

蒙脱土对无卤阻燃 PP/PA6 复合材料的影响

段学召¹, 梁玉蓉^{1,2}, 王林艳², 胡刚¹, 杨汉祥¹

(1. 中北大学, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院, 山西 太原 030008)

摘 要: 将 PA6、PP、阻燃剂、蒙脱土通过直接熔融共混制备无卤阻燃 PP/PA6 复合材料。通过水平燃烧、热重分析、氧指数、力学性能测试了蒙脱土在复合材料中的含量对 PP/PA6 复合材料性能的影响。结果表明, 随着蒙脱土在复合材料中含量的增大, 其阻燃性能和力学性能都得到了提高, 当蒙脱土用量为 2phr 时, 复合材料的综合性能达到最佳。

关键词: 蒙脱土; PP/PA6 复合材料; 阻燃

中图分类号: TQ 314.24*8

文献标识码: A

文章编号: 1671-9905(2014)03-0010-03

随着高分子材料科学技术的高速发展及其成型加工技术的进步, 高分子材料产品质量和档次逐步提高, 被广泛地应用各个领域, 为了解决高分子材料的易燃等问题, 世界各国进行了大量的研究。

复配阻燃体系有着良好的阻燃增效抑烟作用, 而许多阻燃剂的阻燃效果与它的粒度大小有很密切的关系^[1-3]。层状硅酸盐的纳米复合材料有着无迁移、无污染等特有性能^[4]。

蒙脱石晶体结构的硅(铝)氧四面体中的硅、铝离子被如 Fe³⁺、Fe²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Li⁺ 等的不等价阳离子所置换, 导致其晶格发生变化, 由于层状硅酸盐片层呈平面取向以及能在二维方向起到增强作用, PLSN 力学性能有望优于常规补强剂增强聚合物体系, 且复合材料具有优异的阻隔性及尺寸稳定性。

本工作基于复配阻燃体系的基础, 以蒙脱土复配膨胀型阻燃剂磷酸密胺盐, 采用熔融共混的方式制备 PP/PA 阻燃复合材料, 探究蒙脱土的含量对复合材料的阻燃性能和力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

聚丙烯(PP), 尼龙 6 (PA6), 马来酸酐(MAH), 过氧化二异丙苯(DCP, 分析纯), 三聚氰胺(分析纯), 钠基蒙脱土。

1.2 主要实验仪器

TSSJ-25 双螺杆挤出机, CJ80M2 塑料注射成型机, LJ-500 拉力试验机, CZF-3 型水平垂直燃

烧测定仪, XJU-22 型悬臂梁冲击试验机, KYKY-EM3800 扫描电子显微镜, Tensor 27, BRUKER 红外光谱仪, ZYT-100 氧指数测定仪。

1.3 试样的制备

1.3.1 相容剂的制备

按 PP MAH DCP=100 3 0.4 的比例称取一定质量的 PP、MAH、DCP, 再称取少量抗氧剂 1010, 先用丙酮将 MAH 和 PP 溶解, 与抗氧剂粉末一起加入干燥过的 PP 粒料中, 搅拌混合均匀, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 即得聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)。

1.3.2 阻燃剂的制备

将 1.0mol 三聚氰胺直接加入到装有 250mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 溶解均匀。在恒温水浴锅中加热搅拌, 升温至 90, 保持温度恒定, 缓慢滴加磷酸 96mL, 在加入 40mL 的磷酸时, 加大搅拌速度, 以免凝固结块, 磷酸全部滴加完毕时, 保持 90 恒温, 搅拌, 反应 1.5h, 冷却、烘干、研磨得到白色粉状固体磷酸密胺盐(MP), 密封保存。

1.3.3 复合材料的制备

(1) 原料的预处理: PA6 置于 80 烘箱中干燥 6h, 相容剂置于 100 烘箱中干燥 4h。

(2) 挤出造粒: 按照工艺配方, 将经过预处理的原料混合均匀, 然后在双螺杆挤出机上挤出、造粒, 完成熔融插层共混法制备阻燃复合材料。

(3) 制备样条: 将 PP/PA6 复合材料挤出造粒后进行干燥, 在 80 温度下烘干 6h, 通过注塑成型机

注塑制样。

1.4 性能检测

1.4.1 水平燃烧试验

按 UL-94 垂直燃烧试验标准进行试验,试样尺寸为 10.2mm × 4.2mm × 130mm。燃烧等级的划定:材料的阻燃等级由 HB、V-2、V-1 向 V-0 逐级递增。

1.4.2 热重分析

在 TGA 热重分析仪上进行,以 N₂ 作为气氛,气流量为 60mL · min⁻¹,升温速率 10 · min⁻¹。温度从 23 上升至 600 。

1.4.3 拉伸性能的测试

按 GB/T 9341-2000,将样条在 LJ-500 型拉力试验机上进行测试,试验速度为 100mm · min⁻¹。

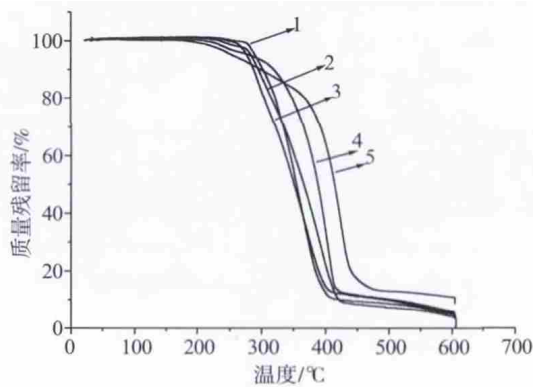
1.4.4 极限氧指数的测定

按 GB/T 2406-80 规定在 ZYT-100 型氧指数测定仪上测定试样氧指数。

2 结构与讨论

2.1 PP/PA6 热失重分析

图 1 是 PP/PA6 复合材料 TGA 曲线。由图 1 可以看出,体系的分解温度主要集中在 300~400 之间,随着蒙脱土添加量的增加,体系的初始分解温度变高,失重温差范围变宽,失重速率变慢,600 时试样的质量残留率增加。当失重率为 10% 时,热失重对应的温度从 301.09 降低到了 286.98,可以得出当蒙脱土的剂量增加时,PP/PA6 复合材料失重 10% 时的温度得到了降低,则复合材料的热稳定性得到了好的改善。



曲线 1、2、3、4、5 分别为 MMT 添加量为 0.5phr、1.0phr、1.5phr、2.0phr、2.5phr

图 1 PP/PA6 复合材料 TGA 曲线

表 1 不同试样的 TGA 的质量残留率

编号	T _{10%} /	T _{max} /	m%(600)
1	301.09	355.3	8.92
2	300.42	376.6	6.74
3	295.91	386.3	12.37
4	294.32	398.5	13.25
5	286.98	425.9	16.79

注:T_{10%}表示热失重为10%对应温度,定义为初始分解温度;T_{max}表示热失重损失速率峰对应温度;m%表示600 时试样质量残留率

从实验结果可以看出,添加阻燃剂后,燃烧时通过发生 IFR 脱水脱氮,形成膨胀炭层,可提高复合材料的热稳定性,同时降低了成炭初始的温度。当蒙脱土添加量为 2.5phr 时,体系热稳定性最好,600 的残炭量达到 16.1%。

2.2 MMT 对复合材料水平燃烧性能的影响

水平燃烧实验数据见表 2。从表 2 可以看出,IFR 体系能有效提高试样的阻燃等级,有较好的阻燃效果。当蒙脱土的添加量为 0.5phr 时虽然阻燃剂对试样的水平垂直燃烧速度影响并不大,但是在蒙脱土的添加量逐渐增大的时候,试样的发烟量和融滴现象都有较好的改善。当蒙脱土的添加量为 1.5phr 时,试样无融滴,且发烟量明显降低。在蒙脱土的添加量达到了 2phr 的时候,样条不仅无融滴而且发烟量微小,因此可以看出蒙脱土的添加量对于试样的阻燃效果起到了很好的作用。

表 2 水平燃烧数据

MMT 添加量 /phr	滴落	燃烧时间 /s	发烟量	是否自熄	燃烧等级
0.5	是	203.8	大	否	HB
1.0	是	188.8	中等	是	V-2
1.5	否	94.2	微量	是	V-1
2.0	否	63.9	小	是	V-0
2.5	否	无燃烧	小	是	V-0

2.3 MMT 对复合材料氧指数的影响

表 3 是 MMT 对 PP/PA6 复合材料氧指数的影响。从表 3 可看出,加入由 MP 与 PER 构成的膨胀型无卤阻燃剂 IFR 后,PP/PA6 的阻燃性能得到显著提高。当固定阻燃剂用量为 30 份,随着 MMT 用量的增加,PP/PA6 的极限氧指数逐渐提高,当 MMT 用量为 2.0phr 时,氧指数达到 26.1%,说明由 MMT 与磷酸铵盐(MP)和季戊四醇(PER)组成的膨胀型阻燃剂在比例适当时具有良好的阻燃效果。

表 3 MMT 对 PP/PA6 复合材料氧指数的影响

MMT/phr	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
LOI/%	17.6	19.8	20.4	26.1	21.5

2.4 MMT 对复合材料力学性能的影响分析

表 4 列出了 MMT 的添加量对复合材料力学性能的影响。从表中可看出,复合材料的拉伸强度、冲击强度和弹性模量都呈现出随着 MMT 用量的增加而先升后降的现象;拉伸强度在 MMT 用量为 2 份时达到最大值 33.6MPa,比单独添加膨胀阻燃剂时增加了 20%。这是由于蒙脱土片层厚度仅为几个纳米,与膨胀阻燃剂粒径相比可以较均匀地分布拉伸应力,插层结构也可起到增强作用,同时由于蒙脱土片层长径比很大,与聚合物基体有着良好的界面结合,对基体树脂起到了类似纤维增强的作用,在复合材料受到拉伸时,蒙脱土片层易与基体一起移动,所以材料拉伸强度有所提高。而当 MMT 用量继续增加时,复合材料的拉伸强度有所回落,当蒙脱土添加量过大时,可能出现团聚、插层效果降低等现象,导致复合材料力学性能下降。材料的拉伸弹性模量则从 209.4MPa 下降到 155.5 MPa,下降较明显,这是由于阻燃剂与复合材料 PP/PA6 之间相容性不够好,在基体中分散不均匀,在剪切应力作用下,材料表面很容易产生裂缝,导致材料破坏。

表 4 MMT 对复合材料力学性能的影响

MMT 添加量 /phr · m ⁻²	拉伸强度 t/MPa	断裂伸长 率 t2/%	拉伸弹性 模量 Et/MPa	缺口冲击 强度 /k
0.5	24	30.2	209.4	0.64
1.0	28	17.4	186.5	0.83
1.5	30	18.5	170.3	1.05
2.0	32.5	19.8	177.6	1.25
2.5	30.1	22.5	155.5	0.94

3 结论

(1) 随着蒙脱土用量的增加复合材料体系的热稳定性逐渐提高,据 TGA 曲线图可知当蒙脱土添加量为 2.5phr 时,体系热稳定性最好,600 的残炭量达到 16.1%。

(2) 随着蒙脱土用量的增加复合材料 PP/PA 极限氧指数和力学性能都明显得到提高,当蒙脱土用量为 2phr 时,其阻燃性能和力学性能达到最优。

参考文献:

- [1] 欧育湘,陈宇,等.阻燃高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2001.
- [2] 丁兴艳,伍玉娇,杨红军,等.相容剂对 PP/PA6 复合材料力学性能的影响[J].现代塑料加工应用,2007,19(6):21-23.
- [3] 杨海洋,肖鹏,胡炳环.无卤阻燃剂的研究进展[J].塑料工业,2006,34(5):69-72.
- [4] 张亨.蒙脱土的改性方法及阻燃应用的研究进展[J].上海塑料,2013(3):15-20.
- [5] Atkinson P A, Haines P J, Skinner G A. Fhermochimica Acta, 2000(360):29-40.
- [6] 张金柱,汪信,等.POE-g-MAH 对 PP/PA6 共混物形态结构和相容性的影响[J].工程塑料应用,2001,29(12):28-30.
- [7] 徐娜,唐凯,等.PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究[J].工程塑料应用,2006,34(9):49-52.
- [8] Balabanovich A L, Engelmann J. Polym Degrad and Stab, 2003(79):85-92.

Halogen-free Flame Retardant PP/PA6 Montmorillonite Composites

DUANG Xue-zhao¹, LIANG Yu-rong¹, WANG Lin-yan², HU Gang¹, YANG Han-xiang¹

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 03008, China)

Abstract: Halogen-free flame retardant PP/PA6 composites was prepared with PA6, PP, flame retardants, montmorillonite by direct melt blending preparation. Through horizontal burning, thermogravimetric analysis, oxygen index and mechanical performance test, the content of montmorillonite in the composite material effect on the properties of PP/PA6 composites was test. The results showed that with the increase of the content of montmorillonite in the composite material, its flame retardant properties and mechanical properties were improved, when the amount of 2phr montmorillonite, the comprehensive performance of composite material was achieved the best.

Key words: montmorillonite; PP/PA6 composite materials; flame retardant