

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.03.010

超韧无卤阻燃尼龙6防暴服专用料的研制

刘志, 马璐, 宋航

(温州科力塑业有限公司, 浙江温州 325204)

摘要:采用双螺杆挤出加工工艺,通过添加不同组分制得超韧无卤阻燃尼龙(PA)6材料,比较了不同黏度PA6、增韧剂、阻燃剂及加工工艺对材料性能的影响。结果表明,中黏搭配低黏PA6材料可获得最佳的冲击性能和加工性能;在添加15份马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物增韧剂时增韧效果最好;小粒径、高含量(红磷)红磷母粒的阻燃效果较好且对体系的力学性能影响较小; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有很好的协效阻燃和消烟作用,在添加量为3份时效果最佳;适当的螺杆组合可提高体系的阻燃稳定性。

关键词:尼龙6;超韧;红磷阻燃;防暴服

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)03-0050-04

Development of Super Toughened Halogen-free Flame Retardant PA6 Riot Suit Special Material

Liu Zhi, Ma Lu, Song Hang

(Wenzhou Keli Plastic Co. Ltd., Wenzhou 325204, China)

Abstract : Super toughened halogen-free flame retardant nylon(PA) 6 flame was prepared by adding different components using twin-screw extrusion process. The effects of different viscosity nylon 6, toughening agents, flame retardants and processing technology on the material properties were studied. The results show that the material can obtain optimum impact resistance and processability by mixing middle viscosity PA6 with low viscosity PA6 ; the toughening effect is the best when adding 15 parts POE-g-MAH ; red phosphorus masterbatch of small size and high phosphorus content has good flame retardancy and less impact on the mechanical properties of the system ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ has a good synergistic effect of flame and smoke, and the optimal content is three parts ; appropriate screw combination can improve flame stability of the system.

Keywords : nylon 6 ; super toughened ; red phosphorus flame retardant ; riot suit

尼龙(PA)6是一种强极性的、分子间能形成氢键的且具有一定反应活性的结晶性聚合物^[1],其具备优良的刚性、韧性、流动性和耐溶剂性能。但是其干态和低温时的冲击强度较低,具有明显的缺口敏感性,且较低的阻燃等级限制了其应用,为此对PA6的改性一直备受国内外研究人员的关注^[2-5]。

防暴服要求各防护层部件材料达到一定的耐高低温性能、耐穿刺性能、抗冲击性、击打能量吸收性能、阻燃性能,PA6经改性后可用于防爆服的制备。

笔者通过共混改性工艺,选用不同的PA6基料、增韧剂和阻燃剂进行反复试验,最终取得了良好效果,满足了客户对防暴服材料的使用要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6:中黏M2800(黏度约2.8 Pa·s),低黏M2500(黏度约2.5 Pa·s),广东新会美达锦纶股份

有限公司;

增韧剂A:马来酸酐接枝聚乙烯(PE),市售;

增韧剂B:马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE),市售;

增韧剂C:马来酸酐接枝POE混PE,市售;

红磷母粒P1:微胶囊包覆,红磷粉含量80%,粒径13 μm(1000目),市售;

红磷母粒P2:微胶囊包覆,红磷粉含量40%,粒径25 μm(500目),市售;

红磷母粒P3:普通红磷,红磷粉含量40%,粒径25 μm,市售;

其他助剂:市售。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机:SHJ-30型,南京卓越挤出装备有限公司;

*联系人:刘志,主要从事尼龙、聚丙烯等改性工程塑料研发工作
收稿日期:2014-12-18

注塑机:宁波海天塑机集团有限公司;

万能试验机:ETM104B型,深圳万测实验设备有限公司;

冲击试验机:XJUD-5.5型,承德市聚缘检测设备制造有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:XNR-400B型,承德市聚缘检测设备制造有限公司;

阻燃性能测试仪:HVR-4型,广州中天电子设备有限公司

1.3 工艺流程及工艺条件

将干燥后的PA6与红磷阻燃剂、增韧剂和其他助剂在双螺杆挤出机(长径比为40:1)中混合造粒,挤出温度220~260℃;螺杆转速300~360 r/min,制备出无卤阻燃PA6改性粒料。粒料干燥后注塑测试样条,注塑温度230~260℃。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040.2-2006标准进行测试;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1043.1-2008测试;

MFR按GB/T 3682-2000测试;

阻燃性能按GB/T 2408-2008标准测试。

2 结果与讨论

2.1 基料的选择

由于最终注塑产品较大且薄,这就要求所用材料具备良好的流动性和韧性。但通常高流动性与高韧性是此消彼长的。表1为不同黏度PA6基体及添加了15份增韧剂B时的性能比较。由表1可知,中黏PA6-M2800为基体的增韧配方缺口冲击强度高,但其MFR太低,流动性较差,满足不了加工要求;而低黏PA6-M2500为基体的增韧配方流动性好,MFR提高了近一倍多,但其缺口冲击强度较低。

表1 不同黏度PA6基体及添加15份增韧剂时的性能比较

项目	M2500	M2800	M2500+ 增韧剂B	M2800+ 增韧剂B	M2500+ 20%M2800+ 增韧剂B
拉伸强度/MPa	70	73.9	51.2	60.3	56
断裂伸长率/%	48.8	70.6	108	121	200
弯曲强度/MPa	100.7	110.7	73.2	83.6	69.6
弯曲弹性模量/MPa	2451	2522	1783	1856	1788
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	4.1	6.1	45(PB ¹⁾)	60(PB)	59(PB)
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	67.2	33.8	22.8	10.8	18

注:1)PB代表部分断裂,下同。

这是因为不同黏度基体材料的分子量大小不同,高黏度的分子量大,分子链相对较长,彼此间缠绕的更多,基体韧性好。由于增韧剂为热塑性弹性体,黏度高,不利于分散。而高基体黏度有利于分散相粒径细化,分散相颗粒之间的距离缩短,容易发生脆韧转变^[6]。据此设计了以PA6-M2500为主,确保流动性,添加20%含量的PA6-M2800用来分散增韧剂,最终达到了流动性与韧性的平衡。

2.2 增韧剂的选择

目前市面上的PA增韧剂主要有马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM)、马来酸酐接枝POE、马来酸酐接枝PE及马来酸酐接枝POE混PE。其中马来酸酐接枝EPDM的流动性差、价格高且EPDM本身含有的双键耐候性方面具有缺陷,所以越来越被弃用。笔者选择其余三种市面上常用的增韧剂(含量均为15%)作为对比,性能见表2。

表2 不同增韧剂增韧PA6性能比较

项目	增韧剂A	增韧剂B	增韧剂C
拉伸强度/MPa	45	56	53
断裂伸长率/%	95	200	110.5
弯曲强度/MPa	73	69.6	71.6
弯曲弹性模量/MPa	1850	1788	1805
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	35(PB)	59(PB)	50(PB)
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	16.5	18.0	14

从表2可以看出,基体在添加15份增韧剂后的增韧效果为马来酸酐接枝POE最佳,其次马来酸酐接枝POE混PE,马来酸酐接枝POE最差。这主要是因为PE相对POE具有更高的结晶度,因此PE含量越多刚性越大,韧性越低。

2.3 阻燃剂的选择

目前防暴服盔甲层材料常用溴系阻燃剂,但是此体系阻燃剂添加量大,且需添加协效阻燃剂三氧化二锑,这导致材料的密度大。笔者实验发现要达到相同阻燃效果,溴系材料的密度比红磷体系高约10%;且溴系阻燃剂成本高;更为关键的是溴系阻燃剂燃烧时会产生大量的浓烟,危害防暴服穿戴使用者的健康,降低战斗力,严重时更会由于浓烟的产生危害执法者的生命安全。其他无卤阻燃剂如三聚氰胺氰尿酸盐、次磷酸盐等磷、氮系无卤阻燃剂或成本太高,或在添加高含量增韧剂后阻燃效果差。权衡利弊,笔者选择了低烟、无卤、高效的红磷阻燃剂作为研究对象。表3示出基体为PA6-M2500+20%PA6-M2800+15%增韧剂B时,不同红磷母粒对基体性能的影响。

表3 不同红磷母粒及用量对 PA6 基性能的影响

项目	P1(7份)	P2(14份)	P3(14份)
拉伸强度 /MPa	48	42	38
断裂伸长率 /%	108	85	80
弯曲强度 /MPa	65	56	50
弯曲弹性模量 /MPa	1653	1612	1568
缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	45(PB)	33(PB)	22(PB)
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	12.6	13.2	16.8
阻燃等级 (3.2 mm)	V0	V1	V1

从表3可以看出,红磷的加入对材料性能的影响较大,当微胶囊包覆红磷 P1 在添加 7 份时基础配方阻燃等级达 V0 级,当 P2 普通红磷添加到 14 份时体系的红磷含量与 P1 添加 7 份红磷含量一样,但实验的阻燃等级只有 V1 级且缺口冲击强度比 P1 体系低了 12 kJ/m²,拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量也均低于 P1 体系,这主要是因为 P2 红磷阻燃剂的粒径大难以较小尺寸均匀分布在体系中所造成的。在都添加 14 份时, P3 与 P2 红磷含量在体系中一样,但 P3 体系的 MFR 比 P2 体系高 3.6 g/10 min,冲击强度却低了 11 kJ/m²。这主要是因为二者的载体不同, P2 为弹性体载体可起到增韧作用,而 P3 为 PA 载体。综合考虑选择小粒径、高红磷含量的 P1 作为材料的首选阻燃红磷母粒。

2.4 Mg(OH)₂ 协效阻燃效果

叶红卫等^[7]研究了在红磷阻燃体系中加入 Mg(OH)₂ 可起到有效的协效阻燃作用,笔者以 P1 红磷阻燃剂验证 Mg(OH)₂ 协效阻燃作用,试验中 P1 在用量为 7 份时基础配方可达 3.2 mm V0。为验证 Mg(OH)₂ 的协效阻燃作用,将 P1 的用量降为 5 份,分别添加 2 份、3 份和 5 份的 Mg(OH)₂ 制备样品(组成为 PA6-M2800+15% 增韧剂 B+5% 红磷母粒 P1),测试结果如表4所示。

表4 协效阻燃体系以及性能测试结果

项目	Mg(OH) ₂ 用量 / 份		
	2	3	5
拉伸强度 /MPa	45	40	34
断裂伸长率 /%	95	88	81
弯曲强度 /MPa	60	55	47
弯曲弹性模量 /MPa	1868	1805	1723
缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	43(NB)	40(NB)	35(NB)
阻燃等级 (3.2 mm)	V1	V0	V0

从表4可以看出, Mg(OH)₂ 有很好的协效阻燃作用,但其用量应有一定的范围,否则其阻燃性能虽好但力学性能和加工性能衰减严重^[8]。从表4可看出,添加 3 份 Mg(OH)₂ 时效果较好,同时 Mg(OH)₂ 还具有很好的消烟效果。李志强等^[9]研究发现, Mg(OH)₂ 的阻燃作用主要发生在固体降解区,即减

少可燃物的产生,减少烟雾的形成,另外最外层的燃烧产物区有冲淡和吸收一部分烟雾的作用。笔者在注塑机射出时发现加入 Mg(OH)₂ 的材料比没加 Mg(OH)₂ 的材料浓烟明显减少。

2.5 螺杆组合的改进

批量生产时,笔者进行燃烧实验发现五根试样燃烧不能同时通过标准,分析是螺杆组合较强造成的,因为超韧无卤阻燃尼龙 6 防爆服材料体系组分较多,且增韧剂、红磷母粒、Mg(OH)₂ 等都需要在基体中以较小的粒径存在才能使材料的各方面性能达到最优。这就要求螺杆的组合要有一定的剪切能力^[10]。但体系中的红磷母粒易分解,若螺杆剪切太强,则其阻燃性能会严重下降,笔者在组合混合段的基础上减少剪切块,同时增加螺纹混合元件(SME)加强组分在基体树脂中的分散,后取样测试在其他性能达标的情况下材料的阻燃性能稳定。

3 结论

(1) 选择中黏 PA6 搭配低黏 PA6 可以加强增韧剂在树脂中的分散,同时具有更好的加工性能。

(2) 马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物具有最佳的增韧效果。

(3) 小粒径、高含量(红磷)微胶囊红磷母粒对 PA6 载体有较好的阻燃效果,且对冲击强度的影响也较低。

(4) Mg(OH)₂ 作为协效阻燃剂可以减少阻燃剂的用量,但添加过多会使其他性能下降,同时 Mg(OH)₂ 具有很好的消烟作用,在加工过程中可减少对人的危害。

(5) 适当减少熔融段剪切并增加 SME 类分散块可使复合材料的阻燃稳定性得到提高。

(6) 制得缺口冲击强度为 40 kJ/m²,阻燃等级达 V0 级(3.2 mm),易于成型加工的超韧无卤阻燃 PA6 复合材料并成功应用于防爆服制品上。

参考文献

- [1] 邓如生,魏运方,陈步宁,等.聚酰胺树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
Deng Rusheng, Wei Yunfang, Chen Buning, et al. Polyamide resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 李联峰,李凡.我国阻燃尼龙的发展现状[J].工程塑料应用, 2011, 39(11): 89-92.
Li Lianfeng, Li Fan. Research progress on flame-retardant nylon in China[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11): 89-92.
- [3] 邵会菊,秦舒浩,张纯,等.接枝 POE 增韧尼龙 6 的性能[J].塑料, 2012, 41(5): 21-23.

- Shao Huiju, Qin Shuhao, Zhang Chun, et al. Property of POE graft copolymer / PA6 blends[J]. *Plastics*, 2012, 41(5):21-23.
- [4] 郭强,杨克俭,刘京力,等.高流动性尼龙6的增强增韧改性研究[J].*塑料工业*, 2014, 42(7):43-46.
- Guo Qiang, Yang Kejian, Liu Jingli, et al. Study on strengthen toughening modification of high-flow nylon 6[J]. *Plastics Industry*, 2014, 42(7):43-46.
- [5] 王萍丽,孔壮志,季君晖. POE-g-MAH对尼龙6的增韧改性[J].*高分子材料科学与工程*, 2012, 28(4):73-75.
- Wang Pingli, Kong Zhuangzhi, Ji Junhui. Structure and mechanical properties of nylon-6 toughened by POE-g-MAH[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(4):73-75.
- [6] Wu S. Chainstructure, phasemorphologyandtoughnessrelationships in polymers and blends[J]. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(13):753-761.
- [7] 叶红卫,刘玲.红磷/氢氧化镁高效阻燃体系研究[J].*石化技术与应用*, 2000, 18(6):338-340.
- Ye Hongwei, Liu Ling. Study on high effective flame retardant system of red phosphorus / magnesium hydroxide[J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2000, 18(6):338-340.
- [8] 刘玲. LLDPE/LDPE/Mg(OH)₂/红磷高效阻燃体系的研究[J].*上海塑料*, 2004, 12(4):17-20.
- Liu Ling. Study on high-effective flame retardant system of LLDPE / LDPE / Mg(OH)₂ red phosphorus[J]. *Shanghai Plastics*, 2004, 12(4):17-20.
- [9] 李志强,向兰,魏飞.阻燃级氢氧化镁的阻燃消烟机理及制备方法[J].*盐湖盐与化工*, 2004, 33(2):1-3, 7.
- Li Zhiqiang, Xiang Lan, Wei Fei. Fire resistant & smoke vanishing mechanism and production method of flame retardant type magnesium hydroxide[J]. *Sea Lake Salt and Chemical Industry*, 2004, 33(2):1-3, 7.
- [10] 刘成伟,高原,王静江,等.不同螺杆组合和加料工艺对改性ABS力学性能的影响[J].*工程塑料应用*, 2006, 34(2):60-63.
- Liu Chengwei, Gao Yuan, Wang Jingjiang, et al. Effects of screw configuration and feeding process on the mechanical property of modified ABS[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(2):60-63.

硬质聚氨酯泡沫塑料材料国内外标准的差别

近20年来,我国聚氨酯工业发展很快。由于该产品具有非常低的导热系数及透水蒸汽性,质轻、比强度高,加之其与纸、金属、木材、水泥板、砖墙塑料板、沥青毡等具有很强的粘接性,不需另加其它粘合剂等优点,已为众多的工业及民用部门所采用。但是,聚氨酯与其它有机高分子材料一样是一种可燃性较强的聚合物。硬质聚氨酯泡沫塑料的密度小,绝热性能好,与外界的暴露面比其它材料大,因此更容易燃烧。随着聚氨酯泡沫塑料的广泛运用,其材料的阻燃、防火等问题已成为迫切需要解决的重要课题。

在我国,由于不慎引燃聚氨酯泡沫塑料而导致火灾的事件时有发生,给聚氨酯泡沫的应用带来了一些负面影响。在国外许多专家甚至认为这个问题是硬质聚氨酯泡沫塑料今后能否继续发展的关键之一。因此硬质聚氨酯泡沫塑料的耐燃性、安全性,已成为能否用于建筑材料的重要技术指标。许多国家的建筑立法机构都制定了一系列难燃法规,与此同时又相应的制定了一系列对聚氨酯泡沫塑料燃烧性能的测试方法。

欧盟聚氨酯标准有如下新规定:

(1) 料燃烧性能级别的划分由原来五个级别改为 A1, A2, B, C, D, E, F 级七个级别。

(2) 欧盟新标准是系列标准,它的第二、三、四部分是通过耐火试验确定分级方法,第五部分是关于外部火焰屋顶试验确定分级方法。

(3) 聚氨酯对燃烧特性的内涵已从原来单纯的火焰传播和蔓延,扩展到包括燃烧热释放量、燃烧烟密度以及燃烧毒性等参数。

同时,欧盟新标准又规定了一些试验方法既考虑了实际

场景,又考虑了材料的最终用途。所以欧盟新标准,是有更实际的代表性和科学性,我国原有的 1997 版标准也应改变并与国际接轨。

基于上述原因,我国政府于 2006 年参照欧盟 EN13501-1 标准,对我国原 GB 8624-1997 版本作了全面的修订,制定了 GB 8624-2006《建筑材料燃烧性能分级方法》新标准,其中除在 A2, B, C 级中增加了材料产烟毒性附加分级外,其它部分都完全与欧盟标准一致。

2012 年,我国根据节能建筑的形势新变化,公安部又制定并于 2013 年 10 月 1 日正式执行 GB 8624-2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》标准,即现在正在执行的新国标。新国标基本上是沿习 GB 8624-2006 版标准,但它有更严格的规范和检验标准。它划分的级别标准是将原 GB 8624-2006 检验判断为 A1 级和 A2 级对应为不燃 A 级;将原检验判断为 B 级和 C 级对应为难燃 B1 级;将原检验判断为 D 级和 E 级的对应为可燃 B2 级;将原检验判断为 D 级和 E 级的对应为 B3 级。

(保温网)

埃克森美孚化学推出密封剂树脂

埃克森美孚化学公司已推出一种新的密封剂树脂 Vistamax 3588FL,据称可取代标准共聚聚丙烯,用于流延 PP 薄膜和双向拉伸 PP 薄膜中。

这家总部位于美国得克萨斯州休斯敦的公司称, Vistamax 3588FL 具备较低的起封温度和较宽的热粘窗口,可加快包装线的包装速度和提高效率。其气密区更大,改善了流延 PP 薄膜的食品防腐性能。

埃克森美孚介绍,利用市售的色母料可以控制其摩擦系数,避免了直立填充和密封包装存在的问题,甚至可以采用较敏感的薄膜如金属化流延 PP 薄膜。

(塑新网)