

我国阻燃尼龙的发展现状

李联峰 李 凡

(中国平煤神马集团工程塑料有限公司,平顶山 467000)

摘要 简述了对尼龙进行阻燃的基本途径,综述了国内应用于阻燃尼龙的部分阻燃剂、阻燃机理和研究进展,并展望了阻燃尼龙的发展趋势。

关键词 阻燃 尼龙 发展

尼龙(PA)是分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树脂的总称。1930年美国杜邦公司首次推出PA,至今PA已发展成为世界上品种最多、产量最大、应用最广的一类工程塑料^[1]。按照美国材料与试验协会(ASTM)标准,PA属于自熄型聚合物,垂直燃烧等级达到UL 94 V-2级,氧指数为24%左右,具有一定的阻燃性能。随着PA在交通、电子电器以及建筑领域等特殊行业的广泛应用,其面临的使用环境也越来越苛刻,如高温、高湿和高电压等。而且,随着PA在给人们带来舒适与便利的同时,其易燃性也带来了潜在的火灾危险隐患,特别是玻璃纤维增强的PA材料在燃烧过程中极易出现滴落和烛芯效应。因此,在保持PA良好力学性能的前提下,需要进一步提高其阻燃性、电性能、加工性能、热稳定性、耐化学药品性等性能。在世界范围内,对阻燃PA改性的研究开发和生产应用越来越受到关注,成为当今学术界与工业界共同关注与攻关的课题^[2],目前已先后研制出抗静电PA6、阻燃PA6、阻燃增强PA6、阻燃PA66等材料。

1 PA的阻燃途径

PA的阻燃主要通过两种途径实现:

(1)使用添加型阻燃剂,即通过机械混合方法,将阻燃剂加入到PA中,增强材料的阻燃性能,该方法使用方便、适用面广。用于阻燃PA的添加型阻燃剂主要有双(六氯环戊二烯)环辛烷、多磷酸铵、十溴二苯醚等。例如,利用一定配比的多聚磷酸胺(APP)/滑石粉阻燃PA6,可获得UL 94 V-0级的阻燃PA6。

(2)使用反应型阻燃剂,即将阻燃剂作为一种反应单体参加反应,并结合到PA主链或侧链上去,使PA本身含有阻燃成分。其特点是毒性小、稳定性好、阻燃性持久。但加工工艺复杂,成本也较高,在实际应用中不及添加型阻燃方法普遍。常用于PA的反应型阻燃剂有双(羟乙基)甲基氧磷、三(4,6-二氮-2-硫基三嗪)己烷和三聚氰酸的混合物等^[2]。

2 PA阻燃改性应注意的问题

2.1 原料中的水分

因PA分子结构中含有极性强的酰胺基团,暴露于空气

中,易与水分子结合形成氢键,这使得PA在高温熔融状态下极易发生水解反应,也大大降低了其力学性能。因此,在加工使用前必须对原料进行充分的干燥。

2.2 加工温度

加工温度应遵循以下原则:进料段温度略低于原料熔点,使PA呈半熔融状态;压缩段温度一般约高于熔点10~15℃,使之完全熔融;计量段温度接近或略低于压缩段温度,在该区的PA熔体受热均匀,易实现稳定流动;机头温度略低于计量段温度,基本接近熔点,以避免熔体破裂而造成制品的厚薄不均。此外,冷却介质的温度和冷却速度也应进行适当的调整。

2.3 阻燃体系

不同种类的阻燃剂在阻燃机理、阻燃效率以及对PA性能的影响等方面差异较大,针对不同的场合和要求,应选择适合的阻燃剂。例如,阻燃体系中赤磷含量过高时,常因摩擦产生火花,给安全生产带来隐患;赤磷含量过少时,又起不到阻燃作用。

在阻燃配方设计过程中,要兼顾到不同阻燃剂之间的协同效应,对阻燃剂和PA进行表面处理,以改善阻燃剂和PA之间的相容性,优化协同效果。阻燃剂之间的配比以及阻燃剂在PA基体内的分散情况是影响阻燃效果的主要原因。比如,在PA基体中加入一些液态阻燃剂可以提高流动性,起到增塑作用。玻璃纤维增强的PA具有高强度、高热变形温度、成型收缩率低、冲击强度高特性。

3 PA阻燃剂的种类及应用情况

目前可用于PA的阻燃剂种类较多,卤系阻燃剂如十溴联苯醚、十溴联苯乙烷等,磷系阻燃剂如红磷,氮系阻燃剂如三聚氰胺盐类,固体阻燃剂如三氧化二锑、硼酸锌等。

3.1 卤系阻燃剂

迄今为止,有关PA的阻燃产品绝大多数是以含卤化合物为基础的。卤系阻燃剂一直是在世界范围内使用最为广

泛的一类化学阻燃剂,其阻燃效果好,对材料的力学性能影响较小。卤系阻燃剂主要在气相中发挥阻燃作用,因为卤化物加热后分解的卤化氢气体是不燃气体,可稀释氧气和隔热,且能通过消除或捕获热解过程中产生的活性自由基抑制或终止聚合物燃烧的连锁反应,进而达到阻燃目的。卤系阻燃剂的阻燃效果与卤化氢的键能有关,键能越小,阻燃效果越好,按阻燃效果优劣依次排序为 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$, 其中碘化物因其不稳定性,很少在工业上使用。

在卤系阻燃体系中,在国外应用比较广泛的是聚合溴化苯乙烯,其具有优异的热稳定性、良好的混溶性及流动性,但光稳定性差且成本较高,在国内并未普及使用。在国内众多企业中,应用较广泛且最为经济的一类阻燃剂是双(六氯环戊二烯环辛烯)十溴二苯醚(DBDPO),其溴含量较高、成本较低,并且具有优异的热稳定性。此外,常用的卤系阻燃剂还包括五溴二苯醚(PBDO)、溴化苯乙烯(BPS)、聚二溴苯乙烯(PDBS)、1,2-双(五溴苯基)乙烷(BPBPE)、聚丙烯酸五溴(PBBBA)、溴化环氧树脂(BER)等。

值得注意的是,卤系阻燃剂在燃烧过程中会产生浓烟,释放出有毒的卤化氢气体及有毒物质二恶英(DPO),会严重刺激人类的眼睛和呼吸系统,同时给生产应用和外界环境带来极严重的“二次性灾害”。2003年2月13日,欧盟公布了《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质的指令》,其中严格规定了电子电器设备中不得使用多溴二苯醚等几种卤系阻燃剂,世界各国也相继作出了一些相应限制。因此,随着人们环境保护意识的逐渐提高,实用高效的环保型低卤或无卤阻燃剂开始备受关注。

3.2 磷系阻燃剂

高效、低毒、无卤、环保是阻燃剂发展的大势所趋,随着阻燃研究的不断深入,含氮和含磷两类PA阻燃剂日益受到了人们的青睐。

磷系阻燃剂包括无机磷和有机磷两大类,其中无机磷是指红磷和一些磷酸盐。磷系阻燃剂的阻燃机理基本相同,主要是在固相和液相之间发挥阻燃作用,即通过分解形成的高沸点含氧酸,使聚合物脱水炭化,起到隔绝空气、改变聚合物燃烧模式的效果。

红磷的阻燃效率很高,能改善抗电弧性,其热解产物PO·自由基进入气相后能够捕捉HO·自由基,也具有一定的气相阻燃效果^[3]。石建江等^[4]研究表明,当红磷阻燃母粒的用量为14份时,玻璃纤维增强PA66的阻燃等级可达到FV-0级,当红磷母粒的用量为12份并加入9份增容剂及少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时,玻璃纤维增强PA66具有更优异的综合性能。

红磷暴露在空气中易吸潮,且会发生化学反应,形成磷

酸、次磷酸甚至具有毒性的磷化氢气体,在其储存及颜色方面也具有局限性,这些都使得其在浅色PA制品中的应用受到极大限制。王爱民等^[5]采用原位聚合法以无机阻燃材料为囊材制备了微胶囊化红磷,可避免红磷与水 and 空气的接触。结果表明,随着包覆层厚度的增加,微胶囊红磷的吸湿速率下降,且微胶囊红磷阻燃PA的阻燃等级都达到了UL94 V-0级。

3.3 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂属于三聚氰胺盐类,主要是双氰胺和三聚氰胺脲酸盐(MCA)。其阻燃机理是气相阻燃,在分解过程中产生 CO_2 、氨(NH_3)等不燃性气体,通过稀释可燃性气体浓度从而阻隔空气,发挥阻燃作用。氮系阻燃剂具有低烟、无毒或低毒、低腐蚀性等优点,对热和紫外光稳定,大大迎合了向高效低毒方向发展的阻燃剂潮流,在国内外被广泛研究和应用。

MCA是20世纪80年代由日本开发的一种白色结晶粉末状的氮系阻燃剂,可用于PA、酚醛树脂、环氧树脂等多种塑料的阻燃。但是,MCA主要是气相阻燃,燃烧过程中凝聚相的炭量较低、炭层松散,不能形成致密保护层,限制了其阻燃效果^[6]。其热稳定性较差、易吸潮使得制品在潮湿环境下电性能下降,因此也只能适用于阻燃要求不高的场合。近年来研究指出,采用微胶囊化技术在MCA表面包覆一层有机聚合物,可以降低吸潮性,提高其与聚合物的相容性,改善力学性能。莫美忠等^[7]利用原位乳液聚合法制备了具有核-壳结构的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/MCA复合胶粒,结果表明,MCA能影响PMMA的热降解过程并促进其成炭,并能很好地改善PA6的力学与阻燃性能。

氮系阻燃剂可以与磷系阻燃剂同时使用,形成无卤阻燃体系。用蜜胺和正磷酸作为原料可以合成高热稳定性、阻燃效果良好的阻燃剂蜜胺聚磷酸盐(MPOP),是蜜胺衍生物阻燃剂中的重要一种。刘彦明等^[8]研究表明,当蜜胺、磷酸的物质的量之比为1.2:1时,合成的聚磷酸蜜胺的阻燃性能最好。王建荣等^[9]的研究结果显示,热降解机理和形成炭层结构的不同导致了三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)对玻璃纤维增强PA66的阻燃效果优于PA6。欧育湘等^[10]研究指出,当MPP含量为25%的PA6体系中再加入2%的八钼蜜胺酸(MOM)时,材料的氧指数从29.6%提高到了35.3%,同时明显降低了释热速度平均值、总释热量以及质量损失速率,这表明MOM对MPP具有良好的协同效应,可作为MPP的协同阻燃剂。方科益等^[11]以双酚A和三氯氧磷为原料制备成具有超支化结构的聚磷酸酯阻燃剂(HPPEA),再与MPP进行复配,通过熔融共混法制备阻燃PA6。结果表明,HPPEA与MPP对PA6具有协同成炭作用,使PA6在空气

中的热稳定性和成炭量都高于在氮气中,氧指数由 21.1% 提高到 27.3%,达到 UL 94 V-0 级。HPPEA 的添加可以促进 PA6 在降解过程中的交联成炭,提高炭层致密性,阻碍可燃性气体传递,因而大大提高了阻燃性能。

3.4 膨胀型阻燃剂

近年来,膨胀型阻燃剂(IFR)的研究也逐渐受到关注。IFR 具有低烟、无毒、阻燃效率高、无熔融滴落物、无腐蚀性气体释放等特点,环境友好,被认为是当今无卤阻燃材料的发展方向之一。IFR 通常由气源、酸源和炭源组成,燃烧时同时进行发泡作用和成炭作用,形成多孔膨胀炭层,此炭层具有隔热、隔氧、抑烟、防熔滴作用,阻燃性能优异。一些新型的膨胀型阻燃剂也多由氮磷阻燃体系组成,其中含氮阻燃剂是一种优良的气源(起发泡作用),而含磷阻燃剂是一种优良的酸源(起脱水作用)。

熊慧等^[12]研究表明,当膨胀型阻燃体系中聚磷酸胺(APP)、三聚氰胺(MA)、层状复合金属氢氧化物(LDH)的用量比例为 20:7.5:1.5 时,聚丙烯/PA6 合金具有更好的阻燃性能和更高的热稳定性。李明猛等^[13]在阻燃剂 MPP 中成功引入具有协效阻燃作用的成炭催化剂杂多酸和阻燃改性剂,可以加速玻璃纤维增强 PA6 的成炭化学反应,改善炭层结构,阻燃性能达到 UL94 V-0 级,成功解决了玻璃纤维增强 PA6 燃烧时的烛芯效应问题。

3.5 无机填料型阻燃剂

无机填料型阻燃剂多为粉末,属于添加型阻燃剂,它来源丰富、不挥发、无毒、抑烟,在国内外具有广泛的应用。在 PA 用无机填料型阻燃剂中,Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 的用量最多、应用最广,阻燃的主要机理是在其燃烧分解时吸收热量,产生的水蒸气可以稀释空气,剩余残留物能阻止热量与物质的传递。主要缺点是表面极性高、与树脂间相容性差、添加量大(质量分数一般达到 60% 以上),易引起材料力学性能退化。

传统的 Al(OH)₃ 粒径大、分解温度较低(220℃)、阻燃效率不高。陈妍等^[14]研究指出,当改性 PA66 复合材料中 PA66:包覆红磷:纳米 Al(OH)₃ 的质量比为 100:13:20 时,该复合体系的氧指数可提高到 33%,比单独加红磷或纳米 Al(OH)₃ 的阻燃效果要好,可见红磷和纳米 Al(OH)₃ 之间具有协同效应,这实现了在添加少量无机阻燃剂以保证 PA66 本身力学性能的基础上,又能大幅度改善材料阻燃性能的目的。

Mg(OH)₂ 的分解温度为 330℃,高于 Al(OH)₃。李碧霞等^[15]采用聚氨基苯基倍半硅氧烷(PAPSQ)作为协效剂与 Mg(OH)₂ 复合,以改善 PA6 的阻燃性。结果表明,当 PAPSQ 和 Mg(OH)₂ 质量分数分别为 5%、40% 时,PA6

的氧指数达到 41%,阻燃等级达到了 UL 94 V-0 级。伍玉娇等^[16]的研究表明,Mg(OH)₂ 与包覆红磷对阻燃聚丙烯(PP)/PA6 复合体系具有协效作用,当 Mg(OH)₂ 添加量为 30 份、红磷添加量为 15 份时,PP/PA6 复合材料的氧指数从 19.2% 提高到 27.5%。

3.6 纳米层状硅酸盐

近年来,出现了利用插层技术对聚合物进行阻燃的新方法,对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究发展势头迅猛。在能进行插层的层状硅酸盐中,蒙脱土由于单位片层之间都是氧原子,不容易形成氢键,最容易进行插层处理。黄林琳等^[17]用 X 衍射证明了利用熔融插层法可以将 PA6 的分子插入到有机蒙脱土片层之间,成功制备了 PA6/蒙脱土插层复合材料,5% 的蒙脱土即能在燃烧时有助于成炭,该炭层可起到隔热和阻碍挥发物通过的作用,使得材料具有较低的热释放速率和质量损失,极大提高了阻燃性能。此外,蒙脱土插层材料与其它阻燃剂共同使用,对 PA 用阻燃剂也具有良好的协同作用。

4 结语

随着阻燃技术研究的不断深入,阻燃 PA 具有以下发展趋势:(1)无卤化,低毒化。今后,无卤阻燃剂及对环境友好阻燃剂的需求将大大增长。(2)协效阻燃体系的研究。单独使用一种阻燃剂通常无法达到很高的阻燃需求,而多种阻燃剂复合体系往往具有优异的协同效应。因此,如何通过复配技术开发出性能优异的新型阻燃剂,是重要研究课题。(3)多功能化。目前,多数阻燃 PA 体系中,只单纯强调阻燃性能,而或多或少地牺牲了其它一些优良性能。开发多功能化的阻燃剂,在提高材料阻燃性能的同时,增强抗冲、阻燃、导电、防静电等其它性能,具有巨大潜力,是形势所趋。(4)仿生 PA 化。PA 结构与天然蛋白质纤维(如蚕丝、羊毛等)较相似,其—NHCO—结构非常接近于生物体中的蛋白质结构单元肽键(—NHC=OC—),利用此相似结构有望合成可代替天然纤维的 PA,这在仿生学这门科学中将是一个新发展。

参考文献

- [1] 杜晓华,等. 塑料工业,2011,39(S1):21-22.
- [2] 蒋顶军,等. 工程塑料应用,2000,28(10):43-47.
- [3] 吴朝亮,等. 广东化工,2010,37(3):24-25.
- [4] 石建江,等. 工程塑料应用,2006,34(1):35-37.
- [5] 王爱民,等. 塑料,2004,33(6):37-41.
- [6] 虞振飞,等. 河南化工,2005,12(22):1-3.
- [7] 莫美忠,等. 工程塑料应用,2005,33(7):10-12.
- [8] 刘彦明,等. 工程塑料应用,2006,34(8):16-19.
- [9] 王建荣,等. 北京理工大学学报,2004,24(10):920-923.
- [10] 欧育湘,等. 北京理工大学学报,2004,24(9):829-832.
- [11] 方科益,等. 高分子学报,2011(1):55-62.

[12] 熊慧,等. 现代塑料加工应用,2007,19(1):8-11.

[13] 李明猛,等. 高分子材料科学与工程,2006,22(1):241-245.

[14] 陈妍,等. 北京化工大学学报,2004,31(5):18-21.

[15] 李碧霞,等. 塑料工业,2007,35(1):62-65.

[16] 伍玉娇,等. 塑料,2009,38(1):58-61.

[17] 黄林琳,等. 现代塑料加工应用,2007,19(2):1-4.

RESEARCH PROGRESS ON FLAME-RETARDANT NYLON IN CHINA

Li Lianfeng, Li Fan

(China Pingmei Shenma Group Engineering Plastic Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

ABSTRACT The basic flame-retardant approach for nylon was introduced, the mechanism of some flame retardants was overviewed and the researching development state of the flame-retardant nylon in China was described. Furthermore, the development trend of flame-retardant nylon was further forecasted.

KEYWORDS flame-retardants, nylon, progress

生物降解塑料未来五年年均增长 25% 以上

美国著名的增长咨询公司弗若斯特沙利文公司于 2011 年 11 月发表研究报告认为,随着人们环保意识的日益加强以及政府限塑令和可回收法案条例的实施,全球可降解塑料的应用前景非常广阔,尤其是生物降解塑料,必将逐渐代替传统的不可降解塑料,获得更大的市场份额。

塑料是以树脂为主要成分,适当加入(或不加)添加剂(填料、增塑剂、稳定剂、颜料等),可在一定温度、压力下塑化成型,而产品最后能在常温下保持形状不变的一类高分子材料。主要的塑料树脂种类有 PE, PP, PS, PVC, PET 等等。

由于塑料材料所具有的良好自我成型的性能和防腐、防水以及轻便的特性,使得塑料的应用非常广泛,既可以用在普通生活物品的包装,又可以应用在工业领域。2010 年,全球塑料树脂的需求量超过了 2.2 亿 t,中国的塑料树脂需求量超过了 7000 万 t,占据全球约 33% 的份额,成为世界上第一大塑料消费国。

根据 ISO(国际标准化组织)的定义,可降解塑料是指在特定的环境条件下可以发生化学结构的显著变化,从而在自然中降解的塑料。根据降解方式可分为光降解塑料,生物降解塑料,光/生物降解塑料以及其他降解塑料等,其中光降解塑料是指在塑料中掺入光敏剂,在日照下逐渐分解的塑料,由于光敏剂本身具有毒性,目前已经很少应用。生物降解塑料在微生物的作用下,可完全分解为低分子化合物的塑料,由于其良好的性能,目前的使用日益广泛。根据降解塑料的添加剂成分构成,可以将降解塑料分为淀粉基降解塑料, PBS 及 PVOH 石油基降解塑料, PLA(聚乳酸)降解塑料以及 PHA(聚羟基脂肪酸酯)降解塑料。

随着人们对环保包装的日益青睐,可降解材料的需求逐渐增加。2010 年全球的可降解塑料市场容量达到了 53 万 t, 2010 年比 2009 年增长了 23.1%。预计全球可降解塑料树脂的需求未来五年将维持在复合增长率 24.9% 的水平上增长,到 2015 年达到 161 万 t。

生物降解塑料是降解塑料的重要组成部分,2010 年,它占全球降解塑料市场的约 70.0%,总共消费了 37 万 t。预计未来五年生物降解塑料市场将会呈现 25.8% 的复合年均增

长率,到 2015 年达到 117 万 t。

世界一流的降解塑料生产商在推动着降解塑料市场的成长。美国的嘉吉公司附属公司 NatureWorks 在 2006 年将其 PLA 聚乳酸塑料的产能增加至 14 万 t,从而导致了市场上可降解塑料的产能和需求的激增,2006 年降解塑料的市场增长率超过了 50%。降解塑料的消费量也受到了 2009 年全球经济衰退的影响,2009 年降解塑料的增长率下降到 6.4%。

目前塑料行业应用最为广泛的降解塑料是 PLA 聚乳酸塑料,由于其稳定性较好,同时可以在自然界中可以堆肥降解,欧美以及日本的众多企业都加大了对 PLA 塑料的研发和生产,美国的 Natureworks 在这个行业处于领先地位,拥有 14 万 t 的产能,德国的巴斯夫集团、日本的三井株式会社以及荷兰的普拉克集团都有超过万吨的 PLA 产能。中国目前浙江海正生物科技集团和广州金发科技公司分别拥有 5000 t 左右的 PLA 产能,在国内的 PLA 的生产商中具有较强的实力。

淀粉基降解塑料是较早的生物降解塑料,相比 PLA 降解塑料而言,生产工艺较为简单,全球主要的生产商包括意大利的 Novamont 公司,拥有 7.5 万 t 的产能,德国的 Biotec 公司、美国的 Cereplast 公司、日本的玉米淀粉株式会社等都是这个行业的典型代表。中国国内的代表性公司主要有武汉华环环保科技有限公司、中京科林新材料有限公司等。

PHA 降解塑料是生物降解塑料中性能最为优良的,同时由于其成本较高,生产工艺较为复杂,目前还处于市场起步阶段。2010 年全球的 PHA 的产能还不到 8 万 t,而其中美国的 Metabolix 公司有大约 5 万 t 的产能,占据了市场上的 60% 以上。中国企业在 PHA 的生产工艺和研发上同样走得较为靠前,天津国韵生物科技有限公司拥有 1 万 t 的 PHA 产能,宁波天安拥有 2000t 的产能,深圳意可曼生物科技有限公司有 5000t 的产能。日本的 Kaneka 公司,巴西的 PHBIndustrial 公司也是 PHA 行业的典型代表,这些公司都是 PHA 行业的推动者,虽然目前来说 PHA 的应用较为局限,导致 Metabolix 每年的实际销售量还不超过 100t,但是随着未来下游应用的逐渐拓展,尤其是在薄膜包装,农膜,食用餐具,无纺布等行业应用的进一步成熟,PHA 的市场潜力巨大。

(慧聪网)