

PMMA/MC 复合胶粒的制备及在尼龙中的应用

莫美忠

韦 平

(广西师范学院化学系, 南宁 530001) (上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 采用原位乳液聚合合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/三聚氰胺氰尿酸盐(MC)复合胶粒, 对其进行 X 光电子能谱及热重分析结果显示, 在 MC 阻燃剂颗粒表面覆盖了一层 PMMA 胶膜, 形成了具有核-壳结构的 PMMA/MC 复合胶粒; MC 能影响 PMMA 的热降解过程并促进其成炭; 在尼龙 6(PA6) 中的应用结果表明, PMMA/MC 复合胶粒能改善 PA6 的力学性能和阻燃性能。

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯 三聚氰胺氰尿酸盐 复合胶粒 乳液聚合 制备 尼龙 6

三聚氰胺氰尿酸盐(MC)是一种易吸潮的白色结晶粉末, 含氮量高, 因其本身无卤、无毒, 用其改性的阻燃材料在燃烧过程中也具有低烟、无毒或低毒、低腐蚀性等特点, 迎合了当今阻燃剂向高效低毒方向发展的潮流, 近年来在国内外得到了广泛的研究和应用。MC 受热分解需要吸收大量的热量, 降低了可燃基材的温度, 分解生成的 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 等不燃性气体, 冲淡了 O_2 和高聚物分解产生的可燃气体的浓度, 因而具有明显的阻燃功能, 广泛应用于尼龙(PA)、酚醛树脂、环氧树脂等工程塑料的阻燃改性^[1~3]。

采用微胶囊化技术在无机阻燃剂颗粒表面包覆一层聚合物保护膜, 是改善无机颗粒与有机聚合物相容性的一种有效方法^[4,5]。在 MC 颗粒表面包覆一层有机聚合物, 可望降低聚合物吸潮性, 改善 MC 与聚合物的相容性, 提高阻燃材料的力学性能, 扩大其应用领域。笔者采用原位乳液聚合合法, 以 MC 阻燃剂为核, 以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壳, 制备了 PMMA/MC 复合胶粒, 运用 X 光电子能谱(XPS)及热重分析(TGA)等手段对复合胶粒的结构进行了表征, 并考察了复合胶粒在 PA6 中应用的效果。

1 实验部分

1.1 原料

MC: 工业品, 四川省精细化工研究设计院;

甲基丙烯酸甲酯(MMA): 化学纯, 上海五联化工厂;

$NaHSO_3$: 分析纯, 北京化学试剂公司;

$(NH_4)_2S_2O_8$: 化学纯, 广州新港化工厂;

PA6 树脂: 岳阳石化总厂。

1.2 仪器及设备

热重分析仪(TGA): TGA2000 型, 美国杜邦公司;

双螺杆挤出机: LQF-30 型, 南京橡塑机械厂;

注塑机: M20-55 型, 香港奥克兰公司;

电子拉力试验机: CMT6000 系列普通型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

氧指数仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂;

X 光电子能谱仪: PHI5300 型, 美国 PE 公司。

1.3 试样制备

(1) PMMA/MC 复合胶粒的合成

将 MC 与蒸馏水混合, 用超声波分散 30 min, 在四口烧瓶中升温至反应温度, 在一定时间内分批加入 MMA 单体和氧化剂 $(NH_4)_2S_2O_8$, 并滴加还原剂 $NaHSO_3$ 溶液引发聚合反应, 保温反应一定时间, 然后冷却、抽滤、洗涤, 在 65℃ 真空烘干, 即得 PMMA/MC 复合胶粒。用质量法测定单体转化率和包覆率^[6]。

(2) 复合胶粒改性 PA6 试样的制备

按一定配比将 PA6、PMMA/MC 复合胶粒及助剂混合均匀, 在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒, 再在注塑机上注射成型试样。注射成型温度为: 第 1 段 200℃, 第 2 段 235℃, 第 3 段 245℃, 第 4 段 230℃; 注塑保压时间为 30 s, 预塑转速 50 r/min。

1.4 性能测试

X 光电子能谱表面组成分析: 采用固定通能模式采集 XPS 数据, 并在工作站上进行数据处理和定量分析。

TGA 分析: 程序升温速率为 10℃/min, 高纯氮气流量为 50 mL/min, 测量的温度为 50~500℃, 试样质量约为 5 mg。

力学性能测定: 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试; 缺口冲击强度按 GB/T 1042 - 1993 测试。

氧指数: 按 GB/T 2406 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 PMMA/MC 复合胶粒的制备及表征

试验表明, MMA 单体用量(核/壳用量比)、引发剂用量、聚合反应时间及温度等因素对复合胶粒的合成都有不同程度的影响。较佳的反应条件为: MMA 单体用量为 60% (以 MC 质量计)、引发剂用量为 4% (以 MMA 单体质量计)、聚合时间为 2 h、聚合温度为 70℃。在上述条件下实施包覆聚合, 单体转化率及包覆率分别为 83.6% 和 50.2%。控制不同的聚合条件, 可制得不同包覆率的 PMMA/MC 复合胶粒。

(1) 复合胶粒的 XPS 表面分析

对 MC 和复合胶粒进行 XPS 表面分析, 结果发现, 在包覆前 MC 颗粒表面有 C、N、O 等元素, 其中结合能约为 400 eV 的 N 元素吸收峰特别明显。各元素的比例符合 MC 的分子组成。包覆后颗粒表面 N 元素相应的吸收峰已几乎消失, 各元素的比例与 PMMA 的分子组成相符合, 说明复合胶粒表面的 PMMA 胶膜包覆率很高。

(2) 复合胶粒的 TGA 分析

为了证实复合胶粒内部包覆有 MC 阻燃剂颗粒, 分别对 MC、PMMA 及复合胶粒进行了 TGA 分析, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 复合胶粒的热降解起始温度接近于 PMMA, 而热降解终止温度接近于 MC。由于 MC 阻燃剂对 PMMA 热降解过程的影响, 复合胶粒热降解过程稍为提前。与纯的 PMMA 比较, 复合胶粒热降解最终的残炭量由 0 增加到 11.0% (当包覆率为 50.2% 时)。这一结果进一步证实了在 PMMA 胶膜内包覆有 MC 颗粒, 采用原位乳液聚合法可制得具有核-壳结构的 PMMA/MC 复合胶粒, MC 对 PMMA 的热降解和成炭有促进作用。

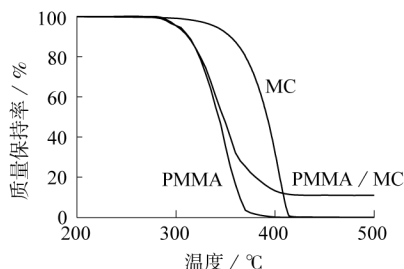


图 1 MC、PMMA、复合胶粒的 TGA 分析曲线

2.2 复合胶粒用量对 PA6 力学性能的影响

使用包覆率为 50.2% 的 PMMA/MC 复合胶粒对 PA6 进行改性, 其用量对 PA6 力学性能的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着复合胶粒用量的增加, PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度都逐渐降低, 但缺口冲击强度降低的幅度较小。

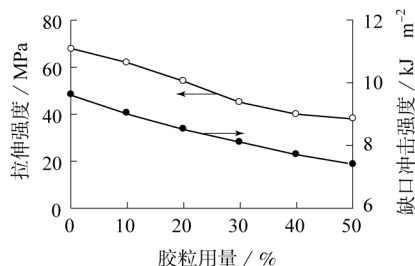


图 2 复合胶粒用量对 PA6 力学性能的影响

2.3 复合胶粒包覆率对 PA6 力学性能的影响

图 3 为胶粒用量都为 20% 时, 复合胶粒包覆率对 PA6 力学性能的影响。由图 3 可以看出, 随着包覆率的增大, PA6 的拉伸强度和缺口冲击强度都逐渐提高, 尤其是当包覆率由 0 增加到 20% 时, 提高幅度较大。说明在 MC 表面包覆了一层 PMMA 胶膜后, 改善了 MC 与 PA6 的相容性, 从而提高了阻燃 PA6 的力学性能。

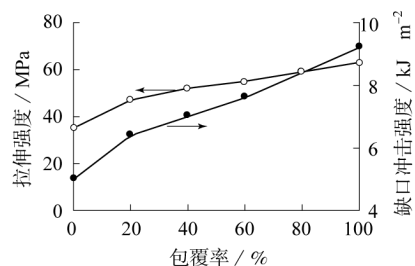


图 3 复合胶料包覆率对 PA6 力学性能的影响

2.4 复合胶粒用量对 PA6 阻燃性能的影响

图 4 为复合胶粒用量对氧指数的影响。由图 4 可以看出, 随着包覆率为 50.2% 的 PMMA/MC 复合胶粒用量的增加, PA6 的氧指数也随之提高, 当复合胶粒用量超过 20% 以后, 氧指数值增势趋于平缓, 并略为降低。说明在添加量低于 20% 时, PMMA/

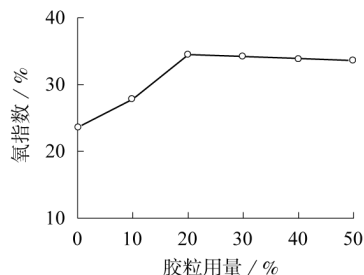


图 4 复合胶粒用量对 PA6 氧指数的影响

MC 复合胶粒能明显提高 PA6 的阻燃性能, 并且在低用量(小于 20%)和高用量(大于 20%)时, 体系的阻燃机理可能有所不同。

2.5 复合胶粒包覆率对 PA6 阻燃性能的影响

图 5 为复合胶粒包覆率对 PA6 氧指数的影响。由图 5 可以看出, 在复合胶粒为 20% 的用量时, 随着复合胶粒包覆率的增加, 氧指数逐渐降低。这是由于 MC 阻燃剂的实际用量逐渐降低的缘故。

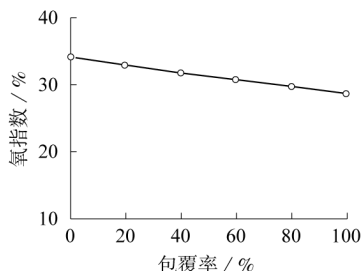


图 5 复合胶粒包覆率对 PA6 氧指数的影响

3 结论

通过原位乳液聚合法可制得具有核/壳结构的

PMMA/MC 复合胶粒, 其中 MC 作为核材处于胶粒的内部, 外面包覆有一层 PMMA 胶膜, MC 对 PMMA 的热降解和成炭有促进作用。PMMA/MC 复合胶粒能改善 PA6 的力学性能和阻燃性能。

参考文献

- 1 欧育湘. 阻燃剂—制造、性能及应用. 北京: 兵器工业出版社, 1997.
- 2 彭治汉, 邓向阳. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究. 高分子材料科学与工程, 1998(14): 107
- 3 Levchik S V, Balabanovich A I, Levchik G F, et al. Effect of melamine and its salts on combustion of PA6. Fire and Materials, 1997, 21: 75
- 4 王东辉, 赵裕蓉. 微胶囊的应用及研究进展. 化工新型材料, 1999, 27(7): 112
- 5 Batrilla Th, Tulke A. Preparation of encapsulated aluminum pigments by emulsion polymerization and their characterization. Journal of Coatings Technology, 1998, 70(881): 77
- 6 罗川南, 杨勇. 乳液聚合制备碳酸钙-聚苯乙烯复合物胶粒. 山东建材学院学报, 1988, 12(2): 115

PREPARATION OF PMMA/MC COMPOSITE LATEX PARTICLES AND THEIR APPLICATIONS IN PA6

Mo Xianzhong

(Department of Chemistry, Guangxi Teacher Education University, Nanning 530001, China)

Wei Ping

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT Poly(methyl methacrylate) (PMMA) /melamine cyanurate(MC) composite latex particles are prepared via soap-less emulsion polymerization. XPS data and TGA analysis reveal that MC particles are encapsulated by PMMA during polymerization, resulting in the formation of a core-shell structure of PMMA/MC composite latex particles. MC can affect the thermal degradation and promote the charring of PMMA. The application of PMMA/MC in nylon 6 (PA6) indicate that the composite latex particles can improve the mechanical properties and flame retardance of PA6.

KEYWORDS poly(methyl methacrylate), melamine cyanurate, composite latex particle, emulsion polymerization, preparation, nylon 6

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 邮政编码 _____ 电话 _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031