

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.025

无机填料对 PA6/MCA 阻燃复合材料性能的影响

杨业昕,李迎春,王盼,孔宇飞,李曦,张毅

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:研究了不同种类的无机填料(硅灰石、碳酸钙)对尼龙6(PA6)/三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)阻燃复合材料性能的影响。阻燃性能测试结果表明,PA6/MCA/硅灰石阻燃复合材料为UL94 V-0级,比PA6/MCA阻燃复合材料(V-2级)有显著提高;然而PA6/MCA/碳酸钙阻燃复合材料的极限氧指数却有所下降。扫描电子显微镜测试分析表明,PA6/MCA/硅灰石阻燃复合材料燃烧后的表面炭层呈连续、致密状;PA6/MCA/碳酸钙阻燃复合材料的表面炭层有很多孔洞,且孔洞直径大。傅立叶变换红外光谱测试结果表明,PA6/MCA/硅灰石阻燃复合材料的表面炭层与SiO₂能很好地结合,形成致密的保护层,致使其阻燃性能显著提高。另外,力学性能测试结果表明,硅灰石能够提高PA6/MCA阻燃复合材料的拉伸强度,但降低了缺口冲击强度,而碳酸钙的加入却使得PA6/MCA阻燃复合材料的综合力学性能有所下降。

关键词:尼龙6;三聚氰胺氰尿酸盐;硅灰石;碳酸钙;阻燃

中图分类号: TQ316.6+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0124-05

Influences of Inorganic Fillers on Properties of Nylon 6/MCA Flame Retardant Composites

Yang Yexin, Li Yingchun, Wang Pan, Kong Yufei, Li Xi, Zhang Yi

(School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The effects of different kinds of inorganic fillers (wollastonite, calcium carbonate) on the properties of nylon 6 / melamine cyanurate (MCA) composites were studied. Flame retardancy test results show that, the nylon 6 / MCA / wollastonite composite reaches the UL94 V-0 level, when it compares with the nylon 6 / MCA composite (V-2 level), its vertical burning level is significantly improved. However, the limit oxygen index of nylon 6 / MCA / calcium carbonate composite is declined. SEM analysis shows that the surface of nylon 6 / MCA / wollastonite composite forms continuous, dense layer, but the surface of nylon 6 / MCA / calcium carbonate composite has a lot of holes, and the diameter of the holes are big. Fourier transform infrared test results show that for the nylon 6 / MCA / wollastonite composite, the SiO₂ has a good combination with the surface layer, forming a dense layer, its flame retardant properties significantly were improved. In addition, the mechanical performance testing results show that adding of wollastonite, the tensile strength of the nylon 6 / MCA composite is improved, the impact strength is reduced, however, the addition of calcium carbonate makes the mechanical properties of the nylon 6 / MCA composite is declined.

Keywords: nylon 6; melamine cyanurate; wollastonite; calcium carbonate; flame retardant

尼龙6(PA6)是一种工程塑料,已广泛应用于电子电器、建筑工程等领域^[1-2]。但PA6本身可燃,而在这些领域要求其应有很好的阻燃性能,因此很有必要对其进行阻燃改性^[3]。无卤阻燃材料是环保材料^[4],符合国家保护环境的要求。在无卤阻燃PA6的阻燃剂中,三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)^[5]因为其具有高含氮量、无毒、优良的阻燃性能而得到广泛应用。

由于PA6存在尺寸稳定性和加工性能差等缺点,在实际应用中一般都用无机填料填充,以提高其尺寸稳定性和加工性能,并且在一定程度上降低成本^[6-8]。刘喜山等^[9]研究了插层改性水滑石对PA6

阻燃及力学性能的影响,结果显示,与磷酸二氢根插层改性后的镁铝水滑石更有利于提高PA6的阻燃性能和热稳定性,并能在一定程度上提高PA6的力学性能。周秀苗等^[10]研究了氨基硅油与蒙脱土协同阻燃PA6的性能,结果显示,加入少量蒙脱土改善了PA6的力学性能和抗熔滴性能。刘海燕等^[11]研究了PA6/改性海泡石复合材料的阻燃性能,结果表明,改性海泡石与十溴联苯醚、三氧化二锑共混对PA6的阻燃有很好的协同作用。

笔者研究了不同形貌的无机填料对PA6/

联系人:李迎春,教授,主要从事无卤阻燃塑料的研究

收稿日期:2015-11-19

MCA 阻燃复合材料的影响。选用工业上常用的 MCA 阻燃 PA6 的配方,同时引入硅灰石或碳酸钙,考察它们对于 PA6/MCA 阻燃复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6 粒料:M2400,熔体流动速率(MFR)为 10.1 g/(10 min),广东新会美达锦纶股份有限公司;

MCA:四川精细化工设计研究院;

硅灰石:江西特科精细粉体有限责任公司;

碳酸钙:四川宝兴碳酸钙有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,天大化工实验厂;

无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-36 型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机:SZ-100/80 型,上海塑料机械厂;

极限氧指数(LOI)仪:JF-3 型,南京江宁区分析仪器厂;

真空干燥箱:DZG-6020 型,上海森性实验仪器有限公司;

垂直燃烧仪:CZF-5 型,南京市江宁去分析仪器厂;

电子万能试验机:CMT6104 型,深圳市新三思材料检测有限公司;

透射电子显微镜(TEM):HITACHI-H800 型,日本日立公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-530 型,日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400S 型,日本岛津公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德试验机有限责任公司。

1.3 复合材料试样的制备

(1)将硅烷偶联剂 KH-550 用无水乙醇按 1:19 进行稀释,用高速混合机在低速下将稀释的 KH-550 分别与硅灰石和碳酸钙混合均匀,对其进行表面改性处理。KH-550 含量分别为硅灰石或碳酸钙用量的 0.5%。

(2)将 PA6 在 80℃真空干燥箱中干燥 12 h,然后将 PA6、MCA 及硅灰石或碳酸钙按表 1 配方在

双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出机温度控制在 220~240℃,喂料速度 240 r/min,主螺杆转速 84 r/min。将粒料置于真空烘箱中,于温度 80℃下干燥 12 h,然后注塑成型,成型温度控制在 240~250℃,注塑压力 20 MPa,保压时间 15 s,制备 PA6/MCA、PA6/MCA/硅灰石和 PA6/MCA/碳酸钙阻燃复合材料试样。

表 1 PA6 阻燃复合材料的配方

阻燃复合材料	PA6	MCA	硅灰石	碳酸钙
PA6/MCA	100	15	—	—
PA6/MCA/硅灰石	100	15	25	—
PA6/MCA/碳酸钙	100	15	—	25

1.4 性能测试与表征

(1) TEM 分析。

用 TEM 对硅灰石、碳酸钙的形貌进行测试,加速电压为 200 kV。

(2) 阻燃性能测试。

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试,试样尺寸为 120 mm×6.5 mm×3 mm。

垂直燃烧等级按 UL94-2012 测试,试样尺寸为 127 mm×12.7 mm×1.6 mm。

(3) SEM 分析。

将 PA6/MCA、PA6/MCA/硅灰石和 PA6/MCA/碳酸钙阻燃复合材料试样燃烧后的表面进行真空喷金,用 SEM 观察其形貌。

(4) FTIR 分析。

将 PA6/MCA、PA6/MCA/硅灰石和 PA6/MCA/碳酸钙阻燃复合材料试样燃烧后的残留物分别磨成粉末状,在 50℃的真空烘箱烘干 8 h,并采用干燥的 KBr 对其进行压片,与 KBr 的质量比例是 1:100~200,然后在室温下(25℃)用 FTIR 仪进行测试。

(5) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试,测试温度为室温,拉伸速率为 50 mm/min,每组试样测 5~6 次,取其平均值。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试。将带有缺口的冲击试样应力松弛 6 h,然后在冲击试验机上进行冲击试验,每组试样测试 5~6 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 无机填料的形貌表征

图 1 为无机填料的 TEM 图,由图 1 可以看出,硅灰石为针状,长径比很大,碳酸钙为球状。由于两

种无机填料的形貌不同,可能会对 PA6 阻燃复合材料的性能产生不同的影响。

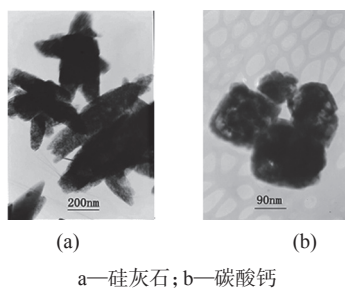


图1 无机填料的 TEM 图

2.2 阻燃性能

表2和表3给出了硅灰石或碳酸钙对 PA6 / MCA 阻燃复合材料 LOI 和垂直燃烧性能的影响。从表2和表3可以看出,与 PA6 / MCA 阻燃复合材料的 LOI 为 28% 和垂直燃烧等级为 UL94 V-2 级相比,加入 25 份硅灰石后,PA6 / MCA / 硅灰石阻燃复合材料的 LOI 有所提高,达到 29%,并且其垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级。这可能是由于少量的 KH-550 对针状的硅灰石进行预处理,KH-550 水解生成—Si—O—Si—共价键,而 SiO_2 是硅灰石中的组分,从而键合到硅灰石表面生成亲油性的非极性表面,使硅灰石很好地分散在基体内部,对于复合材料阻燃性能的提高发挥了有利的作用。此外硅也能够催化炭层的形成,提高炭层的强度,使 PA6 / MCA / 硅灰石阻燃复合材料的阻燃性能得到提高^[8]。而加入 25 份碳酸钙后,PA6 / MCA / 碳酸钙阻燃复合材料的 LOI 下降到 24.3%,而垂直燃烧等级仍为 UL94 V-2 级,与 PA6 / MCA 阻燃复合材料一致。在材料燃烧过程中,虽然产生的熔滴很少,但持续燃烧。这可能是因为碱性的碳酸钙会吸收 MCA 分解的氰尿酸,使氰尿酸催化 PA6 降解为低聚物,形成熔滴,带走热量的作用减弱,可保持较高的熔体黏度,熔滴滴速慢,但不自熄^[12]。

表2 PA6 阻燃复合材料的 LOI

阻燃复合材料	LOI / %
PA6 / MCA	28
PA6 / MCA / 硅灰石	29
PA6 / MCA / 碳酸钙	24.3

表3 PA6 阻燃复合材料的垂直燃烧等级

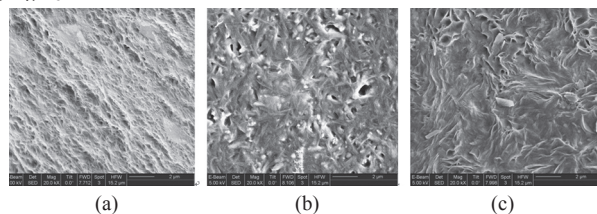
阻燃复合材料	是否有熔滴产生	UL94 (3.2 mm)
PA6 / MCA	是	V-2
PA6 / MCA / 硅灰石	否	V-0
PA6 / MCA / 碳酸钙	是	V-2

2.3 SEM 分析

MCA 作为一种氮系阻燃剂,能够很好地提高

PA6 的阻燃性能,也符合环境保护的要求。在 PA6 / MCA 阻燃复合材料燃烧过程中,氰尿酸催化 PA6 降解为低聚物,形成熔滴,带走燃烧产生的热量;而三聚氰胺进一步分解为水、氮气、氨气等惰性气体,稀释空气中的氧气浓度从而抑制燃烧。所以 MCA 阻燃 PA6 的机理主要是气相阻燃,有焰熔滴的产生使材料难以达到 V-0 级。但在材料表面形成的炭层能够让其内部的物质远离火焰,又能阻隔物质在燃烧过程中产生的热和可燃性气体向炭层外传播。因此炭层的形成在很大程度上影响了材料的阻燃性能。由于加入的填料是不燃的,它们保持在凝固相并成为了炭层的一部分,因此填料对于炭层的形成和性能有很大的影响。

图2显示了 PA6 阻燃复合材料燃烧后形成炭层的微观形貌。从图2b 可以看到,PA6 / MCA / 碳酸钙阻燃复合材料表面有很多孔洞,孔洞直径也较大,这样炭层内部物质产生的热和可燃性气体很容易向炭层外传播,使材料进一步燃烧。这与前述 PA6 / MCA / 碳酸钙阻燃复合材料的阻燃性能差的分析结果是一致的。而从图2c 可以看到,PA6 / MCA 阻燃复合材料的炭层表面也有一些孔洞,但是数量少,孔洞直径也小,炭层对于阻隔炭层内部材料产生的热和可燃性气体向炭层外传播有一定的作用。从图2a 可以看出,阻燃 PA6 / MCA / 硅灰石阻燃复合材料的炭层表面致密、光滑,几乎没有孔洞,能够很好地隔绝炭层内物质产生的热和可燃性气体向炭层外传播,使材料达到自熄,提高了材料的阻燃性能。



a—PA6 / MCA / 硅灰石阻燃复合材料;
b—PA6 / MCA / 碳酸钙阻燃复合材料;
c—PA6 / MCA 阻燃复合材料

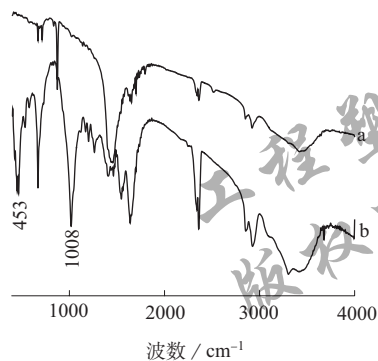
图2 PA6 阻燃复合材料燃烧后表面炭层的 SEM 图

炭层形貌的不同可能是由于加入填料的几何形状不同造成的,由于碳酸钙是球状,表面光滑,摩擦系数低,在炭层的形成过程中,使基体—填料界面改变为炭层—填料界面^[12],并且后者的界面结合强度不如前者,在炭层膨胀过程中,碳酸钙容易滑出炭层,填料和炭层的分离使得炭层的表面不致密,形成

很多孔洞,进而影响 PA6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料的阻燃性能。而硅灰石由于是针状的,在炭层形成过程中嵌入到炭层内部,形成了致密、平滑的炭层,提高了 PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的阻燃性能。

2.4 FTIR 分析

图 3 是 PA6 阻燃复合材料燃烧后残留物的 FTIR 谱图。从图 3 中 b 谱图可以看到,在 453 cm^{-1} 处是 Si—O 变形振动吸收峰, 1008 cm^{-1} 处是 Si—O—C 伸缩振动吸收峰,表明加入硅灰石后, SiO_2 与表面炭层能很好地结合,形成致密的保护层,发挥凝聚相的阻燃作用。 $1420, 873, 708\text{ cm}^{-1}$ 处为碳酸钙的特征吸收峰,但在图 3 中 a 谱图上没有这些特征吸收峰,表明碳酸钙在炭层形成过程中脱离了炭层,使得炭层表面凹凸不平,并有很多孔洞,无法隔绝炭层内部的热和可燃性气体向炭层外传播,从而降低了复合材料的阻燃性能。



a—PA6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料;

b—PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料

图 3 PA6 阻燃复合材料燃烧后残留物的 FTIR 谱图

2.5 力学性能

表 4 为 PA6 阻燃复合材料的力学性能。

表 4 PA6 阻燃复合材料的力学性能

阻燃复合材料	拉伸强度 /MPa	缺口冲击强度 /($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
PA6/MCA	55.2	8.65
PA6/MCA/ 硅灰石	58.2	7.78
PA6/MCA/ 碳酸钙	42.9	5.47

从表 4 可以看到, PA6/MCA 阻燃复合材料的拉伸强度、冲击强度分别为 55.2 MPa , 8.65 kJ/m^2 。加入硅灰石后, PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的力学性能有所提高,其拉伸强度为 58.2 MPa ,提高了 5.4% ,冲击强度为 7.78 kJ/m^2 ,下降了 10.1% 。这可能是因为针状硅灰石沿着注塑方向取向排布,使得 PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的拉伸性能优于 PA6/MCA 阻燃复合材料。然而,硅灰石的形

状为针状,棱角尖锐,当试样受外力作用时,可能导致基体局部应力集中,硅灰石容易被拔出、断裂,使基体发生脆性断裂,表现为缺口冲击强度下降。加入碳酸钙后, PA6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料的综合力学性能有所下降,其拉伸强度为 42.9 MPa ,下降了 22.3% ,冲击强度为 5.47 kJ/m^2 ,下降了 36.8% 。这可能是由于球状的碳酸钙与 PA6 基体的界面结合强度较低,在受到拉伸和冲击力时容易脱粘,导致材料的拉伸强度和缺口冲击强度都下降。

3 结论

(1) 加入针状硅灰石提高了 PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的阻燃性能,而加入球状碳酸钙会降低 PA6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料的阻燃性能。当加入 25 份硅灰石后, PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的 LOI 达到 29% , UL94 达到 V-0 级,性能最佳。

(2) 对阻燃 PA6 复合材料燃烧后的表面和残留物进行 SEM 和 FTIR 分析表明,在 PA6/MCA 阻燃复合材料中加入硅灰石, SiO_2 与表面炭层结合,并且炭层致密;而加入碳酸钙,阻燃 PA6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料燃烧中碳酸钙脱离炭层,且炭层上有很多孔洞。PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的阻燃性能更好。

(3) 力学性能测试表明,与 PA6/MCA 阻燃复合材料相比, PA6/MCA/ 硅灰石阻燃复合材料的拉伸强度为 58.2 MPa ,提高了 5.4% ,冲击强度为 7.78 kJ/m^2 ,下降了 10.1% 。加入碳酸钙后,尼龙 6/MCA/ 碳酸钙阻燃复合材料的拉伸强度为 42.9 MPa ,下降了 22.3% ,冲击强度为 5.47 kJ/m^2 ,下降了 36.8% 。加入无机填料一定程度上降低了材料的力学性能。

参考文献

- [1] Isbasar C, Hacıoglu J. Investigation of thermal degradation characteristics of polyamide-6 containing melamine or melamine cyanurate via direct pyrolysis mass spectrometry[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 98:221–230.
- [2] Hu Zhi, Chen Li, Lin Gongpeng, et al. Flame retardation of glass-fibre-reinforced polyamide 6 by a novel metal salt of alkylphosphonic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96:1538–1545.
- [3] Ge Hua, Tang Gang, Hu Weizhao, et al. Aluminum hypophosphite microencapsulated to improve its safety and application to flame retardant polyamide 6[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 294:186–194.

- [4] Shabanian M, Hajibeygi M, Roohani M. Synthesis of a novel CNT / polyamide composite containing phosphine oxide groups and its flame retardancy and thermal properties[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(5):397-403.
- [5] Lu Chang, Gao Xiping, Yang Dian, et al. Flame retardancy of polystyrene / nylon-6 blends with dispersion of clay at the interface[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 107:10-20.
- [6] Horrocks A R, Smart G, Kandola B, et al. Zinc stannate interactions with flame retardants in polyamides; Part 2: Potential synergies with non-halogen-containing flame retardants in polyamide 6(PA6)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):645-652.
- [7] Batistella M, Caro-Bretelle A S, Otazaghine B, et al. The influence of dispersion and distribution of ultrafine kaolinite in polyamide-6 on the mechanical properties and fire retardancy[J]. Applied Clay Science, 2015, 116-117:8-15.
- [8] Lindholm J, Brink A, Wilén C E, et al. Cone calorimeter study of inorganic salts as flame retardants in polyurethane adhesive with limestone filler[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123:1 793-1 800.
- [9] 刘喜山,谷晓昱,侯慧娟,等. 插层改性水滑石对尼龙 6 阻燃及力学性能的影响[J]. 塑料, 2013, 42(1):4-7.
- Liu Xishan, Gu Xiaoyu, Hou Huijuan, et al. Flammability and mechanical property of nylon6 composite containing dihydrogen phosphate anion intercalated layered double hydroxides[J]. Plastics, 2013, 42(1):4-7.
- [10] 周秀苗,胡国胜,李萌. 氨基硅油与蒙脱土协同阻燃尼龙 6[J]. 塑料. 2011, 40(3):31-33.
- Zhou Xiumiao, Hu Guosheng, Li Meng. Amino silicone oil on the mechanical and flame retarded properties effect of nylon 6 / nano montmorillonite composite material[J]. Plastics, 2011, 40(3):31-33.
- [11] 刘海燕,吴朝亮,敬波,等. 尼龙 6 / 改性海泡石复合材料阻燃性能的研究[J]. 塑料工业, 2011(4):54-57.
- Liu haiyan, Wu zhaoliang, Jinbo, et al. The Research of Flame retardant Properties of PA6 / Modified Sepiolite Composite Materials[J]. China Plastics Industry, 2011(4):54-57.
- [12] Chen Jun, Liu Shumei, Zhao Jianqing. Synthesis, application and flame retardancy mechanism of a novel flame retardant containing silicon and caged bicyclic phosphate for polyamide 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8):1 508-1 515.

欢迎订阅 2016 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明
订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元 / 期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2016 年定价 15 元 / 期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2015 年底共 43 卷 314 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2015 年底

共 24 卷 109 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账 号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>