

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.005

尼龙 610 / 蛭石纳米复合材料的阻隔阻燃性能^{*}

刘玉坤, 赵坤, 何素芹, 耿凤杰, 刘浩, 刘文涛, 朱诚身

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要: 在对蛭石钠化和有机化修饰后,通过熔融共混法制备了尼龙 610 / 蛭石纳米复合材料,研究了复合材料的阻隔阻燃性能。研究结果表明,随蛭石含量的增加,尼龙 610 / 蛭石复合材料的透水汽速率和吸水率显著下降,当蛭石质量分数为 5% 时,复合材料的透水汽速率的能力仅为尼龙 610 原样的 39.4%,吸水率为尼龙 610 原样的 55%,蛭石的加入显著改善了尼龙 610 的阻隔性能。复合材料的极限氧指数 (LOI) 和质量保持率随蛭石含量的增加明显增大,热变形温度升高,复合材料燃烧时熔滴现象消失。蛭石与三聚氰胺氰脲酸盐的协同作用,使尼龙 610 的 LOI 达到 30% 左右,为难燃材料,尼龙 610 的阻燃能力增强。

关键词: 尼龙 610 ; 蛭石 ; 纳米复合材料 ; 阻隔性能 ; 阻燃性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0019-04

Barrier and Flame-Retardant Properties of Nylon610/Vermiculite Nanocomposite

Liu Yukun, Zhao Kun, He Suqin, Geng Fengjie, Liu Hao, Liu Wentao, Zhu Chengshen

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract : Nylon 610 / vermiculite nanocomposites were prepared through melt blending after vermiculite was Na-modified and organo-intercalated. The barrier and flame-retardant properties of the composites were investigated. The results show that the water-vapor through-rate and water-absorbing rate of the composites decreased dramatically with the increasing of the vermiculite content. When the mass fraction of vermiculite is 5%, the water-vapor through-rate and water-absorbing rate of the composites only are about 39.4% and 55% of the pure nylon 610 respectively. The addition of vermiculite improve the barrier properties of nylon 610. The oxygen index, weight retention and heat deflection temperature of the composites raise obviously, and the addition of vermiculite make the firing droplet disappear. The sympastic action between vermiculite and melamine cyanurate make the oxygen index be about 30%, which means the composites are nonflammable material, so the flame-retardant performances of nylon 610 are improved.

Keywords : nylon 610 ; vermiculite ; nanocomposite ; barrier property ; flame-retardant performance

聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料具有优良的力学性能、耐热性、高气液阻隔性和阻燃性能等,因此可作为高性能聚合物材料广泛应用于航空、汽车、电子电气和包装工程等行业^[1-3]。蛭石是一类层状硅酸盐矿物^[4-5],层间有水分子及可交换性阳离子,其层间电荷密度高,阳离子交换能力强,具有催化、隔热、防火、吸声、轻质等优良性能。蛭石矿物也是我国的优势非金属矿种,矿床储量通常是大型和超大型的,矿物较纯,选矿及提纯较容易。目前对蛭石的应用主要集中在建筑材料和农业领域方面,利用水平和附加价值较低,在聚合物中的应用研究处于起步阶段。笔者在对蛭石进行功能化和有机化改性后,采用熔融共混法制备了尼龙 (PA)6, PA1010, PA610 与蛭石纳米复合材料。在此基础上,主要研究 PA610 / 蛭石纳米复合材料的阻隔和阻燃性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

蛭石: 粒度 74 μm , 阳离子交换容量 (CEC) 为 102 mmol / 100 g, 河北灵寿天山矿产品加工厂;

十六烷基三甲基溴化铵: 分析纯, 天津市光复精细化工研究所;

PA610: 熔融温度为 203 $^{\circ}\text{C}$, 上海臻威复合材料有限公司;

三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA): 工业级, 济南泰星化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

高速混合机: SHR-5A 型, 张家港市瑞达机械

^{*} 河南省高等学校重点科研计划项目 (16A430044)

联系人: 何素芹, 教授, 主要从事高聚物结构与性能研究

收稿日期: 2016-02-12

制造厂;

双螺杆挤出机:KS-20型,昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机:HTF80-W2型,宁波海天股份有限公司;

动态机械分析(DMA)仪:DMA242C型,德国NETZSCH公司;

极限氧指数(LOI)测定仪:HC-2型,江宁县分析仪器厂。

1.3 试样制备

对原蛭石进行钠化后,采用十六烷基三甲基溴化铵对其进行有机化修饰^[6]以扩大其层间距以及与PA610基体的相容性。将有机化后的蛭石研磨烘干备用。

复合材料中有机蛭石和MCA的配比如表1所示。分别与适量PA610在高速混合机中混合均匀,在真空烘箱中90℃下烘干,烘干后的物料用双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机各段温度为195~250℃,螺杆转速为20 r/min,制得不同含量蛭石的复合材料。所得的复合材料粒料在90℃条件下真空干燥后,分别注射成型标准试样,注塑机各段温度为210~250℃。将各试样适量溶于甲酸中得到均匀溶液,在流延机上成膜,用于测试各试样的透水汽速率。

表1 PA610/蛭石纳米复合材料中有机蛭石和MCA的配比

试样编号	蛭石质量分数/%	MCA质量分数/%
1 [#]	1	0
2 [#]	3	0
3 [#]	5	0
4 [#]	7	0
5 [#]	9	0
6 [#]	0	9
7 [#]	0	12
8 [#]	0	15
9 [#]	2	10
10 [#]	4	8
11 [#]	6	6

1.4 性能测试

吸水率(R_{wa})按照GB/T 1034-1998测试。将试样放在真空烘箱中,50℃下干燥24 h后用分析天平精确称量干燥的PA610原样以及各复合材料试样,然后放入25℃的水浴锅中24 h后取出,用滤纸吸取表面的水分,精确称量,依据吸水前后试样的质量,计算其 R_{wa} 。

透水汽速率(R_{wp})测试:采用蒸发法,在标准透湿杯中加入50 mL蒸馏水,用试样密封杯口,称重记为 W_1 ,即为试样及器皿在放入干燥器之前的质

量,然后将透湿杯置于装有浓硫酸的干燥器内,放置24 h后称重记为 W_2 ,即为试样及器皿在放入干燥器之后24 h后的质量。则 R_{wp} 计算公式为:

$$R_{wp} = \frac{W_1 - W_2}{A} \times 10 \text{ [mg/(10 cm}^2 \cdot 24 \text{ h)]} \quad (1)$$

式中: A ——透水汽部分的面积($A=7.065 \text{ cm}^2$)。

LOI按照GB/T 2406-1993测试。试样尺寸80 mm×10 mm×4 mm,温度20℃,湿度40%RH。

热变形温度测定:在DMA仪上进行。试样尺寸为60 mm×10 mm×4 mm,测试频率10 Hz,升温速率10℃/min,温度-100~180℃。动态储能模量为0.97 GPa时的温度为热变形温度。

质量保持率测定:分别取约5 mg的PA610及各复合材料试样置于坩埚中,用分析天平分别精确称量试样和坩埚的质量,然后将试样放入马弗炉中,升温至600℃,在此温度恒温5 min后关掉电源,待冷却至室温后取出试样,分别精确称重,计算各试样的质量保持率。

2 结果与讨论

2.1 阻隔性能

图1为PA610及其复合材料的 R_{wp} 与蛭石含量的关系曲线。由图1可知,随蛭石含量的增加,复合材料的 R_{wp} 大幅下降,当蛭石质量分数为5%时, R_{wp} 仅为PA610原样的39.4%,说明PA610/蛭石复合材料阻隔水汽的能力是PA610原样的2.5倍。当蛭石质量分数大于7%时, R_{wp} 的降幅平缓,这可能是蛭石剥离程度低,有部分团聚,没有发挥出蛭石片层的阻隔效应。

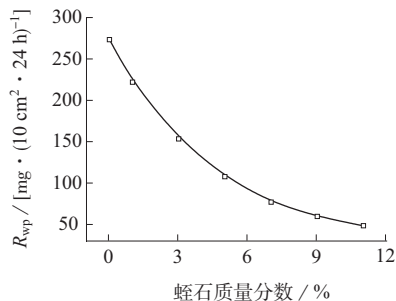
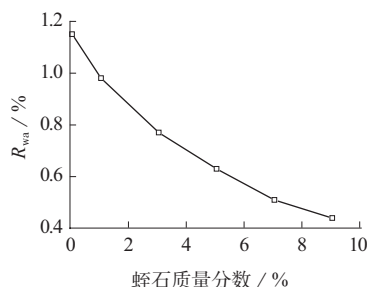


图1 PA610及其复合材料的 R_{wp} 与蛭石含量的关系曲线

图2为PA610及其复合材料的 R_{wa} 与蛭石含量的关系曲线。随着蛭石含量的增加,复合材料的 R_{wa} 也呈下降趋势,当蛭石质量分数为5%时,其 R_{wa} 是PA610的约55%。复合材料的 R_{wa} 降低,必然使其尺寸稳定性提高,也将提高相关的使用性能。

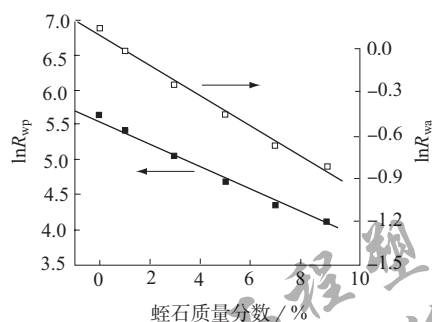
分析 R_{wp} 和 R_{wa} 与蛭石含量的相关性,分别以 R_{wp} 和 R_{wa} 的对数值对蛭石含量作图(见图3),发现

图2 PA610 及其复合材料的 R_{wa} 与蛭石含量的关系曲线

呈现良好的线性关系。即 R_{wp} 和 R_{wa} 与蛭石含量之间呈负指数关系,由此得到 R_{wp} 和 R_{wa} 与蛭石含量(质量分数) c 之间的关系为:

$$R_{wp} = \exp(5.541 - 0.160c) \quad (2)$$

$$R_{wa} = \exp(0.094 - 0.106c) \quad (3)$$

图3 PA610 及其复合材料 R_{wp} 和 R_{wa} 的对数值与蛭石含量的关系

由以上结果可知,蛭石的加入和纳米分散使 PA610 的气体 and 液体阻隔性能均得到明显改善。层状蛭石的片层在 PA610 基体中被插层剥离,呈纳米片层较均匀分散于基体中,片层厚度约为 5 nm 以下,长度为 100 ~ 200 nm 左右,具有较大的径厚比。当气体或液体小分子穿越同样厚度的聚合物薄膜材料时,其扩散运动必然要绕过这些蛭石片层,这就增加了其在聚合物基体中扩散的有效路径,改善了聚合物材料对气体和液体的阻隔性能。

根据 S.R.Suprakas 等^[7]提出:如果聚合物薄膜的厚度为 d ,蛭石片层长度为 l ,厚度为 w ,在聚合物纯样中,气液小分子穿越薄膜的路径长度等于薄膜厚度 d ,在复合材料中,穿越薄膜的路径长度为 d' ,则有 $d'/d = 1 + (l/2w)\phi_f$ (ϕ_f 为蛭石的体积分数)。由此可知,蛭石片层剥离程度越大,片层厚度越薄,即径厚比越大,气液小分子穿越聚合物薄膜的有效路径越大。根据蛭石在 PA610 中的剥离程度和分散状况可知,纳米蛭石可使基体的气液阻隔性大幅提高。

聚合物在溶剂中的溶胀溶解过程是通过溶剂

小分子逐渐渗透到大分子链之间,增加其自由体积并破坏分子链间的联系得以实现。所以根据上述机理分析,蛭石片层的存在,可有效阻止溶剂分子向材料内部渗透,也就可以提高 PA610 / 蛭石纳米复合材料的耐溶剂性能。

2.2 阻燃性能

表 2 为 PA610 及其复合材料的 LOI、热变形温度和质量保持率。PA610 的 LOI 为 21%,为易燃材料,在燃烧过程中熔滴严重,燃烧后基本没有残炭。加入蛭石后 LOI 明显提高,蛭石质量分数为 7% 时其 LOI 达到 27%,接近难燃材料,且复合材料燃烧时熔滴现象消失。随着蛭石的加入和含量的增加,热变形温度逐渐升高,质量保持率逐渐增大。热变形温度的升高,使得复合材料在燃烧时更容易保持初始形状;残炭的形成在材料表面形成一层有效的保护层,起到阻隔和分离作用,这些都有利于材料阻燃性能的改善。

表 2 PA610 及复合材料的 LOI、热变形温度和质量保持率

试样	LOI / %	热变形温度 / °C	质量保持率 / %
PA610	21	78	0.15
1 [#]	22	94	0.59
2 [#]	25	104	2.59
3 [#]	26	118	4.71
4 [#]	27	131	5.40
5 [#]	27	135	6.00

PA610 / 蛭石纳米复合材料具有一定的阻燃性能,其一是蛭石片层在 PA610 内部起到阻隔作用,在燃烧过程中减缓了外界的氧气向材料内部渗透,同时也减缓和阻碍了聚合物分子链降解所产生的可燃性小分子向燃烧界面迁移,使得在燃烧界面上的氧化反应难以充分进行,从而起到阻止燃烧的作用。其二是因为蛭石片层是以纳米尺度分散于 PA610 基体中,PA610 分子链受限片层间的纳米空间,在两条或多条分子链之间还起到物理交联作用。这些作用都能提高材料的阻燃性能^[8-9]。

从以上结果看到,虽然纳米蛭石片层对 PA610 具有较好的阻燃作用,但其 LOI 最高达到 27%,还没到难燃材料级别。之后蛭石的含量再增加对 LOI 的提高没有帮助,且由于蛭石的分散不均使力学性能下降,即蛭石片层对阻燃性能的提高是有限的,不如传统阻燃体系明显。但传统阻燃体系会较大地损害材料的力学性能。如果用传统阻燃体系和层状蛭石共同对聚合物基体改性,有望得到兼具良好阻燃性能和力学性能的 PA610 材料。

MCA 是一种氮系阻燃剂,具有无卤无毒低烟

等优点,在材料加工时还起到润滑作用,因而得到广泛应用。MCA已用于PA,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),聚对苯二甲酸乙二酯(PET),聚氨酯(PUR)等聚合物材料的有机阻燃。

设定蛭石和MCA总质量分数为12%,改变两者的比例,得到PA610/蛭石/MCA三元复合材料,测得复合材料的LOI值列于表3。由表3可看出,MCA对改善PA610的阻燃性能效果显著,当MCA质量分数为9%时,LOI为29%,达到难燃材料标准,增加MCA含量,LOI继续增大。但只有MCA时,材料在燃烧时有熔滴产生,这可能会造成其它危害。当用质量分数为2%和4%的有机蛭石替代MCA时,复合材料仍具有较高的LOI,其值分别为31%,30%,且燃烧过程中不再有熔滴现象,当蛭石质量分数增加到6%时LOI有所下降。由此可见,可用适量的蛭石替代MCA达到阻燃目的,蛭石可以与MCA起到良好的协同作用,共同使PA610的阻燃性能得到提高。

表3 PA610/蛭石/MCA复合材料的LOI

项 目	试样编号					
	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]
LOI/%	29	31	32	31	30	28

3 结论

(1) 向PA610中加入蛭石显著改善了PA610的阻隔性能,当蛭石质量分数为5%时,PA610/蛭石复合材料的透水汽速率仅是PA610的39.4%,吸水率为PA610的55%。这使得该复合材料有望应用于高档包装材料。

(2) 随着蛭石含量的增加,PA610/蛭石复合材料的LOI和质量保持率逐渐增大,热变形温度逐渐升高,且复合材料燃烧时熔滴现象消失。

(3) 蛭石与三聚氰胺氰脲酸盐的协同作用,使PA610的LOI达到30%,为难燃材料,且燃烧时无熔滴,PA610的阻燃能力明显增强,拓展了PA610

的应用场合。

参考文献

- [1] Besco S, Lorenzetti A, Roso M, et al. PA66 / PA12 / clay based nanocomposites:morphology and physical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):1 563-1 571.
- [2] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E. Polymer-silica nanocomposites:modeled systems for confined polymers and polymer brushes[J]. Advances in Polymer Science, 1999, 138:107-147.
- [3] Martino V P, Jimenez A, Ruseckaite R A, et al. Structure and properties of clay nano-biocomposites based on poly(lactic acid) plasticized with polyadipates[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12):2 206-2 213.
- [4] 吴平霄. 黏土矿物材料与环境修复 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
Wu Pingxiao. Clay mineral materials and environment remediation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [5] 陈志坤, 刘文涛, 何素芹, 等. 聚合物/蛭石复合材料的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2):84-87.
Chen Zhikun, Liu Wentao, He Suqin, et al. Progress in research on polymer/vermiculite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2):84-87.
- [6] 陈志坤, 何素芹, 辛建泉, 等. 蛭石的钠化和有机插层蛭石的制备与表征 [J]. 非金属矿, 2009, 32(1):18-21.
Chen Zhikun, He Suqin, Xin Jianquan, et al. Synthesis and characterization of na-modified and organo-intercalated vermiculites[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(1):18-21.
- [7] Suprakas S R, Kazunobu Y, Masami O. Polyactide-layered silicate nanocomposite:A novel biodegradable material[J]. Nano Letters, 2002, 2(10):1 093-1 096.
- [8] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, et al. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites[J]. Chem Mater, 2000, 12:1 866-1 873.
- [9] Wang Jiangqi, Du Jiaxin, Zhu Jin, et al. An XPS study of thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77:249-252.

奥美凯新概念中心为塑料提供核心技术展示场所

奥美凯公司已经正式启动全新的客户体验概念中心和翻新后的实验室,负责人称,这将是公司展示塑料核心产品及技术的最佳场所。

该公司表示,这些设施将成为客户与奥美凯技术专家密切合作、提升实践及创新的良好平台。奥美凯总部位于美国俄亥俄州,是一家专注于塑料和合成纤维企业提供颜色及添加剂解决方案的全球供应商。

概念中心展示了奥美凯在合成纤维、无纺布、建筑材料、医疗及其它特种工程塑料应用中的终端产品样品及技术解

决方案。同时,此中心亦是为到访者提供色彩理论、产品开发和颜色控制等资源培训的平台。

整修后的实验室进一步提升了公司研发新一代产品的能力,提高了其技术合作及产品开发的效率。塑料成型试验设备为客户节约了样品来回寄送的时间,协助客户在不中断自身生产的情况下实时测试新颜色及功能类产品。

除此之外,客户体验中心亦为奥美凯公司的兄弟工厂Infinity LTL工程塑料提供产品开发支持。同时,奥美凯苏州工厂目前已通过医疗产品设计和制造标准。

(塑料新闻中国)