

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.12.009

氢氧化镁表面改性对阻燃 PA6 复合材料性能的影响

唐小强¹,任斌¹,李博²,岳金如²,王俊龙¹,陈同^{1,2},谢杰²,应宗荣²

(1. 江苏艾特克阻燃材料有限公司,江苏无锡 214200; 2. 南京理工大学化工学院,南京 210094)

摘要: 选用单氨基硅烷 K-13、环氧基硅烷 FN-301、高反应性多氨基硅烷 L-21、低反应性多氨基硅烷 MS-102 4 种偶联剂表面处理阻燃剂氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 考察了偶联剂种类、用量、处理方法和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量对聚酰胺 (PA) 6 复合材料性能的影响, 通过对比复合材料的力学性能、流变性能、微观结构和结晶能力, 确定了最佳的偶联剂、合适用量和处理方法。结果表明, 在所选择的 4 种偶联剂中, 偶联剂 FN-301 表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制得的 PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的综合性能最佳, FN-301 的合适用量为 0.8%~1.2%, 采用偶联剂的醇水溶液表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 较理想。与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉相比, 偶联处理使 PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的力学性能提高。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入使熔体黏度增大, 阻燃等级提高, 当 FN-301 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量为 45% 时, 复合材料的阻燃等级达到 V0 级。

关键词: 氢氧化镁; 表面改性; 聚酰胺 6; 阻燃; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)12-0042-06

Effects of Surface Modification of Magnesium Hydroxide on Performance of Flame Retardant PA6 Composites

Tang Xiaoqiang¹, Ren Bin¹, Li Bo², Yue Jinru², Wang Junlong¹, Chen Tong^{1,2}, Xie Jie², Ying Zongrong²

(1. Jiangsu ATK Flame Retardant Materials Company, Wuxi 214200, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Four kinds of coupling agents of monoaminosilane K-13, epoxysilane FN-301, high reactivity polyaminosilane L-21 and low reactivity polyaminosilane MS-102 were used to treat the flame retardant magnesium hydroxide $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, and the effects of the coupling agent type, dosage, treatment method and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dosage on the properties of polyamide (PA) 6 composites were investigated. Through the comparison of mechanical properties, rheological properties, microstructure and crystallization ability of the composites, the optimum coupling agent, suitable dosage and treatment method were determined. The results showed that among the four coupling agents selected, the composites prepared by FN-301 surface modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ had the best comprehensive performance. The suitable dosage of FN-301 was 0.8%–1.2%, and the surface treatment of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ by alcohol solution with coupling agent was ideal. Compared with naked $\text{Mg}(\text{OH})_2$ powder, coupling treatment improved the mechanical properties of PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites. The addition of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ increased the melt viscosity and flame retardant grade, and when FN-301 modified $\text{Mg}(\text{OH})_2$ amount was 45%, the flame retardant grade of the composites reached V0 grade.

Keywords: magnesium hydroxide; surface modification; polyamide 6; flame retardant; composite

高分子材料已经成为国民经济建设与人民生活广泛应用的^[1]重要材料,但是其易燃性容易导致火灾,给国家财产、人身安全和生存环境造成巨大的损失,日益引起人们的关注和重视^[1]。因此,针对高分子材料的阻燃问题研究开发的各种阻燃剂不断出现,这些阻燃剂包括卤系(主要是氯系和

溴系)、磷系和无机阻燃剂[如氢氧化铝、氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$]等^[2-3]。有些阻燃剂,比如卤系阻燃剂,尽管能够赋予高分子材料高的阻燃性,但是往往存在一些明显的缺点,如放出有毒气体、产生烟雾、产生腐蚀性物质。从安全和环境保护的角度考虑,无害、低烟、低毒的环保阻燃剂是发展的必然趋势^[4]。

基金项目: 青海省科技成果转化专项 (2016-GX-145)

通讯作者: 陈同,研究方向为阻燃剂及阻燃高分子材料 E-mail: chen.tong@aitemag.com

收稿日期: 2018-09-13

引用格式: 唐小强,任斌,李博,等. 氢氧化镁表面改性对阻燃 PA6 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2018,46(12):42–47.

Tang Xiaoqiang, Ren Bin, Li Bo, et al. Effects of surface modification of magnesium hydroxide on performance of flame retardant PA6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):42–47.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为无机阻燃填料,具有无卤、无毒、无烟、热稳定性好、分解温度高、对高聚物材料无毒性、无腐蚀性的优点,是新型、安全、环保的无机阻燃剂,引起了广泛关注,并在橡胶、塑料和电缆等材料中得到应用^[5-10]。但是, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与高分子材料表面性质不同,导致了两者之间界面粘结性差, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体在高分子材料中分散不均匀,影响复合材料的综合性能,限制了其应用领域。

聚酰胺 (PA)6 因优异的力学性能、耐摩擦性、耐热性、电绝缘性和耐候性被广泛应用于交通运输、电子电气、机械和包装薄膜等行业,是用量最大的工程塑料品种之一。但是 PA6 易燃,且燃烧时产生的熔滴容易引起二次燃烧,因此开发综合性能优良的阻燃 PA6,对于扩大其应用范围和增加其附加值具有重要意义^[11-14]。

笔者采用化学法生产的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粉体产品,考察用于 PA6 树脂阻燃时最佳的表面处理方法和合适用量,为针对 PA6 树脂阻燃的改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产品生产提供理论指导。

1 实验部分

1.1 原材料

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: 化学法生产,中位粒径 $15\ \mu\text{m}$,江苏艾特克阻燃材料有限公司;

PA6: B3S,巴斯夫公司;

相容剂: N419,宁波能之光新材料科技公司;

单氨基硅烷 K-13、环氧基硅烷 FN-301、高反应性多氨基硅烷 L-21、低反应性多氨基硅烷 MS-102: 工业级,市售;

溴化聚苯乙烯 (BPS)、抗氧剂 1098、硬脂酸锌: 工业级,市售。

1.2 仪器及设备

高速混合器: SHR-200 型,张家港市科培达机械有限公司;

双螺杆挤出机: LSSJ-20 型,上海科创橡塑机械设备有限公司;

单螺杆注塑机: JN55-E 型,震雄机械(宁波)有限公司;

微型控制电子式万能试验机: WDW-100D 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

机械式摆锤冲击试验机: JC-5 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

熔融流动速率 (MFR) 试验机: ZRZ1452 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

毛细管流变仪: RH2000 型,英国 Bohlin 仪器公司;

水平垂直燃烧仪: UL94 型,昆山莫帝斯科燃烧技术仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): TM-1000 型,日本 Hitachi 仪器公司;

差示扫描量热仪 (DSC): 823E 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司。

1.3 样品制备

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面改性。

先将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 于 $105\ ^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,偶联剂配制成浓度 20% 的偶联剂有机/水溶液。然后将 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 置于高速混合器内高速搅拌,缓慢注入偶联剂溶液,高速搅拌处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 30 min,即得表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。

(2) 阻燃 PA6 复合材料制备。

将 PA6 切片在 $85\ ^\circ\text{C}$ 烘干 4 h,按配方称量 PA6 与 BPS,1098, N419 等助剂混匀,由双螺杆挤出机的主喂料口加入,表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由侧喂料口加入,经双螺杆挤出机挤出造粒,制得 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃切片。

(3) 阻燃 PA6 复合材料注射制样。

将 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃切片 $85\ ^\circ\text{C}$ 干燥 4 h,采用单螺杆注塑机制备标准拉伸、弯曲、冲击、阻燃、导热样件用于对应性能测试。

1.4 结构表征及性能测试

断面形貌: 采用 SEM 观察,测试前需对样品进行喷金处理。

DSC 测试: 采用 DSC 仪测试升降温曲线分析结晶动力学。在氮气下,从室温以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $280\ ^\circ\text{C}$,在 $280\ ^\circ\text{C}$ 停留 5 min;然后以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降温至 $50\ ^\circ\text{C}$,停留 5 min,得到 DSC 降温曲线;最后,再以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热到 $280\ ^\circ\text{C}$,得到 DSC 升温曲线。

力学性能测试: 采用微型控制电子式万能试验机按 GB/T 1040-2006 测定拉伸强度,按 GB/T 9341-2008 测定弯曲强度;采用机械式摆锤冲击试验机按 GB/T 1843-2008 测定冲击强度。

流变性能测试: 采用 MFR 试验机测试 $260\ ^\circ\text{C}/5\ \text{kg}$ 下的 MFR;采用毛细管流变仪测试 $260\ ^\circ\text{C}$ 熔体的流动曲线。

阻燃性能测试: 采用水平垂直燃烧仪按 GB/T 2408-2008 测试评价阻燃等级。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂比较

(1) 力学性能。

为了筛选表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的最佳偶联剂,选择了4种不同结构的偶联剂对化学法 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行偶联处理, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 填充量 36%, 据此所制备的 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的力学性能数据列于表1。从表1可以看出,与采用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉的复合材料相比, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经表面偶联处理的复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均有明显提升。这是因为未改性的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面与 PA6 表面极性存在差异,界面粘结力不好,在受到外力作用时在两相界面处容易形成应力缺陷,引起裂纹并导致材料破坏。选择的偶联剂分子结构中含有烷氧基团,其水解产生的羟基能与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面发生化学反应而形成化学键接,而偶联剂的有机烷基部分的氨基或环氧基可以与 PA6 形成化学键接,并且有机烷基与 PA6 具有合适的相容性,与 PA6 分子链形成一定的缠结。因此, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 经过偶联改性后,可以较好地均匀分散在 PA6 基体中,并与 PA6 基体形成较好的界面共价键合并具有合适的分子缠结,在受到拉伸、弯曲或冲击作用时,外力产生的应力容易传递,承受外力作用的能力提高,导致了拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均相应增大。从表1还可以看出,偶联剂 FN-301 表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制得的 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的综合力学最佳。偶联剂 L-21 和 MS-102 的有机烷基部分含有多个氨基,因此其表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能与多个 PA6 分子链之间形成化学键合,界面结合强度高,复合材料的拉伸强度和弯曲强度高,但是其过强的界面结合对冲击强度并不利,导致其冲击强度不如采用偶联剂 FN-301 的复合材料。

表1 不同偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料的力学性能

项目	裸粉	K-13 处理	FN-301 处理	L-21 处理	MS-102 处理
拉伸强度 / MPa	44.2	47.4	48.1	47.6	47.9
弯曲强度 / MPa	90	96.8	97.2	99.3	98.4
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	2.44	3.29	4.28	3.36	2.45

(2) 流变性能。

良好的成型加工性能是热塑性高分子复合改性需要关注的另一重要性能,对于挤出和注射制品来说,熔体流变性能直接反映成型加工性能的优劣。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉及4种偶联剂偶联处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制备 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的熔体黏度见图1。

从图1可见, $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料熔体均表现出剪切变稀行为,为剪切稀化流体,即 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合没有改变 PA6 的熔体流变基本特征。从图1还可以看出,与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉所制备 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料相比,偶联剂 K-13, FN-301 和 L-21 表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制得复合材料的熔体黏度更低,这是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉在基体中的分散程度差,并且被润湿程度低,因此流变阻力变大,熔体黏度大。但是,含三氨基官能团的偶联剂 MS-102 处理的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,由于化学键合的 PA6 分子链多,反而熔体黏度增高,这是不利的。偶联剂 FN-301 表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制得复合材料的熔体黏度最低,因此从力学性能和流变性能综合来看,对于 PA6 基体树脂来说,偶联剂 FN-301 是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的最佳偶联剂。

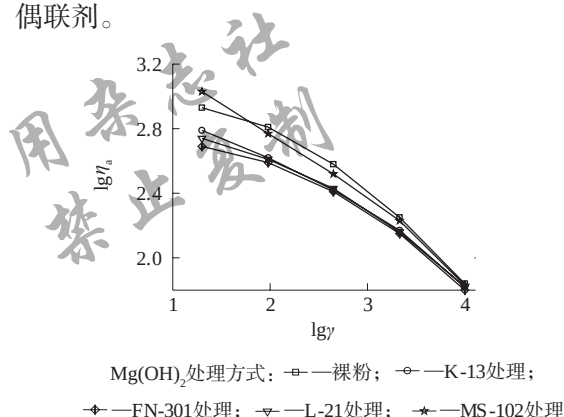
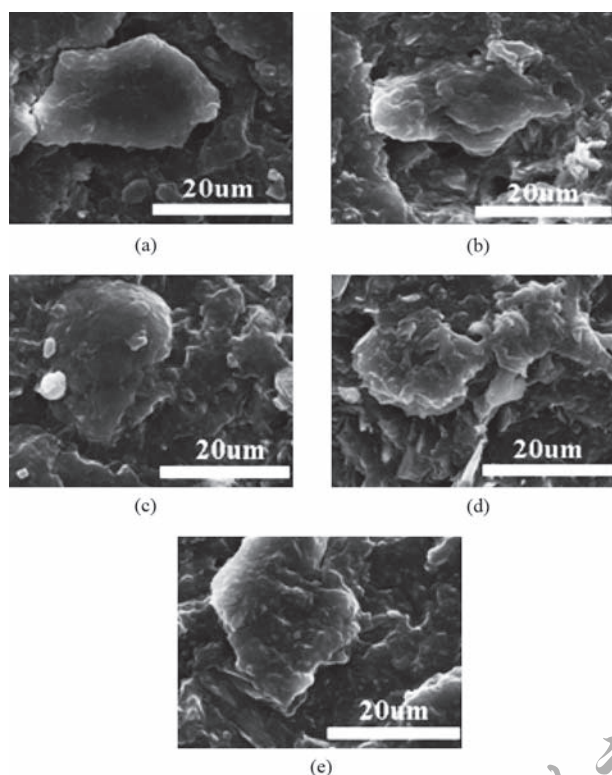


图1 不同偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料的熔体黏度 (η_s)—剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 曲线

(3) 断面形貌。

采用 SEM 观察了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉及4种偶联剂偶联处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制备 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的脆断断面结构,照片见图2。从图2可以看出,所有复合材料中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的粒径存在一定的分布。在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉的复合材料中,存在一定的颗粒聚并,而且 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PA6 的界面存在一定的界面缝隙,界面结合不是很好,如图2a所示。从图2b~图2e可以看出,4种偶联剂偶联处理所制备 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 较均匀地分散在 PA6 树脂基体中,很明显, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PA6 树脂基体很好地在界面处粘合在一起,正是这样的界面结合使偶联剂偶联处理所制备 $\text{PA6}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料表现出比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉的复合材料更好的力学性能。

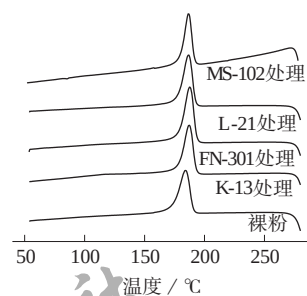
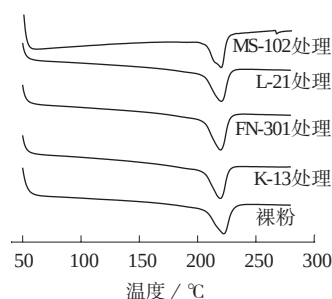
(4) DSC 分析。



a—裸粉; b—K-13 处理; c—FN-301 处理;
d—L-21 处理; e—MS-102 处理

图 2 不同偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料断面 SEM 照片

采用 DSC 测定了采用不同偶联剂表面处理制备的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的升温 and 降温曲线, 见图 3, 相关结晶和熔融数据列于表 2, 其中 T_m 为熔融温度, T_{mc} 为熔融结晶温度, ΔH_m 为熔融焓, ΔH_{mc} 为熔融结晶焓。熔融结晶速率是由与熔融冷却过程中成核速率和晶体增长速率组成。通常采用过冷度 $\Delta T = T_m - T_{mc}$ 来表征熔体在熔融冷却过程中结晶的难易程度, ΔT 越大, 熔融结晶速率越慢。从图 3 和表 2 可以看出, 添加裸粉 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 PA6 复合材料的 ΔT 最大, ΔH_m 和 ΔH_{mc} 的数值最小, 这表明其熔融结晶速率最慢, 这是因为裸粉 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PA6 的界面亲合性较差, 这为 SEM 照片所反映的界面情况所印证, 因此熔融冷却过程中异相成核作用弱, 更主要为均相成核, 熔融结晶速率最慢。而采用偶联剂表面处理制备的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的 ΔT 减小, ΔH_m 和 ΔH_{mc} 的数值增大, 这表明, 与裸粉 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 PA6 复合材料相比, 熔融结晶速率增大, 这是因为偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PA6 的界面亲合性好, 这为 SEM 照片所印证, 因此熔融冷却过程中结晶时异相成核作用为主, 成核速率大, 结晶诱导期短, 晶体增长速率大, 导致熔融结晶速率



a—升温曲线; b—降温曲线

图 3 不同偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料的 DSC 曲线

表 2 不同偶联剂表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合材料的结晶和熔融数据

偶联剂	$T_{mc}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H_{mc}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
无	183.9	222.4	38.6	20.5	-29.2
K-13	187.2	219.6	32.4	28.3	-35.5
FN-301	187.8	219.9	32.2	27.9	-38.8
L-21	186.6	219.7	33.0	28.2	-39.7
MS-102	187.4	219.8	32.4	27.1	-36.3

增大, 结晶度提高, 进而拉伸强度和弯曲强度提高, 这和前述力学性能改善相印证。

2.2 偶联剂用量和表面处理的影响

(1) 偶联剂用量优化。

为了改善无机物在树脂基体的分散和与树脂基体之间的界面粘合, 进而提高复合材料的综合性能, 采用偶联剂对无机填料进行表面处理, 偶联剂用量是重要的影响因素。根据上述分析选择偶联剂 FN-301, 偶联剂用量对复合材料力学性能及熔体流动性能的影响列于表 3。从表 3 可见, 在采用的偶联剂用量范围内, 随着偶联剂用量的增加, 拉伸强度和弯曲强度增大, 而冲击强度有所下降。这可能是偶联剂用量增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与 PA6 基体的界面结合

表 3 不同偶联剂用量时复合材料的力学性能及熔体流动性能

项目	偶联剂用量 / %			
	0.5	0.8	1.2	1.5
拉伸强度 / MPa	39.7	43.9	46.8	48.4
弯曲强度 / MPa	89.7	93.6	97.7	98.4
冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	3.06	2.77	2.9	2.59
MFR / $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$	19.4	19.9	21.4	19.3

增强,导致拉伸强度和弯曲强度增大,而界面结合一定程度上减小了分子链的运动,冲击强度反而有所下降。因此,兼顾综合力学性能,合适的偶联剂用量最好是 0.8%~1.2%。

从表 3 还可看出,在所采用的偶联剂用量范围内,偶联剂用量低于 1.2% 时,随着偶联剂用量的增加, MFR 值增大,即熔体流动能力提高,黏度降低,但是当偶联剂用量高于 1.2% 时, MFR 值反而减小,熔体黏度增大。这是因为当偶联剂用量低于临界用量,随着偶联剂用量的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在基体中分散程度高,被 PA6 熔体润湿程度高,因此流变阻力降低,流动性提高,熔体黏度减小;当偶联剂用量过量后,过量的偶联剂分散在 PA6 基体中扮演了交联剂的效应,相当于部分 PA6 分子量增大,因此导致熔体流动性下降,黏度增大。

(2) 表面处理方法考察。

采用偶联剂对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 进行偶联处理时,选择了两种方式,一是将偶联剂溶解到水中配成水溶液,二是将偶联剂溶解到乙醇-水混合溶剂(乙醇与水质量比为 9:1)中配成醇-水溶液,偶联剂浓度为 20%。据此考察了表面处理方法对 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料性能的影响,结果见表 4。从表 4 可见,采用偶联剂醇-水溶液进行偶联处理时,所制得的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的拉伸强度和弯曲强度更大,而冲击强度低一些。而两者的 MFR 基本相等,说明两种处理方式所制得的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的熔体流动性相当,熔体流动阻力没有明显差异,熔体黏度相似。

表 4 不同偶联处理方法所制复合材料的力学性能

项目	1.5% FN-301 水溶液处理	1.5% FN-301 乙醇-水溶液处理
拉伸强度 / MPa	44.7	49.8
弯曲强度 / MPa	86.4	99.7
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	2.71	2.52

2.3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的影响

(1) 力学性能。

表 5 为不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的力学性能及阻燃性能。从表 5 可以发现,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加,拉伸强度和弯曲强度逐渐增大。这是由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加到 PA6 基体中之后能够增强分子链间的作用力, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能够充当增强剂,因而复合材料的拉伸强度和弯曲强度有所增加。同时还可见,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加,复合材料的韧性逐渐下降。这主要是由于

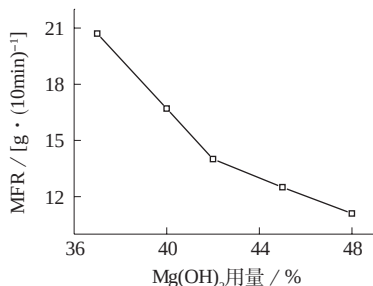
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为无机粒子,具有较大的刚性, PA6 中加入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 之后,复合材料的刚性逐渐增加,材料的刚性与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入量成正比。在对材料进行冲击试验时,复合材料所能够吸收的能量较少,相应的冲击强度下降。

表 5 不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量时复合材料的力学性能及阻燃性能

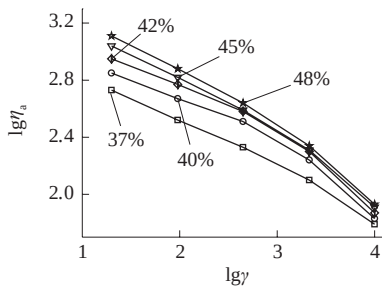
项目	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量 / %				
	37	40	42	45	48
拉伸强度 / MPa	46	48.5	47.2	48.9	49.2
弯曲强度 / MPa	86.6	95.1	96.5	93.1	96.5
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	3.04	2.29	2.48	1.87	1.73
UL94 阻燃等级 (3.2 mm)	不通过	不通过	V1	V0	V0

(2) 流变性能。

图 4 为不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的 MFR 值和流变曲线。从图 4a 可见,随着 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加, MFR 值下降,表明熔体流动性降低,流动阻力增大,熔体黏度增大。从图 4b 可看出, PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料熔体的流变行为符合指数定律方程,表现为剪切稀化流体,随着剪切速率的增加,熔体黏度下降。



(a)



(b)

a—MFR 曲线; b—熔体黏度 (η_a)—剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 曲线

图 4 不同 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量时复合材料的熔体流动性

(3) 阻燃性能考察。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在受热时 (340~490℃) 发生分解吸收燃烧物表面热量起到阻燃作用,分解产生的 MgO 非常稳定,附着于可燃物表面,起到隔热作用,并切断氧的供给,从而降低了材料表面火焰的实际温度,

抑制或延缓了材料的热分解过程。同时,高温下产生的水蒸汽也可减低气相燃烧物的浓度。因此,PA6 基体中添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,可以发挥阻燃作用。从表 5 可知,随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量的增加,复合材料的垂直燃烧等级提高,当添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 质量分数为 43% 时,垂直燃烧达到 V1 级,质量分数提高到 45% 时,垂直燃烧达到 V0 级。

3 结论

在所选择的 4 种偶联剂中,偶联剂 FN-301 表面改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 所制得的 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的综合性能最佳。对于中位粒径 $15\ \mu\text{m}$ 的化学法 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,偶联剂的合适用量为 0.8%~1.2%,采用偶联剂的醇水溶液表面处理 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 较理想。与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 裸粉相比,偶联处理使 PA6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的力学强度提高。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的加入使熔体黏度增大,阻燃等级提高,当偶联改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量达到 45% 时,复合材料的阻燃等级达到 V0 级。

参考文献

- [1] Wang Bibo, Sheng Haibo, Shi Yongqian, et al. Recent advances for microencapsulation of flame retardant[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 113:96–109.
- [2] 刘继纯,于卓立,陈梁,等. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -微胶囊红磷/高抗冲聚苯乙烯无卤阻燃复合材料[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(4):35–42.
Liu Jichun, Yu Zhuoli, Chen Liang, et al. Halogen-free flame retardant $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -MRP/HIPS composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(4):35–42.
- [3] 张建耀. 硅烷交联无卤阻燃 PP/POE 复合材料的制备和性能[J]. *中国塑料*, 2018, 32(1):59–66.
Zhang Jianyao. Preparation and properties of silane-crosslinked halogen-free flame retardant polypropylene/poly(ethylene-1-octene) compounds[J]. *China Plastics*, 2018, 32(1):59–66.
- [4] 许荣辉,石海涛,任凤章,等. 纳米氢氧化镁晶体阻燃剂的制备及其性质[J]. *河南科技大学学报:自然科学版*, 2010(5):8–11.
Xu Ronghui, Shi Haitao, Ren Fengzhang, et al. Synthesis and properties of magnesium hydroxide nanocrystals used as flame retardant[J]. *Journal of Henan University of Science and Technology:Natural Science*, 2010(5):8–11.
- [5] Li Xue, Ma Chao, Zhao Junyong, et al. Preparation of magnesium hydroxide nanoplates using a bubbling setup[J]. *Powder Technology*, 2010, 198(2):292–297.
- [6] 李初桐,张胜星,宋刚,等. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -微胶囊红磷协同阻燃 POE 的研究[J]. *塑料工业*, 2016, 44(4):101–105.
Li Chutong, Zhang Shengxing, Song Gang, et al. Study of synergistic retarding effect of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ -microcapsule red phosphorus on POE[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(4):101–105.
- [7] 吕福玲,刘静,王其磊,等. 纳米氢氧化镁/玻璃纤维/硅橡胶复合电缆料的物理机械性能及协同阻燃性能[J]. *合成橡胶工业*, 2018, 41(1):56–60.
Lyu Fuling, Liu Jing, Wang Qilei, et al. Mechanical properties and synergistic flame resistance of nano magnesium hydroxide/glass fiber/silicone rubber cable composites[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2018, 41(1):56–60.
- [8] 张建耀,陈敏. 有机蒙脱土协同氢氧化镁阻燃聚丙烯绝缘料的制备与性能研究[J]. *塑料科技*, 2017, 45(12):17–21.
Zhang Jianyao, Chen Min. Study on preparation and properties of organic montmorillonite and magnesium hydroxide flame retardant polypropylene insulating material[J]. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(12):17–21.
- [9] 曹宏伟,杜琳娟,郭洛伽,等. 氢氧化镁阻燃增强 PET 复合材料的性能研究[J]. *塑料科技*, 2017, 45(9):98–102.
Cao Hongwei, Du Linjuan, Guo Mingjia, et al. Study on properties of PET composite reinforced by flame retardant of magnesium hydroxide[J]. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(9):98–102.
- [10] 刘伟时,张铁,陈珊珊,等. 硼-氮阻燃剂与氢氧化镁协同阻燃环氧树脂[J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(5):36–41.
Liu Weishi, Zhang Tie, Chen Shanshan, et al. Synergistic flame retardant effect of B-N flame retardant with magnesium hydroxide for epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2017, 33(5):36–41.
- [11] 李湘平,伍仟新,冯美平,等. 原位聚合无卤阻燃聚酰胺 6 的结构与性能研究[J]. *合成纤维工业*, 2014, 37(6):39–42.
Li Xiangping, Wu Qianxin, Feng Meiping, et al. Structure and properties of in-situ polymerized halogen-free flame-retardant polyamide 6[J]. *China Synthetic Fiber Industry*, 2014, 37(6):39–42.
- [12] Killaris P, Papaspyrides C D, Xalter R, et al. Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2012, 97(7):1215–1222.
- [13] 宋克东,胡天辉,邓程方,等. 无卤阻燃增强高流动性尼龙 6 的研究[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(10):33–36.
Song Kedong, Hu Tianhui, Deng Chengfang, et al. Study on halogen-free flame retardant high-flow nylon 6[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(10):33–36.
- [14] 张旭,李洁. 阻燃聚酰胺的研究进展和发展趋势[J]. *精细与专用化学品*, 2017, 25(11):10–13.
Zhang Xu, Li Jie. Research progress and development trend of flaming retarding polyamide[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2017, 25(11):10–13.