

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.008

高强度阻燃导电尼龙材料制备

何杰,刘苏芹,余进娟,李春松,赵红玉,杨焕军,赵望冲,张友强

(中国兵器工业集团第五三研究所余姚分所,余姚 315400)

摘要:以炭黑(CB)及碳纤维(CF)为复合导电填料,配合溴系或磷系阻燃剂,以玻璃纤维(GF)为增强剂,制备了高强度阻燃导电PA66材料,研究了各种添加剂对材料导电性能、阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,为使材料具有较好的导电性能和阻燃性能,导电填料中的CF含量不宜过低或过高,阻燃剂宜采用红磷母粒;当导电填料中CB与CF质量比为2/8、导电填料质量分数为10%,红磷母粒质量分数为12%、GF质量分数为40%时,采用相对黏度为 $2.37\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的PA66树脂所制备的高强度阻燃导电PA66材料的阻燃等级达到UL 94 V-0级,表面电阻率为 $7.6\times 10^2\ \Omega$,弯曲强度,拉伸强度和缺口冲击强度分别为298,210 MPa和 20 kJ/m^2 ,完全满足客户要求,已成功应用于某电力系统部件。

关键词:尼龙66;阻燃;导电;玻璃纤维

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0034-04

Preparation of High Strength Nylon Material with High Flame Retardancy and Conductive

He Jie, Liu Suqin, She Jinjuan, Li Chunsong, Zhao Hongyu, Yang Huanjun, Zhao Yunchong, Zhang Youqiang

(CNGC Institute 53 Yuyao Branch, Yuyao 315400, China)

Abstract: Using carbon black (CB) and carbon fiber (CF) as composite conductive filler coordination with brominated or phosphate flame retardant and glass fiber (GF) as reinforcer, the high strength nylon (PA) 66 materials with high flame retardancy and conductive were prepared. The effects of the additives on the flame retardancy, conductive and mechanical properties of the materials were studied. The result show that, for making the materials have better conductive property and retardancy, the CF content in the composite conductive filler can not be too low or too high, the appropriate flame retardant is red phosphorus masterbatch. When the mass ratio of CB and CF in the composite conductive filler is 2/8, the mass fraction of the conductive filler, red phosphorus masterbatch and GF is 10%, 12% and 40% respectively and the relative viscosity of PA66 matrix resin is $2.37\text{ Pa}\cdot\text{s}$, the flame retardant grade of the prepared material reaches UL 94 V-0 grade, the surface resistivity is 7.6×10^2 , the flexural strength, tensile strength and notched impact strength is 298, 210 MPa and 20 kJ/m^2 respectively, which can meet the requirements of clients and be applied to electric power system products.

Keywords: PA66; flame retardant; conductive; glass fiber

尼龙(PA)作为工程塑料具有较高的强度、优异的耐热性能、良好的尺寸稳定性等特点,广泛用于机械、汽车、仪表等领域。随着电子工业及信息技术产业的迅速发展,对于功能性聚合物材料的需求越来越迫切,导电PA具有易加工、尺寸稳定性好、电阻率可调节幅度大等特点,在微波吸收、电磁屏蔽、井下作业等领域备受欢迎^[1]。另外,随着欧盟RoHS指令的提出,无卤阻燃已成为阻燃材料发展的必然趋势^[2]。因此,制备具有优异导电性能、阻燃性能、加工性能的高强度PA材料以适应产业发展需求,满足特殊场合对尼龙材料高导电性、高阻燃性、高强度的使用要求^[3]。笔者以炭黑(CB)、碳纤维(CF)

为增强剂,制备了高强度阻燃导电PA66材料,考察了各种添加剂对材料导电性能、阻燃性能和力学性能的影响,该材料具有较高的力学强度、优异的电性能和阻燃性能,成功用于电力系统产品部件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: EPR24和EPR27,中国平煤神马股份能源化工集团有限责任公司;

GF: 988A,桐乡巨石股份有限公司;

CF: T-700,上海久扶碳纤维材料有限公司;

导电CB: 粒径30 nm,美国卡博特特种化学公

联系人: 刘苏芹,硕士,主要研究方向为高分子材料改性加工

收稿日期: 2013-11-27

司;

红磷阻燃母粒:四川晨光化工研究院;

溴二苯醚 (DBDPO): 山东寿光光大工贸有限公司;

三氧化二锑 (Sb_2O_3): 常州市同旺化工有限公司;

增韧剂: 自制;

其它助剂: 市售。

1.2 主要设备及仪器

电热鼓风干燥箱: WMK-08 型, 山东电热仪器厂;

高速混合机: SHR-10A 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆 (南京) 机械有限公司;

注塑机: HIT-90W1 型, 浙江海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机: Instron 8032 型, 英国 Instron 公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 吴忠试验机厂;

电阻率测试系统: 美国 Keithley 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): QUANTA200 型, 美国 FEI 公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备

将 CB 和少量 PA66 加入高速混合机, 低速搅拌 2 min; 加入液体润滑剂, 高速搅拌 3 min; 然后加入适当比例 PA66、增韧剂、抗氧剂、阻燃剂, 混合均匀; 将混匀后的材料加入双螺杆挤出机中, 设定合理的挤出温度及螺杆转速, 引入纤维, 挤出造粒; 将制得的粒料放入 110℃ 高温烘箱中, 干燥 4 h, 然后注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 试样类型 I 型;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 试样类型 I 型;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 试样类型 I 型;

表面电阻率 (ρ_s) 按 GB/T 1410-2006 测试;

阻燃性能按 UL 94 测试;

将冲击试样在低温下脆断, 用 SEM 观察断面微观形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 导电填料对材料性能的影响

以牌号为 EPR24 的 PA66 为基体树脂, 将 CB 和 CF 复配成导电填料, 研究了 CB 与 CF 质量比及导电填料含量对制备的高强度阻燃导电 PA66 材料 ρ_s 的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 随着导电填料含量的增加, 材料的 ρ_s 明显降低, 当导电填料质量分数达到 10% 时, ρ_s 在 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6 \Omega$ 之间; 在相同的导电填料含量下, 随着 CF 在导电填料中的含量的提高, ρ_s 呈降低趋势, 说明 CF 的导电性高于 CB。当导电填料质量分数为 10%, CB 与 CF 质量比为 2/8 时, 材料的 ρ_s 降低到 $1 \times 10^4 \Omega$ 左右, 而当 CB 与 CF 质量比为 1/9 时, ρ_s 降低到 $1 \times 10^3 \Omega$ 左右。当 CF 在导电填料中的含量较低时, 少量 CF 无法充分搭接形成导电网络, 随着 CF 在导电填料中的含量增加, 纤维间实现有效“搭接”, 形成导电通路, 从而提高了材料的导电性能。所以就导电性能来说, 导电填料中 CF 的含量不宜过低。

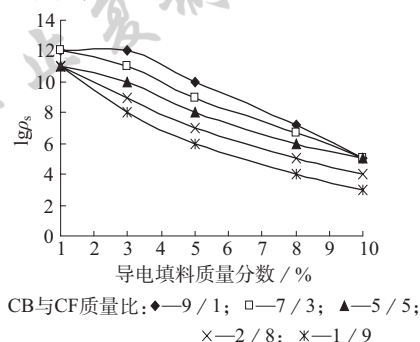


图 1 CB 与 CF 质量比及导电填料含量对材料 ρ_s 的影响

2.2 阻燃剂及导电填料复配对材料性能的影响

以牌号为 EPR24 的 PA66 为基体树脂, 采用溴系阻燃剂 DBDPO/ Sb_2O_3 和磷系阻燃剂红磷母粒, 讨论了这两种阻燃剂与导电填料的复配对材料阻燃性能和 ρ_s 的影响, 如表 1 所示。

表 1 阻燃剂及导电填料复配对材料阻燃性能和导电性能的影响

材料编号	阻燃剂种类	阻燃剂质量分数 / %	CB/CF 质量比 ²⁾	阻燃等级	ρ_s / Ω
1 [#]	DBDPO/ Sb_2O_3 ¹⁾	12	3/5	V-0	5.2×10^5
2 [#]	DBDPO/ Sb_2O_3	12	2/8	V-1	7.3×10^4
3 [#]	DBDPO/ Sb_2O_3	12	1/9	V-1	3.2×10^4
4 [#]	DBDPO/ Sb_2O_3	19	1/9	V-0	4.1×10^3
5 [#]	红磷母粒	10	3/5	V-0	6.0×10^5
6 [#]	红磷母粒	10	1/9	V-1	6.1×10^3
7 [#]	红磷母粒	12	1/9	V-0	6.5×10^3
8 [#]	红磷母粒	12	2/8	V-0	2.1×10^4

注: 1) 质量分数为 12% 的 DBDPO/ Sb_2O_3 阻燃体系中 DBDPO 与 Sb_2O_3 质量比为 9/3, 质量分数为 19% 的 DBDPO/ Sb_2O_3 阻燃体系中 DBDPO 与 Sb_2O_3 质量比为 14/5; 2) 指质量分数为 10% 的导电填料中 CB 与 CF 的质量比。

由表1可见,对于添加溴系阻燃剂的材料,随导电填料中CF含量的增加,材料的阻燃性能变差,若要达到UL 94 V-0级,则需将阻燃剂DBDPO/ Sb_2O_3 阻燃体系的质量分数增加到19%,这势必会影响材料的力学性能及加工性能,对于添加磷系阻燃剂的材料也存在类似现象。这是因为CB作为填料可产生覆盖、吸热等作用,强化阻燃效果,而CF作为导电、增强填料,在燃烧过程中易起“灯芯”的作用,起助燃效果。所以从阻燃效果方面来看,导电填料中CF的含量不宜过多。另外可以发现,相对于溴系阻燃剂,阻燃等级达到UL 94 V-0级时磷系阻燃剂所需的含量较低。且对比2[#]材料和8[#]材料以及3[#]材料和7[#]材料,发现当阻燃剂的质量分数及导电填料中CB与CF质量比均相同时,添加红磷母粒的材料阻燃性能和导电性能优于添加DBDPO/ Sb_2O_3 的材料。另外,虽然7[#]材料的电阻率比8[#]材料略低,但考虑到过多的CF可能会对材料其它阻燃指标造成影响,故最终确定阻燃剂为红磷母粒,其质量分数固定为12%,导电填料中CB与CF的质量比固定为2/8,导电填料的质量分数固定为10%。

2.3 GF对材料性能的影响

在阻燃剂及导电填料配方确定的基础上,加入了GF以增强PA66,表2为GF的含量对材料性能的影响。

表2 GF对材料性能的影响

GF质量分数/%	阻燃等级	ρ_s/Ω	弯曲强度/MPa
10	V-0	2.1×10^4	235
20	V-0	6.4×10^3	242
40	V-0	7.6×10^2	298

由表2可以看出,随GF含量的增加,材料阻燃等级均可达到UL 94 V-0级,而 ρ_s 呈现逐渐降低的趋势,弯曲强度得到明显提高。最终确定GF的质量分数为40%。

2.4 基体树脂相对黏度对材料加工性能的影响

考虑到所制备的高强度导电阻燃PA66材料中添加的助剂和纤维种类较多,因此加工性能必定受到影响,而基体树脂的黏度对加工性能的影响较为显著,故在其它助剂和纤维配方确定的情况下,研究了不同黏度的基体树脂对材料加工性能的影响,如表3所示(挤出温度和螺杆转速均相同)。由表3可见,随着基体树脂相对黏度的提高,材料在挤出成型时挤出机扭矩提高明显。另外,从单个制品的注

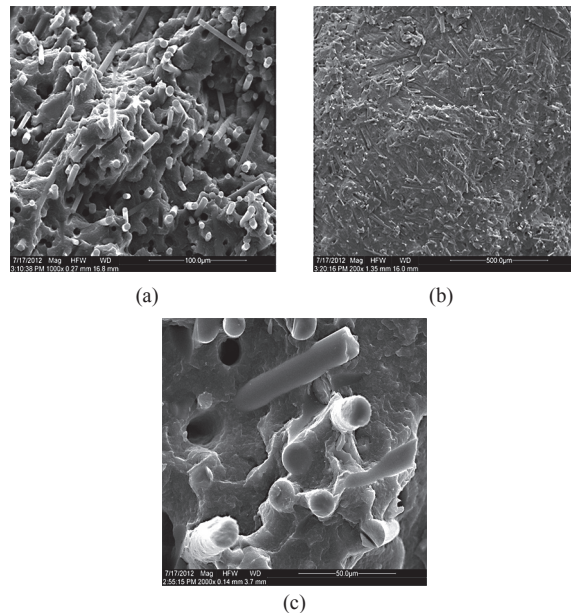
塑充模效果看,采用相对黏度较低的基体树脂制备的材料在注塑时其注塑压力明显降低,注塑的制品外观光滑,无明显浮纤,光泽度较好。因此,从材料的挤出成型、制品的注射成型来看,优选低相对黏度的基体树脂,以提高高强度导电阻燃PA66材料的流动性,从而提高产量,改善制品的外观质量。

表3 基体树脂相对黏度对材料加工性能的影响

PA66 牌号	相对黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	挤出机扭 矩/%	注塑压力/ MPa	制品外 观质量
EPR24	2.37	26.1 ~ 32.7	7	外观光滑,无 明显浮纤
EPR27	2.67	29.5 ~ 35.8	9	外表面纤维裸 露明显

2.5 材料的微观形貌

图2为所制备的高强度阻燃导电PA66材料的冲击断面SEM照片。从图2可见,纤维在树脂基体中分散较为均匀,大量纤维分散于材料中形成“骨架”,起到支撑的作用,从而使材料性能明显提高。GF与CF交叉分散,在材料受到外力冲击时,CF更容易从基体树脂中脱离,而GF受到外力时呈现明显的“脱粘”或断裂状态,因此,高强度阻燃导电PA66材料中强度的提高主要为来自GF的贡献,CF之间的搭接则形成有效通路,提高材料的导电性能。



a—放大1000倍; b—放大200倍; c—放大2000倍

图2 高强度阻燃导电PA66材料的冲击断面SEM照片

2.6 材料的最终性能

根据上述分析,最终确定了高强度阻燃导电PA66材料的配方,即:红磷母粒质量分数为12%、导电填料中CB与CF质量比为2/8、导电填料质

量分数为 10%, GF 质量分数为 40%, 基体树脂采用牌号为 EPR24 的 PA66, 在此配方下的材料最终性能见表 5。从表 5 可见, 笔者制备的高强度阻燃导电 PA66 材料的阻燃性能、导电性能和力学性能均满足客户的要求, 已成功应用于某电力系统部件。

表 5 高强度阻燃导电尼龙材料的最终性能

项 目	阻燃等级	ρ_s / Ω	弯曲强度 / MPa	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
指标值	V-0	10 ³	250	187	17
性能	V-0	7.6×10^2	298	210	20

3 结论

(1) 在高强度阻燃导电 PA66 材料的制备中, 导电填料采用 CB 和 CF 复合体系, 并适量增加导电填料中 CF 的含量, 再配合红磷母粒, 可有效兼顾材料的导电性能和阻燃性能。

(2) 采用低相对黏度的基体树脂可明显提高材料的加工性能, 改善相应制品的外观质量。

(3) 以牌号为 EPR24 的 PA66 为基体树脂, 当红磷母粒质量分数为 12%、导电填料中 CB 与 CF 质量比为 2 / 8、导电填料质量分数为 10%, GF 质量分

数为 40% 时, 所制备的高强度阻燃导电 PA66 材料的阻燃等级达到 UL 94 V-0 级, ρ_s 为 $7.6 \times 10^2 \Omega$, 弯曲强度, 拉伸强度和缺口冲击强度分别为 298, 210 MPa 和 20 kJ/m², 完全满足客户要求, 已成功应用于某电力系统部件。

参考文献

- [1] 刘建强. 抗静电增强尼龙 66 的研制 [J]. 中国工程科学, 2004, 6(6):77-78.
Liu Jianqiang. Study of antistatic and GF reinforced PA66[J]. Engineering Science, 2004, 6(6):77-78.
- [2] 李辉, 王旭华, 杨春兵, 等. 阻燃尼龙 66 的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(4):97-99.
Li Hui, Wang Xuhua, Yang Chunbing, et al. Research progress of flame-retardant PA66[J]. Engineering Plastic Application, 2011, 39(4):97-99.
- [3] 张国良, 徐艳, 许太尚, 等. 碳纤维增强尼龙齿轮在纺织机械上的应用 [J]. 制造材料, 2011, 49(12):39-41.
Zhang Guoliang, Xu Yan, Xu Taishang, et al. Application of carbon fiber reinforced nylon gear in the textile machinery[J]. Manufacturing Material, 2011, 49(12):39-41.

欢迎订阅 2014 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期, 全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2014 年定价 15 元 / 期, 全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

邮局汇款:

收款单位: 济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>