

文章编号:1671-6833(2011)03-0019-04

无卤阻燃增韧尼龙 1313/POE/MCA 复合材料的研究

郑晓广

(中国平煤神马能源化工研究院,河南 平顶山 467000)

摘 要:以马来酸酐功能化的乙烯/辛烯共聚物(POE-g-MA)为弹性体,三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为阻燃剂,在SHJ-36双螺杆挤出机中制备了无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料。测定了无卤阻燃尼龙1313/POE/MCA复合材料的极限氧指数(LOI),用扫描电镜(SEM)观察了经锥形量热仪燃烧的该复合材料残炭的形貌。实验结果表明,当POE-g-MA、MCA的质量分数分别为15%和12%时,复合材料的LOI为32%,垂直燃烧通过UL94V-0级,缺口冲击强度是纯尼龙1313的5.5倍,实现了在不使用卤元素阻燃剂并且保证尼龙1313/POE/MCA复合材料力学性能的前提下,大幅度提高该材料阻燃性能的要求。

关键词:尼龙1313;乙烯/辛烯共聚物;增韧;无卤阻燃;复合材料

中图分类号: O631 **文献标志码:** A

0 引言

聚酰胺,又称尼龙,由于具有强韧耐磨、耐冲击、耐疲劳、耐腐蚀、耐油等优异特性,在许多领域得到广泛的应用,特别是在电子电气和汽车等工业。尼龙1313的综合性能十分突出^[1],在上述工业应用中迅速发展,但是它面临的使用环境也越来越苛刻,如高温、高湿、高电压、高负荷等,因此,需要在保持其较高力学性能的前提下,使阻燃性能、电性能得到进一步改善,且阻燃要求正在向无卤低毒方面转化^[2-6]。因为含卤元素高分子材料在燃烧过程中的烟雾含有氢卤酸,对电路系统和金属产生腐蚀,同时对人的呼吸系统及其它器官具有强烈的刺激性,另外卤系阻燃剂的燃烧会形成有害气体,对环境造成负面影响,因此阻燃尼龙1313的发展趋势是开发无卤阻燃高性能尼龙1313。三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种无毒、高效的阻燃剂,加入量一般比较大,这样,尼龙的冲击韧性会下降,达不到应用的要求,为了解决这个问题,一般要加入能够改善尼龙韧性的弹性体。笔者以尼龙1313为原料,加入无卤阻燃剂MCA,同时加入马来酸酐功能化的乙烯/辛烯共聚物(POE-g-MA)弹性体,制备了阻燃性能优良并且

具有很好韧性的无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

尼龙1313切片, $\eta_r = 2.05$,自制;POE-g-MA,马来酸酐接枝率为0.8%,门尼黏度40,上海日之升新技术发展有限公司;乙烯醋酸乙烯共聚物EVA,14-0.7型,北京有机化工厂;三聚氰胺氰尿酸盐(MCA),济南泰星精细化工有限公司。

高速捏合机,SHR-10A,成都市新都永通机械厂;双螺杆挤出机,SHJ-36,南京杰恩特机电有限公司;塑料注射成型机,CJ80MZ,震德塑料机械有限公司;万能制样机,WZY-240,承德市科承试验机有限公司;电子万能试验机,C42,深圳MTS公司;塑料冲击试验机,ZBC7000,深圳MTS公司;氧指数仪,HC22,南京江宁仪器厂;锥形量热仪,CONE,英国Fire testing technology公司;垂直燃烧仪,CZF-3,承德市考思科学检测有限公司;扫描电子显微镜(SEM),JSM-5610LV,日本JEOL公司。

1.2 增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料的制备

将尼龙1313在80℃下干燥14h,各种增韧

收稿日期:2010-12-20;修订日期:2011-02-18

作者简介:郑晓广(1965-),男,河南鄢陵人,高级工程师,主要从事化工和材料方面的研究,E-mail: shenmazxg@sina.com.

剂和其它助剂在 80 ℃ 下干燥 4 h. 按照表 1 的配方将尼龙 1313、POE-g-MA 弹性体、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)阻燃剂等助剂在高速混合机混合均匀,用 SHJ-36 双螺杆挤出机挤出造粒,所得共混物在 80 ℃ 干燥 14 h,然后用精密注塑机注射成哑铃型试样,利用万能制样机制成标准冲击试条. 阻燃测试试条尺寸为:80 mm×10mm×4 mm 的样品供氧指数测试用,100 mm×100 mm×6 mm 供锥形量热仪测试使用,100 mm×10 mm×4 mm 的样品供垂直燃烧测试使用.

表 1 增韧尼龙 1313/POE 复合材料各组分比例

Tab.1 The proportion of every composition in the composites %						
原材料	N	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
尼龙 1313	100	93	88	83	78	73
POE-g-MA	0	5	10	15	20	25
EVA	0	2	2	2	2	2

通过以上实验,选择综合力学性能较好的 P-3 号样品,进行阻燃性能实验,实验配方见表 2.

表 2 无卤阻燃增韧尼龙 1313/POE/MCA 复合材料各组分比例

Tab.2 The proportion of every composition in the composites %								
原材料	N	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-8
尼龙 1313	100	79	77	75	73	71	69	67
POE-g-MA	0	15	15	15	15	15	15	15
EVA	0	2	2	2	2	2	2	2
MCA	0	4	6	8	10	12	14	16

1.3 力学性能测试

按 GB/T1040—92 的规定注射成型出标准试条,测定拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量. 按 GB/T9341—88 标准测定弯曲强度和弯曲模量. 按 GB/T1843—1996 的规定注射成型出标准试条,再按 GB/T1843—1996 的规定加工成缺口试条,测定缺口冲击强度.

1.4 阻燃性能测试

氧指数测定按照 GB/T2406—1993 标准进行;锥形量热仪测试按照 ISO5660—1 标准进行;垂直燃烧测试按照 ASTM D 3801 进行;扫描电镜分析:选取锥形量热仪测试燃烧后的残炭进行镀金后,取内外表面分别进行观察.

2 结果与讨论

2.1 不加阻燃剂增韧尼龙 1313/POE 复合材料的力学性能

用 1.3 的试样制备方法,按照表 1 设计的配

方制得 5 种增韧尼龙 1313/POE-g-MA 复合材料. 按照 1.4 所述的方法测试各种尼龙复合材料的力学性能结果列于表 3 中.

表 3 增韧尼龙 1313/POE 复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of the toughening nylon1313 composites						
试样	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弹性模量/ MPa	冲击强度/ kJ/m ²	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ MPa
N	50.0	300	1 086	5.2	40.6	726
P-1	47.3	289	1 003	14.1	38.2	700
P-2	45.1	280	986	32.6	36.5	660
P-3	44.0	268	900	53.3	34.8	610
P-4	41.3	256	800	55.0	29.5	520
P-5	33.5	248	720	57.9	22.8	450

注:冲击强度为室温下的悬臂梁缺口冲击强度.

由表 3 可知增韧尼龙 1313/POE 复合材料的拉伸强度随着 POE-g-MA 弹性体含量的增加均呈下降的趋势而冲击强度随着弹性体含量的提高则增加较大. 由于材料的拉伸性能主要取决于连续相的性质,随着 POE-g-MA 含量的增加,体系的刚性在本质上造成下降,因此拉伸强度呈下降的趋势. 当 POE-g-MA 含量分别为 15% 时,拉伸强度的保持率为纯尼龙 1313 的 88%,而冲击强度分别为纯尼龙 1313 的 10.3 倍. 由此看出通过用 POE-g-MA 增韧改性尼龙 1313 可以制备出高韧性高刚性的复合材料,另外 POE-g-MA 的价格要比尼龙 1313 便宜得多,因此通过共混法制得的该复合材料不但具有良好的性能还具有价格上的优势. 从表 3 还可以看出增韧尼龙 1313/POE 复合材料的弯曲强度随着弹性体含量的增大逐渐减小,和弹性模量和拉伸强度的变化相似. 而增韧尼龙 1313/POE 复合材料的弯曲模量随着 POE-g-MA 弹性体含量的增加均呈下降的趋势且下降幅度较大. 弯曲模量是考察材料在弹性范围内抵抗弯曲变形的能力,说明该复合材料的挠曲模量较小,适合制作需要盘绕的部件,所以用该复合材料制作汽车用各种管子以及电子电器零部件比较合适. 综合以上各种力学性能数据,我们选择 P-3 为制备无卤阻燃增韧尼龙 1313/POE/MCA 复合材料的配方.

2.2 无卤阻燃增韧复合材料的 LOI 和 UL94 燃烧性能以及冲击强度

根据表 2 配方制得的阻燃剂增韧尼龙 1313/POE/MCA 复合材料的阻燃性能和冲击性能列于

表4之中。

从表4可以看出,当阻燃剂的质量分数为6%以下时,尼龙1313的LOI基本没有变化,LOI仅为24%,垂直燃烧实验UL94为V-2级,阻燃效果不明显。但尼龙1313的阻燃性能随着三聚氰胺氰尿酸盐(阻燃剂)含量的增加而提高,阻燃剂的质量分数为12%时(R-5),尼龙1313的LOI达到32%,垂直燃烧实验通过UL94为V-0级,无滴落现象,同时其材料的冲击强度为30.0 kJ/m²,为纯尼龙1313的5.5倍,达到了阻燃增韧的目的。从表4还可以看出,随着阻燃剂含量的继续增加,尼龙1313的阻燃性能基本保持不变,但

表4 无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料的阻燃性能和冲击强度

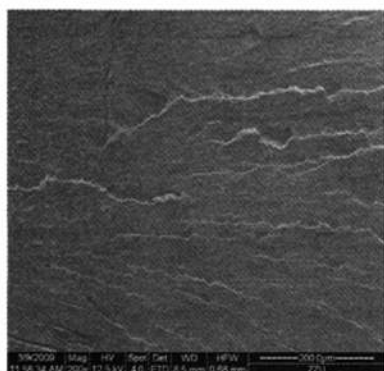
Tab.4 LOI, UL94 flame retardant and impact strength of nylon1313/POE-g-MA composites

试样	N	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7
氧指数/%	22	24	26	27	29	32	33	33
UL94	V-2	V-2	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	5.2	42.6	38.5	34.2	31.1	28.6	22.2	17.6

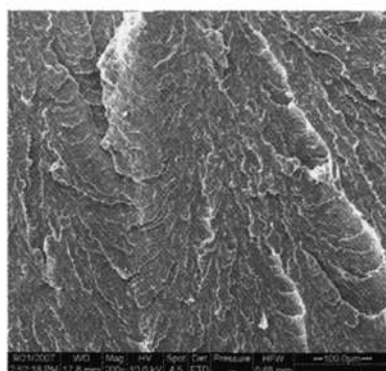
是其冲击强度大幅度下降,综合评价材料的韧性和阻燃效果,认为R-5配方是最佳的,即阻燃剂的质量分数为12%时比较适合。

2.3 无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料残炭扫描电镜(SEM)分析

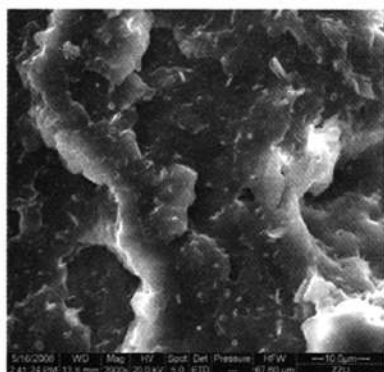
经过锥形量热仪测试后的无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料残炭用SEM进行了分析。图1是不同配方的无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料残炭的扫描电镜照片。从图1(a)可以看出由于阻燃剂质量分数较小,其体系的外表面较密实,空洞较小,不利于可燃气体的排除,因此阻燃性能较差。从图1(b)也可以看出,配方R-3复合材料的外表面的空洞明显大于配方R-1,但是仍然较小,阻燃性能不能达到对于电子电气、航空等行业的需要。图1(c,d)为配方R-5,R-7阻燃复合材料残炭外表面的扫描电镜照片。从图可以看出体系炭层内表面较疏松,空洞较大,数量比较多,大而多的空洞有利于捕捉释放出来的可燃性气体,具有良好的隔热和阻燃效果。



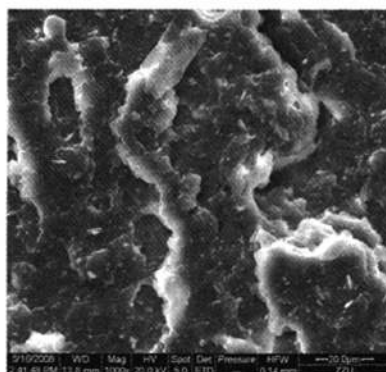
(a) R-1



(b) R-3



(c) R-5



(d) R-7

图1 无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料残炭的扫描电镜图

Fig.1 SEM of char residuals of nylon 1313/POE/MCA composite

3 结论

以三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为阻燃剂,POE-g-MA为增韧剂,制备了阻燃性能优良且具有很好韧性的无卤阻燃增韧尼龙1313/POE/MCA复合材料。当MCA质量分数为12%,POE-g-MA质量分数为15%时其阻燃效果和冲击韧性达到最佳。

参考文献:

- [1] KOHAN M I. Nylon Plastics [M]. New York: John Wiley and Sons, 1973: 402 - 403.
- [2] 欧育湘. 无卤阻燃PA最新研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3): 1 - 4.

- [3] 张涛, 熊燕兵, 郝建薇. 尼龙66/蜜胺聚磷酸盐阻燃体系的增韧改性研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 12 - 14.
- [4] 李明猛, 陈英红, 王琪. 氮磷无卤阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙6的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 241 - 245.
- [5] 陈妍, 张鹏远, 陈建峰, 等. 纳米改性氢氧化铝/尼龙66复合材料的制备及其力学性能的研究[J]. 塑料, 2004, 33(3): 54 - 57.
- [6] 毛文英, 李巧玲, 王亚昆. 无卤阻燃尼龙66/蒙脱土纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 60 - 62.

Research on the Halogen-Free Flame Retardant and Toughening Nylon 1313/POE/MCA Composite

ZHENG Xiao-guang

(The Energy and Chemical Research Institute of Pingmei-Shenma of China, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: The Halogen-free flame retardant and toughening nylon 1313 composite was prepared using POE as elastomer and MCA as flame retardant in a SHJ-36 twin screw extruder. LOI was measured as flame retardant property and impact strength was measured as toughness property for the system. The morphology of residual char of composites burned by cone calorimeter was observed by means of SEM. The results showed that LOI and UL94V of nylon 1313 with 15% POE-g-MA and 12% flame retardant were 32% and V-0 respectively. The impact strength of nylon 1313/POE/MCA composite is 5.5 times larger than that of nylon 1313. And the objective of improving the material flame retardant requirements was achieved without the use of halogen flame retardants and ensure that elements of mechanical properties of nylon 1313/POE/MCA composite.

Key words: nylon 1313; POE-g-MA; toughening; halogen-free flame retardant; composite