



无卤阻燃玻璃纤维增强 尼龙66复合材料

李丽萍 著

WULU ZURAN BOLI XIANWEI ZENGQIANG
NILONG 66 FUHE CAILIAO

东北林业大学出版社

无卤阻燃玻璃纤维增强尼龙66复合材料



责任编辑 封 雪
封面设计 刘长友

ISBN 978-7-5674-0243-0



9 787567 402430 >

定价：18.00元

无卤阻燃玻璃纤维增强 尼龙 66 复合材料

李丽萍 著

东北林业大学出版社
• 哈尔滨 •

版权专有 侵权必究

举报电话：0451-82113295

图书在版编目 (CIP) 数据

无卤阻燃玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料/李丽萍著. — 哈尔滨:
东北林业大学出版社, 2013. 7

(东北林业大学优秀学术著作丛书)

ISBN 978 - 7 - 5674 - 0243 - 0

I. ①无… II. ①李… III. ①玻璃纤维增强复合材料
IV. ①TQ171. 77

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 163523 号

责任编辑: 封 雪

封面设计: 刘长友

出版发行: 东北林业大学出版社

(哈尔滨市香坊区哈平六道街 6 号 邮编: 150040)

印 装: 哈尔滨圣铂印刷有限公司

开 本: 880mm×1230mm 1/32

印 张: 5.25

字 数: 129 千字

版 次: 2013 年 7 月第 1 版

印 次: 2013 年 7 月第 1 次印刷

定 价: 18.00 元

如发现印装质量问题, 请与出版社联系调换。(电话: 0451-82113296 82191620)

前 言

玻璃纤维增强尼龙在电子、电气、汽车等领域有广泛应用,因此无卤阻燃玻璃纤维增强尼龙新材料的研究和开发是十分重要的,特别是欧盟于2006年7月1日正式实施RoHS指令——《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令》,对无卤阻燃材料的研究得到了各国的高度重视,产品的市场需求也更加迫切。

玻璃纤维增强材料的最终性能不仅取决于增强体和基质的性质,而且也取决于两相界面的性质。作为基质和增强体间的桥梁,界面是复合材料非常重要的微观结构,其对材料的物理、化学和机械性能都有着重要的影响。然而纤维和基质尼龙间的作用是比较弱的,因此改善界面黏结程度是非常重要的,也是复合材料研究的热点。

本书叙述了用无卤阻燃剂聚磷酸蜜胺盐MPP来制备高性能玻璃纤维增强无卤阻燃尼龙66;用FTIR, XRD, DSC, DMA和SEM等手段对材料的界面和性能进行表征。阻燃剂在提高材料阻燃性能的同时,还能使复合材料的拉伸强度、弯曲强度、储能模量、玻璃化转变温度、松弛活化能都得到提高,证明了体系界面

黏结强度的提高,证实了界面黏结情况的改善。

本书适合于从事高分子复合材料研究的科研工作者、大专院校有关专业师生作为参考,尤其对复合材料的界面性能等的研究有重要的借鉴作用。

由于作者水平有限,书中难免有不当之处,敬请广大读者批评、指正。

作者

2013 年 6 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 阻燃研究的必要性	(1)
1.2 尼龙阻燃的途径与机理	(3)
1.3 阻燃尼龙的发展现状	(6)
1.4 PA66 的改性研究	(14)
1.5 阻燃尼龙的发展趋势	(21)
1.6 玻璃纤维增强阻燃 PA66 生产中的主要影响因素 ..	(22)
2 玻璃纤维增强无卤阻燃 PA66 复合材料加工工艺	(24)
2.1 实验原料及仪器	(24)
2.2 增强材料中玻璃纤维含量的确定	(24)
2.3 加工区段与螺杆参数的确定	(25)
2.4 螺杆转速与加料量设定对玻璃纤维含量的影响	(33)
2.5 影响纤维长度的因素	(34)
2.6 材料的加工流程与工艺参数	(37)
3 玻璃纤维增强无卤阻燃 PA66 的界面作用研究	(41)
3.1 前言	(41)
3.2 实验部分	(42)
3.3 结果与讨论	(43)
4 玻璃纤维增强无卤阻燃 PA66 的阻燃与力学性能	(52)
4.1 材料与方法	(52)
4.2 结果与讨论	(56)
4.3 本章小结	(70)

5 玻璃纤维增强阻燃 PA66 复合材料的热稳定性及结晶性能研究	(71)
5.1 前言	(71)
5.2 材料与方法	(74)
5.3 结果与讨论	(75)
5.4 本章小结	(104)
6 玻璃纤维增强无卤阻燃 PA66 的流变性能	(106)
6.1 前言	(106)
6.2 材料与研究方法	(107)
6.3 结果与讨论	(109)
6.4 本章小结	(125)
7 玻璃纤维增强无卤阻燃 PA66 的动态机械性能分析	(127)
7.1 前言	(127)
7.2 实验部分	(128)
7.3 结果与讨论	(129)
7.4 本章小结	(140)
参考文献	(142)

1 绪 论

1.1 阻燃研究的必要性

随着科学技术的发展和对高分子材料需求量的日益增大,高分子材料在电气、交通运输、航天及日用家具等方面都已获得广泛应用。但是由于大部分高分子材料具有易燃的性质,限制了它的应用,因此高分子材料的阻燃是一项重要的研究课题。世界各国对塑料的阻燃化均有严格规定,世界各国颁布了相应的法令,制定了法规及阻燃标准,促进了塑料制品全面阻燃化的发展,没有阻燃的塑料在一些领域是禁止使用的。

在我国,对塑料阻燃化的要求日益迫切,对塑料制品的阻燃化已势在必行。高分子材料包括塑料、橡胶、合成纤维,它们正迅速代替传统的钢材、金属及木材、棉等天然聚合物,广泛应用于国民经济的各个部门,已成为现代生活中衣食住行用各个方面不可缺少的材料。但是大多数高聚物及天然高聚物属于易燃、可燃材料,在燃烧时热释放速率大,热值高,火焰传播速度快,不易熄灭,有时还产生浓烟和有害气体,造成对环境的危害,对人们的生命安全形成巨大的威胁。

近年来火灾频繁,特大火灾事故常有发生,火灾给人类带来的灾难和教训是惨痛的。因此,高分子材料阻燃已经成为一个不可忽视的社会重大问题。随着人们防火安全意识的提高,具备阻燃性能的材料在日常生活以及工业领域的应用越来越广泛。工程塑料作为一种应用重要程度日益提高的新兴材料,其大多面临比

较苛刻的使用环境，如高温、高湿度、高电压等，工程塑料的阻燃性能在许多场合成为一个至关重要的因素，特别是电气用途，如接线柱、插座、开关等。因此，工程塑料阻燃改性亦由此成为一个日益受关注的课题。工程塑料阻燃品种从加工、使用、成本、安全等角度考虑，一般需满足以下要求：

(1) 阻燃性能要高。这是对阻燃剂的最基本的要求，而且要求在尽可能小的添加量下达到一定的阻燃效果（如 UL94V-0 级）。

(2) 机械性能。由于阻燃剂的加入大多会降低原基体树脂的一些机械性能（如抗冲击性能等），因此要求尽可能减少降低的程度。

(3) 电性能。有些阻燃剂的加入会破坏原基体树脂良好的电气绝缘性能。电性能在电气应用领域尤其重要，通常要求阻燃剂的加入，不改变高分子材料固有的物性，如耐热性、机械强度、电性能。

(4) 热稳定性能。因为高温可使体系中的阻燃剂产生热分解，此现象尤其易出现在卤素阻燃产品中，热分解产生酸性物质，进一步对塑料的机械性能产生不良影响，还会腐蚀螺杆。通常对阻燃剂要求其分解温度不应太高，但在加工温度下又不能分解。

(5) 加工性能。阻燃塑料品种与普通非阻燃品种相比，相对流动性较差，加工相对困难，工艺条件允许范围较狭窄。有些阻燃品种还会对加工设备造成不良影响。

(6) 价格。评价价格应该从阻燃剂的成本、添加量、最终阻燃塑料的密度及可回收使用的程度等因素考虑，要求阻燃剂廉价易得。

(7) 毒性及环境污染问题。这在国际上历来是一个非常受注目的问题。近年来，国内越来越重视环保，国内用户的环保意识

越来越强,对产品的环保要求也越来越高,所以要求阻燃剂毒性小,在燃烧时不产生毒性气体。

居五大通用工程塑料(PA, PC, POM, PBT/PET, PPO)之首的尼龙,即聚酰胺(PA),是主链上含有酰胺基团($-\text{NHCO}-$)的高分子化合物,是一种结晶物质,其分子具有锯齿形的构型。尼龙一般是耐燃材料,有自熄性,具有很高的力学强度,熔点高,耐磨,耐油和一般有机溶剂,耐热性能优良,耐摩擦和自润性、气体阻隔性好,耐疲劳性较好等优点。尼龙的缺点为吸湿性大,并对力学性能及电性能影响较大,耐酸性差,在潮湿环境中尺寸变化率大。因此尼龙的改性增强问题变得越来越重要。改性可以通过控制尼龙的各種物性和加入各种改性剂等实现。加入适当的阻燃剂可以提高它的阻燃性能,加入玻璃纤维增强材料主要是做增强尼龙,增强尼龙的力学性能、硬度、蠕变性、尺寸稳定性和耐热性能都有明显的提高。按照美国UL标准,尼龙为UL94V-1或V-2级,通过添加阻燃剂,可进一步达到V-0级。随着尼龙品种的增多,性能的改进,尼龙的用途也越来越广,所以增强型阻燃尼龙的研究就显得更为重要。

1.2 尼龙阻燃的途径与机理

燃烧是快速进行的物理、化学过程,发生燃烧现象时,通常伴随有放热、发光等特征。凡有存在燃烧现象的地方,总会有某种燃料、空气中的氧参加。在燃料、氧(或其他氧化剂)之间发生化合反应,释放热量,生成气体或固体的反应产物。发生燃烧的几个重要条件是存在燃料、氧气、可燃体系的温度。

材料的阻燃主要通过以下几个途径来实现:

(1) 气相阻燃机理,即抑制在燃烧反应中起链增长作用的自由基而发挥阻燃作用;

(2) 凝聚相阻燃机理,即在固相中阻止聚合物的热分解,阻

止聚合物释放出可燃气体或改变聚合物的热降解途径；

(3) 中断热交换机理，即将聚合物产生的热量带走而不反馈到聚合物上，使聚合物不再继续分解。

聚合物的阻燃和燃烧都是很复杂的过程，实际上某种阻燃体系的阻燃实现往往是几种机理同时起作用。

当外界热源和空气存在时，G. Camino 等提出了如图 1-1 所示聚合物的燃烧过程模式：聚合物在凝聚相中的燃烧主要依赖热降解过程氧浓度、加热速率等。

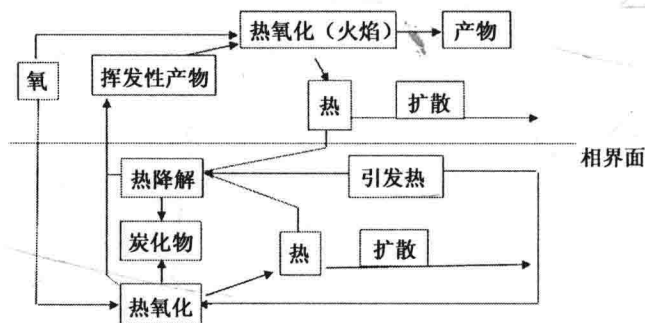


图 1-1 聚合物燃烧过程模式示意图

聚合物的燃烧在气相和凝聚相两个相区内进行，即分为气相阻燃机理和凝聚相阻燃机理。提高聚合物燃烧时炭化物的含量有助于凝聚相的阻燃，是一种有效的阻燃方法；而通过阻燃剂与聚合物反应，产生难燃气体，从而在气相中阻燃也是一种有效的阻燃途径。在实际应用中常将这两种方法共同作用于同一体系。

阻燃聚合物的技术途径包括：

- (1) 接枝和交联改性技术；
- (2) 气相阻燃技术；
- (3) 凝聚相中的自由基抑制剂；
- (4) 催化成炭技术；

(5) 耐燃涂层技术;

(6) 冷却阻燃技术。

聚酰胺的阻燃主要通过以下两种途径实现:

(1) 使用添加型阻燃剂, 即通过机械混合方法, 将阻燃剂加入到聚酰胺中, 使其获得阻燃性。优点是使用方便, 适用面广, 但对聚合物的使用性能有较大影响。可用于聚酰胺的主要添加型阻燃剂有双(六氯环戊二烯)环辛烷、十溴二苯醚、多磷酸铵、三聚氰胺氰尿酸盐等(MCA)。卤系阻燃剂虽然具有较高的阻燃效率, 但由于在燃烧过程中释放出有毒气体, 其他几种阻燃剂用于玻璃纤维增强阻燃尼龙体系的效果并不明显, 而添加型阻燃剂聚磷酸蜜胺盐(MPP)被认为是用于玻璃纤维增强尼龙较为有效的阻燃剂。

膨胀型阻燃剂是以磷、氮为主要成分的阻燃剂, 它必须要由炭源、酸源、气源三种主要成分构成。含有这类阻燃剂的聚合物受热可分解出难燃性气体, 如氨气、水蒸气等, 使体系发泡膨胀, 生成海绵状的炭质泡沫层, 起到隔热、隔氧、抑烟、防止产生熔滴作用, 此炭层经历以下几步形成: ①在较低温度下由酸源放出能酯化多元醇和作为脱水剂的无机酸; ②在稍高于释放酸的温度下发生酯化反应, 而体系中的胺则可作为酯化的催化剂; ③体系在酯化前或酯化过程中熔化; ④反应产生的水蒸气和由气源产生的不燃性气体使熔融体系膨胀, 同时, 多元醇和酯脱水炭化, 形成无机物及炭残层, 且体系进一步膨胀发泡; ⑤反应接近完成时, 体系胶化和固化, 最后形成多孔泡沫炭层。

膨胀阻燃剂/聚合物体系具有以下优点: ①高阻燃性, 无熔滴滴落, 对长时间或重复暴露在火焰中具有良好的抵抗性; ②无卤, 无氧化锑; ③低烟, 低毒, 无腐蚀性气体产生。

因此, 这一技术基本克服了传统阻燃技术中存在的缺点。

(2) 使用反应型阻燃剂, 即阻燃剂作为一种反应单体参加反

应,并结合到聚酰胺的主链或侧链上去,使聚酰胺本身含有阻燃成分。其特点是稳定性好、毒性小、对材料的使用性能影响小、阻燃性持久,是一种较为理想的方法。但操作和加工工艺复杂,在实际应用中不及添加型阻燃方法普遍。

1.3 阻燃尼龙的发展现状

迄今为止,有关 PA66 的阻燃产品绝大多数是以含卤化合物为基础的,阻燃时产生的浓烟、毒性、腐蚀性气体给生产、应用和环境带来的二次性灾害以及国际上对三恶英问题争论等原因,使得这类阻燃剂尽管目前在阻燃舞台上具有举足轻重的地位,但人们曾经和正在致力寻找这类阻燃剂的替代品,即无卤阻燃剂。红磷虽属其中之一,但由于其颜色问题,使得其在浅色制品中的应用受到限制,同时其可释放出具有毒性的磷化氢。相反,无卤膨胀阻燃剂不仅可赋予被阻燃材料在性能等方面有较佳的综合平衡,而且在颜色上具有较宽的适用性,因此无卤膨胀阻燃技术已逐渐为人们所重视。关于无卤膨胀阻燃白色 PA66,我国尚处于基础研究阶段,国际市场白色阻燃尼龙也刚刚步入生产阶段。

20 世纪 80 年代以来,推出了以红磷为阻燃剂的 A_3X_2 系列产品。1995 年推出的 KR 4455 是以无机氢氧化物为阻燃剂的阻燃 PA6 产品,由于改进了无机填充料与基体树脂的界面特性,弥补了此类阻燃剂对材料机械性能的影响。在其他阻燃剂品种方面,BASF 也推出蜜胺类化合物为阻燃体系的产品 KR 4205。该公司推出的以红磷为阻燃剂的阻燃产品会有颜色。有一些产品是要求制成本色的,所以红磷的应用有时候也可能会受到限制。美国 Lati 公司制造出了一种牌号为 Latamid 68 H2-V0 的阻燃尼龙共聚物,它适用于电器和电子的薄膜制品的生产应用,其加工性及抗着火的能力很好,因而可供连接器、微型插座等生产应用。

国外对阻燃 PA66 的复合材料也做了研究。最近美国同盟一信号公司推出了一种阻燃性尼龙包装材料, 商品名为 Staticure MPP, 它能控制静电的发展, 通过金属化产品, 公司的固化工艺取得了阻燃性并消除了静电荷, 这种新薄膜已用于制筒卷、带、护罩和蒙布等。此外, 在复合体方面, Rhodia 已开发了多种阻燃尼龙的复合体, 主要是以有机的磷化物作为阻燃剂, 产品有 Technyl Star S60G1V30, Technyl C52G3MZ25 等。Edward D. Weil 等研究了铁化合物在不含卤素阻燃尼龙中的应用, 他们主要是利用无机铁化合物、聚苯醚、锌的硼酸盐的作用来提高碳化合物的含量, 以此来达到提高阻燃的效果。Pieter Gijnsman 等研究了三聚氰胺-氰尿酸盐在 PA6 与 PA66 中的阻燃机理的差别, 他们认为 PA6 的主要降解产物是己内酰胺, 而 PA66 的主要降解产物是环戊酮, 认为 MC 在 PA66 中的效果要比在 PA6 中的好; 他们还证明了 MC 在 PA6 和 PA66 中在 350~450℃ 下作用发生的是化学反应。

在国内也有不少阻燃尼龙方面的研究: 韩德昌等进行了聚酰胺织物的阻燃改性的研究, 他们向 PA6 分子中引入羟甲基, 然后用反应型阻燃剂对织物进行整理, 使 PA6 与其发生化学反应, 从而达到改性的目的。使改性的阻燃织物手感好, 而且阻燃性持久, 强度下降也很少。徐建华等以高聚合度的聚磷酸铵作为主要的阻燃剂, 以纳米双羟基复合金属氧化物作为协同剂, 作用于 PA6/PP 共混体中, 并对热降解行为进行了研究。王慧芳等对膨胀阻燃剂在 PA66 中的应用做了研究, 虽然产品保持了原有的优良性能, 而且韧性好, 冲击强度也高, 也可用于生产要求阻燃的薄壁制品, 但是添加含卤素的十溴联苯醚阻燃剂, 会给环境带来危害。

阻燃剂按组成成分主要分为卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、氮系阻燃剂、无机阻燃剂等。

1.3.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂主要是在气相延缓或阻止聚合物的燃烧，卤系阻燃剂在受热分解时放出卤自由基，该自由基从聚合物基材中抽提氢原子，生成终止剂（HX）。在气相中，卤化氢与聚合物燃烧链反应中活性物质反应并降低或消除此活性游离基，从而减缓或终止气相燃烧中的链式反应而实现阻燃防火的目的，并且 HX 是难燃性气体，稀释了氧的浓度，其相对密度大于空气，在聚合物与气相间形成气体保护层；在凝聚相中阻燃剂通过形成炭化状态促进成炭，还可能使聚合物热降解产物发生变化，易形成不饱和碳氢化合物，甚至炭化残渣，从而亦改善凝聚相的阻燃作用。

卤系阻燃剂对未增强尼龙和增强尼龙均很有效，它可以与协效金属氧化物、金属盐、含磷化合物或成炭剂共同使用。但是卤系阻燃剂也会造成尼龙链裂解成可燃单体或由卤化氢（HX）引发或催化的类似的东西。卤系阻燃剂通常使用的是氯化阻燃剂和溴化阻燃剂；氯化阻燃剂主要为六氯环戊二烯与环辛二烯发生狄尔斯-阿尔德反应生成的二元加成产物，双（六氯环戊二烯）环辛烷，它在尼龙中最常用。阻燃尼龙的成分主要包括 15%~30% 的氯化物添加剂和 4%~15% 的金属氧化物协效剂，协效剂包括三氧化二锑、三氧化二铁、氧化锌和硼酸锌，三氧化二铁在 PA6 中是最有效的。溴化阻燃剂单独使用时效果不是很明显，但通过三氧化二锑的协同作用后，效果非常明显。Br-Sb 协同系统对 PA 的阻燃效果非常好的原因是：溴化物受热释放的 HBr 与 Sb_2O_3 反应生成 SbOBr ，而 SbOBr 受热又放出 SbBr_3 ，其中 SbBr_3 是阻燃作用的主要承担者，其作用为：

- （1）气相中游离基的捕获剂；
- （2）相对密度大，起到排除氧气的作用；
- （3）在火焰上空凝聚成液滴或固体微粒，产生壁效应散射大

量热量;

(4) 由 SbOBr 分解而来, 延长了溴游离基释出的时间, 增加了吸热作用。

卤系阻燃剂对尼龙体系具有优良的阻燃性、加工性和相容性, 良好的耐候性、化学稳定性和电学性质, 耐热稳定性高, 但缺乏抗紫外光稳定性, 表面易喷霜, 在对聚合物阻燃的同时, 放出有毒的烟、气体, 因此危害环境和人类的健康。今后的发展方向应向无卤方向发展, 找出一种卤系阻燃剂的替代物。

1.3.2 磷系阻燃剂

含磷添加剂主要在凝聚相中起作用, 阻燃机理为:

(1) 形成磷酸酐作为脱水剂, 并促进成炭, 炭的生成降低了从火焰到凝聚相的热传导;

(2) 磷酸可吸热, 因为它阻止了 CO 氧化为 CO_2 , 降低了加热过程;

(3) 对凝聚相形成一层薄薄的玻璃状的或液态的保护层, 因此降低了氧气扩散和气相与固相之间的热量和质量传递, 抑制了炭氧化过程, 降低了燃烧放热。

含磷阻燃剂受热分解发生如下变化: 磷系阻燃剂 $\rightarrow$ 磷酸 $\rightarrow$ 偏磷酸 $\rightarrow$ 聚偏磷酸。聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物, 具有强脱水性, 在聚合物表面形成石墨状碳化膜, 使聚合物与空气隔绝; 脱出的水气吸收大量的热, 使聚合物表面温度下降。在气相中, 磷系阻燃剂受热分解释放出挥发性磷化物, 经质谱分析表明, 存在 $\text{PO}^\cdot$ 游离基, 同时火焰中氢原子浓度大大降低, 表明 $\text{PO}^\cdot$ 捕获 $\text{H}^\cdot$, 即 $\text{PO}^\cdot + \text{H}^\cdot = \text{HPO}$ 。适用于聚酰胺的磷系阻燃剂主要有红磷、聚磷酸铵、磷胺、磷酸三甲苯酯等。大部分含磷添加剂降低了尼龙的热解温度, 而使点燃温度升高。

红磷: 红磷作为阻燃剂使用的历史已有 20 多年了, 是一种受