

两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料性能的影响^{*}

张志永 冯 钠 李书娟 张桂霞 王 鹤

(大连轻工业学院化工材料学院,大连 116034)

摘要 将 Mg(OH)₂、弹性体接枝物、抗氧剂与尼龙 6(PA6) 共混制得阻燃 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料,探讨了两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料力学性能和阻燃性能的影响。结果表明,加入弹性体接枝物 A 比加入钛酸酯偶联剂可以明显提高 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃性能和某些力学性能。Mg(OH)₂ 用量为 20% 时,加入弹性体接枝物 A 的复合材料的极限氧指数可达到 38.4%;缺口冲击强度和断裂伸长率比加入钛酸酯偶联剂时分别提高了 64.6% 和 172.4%。

关键词 尼龙 6 Mg(OH)₂ 阻燃 弹性体接枝物 力学性能

尼龙 6(PA6) 是电子电气工业用量较大的工程塑料之一。目前使用的 PA6 中一部分是用卤/锑或无卤阻燃剂阻燃的产品。前一类阻燃 PA6 在热裂解及燃烧时会产生大量的腐蚀性有毒气体及烟雾,因此提倡采用后一类即无卤阻燃 PA6,特别在电子电气行业^[1~3]。

Mg(OH)₂ 是一种在 340~490℃ 分解,集阻燃、抑烟、填充三大功能于一身的阻燃剂,具有无毒、无腐蚀、稳定性好、不产生有毒气体等优点,且价格低廉、来源广泛。其添加量越多,阻燃、抑烟效果越好。但作为无机阻燃剂它与聚合物的相容性差,从而严重影响材料的力学性能^[4]。

改善 Mg(OH)₂ 与聚合物相容性差的问题,可采用表面活性剂对 Mg(OH)₂ 进行改性。这类表面活性剂种类很多,主要有阴离子表面活性剂、有机磷酸酯、偶联剂、高分子包覆剂等。其中利用具有表面活性的有机官能团与 Mg(OH)₂ 粒子进行化学吸附或化学反应,使表面活性剂(通常有硅烷、钛酸酯偶联剂,硬脂酸,有机硅等)包覆于 Mg(OH)₂ 粒子表面,是较为简单的表面化学改性^[5],也是目前最主要的表面改性方法。但偶联剂的亲油性基团链段较短,不能与基体树脂反应,也没有足够的物理缠结力,因而对聚合物的改性效果有限。笔者尝试采用能与 PA6 反应、且有物理缠结力的两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料进行改性,并探讨了两种弹性体接枝物对复合材料力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: 广东新会美达有限公司;

Mg(OH)₂: 5 μm(2500 目), 丹东永兴矿业有限

公司;

钛酸酯偶联剂: TC-114, 工业级, 市售;

抗氧剂: 1010, 天津市力生化工厂;

马来酸酐接枝(聚丙烯/三元乙丙橡胶)共混物(弹性体接枝物 A): 自制;

马来酸酐接枝(乙烯/辛烯)共聚物(弹性体接枝物 B): 自制。

1.2 仪器与设备

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚公司;

微机控制电子万能试验机: RGT-5 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

冲击试验机: UJ-40 型, 河北省承德试验机总厂;

注塑机: HD-90F2 型, 大连华大机械有限公司;

氧指数测定仪: HC-2 型, 江宁县分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

按不同配比称取 PA6、Mg(OH)₂、表面活性剂(弹性体接枝物 A、B 或钛酸酯偶联剂)、抗氧剂等,经高速混合机混合后,直接用双螺杆挤出机熔融挤出,经冷却、牵引、切粒得到 PA6/Mg(OH)₂ 粒料。用注塑机注塑成各种标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测定,拉伸速率为 50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测

^{*} 大连青年科技基金资助项目(2003-99)

收稿日期: 2006-08-29

定;
氧指数按 GB 2406 - 1993 测试, 试样规格为 63.5 mm ×10.1 mm ×6.0 mm, 极限氧指数(LOI)按下式计算:

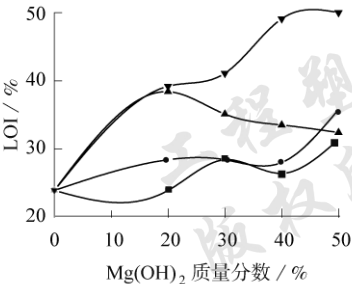
$$LOI = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100\%$$

式中: $[O_2]$ —— 氧气流量, L/min;
 $[N_2]$ —— 氮气流量, L/min。
将试样在液氮中冷却后脆断, 镀金后用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料阻燃性能的影响

保持表面活性剂与 Mg(OH)₂ 比例一定, 考察不同表面活性剂及 Mg(OH)₂ 用量对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料性能的影响。两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料阻燃性能的影响如图 1 所示。



▲— 弹性体接枝物A; ▼— 弹性体接枝物B;
●— 钛酸酯偶联剂; ■— 未处理
图 1 两种弹性体接枝物对复合材料阻燃性能的影响

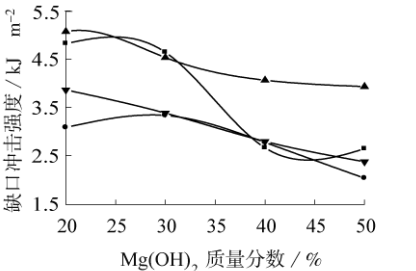
从图 1 可以看出, 当在 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料中加入弹性体接枝物 A、B 时, 复合材料的阻燃性能得到显著提高, Mg(OH)₂ 用量为 20% 时, LOI 分别达到 38.4% 和 39.2%, 提高了 60.7% 和 64.0%; 当 Mg(OH)₂ 用量为 30% 时, LOI 分别为 35.1% 和 41.1%。两种弹性体接枝物在较低的添加量下均可使复合材料达到较理想的阻燃效果。从图 1 还可看到, 钛酸酯偶联剂的处理效果较差。

通过以上分析可以认为, Mg(OH)₂ 在熔融挤出过程中能被弹性体接枝物包覆, 同时引入的极性羧基团能使其与 PA6 的相界面具有良好的相容性, 使 Mg(OH)₂ 粒子在 PA6 基体中更加均匀地分散。而未处理的 Mg(OH)₂ 与 PA6 间的相容性差, Mg(OH)₂ 在 PA6 基体中大量团聚, 两相明显分离而形成缺陷, 不利于 Mg(OH)₂ 阻燃性能的发挥; 钛酸酯偶联剂的加入在一定程度上能改善 Mg(OH)₂ 在

PA6 中的分散性, 使阻燃效果得到一定改善。
2.2 两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料力学性能的影响

(1) 缺口冲击强度

两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料缺口冲击强度的影响如图 2 所示。



▲— 弹性体接枝物A; ▼— 弹性体接枝物B;
●— 钛酸酯偶联剂; ■— 未处理
图 2 两种弹性体接枝物对复合材料缺口冲击强度的影响

由图 2 可以看出, 随着 Mg(OH)₂ 用量的增加, 复合材料的缺口冲击强度都呈下降趋势, 两种弹性体接枝物中, 弹性体接枝物 A 的改性效果较好。当 Mg(OH)₂ 用量为 20% 时, 加入弹性体接枝物 A 的复合材料的缺口冲击强度比经钛酸酯偶联剂处理的复合材料提高了 64.6%; 当 Mg(OH)₂ 用量为 50% 时, 加入弹性体接枝物 A 的复合材料的缺口冲击强度比经钛酸酯偶联剂处理的复合材料提高了 93.6%, 说明弹性体接枝物 A 对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料有明显的增容作用。这是因为弹性体接枝物 A 能均匀分散于 Mg(OH)₂ 与 PA6 基体的两相界面, 通过与 Mg(OH)₂ 表面的化学键合或物理作用而与 PA6 基体产生良好的相容性, 并通过与 PA6 分子链的缠结作用改善了其与 PA6 基体的粘接性; 弹性体接枝物在 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料中是一个应力集中点, 主要作用是引起许多小银纹, 从而分散能量并牵制最终的破坏性断裂, 因而弹性体接枝物 A 的存在增加了最终断裂能, 表现为 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的缺口冲击强度较高。

(2) 断裂伸长率

两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料断裂伸长率的影响如表 1 所示。

表 1 两种弹性体接枝物对复合材料断裂伸长率的影响

Mg(OH) ₂ 质量 分数 / %	断裂伸长率 / %			
	未处理	钛酸酯 偶联剂	弹性体 接枝物 A	弹性体 接枝物 B
20	44.94	8.43	22.96	8.65
30	18.45	8.58	28.09	6.48
40	11.37	12.08	21.78	3.31
50	9.25	8.69	22.18	4.28

从表 1 可以看出,未加入表面活性剂时,随着 Mg(OH)₂ 用量的增加,复合材料的断裂伸长率呈下降趋势。加入表面活性剂后复合材料的断裂伸长率大多下降,但加入弹性体接枝物 A 时体系的断裂伸长率较高,且随 Mg(OH)₂ 用量的增加而没有明显变化。当 Mg(OH)₂ 用量为 20% 时,复合材料的断裂伸长率比经钛酸酯偶联剂处理时提高了 172.4%;在 Mg(OH)₂ 用量为 50% 时,复合材料的断裂伸长率比经钛酸酯偶联剂处理时提高了 155.2%。这是由于当 Mg(OH)₂ 用量较少时,它与弹性体接枝物 A 充分作用,相界面作用力强,使复合材料断裂伸长率提高。而当 Mg(OH)₂ 用量继续增加时,它与 PA6 接触的比表面积增大,复合材料中的弹性体接枝物不够充分,相界面结合力差,因而断裂伸长率降低。

(3) 拉伸强度

两种弹性体接枝物对 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料拉伸强度的影响如图 3 所示。

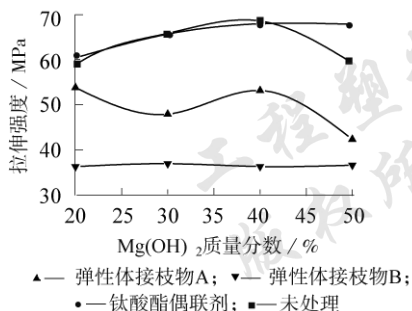
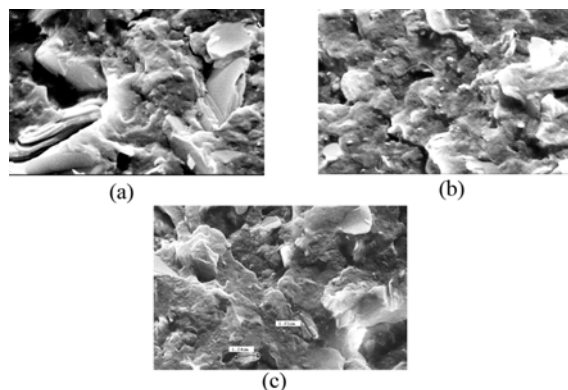


图 3 两种弹性体接枝物对复合材料拉伸强度的影响

从图 3 可以看出,PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的拉伸强度基本上随着 Mg(OH)₂ 用量的增加而略有增加,可见阻燃剂 Mg(OH)₂ 对 PA6 有一定增强作用。这是由于所用的 Mg(OH)₂ 有一定的长径比,它能较好地分散于 PA6 基体中,作为刚性粒子起到增强作用。当加入一定比例的弹性体接枝物后,复合材料的拉伸强度随着 Mg(OH)₂ 用量的增加而有不同的变化:加入弹性体接枝物 A 时复合材料的拉伸强度呈先下降后上升再下降趋势;加入弹性体接枝物 B 时复合材料的拉伸强度无明显变化。当 Mg(OH)₂ 用量为 20% 时,加入弹性体接枝物 A 的复合材料的拉伸强度比经钛酸酯处理时仅降低了 12.3%;当 Mg(OH)₂ 用量达 50% 时,复合材料的拉伸强度比经钛酸酯处理时降低了 60.5%。

2.3 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的形态结构

图 4 为 3 种 PA6/Mg(OH)₂ (80/20) 复合材料试样液氮脆断的 SEM 照片。



a—未处理; b—钛酸酯偶联剂; c—弹性体接枝物 A
图 4 3 种复合材料试样脆断的 SEM 照片 (1 万倍)

由图 4 可见,加入弹性体接枝物 A 的试样断面纵深方向沟槽明显,形貌结构复杂,Mg(OH)₂ 粒子被包覆在 PA6 基体中,证明 Mg(OH)₂ 与 PA6 基体间有强烈的界面作用,弹性体接枝物 A 在熔融共混过程中与活泼的 ·OH 反应,通过化学键的生成强化了 Mg(OH)₂ 与 PA6 基体间的界面作用;而加入钛酸酯偶联剂的试样断面有明显的 Mg(OH)₂ 粒子裸露,Mg(OH)₂ 与 PA6 间的界面明显,许多 Mg(OH)₂ 粒子在 PA6 基体中团聚。因此加入弹性体接枝物 A 不但能增进 Mg(OH)₂ 粒子与 PA6 基体的相容性,而且也能避免发生团聚现象。加入弹性体接枝物 A 时 Mg(OH)₂ 粒子在 PA6 中的分散状态明显优化,Mg(OH)₂ 能均匀分散于 PA6 基体中,使 Mg(OH)₂ 与 PA6 基体间的作用力相对提高,当外力作用时,材料内部的各个界面在外力作用下发生应力集中的概率相对减小,因此材料内部某种缺陷存在与外力作用下扩散的可能性也降低,所以材料的力学性能得到改善;同样,阻燃性能的变化也是界面作用力和分散能力两者共同作用的结果。

3 结论

(1) 弹性体接枝物的加入可使 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的阻燃性能显著提高,Mg(OH)₂ 用量为 20% 时,加入弹性体接枝物 A、B 时复合材料的 LOI 分别提高到 38.4% 和 39.2%,比经钛酸酯偶联剂处理时提高了 35.2% 和 38.0%。

(2) 弹性体接枝物的加入可使 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的某些力学性能显著提高,当 Mg(OH)₂ 用量为 20% 时,加入弹性体接枝物 A 时复合材料的缺口冲击强度比经钛酸酯偶联剂处理时提高了 64.6%,其断裂伸长率比经钛酸酯偶联剂处理时提高了 172.4%。

(3) 从 PA6/Mg(OH)₂ 复合材料的 SEM 照片来看, 加入弹性体接枝物 A 可以改善 Mg(OH)₂ 与 PA6 的界面结合状态, 比钛酸酯偶联剂更能改善 Mg(OH)₂ 与 PA6 间的相容性。

参考文献

1 欧育湘. 新世纪前 10 年全球阻燃剂发展预测. 化工进展, 1999,

18(6):29

2 欧育湘. 有机阻燃剂最新进展. 现代化工, 1997, 17(4):9

3 欧育湘. 国外阻燃剂发展动态及对发展我国阻燃剂工业之浅见. 精细与专用化学品, 2003, 11(2):3

4 柴焕敏, 田晓宝, 叶久良. 电器用阻燃聚丙烯专用料的研制. 中国塑料, 2000, 14(11):43

5 张立德. 纳米材料. 北京: 化学工业出版社, 2001.

EFFECT OF TWO ELASTOMER GRAFTS ON PA6/Mg(OH)₂ COMPOSITES

Zhang Zhiyong, Feng Na, Li Shujuan, Zhang Guixia, Wang He

(Department of Chemical and Material Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

ABSTRACT The flame retardant polyamide 6 (PA6) /Mg(OH)₂ composites was prepared by blending Mg(OH)₂, elastomer grafts, antioxidant and PA6. The effect of two elastomer grafts on the mechanical property and flame retardant property of PA6/Mg(OH)₂ composites were studied by the measurement of mechanical properties, flame retardant and analysis of SEM. The results showed that elastomer grafts could improve the flame retardant properties and some of the mechanical properties of PA6/Mg(OH)₂ composites obviously by comparison with titanate coupling agent. The LOI of the composite with 20% of Mg(OH)₂ is 38.4%, the elongation at break and the impact strength increased 64.6% and 172.4% than those treated by titanate coupling agent.

KEYWORDS PA6, Mg(OH)₂, flame retardant, elastomer grafts, mechanical property

汽车引擎用上增强尼龙 66 材料

由 MAN Nutzfahrzeuge AG 公司制造、用于 6 缸引擎长 1 m 的硬质变速杆罩是采用罗地亚工程塑料公司的矿物填充 PA6 和玻璃增强 Technyl R A218 MT15 V25 PA66 成型的。

这个大型部件的内部带有肋材, 降低了共鸣和噪音。Technyl 产品提供了良好的硬度和较低的收缩性、热变形温度和蠕变性。因为熔体流道长, 而且肋材多, Technyl 也具有好的流动性。
(塑商网)

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》已出版

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇, 尤其突出了中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 塑料分析测试新技术、新仪器, 塑料改性、加工、应用新技术, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 7 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546