

材料测试
与应用

纳米蒙脱土和尼龙 6 对聚丙烯无卤体系 协同阻燃作用*

钟明强, 蔡伟乐, 张玉庆, 林松宝

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 聚丙烯/聚磷酸铵是典型的无卤膨胀阻燃体系, 只有添加大量的聚磷酸铵才能达到阻燃目的, 但是往往会使得聚丙烯力学性能明显下降。为了使 PP 达到阻燃效果的同时不明显降低其力学性能, 本文通过极限氧指数 (LOI)、力学性能、热重分析 (TG)、扫描电镜 (SEM) 等分析表征手段, 研究了纳米有机蒙脱土 (OMMT) 和尼龙 6 (PA6) 对马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 增容的聚丙烯/聚磷酸铵 (APP) 无卤阻燃体系的燃烧性能和力学性能影响规律。研究表明: 纳米有机蒙脱土和尼龙 6 对聚丙烯具有协同阻燃作用, 对体系力学性能影响较小; 当蒙脱土含量为 4 phr、尼龙 6 含量为 8 phr 时, 体系的极限氧指数达到 25.1%; 蒙脱土和尼龙 6 的加入可明显提高聚丙烯的热失重温度, 增加残余物质量分数。

关键词: 聚丙烯; 聚磷酸铵; 尼龙 6; 有机蒙脱土; 协同阻燃作用; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** B **文章编号:** 1005-5770 (2007) 12-0043-03

Synergistic Effect of Nano-Montmorillonite and Polyamide 6 on Flame Retardance of PP Halogen-free System

ZHONG Ming-qiang, CAI Wei-le, ZHANG Yu-qing, LIN Song-bao

(College of Chemical Eng. and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Polypropylene/ammonium polyphosphate (PP/APP) is a typical intumescent halogen-free flame retardant blend, which could only be flame retardant when a large amount of APP was added to the blend, but the addition of APP would make the mechanical properties of PP downgraded obviously. In order to make PP flame retardant without the downgrade of the mechanical properties of PP, the effects of organic montmorillonite (OMMT) and polyamide 6 (PA6) on the combustibility and mechanical properties of PP/APP compatibilized by PP-g-MAH were studied by means of LOI, mechanical properties test, TG and SEM. The results showed OMMT and PA6 had synergistic effect on the flame retardance of PP, but had little effect on the mechanical properties of the blend; The LOI of PP flame-retardant system was 25.1% when the blend was filled with 4 phr of OMMT and 8 phr of PA6; The addition of OMMT and PA6 could obviously rise the heat loss temperature of the blend and increase the residue weight ratio of the char.

Keywords: PP; Ammonium Polyphosphate; Polyamide 6; Organic Montmorillonite; Synergistic Flame Retardance; Mechanical Properties

聚丙烯具有优异的机械性能、绝缘性能和耐腐蚀性能等而被广泛应用于汽车、家电、包装、建材及日常生活用品领域。然而 PP 的氧指数 (LOI) 只有 17%, 极易燃烧, 且发热量大, 燃烧时产生大量熔滴, 火焰传播速度快, 不易熄灭^[1]。为改善 PP 阻燃性能, 目前国内外一般仍采用添加价廉、阻燃性能优

良的卤系阻燃剂来提高阻燃性能, 但是添加卤系阻燃剂的 PP, 燃烧时会释放出大量有毒有害的烟气, 因此, 开发无卤阻燃聚丙烯是其发展的主要方向。

在无卤阻燃剂中, 聚磷酸铵 (APP) 是一种重要的膨胀型无机阻燃剂。分子通式为 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, 当 n 足够大时, 可写成 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 。根据

* 浙江省科技厅重大项目 (2006C11172) 和浙江省教育厅项目 (20060801 资助)。

作者简介: 钟明强, 男, 1963 年生, 教授, 博士, 博士生导师, 从事高分子及复合材料教学与科研工作, 发表论文 80 余篇, 获省部级科技奖 2 项。zhongmq@zjut.edu.cn

聚合度 n 的不同,其用途亦不一样。聚合度较低的产品是水溶性的,常用于纤维织物的阻燃处理或者作为肥料及食品添加剂。聚合度高、水溶性差的长链 APP 主要用作塑料 (PA、PP 等) 和涂料的阻燃剂。

层状纳米蒙脱土/PP 复合材料,除了具有优良的物理机械性能外,还具有以下明显的燃烧特征:难点燃,火焰小,燃烧慢,无熔滴,烟雾少。尼龙 6 是自成炭性聚合物^[2,3],而聚丙烯的残炭量很低,几乎为零。因此,尼龙 6 可以显著提高聚丙烯的氧指数,起到成炭剂的作用。

本文采用 APP 作为 PP 的阻燃剂,以马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 为相容剂和相分散剂,研究了 OMMT 和尼龙 6 对 PP 的阻燃性能和力学性能的影响规律,期望能为这种新型复合阻燃材料开发提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯 (PP): F401, 扬子石油化工股份有限公司; 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH): 自制; 聚磷酸铵 (APP): 104MF, 杭州捷尔思阻燃化工有限公司; 尼龙 6 (PA6): 1013b, 日本宇部; 有机蒙脱土 (OMMT): N901, 浙江临安华特化工有限公司。

1.2 阻燃 PP 的制备

先将一定配比的 PP、PP-g-MAH、APP、PA6 和 OMMT 在高速搅拌机中混合均匀,然后在设定好温度的双螺杆挤出机中进行挤出造粒。真空干燥除去水分之后,在注塑机上制得试样。

1.3 性能测试与结构表征

拉伸强度:按照 GB/T 1040—1992 标准,在深圳新三思计量仪器有限公司 CMT5104 型微机控制电子万能试验机上进行,拉伸速度为 50 mm/min; 简支梁缺口冲击强度:按照 GB/T 1043—1993 标准,在深圳新三思材料检测有限公司 ZBC1251-2 型摆锤冲击试验机上进行; 极限氧指数 (LOI):按照 GB/T 2406—1993 标准,在南京市江宁区分析仪器厂 JF-3 型氧指数仪上进行测定。

热分析:用美国 Perkin Elmer 公司 TG/DTA 综合热分析仪测定样品的 TG 曲线。升温速度为 20 °C/min,温度从室温加热到 800 °C,空气氛围。扫描电镜:将冲击试验样品的断面用离子溅射仪喷金处理后,用日本日立电子公司 Hitachi S-4700 型扫描电子显微镜观察表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 蒙脱土对 PP/APP/OMMT 阻燃性能和力学性能

的影响

在保持 PP/PP-g-MAH/APP 的质量比 (100/5/20) 不变的情况下,加入纳米 OMMT,研究不同用量对阻燃体系的性能影响,如表 1 所示。

由表 1 可见,蒙脱土添加到 PP 阻燃体系中,体系的阻燃性能明显改善,未加 OMMT 的 PP/PP-g-MAH/APP (100/5/20) 体系的氧指数为 18.2%,加入 4 phr OMMT 的体系氧指数达到 22.4%,残炭量达 7.81%,是原体系的 3 倍,表明 OMMT 与 APP 对 PP 具有协同阻燃效果。但当 OMMT 的加入量大于 4 phr 时,氧指数下降。产生这种现象的原因可能是^[4,5],蒙脱土与 APP 燃烧过程中反应生成一种类陶瓷物,这种物质会影响 APP 与 OMMT 阻燃协同作用;当 OMMT 用量较低时,表现为 OMMT 与 APP 两者间的正协同效应;OMMT 用量提高,则使二者表现为负协同效应,因为 OMMT 层状结构的存在,会阻碍 APP 产生的 NH₃ 等不燃气体从材料表面逸出,不利于体系膨胀发泡,使体系氧指数值下降。

表 1 蒙脱土用量对 PP/PP-g-MAH/APP 性能的影响

Tab 1 Effects of OMMT contents on property of PP/PP-g-MAH/APP composite

| 蒙脱土用量/phr | LOI/% | 拉伸强度/MPa | 冲击强度/kJ·m ⁻² |
|-----------|-------|----------|-------------------------|
| 0 | 18.2 | 30.84 | 6.64 |
| 2 | 21.7 | 28.70 | 7.57 |
| 4 | 22.4 | 28.31 | 7.30 |
| 6 | 21.6 | 28.21 | 7.25 |
| 8 | 20.7 | 27.97 | 6.85 |
| 10 | 19.8 | 27.40 | 6.62 |

2.2 尼龙 6 对 PP/APP/OMMT 阻燃性能和力学性能的影响

表 2 PA6 用量对 PP/PP-g-MAH/APP 体系性能的影响

Tab 2 Effect of PA 6 contents on property of PP/PP-g-MAH/APP composite

| PA6 用量/phr | LOI/% | 拉伸强度/MPa | 冲击强度/kJ·m ⁻² |
|------------|-------|----------|-------------------------|
| 0 | 22.4 | 28.31 | 7.09 |
| 2 | 22.7 | 27.17 | 7.81 |
| 4 | 23.4 | 27.05 | 7.46 |
| 6 | 23.9 | 27.34 | 7.30 |
| 8 | 25.1 | 26.96 | 7.21 |
| 10 | 25.2 | 26.5 | 27.01 |

表 2 为 PA6 用量对 PP/PP-g-MAH/APP 体系性能的影响。由表 2 可以看出,PA6 的加入对体系有协同阻燃作用,LOI 值从 22.4% 上升到加入 8 phr 时的 25.1%。加入量在 6 phr 和 8 phr 之间存在一个跳跃阶段,LOI 值增加显著,由于 PP/PA6 共混相容剂 PP-g-

MAH 的存在, 体系的拉伸和冲击强度变化不大。

从燃烧试验中发现, 添加适量的 PA6, PP 体系燃烧时不但可较快地形成膨胀炭层, 而且膨胀炭层连续性和封闭性都较好; 而 PA6 加入量提高, 膨胀炭层形成的速度变慢, 炭层的连续性和封闭性也变差, 甚至不能形成连续的膨胀炭层。由此可见, PA6 对 PP 阻燃体系在燃烧过程中成炭作用以及膨胀炭层的形态结构都有很大的影响, 只有加入适量的 PA6, 才能对 PP 复合体系起最佳的阻燃作用。

2.3 APP/OMMT/PA6 协同阻燃 PP 材料的热重分析

表 3 为三种试样在空气氛围下测定的 TG 曲线, 经分析得到的热分解温度和热失重率数据。由表 3 可见, PP 阻燃改性后的 PP/PP-g-MAH/APP/OMMT 试样和 PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 试样热失重 10% 时温度 $T_{10\%}$ 均比纯 PP 的 A 试样提高; 达到失重速率峰值时所对应的温度 T_p 和 800 °C 时试样残余物质量分数 $W_{800\text{C}}$ 提高幅度则更为显著, 说明蒙脱土和尼龙 6 的加入对 PP 的热稳定性提高也具有明显的促进作用。燃烧时, 发现蒙脱土能促使体系表面形成致密坚实的炭化层, 且炭层强度亦有所增加。

表 3 PP/APP、PP/PP-g-MAH/APP/OMMT 和 PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 的 TG 分析得到的分解温度和残余物质量分数¹⁾

Tab 3 $T_{10\%}$, T_p , $W_{800\text{C}}$ of PP/APP, PP/PP-g-MAH/APP/OMMT and PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 by TG analysis

| 试样 | $T_{10\%}/\text{C}$ | T_p/C | $W_{800\text{C}}$ |
|--------------------------|---------------------|----------------|-------------------|
| PP/APP | 294.75 | 343.38 | 0 |
| PP/PP-g-MAH/APP/OMMT | 304.78 | 376.50 | 7.81 |
| PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 | 305.30 | 385.74 | 8.55 |

注: 1) $T_{10\%}$ 为失重 10% 所对应的温度, 代表起始降解温度; T_p 为热失重速率峰值所对应的温度; $W_{800\text{C}}$ 为 800 °C 时试样残余质量分数。

2.4 冲击断面扫描电镜形貌分析

图 1 为试样冲击断面的扫描电镜照片。大家知道, 聚磷酸铵、尼龙 6 均为极性物质, 与非极性的基体聚丙烯相容性较差。PP 与蒙脱土相互作用也不强, 如在 220 °C 时, PP 的表面能为 20.6 mJ/m², 而蒙脱

土 OMMT 的表面能为 28 ~ 30 mJ/m²[6]。因此, 很容易理解图 1 中尼龙 6 与聚丙烯界面结合不很完善, 但由于 PP-g-MAH 反应型相容剂的存在, 使得 PP 与 PA6 不相容而易引起相界面孔洞的现象不明显。

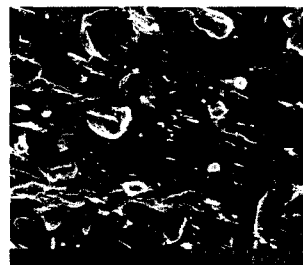


图 1 PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 阻燃材料冲击断面扫描电镜照片

Fig 1 SEM photographs of impact fracture surface of PP/PP-g-MAH/APP/OMMT/PA6 flame retardant composite

3 结论

1) 以聚磷酸铵为阻燃剂, 有机蒙脱土 OMMT 和尼龙 6 对 PP 具有协同阻燃作用, 当 OMMT 添加量为 4 phr、PA6 添加量为 8 phr 时, 体系氧指数为 25.1%, 具有自熄性。

2) 有机蒙脱土 OMMT 和 PA6 可使 PP/PP-g-MAH/APP 无卤复合阻燃体系热稳定性明显提高; 800 °C 时, 试样燃烧残余物质量分数 $W_{800\text{C}}$ 也显著提高, 说明蒙脱土和尼龙 6 对 PP 的热稳定性提高具有明显的促进作用。

3) 由于相容剂的存在, 与 PP 难相容的有机蒙脱土 OMMT 和 PA6 对体系力学性能影响较小。

参 考 文 献

- 1 应宗荣, 杨坤. 塑料工业, 2006, 34 (12): 43
- 2 蔡涛, 金艳. 合成树脂及塑料, 2006, 23 (4): 69
- 3 Michel B. J Fire Sci, 1999, 17 (11): 494
- 4 何淑琴, 胡源. 中国科学技术大学学报, 2006, 36 (4): 411
- 5 Zanetti M, Camino G. Macromol Rapid Commun, 2001, (22): 176
- 6 Chen L, Waong S C. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2004, 42: 2759

(本文于 2007-09-06 收到)

日东电工株式会社推出新型透明导电性膜

日东电工株式会社发明的新型透明导电性膜, 在透明膜基材的一个侧面有硬涂层, 进而在该硬涂层上有通过干法工艺形成的 10 ~ 300 nm 厚的 SiOX 膜, 在透明膜基材的另一个侧

面有 20 ~ 35 nm 厚的透明导电性薄膜。

该透明导电性膜具有良好的耐湿热性, 笔输入耐久性优异, 在冲压加工时能抑制裂纹的产生, 良好的耐湿热性, 即使在高温高湿的环境下, 也能抑制膨胀或卷曲的产生。