

阻燃抗静电预浸料及其性能

王 远 东 朱 涛

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 以反应型阻燃热固性低压酚醛树脂为基体, 玻璃纤维乱丝为增强材料, 乙炔炭黑为导电功能填料, 进行了复合材料预浸料的阻燃及抗静电性能研究。结果表明, 模压试样具有优异的阻燃抗静电性能、良好的力学性能和耐热性能。

关键词 酚醛树脂 预浸料 阻燃 抗静电

随着纤维增强树脂基复合材料应用的日益广泛, 具有阻燃及抗静电功能特性的结构复合材料在煤矿、电子及火炸药制品包装等应用领域得到快速发展。玻璃纤维增强树脂基复合材料是良好的绝缘体, 且大多为可燃材料, 由于受到摩擦、挤压和冲击等原因使复合材料制品表面积累电荷而产生静电, 引起静电放电, 导致生产故障、火灾、爆炸现象时有发生, 给社会带来巨大的经济损失和重大的人员伤亡事故^[1-4]。因此既要降低复合材料的电阻系数以使其具有良好的抗静电性, 又要提高复合材料的阻燃性, 以减少生产故障、火灾和爆炸事故的发生。

在复合材料预浸料的体系配方中同时添加阻燃剂和导电填料, 对材料及工艺性能会造成较大的负面影响。反应型阻燃热固性低压酚醛树脂具有粘度低、挥发份少、常温下稳定、高温迅速固化和耐烧蚀性能较好等优点, 适用于纤维增强预浸料的制备和低压成型^[5-6]。笔者在树脂胶液中添加不同比例的乙炔炭黑导电填料, 经捏合浸渍玻璃纤维后, 制备出既阻燃又能达到不同抗静电性能要求的复合材料预浸料。

1 实验部分

1.1 原材料

反应型阻燃热固性低压酚醛树脂, 自制;
乙炔炭黑: ACET, 南平化工厂;
中碱玻璃纤维开刀丝: CD11-48, 沈阳玻璃厂。

1.2 主要设备、仪器

真空捏合机: NHZ100 型, 江苏如皋市昇光捏合机厂;
塑料制品液压机: YTD71-45A 型, 天津市锻压机床厂;
电子拉力试验机: INSTRON8032 型, 英国 INSTRON 公司;
微机控制电子万能试验机: RGT-10A 型, 深圳

市瑞格尔仪器有限公司;
氧指数仪: FTT-OI 型, 英国 FTT 公司;
静电计: MODEL6517 型, 美国 KEITHLEY 公司;
马丁耐热试验箱: 110B 型, 上海实验仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 阻燃抗静电玻璃纤维预浸料的制备
原材料配方如表 1 所示。

表 1 原材料配方

原材料	低压酚醛树脂	乙炔炭黑	玻璃纤维开刀丝
质量份/份	40	0.4 ~4	60

预浸料的制备。将 1 份乙炔炭黑加入 15 份工业乙醇浸润后与酚醛树脂胶液混匀, 然后手工或用真空捏合机捏合浸渍玻璃纤维, 疏松晾至凝胶化与 B 阶段后备用。

(2) 复合材料试样制备

计算出所需预浸料的用量, 放入电热鼓风干燥箱内进行预烘, 然后放入模具中在塑料制品液压机上热压成型, 制得标准试样。

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;
表面电阻按 GB/T 1410-2006 测试;
拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试;
弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试;
马丁耐热性能按 GB/T 1035-1970 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

用反应型阻燃热固性低压酚醛树脂浸渍的玻璃纤维增强预浸料具有优异的阻燃性能。在高温情况下酚醛树脂首先吸热升温, 达到分解温度时开始分解, 在分解过程中又吸收许多热量并释放出小分子

气体形成气膜保护层,使燃烧热下降。同时,树脂分解后残留的碳化层形成石墨结构,起到保护内层材料免遭破坏,进而减缓或终止燃烧的阻燃作用。炭黑用量对复合材料氧指数的影响如图1所示。

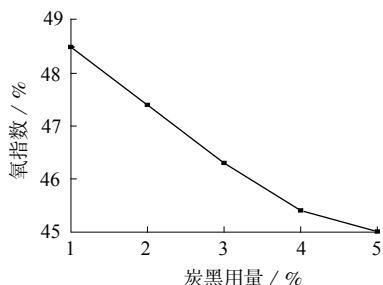


图1 炭黑用量对复合材料氧指数的影响

由图1可知,随炭黑用量的增加,复合材料的氧指数降低。这是由于炭黑的导热系数较高,在高温条件下,降低了对内层材料的热保护作用,此外炭黑微小颗粒在高温条件下致使酚醛树脂形成的坚固碳化层疏松,也会导致耐腐蚀性能下降。

2.2 抗静电性能

玻璃纤维增强树脂基复合材料是良好的绝缘体,当将其用于具有抗静电功能特性要求的领域时,需要在基体树脂中添加导电填料进行改性。导电填料是抗静电复合材料的核心组成部分,导电填料的选择,主要是根据需求选择合适的导电填料的种类、形状和用量。常用的导电填料可分为金属系填料和碳系填料等。碳系填料有乙炔黑、导电炭黑、炉黑、石墨等,石墨的层状结构不稳定,故不宜单独作导电填料。通常情况下,炭黑的吸油量值越大,氢含量、氧含量、挥发份、灰分和水分越低则其导电性越好^[7],是用于复合材料抗静电改性的首选导电填料。炭黑用量对玻璃纤维增强预浸料模压试样表面绝缘电阻的影响见图2。

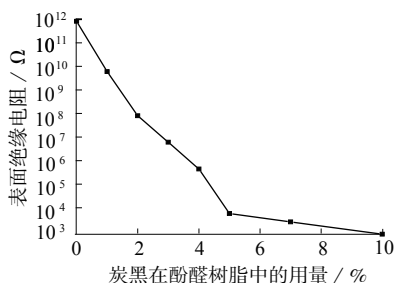


图2 炭黑用量对复合材料表面绝缘电阻的影响

炭黑作为分散体的导电填料,要求粒径小,挥发分和灰分低。粒度越小,表面积越大,越容易分散,分散后粒子间的距离越小,其粒子链和网络能形成导电性配合体的能力越强^[8],载流子可以在网链中

自由运动,从而导电性能越好。由于乙炔炭黑的平均粒度仅为 $38.6\text{ }\mu\text{m}$,比表面积为 $72.6\text{ m}^2/\text{g}$,灰分为 0.03% ,能较为均匀地分散在玻璃纤维间隙中,其粒子链和网络能形成导电性配合体,所以玻璃纤维的存在对复合材料导电通道的形成影响并不大。主要看在外加电场的存在下,炭黑粒子能否穿过被包裹的聚合物而形成导电通道。由图2可知,乙炔炭黑的用量小于 2% 时,表面绝缘电阻均大于 $1\times 10^9\text{ }\Omega$,而当加入量大于 2% 时,表面绝缘电阻迅速下降,但当乙炔炭黑的加入量大于 5% 时,表面绝缘电阻在 $10^3\sim 10^4\text{ }\Omega$ 范围内变化不大,故其导电渗滤阈值为 2% ,符合煤矿井下用聚合物制品阻燃抗静电性通用试验方法和判定规则 MT113-1995的要求。故仅需 2% 的用量就能达到较好的抗静电效果。

2.3 力学性能与耐热性能

炭黑用量对复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响如图3、图4所示。

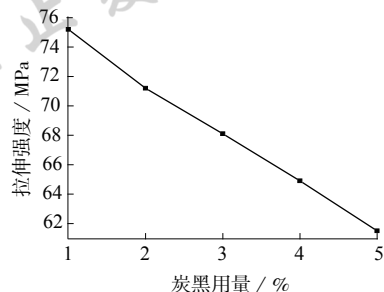


图3 炭黑用量对复合材料拉伸强度的影响

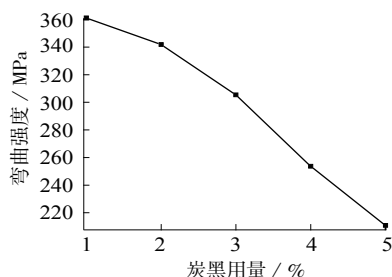


图4 炭黑用量对复合材料弯曲强度的影响

由图3、图4可知,随着炭黑用量的增加复合材料的力学性能逐渐降低,这是因为树脂与炭黑的浸润性和相容性差,从而使材料强度降低。此外,是在相同体积的条件下,由于加入微小颗粒的炭黑使得增强纤维体积含量相对减少,而使复合材料强度相对降低。通过对玻璃纤维增强预浸料模压试样马丁耐热的测试,其马丁耐热温度大于等于 $280\text{ }^\circ\text{C}$,表明阻燃抗静电玻璃纤维增强预浸料具有良好耐热性能。

3 应用情况

当乙炔炭黑用量为酚醛树脂的 2% 时,表面绝缘电阻小于 $1 \times 10^9 \Omega$,符合煤矿井下用非金属(聚合物)制品安全性能检验规范 MT113 - 1995 的要求。以反应型阻燃热固性低压酚醛树脂为基体,玻璃纤维乱丝为增强材料,乙炔炭黑为导电功能填料制备的阻燃抗静电复合材料已成功应用于翼型防爆风机叶片;以反应型阻燃热固性低压酚醛树脂添加乙炔炭黑导电功能填料为基体,连续玻璃纤维为增强材料进行缠绕成型的锚杆钻装机复合材料伸缩缸体,已广泛用于煤矿防爆领域。

4 结论

(1) 以反应型阻燃热固性低压酚醛树脂为基体,玻璃纤维乱丝为增强材料,乙炔炭黑为导电功能填料,制备的复合材料预浸料随着炭黑用量的增加,复合材料的氧指数会有所降低,但仍达到了难燃材料的指标要求。

(2) 当乙炔炭黑用量为酚醛树脂的 2% 时,表面绝缘电阻小于 $1 \times 10^9 \Omega$,符合煤矿井下用非金属(聚合物)制品安全性能检验规范 MT113 - 1995 的

要求。乙炔炭黑已成功应用于翼型防爆风机叶片、煤矿防爆领域的生产。

(3) 复合材料具有优异的阻燃抗静电性能,良好的力学性能和耐热性能。

参考文献

- [1] 龚文化,曾黎明,张垣. 反应型阻燃树脂基抗静电复合材料研究[J]. 纤维复合材料, 2003, 1: 20 - 21.
- [2] 付宏生,刘华刚,贺红. 阻燃、抗静电聚酰胺 6 柱靴的研制[J]. 中国塑料, 2009, 23(3): 62 - 65.
- [3] 曾黎,郭志锋. 阻燃抗静电复合材料的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(2): 15 - 17.
- [4] 林琳,王存国,张萍,等. 聚并苯纳米颗粒与聚丙烯复合制备新型抗静电阻燃材料[J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(6): 1276 - 1281.
- [5] 夏英,李姿潼,张桂霞,等. 无卤阻燃 EVA 复合材料研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(9): 78 - 82.
- [6] Wang Shuiping, Gong Wenhua, Zeng Jia. Synthesis of Antistatic Composite Based on Reaction Flame Retarding Unsaturated Polyester Resin[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 17(4): 86 - 88.
- [7] 王光彬. 涂料与涂装技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1994.
- [8] 战凤昌,李悦良. 专用涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.

STUDY ON THE FLAME RETARDANT AND ANTISTATIC PROPERTIES OF PREPREG

Wang Yuandong, Zhu Tao

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Taking the low-pressure thermosetting phenolic resin as matrix, glass fiber as reinforcing material and acetylene black as conductive filler function. The flame retardant and antistatic properties of composites prepreg were discussed. The results showed that the molded sample had excellent flame retardant and heat resistance.

KEYWORDS phenolic resin, prepreg, flame retardant, antistatic

六月份尼龙市场,艳阳高照还是乌云密布?

6 月份是尼龙(PA)需求的传统淡季。据卓创资讯探悉,下游工业丝方面:6 月至 8 月份属于禁海期,由此渔网丝用量明显减少。6 月份正值轮胎需求淡季,由此帘子布需求减少。民用丝方面:当前中国化纤以及服装出口不佳,这与全球经济环境息息相关。中国国内家纺类产品需求同样清淡。工程塑料方面:天气转热后,生产车间加工过程中需要电加热压铸,气温过高,工人难以承受,由此需求低迷。

2009 年 10 月 19 日,中国商务部决定对进口 PA6 切片进行反倾销,由此改变中国尼龙产业格局。聚合工厂由亏转盈,而尼龙 6 切片价格自 17200 元/t 一路上扬至 25000 元/t 的高点,涨幅达 45.3%。究其主因:一方面对 PA6 反倾销打破中国供需格局,导致供不应求。另一方面,4 月份中国再度对 PA6 上游单体己内酰胺进行反倾销调查,对行情起到推波助澜作用。

转入 5 月份,全球经济局势出现迷雾。希腊债务危机导

致欧元持续贬值,而美国经济指标同样飘浮不定。中国与世界经济主要股市大幅跳水,由此引发消费者信心流失。市场避险情绪逐渐升温,各方资金纷纷撤离。以原油为首的大宗商品市场全线回落,整个 5 月份市场被黑色笼罩,交易基本停滞,卖方一再下调报价,然而买方仍自岿然不动。尼龙市场同样在劫难逃。PA6 切片市场价自高点回落,月跌幅 1700 元/t,主流价格向 23000 元/t 移动。上个月底以来,美国汽油需求高峰来临,美国经济指标向好,原油止跌回涨。商品市场暂时停止大幅下跌的步伐,转入弱势盘整。

当前尽管油市止跌回涨,但是利空消息仍旧弥漫,市场信心重聚需要更多消息加以提振。从国内供应面来看:长达一个月的滞销以来,国内生产企业库存日益增长,个别处于偏高水平。市场库存有所消化,但多为前期获利回吐者的货源,高成本的货源贸易商仍多持在手中。通过以上分析,卓创资讯认为 6 月份中国尼龙市场大势以弱势盘整为主,但若己内酰胺反倾销敲定,市场则是另一番景象。(齐海艳)