

阻燃尼龙66的研究进展

李辉 王旭华 杨春兵

崔伯涛

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

(总装南京军区局驻济南地区代表室, 济南 250031)

摘要 介绍了阻燃尼龙(PA)66近几年的研究进展,详细阐述了卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂及无机填料型阻燃剂等对PA66的阻燃效果及研究现状,并展望了阻燃PA66未来的发展方向。

关键词 尼龙66 聚酰胺 阻燃

尼龙(PA)是通用工程塑料中产量最大、品种最多、用途最广、性能优良的基础树脂。其中以PA66的产量与消耗量最大,约占PA总量的50%左右。PA66具有优良的力学性能,大量应用于汽车、机械、电子、化工、建筑等领域^[1]。PA66属于自熄型聚合物,按照美国保险商实验所的标准PA66达到了UL 94 V-2级别,按照美国材料试验学会(ASTM)标准其氧指数(LOI)为24%,具有一定的阻燃性能。但是在电子电器及建筑领域的广泛使用,对PA的阻燃性能提出了更高的要求,特别是采用玻璃纤维(GF)增强的PA66材料在燃烧时容易出现烛芯效应,使材料更容易燃烧。因此,通过阻燃改性,提高PA66材料的阻燃性,进而促进相关行业的产品向高性能、高质量方向发展,具有重要的实际意义。

添加有效的阻燃剂,使PA66材料具有阻燃性、自熄性和消烟性,是目前阻燃技术中较普遍的方法^[2]。适于PA66的阻燃剂主要有卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、无机填料型阻燃剂等。

1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂已被证明是一类有效的阻燃剂,对未增强和增强PA均很有效,迄今为止,阻燃PA66产品绝大多数是以含卤化合物为基础。其中双(六氯环戊二烯)环辛烷、溴代聚苯乙烯、十溴二苯基乙烷等对GF增强及未增强PA66都有很好的阻燃效果^[3]。

张伟等^[4]研究了以溴化环氧树脂、十溴二苯醚、三聚氰胺氰尿酸盐及红磷母粒为阻燃剂阻燃GF增强PA66。结果表明,三聚氰胺氰尿酸盐对GF增强PA66的阻燃效果不理想,阻燃性能不合格,溴化环氧树脂、十溴二苯醚和红磷母粒阻燃的GF增强PA66材料均达到UL 94 V-0级。

卤系阻燃剂的阻燃主要是气相阻燃,其阻燃机理主要是通过阻燃剂分子受热分解产生卤化氢,该物质可有效捕捉聚合物材料燃烧过程中生成的氢和氢基高活性自由基,从而中断聚合物燃烧的链式反应,使材料燃烧减缓或自熄。另外,生成的卤化氢气体还可稀释空气中氧气及可燃性气体浓度而降低燃烧速率。卤系阻燃剂可与三氧化二锑反应生成挥发性较强的卤化锑气体,可进一步强化气相阻燃机制,提高阻燃效率,因此在实际使用中,卤系阻燃剂一般与三氧化二锑协同使用^[5]。

郭建鹏等^[6]采用自制的含溴、磷、氮的多元复合型阻燃剂与三氧化二锑复配,在复配比例合适的情况下可以使GF增强PA66的灼热丝温度大幅提高,同时材料的综合性能达到最佳,此时灼热丝温度为860℃,缺口冲击强度为7.2 kJ/m²,阻燃等级为UL 94 V-0级。

徐晓楠等^[7]研究了以溴化聚苯乙烯和三氧化二锑为阻燃剂协效阻燃PA66的阻燃机理,利用热失重分析(TG)仪对PA66、溴化聚苯乙烯阻燃PA66、溴化聚苯乙烯协同三氧化二锑阻燃PA66的热稳定性进行了比较;用Kissinger法和Flynn-Wall-Ozawa法研究了PA66和阻燃PA66在氮气气氛中的热分解动力学参数,通过Coats-Redfern法确定了体系的热分解动力学机理,得出了主降解阶段的动力学方程,推测了它们的阻燃机理。

但含卤化合物阻燃时产生的浓烟及毒性、腐蚀性气体给生产、应用和环境带来二次灾害^[3]。2003年初,欧盟颁布了两个对阻燃塑料具有深远影响的指令,一是关于限制和禁止使用有害物质的RoHS指令;一是关于处理废弃电子电气设备的WEEE指令。我国也已于2006年2月颁布了与RoHS指令相应的“中国电子信息产品污染控制管理条例”。根据RoHS指令,2006年7月1日起,在欧盟国家销售的新电子电气设备,多溴联苯及多溴二苯醚的含卤不能超过0.1%。但是在2003年11月完成的对十溴二苯醚的研究评估,仍未认定十溴二苯醚的危害性,因此欧盟委员会于2005年10月中旬作出决定,正式将十溴二苯醚作为RoHS指令的例外处理。

2 磷系阻燃剂

和卤系阻燃剂相比,磷系阻燃剂的毒性、生烟性及腐蚀性均较低,随着环保要求越来越高,对磷系阻燃剂的研究也越来越多^[8-11]。根据组成和结构的不同,磷系阻燃剂又分为无机磷系、有机磷系阻燃剂两类。无机磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸铵等,有机磷系阻燃剂主要包括磷酸酯、缩聚磷酸酯、有机磷酸盐等。适用于PA66的磷系阻燃剂有红磷、聚磷酸三聚氰胺等。磷系阻燃剂主要在凝聚相起作用,其阻燃机理为阻燃剂在燃烧过程中产生磷酸及聚磷酸等产物,促进聚合物脱水 and 炭化,并形成一层玻璃状的或液态的保护层,

阻止凝聚相与气相间的热量与物质传递^[12]。磷系阻燃剂与卤系及氮系等阻燃剂协效使用,可达到很好的阻燃效果,亦是研究热点^[13-19]。

2.1 无机磷系

红磷在阻燃 PA66 时与其它类型的阻燃剂相比具有添加量少即可达到很好阻燃效果的优点^[3]。

B. Scharrel 等^[20]对红磷阻燃 GF 增强 PA66 的阻燃机理进行了研究, 结果发现, 红磷主要是通过影响 GF 增强 PA66 的热分解动力学进行阻燃, 属于凝聚相阻燃。通过 TG - 质谱 (MS) 和 TG - 傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析发现, 添加和未添加红磷, GF 增强 PA66 的分解产物都是一样的, 但是添加阻燃剂的 PA66 的分解温度变宽, 促进了表面成炭, 降低了热量和质量传递, 从而降低了燃烧过程中的热释放率, 从而起到阻燃的作用。

石建江等^[21]研究红磷阻燃母粒对 GF 增强 PA66 阻燃性能的影响。结果表明, 当红磷阻燃母粒的用量为 14 份时, GF 增强 PA66 的阻燃等级可达到 FV - 0 级; 当红磷阻燃母粒的用量为 12 份并加入 9 份增容剂及少量氢氧化铝和氢氧化镁时, GF 增强 PA66 具有较优异的综合性能; 氢氧化镁、氢氧化铝单独使用时, 如果用量少其阻燃效果并不理想, 当与红磷阻燃母粒并用时, 具有阻燃增效作用, 并且能减少红磷阻燃 GF 增强 PA66 燃烧时的熔滴现象, 避免熔滴物引起的继续燃烧。

红磷带有颜色, 容易燃烧, 自燃温度为 250 ~ 260℃, 吸湿性强, 储存稳定性差, 与水反应生成毒性气体磷化氢, 与树脂的相容性差。针对红磷的这些问题, 王爱民等^[22]以无机阻燃材料为囊材, 采用原位聚合法制备了微胶囊化红磷。阻燃性能和力学性能测试结果显示, 微胶囊化红磷阻燃 PA66 体系达到了 FV - 0 级, 具有优良的阻燃性能, 并显示了红磷与囊材的协同阻燃作用, 其力学性能比使用红磷阻燃 PA66 体系有所提高, 说明微胶囊包覆红磷比红磷与 PA66 树脂的力学相容性好。

张志军等^[16]研究了包覆红磷和三聚氰胺氰尿酸盐单独使用及两者复配使用对阻燃 PA66 的阻燃性能和力学性能的影响。结果表明, 当两者复配使用时, 与单独使用相比, 在添加量相同的情况下可达到更高的 LOI。

2.2 有机磷系

磷酸三聚氰胺、聚磷酸三聚氰胺在阻燃 PA66 中研究较多^[15-17]。李曙红等^[17]用磷酸处理三聚氰胺, 再经聚合制得了一种新型无卤阻燃剂三聚氰胺多聚磷酸盐, 用来阻燃不同粘度的 PA66, 其阻燃性能均可达 UL 94 V - 0 级。

张涛等^[18]研究了以密胺聚磷酸盐为阻燃剂, 马来酸酐接枝聚丙烯、聚丙烯和 (乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐) 共聚物为增韧剂的阻燃增韧 PA66 体系的阻燃性能和力学性能, 以 LOI 和力学性能测试结果对体系的性能进行了综合评价, 以扫描电子显微镜 (SEM) 对阻燃体系冲击断面的微观形貌进行了分析。结果显示, 该种材料在保证阻燃性能的前提下,

材料的冲击强度和加工性能得到明显改善。

王章郁等^[19]采用溶剂法制备了综合性能优异的磷氮复合型阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐, 在三聚氰胺聚磷酸盐质量分数为 25% 时即可使 GF 增强 PA66 的阻燃性能达到 UL 94 V - 0 级, 且材料的力学性能良好。三聚氰胺聚磷酸盐的加入还可以大幅提高 GF 增强 PA66 的残炭量, 促进形成连续、致密的炭层, 同时降低 PA66 燃烧时的热释放速率, 有效抑制了 GF 的烛芯效应。

次膦酸盐是近年开发的新一代有机磷系阻燃剂, 其在凝聚相发挥阻燃作用, 是有效的成炭促进剂, 以它为活性组分, 再加入含氮成分的协效剂可取得良好的阻燃效果^[8,15]。许冬梅等^[23]综述了次膦酸盐为基体的阻燃剂阻燃 GF 增强 PA66 的全面性能, 其与溴 - 锑系或红磷阻燃的阻燃 GF 增强 PA66 相比, 具有性能及环保优势。

3 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂是一种新型高效的 PA 用添加型阻燃剂, 由于其本身及分解产物的低毒性, 迎合了当今阻燃剂向高效低毒方向发展的潮流, 近年来在国内外得到了广泛的研究和应用^[14,16,24]。氮系阻燃剂主要是三聚氰胺及其衍生物。

三聚氰胺系阻燃剂对 PA 具有良好的阻燃效果^[25], 该阻燃剂本身就能使 PA 达到 V - 0 级, 加入质量分数为 12% 的三聚氰胺系阻燃剂后, PA66/GF 复合材料 (GF 质量分数为 30%) 可达 UL 94 V - 0 级 (0.8 mm)。

某些卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、无机填料型阻燃剂等与三聚氰胺系阻燃剂有很好的协效作用。包覆红磷和三聚氰胺氰尿酸盐协效阻燃 PA66 增强体系时, 用量在更低的情况下即可达到很好的阻燃效果, LOI 达到 33%^[16]。

4 无机填料型阻燃剂

无机填料型阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、低腐蚀、低毒低烟等优点, 因此备受人们青睐。传统的无机阻燃剂主要有氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化二锑、硼酸锌等。其中三氧化二锑和硼酸锌主要作为协效剂使用, 氢氧化铝和氢氧化镁在 PA66 的阻燃中研究应用较多^[26-29]。

通过表面改性可提高阻燃剂与树脂的相容性, 可提高复合材料的综合性能, 利用表面改性剂处理过的纳米改性氢氧化铝阻燃 PA66, 其阻燃性能、拉伸性能和冲击性能均有改善^[29]。

无机填料型阻燃剂要达到一定的阻燃效果需要较大的添加量, 这对阻燃体系的力学性能影响较大, 因此采用其它阻燃剂与无机填料型阻燃剂协效阻燃的研究很多^[30-32]。陈妍等^[32]研究了纳米改性氢氧化铝与包覆红磷协效阻燃 PA66 的效果, 表明此两种阻燃剂在阻燃 PA66 时具有很好协效作用。

近年来, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究发展很快, 形成了利用插层技术研究聚合物阻燃的新方法。插层法是利用具有层状结构的无机物的间层可以膨胀的特点, 插入聚合物分子中形成复合材料。在能进行插层的片状硅酸

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。毛文英等^[33]选用有机插层剂对蒙脱土(MMT)进行有机化处理后,使用熔融插层法制备了无卤阻燃PA66/有机MMT纳米复合材料。结果表明,有机MMT和少量纳米SiO₂的加入使复合材料的LOI较纯PA66提高了33.3%,其力学性能也有所提高,冲击强度提高了19%。

5 结语

综上所述,阻燃PA66具有以下3个发展趋势:①无卤化、低毒化、环保化,无卤阻燃剂及对环境友好型阻燃剂将受到越来越高的重视;②单独一种阻燃剂通常无法达到阻燃需求,而多种阻燃剂复合体系具有优异的协同效应,通过复配技术开发出性能优异的新型阻燃PA66是研究热点;③研制新型阻燃剂,使其在提高PA66材料阻燃性能的同时,减少对材料力学性能、电学性能等的负面影响。

参考文献

[1] 金国珍.工程塑料[M].北京:化学工业出版社,2001:18.
[2] 王元宏.阻燃剂化学及其应用[M].上海:上海科学技术文献出版社,1988:13-14.
[3] 欧育湘,等.阻燃塑料手册[M].北京:国防工业出版社,2008:261-295.
[4] 张伟,等.工程塑料应用,2006,34(8):50-53.
[5] 刘渊.通过分子复合改性三聚氰胺氰尿酸盐及对PA6阻燃性能的研究[D].成都:四川大学,2004:2-5.
[6] 郭建鹏,等.工程塑料应用,2010,38(1):46-48.
[7] 徐晓楠,等.工程塑料应用,2010,38(2):55-58.

[8] 杨丰科,等.应用化工,2010,39(3):424-425.
[9] 熊慧,等.现代塑料加工应用,2007,19(1):8-11.
[10] 陈刚,等.塑料工业,2008,36(12):64-67.
[11] 王章郁,等.现代塑料加工应用,2007,19(4):31-34.
[12] 李丽萍.无卤阻燃GFPA66的界面相容性与性能研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2007:5-9.
[13] 李明猛,等.高分子材料科学与工程,2006,22(1):241-245.
[14] 张志军,等.塑料助剂,2007,65(5):29-32.
[15] 刘鹏,等.塑料,2010,39(2):111-112.
[16] 张志军,等.工程塑料应用,2009,37(2):46-49.
[17] 李曙红,等.塑料助剂,2004,44(2):25-27.
[18] 张涛,等.工程塑料应用,2006,34(3):12-15.
[19] 王章郁,等.工程塑料应用,2007,35(3):4-6.
[20] Schartel B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83: 2060-2071.
[21] 石建江,等.工程塑料应用,2006,34(1):35-37.
[22] 王爱民,等.塑料,2004,34(6):37-40.
[23] 许冬梅,等.塑料,2005,34(2):70-73.
[24] 刘渊,等.工程塑料应用,2005,33(11):48-50.
[25] 刘继红,等.塑料助剂,2005,54(6):33-36.
[26] 梁小平,等.功能材料,2007,38(A07):2805-2806.
[27] 区卓琨,等.塑料工业,2009,37(2):50-53.
[28] 梁小平,等.无机盐技术,2006(3):47-49.
[29] 陈妍,等.塑料,2004,33(3):54-57.
[30] 陈俊,等.合成树脂及塑料,2009,26(1):19-23.
[31] 伍玉娇,等.塑料,2009,38(1):59-61.
[32] 陈妍,等.北京化工大学学报,2004,31(5):18-21.
[33] 毛文英,等.化工新型材料,2007,35(4):60-62.

RESEARCH PROGRESS OF FLAME-RETARDANT PA66

Li Hui, Wang Xuhua, Yang Chunbing

Cui Baitao

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China) (Nanjing Military Representative Office in Jinan, General Fitting Ministry, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The research progress of flame-retardant PA66 in recent years was introduced. The flame-retardant effect and present situation of research of halogenated flame retardant, phosphorous flame retardant, nitrogenated flame retardant and inorganic filler flame retardant were expounded and the development direction of flame-retardant PA66 was forecasted.

KEYWORDS PA66, polyamide, flame-retardant

大庆炼化聚丙烯产销两旺

大庆炼化公司实施“走出去”战略以来,其聚丙烯(PP)产品PA14D渐受市场关注和喜爱。2011年前两个月,PA14D销量2.03万t,实现收入2.29亿元,产销率达100%。

大庆炼化公司开发的无规共聚聚丙烯(PPR)管材料PA14D是生产热水管的主要原料,该产品的各项性能指标与国外主流产品相比无明显差异,其弯曲弹性模量、拉伸屈服应力、冲击强度和加工性能等指标均达到或超过国内市场主流产品。

该产品主要销往华北、华东、华南、西南、东北等国内大部分地区,今年大庆炼化将下大力气扩展东北、东南市场,使该产品逐步蔓延和渗透到全国。(中化报)

雄厚的工业基础,东北塑料市场前景广阔

东北是我国重要的原材料基地和重化企业基地。由于东北塑料原料丰富、新兴企业众多,对塑料机械及其配套技术设备有较大的需求。作为现代工业重要材料之一,塑料正为各行业发展起着至关重要的作用,特别是汽车行业。

每辆汽车塑料的用量是衡量汽车生产技术水平标志之一。日本、美国和德国等发达国家的每辆轿车平均使用塑料已超过100kg,平均占汽车总质量的8%。目前,我国每辆汽车平均塑料用量为70kg,平均占汽车总质量的6%左右。工程塑料在全部汽车用塑料中只占10%左右的比例。而作为国内汽车制造业的重要基础,东北地区的汽车塑料制造业相当值得关注。(中国传动网)