

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.008

无卤阻燃增强高流动性尼龙 6 的研究

宋克东, 胡天辉, 邓程方, 陈如意, 黄安民, 邓凯桓

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007)

摘要: 采用高流动性尼龙 (PA)6 为原料, 制备了一系列玻璃纤维 (GF) 增强无卤阻燃 PA6 材料。考察了材料配方和挤出工艺对改性材料阻燃性能、力学性能、热性能及熔体流动速率 (MFR) 的影响, 并对其原因进行了分析。结果表明, 与普通 PA6 相比, 高流动性 PA6 由于熔体黏度低、MFR 高, 有利于无卤阻燃剂和 GF 在基体材料内的混合和分散, 因此在同样配方和工艺条件下, 显示出更好的阻燃效果与更优的力学性能。

关键词: 无卤阻燃; 高流动性尼龙 6; 挤出工艺

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0033-04

Study on Halogen-Free Flame Retardant High-Flow Nylon 6

Song Kedong, Hu Tianhui, Deng Chengfang, Chen Ruyi, Huang Anmin, Deng Kaihuan

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : A series of halogen-free flame retardant nylon(PA) 6 composites reinforced by glass fiber were manufactured using high-flow PA6 as raw materials. The effects of material constituents and extrusion molding technique on the properties of PA6, including flame retardant properties, mechanical properties and melt flow properties, were investigated. The results show that compared with universal PA6, high-flow PA6 has low melt viscosity and high melt flow rate, which favors the dispersion of glass fiber and halogen-free flame retardant in matrix. So high-flow PA6 basic composites have better flame retardant properties and mechanical properties.

Keywords : halogen-free flame retardants ; high flow nylon 6 ; extrusion molding technique

高流动性尼龙 (PA) 是一种具有高熔体流动速率 (MFR)、易加工成型、高强高韧的树脂材料, 在汽车和电子零部件等领域拥有广阔的市场应用前景。近年来, 采用支化单元引发单体聚合制备高流动性 PA 方面取得了明显的进步^[1-2], Dupont, DSM, Rhodia, BASF 等公司实现了高流动性 PA 的工业化生产。我国对于高流动性 PA 的研究多限于理论合成^[3-5], 株洲时代新材料科技股份有限公司在国内率先实现了高流动性 PA6 的工业化研究与生产^[6-7]。进一步发掘高流动性 PA 的价值, 开发阻燃 PA 材料, 对我国 PA 产业的进一步发展壮大具有重大的实际意义。

目前, 阻燃 PA 常用的阻燃剂主要有三类: 卤系阻燃剂、无机阻燃剂以及磷-氮系阻燃剂。其中卤系阻燃剂具有添加量小、阻燃效率高等优点, 但在燃烧过程中会释放出大量有毒烟气, 容易造成火场人员中毒窒息, 同时因为环保问题而使用受限。无机阻燃剂具有热稳定性好、不挥发、无毒等优点, 但添加量大, 填充后材料力学性能降低明显。磷-氮系

无卤阻燃剂不仅克服了卤系阻燃剂释放出有毒气体的缺点, 同时解决了无机阻燃剂阻燃效率低的问题, 得到了越来越广泛的应用^[8-10]。

笔者采用高流动性 PA6 为基体树脂, 对磷-氮系无卤阻燃 PA6 的阻燃、力学性能和加工性能进行了研究, 开发了一系列高性能无卤阻燃 PA6 材料。

1 实验部分

1.1 原材料

高流动性 PA6 : XC030, 相对黏度 1.7, MFR 为 25 ~ 30 g / 10 min(235℃, 0.325 kg), 株洲时代新材料科技股份有限公司;

普通 PA6 : 相对黏度 2.45, MFR 为 3 ~ 5 g / 10 min(235℃, 0.325 kg), 广东新会美达锦纶股份有限公司;

磷-氮系无卤阻燃剂: OP1314, 德国 Clariant 公司;

联系人: 宋克东, 硕士研究生, 主要从事高分子材料改性以及聚合物复合材料的研发等工作

收稿日期: 2014-07-22

短切玻璃纤维 (GF): T435N, 泰山玻璃纤维有限公司;

润滑剂: TAF, 苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

抗氧剂: 1098, 168, 利安隆 (天津) 化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TDS-75D 型, 南京诺达挤出装备有限公司;

注塑机: SA1200 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

电子万能试验机: CMT-10000N 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC7750-C 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

MFR 测定仪: RL-Z1B1 型, 上海思尔达科学仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Netzsch 200F3 型, 德国 Netzsch 公司;

测量显微镜: CCM-600E 型, 上海长方光学仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5600 型, 日本电子公司;

热变形维卡温度测定仪: WKW-300 型, 长春智能仪器设备有限公司;

垂直燃烧测定仪: CZF-4 型, 南京上元分析仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: JF-5 型, 南京江宁分析测试仪器厂;

漏电起痕实验机: WC5021 型, 昆山万成测试仪器有限公司。

1.3 试样制备

将干燥后的 PA6 与阻燃剂、短切 GF 和抗氧剂按表 1 配方在双螺杆挤出机 (长径比为 40:1) 中混合造粒, 设置不同的挤出工艺, 制备出无卤阻燃 PA6 改性粒料。粒料干燥后注塑测试样条, 注塑机各段

表 1 试样配方

组分	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
高流动性 PA6	45	47	49	0	0	0
普通 PA6	0	0	0	45	47	49
阻燃剂	14	12	10	14	12	10
GF	40	40	40	40	40	40
润滑剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
抗氧剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

温度依次为 265, 250, 240, 230 ℃; 注塑压力为 5.5 MPa, 冷却时间为 5 s。

1.4 性能测试

GF 均匀性及长度: 改性粒料在真空烘箱中干燥 4 h 后, 取适量的粒料 (约 10 g 左右), 加入恒重过的坩埚中, 放入 700 ℃ 左右的马弗炉中灼烧 2 h, 用光学显微镜观察 GF 均匀性及长度。

燃烧性能按 ANSI/UL 94-1985 测试。

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试。

漏电起痕指数 (CTI) 按 GB/T 4207-2003 测试。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 冲击性能按 GB/T 1043.1-2008 测试, 弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 力学性能测试均在室温和相对湿度 50% 的环境下进行。

冲击断面形态观察: 采用 SEM 观察, 加速电压为 25 kV。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能及电性能

为了开发出高性价比的无卤阻燃增强 PA6 材料, 分别采用高流动性 PA6 和普通 PA6 树脂进行对比验证, 其阻燃性能和电性能见表 2。

表 2 阻燃剂用量对阻燃性能和电性能的影响

项目		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
燃烧等级	3.2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2
	1.6 mm	V-0	V-0	V-2	V-0	V-2	V-2
LOI/%		33	31	29	31	29	28
CTI/V		500	525	550	500	525	550

从表 2 可以发现, 随着阻燃剂添加量的减少, 材料的阻燃性能呈降低趋势。6[#] 配方材料的阻燃等级较差, 但 LOI 测试结果仍符合难燃标准。添加相同比例的阻燃剂时, 高流动性 PA6 具有更优的阻燃效果, 这可能与阻燃剂在低剪切黏度的高流动性 PA6 熔体中具有更好的混合分散效果有关。材料的 CTI 随着阻燃剂用量的减少呈升高趋势。

2.2 力学性能、熔体流动性能和热性能

表 3 示出不同基体树脂材料的力学性能、热性能和 MFR。

从表 3 可以发现, 随着阻燃剂用量的减少, 材料的力学性能有一定程度提升, 同时热变形温度也得到了提高。

综合表 2、表 3 可以看出, 相比普通 PA6 树脂, 高流动性 PA6 在无卤阻燃改性体系中具有较明显的优势。

表 3 无卤阻燃 PA6 材料的力学性能、热性能和 MFR

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	19	23	25	4	5	8
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	8.5	10.5	11.3	8.3	10.4	10.7
简支梁缺口冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)	12.3	13.6	14.2	12.2	12.9	13.2
简支梁冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	47	52	58	46	53	55
弯曲强度 /MPa	185	198	203	182	193	195
拉伸强度 /MPa	138	145	150	134	143	145
热变形温度 /℃	185	187	191	184	187	190
燃烧残留物含量 /%	40.5	40.1	40.2	40.1	40.3	40.2

2.3 挤出工艺对无卤阻燃高流动性 PA6 性能影响

为了开发高性价比的无卤阻燃 PA6 材料,采用表 1 中 3[#] 配方,用正交实验的方法,考察挤出温度、喂料速度和主机螺杆转速三个主要工艺参数对材料性能的影响,方案见表 4。

表 4 对比挤出实验工艺参数

工艺参数	方案 I	方案 II	方案 III	方案 IV
挤出温度 ¹⁾ /℃	A	A	B	B
喂料速度 / (kg·h ⁻¹)	300	400	300	400
主机螺杆转速 / (r·min ⁻¹)	500	550	550	500

注: 1) A 代表各段温度依次为 240 / 240 / 240 / 240 / 230 / 230 / 220 / 220 / 220 / 230℃; B 代表各段温度依次为 255 / 255 / 255 / 255 / 245 / 245 / 235 / 235 / 235 / 245℃。

根据表 4 挤出工艺参数,对不同工艺条件下制备的无卤阻燃高流动性 PA6 材料性能进行测试,结果见表 5。

表 5 挤出工艺对无卤阻燃高流动性 PA6 性能的影响

项目	方案 I	方案 II	方案 III	方案 IV
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	28	32	25	22
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	10.5	10.1	10.9	10.5
简支梁缺口冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)	13.3	12.1	14.2	13.2
简支梁冲击 强度 / (kJ·m ⁻²)	57	53	62	58
弯曲强度 /MPa	198	188	205	201
拉伸强度 /MPa	148	145	153	151
热变形温度 /℃	189	187	193	192
燃烧残留物含量 /%	40.2	40.1	40.2	40.1
燃烧性能				
3.2 mm	V-0	V-0	V-0	V-0
1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0
LOI /%	31	31	31	31
GF 保留长度 / μm	350 ~ 450	200 ~ 300	400 ~ 500	350 ~ 450

从表 5 可以看出,挤出工艺对材料阻燃性影响较小,但对力学性能的作用比较明显。方案 III 挤出的材料具有较优的力学性能。改性粒料的 GF 保留长度对材料的流动性有一定的影响,方案 II 挤出的材料流动性相对较好。

为了进一步探究挤出工艺对材料性能影响的

原因,选取性能差异明显的方案 II 和方案 III 样本,对其 GF 保留长度和分散情况进行了观察。

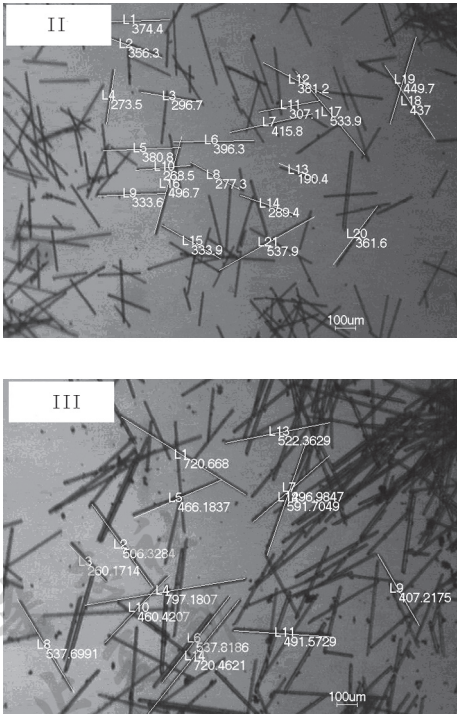
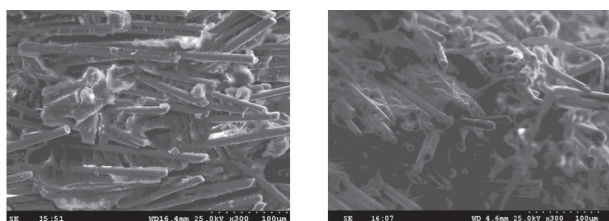


图 1 挤出工艺对 GF 保留长度和分散均匀性的影响

从图 1 可以发现,方案 II 由于挤出温度较低,喂料速度和主机螺杆转速较快,在强剪切作用下 GF 啮合得比较碎,且分散不均匀,材料性能偏低;方案 III GF 保留长度较长,且分布比较均匀,材料性能较高。对于 GF 增强改性材料,只有 GF 长度达到临界长度 (L_c) 时,才能充分发挥 GF 的增强作用^[11]。当长度小于 L_c 时,GF 根数较多,GF 端头是断裂的引发点,使材料力学性能降低。但当 GF 长度远超过临界值 L_c 时,GF 在基体内部分散不均匀,容易产生浮纤,产品性能波动大。因此在实际生产中需要多次调试,优选出最合适的挤出工艺。

2.4 无卤阻燃高流动性 PA6 的微观状态

从上述研究可以发现,在同样配方和工艺条件下,无卤阻燃高流动 PA6 具有更好的阻燃性。这种差别主要归因于材料内部微观状态的差别。采用 SEM 对代表性的 2[#] 和 5[#] 实验样品的冲击断面进行观察,如图 2 所示。在无卤阻燃高流动性 PA6 中,GF 均匀地分散在 PA6 基体树脂间,二者界面结合良好。而无卤阻燃普通 PA6 中,GF 杂乱地分散在 PA6 基体中,与树脂的界面结合也较差。GF 和阻燃剂在低黏度高流动性 PA6 熔体中更好地混合和分散,导致了材料阻燃效果差别明显。



(a) (b)
a—2[#] 样品; b—5[#] 样品

图2 2[#]和5[#]样品冲击断裂面SEM照片

3 结论

采用高流动性PA6为原料,制备了一系列GF增强无卤阻燃PA6改性材料。高流动性PA6流动性好,易于加工成型,更适于薄壁和结构复杂塑料制品的生产。与普通PA6阻燃材料相比,在相同条件下,无卤阻燃高流动性PA6材料具有更好的阻燃效果与更优的力学性能。

参考文献

- [1] Farina H, Yuan Cuiming, Qrtenzi M, et al. Synthesis and characterization of star-branched nylon 12[J]. Macromol Symp, 2004,218(1):51-60.
- [2] Coletlli M B, Angiuli M, Passaglia E, et al. Formation of short and long chain branches during the free radical functionalization of polyamide 6 in the melt[J]. Macromolecules, 2006, 39(6):2153-2161.
- [3] 戴礼兴,黄南薰,唐志廉.以三元酸为调节剂的尼龙6熔融行为研究[J].高分子材料科学与工程,2003,19(1):195-198.
Dai Lixing, Huang Nanxun, Tang Zhilian et al. Melting behavior of nylon-6 with trimesic acid as a regulator[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(1):195-198.
- [4] 张帆,周立,刘耀驰,等.一种含树枝单元的高流动性尼龙6的原位聚合及性能测试[J].高分子学报,2008(3):288-291.
Zhang Fan, Zhou Li, Liu Yaochi, et al. In situ polymerization and characterigation of high fluidity nylon 6 containing low content of

PAMAM units[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(3):288-291.

- [5] 郑世昭,徐伟箭.树枝状尼龙6的合成与研究[J].功能高分子学报,2004,17(1):139-142.
Zheng Shizhao, Xu Weijian. Synthesis and research of dendritic nylon 6 [J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(1):139-142.
- [6] 郑兴铭,胡天辉,杨克俭,等.高流动性尼龙6的制备及表征[J].塑料工业,2012,40(5):45-47.
Zhen Xingmin, Hu Tianhui, Yang Kejian, et al. Preparation and characterization of high-flow nylon 6[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(5):45-47.
- [7] 杨克俭,甘典松,宋克东,等.玻纤增强高流动性尼龙6的研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):28-31.
Yang Kejian, Gan Diansong, Song Kedong, et al. Glass fiber reinforced high flow nylon 6[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(12):28-31.
- [8] 李明猛,陈英红,王琪.氮磷无卤阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙6的研究[J].高分子材料科学与工程,2006,22(1):241-245.
Li Mingmeng, Chen Yinghong, Wang Qi. N-P halogen free flame retardant and flame retardant glass fiber reinforced nylon 6[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1):241-245.
- [9] 许冬梅,欧育湘.新一代阻燃剂次膦酸盐阻燃的玻纤增强尼龙66[J].塑料,2005,34(2):70-73.
Xu Dongmei, Ou Yuxiang. Glass-fiber reinforced nylon 66 flame-retarded by phosphinate based flame retardant[J]. Plastics, 2005, 34(2):70-73.
- [10] 付强,彭响方.无卤阻燃增韧增强PA66的研究进展[J].合成材料老化与应用,2010,39(1):25-28.
Fu Qiang, Peng Xiangfang. Research progress on toughened and reinforced nylon 66 with halogen-free flame retardants[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(1):25-28.
- [11] 邓如生.共混改性工程塑料[M].北京:化学工业出版社,2003:68-70.
Deng Rusheng. Blending modification of engineering plastics[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003:68-70.

普立万色母粒体系助力雪铁龙汽车外饰

普立万 OnColor Smartbatch 颜色和功能母料解决方案使雪铁龙防护性汽车外饰面板商业化生产成为可能。据悉,该种面板将在雪铁龙新款 C4 Cactus 车中率先得以应用。

当遇到外力撞击或者刮擦时,汽车面板易出现掉漆现象。然而,雪铁龙最新开发的 Airbump 面板以热塑性聚氨酯为原料,同时融入普立万 OnColor Smartbatch 专利技术,具有极强的回弹性。能够在压缩至 20 mm 之后瞬间恢复原形。

雪铁龙方面表示,该种面板耐防滑、抗冲击力极强,能够最大限度地保护汽车遭受破坏,从而为车主降低购买及保养成本。

在与雪铁龙设计团队进行紧密联系并了解其具体要求后,普立万为该汽车制造商倾心打造了 OnColor Smartbatch 颜色和功能母料解决方案。该色母粒体系根据雪铁龙需求制定配方,提供卓越的色彩选择,具有易加工性和无与伦比的 UV 稳定性。

其中,SmartbatchFX 可为汽车的热塑性部件提供外观和耐 UV 性,从而使不易褪色。该种母料能够在同一产品中实现为外饰和内饰件提供颜色、金属效果和耐 UV 性,可完全代替传统的涂装工艺,帮助客户节省时间、降低成本、提高产能、同时又完全消除了喷漆过程中的 VOC 排放。

(中塑在线)