

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.008

无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的研制

胡志^{1,2}

(1. 中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400037; 2. 重庆科聚孚工程塑料有限责任公司,重庆 401332)

摘要:以尼龙 6 / 玻璃纤维 (PA6 / GF) 为基体材料,加入抗静电剂、无卤阻燃剂二乙基次膦酸铝 (ADP) 制备了矿用 PA6 / GF 复合材料,考察了复合材料的抗静电性能和阻燃性能,以及 ADP 加入对复合材料抗静电性能、力学性能和热稳定性能的影响。结果表明,抗静电剂 163 及抗静电剂 190 的加入能提高 PA6 / GF 复合材料的抗静电性能,当两者复配使用且质量比为 1 : 2 时,材料表面电阻率降低至 $9.7 \times 10^7 \Omega$; 阻燃剂 ADP 的加入能提高抗静电 PA6 / GF 复合材料的阻燃性能,当阻燃剂质量分数达到 15% 时,复合材料阻燃等级达到 UL94 V-0 级;此外,无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的综合性能优异,复合材料的抗静电性能、力学性能以及热稳定性能均能保持较好水平。

关键词: PA6; 玻璃纤维; 矿用; 无卤阻燃; 抗静电; 热稳定性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0035-04

Preparation of Halogen-Free Flame Retarded Antistatic Glass Fiber Reinforced Nylon 6 Composite

Hu Zhi^{1,2}

(1. Chongqing Research Institute Co. Ltd. of China Coal Technology & Engineering Group Corporation, Chongqing 400037, China; 2. Chongqing Copolyforce Engineering Plastics Co. Ltd., Chongqing 401332, China)

Abstract : The PA6 / GF composite was prepared by adding the antistatic agents and halogen-free flame retardant aluminum diethylphosphinate(ADP). The antistatic property and flame retardancy of the mine-used PA6 / GF were studied and the effect of antistatic property, flame retardancy and thermal degradation behavior of the composite after adding ADP were also investigated. The results show that the addition of antistatic agent 163 and antistatic agent 190 improve the antistatic properties of the PA6 / GF composite and the surface resistivity reduced to $9.7 \times 10^7 \Omega$ when the mass ratio of the two agents was 1 : 2. The addition of ADP improve the flame retardancy and when ADP content is 15%, the composite achieves UL 94 V-0 rating. Moreover, the flame retarded antistatic composites exhibit excellent comprehensive performance. Compared to the virgin PA6 / GF system, the antistatic properties, mechanical properties and thermal stability of the composites are also on a very good level.

Keywords : PA6 ; GF ; mine-used ; halogen-free flame retarded ; antistatic ; thermal stability

尼龙 (PA)6 具有优异的力学性能、韧性、电气性能,耐溶剂且易于成型加工,广泛用于交通运输、电子电气、仪器仪表、家用电器及办公仪器等领域。玻璃纤维 (GF) 增强 PA6(PA6 / GF) 是以 PA6 为基体,以 GF 为增强材料而制成的复合材料。GF 的加入,有利于提高复合材料的强度、热变形温度、耐腐蚀性,同时能改善复合材料的吸水性及成型收缩率,提高性能的同时能降低材料的成本^[1-3]。近年来,随着塑料应用领域的不断扩大,PA6 / GF 复合材料逐渐代替传统的钢材,广泛应用于煤矿电子电器领域,如矿用线圈盒、矿用电力通讯器材、矿用电动工具外壳等。但是,PA6 表面电阻率高,达到 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \Omega$,极易造成表面静电积聚,容易因表面放电引起火灾或爆炸^[4]。PA6 / GF 复合材料属于易燃

材料,燃烧速度快,放热量大,GF 的加入导致“灯芯”效应,会进一步降低材料的阻燃性能^[5]。所以 PA6 / GF 复合材料作为矿用材料使用时,必须进行阻燃抗静电处理。

PA6 / GF 复合材料传统的阻燃方式为卤系阻燃体系,如多溴联苯醚、多溴联苯、溴代苯乙烯等。但含卤阻燃体系在燃烧时产生有毒烟气,严重危害人类健康及造成环境污染,特别是当其应用于煤矿矿井这种封闭环境,其内部地形复杂、环境恶劣且富含腐蚀性气体和爆炸性气体,更容易造成“二次灾害”^[6]。因此,矿用材料的“无卤环保化”呼声日益

联系人: 胡志,博士,高级工程师,主要从事煤矿用新型材料以及高分子改性材料的理论与应用研究

收稿日期: 2014-11-17

增高。近年来,次磷酸类阻燃剂得到人们青睐,其阻燃产品密度低,阻燃剂用量少,燃烧时烟密度小,色泽较佳,电性能好,并且符合现行环保法规的相关要求^[7-11]。笔者研究了不同抗静电剂对 PA6/GF 复合材料的抗静电性能,同时研究无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝 (ADP) 的阻燃性能,及其对材料的抗静电性能、力学性能及热稳定性能的影响,研制出无卤阻燃抗静电且热稳定性能优异的矿用材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 牌号 M2400, 广东新会美达锦纶股份有限公司;

二乙基次磷酸铝 (ADP): 科莱恩化工有限公司;

GF: ER5301HP-2200, 重庆国际复合材料有限公司;

抗静电剂 163、抗静电剂 190: 市售。

1.2 仪器及设备

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

悬臂梁冲击试验机: ZBC1400-B 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

绝缘电阻测试仪: YD2683 型, 常州市扬子电子有限公司;

垂直燃烧仪: CZF-2 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 型, 德国 Netzsch 公司;

同向双螺杆挤出机: TE-65 型, 江苏科亚化工装备有限公司;

高速混合机: SHR-200 型, 张家港亿利机械有限公司;

干燥机: SD-9 型, 广州佳银塑机公司;

注塑机: SZ-90 型, 广东东华塑料机械公司。

1.3 试样制备

按表 1、表 2 的配方将 PA6、阻燃剂、抗静电剂及加工助剂加入到高速混合机中, 预先混合均匀, 再通过双螺杆挤出机挤出造粒。挤出机各区段温度控制在 200~230℃, 主机转速 300 r/min。挤出加工后得到的物料经冷却干燥后, 经注塑机注射成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速率

表 1 抗静电 PA6/GF 复合材料的配方

试样 编号	各组分质量分数				%
	PA6	GF	抗静电剂 163	抗静电剂 190	其它助剂
1 [#]	69	30			1
2 [#]	67.5	30	1.5		1
3 [#]	67.5	30		1.5	1
4 [#]	67.5	30	0.5	1	1

表 2 无卤阻燃抗静电 PA6/GF 复合材料的配方

试样 编号	各组分质量分数					%
	PA6	GF	ADP	复合抗静电剂	其它助剂	
5 [#]	67.5	30	0	1.5		1
6 [#]	62.5	30	5	1.5		1
7 [#]	57.5	30	10	1.5		1
8 [#]	52.5	30	15	1.5		1
9 [#]	47.5	30	20	1.5		1

50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试;

阻燃性能按 GB/T 11020-2005 测试;

表面电阻率按 GB/T 3836.1-2000 测试;

冲击性能按 GB 3836.1-2000 测试;

TG 分析: 升温速率为 10℃/min, 加热范围为 40~700℃, 体积为 75 μL 氮气的气体流速均为 60 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 抗静电剂对 PA6/GF 复合材料性能的影响

表 3 列出抗静电剂对 PA6/GF 复合材料的抗静电性能的影响。从表 3 可以看出, 单独添加抗静电剂 163 和抗静电剂 190, 都会使 PA6/GF 复合材料表面电阻率大幅度降低, 两者质量分数仅为 1.5% 时, 分别使表面电阻率降低至 $1.3 \times 10^9 \Omega$ 和 $8.7 \times 10^8 \Omega$, 但依然不能满足煤矿塑料制品表面电阻率不得高于 $3 \times 10^8 \Omega$ 的要求^[12]。但是将抗静电剂 163 和抗静电剂 190 按质量比为 1:2 复配后, 表面电阻率进一步降低至 $9.7 \times 10^7 \Omega$, 故在后续以抗静电剂 163 和抗静电剂 190 按质量比为 1:2 组成的复合抗静电剂为主进行讨论。

表 3 抗静电剂对 PA6/GF 复合材料的抗静电性能的影响

试样编号	表面电阻率 / Ω
1 [#]	4.2×10^{14}
2 [#]	1.3×10^9
3 [#]	8.7×10^8
4 [#]	9.7×10^7

2.2 阻燃性能

表 4 列出无卤阻燃抗静电 PA6/GF 复合材料的阻燃性能及抗静电性能。从表 4 可以发现, 增强 PA6 属于易燃高分子材料, 垂直燃烧测试为无级 (N.R)。阻燃剂 ADP 能非常有效地提高 PA6/GF

复合材料的垂直燃烧等级,在质量分数为 10% 时,即可使复合材料达到 UL 94 V-1 级 (3.2 mm);随着阻燃剂含量进一步增加,阻燃抗静电增强 PA6 垂直燃烧情况得到进一步改善,第一次燃烧时间和第二次燃烧时间均逐渐减少。在质量分数为 15% 时,即可使材料达到 UL 94 V-0 级 (3.2 mm),并且阻燃剂 ADP 的加入对材料的抗静电性能影响较小,所有配方的表面电阻率均小于 $3 \times 10^8 \Omega$,满足煤矿要求。

表 4 无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的阻燃性能及抗静电性能

试样编号	阻燃性能	表面电阻率 / Ω
5 [#]	N.R	9.7×10^7
6 [#]	N.R	1.2×10^8
7 [#]	V-1	1.1×10^8
8 [#]	V-0	1.4×10^8
9 [#]	V-0	1.5×10^8

2.3 力学性能分析

表 5 列出了抗静电 PA6 / GF 复合材料及其阻燃试样的力学性能。从 5[#]~9[#] 试样测试结果可以看出,与抗静电 PA6 / GF 复合材料相比,添加阻燃剂 ADP 使所得体系的力学性能有一定程度的下降。未添加阻燃剂的试样抗静电 PA6 / GF 复合材料的拉伸强度为 142 MPa,其拉伸强度随阻燃剂 ADP 的含量增加而降低,其值分别为 139,138,132 及 126 MPa。阻燃剂 ADP 的加入使断裂伸长率、弯曲强度及缺口冲击强度都有所下降,但是性能的降幅都较小,仍维持在较高的水平,此种阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料依然具有较好的应用价值。

表 5 无卤阻燃剂对矿用 PA6 / GF 力学性能的影响

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
5 [#]	142	2.8	215	22.2
6 [#]	139	2.4	207	21.7
7 [#]	138	2.5	200	20.5
8 [#]	132	2.0	194	18.1
9 [#]	126	1.8	176	16.8

2.4 热稳定性能研究

图 1、图 2 分别为无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的 TG 及 DTG 曲线。相关数据列于表 6 中。从试样测试结果可以发现,无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料与未加阻燃剂的抗静电 PA6 / GF 复合材料的热分解过程相似,主要失重均发生在 350 ~ 500℃ 之间。抗静电 PA6 / GF 复合材料的初始分解温度 (材料失重 5% 时) 为 382℃,最大分解温度为 437℃。加入阻燃剂 ADP 后能够促进复合材料提前分解,当 ADP 的质量分数为 5%~20% 时初始

分解温度分别降低至 372,378,376,375℃,最大分解温度也都降低了 13℃ 左右。抗静电 PA6 / GF 复合材料在 700℃ 的质量保持率为 30.7%,其主要为残留的 GF,但是当阻燃剂 ADP 的质量分数为 20% 时,质量保持率却从未加阻燃剂的 30.7% 显著提高至 36.9%。阻燃剂 ADP 加入后,体系的初始分解温度提前,其原因可能是 ADP 通过化学反应促进 PA6 基材热降解失重,从而加速了复合材料的成炭过程;随着阻燃剂含量的增加,试样的最大分解温度也逐渐提前,但并不明显,该阶段的热失重主要是基材 PA6 的热降解失重。阻燃体系的质量保持率也随着阻燃剂含量的增加而增加,这意味着有更多的试样进入了固相,相对减少了可燃性挥发气体的产生,从而提高复合材料的阻燃性能。

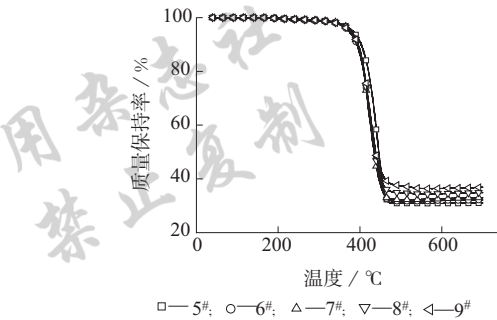


图 1 无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的 TG 曲线

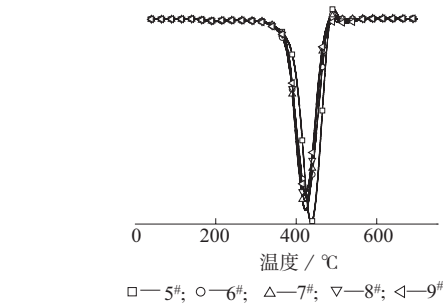


图 2 无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的 DTG 曲线

表 6 无卤阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料 TG 实验数据

试样编号	初始分解温度 / °C	最大分解温度 / °C	最大失重速率 / (% · min ⁻¹)	质量保持率 / %
5 [#]	382	437	12	30.7
6 [#]	372	426	11	32.2
7 [#]	378	424	11	33.0
8 [#]	376	423	11	34.9
9 [#]	375	422	10	36.9

3 结论

(1) 抗静电剂 163 与抗静电剂 190 具有一定的协同作用,当其质量比为 1 : 2 组成复合抗静电剂时,PA6 / GF 复合材料抗静电性能优异。

(2) 无卤阻燃剂 ADP 对抗静电 PA6 / GF 复合

材料具有较好的阻燃效果,当阻燃剂质量分数达15%时,阻燃抗静电 PA6 / GF 复合材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级。

(3) 无卤阻燃剂 ADP 的加入对复合材料的抗静电性能、力学性能及热稳定性能的影响都很小,可以制备出综合性能优异的矿用 PA6 / GF 复合材料。

参考文献

- [1] Thomason J L, Vlugg M A. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:1.Tensile and flexural modulus[J]. Composites Part A, 1996, 27:477-484.
- [2] Thomason J L, Groenewoud W M. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:2.Thermal properties[J]. Composites Part A, 1996, 27:555-565.
- [3] Thomason J L, Vlugg M A, Shipper G, et al. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene:Part 3.Strength and strain at failure[J]. Composites Part A, 1996, 27:1 075-1 084.
- [4] 刘卫平. 抗静电增强尼龙 6 的开发和应用[J]. 中国塑料, 1998, 12(5):16-18.
Liu Weiping. Development and application of anti-static reinforced nylon 6[J]. China Plastics, 1998, 12(5):16-18.
- [5] Scharrel B, Pötschke P, Knoll U, et al. Fire behaviour of polyamide 6 / multiwall carbon nanotube nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2005, 41:1 061-1 070.
- [6] 金小汉. 煤矿用聚合物制品安全性能评价方法的探讨[J]. 矿业安全与环保, 2008, 35(2):59-61.
Jin Xiaohan. Discussion on the evaluation method used in mine-used plastics safety performance[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2008, 35(2):59-61.
- [7] Braun U, Scharrel B, Fichera M A, et al. Flame retardance mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(8):1 528-1 545.
- [8] Braun U, Scharrel B. Flame retardance mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine cyanurate in glass-fibre-reinforced poly(1,4-butylene terephthalate)[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2008, 293:206-217.
- [9] Braun U, Bahr H, Sturm H, et al. Flame retardance mechanisms of metalphosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fibre reinforced poly(1,4-butylene terephthalate):The influence of metal cation[J]. Polymer for Advanced Technologies, 2008, 19:680-692.
- [10] Laachachi A, Cochez M, Leroy E, et al. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate):Interactions between metal oxidenanoparticles and phosphinates[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92:61-69.
- [11] Gallo E, Braun U, Scharrel B, et al. Halogen-free flame retarded poly(butylene terephthalate)(PBT) using metal oxides / PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94:1 245-1 253.

神宁烯烃公司聚丙烯产量创新高

2014年,神宁集团煤化工烯烃公司生产聚丙烯 52.06 万 t,创生产 4 年来最高纪录。

一年来,神宁烯烃公司认真开展设备、电气、仪表日常维护、保养,全面推行计划检修与标准化检修,定期开展大机组状态监测与分析,运行参数分析,加强日常维护保养,强化对操作的监督指导,落实监控措施,大力开展气化炉稳定运行、甲醇制丙烯收率提高等技术攻关活动,确保了重点装置、重点设备长周期、满负荷运行。
(中化新网)

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订购。

1. 2004~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2014 年 15 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

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

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>