

纳米改性氢氧化铝与包覆红磷协效 阻燃尼龙 66 的研究

陈 妍 张鹏远 段国萍 陈建峰*

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心,北京 100029)

摘 要: 文中分别研究了纳米改性氢氧化铝(CGATH)单独使用以及与包覆红磷协效阻燃尼龙 66(PA66)复合体系的阻燃性能和力学性能。将纳米 CGATH 和包覆红磷以不同比例添加到 PA66 中,制得复合材料。用氧指数法测定了复合体系的阻燃性能,此外还进行了拉伸和冲击性能测试。结果表明,包覆红磷与纳米 CGATH 具有一定的协同效应,当复合材料中 PA66、包覆红磷和纳米 CGATH 的质量比为 100 13 20 时,该复合体系的氧指数为 33,而只 PA66 和纳米 CGATH 的质量比为 100 40 的 PA66 复合体系的氧指数 29.5,但是 100 g PA66 中,只添加 15 g 包覆红磷时,该复合体系的氧指数只有 27,该协效阻燃体系的拉伸强度为 79.3 MPa,拉伸弹性模量为 2 182.3 MPa,断裂伸长率为 5.9%,冲击强度为 4.5 kJ/m²。因此,纳米改性氢氧化铝与包覆红磷的协同效应,实现了在无机阻燃剂添加量相对较少且保证 PA66 本身力学性能的前提下,大幅度改善材料阻燃性能的要求。

关键词: 纳米改性氢氧化铝; 尼龙 66; 包覆红磷; 复合材料; 阻燃性能; 力学性能

中图分类号: TQ334.9

PA66 是一种应用范围很广的工程塑料,其广泛应用于汽车制造业和电子电器行业。随着其应用面的不断扩展,对防火阻燃性能的要求也日益提高,PA66 的阻燃问题已成了引人注目的研究课题^[1-4]。为此,设计一种既能有效保持 PA66 特有力学性能,同时又低烟、低毒的有效阻燃体系,开发阻燃性能和力学性能都比较优良的 PA66 制品,成了当前科技工作者的一个目标。

在众多的阻燃体系中,采用反应型阻燃剂虽能获得稳定、毒性小以及对高聚物性能影响小的阻燃材料,但其工艺复杂、成本较高^[5];采用有机添加型阻燃剂,往往又会带来阻燃产品的发烟、毒气释放等环境安全和使用安全性问题^[6]。所以,尽管无机添加型阻燃剂相比之下存在一定的不足,但其具有热稳定性好、毒性低或无毒、不产生腐蚀气体、在储存过程中不挥发、不易析出、有持久阻燃效果等优点,并且原料来源丰富、价格低廉,在解决大量易燃高聚物材料的阻燃以及低烟、低毒问题上,仍然是一种既简单而又富有实效的方法^[7]。

本文选用了由北京化工大学教育部超重力工程研究中心制作的无机阻燃剂纳米 CGATH^[8]和包覆红磷对 PA66 进行了协效阻燃,对阻燃效果以及对材料力学性能的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料及设备

纳米 CGATH 由北京化工大学教育部超重力工程研究中心自制,其相关性能指标:粒径 d^{50} 是 84.9 nm; BET 比表面为 25.46 m²/g; 热失质量测试显示初始失水温度是 330 及剩余固体质量分数 50%。PA66 Ultramid A3K,注射成型级,德国 BASF 公司。包覆红磷 中蓝晨光化工研究院,赤磷质量分数 40%。高剪切混合乳化机 BME100L 型,上海威宇机电制造有限公司。反应型双螺杆挤出机 WPZSK-25 型,德国 WERNER & PFLIEDER 公司。注射机 M-20-55-1 型,美国奥克兰有限公司。比表面测试仪 ASAP2010m 型,美国 Micromitics 公司。HC-2 氧指数测定仪 南京江宁分析仪器制造厂。万能材料试验机 Instron 1185 型,英国。XI-5 型简支梁冲击试验机 河北承德市分析仪器厂。

1.2 实验部分

1.2.1 原料的预处理及标准样条的制备 将干燥

收稿日期: 2004-01-06

基金项目: 国家“863”计划(2002A302605)

第一作者: 女,1979 年,硕士生

*通讯联系人

E-mail: chenyan @grad. buct. edu. cn

过的 PA66 与纳米 CGATH 及包覆红磷按照一定比例混合后,于 90 ℃ 鼓风干燥 20 h,再用双螺杆挤出机在料筒温度 240 ℃ 左右,螺杆转速 200 r/min 下共混挤出、造粒。粒料再经 90 ℃ 鼓风干燥 20 h,在注射机上注塑成标准的氧指数、拉伸和冲击测试样条。

1.2.2 性能测试 燃烧氧指数测定:注射成型的样品,尺寸是 100 mm ×(10 ±0.5) mm ×4 mm,以液化石油气作点燃火源,按照 GB/T 2406 - 93 进行测试,每组取十个试样,取平均值。

拉伸性能测试 注射成型的样品,按照 GB/T 1040 - 1992 测试样条的拉伸强度、断裂伸长率及杨氏模量,拉伸速率为 50 mm/min,测试湿度 40 %,温度 (23 ±2) ℃,每组五个试样,取平均值。

冲击性能测试 80 mm ×10 mm ×4 mm 的样条,按照 GB/T 1846 - 1996 测定试样的简支梁 V 型缺口冲击性能,测试温度 (23 ±2) ℃,每组取五个试样,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 纳米 CGATH 对 PA66 的阻燃作用

如图 1 所示,在单独使用纳米 CGATH 时,PA66 体系的氧指数随着纳米 CGATH 增加而提高。当 100 g PA66 中纳米 CGATH 添加量 m 大于 40 g 时,氧指数的增加开始减慢,当添加量为 50 g 时,达到最大值 30。100 g PA66 中纳米 CGATH 添加量在 50 ~ 60 g 范围内,氧指数基本不变。添加量超过 60 g 以后,氧指数不但没有增加,反而有所下降,可能是由于随着添加量的增加,复合材料的加工越来越困难,加工过程中,复合材料中会有较多气孔,燃烧时,这些气孔不但不会阻燃,反而会在一定程度上助燃。因此,为了获得较高的氧指数,100 g PA66 中纳米 CGATH 添加量 30 ~ 50 g 为宜。

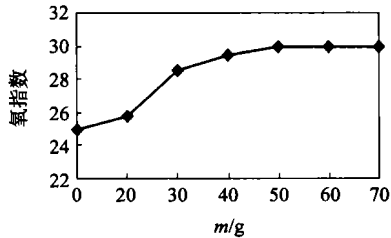


图 1 纳米 CGATH 添加量对 PA66 复合体系的氧指数影响

Fig. 1 Influence of nano CGATH contents on LOI of PA66 Composite

2.2 纳米 CGATH 添加量对 PA66 复合材料力学性能的影响

2.2.1 纳米 CGATH 添加量对 PA66 体系拉伸性能的影响 表 1 是纳米 CGATH 用量对 PA66 复合材料力学性能的影响。由表 1 可知,PA66 复合材料

表 1 纳米 CGATH 用量对 PA66 复合材料力学性能的影响

Table 1 Influence of Nano CGATH contents on mechanic properties of PA66 composite					
样品	PA66 与纳米 CGATH 质量比	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%	冲击强度/(kJ/m ²)
1	100 0	77.9	1836.2	7.9	5.1
2	100 10	78.5	1974.3	5.7	5.3
3	100 20	77.4	2177.3	5.0	5.2
4	100 30	61.3	2313.0	3.0	4.7
5	100 40	61.7	2389.3	3.2	4.5

的拉伸弹性模量随纳米 CGATH 用量的增加而提高,复合材料模量的上升源于填充了模量较大的无机刚性粒子^[9]。而拉伸强度在纳米 CGATH 在 100 g PA66 中填充量小于 20 g 时,会稍有提高,当填充量进一步增加时,拉伸强度明显下降,这是由于在填充量较小时,纳米 CGATH 颗粒可以在 PA66 复合材料中分散均匀,对母体材料进行了有效的填充,提高了 PA66 和纳米 CGATH 复合体系的致密度,进而提高了材料的拉伸强度,而当填充量进一步增加时,粒子在基体中很难分散均匀,在切应力作用下,材料表面很容易产生裂缝,导致材料破坏。另一方面,断裂伸长率则随着纳米 CGATH 用量的增加而减小,弹性模量等参数的提高也使得材料的刚性和脆性增加,因而断裂伸长率降低。

同时,表 1 也显示了纳米 CGATH 用量对 PA66 的冲击强度的影响。当 100 g PA66 中添加小于 20 g 纳米 CGATH 时,冲击强度随着纳米 CGATH 用量的增加,会稍有改善。而随着纳米 CGATH 用量的继续增加,冲击强度慢慢下降,从添加 20 g 时的 5.2 kJ/m²,降至 50 g 时的 4.3 kJ/m²。这是由于在纳米 CGATH 用量较少时,可以保证其更好的分散在 PA66 基体中,就会更有利于增韧;但是随着纳米 CGATH 用量的增加,导致复合体系韧性变差的原因有两个:一是体积效应,即无机粒子的量过多,造成可发生剪切屈服的基体体积过少;二是无

机粒子体积含量太高,在基体中难于均匀分散,形成团聚,易引发大的裂纹,但又不能有效终止裂纹,导致体系转变为脆性破坏。

综合阻燃性能和力学性能的要求,100 g PA66 中添加 30~40 g 纳米 CGATH 是比较合适的。

2.3 纳米 CGATH 与包覆红磷对 PA66 复合材料的协效阻燃作用

2.3.1 纳米 CGATH 与包覆红磷协效阻燃 PA66 复合材料对氧指数的影响 表 2 显示了纳米 CGATH 与包覆红磷协效对 PA66 复合体系的氧指数的影响。实验结果表明,当纳米 CGATH 用量一定(PA66 与纳米 CGATH 质量比为 100/20)时,包覆红磷的加入有效地提高了 PA66 复合体系的氧指数,当 100 g PA66 中添加包覆红磷 13 g 时,PA66 复合体系的氧指数为 33,达到最大,当添加量为 17 g 时,复合材料的氧指数降至 31.5。说明包覆红磷只

在少量添加时才会和纳米 CGATH 具有较好的协同作用。因此,确定每百克 PA66 中添加包覆红磷 13 g。当包覆红磷用量一定(PA66 与包覆红磷质量比为 100/15)时,随着纳米 CGATH 用量的增加,PA66 体系的氧指数不断提高,而且,通过与图 1 的比较可以充分说明纳米 CGATH 与包覆红磷对 PA66 具有一定的协效阻燃作用。这一方面是由于氢氧化铝增加后,化学冷却作用及释放出蒸汽对燃烧区反应物的稀释作用加强,从而使阻燃效果提高;而另一方面,可能更为重要,即氢氧化铝达到一定用量时,供水作用充分,使红磷在燃烧时的氢化产物迅速水化成磷酸,磷酸缩合生成聚偏磷酸玻璃状覆盖物,充分发挥了红磷的阻燃作用。聚偏磷酸的生成,加之氢氧化铝的存在,促进了燃烧时形成炭化层。此炭化层既可以阻挡热量和氧气进入,又可阻挡热解产生的小分子可燃性气体进入气相。

表 2 纳米 CGATH 与包覆红磷协效对 PA66 体系的氧指数以及力学性能的影响

Table 2 Influence of Nano CGATH and red phosphorus contents on LOI and mechanics properties of PA66 system

样品	PA66, 包覆红磷, 纳米 CGATH 的质量比	氧指数	拉伸强度/ MPa	拉伸弹性 模量/MPa	断裂伸长率/ %	冲击强度/ (kJ/m ²)
1	100/0/0	25	77.9	1836.2	7.9	5.1
2	100/15/0	27	73.2	1925.6	7.0	5.5
3	100/15/10	31	72	2114.5	4.6	4.6
4	100/15/20	32	69.5	2115.8	4.3	4.9
5	100/15/30	32	65.8	2234.9	3.8	4.6
6	100/7/20	30	79.5	2222.4	5.6	5.0
7	100/10/20	32	79.5	2206.5	5.9	4.9
8	100/13/20	33	79.3	2182.3	5.9	4.5
9	100/17/20	32	72.0	2164.8	4.2	4.1

2.3.2 纳米 CGATH 与包覆红磷对 PA66 力学性能的影响 在上述协效阻燃体系中,包覆红磷的加入,一方面大大改善了 PA66 体系的阻燃性能。另一方面,纳米 CGATH 和包覆红磷的复配,也能在一定程度上改善复合材料的拉伸强度,如 6,7,8 三个样品,拉伸强度都大于纯 PA66,而冲击强度和断裂伸长率都在不同程度上有所降低。因此,从以上分析来看,根据需要,适当调整纳米 CGATH 和包覆红磷的配比,以得到阻燃性能和力学性能都比较理想的 PA66 复合材料是完全有可能的。综合考虑,当 PA66、包覆红磷、纳米 CGATH 的质量比为 100/13/20 时,可以得到阻燃性能和力学性能都比较优良的 PA66 复合材料。总之,包覆红磷和纳米

CGATH 的协效阻燃体系,使复合体系中,添加较少的纳米 CGATH,就可以获得更好的阻燃效果,并且加工流动性要大大好于只用纳米 CGATH,大部分力学性能也有所改善。

3 结论

(1) 在纳米 CGATH 添加量较小时,PA66 复合体系的氧指数随纳米 CGATH 用量增加而提高,当 100 g PA66 中添加纳米 CGATH 40 g 时,氧指数为 29.5;当 100 g PA66 中纳米 CGATH 的用量超过 60 g 时,该体系的氧指数开始降低。PA66 复合体系的拉伸弹性模量随纳米 CGATH 的添加量增加而明显提高,而复合材料的冲击强度在 100 g

PA66 中纳米 CGATH 的添加量小于 20 g 时,会有一定程度的改善,断裂伸长率随纳米 CGATH 的添加量增加而明显下降。综合阻燃性能和力学性能的要求,100 g PA66 中,添加 30 ~ 40 g 纳米 CGATH 是比较合适的。

(2) 采用包覆红磷与纳米 CGATH 对 PA66 进行协效阻燃时,可以获得较好阻燃效果的协效阻燃体系。当 PA66、包覆红磷、纳米 CGATH 的质量比为 100 13 20 时,可以得到阻燃性能和力学性能都比较优良的 PA66 复合材料,其氧指数为 33,拉伸强度为 79.3 MPa,拉伸弹性模量为 2 182.3 MPa,断裂伸长率为 5.9 %,冲击强度为 4.5 kJ/m²。

参 考 文 献

- [1] 戚银城,唐鸿志. 高聚物阻燃材料的现状及展望[J]. 现代塑料加工,1993,5 (4): 34 - 37
- [2] 尹国强,廖列文,康 正. 塑料阻燃剂的合成研究进

- 展[J]. 应用化工,2003,32(4):12 - 15
- [3] 李 响,钱立军,孙凌刚,等. 阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用[J]. 塑料,2003,32(2):34 - 37
- [4] Schimanski J. Production of dispersible aluminas and their use in different applications[J]. Key Engineering Materials, 1998,150: 161 - 170
- [5] 欧育湘. 阻燃剂——制造,性能及应用[M]. 北京:兵器工业出版社,1996
- [6] Porter D, Metcalfe E, Thomas J K. Nanocomposite fire retardants: A review[J]. Fire Materials, 2000,24:45 - 52
- [7] 李学锋,陈绪煌,周 密. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用[J]. 中国塑料,1999,13(6):80 - 85
- [8] 张鹏远,公延明,陈建峰. 超重力碳分制备超细氢氧化铝[J]. 华北工学院学报,2002,23(4):235 - 239
- [9] 张东兴,黄龙男,王国荣,等. 钛酸酯偶联剂对碳酸钙表面改性效果的研究[J]. 纤维复合材料,2000(1): 7 - 8

Synergetic fire retardant effect of encapsulated red phosphorus and modified GGATH for PA-66

Chen Yan Zhang Peng-yuan Duan Guo-ping Chen Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The article discussed the fire retardant effect and mechanical properties of PA66 system containing nano CGATH only and synergetic effect of encapsulated red phosphorus and nano CGATH respectively. Nano CGATH and encapsulated red phosphorus were added into PA66 with different loading levels. LOI was measured as fire retardancy property and tensile strength, impact strength and elongating at break were measured as the mechanical properties for the system. The results show that it is possible to get good synergetic effect and fire retardant PA66 products with better fire retardancy and mechanical properties while using 13phr encapsulated red phosphorus and 20phr nano CGATH with LOI 33, tensile strength 79.3 MPa, modulus 2 182.3 MPa elongation at break 5.9 % and impact strength 4.5 kJ/m².

Key words: nano CGATH; PA66; encapsulated red phosphorus; composite; flame retardant effect; mechanical properties

(责任编辑 云志学)