

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.023

黑色母在聚酰胺中的研究与应用

郭恒杰¹, 孙寅², 高玉洁³, 顾可可¹

(1. 河南神马华威塑胶股份有限公司, 河南平顶山 467212; 2. 苏州兴泰国光化学助剂有限公司, 江苏苏州 215132;
3. 上海神马工程塑料有限公司, 上海 201512)

摘要: 针对黑色母中炭黑难分散、影响力学性能的问题, 采用双螺杆挤出机和注塑机制备了聚酰胺(PA)增强复合材料, 探讨了黑色母种类及含量对PA6/GF30体系、PA66/GF30体系、PA66/GF30溴系阻燃体系、PA66/GF30无卤阻燃体系性能的影响。结果表明, 尼龙增强产品中, 添加1%的TA-5003后PA6/GF30和PA66/GF30的拉伸强度、弯曲强度会略微下降, 冲击强度会下降5%左右。随着质量分数增加至2%, 强度进一步下降。同等比例下, 纳米黑色母TA-5003对PA6/GF30和PA66/GF30的负面影响小于黑色母2014和2718。TA-5003的黑度、蓝相、熔体流动速率、表面浮纤和光泽度优于黑母粒2014和2718。在PA66/GF30溴系增强阻燃材料中, 2014的缺口冲击强度略高于TA-5003, TA-5003的黑度略差于黑母粒2014。添加质量分数2%的TA-5003和2%的2014后, 阻燃材料可保持阻燃等级为UL 94 V-0级, 灼热丝可保持960 °C。相对于本色阻燃料, 添加黑色母后相对漏电起痕指数(CTI)会下降25~50 V。相对于2014, TA-5003对CTI的影响较小。在无卤阻燃PA66增强产品中, 单独添加质量分数2%的黑色母TA-5003, 和使用质量分数2%的TA-5003与质量分数1%的TA-5011复配, 无卤阻燃PA66材料均可保持阻燃等级为UL 94 V-0, 灼热丝可保持960 °C。相对于本色阻燃料, 添加黑色母后CTI会下降25 V。

关键词: 尼龙; 黑色母; 阻燃; 黑度; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0141-07

Research and Application of Black Masterbatch in Polyamide

Guo Hengjie¹, Sun Yin², Gao Yujie³, Gu Keke¹

(1. Henan Shenma Huawei Plastic Co., Ltd., Pingdingshan 467212, China; 2. SGG Chemical Additives Co., Ltd., Suzhou 215132, China;
3. Shanghai Shenma Engineering Plastic Co., Ltd., Shanghai 201512, China)

Abstract : To address the issue of difficulty in dispersing carbon black in black masterbatch and reducing the mechanical properties of composite materials, polyamide (PA) reinforced composite materials were prepared using a twin screw extruder and injection molding mechanism. The effects of the type and content of black masterbatch on the performance of PA6/GF30 system, PA66/GF30 system, PA66/GF30 bromine flame retardant system, and PA66/GF30 halogen-free flame retardant system were investigated. The results show that in nylon reinforced products, the addition of 1% TA-5003 PA6/GF30 and PA66/GF30 system results in a slight decrease in tensile strength and flexural strength, while the impact strength decreases by about 5%. As the addition amount increases to 2%, the strength further decreases. At the same proportion, the negative impact of nanometer black masterbatch TA-5003 on PA6/GF30 and PA66/GF30 is less than 2014. The blackness, blue phase, melt flow rate, surface blooming, and luster of TA-5003 are better than those of black masterbatches 2014 and 2718. In brominated flame retardant PA66/GF30, the notch impact strength of 2014 is slightly higher than TA-5003, and the blackness of TA-5003 is slightly lower than that of black masterbatch 2014. After adding 2% TA-5003 and 2% 2014, the material can maintain a flame retardant grade of UL 94 V-0, and the GWFI can maintain a temperature of 960 °C. Compared to natural flame retardant fuel, the CTI decreases by 25-50 V after adding black masterbatch. Compared to 2014, TA-5003 has higher CTI. In halogen-free PA66 reinforced products, the addition of 2% black masterbatch TA-5003 alone or the combination of 2% TA-5003 and 1% TA-5011 halogen-free PA66 can maintain the flame retardant grade UL 94 V-0, and the GWFI can maintain 960 °C. Compared to the natural color products, the CTI decreases by 25 V after adding black masterbatch.

Keywords : nylon ; black parent ; flame retardant ; blackness ; mechanical property

通信作者: 郭恒杰, 本科, 主要研究方向为改性工程塑料

收稿日期: 2023-04-26

引用格式: 郭恒杰, 孙寅, 高玉洁, 等. 黑色母在聚酰胺中的研究与应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 141-147.

Guo Hengjie, Sun Yin, Gao Yujie, et al. Research and application of black masterbatch in polyamide[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 141-147.

聚酰胺又名尼龙^[1],简称PA,是分子主链上含有酰胺基团(—CONH—)的一类高分子聚合物^[2]。聚酰胺主要分为脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺和半芳香族聚酰胺。脂肪族聚酰胺主要有两种结构,一种是内酰胺开环聚合或氨基酸缩聚而得,PA6是该结构的典型代表^[3]。一种是有机二元酸与有机二元胺缩聚而成,PA66是该类结构的典型代表^[4]。1939年杜邦公司研制开发PA66并工业化生产,早应用于纤维行业,后在工程塑料领域广泛推广,用量长期位居五大工程塑料之首^[5]。近年来世界各国进行了大量的PA改性研究工作,赋予了PA材料新的结构、性能和运用领域,满足了不同条件的特殊要求,应用范围更为广泛,对PA切片的需求日益增长^[6]。

在PA制品的使用中,紫外老化和热氧老化会使产品性能下降,使用寿命缩短^[7]。通过加入炭黑,可以有效改善紫外线带来的老化问题^[8]。由于炭黑在实际加工中存在扬尘、分散不均匀^[9]等问题,改性行业常使用黑色母用于着色。黑色母的加入除了会影响产品的性能^[10],通常还会使PA增强产品表面的浮纤问题更严重。

近年来,国内外越来越多的研究人员对黑色母在PA中的使用进行研究,如炭黑的分散度^[11]、炭黑含量^[12]、色母粒载体^[13]类别对PA力学性能、导电性能^[14]、激光可标记性^[15]、流动性^[16]的影响。笔者主要研究黑色母的种类及含量对PA6增强体系、PA66增强体系、PA66增强溴系阻燃体系、PA66增强无卤阻燃体系性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66:EPR27,平顶山神马工程塑料有限责任公司;

PA6:1013B(黏度2.4),市售;

润滑剂:TAF,苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

抗氧剂:1098,天津利安隆新材料股份有限公司;

增韧剂:KT-10 A,沈阳科通塑胶有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550(液体),市售;

玻璃纤维:635B,山东泰山玻纤集团有限公司;

溴化苯乙烯:621,美国雅宝公司;

三氧化二锑:市售;

无卤阻燃剂:OP 1314,瑞士科莱恩化工集团;

纳米黑色母:TA-5003(PA6载体,炭黑含量为32%,炭黑粒径13~15 μm),苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

黑色母:TA-5011(PA6载体,有机黑含量为32%),苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

黑色母:2014(PE载体,炭黑含量为50%,炭黑粒径16~18 μm),市售;

黑色母:2718(PE载体,炭黑含量为50%,炭黑粒径25 μm),市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:HYXS-36型,江苏玛云翔橡塑机械有限公司;

注塑机:SA900II型,宁波海天塑机集团有限公司;

电子万能试验机:CMT6000型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:XRL-400 A型,承德精密试验机有限公司;

缺口制样机:XQS-V型,承德精密试验机有限公司;

简支梁冲击试验仪:JC-25型,承德精密试验机有限公司;

色差仪:CM2300型,柯尼卡美能达有限公司;

光泽仪:EBT-068型,广州同通电子仪器有限公司。

1.3 样品制备

将尼龙树脂切片充分干燥后,与增韧剂等粒料按比例放入混料机,再加硅烷偶联剂低速混合2 min。将粉料混合均匀,加入混合好的粒料中,低速混合均匀至粉粒不分离,投入主喂料口。玻璃纤维投入侧喂料口,设置主喂料及侧喂料的下料比例,经失重称精准下料。设置双螺杆挤出机各区温度并预热,待温度达到设定温度后稳定半小时。聚酰胺遇高温熔融与玻璃纤维混炼后,挤出料条经水槽冷却、风机风干后,引入切粒机造粒。

1.4 测试方法

(1)力学性能测试。

拉伸性能。使用万能试验机按照ISO 527-2012测试,样条型号是1 A。测试速度为5 mm/min,同一配方内至少要测试6根样条并取平均值。

弯曲性能。使用万能试验机按照ISO 178-2010测试,测试速度为2 mm/min,同一配方内至少

要测试5根样条并取平均值。

冲击性能。使用简支梁冲击试验机按照 ISO 179/1eA-2010 测试缺口冲击强度,缺口为 A 型。使用简支梁冲击试验机按照 ISO 179/1eU-2010 测试材料的无缺口冲击强度,同一配方进行 5 根以上的测试并取平均值。

(2)物理性能测试。

MFR 用 MFR 仪按照 ISO 1133-2011 测试。样品质量应为 6~8 g,切断时间间隔为 5~15 s,加热温度为 275 °C,载荷为 5 kg。

(3)阻燃性能测试。

样条厚度 1.6 mm,按照 UL 94-2013 测试。

(4)测色方法。

用色差仪测试 L, a, b 值, L 代表明暗度(黑白), a 代表红绿色, b 代表黄蓝色。

2 结果与讨论

2.1 黑色母在 PA6/GF30 体系中的应用

为了比较不同黑色母、不同添加量对 PA6/GF30 体系性能的影响,设计了不同的配方,其配方见表 1。挤出机由加料段到机头的温度设定为 200, 250, 255, 255, 255, 240, 230, 230, 240, 245 °C, 主机频率 325 Hz, 真空度 -0.08 MPa, 喂料转速 23 Hz, 切粒机转速 600 r/min, 模头规格 3.3 mm。造粒后对粒子进行干燥,并注塑成标准样条。注塑机由加料段到射嘴的温度设定为 240, 260, 265, 270, 250 °C, 模温 90 °C, 一段注塑压力 60 MPa, 二段注塑压力 50 MPa, 一段保压压力 80 MPa, 二段保压压力 60 MPa,

保压时间 5 s, 冷却时间 15 s。

表 1 不同黑色母改性 PA6/GF30 复合材料的配方 %

材料	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5	试样 6
PA6	68.3	67.8	67.3	66.3	67.3	67.3
TA-5003		0.5	1	2		
2014					1	
2718						1

注:表中润滑剂质量分数均为 0.4%;抗氧剂为 0.2%;增韧剂为 1%;硅烷偶联剂为 0.1%;玻璃纤维为 30%。

不同黑色母改性 PA6/GF30 的性能列于表 2。由表 2 可以看出,不同黑色母对 PA6/GF30 性能的影响不同。当三种黑色母的质量分数均为 1% 时,TA-5003 的拉伸强度和冲击强度最高,2014 居中,2718 的拉伸强度和冲击强度最低。添加质量分数 1% 的 TA-5003 时,PA6/GF30 的拉伸强度为 155 MPa,缺口冲击强度为 16.52 kJ/m²。添加质量分数 1% 的 2014 时,PA6/GF30 的拉伸强度为 152.1 MPa,缺口冲击强度为 16.12 kJ/m²。添加质量分数 1% 的 2718 时,拉伸强度为 147.4 MPa,缺口冲击强度为 16.07 kJ/m²。随着 TA-5003 的质量分数由 0.5% 增加至 2%,PA6/GF30 的拉伸强度和冲击强度基本保持不变,说明 TA-5003 对 PA6/GF30 体系的性能影响较小。在材料的流动性、光泽和表观方面,添加质量分数 1% 的 TA-5003 优于同添加量的黑母粒 2014 和 2718,随着 TA-5003 添加量的增加,PA6/GF30 的流动性和光泽度逐步增加。在颜色方面,TA-5003 的黑度最好。添加质量分数 0.5% 的 TA-5003 时产品的黑度和蓝相优于质量分数 1% 的 2014 和 2718;随着 TA-5003 添加量增加,PA6/GF30 的黑度逐步提高。

表 2 不同黑色母改性 PA6/GF30 的性能

项目	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5	试样 6
拉伸强度/MPa	154.7	156.2	155	155.9	152.1	147.4
拉伸弹性模量/MPa	9 477.2	9 269.7	9 474.8	9 795.9	9 177.5	8834.3
断裂伸长率/%	2.9	2.59	2.48	2.25	2.19	2.28
弯曲强度/MPa	239.1	253.6	232.9	245.2	243.1	237.8
弯曲弹性模量/MPa	8 767.4	8 695.1	8 311.5	8 970.5	8 925.9	8 417.1
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	79.4	66.12	67.4	65.5	64.83	59.72
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	16.94	16.18	16.52	16.1	16.12	16.07
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	58.7	76.2	78.4	79.8	72	66.2
光泽度	99.8	104.8	106.7	108.9	103.4	102.1
L 值		26.25	25.43	25.22	26.43	26.81
a 值		-0.04	-0.01	-0.01	-0.04	-0.05
b 值		-0.66	-0.74	-0.62	-0.46	-0.44
浮纤	少量	微量	微量	微量	少量	少量

注:表中 L, a, b 值是色度。

2.2 黑色母在 PA66/GF30 体系中的应用

为了比较不同黑色母、不同添加量对 PA66/

GF30 体系性能的影响,设计了不同的配方,具体配方见表 3。挤出机由加料段到机头的温度设定为

200, 260, 285, 285, 270, 250, 240, 240, 245, 265 °C, 主机频率 300 Hz, 喂料电机频率 24 Hz, 真空度、切粒机转速、模头规格同 2.1。造粒后对粒子进行干燥, 并注塑为标准样条。注塑机由加料段到射嘴的温度设定为 245, 280, 285, 290, 265 °C, 一段注塑压力 80 MPa, 二段注塑压力 60 MPa, 一段保压压力 80 MPa, 二段保压压力 100 MPa, 模温、保压时间、冷却时间同 2.1。

表3 不同黑色母改性 PA66/GF30 的配方 %

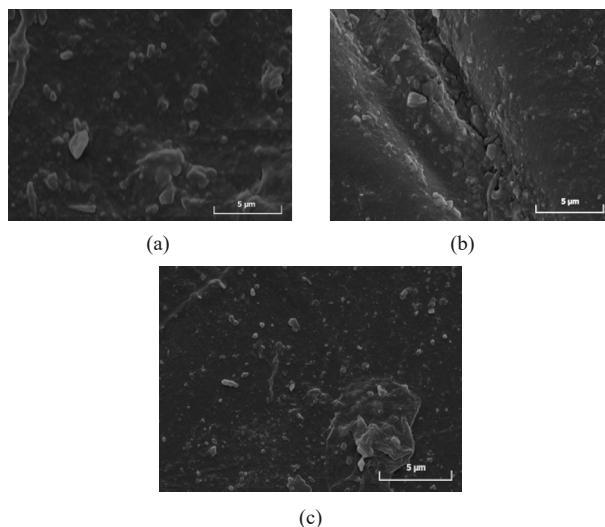
材料	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6
PA66	67	66.5	66	65	66	66
TA-5003		0.5	1	2		
2014					1	
2718						1

注:表中润滑剂的质量分数均为0.7%;抗氧剂为0.2%;增韧剂为2%;硅烷偶联剂为0.1%;玻璃纤维为30%。

图1为不同色母粒改性 PA6/GF30 的 SEM 照片(放大 20 000 倍)。由图1可以观察到, TA-5003 在 PA6/GF30 中的粒径更小, 分散更为均匀。

表4为不同黑色母改性 PA66/GF30 的性能。由表4可以看出, 不同黑色母对性能的影响不同。当三种黑色母的质量分数均为1%时, TA-5003 改性的 PA66/GF30 的拉伸强度和弯曲强度最高, 2014 居中, 2718 的拉伸强度和弯曲强度最低。添加质量分数1%的 TA-5003 时, PA66/GF30 的拉伸强度为 161.7 MPa, 弯曲强度为 241.3 MPa。添加质量分数1%的 2014 时, 拉伸强度为 158.6 MPa, 弯曲强度为 240.8 MPa。添加1%的 2718 时, 拉伸强度为 157.9 MPa, 弯曲强度为 234.7 MPa。随着 TA-5003 的质量分数由0.5%增加至2%, 拉伸强度基本保持不变, 弯曲强度略微下降。

在缺口冲击强度和无缺口冲击强度方面, 添加



a—1% 2718 改性 PA6/GF30; b—1% 2014 改性 PA6/GF30;
c—1% TA-5003 改性 PA6/GF30

图1 不同色母粒改性 PA6/GF30 的 SEM 照片(放大 20 000 倍)

质量分数0.5%的 TA-5003 对材料冲击性能影响较小, 添加质量分数1%的 TA-5003 和添加质量分数1%的 2718 影响较大。

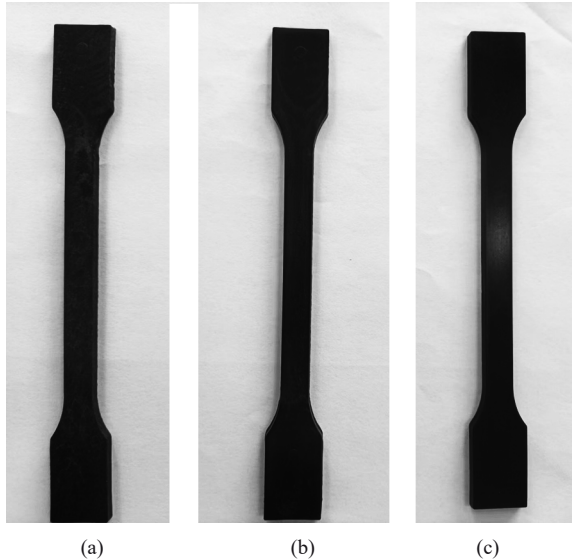
在 PA66/GF30 的流动性、光泽方面, 添加质量分数1%的 TA-5003 优于同添加量的黑母粒 2014 和 2718, 随着 TA-5003 添加量的增加, PA66/GF30 的流动性和光泽度逐步增加。外观方面, 三者均有少量浮纤。在 PA66/GF30 的颜色方面, TA-5003 的黑度最好。添加质量分数0.5%的 TA-5003 时产品的黑度和蓝相优于添加质量分数1%的 2014 和 2718; 随着 TA-5003 添加量增加, PA66/GF30 黑度逐步提高。

图2为不同色母粒在 PA6/GF30 的拉伸试样照片。由图2可以观察到, 添加质量分数1%的 2718 后 PA6/GF 试样表面的玻璃纤维有比较明显的团聚, 浮纤较为明显。同工艺下, 添加质量分数1%的 2014 和 TA-5003 后, PA6/GF30 试样表面没有明显的

表4 不同黑色母改性 PA66/GF30 的性能

项目	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6
拉伸强度/MPa	162.7	162.4	161.7	160.8	158.6	157.9
拉伸弹性模量/MPa	9 948.9	10 088.5	9 901.9	10 570.5	10 173.3	9 865.5
断裂伸长率/%	2.18	2.53	2.42	2.32	2.42	2.4
弯曲强度/MPa	257.4	248.8	241.3	243	240.8	234.7
弯曲弹性模量/MPa	8 834.1	8 970.6	8 536.7	8 934.1	8 581.8	8 636.5
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	71.09	67.81	60.53	65.49	65.62	57.93
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	14.57	14.27	13.98	14.05	14.19	14.1
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	56.7	68.4	70.3	72.7	65.6	50.4
光泽度	83.7	58.7	58.9	59.4	47.9	43.8
L 值		25.94	25.13	24.84	26.05	26.36
a 值		-0.01	-0.04	-0.01	-0.04	-0.03
b 值		-0.65	-0.51	-0.53	-0.49	-0.53
浮纤	少量	少量	少量	少量	少量	少量

玻璃纤维团聚现象,表面无浮纤。TA-5003的粒径为13~15 μm , 2014的粒径为16~18 μm , 2718的粒径为25 μm , 炭黑粒径越大,越不易分散,改性PA6/GF30的性能越差,表面浮纤越严重。



a—1% 2718 改性PA6/GF30; b—1% 2014 改性PA6/GF30;
c—1% TA-5003 改性PA6/GF30

图2 不同色母粒在PA6/GF30的拉伸试样照片

2.3 黑色母在PA66/GF30溴系阻燃体系中的应用

为比较不同黑色母、不同添加量对PA66/GF30溴系阻燃性能的影响,设计不同的配方。溴化聚苯乙烯体系,挤出机由加料段到机头的温度设定为:200, 260, 270, 270, 265, 230, 220, 220, 230, 240 $^{\circ}\text{C}$,

主机频率325 Hz,真空度-0.08 MPa,喂料电机频率25 Hz,切粒机转速600 r/min,模头规格3.3 mm。

溴化环氧体系中,主机频率250 Hz,喂料电机频率23 Hz,挤出机温度设定、真空度、切粒机转速、模头规格同上。

造粒后对粒子混合并进行干燥注塑为标准试样。在溴化聚苯乙烯体系和溴化环氧体系中,注塑机由加料段到射嘴的温度都设定为250, 275, 280, 285, 275 $^{\circ}\text{C}$,模温110 $^{\circ}\text{C}$,一段注塑压力80 MPa,二段注压力60 MPa,一段保压压力60 MPa,二段保压压力40 MPa,保压时间5 s,冷却时间25 s。

由上可知,相比TA-5003和2014,2718改性的PA6/GF30的拉伸强度和弯曲强度较低,表面浮纤较为严重,故溴系阻燃体系中主要对比黑色母TA-5003和2014。具体配方及性能见表5。表6为不同黑色母改性PA66/GF30溴系阻燃体系的性能。

表5 不同黑色母改性PA66/GF30溴系阻燃体系的配方 %

材料	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6
PA66	42.7	40.7	40.7	42.7	40.7	40.7
溴化聚苯乙烯	18	18	18			
溴化环氧树脂				18	18	18
TA-5003		2			2	
2014			2			2

注:三氧化二锑的质量分数为6%;润滑剂的质量分数为0.8%;抗氧剂为0.2%;增韧剂为2%;硅烷偶联剂为0.3%;玻璃纤维为30%。

表6 不同黑色母改性PA66/GF30溴系阻燃体系的性能

项目	试样1	试样2	试样3	试样4	试样5	试样6
拉伸强度/MPa	142.8	141.3	138.0	150.5	148.2	148.2
拉伸弹性模量/MPa	9 914.7	10 424.9	9 979.5	10 357.5	10 267.2	10 453.4
断裂伸长率/%	1.97	1.86	2.17	2.15	1.95	2.75
弯曲强度/MPa	229.5	221.6	215.8	226.9	227.6	220.1
弯曲弹性模量/MPa	8 933.8	8 633.6	9283.4	8 886.8	8 433.7	8 999.2
无缺口冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	67.91	60.76	60.79	51.86	47.30	44.60
缺口冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	14.21	13.93	13.63	12.71	12.21	12.40
MFR/[$\text{g}\cdot(10\text{ min})^{-1}$]	49.5	63.0	58.2	23.88	31.4	30.7
阻燃等级UL94	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI/V	250	225	225	250	225	200
灼热丝/ $^{\circ}\text{C}$	960	960	960	960	960	960
光泽	31.8	22.5	19.5	31.7	46.7	41.3
L值		28.11	27.60		28.47	28.75
a值		0.02	-0.01		0.02	-0.09
b值		-0.95	-1.34		-0.58	-1.17

从表6可以看出,在PA66/GF30溴化聚苯乙烯体系中,添加2%的黑色母后材料的拉伸、弯曲、冲击性能均有所下降,MFR有所上升。添加质量分数2%的TA-5003后,材料的拉伸强度为141.3 MPa,高

于同添加量2014的138.0 MPa。弯曲强度为221.6 MPa,高于同添加量2014的215.8 MPa。MFR为63.0 g/10 min,高于同添加量2014的58.2 g/10 min。TA-5003和2014的缺口冲击强度和无缺口冲击强

度基本持平。阻燃性能方面,添加2%的黑色母TA-5003和2014后,阻燃等级均维持UL 94 V-0级,灼热丝均可维持在960℃。在电性能方面,CTI均下降25 V。在材料的颜色方面,添加2014的PA66/GF30的黑度更好。

2.4 黑色母在PA66/GF30无卤阻燃体系中的应用

为了比较不同黑色母、不同添加量对PA66/GF30无卤阻燃性能的影响,设计了不同的配方。挤出工艺同2.3溴化环氧树脂体系。造粒后对粒子混合进行干燥并注塑为标准试样。在溴化聚苯乙烯体系和溴化环氧体系中,注塑工艺同2.3。

由2.3可知,与2014相比,TA-5003的CTI较高,拉伸强度、弯曲强度、流动性也更好。为了使产品表面浮纤更少,尝试使用TA-5003与TA-5011复配,并与单独使用黑色母TA-5003进行比较。具体配方见表7,性能见表8。

表7 不同黑色母改性PA66/GF30无卤阻燃体系配方 %

材料	试样1	试样2	试样3
PA66	50.7	40.7	40.7
无卤阻燃剂	16	18	18
TA-5003		2	2
TA-5011			1

注:润滑剂质量分数为0.8%;抗氧剂为0.2%;增韧剂为2%;硅烷偶联剂为0.3%;玻璃纤维为30%。

表8 不同黑色母改性PA66/GF30无卤阻燃体系的性能

项目	试样1	试样2	试样3
拉伸强度/MPa	132.7	130.4	127.9
拉伸弹性模量/MPa	8 903	8 758.4	8 389.4
断裂伸长率/%	2.43	2.7	1.87
弯曲强度/MPa	186.8	181.7	180
弯曲弹性模量/MPa	8 501.5	8 207.9	8 105.4
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	49.73	44.29	44.14
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	7.35	6.64	6.54
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	13.2	14.7	15.9
阻燃等级	V-0	V-0	V-0
CTI/V	475	450	450
灼热丝/℃	960	960	960
光泽度	40.3	26.7	75.7
L值		27.66	25.8
a值		-0.03	0.03
b值		-0.57	-0.79
浮纤		少量	微量

由表8可以看出,在PA66/GF30无卤阻燃体系中,添加黑色母后PA66/GF30无卤阻燃体系的拉伸、弯曲、冲击性能均有所下降,MFR有所上升。单独添加2%的黑色母TA-5003,和使用2%的TA-5003与1%的TA-5011复配,PA66/GF30无卤阻燃体系的拉伸强度、弯曲强度、冲击强度均相差不大。

在阻燃性能方面,单独添加2%的黑色母TA-5003,和使用2%的TA-5003与1%的TA-5011复配,阻燃等级均可维持UL 94 V-0级,灼热丝均可维持在960℃。在电性能方面,CTI均下降25 V。在表观方面,相比2%的TA-5003,使用2%的TA-5003与1%的TA-5011复配时,PA66/GF30无卤阻燃体系的表观浮纤减少,光泽度提高,黑度提高。

3 结论

研究了黑色母种类及含量对PA6/GF30体系、PA66/GF30体系、PA66/GF30溴系阻燃体系、PA66/GF30无卤阻燃体系性能的影响,得出如下结论:

(1)颜色方面。在PA6增强产品和PA66增强产品中,TA-5003的黑度和蓝相优于黑母粒2014和2718。在尼龙溴系阻燃增强产品中,TA-5003的黑度略差于黑母粒2014。

(2)表观方面。在PA6增强产品和PA66增强产品中,添加TA-5003的尼龙的MFR、表观浮纤和光泽度均优于黑母粒2014和2718,有效解决了纳米黑色母分散难,浮纤严重的问题。TA-5003的粒径为13~15 μm,2014的粒径为16~18 μm,2718的粒径为25 μm,炭黑粒径越大,越不易分散,改性尼龙性能越差,表面浮纤越严重。

(3)对强度的影响。在尼龙增强、阻燃增强产品中,添加1%的TA-5003对拉伸强度、弯曲强度影响较小。随着添加量的增加至2%,性能影响逐步加大。但同等比例下,TA-5003对尼龙的负面影响小于2014。

(4)对韧性的影响。在PA6和PA66增强产品中,添加1%的TA-5003后,PA6/GF30和PA66/GF30的冲击强度会下降5%左右,随着添加量的增加,性能影响逐步加大。同等添加量下,TA-5003对PA6/GF30和PA66/GF30的韧性负面影响小于2014。在尼龙溴系阻燃材料中,添加2014的尼龙材料的缺口冲击强度略好于TA-5003。

(5)对阻燃性能的影响。在溴系PA66增强产品中,添加2%的TA-5003和2%的2014后,材料可保持阻燃等级为UL 94 V-0级,灼热丝可保持960℃。相对于本色阻燃料,添加黑色母后CTI会下降25~50 V。相对于2014,TA-5003对CTI的影响较小。在无卤PA66增强产品中,单独添加2%的黑色母TA-5003,和使用2%的TA-5003与1%的TA-5011复配,材料均可保持阻燃等级V-0,灼热丝可保持

960 °C。相对于本色阻燃料,添加黑色母后 CTI 会下降 25 V。

参考文献

- [1] 赵畦安,常杰,黄毅,等.黑色母对聚酰胺 66GF 体系加工性能影响的比较[J].塑料制造,2014(9):71-74.
Zhao Qian, Chang Jie, Huang Yi, et al. Effect of black master batch on the processing performance of glass fiber reinforced nylon 66 [J]. Plastics Manufacture, 2014(9):71-74.
- [2] 贾娟花,苑会林.耐水解玻璃纤维增强尼龙 66 的制备及性能研究[J].工程塑料应用,2005,33(8):10-12.
Jia Juanhua, Yuan Huilin. Preparation and properties of hydrolysis resistant glass fiber reinforced nylon 66[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(8):10-12.
- [3] 叶晓东,黄伟,贾凤,等.聚酰胺 6 合成、改性技术及应用研究进展[J].现代化工,2022,42(10):71-75.
Ye Xiaodong, Huang Wei, Jia Feng, et al. Research progress on synthesis, modification technology and application of polyamide 6 [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(10):71-75.
- [4] 白荣光,李鹏洲.尼龙(聚酰胺)66 聚合技术研究进展[J].化工进展,2014,33(1):21-24.
Bai Rongguang, Li Pengzhou. Advances in the research on nylon (polyamide) 66 polymerization technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1):21-24.
- [5] Zhang C. Progress in semicrystalline heat-resistant polyamides[J]. e-Polymers, 2018, 18(5):373-408.
- [6] 孙红玲.玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[D].郑州:郑州大学,2012.
Sun Hongling. Preparation and properties of glass fiber reinforced nylon 66 composites[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2012.
- [7] 宁涛,李明哲,程红原,等.高黑度炭黑色母对 ABS 性能的影响[J].工程塑料应用,2010,38(9):9-11.
Ning Tao, Li Mingzhe, Cheng Hongyuan, et al. The effect of high blackness carbon black masterbatch on ABS performance[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(9):9-11.
- [8] 龚毅斌,席军,胡斌,等.炭黑色母在 HDPE 管材料中的应用研究[J].弹性体,2018,28(4):39-44.
Gong Yibin, Xi Jun, Hu Bin, et al. Research on the application of carbon black masterbatch in HDPE pipe materials[J]. China Elastomers, 2018, 28(4):39-44.
- [9] 宋云华,范闯,王成忠,等.炭黑在聚酰胺 6 中的超分散性研究[J].中国塑料,2010,24(2):21-25.
Song Yunhua, Fan Chuang, Wang Chengzhong, et al. Study on the hyperdispersion property of carbon black in PA6[J]. China Plastics, 2010, 24(2):21-25.
- [10] 王孟,陈仲清,吴红枚,等.聚丙烯多功能黑色母粒的研制[J].南华大学学报:自然科学版,2014,28(3):95-98.
Wang Meng, Chen Zhongqing, Wu Hongmei, et al. Preparation of polypropylene multifunctional black masterbatch[J]. Journal of University of South China: Nature Science Edition, 2014, 28(3): 95-98.
- [11] 范闯.尼龙 6 中颜料分散性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
Fan Chuang. Study on properties of pigment dispersion in nylon 6 [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [12] 张宇强.炭黑填充聚酰胺 6 制备导电复合材料及其结构和性能研究[D].杭州:浙江大学,2008.
Zhang Yuqiang. Study on the structure and electric properties of polyamide 6 blends filled with carbon black[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [13] 颜才干.色母料载体树脂选用的探讨[J].国外塑料,2012,30(4):42-43.
Yan Gancai. Working with color concentrates[J]. World Plastics, 2012, 30(4):42-43.
- [14] 李胤,周松,鲁超飞,等. PE-g-MAH 对聚酰胺 6/导电炭黑复合材料性能的影响[J].中国塑料,2021,35(3):44-49.
Li Yin, Zhou Song, Lu Chaoifei, et al. Effect of PE-g-MAH on properties of polyamide 6/conductive carbon black composites[J]. China Plastics, 2021, 35(3):44-49.
- [15] 叶士兵,张超,谭麟,等.黑色玻纤增强尼龙 6 激光标记工艺及配方设计[J].工程塑料应用,2018,46(2):53-59.
Ye Shibing, Zhang Chao, Tan Lin, et al. Technology and formula design of laser marking of black glass-fiber-reinforced PA6[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(2):53-59.
- [16] 许宁,杨树娥,王丹,等.白炭黑在改善玻纤增强 PA66 材料流动性能中的应用[J].盐科学与化工,2019,48(3):48-50.
Xu Ning, Yang Shue, Wang Dan, et al. Application of carbon-white in the improvement of the flowing property of glass fiber reinforced nylon 66[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2019, 48(3):48-50.