

水滑石对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 性能的影响^{*}

王海龙 申屠宝卿 翁志学

(浙江大学化学工程国家重点实验室,杭州 310027)

摘要 研究了聚溴化苯乙烯(PBS)对玻纤增强尼龙 6(PA6/GF)阻燃和力学性能的影响,并采用锥形量热仪研究了改性水滑石(HT)对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 抑烟作用和燃烧时热释放速率的影响。结果表明,随 PBS 用量增加,PA6/GF 的氧指数增加,阻燃性提高,当 PBS 质量分数为 20% 时,PA6/GF 的垂直燃烧达到 FV-0 级;HT 燃烧后形成多孔、大比表面积 of 的镁铝复合氧化物,能够有效吸附材料燃烧过程中产生的炭颗粒,对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 具有显著的抑烟作用。当 HT 质量分数为 5% 时,烟释放速率降低 27.6%,且对阻燃 PA6/GF 的力学性能影响不大。另外,HT 使 PA6/GF 的氧指数和相比漏电起痕指数(CTI)提高。

关键词 尼龙 6 阻燃 聚溴化苯乙烯 水滑石 抑烟

尼龙 6(PA6)是一种性能优良的工程塑料,但易燃^[1],限制了其在电子电器等领域的应用,因此需对其进行阻燃改性。尤其是玻纤(GF)增强 PA6(PA6/GF)因 GF 的“烛芯效应”而使其阻燃变得困难^[2]。溴系阻燃剂用量少,阻燃效率高,能够满足各种阻燃等级的要求,但传统的溴系阻燃剂多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)已被欧盟 RoHS 指令限制使用。聚溴化苯乙烯(PBS)与 PA6 的相容性好,并克服了 PBB 和 PBDE 的易迁移、起霜等缺陷^[3],且不在欧盟 RoHS 指令限制之列,具有广阔的应用前景。

水滑石(HT)是层状结构的无机材料,其分解后所生成的碱性多孔物质具有比表面积大、能吸附气体特别是酸性气体和烟雾及抑烟功效良好等特性^[4],有望克服溴系阻燃剂发烟量大的缺陷。另外,HT 分解时吸收热量,且分解释放出的 H₂O 能稀释可燃性气体,有利于提高材料的阻燃性。

笔者研究了 PBS 用量对 PA6/GF 阻燃性、力学性能及电性能的影响。同时,针对溴系阻燃剂发烟量大的缺陷,采用表面改性 HT 降低 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的发烟量,并研究了 HT 用量对阻燃 PA6/GF 氧指数及燃烧时烟释放速率的影响,探讨了 HT 的抑烟机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: M12403, 广州新会美达锦纶股份有限公司;

GF: 988, 无碱, 巨石集团有限公司;

PBS: PBS-64HW, 溴含量 64%, 美国大湖化工公司;

Sb₂O₃: 0 级, 湖南益阳锑品厂;

改性水滑石(HT): 镁铝摩尔比为 2:1, 大连富美达新材料科技有限公司;

抗氧剂: 1098, 天津利安隆化工有限公司;

抗氧剂: 168, 宁波金海雅宝化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TE35 型, 南京科亚公司;

电子万能试验机: WDT-10 型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

冲击试验机: XJ-40A 型, 吴忠材料试验机厂;

漏电起痕试验仪: LDQ-1 型, 广州威纳科技有限公司;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 Stanton Redcroft 公司;

氧指数测定仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备

按所需配比将各组份混合均匀, 于 220~245℃ 下经双螺杆挤出机挤出造粒, 粒料在 120℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥 4 h, 采用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

简支梁缺口冲击强度按 ISO 179-1993 测试;

垂直燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试;

^{*} 浙江省皮塑重大专项资助项目(2006C11170)

收稿日期: 2008-03-20

相比漏电起痕指数(CTI)按 GB/T 4207-2003 测试;

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;
烟释放速率、比消光面积、热释放速率等参数按 ASTM E1354-94 采用锥形量热仪^[5]测定。

2 结果与讨论

2.1 PBS 用量对 PA6/GF 性能的影响

表 1 列出 PBS 用量对 PA6/GF 性能的影响。从表 1 可以看出,当 PBS 的质量分数为 15% 时,PA6/GF 不阻燃;当 PBS 的质量分数为 17.5% 时,PA6/GF 垂直燃烧可达到 FV-1 级;当 PBS 的质量分数增加至 20% 时,PA6/GF 垂直燃烧可达到 FV-0 级。以上结果表明,PA6/GF 的阻燃性随着 PBS 用量的增加而得到改善。

从表 1 还可以看出,随 PBS 用量的增加,PA6/GF 的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度略有下降,但降低幅度不大。因此,PBS 是 PA6/GF 的高效阻燃剂,可制备阻燃性和力学性能优良的 PA6/GF。

表 1 PBS 用量对 PA6/GF⁽¹⁾ 性能的影响

PBS ⁽²⁾ 质量分数/%	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	阻燃等级(3.2 mm)
0	150.7	197.4	11.3	不阻燃
15	131.0	182.1	9.3	不阻燃
17.5	127.6	178.3	8.9	FV-1
20	122.2	174.8	8.4	FV-0

注:1) GF 质量分数为 25%;
2) 还加入 Sb₂O₃, Sb₂O₃ 与 PBS 的质量比为 1 4。

2.2 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的抑烟作用

虽然 PBS 是 PA6/GF 的高效阻燃剂,但溴系阻燃剂发烟量大,因此研究了 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ (PBS 和 Sb₂O₃ 质量分数分别为 20% 和 5%,GF 质量分数为 25%,下同)阻燃 PA6/GF 的抑烟作用。图 1 为 HT 用量不同时 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 在燃烧过程中烟释放速率随时间的变化。表 2 是不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的最大烟释放速率(PSPR)和平均比消光面积(ASEA)。从图 1 可以看出,添加 HT 后使 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 燃烧时的烟释放速率显著降低。从表 2 可以看出,未添加 HT 时 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的 PSPR 为 0.199 m²/s;当 HT 质量分数为 5% 时,PSPR 降至 0.144 m²/s,下降幅度达到 27.6%。从表 2 还看出,随 HT 用量增加,其 ASEA 明显降低。当 HT 的质量分数达到 5% 时,ASEA 由不加 HT 时的 1302.6 m²/kg 降至 1023.7

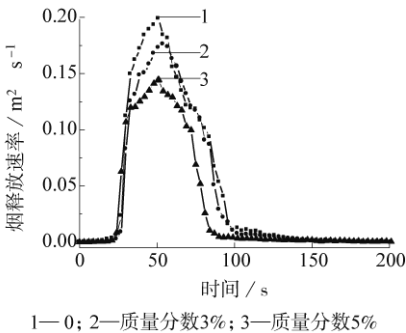


图 1 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 烟释放速率的影响
表 2 不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的 PSPR 和 ASEA

HT 质量分数/%	PSPR/m ² ·s ⁻¹	ASEA/m ² ·kg ⁻¹
0	0.199	1 302.6
3	0.176	1 175.3
5	0.144	1 023.7

m²/kg,降低了 21.4%,这与 PSPR 的变化趋势相一致。由此可见,HT 对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 具有很好的抑烟作用。

烟雾主要是高分子材料燃烧时生成的悬浮在空气中的炭微粒。HT 在高温分解后形成多孔、大比表面积(200~300 m²/g)的镁铝复合氧化物^[6-7],能够有效吸附 PA6 燃烧过程中产生的炭微粒,并且镁铝复合氧化物具有较强的碱性,可吸收 PBS 高温分解产生的酸性腐蚀性气体,从而降低 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的烟密度。另外,HT 的层间水也有抑烟作用,其消烟机理主要是,高温分解产生的水蒸气与炭微粒反应^[8]生成 CO、CO₂ 和 H₂,在氧气存在下,进一步燃烧生成 CO₂ 和 H₂O。

2.3 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 阻燃性的影响

图 2 为 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 热释放速率的影响。表 3 是不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的热释放速率峰值(PHRR)与氧指数。从图 2 可以看出,随 HT 用量的增加,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的热释放速率显著下降。由表 3 可看出,当 HT 的质量分数为 5% 时,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的 PHRR 由未加 HT 时的 425.7 kW/m² 降至 330.2 kW/m²,降幅达 22.4%。

由图 2 还可以看出,随 HT 用量的增加,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 燃烧时的热释放速率峰变宽,这是因为 HT 高温分解后形成多孔、大比表面积的镁铝复合氧化物,不但能够有效吸附燃烧时产生的炭微粒,而且使 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 燃烧后残余物的骨架强度增加,使其蜂窝状结构不易塌陷(如图 3 所

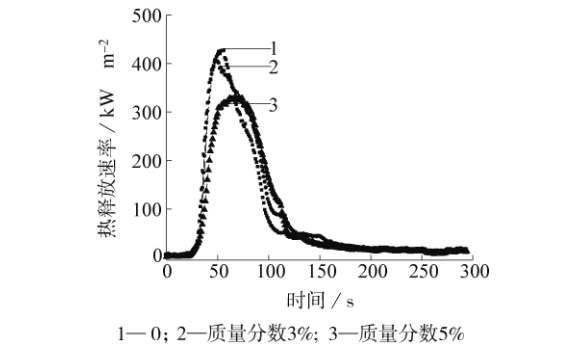


图 2 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 热释放速率的影响

表 3 不同 HT 用量下 PBS/Sb ₂ O ₃ 阻燃 PA6/GF 的 PHPR 与氧指数		
HT 质量分数 / %	PHRR / kW · m ⁻²	氧指数 / %
0	425.7	29.5
3	412.4	30.0
5	330.2	30.5

示),一定程度上阻隔了基体树脂与外界的热量和质量传递,从而使燃烧反应趋缓、热释放速率峰变宽。由表 3 还看出,HT 的质量分数为 5% 时,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的氧指数由不加 HT 时的 29.5% 增至 30.5%,说明 HT 可提高 PA6/GF 的阻燃性。

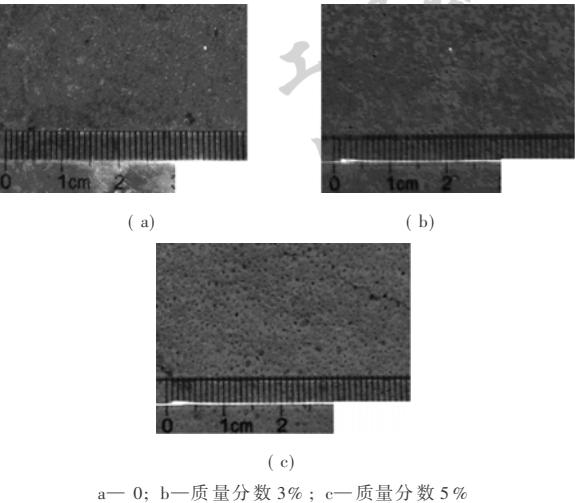


图 3 不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 燃烧后的残炭照片

从图 3 还可以看出,随 HT 用量的增加,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 燃烧后残余物的骨架强度逐渐增加,不易塌陷。

2.4 HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 力学性能和电性能的影响

表 4 列出了不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的力学性能与电性能。从表 4 看出,在实验用量范围内,HT 用量对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度的影响不大,其强度仍维持在较高水平;当 HT 质量分数为 5% 时,

PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的 CTI 值比不加 HT 时提高了 50 V,一定程度地弥补了 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的 CTI 值较低的缺陷。CTI 值增加的原因在于 HT 高温分解产生的水合金属氧化物具有较好的热传导性,可迅速传导 CTI 实验时因放电产生的热量,有效地降低 PA6 的分解和炭微粒的形成速度^[9],从而使材料表面电流降低,不易被击穿。

表 4 不同 HT 用量下 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的力学性能与电性能

HT 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	CTI / V
0	122.2	174.8	8.4	275
3	121.0	175.3	8.0	300
5	122.1	173.3	8.2	325

3 结论

(1) 随 PBS 用量的增加,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的阻燃性显著提高,当 PBS 的质量分数为 20% 时,PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的垂直燃烧等级可达 FV-0 级,且其力学性能优良。

(2) HT 对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 具有明显的抑烟作用,HT 的质量分数为 5% 时,阻燃 PA6/GF 的烟释放速率和平均比消光面积分别下降 27.6% 和 21.4%。

(3) 在实验用量范围内,HT 可提高 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的阻燃性和 CTI 值,且对 PBS/Sb₂O₃ 阻燃 PA6/GF 的力学性能影响不大。

参考文献

[1] ashiwagi T, Harris Jr R H, Zhang X, et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6 clay nanocomposites [J]. Polymer, 2004, 45: 881 - 891.

[2] Jou W S, Chen K N, Chao D Y, et al. Flame retardant and dielectric properties of glass fiber reinforced nylon 66 filled with red phosphorous[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 239 - 245.

[3] 许红英, 张俊杰, 李红霞. 阻燃剂的研究现状及发展前景[J]. 材料导报, 2006, 20(12): 39 - 41.

[4] Leroux F, Besse J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 3507 - 3515.

[5] 舒中俊. 聚合物材料火灾燃烧性能评价: 锥形量热实验方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 201 - 223.

[6] Reichle W T, Kang S Y, Everhardt D S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral[J]. Catalyst, 1986, 101: 352 - 359.

[7] 赵芸, 李峰, Evans D G. 纳米 LDH 对环氧树脂燃烧的抑烟作用 [J]. 应用化学, 2002, 19(10): 954 - 957.

[8] 周卫平, 翟泽军, 朱光中. 结合水在 PVC 消烟中的作用初探 [J]. 中国塑料, 1999, 12(3): 47 - 50.

[9] 俞赞琪,俞翔霄. 聚合物绝缘材料的漏电起痕性[J]. 绝缘材料, 2006, 38(3): 48-51.

EFFECT OF HYDROTALCITE ON THE PROPERTIES OF PBS/Sb₂O₃ FLAME RETARDANT AND GLASS FIBER REINFORCED NYLON 6

Wang Hailong, Shentu Baoqing, Weng Zhixue

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

ABSTRACT The effect of polybromostyrene (PBS) content on the flame retardance and mechanical properties of glass fiber reinforced nylon 6 (PA6) was investigated. The influence of the modified hydrotalcite (HT) on smoke production rate and heat release rate of PBS/Sb₂O₃ flame retardant and glass fiber reinforced PA6 was studied by cone calorimeter. It was found that with the increase of PBS content, the limited oxygen index (LOI) of PA6 increased and the flame retardance improved. When PBS content was 20%, the vertical burning of PA6 reached rating of FV-0. Magnesium and aluminium complexed oxides with porous and large specific surface area which were formed after burning of HT, which could effectively absorb the carbon particles produced during burning of PBS flame retardant PA6. Therefore HT could significantly depress the smoke production rate of PBS/Sb₂O₃ flame retardant PA6. When HT content was 5%, the smoke production rate of PA6 decreased by 27.6% and mechanical properties were not significantly influenced by the addition of HT. The existence of HT also improved LOI and the comparative trace index (CTI) of flame retardant and reinforced PA6.

KEYWORDS nylon 6, flame retardance, polybromostyrene, hydrotalcite, smoke suppression

双壁夹筋塑料管材成型新装置

潍坊中云开发出双壁夹筋塑料管材成型装置,并已申请了专利。

双壁夹筋塑料管材成型装置具有支架和固定安装在支架上的模体,模体内通过轴承安装有外模芯,外模芯后部安装有链轮,外模芯内通过轴承安装有内模芯,内模芯后部固定在内模芯支架内,该内模芯支架固定安装在支架上,在内模芯端部安装有内管定径套,模体端部安装有口模,口模上安装冷却风环和外管真空定径套,外模芯体内设有轴向流道,外模芯端面安装有内筋成型块。与现有双壁波纹管成型设备相比,本发明结构简单,能耗低,生产同样管径和环刚度的管材,设备投入可减少 50%,原料可至少节省 20%,生产效率可提高一倍。

(塑机)

四川得阳扩大 PPS 产能

四川得阳特种新材料有限公司生产聚苯硫醚 (PPS) 树脂,是中国大规模生产商,该公司今年将扩大生产,PPS 将扩大至 3 万 t。公司于 2002 年将中国第一条 PPS 生产线投入运营,当时年产能仅为 1 kt。该公司还生产 PPS 复合材料,主要供应电子电气行业。

(芳)

用于轴承的耐高温生物降解塑料

日本精工开发出用于轴承的生物降解塑料。将耐热性及强度提高到了可在滚动轴承等构件上使用的程度。通过在聚乙烯醇树脂中添加纤维状的强化材料,与聚乳酸树脂相比,拉伸强度和刚性更高。另外,通过配合使用改性剂,获得了组装所需要的柔软性。

原来的生物降解塑料在 120℃ 下会迅速劣化或者熔融。而新开发的塑料则不同,即使在 120℃ 环境下放置 1000 h 也几乎不会劣化,因此能够实际用作构件。熔点约为 200℃,最高使用温度为 100℃。将新开发的塑料放置于土壤中,在 180 天内便可分解 60% 以上。

该公司试制了在保持器和密封件中使用该塑料制造的高度环保型滚动轴承”。内部填充的润滑油采用生物降解性“EXCELLA GREEN-NS7 润滑油”,通过对内外轮的形状改变实现了低转矩。该轴承在 100℃ 的环境下进行了 1 万 r/min,5000 h 的耐久试验,证明该材料具有出色的耐久性。

(塑机)

Borealis 公司开发出一种新 PE 电缆绝缘材料

Borealis 公司开发出一种新的 PE 电缆绝缘材料,用于电力分配,据说能提供改进的电性能和网络稳定性。

LC8205 品级是一种交联的聚乙烯 (XLPE),用于中压电缆,能提供公共设施和顾客要求的较高的稳定性。新树脂能制止有害的“水树”的增长,“水树”能在树脂中生长并给电缆的绝缘性能和寿命带来负面影响。LC8205 还具有好的耐老化性能,其力学性能提高了电缆绝缘的长期性。

(塑机)

三项塑料购物袋国家标准正式出台

关于塑料购物袋的三项国家标准于 4 月 16 日获得批准,6 月 1 日正式实施。

这三项标准的名称是《GB 21660-2008 塑料购物袋的环保、安全和标识通用技术要求》、《GB/T 21661-2008 塑料购物袋》、《GB/T 21662-2008 塑料购物袋的快速检测方法》与评价》,其中第一项为强制性国家标准,第二项和第三项为推荐性国家标准。

这三项标准已交给中国标准出版社出版。标准明确规定塑料购物袋厚度必须大于等于 0.025 mm。

(中石化)

Dow 推出可与食品接触的烯烃嵌段共聚物

Dow 化学公司一年前推出的烯烃嵌段共聚物,现在宣布达到了可与食品接触的美国 FDA 要求及欧盟标准,在罐瓶、粘合剂、泡沫及其它与食品接触的用途中,表现出卓越的柔软性和耐高温性平衡,优异的弹性、压缩变形,比许多竞争材料的使用成本更低。

(芳)