

尼龙 66 / 蜜胺聚磷酸盐阻燃体系的增韧改性研究

张 涛 熊燕兵 郝建薇

(北京理工大学阻燃材料研究国家专业实验室, 北京 100081)

摘要 采用马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)、聚丙烯 (PP) 和 (乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐) 共聚物 (E/AK/MAH) 对尼龙 66/蜜胺聚磷酸盐 (PA66/MPP) 阻燃体系进行增容、增韧改性研究。以极限氧指数和力学性能测试结果对体系的性能进行了综合评价, 以扫描电子显微镜对阻燃体系冲击断面的微观形貌进行了分析。结果表明, 当改性 PA66/MPP 阻燃体系中 MPP/PP 与 E/AK/MAH 的质量比为 5 2 1 时, 组分散均匀, 体系综合性能相对较好。

关键词 尼龙 66 蜜胺聚磷酸盐 无卤阻燃 增韧

无卤阻燃尼龙 (PA) 的研究近年来十分活跃。其中, 蜜胺聚磷酸盐 (MPP) 用于 PA66 的阻燃多有研究, 这与 MPP 的热分解温度、PA66 的加工温度及 PA66 的热降解行为相匹配有关^[1]。MPP 中磷、氮元素共存, 燃烧过程中 MPP 释放酸源、气源, 促进 PA66 降解形成膨胀炭层, 既可吸附熔滴, 也可使内部基材与氧、热隔绝, 达到阻燃效果。而且 MPP 中的磷元素几乎完全留在凝聚相中, 不进入气相, 对环境安全性有保障^[2]。但 PA66/MPP 体系仍存在一些缺陷, 其中之一就是若要达到较高的阻燃级别, MPP 的添加量偏高, 致使材料的力学性能损失很大, 尤其是冲击强度损失较多, 不能满足应用要求。这一问题一方面可通过对 MPP 进行表面有机化改性解决, 另一方面可采用添加增容剂、增韧剂的途径解决。工业上增韧 PA、超韧 PA 的开发应用十分成功, 以聚烯烃和弹性体配以适当的增容剂可有效地改善 PA 的冲击韧性^[3,4]。笔者将马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)、聚丙烯 (PP) 和 (乙烯/丙烯酸酯/马来酸酐) 共聚物 (E/AK/MAH) 一起用于 PA66/MPP 阻燃体系, 探讨其对 PA66/MPP 阻燃体系性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: Ultramid A3K, 德国 BASF 公司;

MPP: Melapur M200, 荷兰 DSM 公司;

E/AK/MAH: LOTADER - 4700, 法国 Atochem 公司;

PP: 2401, 燕山化工厂;

PP-g-MAH: XFA305, 北京普利宏斌化工材料有限公司;

(乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC): EVA28, 市售;

抗氧剂: 市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: SHL - 35 型, 上海机械四厂;

注塑机: HTF80X1 型, 宁波海天塑料机械有限公司;

氧指数仪: Stanton Redcroft FTA 型, 英国 Rheometric Scientific 有限公司;

电子拉力试验机: DXLL - 5000 型, 上海德杰仪器设备有限公司;

组合冲击试验机: XJ - 50Z 型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S - 3500N 型, 日本日立公司;

能量散射谱 (EDS) 分析仪: INCA 型, 英国牛津公司。

1.3 试样制备和工艺条件

首先将 PA66 粒料于 95℃ 下鼓风干燥 24 h, 然后与各种助剂混合后在双螺杆挤出机上挤出造粒。加工温度进料段 240℃, 熔融段、压缩段 242℃, 机头 240℃。主机转速 70 r/min, 进料螺杆转速 12 r/min。挤出的粒料采用注塑机注塑成标准试样, 注塑温度从加料口到喷嘴分别为: 240、255、260、260、258℃, 注塑压力 110 MPa。

1.4 性能测试

极限氧指数 (LOI) 按 ASTM D - 2863 测试, 试样尺寸 100 mm × 6.5 mm × 3 mm;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, II 型试样, 拉伸速率 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试, 试样尺寸 63.5 mm × 12.7 mm × 6.4 mm;

微观形貌观察及磷元素分析:将试样的缺口冲击断面进行喷金处理,用SEM观察微观形貌,同时配合EDS分析磷元素信息。

2 结果与讨论

2.1 PA66/MPP体系的性能

表1给出PA66/MPP阻燃体系的配方及性能。

表1 PA66/MPP阻燃体系的配方及性能

配方、性能	编 号			
	P0	P10	P20	P25
PA66 / %	95	85	75	70
E / VAC / %	4	4	4	4
MPP / %	0	10	20	25
抗氧剂 / %	1	1	1	1
LOI / %	24.5	26.6	28.0	30.1
拉伸强度 / MPa	58.6	45.6	49.7	43.5
断裂伸长率 / %	100.2	7.3	7.0	6.0
简支梁冲击强度 / kJ · m ⁻²	57.5	27.6	13.8	8.0
悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	92.1	30.6	24.6	20.2

从表1可以看出,随MPP添加量的增加,PA66/MPP体系的LOI呈提高趋势,当MPP的添加量为25%时,LOI提高到30.1%,而力学性能均有不同程度的降低。试样断裂皆在屈服点前发生,呈脆性断裂,故断裂伸长率大大降低。MPP尤其影响试样对

缺口的敏感性,10%的添加量已使试样的缺口冲击强度降低至PA66的1/3。另外,PA66/MPP体系的加工性能也同样变差,双螺杆挤出造粒中,熔体粘度低、强度小,流动速率大,导致挤出物滴流严重,牵引造粒困难。

2.2 PA66/MPP体系的增韧改性

对上述添加25% MPP的阻燃PA66体系(P25)进行改性研究,以3% PP-g-MAH改善组分相容性,以PP改善加工性能,研究增韧弹性体E/AK/MAH及PP共用时对P25燃烧性能及力学性能的影响。首先固定PP的添加量为8%,E/AK/MAH添加量对体系燃烧性能、拉伸性能和冲击性能的影响规律,结果见图1;然后固定E/AK/MAH的添加量为5%,考察PP添加量对体系燃烧性能、拉伸性能和冲击性能的影响规律,结果见图2。与P25相比,加入PP、E/AK/MAH后体系的LOI降低(图1a、图2a),拉伸强度有所降低(图1b、图2b),而冲击性能得以提高(图1c、图2c)。当PP与E/AK/MAH的质量比为2:1(即8%:4%或10%:5%)时,改性体系的综合性能较好,LOI降低较少,冲击强度约提高1.5倍,缺口冲击强度约提高1/3。同时,加工性能得到明显改善,挤出牵引造粒容易进行。

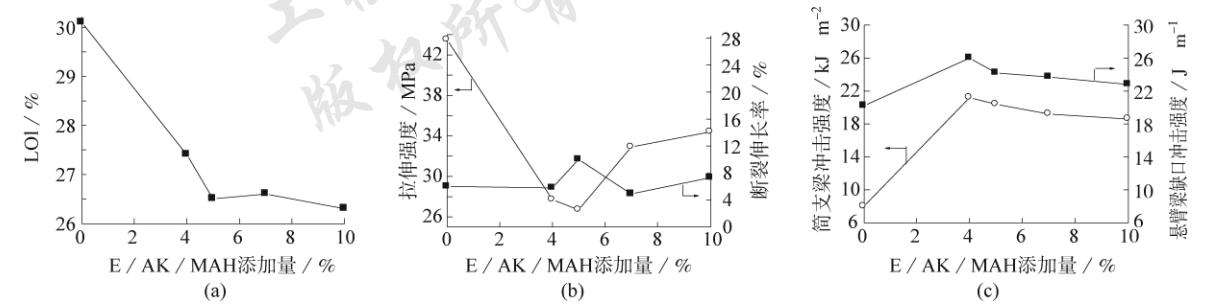


图1 体系性能随E/AK/MAH添加量的变化(PP = 8%)

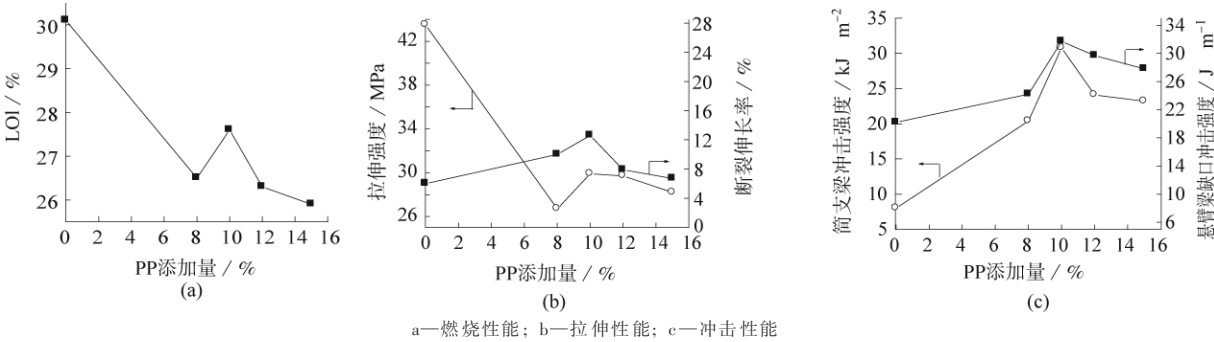


图2 体系性能随PP添加量的变化(E/AK/MAH = 5%)

在改性助剂PP与E/AK/MAH的质量比分别为8%:4%和10%:5%的条件下(PP-g-MAH添加

量仍为3%),观察阻燃体系阻燃性能和力学性能随MPP添加量的变化,结果见表2。

表 2 PP 与 E/AK/MAH 改性 PA66/MPP 的性能

编号	MPP/%	PP/%	E/AK/ MAH/%	LOI/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	简支梁冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	悬臂梁缺口冲击强度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
1	10	8	4	26.2	37.9	22.1	34.7	36.8
2	20	8	4	27.5	37.8	21.2	38.4	41.3
3	25	8	4	27.4	27.7	5.8	21.2	26.0
4	10	10	5	26.0	36.1	20.5	36.3	39.9
5	20	10	5	26.5	32.3	8.3	21.7	25.6
6	25	10	5	27.6	29.9	12.6	30.8	31.7

注: 配方中含 4% E/VAC, 3% PP-g-MAH, 1% 抗氧剂。

与表 1 数据相比, 表 2 中 PA66/MPP 阻燃体系的性能得到明显改善, 同时 LOI 没有明显降低。由表 2 还可看出, MPP 与 PP、E/AK/MAH 的相对对比对材料的综合性能有一定的影响规律, 当 MPP 与 PP 和 E/AK/MAH 的质量比为 5 : 2 : 1 时, 阻燃体系的 LOI 和冲击性能相对较高。如 2 号试样与 P20 试样相比, LOI 值仅降低 0.5%, 而缺口冲击强度提高约 2/3。

2.3 SEM 微观形貌分析

P20 和 2 号试样的缺口冲击断面的 SEM 照片见图 3。从图 3a 和图 3b 可看出, P20 试样的冲击断面存在许多较大、不均的球状空腔和颗粒, 直径分布为 1 ~10 μm , 腔壁光滑圆整; 而 2 号试样冲击断面空腔和分散相颗粒明显小得多, 直径小于 2 μm , 分布较窄, 腔壁和颗粒表面的光滑性下降, 有些空腔有一定程度的变形。这说明添加 PP-g-MAH、PP、E/

AK/MAH 使分散相与基材间的粘附性有所增加, 分散均匀性提高, 分散相颗粒在外力作用下能成为应力集中点, 向四周引发应力区有效分担负荷, 增加裂纹生长能, 从而起到增韧效果。

在 SEM 扫描的同时, 可进行磷元素特征 X 射线 EDS 分析。P20 和 2 号试样的冲击断面上皆无磷元素信号, 而将两个试样的冲击断面打磨处理后, P20 的打磨截面上(图 3 c)测得磷元素存在, 可清晰看到 MPP 颗粒; 2 号试样的打磨截面上(图 3 d)却无磷元素信号。这是因为 MPP 在两个试样中皆以表面被有机物包覆的形式分散于基体树脂中, 2 号试样由于 PP-g-MAH、PP 和 E/AK/MAH 的共同存在, 因而虽经打磨 MPP 也未暴露, 故可证明分散相与基体树脂的相容性得到改善。

3 结论

以 PP-g-MAH、PP 和 E/AK/MAH 对 PA66/MPP 阻燃体系进行增韧改性, 虽然体系的阻燃性能和拉伸强度有所下降, 但冲击强度及加工性能得到明显改善。当 MPP、PP、E/AK/MAH 的质量比为 5 : 2 : 1 时, PA66/MPP 阻燃体系的 LOI 及力学性能相对较好。这与加入 PP-g-MAH、PP 和 E/AK/MAH 提高了阻燃剂与聚合物基体的相容性及改善了阻燃剂的分散性有关。

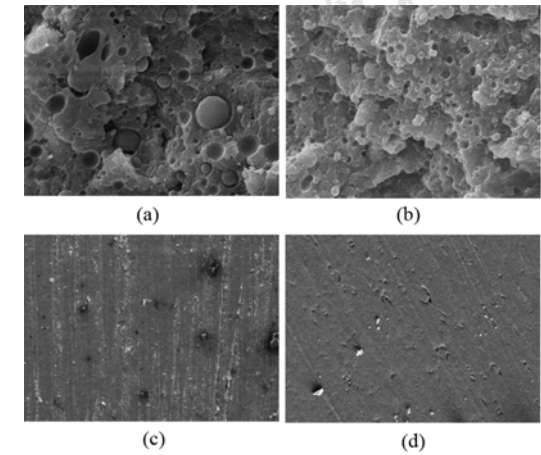
参 考 文 献

1 李曙红, 毛顺利. 无卤阻燃剂三聚氰胺多聚磷酸盐的性能及应用. 塑料助剂, 2004(2): 25

2 Shahab J, Wouter G, Ad Braam. Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: A combined X-ray diffraction and solid-state NMR study. Polymer, 2003, 44: 25

3 马军, 熊茂林, 冯予星, 等. EPDM/PA 高性能弹性体的增容机理. 合成橡胶工业, 2000, 23(5): 298

4 张增民. PA66/PP 共混合金力学性能的研究. 塑料, 1995, 24(3): 29



a—P20 试样, 未打磨, 放大 2 000 倍;
b—2 号试样, 未打磨, 放大 2 000 倍;
c—P20 试样, 打磨, 放大 200 倍; d—2 号试样, 打磨, 放大 200 倍
图 3 P20 和 2 号试样缺口冲击断面的 SEM 照片

ABSTRACT Polypropylene and ethylene-acrylate-maleic anhydride (E/AK/MAH) copolymer together with maleated polypropylene (PP-g-MAH) as compatibilizer were blended with polyamide 66/melamine polyphosphate (PA66/MPP) to improve the impact strength of non-halogen intumescent flame-retardant system. The flammability and the mechanical property of the blends were estimated by the results of LOI and mechanical test. Scanning electron microscopy (SEM) was used to assess the microcosmic surface morphology. The results revealed the comprehensive properties of the blend particles would be the best and dispersed would be well-distributed in case of component ratio was 5/2/1 of MPP/PP/(E/AK/MAH).

KEYWORDS polyamide 66, melamine polyphosphate, non-halogen flame-retardant, toughening

吉大德固赛 PEEK 上市在即

德固赛日前宣布,将在其与吉林大学合资企业——吉大德固赛高性能聚合物公司正式生产聚醚醚酮(PEEK)聚合物系列新产品。这是该合资企业首次正式推出 PEEK。吉大德固赛高性能聚合物公司将于今年开始生产 PEEK,装置年生产能力为 1000 t。同时,也将生产聚醚砜(PES),年生产能力为 300 t。德固赛于 2005 年与吉林大学签署合作协议,收购吉大高新材料公司 80% 的股份,双方在两种高性能聚合物 PEEK 和 PES 方面开始合作。在此次合作中,吉林大学自主开发了 PEEK 和 PES 这两种高技术材料,而德固赛将利用其销售网络、市场和项目管理经验以及资本实力,推广这两种材料。即将推出的 PEEK 材料共有八个等级,包括四个非增强级和三个增强级,其中包括两个低粘度级别、一个中粘度级别和一个高粘度级别牌号;还有一个是由 10% 石墨和 10% 聚四氟乙烯结合、外加 10% 碳纤维增强的非增强级产品。这些 PEEK 新品将以 Vestakeep 的名称在意大利米兰 2006 年塑料交易会上推出。PEEK 最早由英国威克斯(Vic-trex)公司开发,是一种具有多种优异性能的特种工程塑料。去年全球 PEEK 市场容量约 1850 t,价值为 1.3 亿欧元,其近年市场年增长率为 8%~10%,航空和汽车工业是 PEEK 应用的主要驱动力。目前,威克斯公司仍主宰全球 PEEK 市场。而吉大德固赛正式推出 PEEK 系列产品后,将有可能改变世界 PEEK 市场格局。(中化)

瓶级聚酯投资增速加快

2005 年聚酯产业链整体效益下滑的同时,投资方向出现了新的变化,瓶级聚酯产能的增速明显加快,已经超过了纤维级聚酯。2005 年瓶级和膜级聚酯产能分别比上年增长 37.6% 和 46.1%。据中国化纤工业协会有关负责人分析,去年涤纶下游产业需求不旺,直接影响了上游聚合企业的经济效益,有些聚合生产企业开始转向生产瓶级聚酯。近几年,世界聚酯生产能力大大增加,其中大部分用于纺丝,只有一小部分作为聚酯瓶及包装膜的生产原料。近年来,非纤聚酯的开发应用逐渐受到世界各国的重视,尤其是发达国家对非纤聚酯的投入明显高于纤维级聚酯,生产能力和产量的增长率也明显大于纤维级聚酯。聚酯瓶作为非纤聚酯的主要用途,在社会生活中占有重要地位,主要用于饮料和食品包装,并且已延伸到医药、农药、化妆品包装等领域。其中饮料和食品包装约占瓶级聚酯的 80%,近几年,在亚洲瓶级聚酯切片产能过剩压力之下,我国市场的竞争也在加剧,由前几

年瓶级切片产量不能满足市场需求,转变为目前的供大于求。但同时也应该看到,国内碳酸饮料、矿泉水、果汁、牛奶、食油、医药、农药等所用塑料包装和其它包装容器使用量的不断增加,也在促使瓶用聚酯需求量不断提高。目前,我国多数瓶级聚酯生产规模偏小,设备较为落后,使产品的市场竞争力受到很大影响。最近,由中石化控股、运用仪征化纤管理和技术的海南盛之业高新技术有限公司 24 万 t 瓶级聚酯切片项目的顺利投产,标志着国内瓶级聚酯切片生产水平有了新突破。该项目的建成投产使盛之业公司成为国内单线装置能力最大的瓶级聚酯切片生产企业。整套工艺采用杜邦 NP7 聚合技术和 UOP-SINCO 公司先进技术,主要设备从美国、意大利等国家进口,产品质量参照仪征化纤质量标准,按可口可乐、百事可乐的质量要求和美国 FDA 标准组织生产。专家认为,今后瓶级聚酯产品需求增长率仍会在两位数以上。传统的包装材质 PVC、铝材和玻璃已经开始逐步被瓶级聚酯所取代,而瓶级聚酯新的应用领域因包装技术的创新,使其用量也在不断增加,这些因素使瓶级聚酯市场仍呈快速发展态势。据资料显示,1991 年包装用聚酯产量达 476.4 万 t,占全球聚酯生产总量的 21.21%,随着瓶级聚酯需求、消费、生产的快速发展,预计到 2007 年,瓶级聚酯产量将由 1997 年的 476.4 万 t 增加到 1000 万 t 左右,占聚酯总生产量的比例也将上升到 24.23%。据了解,塑料啤酒瓶这一具有巨大发展潜力的市场已经开始迅速增长,2002 年的时候,全世界用于生产塑料啤酒瓶的聚酯为 100 万 t,2005 年北美成为最大市场,达到 25 万 t;亚太地区次之,为 23.5 万 t;西欧 20 万 t。在我国,聚酯啤酒瓶也是一个拥有巨大潜力的待开发的市场,是聚酯生产中新的利润增长点。国内瓶级聚酯仍有很大的发展空间,国内生产企业应该加快新产品的开发与新项目的建设,以适应聚酯包装材料市场迅速发展的需求。(工网)

韩日将合建 MMA 和 PMMA 厂

韩国湖南石化公司近日称,已与日本三菱丽阳公司签署一份谅解备忘录,以成立一家生产化工产品的合资企业。

根据协议,两公司将投资 2.593 亿美元,成立一家投资比例为 1:1 的合资企业,该合资企业将在韩国建设两家工厂,年产 9 万 t 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 4 万 t 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。MMA 厂将建在汉城南部的达山市,而 PMMA 厂将建在大山或南部工业城市丽水。预计这两家工厂最早将于 2008 年开始投运。(李童)