

大分子界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能的影响

常素芹 项素云 冯 钠 张 爽

(大连理工大学,大连 116012) (大连轻工业学院,大连 116034)

摘要 通过测试氧指数,探讨了自制的大分子界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能的影响,并与偶联剂 TC-114 进行了对比。结果表明,加入大分子界面改性剂可以明显提高 PA6/水镁石的阻燃性能,当大分子界面改性剂的用量为 8 份,水镁石添加量为 40% 时,阻燃效果最佳,氧指数高达 37%,比用 TC-114 处理的 PA6/水镁石的氧指数有较大提高。

关键词 尼龙 6 水镁石 阻燃剂 偶联剂 界面改性剂

随着工程塑料的广泛应用,对其阻燃性能也提出了越来越高的要求。目前阻燃尼龙(PA)使用的阻燃剂主要有卤系阻燃剂或红磷,前者阻燃的材料燃烧时放出大量有毒气体及烟雾,严重危害环境及人类健康;后者阻燃的材料因呈暗红色而使应用受到限制。因此,研究和开发无卤、低烟、无毒、无腐蚀性复合材料已成为阻燃 PA 发展的方向。水镁石的主要成份是 $Mg(OH)_2$,在我国辽宁丹东等地有着丰富的贮藏,是一种廉价的无机阻燃剂,且具有不产生有毒气体、无二次污染、抑烟等功能,是目前广泛使用的无卤阻燃剂之一^[1-3]。水镁石属添加型阻燃剂,其阻燃工艺简单,适合于工业生产,但需要解决分散、与基体的相容性及界面等一系列问题,为此,需要对水镁石进行表面处理,比较传统的方法是用各种偶联剂处理,来增加 PA 和水镁石的相容性,提高阻燃效率,但效果欠佳。为此,笔者自制了一种大分子界面改性剂,研究了大分子界面改性剂和 TC-114 偶联剂对 PA6/水镁石阻燃性能与结构形态的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: 无锡长安塑料尼龙厂;

聚丙烯(PP): T30S,抚顺石化公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM): 1401,美国杜邦公司;

水镁石: 3.8 μm (2500 目),丹东永兴矿业有限公司;

偶联剂: TC-114,工业级,市售;

抗氧剂: 1010,天津市力生化工厂;

大分子界面改性剂: 自制,由 PP、EPDM、分散剂邻苯二甲酸二辛酯、接枝单体等混合均匀,在双螺杆挤出机中挤出、造粒制备。

1.2 主要实验设备

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;

注塑机: X8-ZY-125 型,余姚市注塑机厂;

氧指数仪: HC-2 型,南京江宁县分析仪器厂;

扫描电镜: JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

按不同配比称取 PA6、水镁石、界面改性剂(大分子界面改性剂或偶联剂)、抗氧剂等,经高速混合机混合后,用双螺杆挤出机熔融挤出,经冷却、牵引、切粒得到 PA6/水镁石复合材料。然后注塑成标准试样。

1.4 燃烧性能测试

以氧指数仪测试 PA6/水镁石的阻燃性,氧指数越高,其阻燃性越好。采用非国标试样测定,试样长 63.5 mm,宽 10.1 mm,厚 6.0 mm,具体操作步骤按 GB/T 2406-1993 进行。

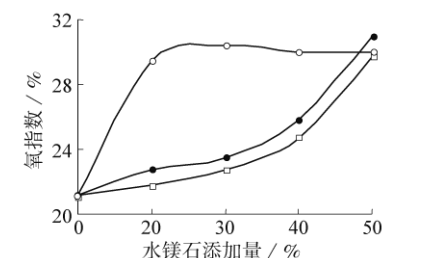
1.5 微观结构观察

将试样在液氮中冷却后脆断,镀金后用扫描电镜分析其断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 不同界面改性剂对 PA6/水镁石阻燃性能的影响

不同界面改性剂处理时水镁石添加量对 PA6/水镁石氧指数的影响如图 1 所示。从图 1 可看出,PA6 的氧指数为 21.1%,随着未经处理水镁石添加量的增加,材料的氧指数逐渐增大,阻燃性能变好,说明水镁石对 PA6 有阻燃效果,但阻燃效果不明显,添加量 40% 时,氧指数为 24.6%,材料具有自熄性。只有添加量达 50%,氧指数增大才比较明显,



□—未处理; ●—TC-114; ○—大分子界面改性剂

图1 不同界面改性剂处理时水镁石添加量

对 PA6/水镁石氧指数的影响

由 PA 的 21.1% 上升到 29.6%。这可能是由于未处理的水镁石与 PA 之间相容性差,水镁石大量团聚,两相明显分离形成缺陷,不利于发挥水镁石阻燃性能。

水镁石经 TC-114 处理后,PA6/水镁石的阻燃性较水镁石未处理时有了一定的提高,添加量 40% 时,PA6/水镁石的氧指数由水镁石未处理时的 24.6% 上升为 25.7%,可见 TC-114 的加入,在一定程度上增加了 PA6 和水镁石的相容性,阻燃效率提高,但效果不太明显。

当加入大分子界面改性剂时,水镁石在熔融挤出过程中被大分子界面改性剂完全包覆,因大分子界面改性剂含有羧基,与 PA 的相界面有良好的相容性,水镁石在 PA6 中更加均匀地分散,阻燃效果明显。当水镁石添加量为 20% 时,氧指数从 PA6 的 21.1% 上升到 29.5%,而当水镁石添加量为 30% 时,氧指数高达 30.94%,但随着水镁石添加量的增加,氧指数不再升高。可见大分子界面改性剂显著改善了水镁石的阻燃效果,使水镁石在较低的添加量下就可达到很好的阻燃效果。

2.2 大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石阻燃性能的影响

图 2 为大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石阻燃性能的影响。从图 2 可看出,当大分子界面改性剂用量为 8 份时,其氧指数出现最大值,高达 37%。继续增加大分子界面改性剂的用量,阻燃性

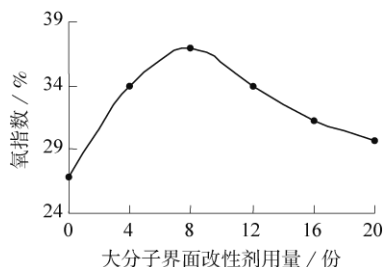
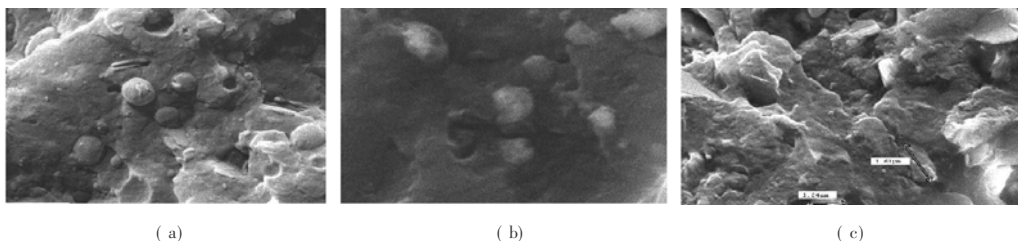


图2 大分子界面改性剂用量对 PA6/水镁石 (60/40) 氧指数的影响
能反而下降。

其原因可能是:一方面大分子界面改性剂对 PA6/水镁石复合材料有明显的增容效果,而且使材料的阻燃性能达到一最佳值。这是因为大分子界面改性剂分散于水镁石和 PA6 树脂基体的两相界面之间,与水镁石表面产生了化学键合或物理作用,同时大分子界面改性剂含有极性的羧基基团,与 PA 的相界面也有良好的相容性,因而水镁石在 PA6 中分散均匀,材料的阻燃性能提高;另一方面随着大分子界面改性剂用量的增加,材料中的有机组分含量增加,材料的阻燃性能反而下降。

2.3 不同界面改性剂对 PA6/水镁石形态结构的影响

图 3 分别为水镁石未处理、用 TC-114 和大分子界面改性剂处理的 PA6/水镁石复合材料的 SEM 照片。从图 3 a 可看出,水镁石未处理时,界面清晰,裸露着较多的水镁石粒子,可见在此情况下,水镁石在材料中发生了明显的团聚,水镁石与 PA6 基体相容性差。从图 3 b 可看出,图像较模糊,说明经过 TC-114 处理的水镁石在基体中的分布较均匀,但还是有团聚现象,形成缺陷,不利于发挥其阻燃效果。从图 3 c 可见,用大分子界面改性剂处理的水镁石粒子表面被大分子界面改性剂包覆,几乎看不到裸露的水镁石粒子,同时界面改性剂与 PA 有良好的相容性,显著增加了相容效果,水镁石粒子在树脂中的分散程度得到明显改善,从而使阻燃效率显著提高。微观结构分析与阻燃性能测试结果吻合。



a—未处理; b—TC-114; c—大分子界面改性剂

图3 不同界面改性剂处理时 PA6/水镁石的 SEM 照片

3 结论

界面改性剂可以改善水镁石与 PA6 的界面结合状态,大分子界面改性剂比 TC-114 更能增加水镁石与 PA6 之间的相容性,使 PA6/水镁石的阻燃性能显著提高。

在 PA6 中加入未处理的水镁石后阻燃效果不明显,当添加量高达 50% 时,氧指数达到 29.6%;相同添加量下水镁石用 TC-114 处理后,氧指数有了一定程度的提高,达到 30.94%;加入大分子界面改性剂后,阻燃性能显著提高,当加入 8 份大分子界面改性剂、水镁石添加量为 40% 时,氧指数可高达 37%。

参考文献

- 1 Homsby P R, Watson C L. Magnesiumhydroxide——a combined flame retardent and smoke suppressant filler for thermoplastics. *Plast Rubb Proces Appl*, 1986, 6(2): 169
- 2 Hornsby P R, Watson C L. Mechanism of smoke suppression and fire retardancy in polymers containing magnesium hydroxide filler. *Plast Rubb Proces Appl*, 1989, 11(1): 45
- 3 Ashley R J, Rothon R N. Use of inorganic fillers to reduce the flammability of polymers. *Plast Rubb Proces Appl*, 1991, 15(1): 19
- 4 Larcery P A, Redfern J P, Bell G M. Studies on magnesium hydroxide in polypropylene using simultaneous TG-DSC. *Fire Mater*, 1995, 19(6): 283
- 5 王正洲,范维澄,翟保钧,等.含水镁石的硅烷交联阻燃聚乙烯. *功能高分子学报*, 2000, 13(1): 77

EFFECT OF MACROMOLECULE INTERFACIAL MODIFIER ON FLAME RETARDANCE OF PA6/BRUCITE COMPOSITE

Chang Suqin, Xiang Suyun

Feng Na, Zhang Shuang

(Dalian University of Technology, Dalian 116012, China) (Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

ABSTRACT With the measurement of oxygen index, effect of selfmade macromolecule interfacial modifier on the flame retardance of PA6/brucite composite was studied, and it was compared with that of coupling agent TC-114. The results showed that the addition of interfacial modifier to PA6/brucite composite could improve the flame retardance obviously. And when the dosage of interfacial modifier was 8 phr, brucite was 40%, the flame retardance was the best, with the oxygen index reaching 37%, which was significantly higher than that of PA6/brucite composite treated by TC-114.

KEYWORDS nylon 6, brucite, flame retardant, coupling agent, interfacial modifier

世界塑料管需求将快速增长

据预测,最近几年世界市场对塑料管的需求将以每年 4% 的速度增长,到 2007 年将达到 630 万 km。在塑料生产中,塑料管的生产比例达到 47%,并有逐渐代替混凝土管道和金属管道的趋势。据预测,中国市场对塑料管的需求量增长速度加快,此外,拉丁美洲、非洲和亚太地区的其它发展中国家对塑料管的需求也在增长,以上地区对塑料管的需求主要是用于电讯基础设施和天然气管道的建设。发达国家对塑料管的需求增长相对较慢,西欧对塑料管的需求将与建筑市场的行情改善有关。用来生产塑料管的主要材料是聚氯乙烯,该材料占生产塑料管总量的 60%。(张俤)

PVC 正在丧失管材市场

PVC 制品加工业,尤其是占 PVC 总需求量 60% 的 PVC-U 管材行业正面临严峻挑战,该行业正在靠一边逐渐牺牲利润,一边被迫提高原料成本与其它种类管材进行一种不公平竞争,这样使目前较为成熟的 PVC-U 管材业发展形成了一种“瓶颈”。

PVC 反倾销的后续工作,即加强 PVC 原料行业的发展,特别是行业的整合,仍难以解决我国 PVC 原料生产现存的问题。因此 PVC 反倾销最终将不利于 PVC 加工工业(包括 PVC-U 管材工业)所面临的国内和国际竞争的形势。

自从反倾销终裁结果公布以后,原料价格大幅攀升,而

管材售价难以提升,致使许多企业经营步履维艰。从长远来看,业内人士分析可能会导致两方面的不利影响:一是大型企业很难在短期内通过扩大生产规模来降低成本,提高利润空间,以适应其变化,从而造成行业性亏损。二是中小企业为了生存,不得不靠多加低廉的填充物来降低原料成本,获得利润,从而造成 PVC-U 管材行业的快速衰落。这是一个恶性循环的过程。

目前,虽然管材行业的市场因“南水北调”、“西气东输”的影响而迅速增长,但由于 PVC 原料价格的不断攀升,其它材质的管材乘虚而入,大有取而代之之势。就目前来说,由于 PVC 的反倾销,国内外的 PE 原料商趁机加大销售力度,使塑料管材行业面临重大转折。这也应是 PVC-U 管材行业以及国家相关部门不得不认真思考的问题。毕竟管材市场要发展,PVC 原料市场也要发展,而 PVC-U 管材行业的衰落最终将会影响 PVC 原料的销售市场,势必对 PVC 原料行业造成大的负面冲击。(宗边)

动物用彩色塑料爪套走俏日本

一种专门为小动物设计的彩色爪套最近在日本热销,制造这种爪套的材料为聚乙烯,主要产品有 4 种尺寸及 5 种颜色,包括紫、粉红、蓝、红以及透明,使用寿命为 4~6 个星期,它会随着动物爪的生长而脱落。目前,日本市场上一套这样的爪套售价为 3600 日元,约合 33 美元。(华强)