

# 玻纤增强阻燃共聚尼龙 66 复合材料的阻燃性能研究

代彦荣<sup>1a</sup>, 周 岚<sup>1b</sup>, 冯新星<sup>2</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 解放军总后勤部军需装备研究所, 北京 100081)

**摘 要:**采用双螺杆挤出机,将玻纤(GF)、玻纤分散润滑剂(TAF)、抗氧剂等添加到阻燃共聚尼龙 66(FR-PA66)中制备了玻纤增强阻燃共聚尼龙 66(GF/FR-PA66)新型复合材料。通过场发射扫描电镜(SEM)、热重分析仪(TGA)、氧指数仪及垂直燃烧仪,研究了玻纤在阻燃尼龙 66 基体中的分散性、复合材料的热稳定性、阻燃性及残炭形貌。结果表明:随着含量的增加,玻纤在复合材料中的分散性越好,提高了复合材料的热稳定性,但降低了氧指数和垂直燃烧等级;与 FR-PA66 相比,添加 25%玻纤的 GF/FR-PA66 残炭表面炭层疏松、致密度减小,炭层的隔氧、隔热作用降低。

**关键词:**玻纤;阻燃共聚尼龙 66;分散性;热稳定性;阻燃性;残炭形貌

**中图分类号:** 327.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2017) 03-0366-05

## 0 引 言

聚酰胺(PA)是一种应用广泛的工程塑料,俗称尼龙。常见的尼龙材料有尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610 等,其分子结构都有一  $\text{NHCO}$  的重复单元。尼龙 66 具有优异的力学性能、耐酸耐碱等性能,广泛应用于汽车、机械设备、电子电器、国防和航空工业等领域<sup>[1-3]</sup>。但是,尼龙 66 属于高分子材料,容易燃烧。特别是尼龙 66 添加玻纤后,遇火燃烧时容易产生“烛芯效应”,放出大量热量,加速燃烧进程。

目前,工业上使用的阻燃玻纤增强 PA66 主要通过添加十溴联苯醚、溴代环氧树脂等卤系阻燃剂制备<sup>[4]</sup>。但是,卤素阻燃剂燃烧后会释放出二噁英和苯呋喃等强致癌物质和溴化氢、氯化氢等腐蚀性气体,严重破坏环境,欧盟先后颁布的 ROHS 和 WEEE 令卤素阻燃剂的应用受到了限制。目前,无卤阻燃已成为阻燃领域的主流<sup>[5]</sup>。在无卤阻燃剂中,一系列的有机磷系阻燃剂成品已经应用于尼龙的阻燃共聚研究。阻燃共聚尼龙不存在阻燃剂挥

发、溶出、迁移和渗出的问题,具有本质阻燃性<sup>[6]</sup>。将玻纤添加到阻燃共聚尼龙中制备成复合材料可广泛应用于低压电气、汽车发动机周边器件以及仪器仪表等领域,但是玻纤增强尼龙材料的易燃问题至今依然存在,解决此类问题依然具有重要的现实意义,然而,鲜有文献报道玻纤增强阻燃共聚尼龙复合材料阻燃性能的相关研究。

本文以实验室自制的含磷阻燃共聚尼龙 66 为原料,通过添加玻纤、玻纤分散润滑剂、抗氧剂等,经双螺杆挤出机挤出后造粒制备玻纤增强阻燃共聚尼龙 66 复合材料,旨在研究玻纤在阻燃共聚尼龙 66 基体中的分散性,及对复合材料的热稳定性、阻燃性的影响,为进一步研究玻纤增强阻燃共聚尼龙材料的发展及应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

无碱玻纤(工业级,浙江桐乡巨石集团有限公司),含磷阻燃共聚尼龙 66(FR-PA66,实验室自制

(部分链段分子结构示意图 1),阻燃剂为 2-羧乙基苯基次膦酸 CEPPA),玻纤分散润滑剂(TAF,苏州市集信贸易有限公司),抗氧剂 168、抗氧剂 1010(工业级,青岛德达志成化工有限公司)。

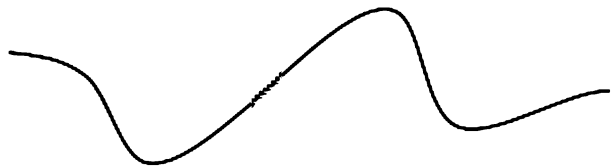


图 1 含磷阻燃共聚尼龙 66 部分链段分子结构示意图  
注:中间虚点部分代表阻燃剂单元,其他部分代表尼龙 66 单元。

1.2 主要仪器设备

DZF-6050 型真空干燥箱(上海-恒科学仪器有限公司),TSE-30A 型双螺杆挤出机(南京瑞亚挤出机械制造有限公司),S(X)LB-350×350-25 型平板硫化机(常州苏研科技有限公司),Ultra-55 型场发射扫描电子显微镜(SEM,德国 Carl Zeiss),热重分析仪(TGA,瑞士 Mettler Toledo 公司),JF-3 型极限氧指数仪(LOI,江宁分析仪器厂),CZF-2 型垂直燃烧测试仪(江宁分析仪器厂)。

1.3 GF/FR-PA66 复合材料的制备

1.3.1 制备过程

称取一定量的 FR-PA66 在真空干燥箱中 80℃ 烘干 24 h,将玻纤与 FR-PA66 按照表 1 配方配制,在双螺杆挤出机中挤出。其中,螺杆从加料口到机头各段温度分别设置为:250、260、270、275、275、275、270、265、260、255、250℃;螺杆转速:120 r/min。

表 1 GF/FR-PA66 复合材料的配方

编号	质量分数/%				
	FR-PA66	GF	TAF	抗氧剂 168	抗氧剂 1010
0 <sup>#</sup>	100	0	0	0	0
1 <sup>#</sup>	83	15	1.2	0.3	0.5
2 <sup>#</sup>	78	20	1.2	0.3	0.5
3 <sup>#</sup>	73	25	1.2	0.3	0.5
4 <sup>#</sup>	68	30	1.2	0.3	0.5

1.3.2 试验样条

将复合材料料粒在真空干燥箱中 80℃ 烘干 24 h,设置平板硫化机温度 265℃,平板之间的压力 8 MPa,按照测试要求制成 100 mm×10 mm×4 mm 及 130 mm×13 mm×3 mm 的样条以备测试。

1.4 性能测试与表征

断面形貌:液氮淬断挤出样条,表面镀金后在热场发射扫描电子显微镜 SEM 下观察断面形貌;热重分析:N<sub>2</sub> 气氛下,由室温升至 600℃,升温速率

10℃/min;极限氧指数测试:根据 GB/T2406.2—2009 测试;垂直燃烧测试:根据 GB/T2408—2008 测试;扫描电镜分析:利用扫描电子显微镜观察极限氧指数测试后样条的残炭形貌。

2 结果与讨论

2.1 玻纤在阻燃尼龙 66 基体中的分散性研究

图 2 为 GF/FR-PA66 复合材料电镜下的断面图,其中,图 2(a)、(b)、(c)、(d)分别代表 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 样品。从 4 张图中可以看出,淬断后的断面图中有大量玻纤露出尼龙表面,同时也出现了许多细孔,且断面不平整,这是由于玻纤在淬断过程中受到较大的牵伸和弯曲作用力,从尼龙基体中拔出留下的结果。图中裸露的玻纤及细孔分布可以说明玻纤在 PF-PA66 中的分散程度不同。随着玻纤含量的增加,玻纤在尼龙基体中的分布越均匀,说明分散性能越好,其中,GF/FR-PA66 中,当 GF 含量为 15% 时分散程度最差,GF 含量为 25% 时分散程度最好。这可能是由于混料在螺杆挤出过程中,随着玻纤含量的增加,玻纤与玻纤之间、玻纤与尼龙之间以及玻纤与螺杆挤出机之间三者产生的剪切力变得更加均衡,添加的玻纤分散剂同时起到了润滑作用。

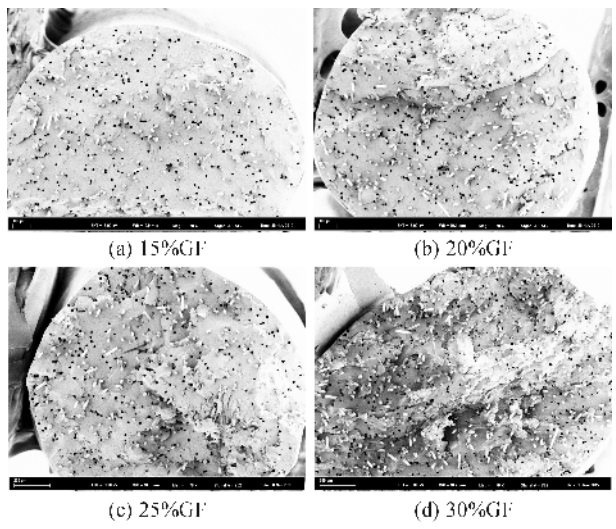


图 2 不同玻纤含量下的阻燃共聚尼龙 66 电镜图  
玻纤的分散性是影响复合材料性能的重要因素,玻纤分散性好的复合材料具有优异的力学性能、良好的尺寸稳定性等,但对复合材料的阻燃性能有可能是不利的。当复合材料受热燃烧时,玻纤在尼龙基体中扮演导热功能,玻纤就如同导热棒一样将外部的热量传递到材料内部。可以预测,随着玻纤百分含量的增加,玻纤分散性越良好,而复合材料的阻燃性能有可能明显下降。

2.2 热稳定性研究

图3和图4分别为FR-PA66和GF/FR-PA66的TG曲线和DTG曲线,表2为TG和DTG相关数据。结合表2数据,从图3和图4中可以看出,FR-PA66和GF/FR-PA66都有两个分解过程,第一个过程主要是共聚尼龙链上的含磷阻燃剂单元的分解,第二过程主要是尼龙大分子链的分解。其中,第一个分解过程有一个最大热分解速率和一个相对低的热分解温度,而第二个过程的最大热分解速率相对较低,但对应一个较高的热分解温度<sup>[7]</sup>,由此可以推断,玻纤的加入并未改变复合材料的分解过程。由图4可知,FR-PA66的第一个最大热分解速率值和第二大热分解速率值分别为14.9和8.2,随着玻纤含量的增加,GF/FR-PA66的最大热分解速率值呈逐渐减小趋势,这可能是由于属于无机非金属材料的玻纤在低温受热下不易分解所致,说明玻纤的加入延缓了复合材料的热分解,对提高热稳定性有一定作用。

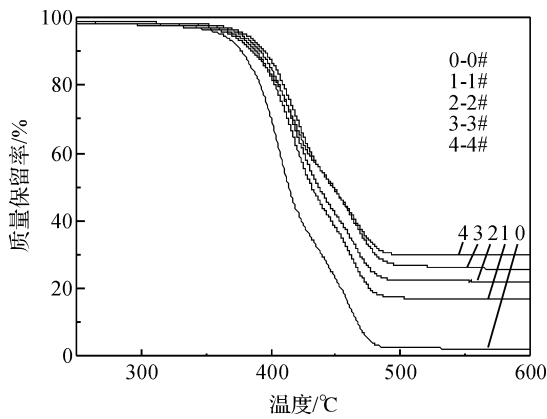


图3 FR-PA66和GF/FR-PA66的TG曲线

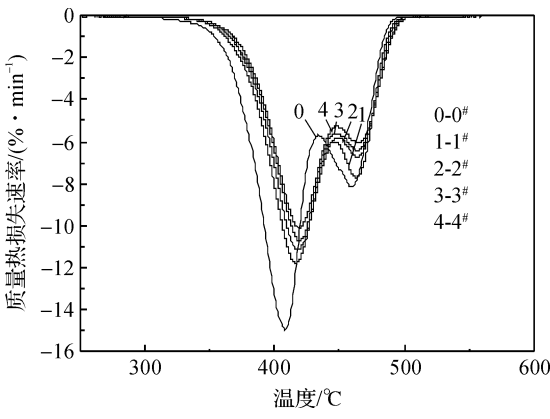


图4 FR-PA66和GF/FR-PA66的DTG曲线

从表2数据可知,添加玻纤后失重5%时的温度由361.5℃提高到380.3℃,第一阶段最大热分

解温度由407℃提高至419℃,第二阶段最大热分解温度由460℃提高到464℃。与两个阶段最大热分解温度相比,玻纤对5%热失重温度提高幅度略大,这说明随着温度的提高,玻纤对复合材料热稳定性的提高程度在下降。另外,600℃下FR-PA66的残炭含量仅有2.3%,添加玻纤后的残炭量逐渐增加,添加25%GF和30%GF的复合材料的残炭量分别达到了25.4%、29.7%,说明玻纤的加入提高了复合材料的残炭量。

表2 FR-PA66和GF/FR-PA66复合材料的TG和DTG数据

样品 编号	$T_{5\%}$ /℃	$T_{\max 1}$ /℃	$T_{\max 2}$ /℃	最大分解速率 /(%·min <sup>-1</sup> )	残炭量 (600℃)/%	
0 <sup>#</sup>	361.6	407	460	14.9	8.2	2.3
1 <sup>#</sup>	372.3	416	463	11.8	7.7	16.7
2 <sup>#</sup>	376.6	418	463	11.1	6.7	22.1
3 <sup>#</sup>	368.3	419	464	10.7	6.4	25.4
4 <sup>#</sup>	380.3	419	464	10.1	6.1	29.7

2.3 阻燃性研究

表3、表4分别为FR-PA66和GF/FR-PA66的氧指数和垂直燃烧测试结果。从表中可以看出,FR-PA66的氧指数为28,且阻燃等级达到了V-0,张绪杰等<sup>[8]</sup>制备的新型含磷共聚本质阻燃尼龙66复合材料也有相同的结论;而添加玻纤之后的复合材料的氧指数和阻燃等级逐渐下降,20%GF实验样条的氧指数已经降低到了纯尼龙66的水平<sup>[9]</sup>,25%GF和30%GF实验样条的氧指数也分别下降至23.2和21.4,阻燃等级下降至V-2,以上阻燃等级均未达到塑料要求的V-0级。GF/FR-PA66复合材料阻燃性能的下降,一方面与玻纤增强尼龙燃烧时容易产生典型的“烛芯效应”现象有关,另一方面说明FR-PA66中的阻燃剂单元对自身具有较高的阻燃性能,但其阻燃剂单元并不能对GF/FR-PA66起到应有的阻燃性,这也跟FR-PA66制备过程中的阻燃剂共聚到尼龙66大分子主链上的含量有一定的关系。

表3 FR-PA66和GF/FR-PA66的LOI测试结果

样品	0#	1#	2#	3#	4#
LOI/%	28.0	25.4	24.0	23.2	21.4

表 4 FR-PA66 和 GF/FR-PA66 的  
垂直燃烧测试结果

样品	样条燃烧现象	阻燃等级
0 <sup>#</sup>	不能持续燃烧,自熄,无滴落	V-0
1 <sup>#</sup>	短时间内自熄,有燃烧滴落物 下落,未引燃脱脂棉	V-1
2 <sup>#</sup>	能够自熄,有燃烧滴落物下 落,能够引燃脱脂棉	V-2
3 <sup>#</sup>	不能自熄且有熔物滴落,能够 引燃脱脂棉	V-2
4 <sup>#</sup>	不能自熄且有熔物滴落,能够 引燃脱脂棉	V-2

图 5 为 LOI 测试后的各样品的残炭照片,从左至右玻纤含量依次为 0、15%、20%、25%、30%。由图可知,随着玻纤含量的增加,样品燃烧过后留下的残炭量依次增加。其中,FR-PA66 的残炭量最少,添加 30% 玻纤的样条残炭量最多,这是由于 FR-PA66 燃烧时能够生成致密度较高的炭层(这可从图 6(a)可以看出),起到隔热、隔氧的阻燃效果;而添加玻纤后的样品,由于玻纤的加入,产生典型的“烛芯效应”现象,在短时间内更容易燃烧成炭。同时,在燃烧过程中出现不同程度的熔滴现象,未添加玻纤的样条无熔滴,添加玻纤的样条熔滴程度随着玻纤含量的增加而相对严重,这是因为添加玻纤后,玻纤在尼龙基体中充当蜡烛的烛芯,燃烧时剧烈燃烧产生的热量由上向下传递,顶端燃烧的熔滴物向下流动加快所致。



图 5 LOI 测试样条成炭照片

#### 2.4 残炭形貌研究

图 6 为 FR-PA66 和添加 25%GF 的样条经过极限氧指数测试 LOI 后,在场发射电子显微镜下观察到的样条残炭表面形貌。在低放大倍率( $\times 200$ )下观察可知,图 6(a)表面呈现出平整光滑致密的炭层形貌<sup>[10]</sup>,这种结构是由阻燃共聚尼龙 66 中的阻燃成分受热分解产生的,在燃烧过成中起到重要的阻燃作用。

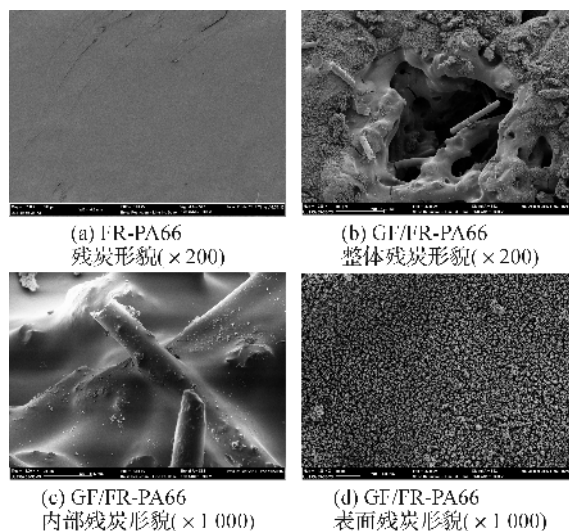


图 6 FR-PA66 和 25%GF/FR-PA66 残炭扫描电镜照片

与图 6(a)相比,图 6(b)外部表面呈现出玻纤和残炭散乱分布的形貌,而且没有致密度高的残炭包覆在材料外部,内部表面形貌致密而光滑,出现较大的空洞,这是由于样条燃烧时表面的 FR-PA66 完全燃烧对内部产生高温作用,玻纤作为导热介质传递热量,使内部 FR-PA66 熔融进而产生分解,生成的气体是产生较大空洞的主要原因。对添加 25% 玻纤的 GF/FR-PA66 残炭形貌放大至高倍率( $\times 1000$ )观察到的形貌如图 6(c)和图 6(d)。图 6(c)是还未成炭的 GF/FR-PA66,可以看出,玻纤嵌入在尼龙基体中,与基体之间紧密结合,对表面炭层起到一定增强作用<sup>[11]</sup>,但玻纤在尼龙基体中程散乱分布状态以及 FR-PA66 呈现出的致密而有光泽,这可能是材料内部 FR-PA66 受到外部高温热辐射作用的影响所致。图 6(d)是 GF/FR-PA66 表面的残炭,可以看出残炭表面是疏松多孔的炭渣,炭渣之间的距离约 2 微米左右,这种结构覆盖在 FR-PA66 表面可能对 FR-PA66 起到阻燃作用,但该结构表面不够致密,而且炭渣容易从基体表面脱落,从而失去对基体的保护作用,难以起到隔热隔氧作用。

### 3 结 论

a)随着玻纤含量越多,其在 FR-PA66 中的分散性越好,同时对降低复合材料的阻燃性能越明显;

b)玻纤对 FR-PA66 的降解过程基本无影响,但可以降低复合材料的最大热分解速率,增加残炭含量,提高热稳定性能;

c)由于典型的“烛芯效应”的存在,增加玻纤含量,GF/FR-PA66 氧指数逐渐减小,垂直燃烧等级降低,其中,25%GF 的添加含量氧指数只有 23.2,

垂直燃烧等级 V-2。对其残炭形貌分析,结果表明:与 FR-PA6 相比,其残炭表面不够致密,疏松易脱落,难以起到隔氧、隔热的阻燃效果

d)阻燃研究表明,阻燃共聚尼龙材料中添加玻纤后,虽然提高了热稳定性,增加了残炭量,但阻燃性能总体处于下降趋势,添加有效的单组份阻燃剂及复配阻燃剂或许是解决此问题的一种有效途径。

#### 参考文献:

- [1] 冯钠,苏鸿翔,王志强.表面处理工艺对 PA6 / 硅灰石复合材料力学性能的影响[J].工程塑料应用,2009,37(1):5-9.
- [2] 宋国君,殷兰兰,李培耀.尼龙 6 共混增韧改性的研究[J].塑料,2004,33(6):66-70.
- [3] CHEN Y H, WANG Q. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogene phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite [J]. Polym Degrad Stab,2006,91(2):2003-2013.
- [4] 石建江,陈宪宏,肖鹏.阻燃玻纤增强尼龙 66 的研制及其应用[J].工程塑料应用,2006,34(1):35-37.
- [5] 陈先敏,兰修才,李谦,等.无卤阻燃增强尼龙 66 提高氧指数的研究[J].塑料工业,2015,43(8):95-98.
- [6] 韩红丽,李巧玲,崔丽丽.尼龙-66 的无卤阻燃研究与进展[J].合成技术及应用,2007,22(3):34-37.
- [7] 陈勇伟.含磷阻燃共聚 PA66 的合成及性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2014.
- [8] 张绪杰,崔益华,吕文晏,等.新型含磷共聚本质阻燃尼龙 66 的制备及性能[J].工程塑料应用,2015,43(11):6-11.
- [9] YUAN L, QI W. The investigation of melamine cyanurate-Encapsulating magnesium hydroxide flame retarded polyamide-66 [J]. Polymers & Polymer Composites,2010,18(6):253-258.
- [10] TANG L S, YUAN Z G, XU L, et al. Synergistic flame retardancy of aluminium dipropylphosphinate and melamine in polyamide 6 [J]. Advances in Materials Science and Engineering,2013,1155(10):1-8.
- [11] 张聪娟,刘渊,王琪,等.三聚氰胺氰尿酸盐阻燃玻纤增强和碳酸钙填充尼龙 66 [J].塑料,2014,4(1):1-4.

## Study on the Flame Retardancy of Glass Fiber Reinforced Flame Retardant Copolyamide 66 Composites

DAI Yanrong<sup>1a</sup>, ZHOU Lan<sup>1b</sup>, FENG Xinxiang<sup>2</sup>

(1a. Provincial Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology; 1b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, 310018, China; 2. The Quartermaster Research Institute of the General Logistics Department of the PLA, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The glass fiber (GF), TAF and antioxidants were added into the flame-retardant copolymer nylon 66 (FR-PA66) to prepare glass fiber reinforced flame retardant copolyamide 66 (GF/FR-PA66) composite materials by a twin-screw extruder. The dispersion property of glass fiber in the flame retardant nylon 66 matrix, thermal stability, flame retardancy and residual char morphology of the composites were investigated by field emission scanning electron microscope (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), oxygen index instruments and vertical burning instrument. The results show that with the rise of glass fiber content, a good dispersion property was obtained and the thermal stabilities of the composites were improved, but the value of oxygen index and vertical combustion grade decreased. Compared with FR-PA66, the surface of residual char of GF/FR-PA66 in which 25% of GF was added became looser and the char layer density decreased, leading to a decrease in oxygen isolation and thermal insulation functions of char layer.

**Key words:** glass fiber; flame retardant copolyamide 66; dispersion; thermal stability; flame retardancy; residual char morphology

(责任编辑:唐志荣)