阻燃剂的中间体,通过加成、重排等反应生成阻燃性更加高效的衍生物而使用^[43]。Xie Mingchen 等^[44]采用两步法合成了一种星形结构的 DOPO 衍生物,进而评价了其在 PA6 中的阻燃应用,结果表明,在添加量为 25% 时,该材料的阻燃等级能达到 UL94 V-0 级。此外,王欣欣等^[45]将 DOPO 衍生物(DIDOPO)和氨基碳纳米管以一定的比例进行复配,添加到 PA6 中,通过熔融共混制得复合材料,研究结果表明,氨基碳纳米管的加入促进了致密结构炭层的形成,与 DIDOPO 存在协效阻燃的作用。

通过加入一些无机硅酸盐,如:滑石、蒙脱土、分子筛等,进行协同阻燃,可以提高磷系阻燃剂的阻燃效果。赵婉等^[46]研究发现,以果磷酸蜜胺为代表的磷系阻燃剂在与 5% 左右的无机硅酸盐并用时,普遍可以使 PA6 的极限氧指数突破 30%,其阻燃性较阻燃剂单独使用时显著提升。

3.3 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂同样是一种普遍使用的非卤系环保阻燃剂,具有毒性小、热稳定性好、价格低、无腐蚀性等优点。从阻燃原理上看,氮系阻燃剂在高温作用下会进行吸热分解,产生包括氨气、氮气、二氧化氮、水蒸气和二氧化碳在内的不可燃气体,从而能够降低温度,捕捉自由基,充分稀释燃烧中心周围的可燃气体及氧气,破坏燃烧持续的条件,以此达到阻燃的目的^[47]。

分子结构上包含三嗪的氮类化合物是一类被广泛用在 PA6 阻燃改性的氮系阻燃剂,三聚氰胺(MA)及其无机、有机酸盐是这类化合物的典型代表,其中,MA 对 PA6 阻燃性

的改善效果较为明显。为克服 MA 在 PA6 基体中分散性不佳,一般需要复配其它组分进行使用。巴斯夫公司将 MA 与氟化物进行复配,制备出了 KR4025 系列阻燃剂,该阻燃剂用于 PA6 中,可使材料兼具高韧性和良好的阻燃性^[16]。在以己内酰胺为单体合成 PA6 的过程中也可引入 MA,通过与氰尿酸的原位反应过程,生成三聚氰胺氰尿酸盐(MCA),以该方法制备的阻燃改性 PA6 中,阻燃剂有效成分达到 7% 时,材料的垂直燃烧等级即可达到 UL94 V-0 级^[24]。

MCA 本质上是一种由 MA 与氰尿酸在氢键作用下构成的大平面结构复合物,近年来将 MCA 用作 PA6 阻燃改性是一热门课题。Feng Xiaming 等^[48]在二维的二硫化钼上进行 MA 与氰尿酸的超分子聚合,以此制备了 MCA 覆盖二硫化钼的阻燃片材;在 PA6 中使用该阻燃片材,能够使材料表面形成极为致密的焦炭保护层,使材料的热释放速率峰值下降 40%,烟度下降 24%。Tao Wei 等^[49]以含氮碱基的胞嘧啶(C)修饰 MCA,使其氢键网络发生变化,尺寸减小,与 PA6 接触面积增大,从而使燃烧过程中能够释放出更多的氨气与二氧化碳,提高阻燃效率,测试表明,修饰后的 C-MCA 在 9% 添加量下即可使 PA6 的极限氧指数达到 30.7%,阻燃等级达到 UL94 V-0 级。此外,三聚氰胺聚磷酸盐也能够单独或与无机氧化物结合作为阻燃剂。刘策等^[50]研究表明,当三聚氰胺聚磷酸盐在玻纤增强 PA6 材料中的用量超过 18% 时,材料的阻燃等级可以达到 UL94 V-0 级,材料的极限氧指数也可到达 28% 以上。

氮系阻燃剂与磷系阻燃剂可以复配得到协效阻燃剂。肖媛芳等^[51]将红磷与 MCA 两种阻燃剂结合,形成复合阻燃剂,当复合阻燃剂中红磷添加 20% 时,该阻燃剂综合效果最佳,使用该阻燃剂 10% 的情况下,即可使 PA6 的阻燃等级达到 UL94 V-0 级。Chen Yinghong 等^[52]用三聚氰胺和多磷酸盐制得了一种含氮磷协效阻燃剂,当该阻燃剂在玻纤增强 PA6 中的使用量为 25% 时,相应的玻纤增强 PA6 的阻燃等级可达到 UL94 V-0 级,同时该材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、缺口冲击强度、弯曲强度及弯曲弹性模量可分别达到 76.8 MPa,11.7 GPa,4.5 kJ/m²,98 MPa 及 7.2 GPa。

3.4 无机阻燃剂

无机阻燃剂利用了无机物难以燃烧的特性,具有有害烟尘产生量少、热稳定性好、不易变性失效等优势^[53]。更重要的是,许多可以作为阻燃剂使用的无机物,同时也是一种有效的 PA6 填充材料,能够起到减少 PA6 收缩率、改善其材料表面平滑性、降低材料的综合成本等作用^[54]。因此,无机阻燃剂广泛地用在阻燃 PA6 材料的制备中。目前,金属氢氧化物和无机纳米填料是两类在阻燃 PA6 中主要使用的无机阻燃剂^[55]。

以氢氧化镁及氢氧化铝为代表的金属氢氧化物在高温下能够发生化学分解反应,生成一定量的水,水受热蒸发,从而起到降温阻燃的作用;同时,金属氢氧化物化学分解后还会生成化学性质稳定的金属氧化物,这部分金属氧化物沉积在 PA6 的表面,有效起到了将易燃材料与氧气及热量隔绝的作用,以此进一步抑制燃烧,也有抑制烟雾的作用^[56]。但是, S. Duquesne 等^[57]的研究表明,氢氧化镁的阻燃效率不高,在 PA6 中使用量超过 60% 时才能使材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级。而且,作为典型的无机填料,氢氧化镁与 PA6 的相容性不佳。为此,唐小强等^[58]通过使用偶联剂对氢氧化镁进行表面改性的方式提升氢氧化镁与 PA6 的结合性,研究表明,采用醇水溶液水解-接枝的方法,在偶联剂 FN-301 用量为 0.8%~1.2% 时,氢氧化镁能够被充分改性,在 PA6 中,改性后的氢氧化镁用量为 45% 时,材料的阻燃等级即可达到 UL94 V-0 级。

氢氧化镁与其它阻燃组分并用,也能起到良好的协同阻燃效果。陈薪如等^[59]将氢氧化镁与氢氧化铝以 3:1 的比例复配作为阻燃剂,在玻纤增强 PA6 中使用该阻燃剂,可使材料的拉伸强度保持在 100 MPa 以上,弯曲强度超过 150 MPa,极限氧指数达到 31.7%。袁志刚等^[60]的研究表明,在 PA6 中使用 15% 的二丙基次磷酸铝与 MCA 复配的阻燃剂,再加入不到 10% 的氢氧化镁可以显著提高阻燃 PA6 的极限氧指数,达到 30.9%,材料的阻燃性能也可达到 UL94 V-0 级。

无机纳米填料除了可以改善 PA6 的阻燃性,还能够提高材料的耐磨性,提高材料的导电、导热系数,改善 PA6 的着色效果。另外,无机纳米填料价格低廉,在 PA6 中填充对降低材料的综合成本有显著作用。目前,常用的无机纳米填料包括石灰石、蒙脱土、滑石粉、二氧化硅、硅树脂、硅灰石、硫酸钙等。这些无机填料本身不可燃烧,同时能发挥加速 PA6 燃烧炭化、减少 PA6 熔滴、阻隔热量与小分子传递等作用^[37]。将无机纳米填料与其它种类阻燃剂复配使用在阻燃 PA6 中,能够达到理想的阻燃效果,这一方面有不少研究成果。Li Maolin 等^[61]采用一步法制备了 DOPO 接枝的二氧化硅,将该产物用在 PA6 中,可使材料的残炭量增加到 11.6%,极限氧指数达到 31%,阻燃等级达到 UL94 V-0 级;同时,这一复配的阻燃剂还能增加 PA6 燃烧时的黏度,有防止滴落发生的作用。He Wentao 等^[62]通过熔融共混的方式制备了二异丁基次磷酸铝与有机改性蒙脱土比例为 5:1、填充总量为 12% 的阻燃 PA6 复合材料,该材料的极限氧指数最高可达 36%,阻燃等级能够达到 UL94 V-0 级。Li Lili 等^[63]将埃洛石纳米管与 MCA 复配后制备了阻燃填料,可使阻燃 PA6 材料的极限氧指数高达 31.7%,研究证实,埃洛石纳米管与

MCA 在 PA6 中有着协效阻燃作用,PA6 的热稳定性因埃洛石纳米管的使用而提高。

4 结语

PA6 燃烧需要热源、空气、可燃物和自由基反应等条件,对上述燃烧条件进行抑制,是设计阻燃 PA6 材料的主要思路。目前,将阻燃剂与 PA6 共混是制备阻燃 PA6 材料的主要方式,根据化学结构特点,可将阻燃剂分成卤系、磷系、氮系及无机阻燃剂等几大类。不同种类阻燃剂的作用机理存在差异,这也导致不同阻燃剂在阻燃的同时会带来一些副作用,例如:卤系阻燃剂在阻燃过程中会释放出大量的烟雾和卤化氢气体,存在二次污染问题;无机阻燃剂自身阻燃效果有限,需要大量填充才能发挥阻燃效果,难以兼顾材料的阻燃性能与物理力学性能;氮系、磷系阻燃剂与聚合物基体结构差异大,相容性不够好,影响 PA6 的整体性能等。目前,研究人员倾向采用阻燃剂物理复配、阻燃剂化学结合、改性阻燃剂的方式来解决上述问题,相关研究已经取得了一定的进展。通过设计原位反应的方式,将有效阻燃组分占比更高、包含多种有效阻燃结构、阻燃过程不产生有毒有害物、与酰胺结构相容性更好的阻燃剂填充到 PA6 中是阻燃 PA6 材料未来发展的趋势之一。此外,开发针对增强 PA6、功能 PA6 材料的定制型阻燃方案,也是阻燃 PA6 复合材料发展的一个方向。

参考文献

- [1] Rwei S P, et al. Journal of Molecular Structure, 2019, 1186:285-292.
- [2] 王艳红. 气相白炭黑/MC 聚酰胺 6 的阴离子原位聚合制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Wang Yanhong. Preparation and characterization of fumed silica / mc6a via in-situ anionic polymerization[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [3] Huang Juncheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136, doi:10.1002 / app.47388.
- [4] 李康. 原位聚合制备尼龙 6 无机纳米粉体复合材料工艺及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
Li Kang. Study on in-situ preparation and properties of nylon6 / inorganic nanocomposites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [5] Xiang Meng, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 167:533-543.
- [6] 李飞亚. 中国经贸导刊, 2018(29):16-17.
Li Feiya. China Economic & Trade Herald, 2018(29):16-17.
- [7] Batistella M. Applied Clay Science, 2015, 116:8-15.
- [8] Wirasaputra A. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301:614-624.
- [9] Wang Weihua, et al. Polymer Composites, 2015, 36:1 653-1 663.
- [10] 徐亮, 等. 天津科技, 2016, 43(12):25-27.

- Xu Liang, et al. Tianjin Science & Technology, 2016, 43(12):25-27.
- [11] Butnaru I, et al. Polymers, 2015, 7:1 541-1 563.
- [12] 马悦. 次磷酸铝协效体系阻燃聚酰胺 6 的研究 [D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- Ma Yue. Research of flame retardant polyamide 6 composites with synergistic system based on aluminum hypophosphite[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2016.
- [13] 蔡永源. 现代阻燃技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- Cai Yongyuan. Handbook of modern flame retardant technology[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.
- [14] Boonkongkaew M. Journal of Materials Science, 2018, 53:10 181-10 193.
- [15] 肖雄. 上海塑料, 2018(4):15-21.
- Xiao Xiong. Shanghai Plastics, 2018(4):15-21.
- [16] 李莉莉. 基于凝聚相阻燃的聚酰胺 6 二元协效体系构筑及复合材料性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2016.
- Li Lili. Construction of the synergetic polyamide 6 system based on condensed phase flame retardant and research on the properties of composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [17] 徐柯杰. PA6 熔体中己内酰胺阴离子聚合的研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016.
- Xu Kejie. Research of anionic polymerization of caprolactam in polyamide 6 melt[D]. Hangzhou:Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [18] Coquelle M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2014, 106: 150-157.
- [19] 葛骅. 含磷阻燃剂 / 单体的合成及其聚酰胺的热稳定性与阻燃性能研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- Ge Hua. Synthesis of phosphorus-containing flame retardant / monomer and study on thermal stability and combustion properties of polyamide[D]. Hefei:University of Science and Technology of China, 2017.
- [20] 张旭, 等. 精细与专用化学品, 2017, 25(11):10-13.
- Zhang Xu, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2017, 25(11):10-13.
- [21] 何玮嶝. 基于长玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料的结构与服役行为研究 [D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- He Weidi. Study based on the structure and service performances of long glass fiber reinforced polyamide 6 composites[D]. Chengdu:Southwest Jiaotong University, 2016.
- [22] Wang Peng, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 139:104-113.
- [23] 朱文, 等. 广东化工, 2019(4):49-50, 94.
- Zhu Wen, et al. Guangdong Chemical Industry, 2019(4):49-50, 94.
- [24] 赵永真. N-P 复合阻燃剂的制备及其阻燃玻纤增强聚酰胺 6 的研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2018.
- Zhao Yongzhen. Preparation of N-P flame retardants and the applications in glass-fiber / polyamide 6 composites[D]. Zhuzhou:Hunan University of Technology, 2018.
- [25] Arjmandi Reza, et al. Fibers and Polymers, 2018, 19:914-926.
- [26] 黄笑雪. 有机阻燃剂的合成及其在聚酰胺工程塑料中的应用研究 [D]. 上海: 东华大学, 2015.
- Huang Xiaoxue. Synthesis of Organic Flame Retardant Applied in Polyamide Engineering Plastics [D]. Shanghai:Donghua University, 2015.
- [27] Lee M A. Halogen based flame retardant glass fiber reinforced polyamide resin composition and method for preparing the same:US, 9670361[P]. 2017-06-06.
- [28] 鲁哲宏, 等. 化学研究, 2018, 29(3):310-316.
- Lu Zhehong, et al. Chemical Research, 2018, 29(3):310-316.
- [29] 李强林, 等. 纺织学报, 2019, 40(4):177-184.
- Li Qianglin, et al. Journal of Textile Research, 2019, 40(4):177-184.
- [30] 朱凤丽. 溴代苯乙烯聚合物的合成及其阻燃性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- Zhu Fengli. Study on synthesis and flame retarded property of bromostyrene polymers[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2018.
- [31] Heberle A N A, et al. Journal of Catalysis, 2017, 351:136-145.
- [32] 邢晓华. 新型阻燃剂十溴二苯乙烷的合成研究 [D]. 济南: 山东大学, 2007.
- Xing Xiaohua. Study on the synthesis of decabromodiphenylethane for flame retardant[D]. Jinan:Shandong University, 2007.
- [33] Ren Man, et al. Environmental Pollution, 2017, 226:394-403.
- [34] 王利, 等. 工程塑料应用, 2018(10):117-120, 127.
- Wang Li, et al. Engineering Plastics Application, 2018(10):117-120, 127.
- [35] 孙军. 新型无卤阻燃聚酰胺纤维、织物的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- Sun Jun. An investigation on novel halogen free flame retardant polyamide fibers / fabrics[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2015.
- [36] 李泓成. 多元素协同螺环磷系阻燃剂的合成及阻燃性能的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- Li Hongcheng. Synthesis and flame retardant properties of multielement spiro phosphorus flame retardants[D]. Beijing:Beijing Institute of Technology, 2015.
- [37] 赵泽文, 等. 塑料科技, 2018(12):128-132.
- Zhao Zewen, et al. Plastics Science and Technology, 2018(12): 128-132.
- [38] 谢恺君. 科技创新与应用, 2017(7):81.
- Xie Kaijun. Technology Innovation and Application, 2017(7):81.
- [39] 祝焕, 等. 塑料科技, 2014(9):48-51.
- Zhu Huan, et al. Plastics Science and Technology, 2014(9):48-51.
- [40] 唐开菊. 高聚合度聚磷酸铵阻燃短玻纤增强尼龙 6 的研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2016.
- Tang Kaiju. Study on the flame retardant properties of short glass fiber reinforced nylon 6 by ammonium polyphosphate with high polymerization degree[D]. HeFei:HeFei University of Technology, 2016.

- [41] 郭孝乐,等. 北京服装学院学报,2019(2):1-8.
Guo Xiaole, et al. Journal of Beijing Institute of Clothing Technology, 2019(2):1-8.
- [42] 方科益,等. 高分子学报,2011(1):55-62.
Fang Keyi, et al. Acta Polymerica Sinica, 2011(1):55-62.
- [43] Salmeia K A. Polymer Degradation and Stability, 2015, 113:119-134.
- [44] Xie Mingchen, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134:1-11.
- [45] 王欣欣,等. 高分子学报,2019(4): 419-428.
Wang Xinxin, et al. Acta Polymerica Sinica, 2019(4): 419-428.
- [46] 赵婉,等. 塑料,2015,44(6):41-44.
Zhao Wan, et al. Plastics, 2015, 44(6):41-44.
- [47] 林涛,等. 塑料科技,2017,45(5):114-118.
Lin Tao, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(5):114-118.
- [48] Feng Xiaming, et al. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 252-264.
- [49] Tao Wei. Applied Surface Science, 2018, 456:751-762.
- [50] 刘策. 无卤阻燃玻纤增强尼龙 6 复合材料的制备及性能 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2018.
Liu Ce. Preparation and properties of halogen-free flame retardant glass-fiber reinforced nylon 6 composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2018.
- [51] 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.
- [52] Chen Yinghong, et al. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91:2 003-2 013.
- [53] 孙建红,等. 无机盐工业,2019,51(2):1-7.
Sun Jianhong, et al. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(2): 1-7.
- [54] 党力,等. 中国塑料,2018(9):1-8.
Dang Li, et al. China Plastics, 2018(9):1-8.
- [55] Gao Yanshan, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2:10 996-11 016.
- [56] Mateen M, et al. Materials, 2015, 8:5 621-5 646.
- [57] Duquesne S, Thermochimica Acta, 2013, 551:175-183.
- [58] 唐小强,等. 工程塑料应用,2018,46(12):42-47.
Tang Xiaoqiang, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):42-47.
- [59] 陈薪如,等. 化工新型材料,2018(7):151-154, 158.
Chen Xinru, et al. New Chemical Materials, 2018(7):151-154, 158.
- [60] 袁志刚. 二丙基次膦酸铝 / 三聚氰胺及其盐 / 纳米氢氧化镁对尼龙 6 的阻燃作用研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
Yuan Zhigang. Synergistic flame retardancy of aluminium dipropylphosphinate / melamine and its salts / nanometer magnesium hydroxide in polyamid 6[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014.
- [61] Li Maolin. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133:10.1002 / app.42932.
- [62] He Wentao. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144:442-453.
- [63] Li Lili, et al. Polymer composites, 2015, 36:892-896.
-
- (上接第 143 页)
- 45(10):25-29.
- [29] 阳玉球,等. 产业用纺织品,2017,35(8):21-25.
Yang Yuqiu, et al. Technical Textiles, 2017, 35(8):21-25.
- [30] 播磨一成,等. 产业用纺织品,2017,35(6):14-20.
Issei Harima, et al. Technical Textiles, 2017, 35(6):14-20.
- [31] 吴维新,等. 工程塑料应用,2013,41(1):23-26.
Wu Weixin, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):23-26.
- [32] 肖利群,等. 塑料工业,2015(8):65-69.
Xiao Liqun, et al. China Plastics Industry, 2015(8):65-69.
- [33] 朱春龙,等. 现代塑料加工应用,2017(3):29-31.
Zhu Chunlong, et al. Modern Plastics Processing and Application, 2017(3):29-31.
- [34] 彭文理,等. 工程塑料应用,2017,45(11):131-135.
Peng Wenli, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):131-135.
- [35] 李敬媛,等. 中国塑料,2013,27(12):47-51.
Li Jingyuan, et al. China Plastics, 2013, 27(12):47-51.
- [36] 崔晓倩,等. 塑料工业,2016,44(4):106-110.
Cui Xiaoqian, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(4):106-110.
- [37] Guo Jianbing, et al. Advanced Materials Research, 2013, 652-654:93-97.
- [38] Song Jiuqiang, et al. Polymers and Polymer Composites, 2017, 25(1):23-28.
- [39] 张志成. 玻璃纤维织物增强聚丙烯复合材料浸渍机理及界面结合性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
Zhang Zhicheng. Research on the impregnation mechanism of glass fabric / polypropylene composites and interface bonding performance[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [40] 杨建军,等. 玻璃钢 / 复合材料,2016(9):49-54.
Yang Jianjun, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2016(9):49-54.
- [41] Luo Guojun, et al. Composites Part B:Engineering, 2017, 111:190-199.
- [42] Zhang Daohai, et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2015, 28(5):643-655.
- [43] Cui Linfang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(5):doi:10.1002 / app.45768.
- [44] 吴亚东,等. 工程塑料应用,2017,45(6):1-6.
Wu Yadong, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(6): 1-6.
- [45] Russo P, et al. Polymer Composites, 2016, 37(8):2 452-2 459.