

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.029

阻燃尼龙的制备与性能分析研究进展

许光晟¹, 胡宏军²

(1. 郑州大学, 郑州 450001; 2. 浙江航通舟新材料有限公司, 浙江金华 321000)

摘要: 阐述阻燃剂类型、制备方法、性能和阻燃机理, 并对阻燃尼龙发展趋势进行分析。通过对比不同阻燃剂对尼龙的物理性能、化学性能影响, 得出不同阻燃剂优劣和适用范围。碱性、氮系阻燃剂通过联合其它阻燃剂, 可弥补自身阻燃效果不理想和物理性差的问题, 特别是在添加玻璃纤维的情况下, 阻燃尼龙的拉伸性能大幅提升。并指出碱性、氮系阻燃剂是阻燃尼龙未来发展方向, 卤、磷系阻燃剂需要新技术融合, 才能扩大自身的适用范围。构建新型阻燃体系, 诸如复配协同阻燃体系等, 兼顾阻燃功能, 并赋予其抗冲击、抗静电、拉伸性能高等其它功能, 将是阻燃尼龙未来发展的重点方向。

关键词: 阻燃尼龙; 制备原理; 性能分析; 进展

中图分类号: TQ323.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0147-04

Progress of Preparation and Performance Analysis of Flame Retardant Nylon

Xu Guangsheng¹, Hu Hongjun²

(1. Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhejiang Hangtongzhou New Materials Co., Ltd, Jinhua 321000, China)

Abstract: The types, preparation methods, properties and mechanisms of flame retardants were summarized and the development trend of flame retardant nylon was analyzed. By comparing the physical and chemical effects of different flame retardants on nylon, the advantages and disadvantages of different flame retardants were obtained. By combining other flame retardants, the alkaline and nitrogen flame retardants making up for the problems that is poor flame retardants and having physical properties, especially in the case of adding glass fiber, the tensile and extensibility of the flame retardant nylon was greatly improved. It was pointed out that alkaline and nitrogen flame retardants are the future development direction of flame retardant nylon. Halogen and phosphorus systems need new technology to be integrated in order to expand their scope of application. Constructing new flame retardant systems, such as composite synergistic flame retardant system and so on, which is taken into account the flame retardant function and endowing it with impact resistance, antistatic, tensile properties and other functions will be the future development direction of flame retardant nylon.

Keywords: flame retardant nylon; preparation principle; property analysis; progress

尼龙 (PA) 是主链含有酰胺基团的杂链聚合物, 品种包含: PA6, PA66, PA610, PA1010, PA11, PA12, PA612 等, 其中, PA6 和 PA66 的应用范围最广。PA 具有耐高温、抗拉伸能力强、耐磨性好的特点^[1], 广泛应用于汽车、电子、化工和建筑领域。然而, PA 自身极限氧指数较低, 容易被引燃, 所以其阻燃性研究一直是其发展重点。阻燃 PA 属于自熄型聚合物, 氧指数为 24%, 达到 UL94 V-2 等级, 但不适用于电子、电器和建筑等高阻燃要求领域, 需要进行阻燃性改进。无卤阻燃剂可以增强 PA66 的自熄性, 对其物理性能影响小, 燃烧

后无有害气体, 是理想的阻燃添加剂。但是, 阻燃剂存在性能不稳定、添加量大、物理性能差的不足, 而且需要进行配色处理。阻燃添加剂对 PA 基质的物理性能和化学性能产生显著影响, 笔者对阻燃 PA 的制备原理、物理性能进行综述性分析, 对比各自优劣, 并指出阻燃 PA 的发展趋势。

1 阻燃剂类型

PA 阻燃方式为 2 种, 一种是在聚合过程中, 增加阻燃活性官能团, 实现反应型阻燃, 另一种是增加复合阻燃剂^[2]。前者由于改变 PA 的化学性质, 破坏其结晶结构, 使生产变得

通讯作者: 胡宏军, 研究生, 讲师, 主要从事高分子材料研究 E-mail: 783988246@qq.com

收稿日期: 2018-08-08

引用格式: 许光晟, 胡宏军. 阻燃尼龙的制备与性能分析研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(10):147-150.

Xu Guangsheng, Hu Hongjun. Progress of preparation and performance analysis of flame retardant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):147-150.

复杂,增加生产成本而较少应用。

1.1 复合阻燃剂

(1) 卤系阻燃剂。

卤系阻燃剂是阻燃 PA 制备的重要添加剂,其中,以溴系阻燃剂为主。在 PA 中添加溴及其氧化物、金属盐,可达到理想的阻燃效果,而且对基础材料的物理、化学性能影响小。然而,在 1986 年瑞士科学家发现,添加多溴二苯醚阻燃剂的 PA 在燃烧过程中,释放二苯并二恶英和二苯并呋喃等有毒物质,使得人们逐渐放弃多溴二苯醚阻燃剂的应用^[3]。十溴二苯烷是传统卤系阻燃剂的理想替代物,由于分子中不含醚键,不会产生致癌物质。

溴化聚苯乙烯燃烧时不释放二恶英等致癌物,是多溴二苯醚类阻燃剂的代用品。魏炳举^[4]采用聚苯乙烯为原料,氯化溴为溴化剂,以三氯化锑为催化剂合成溴化聚苯乙烯。制得产品的溴含量、玻璃化转变温度及颜色均较好,收率在 90% 以上。刘琳等^[5]利用溴化聚苯乙烯与三氧化二锑联合使用,对 PA6 进行阻燃性能优化,阻燃效果达到 UL94 V-0 等级,具有抑烟作用,满足家用电器阻燃要求。

(2) 氮系阻燃剂。

常见氮系阻燃剂包括:三聚氰胺、三聚氰酸、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)及其衍生物。氮系阻燃剂自身阻燃效果不理想,常与卤系衍生物、金属氧化物、磷系化合物联合使用。MCA 自 20 世纪 70 年代开始作为阻燃剂,常与三氧化二锑、磷系、酚系阻燃剂联合使用,是应用最广的氮系阻燃剂。MCA 熔点在 400℃ 以上,直接分解和升华,所以在 PA 中分散不均。王利萍等^[6]利用改性 MCA 对 PA6 阻燃性进行优化,取得理想的超细分散效果。另外,MCA 与硝酸钾、聚氨酯联合使用,避免燃烧时出现熔融滴淌现象。

施楣梧等^[7]将纺丝级 PA6 与三聚氰胺以及辐敏剂三烯丙基氰尿酸酯(TAC)共混后造粒压片,再经 γ 辐射。结果表明:在 12 kGy~100 kGy 的辐照剂量范围内,不含 TAC 的阻燃体系辐射后氧指数有小幅度的增加,熔滴情况变化不大;含 TAC 的阻燃体系随辐照剂量和三聚氰胺用量的增加,氧指数逐渐增加,熔滴情况逐步得到改善直至无熔滴,垂直燃烧性能达 UL94 V-0 级。

同时,三聚氰胺、三聚氰酸、MCA 与硅灰石的联合使用,铝盐类、磷酸盐、MCA、硼酸锌的联合使用,均可在保持原有物理、化学性能的基础上,显著提高对 PA 的阻燃效果。

(3) 磷系阻燃剂。

磷系阻燃剂包括:红磷、磷酰胺、磷氮化合物和各种磷酸盐,其具有稳定性好、无挥发、无毒性、阻燃效果显著等特点。氮磷复合阻燃剂可提高 PA 阻燃效果,减少阻燃剂使用量。为增强磷系阻燃效果,其与碳酸镁、氢氧化镁、丙烯酸类

阻燃剂联合使用。

红磷含磷量高,燃烧产生大量磷酸,联合阻燃剂用量较少,并具有高效、抑烟、低毒等特点,是性能优良的阻燃剂之一。然而,在实际应用过程中,红磷容易水解、易氧化、释放有毒气体磷化氢等不足,而且在混炼过程中,存在爆炸隐患,与 PA 基质相容性差,不易分散等问题。另外,红磷自身颜色也限制其应用范围,于娜娜等^[8]利用聚丙烯接枝羟甲基丙烯酸酯作为增容剂,添加红磷对 PA6 进行阻燃性能优化,获得氧指数为 24% 的结果。但是,需要增加配色剂,调整 PA6 颜色,使其符合实际生产要求。因此,将红磷作为阻燃剂时,需要对其进行包覆,获得比较理想的应用效果。谢恺君^[9]从红磷阻燃 PA 机理出发,提出红磷微胶囊化改性、红磷阻燃母粒、红磷阻燃协效剂的使用都可以提高红磷的阻燃性能。张建均等^[10]利用氢氧化镁包覆红磷、玻璃纤维复合增强、阻燃 PA66,阻燃 PA66 材料具有良好的绝缘性、拉伸性,并广泛应用于电子元件生产领域。另外,德国 Clariant 公司以次磷酸为基质,开发出 ExolitOP1311 和 1312M1 阻燃剂,增强 PA66 的阻燃性,并结合玻璃纤维,提高 PA 的拉伸性,使其物理、化学性能达到最优。国内学者合成出高聚合磷酸密胺,与自制阻燃剂协同发挥阻燃效果,并配合玻璃纤维,实现对 PA6 的综合性能提高,并达到国外同类产品的阻燃标准。

(4) 碱性阻燃剂。

碱性阻燃剂主要以金属镁、铝为主,其既具有阻燃作用,又具有填充剂和抑烟作用。然而,碱性阻燃剂与 PA 基质混合,易出现团聚现象,降低材料性能,需要对其进行表面细化处理。另外,钛酸酯和硅烷类偶联剂,可提高分散效果,提升 PA 基质阻燃性能。实践结果显示,碱性阻燃剂与聚胺丙基苯基倍半硅氧烷具有明显协同效果,降低 PA 热释放速率,提高极限氧指数。

1.2 反应型阻燃剂

反应型阻燃的生产技术复杂,成本相对高,应用范围有限。目前,反应型阻燃是在链键上增加三芳基氧化磷,诸如,双苯基氧化磷,在 PA 基质中形成官能团,发挥阻燃作用。高健等^[11]将双苯基氧化磷引入 PA66 中,形成永久阻燃的共聚单体。通过红外设备测得 PA66 中存在双苯基氧化磷结构单元,证明 PA 基质发生共缩聚反应。周岚等^[12]以次磷酸、原甲酸三甲酯、丙烯腈等为原料,合成双(2-羧基乙基)膦酸,其起始分解温度 200℃,并具有良好的成炭性,属于 PA66 新型反应型阻燃剂。

2 阻燃 PA 的性能分析

2.1 阻燃 PA 的物理、化学性能

阻燃要从燃点、材料和氧气三要素入手。PA 在高温下分解为可燃气体,其与氧气混合,会发生燃烧反应。阻燃主

要通过阻碍一种以上因素,使燃烧不能顺利发生。阻燃机制分为4种,固相阻燃、气相阻燃、膨胀阻燃以及协效阻燃。卤系阻燃通过气相阻燃实现,在气化过程中,卤素自由基与热分解产物发生卤化反应,形成卤化氢,降低燃烧反应速率、终止自由基间的碰撞、减少PA热传导。PA聚合物低于持续燃烧最低限度,火焰由于缺乏燃料和卤化氢覆盖材料,稀释空气中的氧含量,最终熄灭火焰。

磷系阻燃剂通过固、气相共同作用实现,其与聚合物生成含氧酸,形成脱水碳层,达到隔绝空气的目的。红磷热解后释放 $\text{PO}\cdot$ 自由基,与PA中的 $\text{HO}\cdot$ 自由基结合,达到气相阻燃的目的。聚磷酸铵让PA材料炭化,在聚合材料表面形成蜂窝状隔氧炭层,阻止PA进一步分解,改变最终气相产物组成,完成热降解过程。

碱性阻燃剂受热分解后,形成结晶水,其吸收聚合物释放的热量,降低PA的温度,并产生水蒸气,稀释可燃气体的浓度。同时,碱性阻燃剂可以生成耐火金属氧化物,发生热氧交联反应,在PA聚合物表面形成隔氧炭化层,减弱燃烧的热传导、传质效应,达到阻燃的目的。

氮系阻燃剂通过分解,产生水和隔绝气体氮气、氨气、 CO_2 ,降低可燃气体浓度,达到阻燃效果。MCA通过气相阻燃,需要改变气相产物,才能增加凝固相成炭量,在聚合物表面形成致密保护层,达到高效阻燃的目的。

上述阻燃剂可以单独使用,也可以联合使用,形成复合阻燃剂,显著提高阻燃效果。

2.2 阻燃PA的内部变化

阻燃PA的表面、断面的形态、组成、晶体结构、磁场和电场的扫描工具为电子扫描显微镜,其可清楚观察内部结构。廖声涛等^[13]利用X射线、电子显微镜和旋转流变仪,观察蒙脱土与PA6的相互作用,发现蒙脱土在PA6中均匀分散,而且蒙脱土片层在空间形成三维粒子网络,使大分子整体呈现出“类固”流变响应,改善熔体稳定性,有效阻止PA6的燃烧,效果显著。

李碧霞等^[14]采用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复配聚氨丙基苯基倍半硅氧烷(PAPSQ)阻燃改性PA6,利用锥形量热仪测定了阻燃PA6的释热速率、总释热量、质量损失速率等,结果显示,PA6的释热速率、总释热量和质量损失速率均明显下降,PAPSQ与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复配对PA6有协同阻燃效果。

差示扫描量热法具有高分辨率的优势,对热量可进行定量分析。黄年华等^[15]利用差示扫描量热法对PA6基体和添加MCA阻燃剂的PA6进行对比分析,结果显示:添加MCA阻燃剂的PA6出现吸热峰值。结合红外光谱分析设备,发现添加MCA阻燃剂在凝缩相和气相反应区发挥阻燃作用,而且分解产生三嗪类热稳定性高和隔氧气体(CO_2 、氨

气),进一步发挥阻燃作用。

另外,阻燃效果分析工具还有傅立叶变换红外光谱分析仪、热重分析法等。热重分析法可以在一定温度下,借助惰性气体保护,分析阻燃材料的热降解行为,以残余物质量判断测试物质质量和温度间的关系。

3 阻燃PA的研究进展

阻燃PA技术不仅满足实际生产的力学性能、阻燃性,而且要综合考虑环保、健康、相关政策、国际贸易等方面的因素,向环境友好、生产高效、操作简单、制造低廉方向发展。

在环境友好方面,郝冬梅等^[16]采用自制无卤阻燃剂(IFR)对30%玻纤增强PA6复合材料进行阻燃改性,当IFR加入量为25%时,PA6阻燃复合材料的极限氧指数达到31%,阻燃级达V-0级,而拉伸强度为78.86 MPa,材料综合性能比较优异。热重分析数据表明,IFR的加入,改变了PA6复合材料的热分解行为,改善了成炭效果。刘策^[17]通过添加了改性三聚氰胺聚磷酸盐的阻燃玻纤,优化复合PA6的热稳定性,提高PA6复合材料的阻燃性能。实验结果显示,添加阻燃玻纤的PA6材料,可以达到UL 94 V-0级,极限氧指数 $> 28\%$ 。李明猛等^[18]利用热聚合法制作氮、磷无卤阻燃剂,用于玻纤增强PA6,并引入成炭催化剂杂多酸,从而使有毒气体释放量大幅减少,具有低烟密度、低毒性特点,符合环保要求。环保性阻燃剂不仅可以增强PA物理性,而且减少生产造成的环境污染,抑制燃烧过程中产生的毒性,避免对人、动、植物产生危害。

阻燃剂用量调节,既减少燃烧过程中有毒物质的排放量,又提高生产效率。刘渊等^[19]采用氮磷型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)与硼改性酚醛树脂(BPF)组成的复合阻燃体系对玻纤增强PA66复合材料进行阻燃,获得了阻燃性能优异、力学性能良好的增强复合材料。添加25% BPF/MPP复合阻燃剂可使20%玻纤增强PA66复合材料的阻燃级别达UL94 V-0等级(1.6 mm),极限氧指数增加至25.3%。刘彦明等^[20]利用热分析法对添加MCA阻燃剂的PA进行分析,得出结论:MCA在燃烧过程中具有炭化、发泡双重作用。但是,国内未开发出微胶囊化、复合协效微胶囊化MCA,该方向会是MCA未来研究重点。

新技术、新材料的应用,将构建出新型阻燃体系,诸如,复配协同阻燃体系等^[21-22]。兼顾阻燃功能,并赋予其抗冲击、抗静电、拉伸性好等其他功能,符合环保和商业要求,将是阻燃PA未来发展的重点方向^[23-24]。

4 结语

虽然阻燃PA制备方法、性能和机制的研究比较深入,阻燃剂燃烧后释放有毒气体的问题已经解决,但阻燃剂与PA基质间的相容性较差,有待进一步优化和解决。磷系阻

燃剂的阻燃效果理想,但自身颜色问题,一直限制其应用范围。氮系阻燃剂的物理性差^[25],与磷、卤系阻燃剂联合,可达到预期物理性要求,但仍存在兼容性、颜色问题。碱性阻燃剂需大量添加,才能获得理想阻燃效果,但可以通过联合使用,间接降低用量,并获得良好的物理性。氮系、碱性氧化剂的安全性、环保性优势理想,是未来阻燃 PA 发展的主要方向。磷、卤系阻燃剂作为辅助性材料,需要新技术的融入,才能成为主要发展趋势^[26]。总体来说,阻燃 PA 基本满足实际生产技术要求,但在环保、安全的基础上,向高端阻燃产品发展,仍存在性能、成本和技术的限制。

参考文献

- [1] Laoutid F, et al. *Materials Science and Engineering*, 2009, 63(3), 100–125.
- [2] 秦旭峰,等. 当代化工研究, 2012, 9(2):6–8.
Qin Xufeng, et al. *Modern Chemical Research*, 2012, 9(2):6–8.
- [3] 姚颖,等. 化学工业与工程, 2010, 27(2):144–148.
Yao Ying, et al. *Chemical Industry and Engineering*, 2010, 27(2):144–148.
- [4] 魏炳举. 盐业与化工, 2009, 36(3):20–22.
Wei Bingju. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2009, 36(3):20–22.
- [5] 刘琳,等. 工程塑料应用, 2008, 36(2):12–15.
Liu Lin, et al. *Engineering Plastics Industry*, 2008, 36(2):12–15.
- [6] 王利萍,等. 中国塑料, 2014, 28(1):12–16.
Wang Liping, et al. *China Plastics*, 2014, 28(1):12–16.
- [7] 施楣梧,等. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(2):7–10.
Shi Meiwu, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(2):7–10.
- [8] 于娜娜,等. 精细与专用化学品, 2013, 21(1):51–54.
Yu Nana, et al. *Fine and Specialty Chemicals*, 2013, 21(1):51–54.
- [9] 谢恺君. 科技创新与应用, 2017(7):81.
Xie Kaijun. *Technology Innovation and Application*, 2017(7):81.
- [10] 张建均,等. 塑料工业, 2011, 39(8):41–44.
Zhang Jianjun, et al. *China Plastics Industry*, 2011, 39(8):41–44.
- [11] 高健,等. 有机硅材料, 2013(4):255–261.
Gao Jian, et al. *Silicone Material*, 2013(4):255–261.
- [12] 周岚,等. 现代纺织技术, 2016, 24(6):13–18.
Zhou Lan, et al. *Advanced Textile Technology*, 2016, 24(6):13–18.
- [13] 廖声涛,等. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4):75–81.
Liao Shengtao, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(4):75–81.
- [14] 李碧霞,等. 塑料工业, 2007, 35(1):62–65.
Li Bixia, et al. *China Plastics Industry*, 2007, 35(1):62–65.
- [15] 黄年华,等. 胶体与聚合物, 2005, 23(3):13–15.
Huang Nianhua, et al. *Chinese Journal of Colloid and Polymer*, 2005, 23(3):13–15.
- [16] 郝冬梅,等. 塑料助剂, 2012(1):43–46.
Hao Dongmei, et al. *Plastic Additives*, 2012(1):43–46.
- [17] 刘策. 矿冶工程, 2017, 37(4):124–126.
Liu Ce. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(4):124–126.
- [18] 李明猛,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1):241–245.
Li Mingmeng, et al. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2006, 22(1):241–245.
- [19] 刘渊,等. 工程塑料应用, 2012, 40(8):5–9.
Liu Yuan, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(8):5–9.
- [20] 刘彦明,等. 工程塑料应用, 2006, 34(8):16–19.
Liu Yanming, et al. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(8):16–19.
- [21] 曹艳芳. 一种磷杂菲化合物与二乙基次磷酸铝复配阻燃玻纤增强尼龙 66[R]. 中国化学会全国高分子学术论文报告会, 2017.
Cao Yanfang. A phosphorus phenanthrene compound with two ethyl hypophosphite aluminum composite flame retardant glass fiber reinforced nylon66[R]. Chinese Chemical Society National Report on Polymer Research Papers, 2017.
- [22] 薄雪峰,等. 消防科学与技术, 2017, 36(3):387–390.
Bo Xuefeng, et al. *Fire Science and Technology*, 2017, 36(3):387–390.
- [23] 杨典,等. 材料研究学报, 2016, 30(3):199–208.
Yang Dian, et al. *Chinese Journal of Materials Research*, 2016, 30(3):199–208.
- [24] 刘玉坤. 工程塑料应用, 2016, 44(5):19–22.
Liu Yukun. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(5):19–22.
- [25] 蒋文俊,等. 功能材料, 2010, 41(3):527–530.
Jiang Wenjun, et al. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(3):527–530.
- [26] Geens T, et al. *Talanta*, 2010(5):1 865–1 869.
- [27] Vlcek P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 49(1):164–173.
- [28] Alizadeh R, et al. *Polymer*, 2015, 66:179–191.
- [29] Vorobii M, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(23):4 210–4 220.
- [30] Gfaksakal R, et al. *Polymer Chemistry*, 2015, 7(1):171–175.
- [31] Daniel D, et al. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(23):5 100–5 110.
- [32] Lligadas G, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18(4):1 039.
- [33] Mason A F, et al. *Acs Macro Letters*, 2016, 5(10):1 172–1 175.
- [34] Lligadas G, et al. *Biomacromolecules*, 2017, 18(8):2 610–2 622.

(上接第 140 页)