

玻纤增强 PA6 复合材料阻燃性能研究

陈薪如 梁 兵*

(沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110142)

摘 要 以氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)、二乙基次膦酸铝(ADP)为阻燃剂,制备了玻纤增强阻燃聚酰胺 6 (PA6)复合材料。结果表明:以 MH 和 ATH 复配做阻燃剂,当 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ (总量 72 份)时,玻纤增强 PA6/MH/ATH 复合材料的拉伸强度为 100.97MPa,弯曲强度为 156.27MPa,极限氧指数可达到 31.7%,垂直燃烧测试结果为 UL94 V-2。通过实验还考察了 ADP 与其他阻燃剂复配对复合材性能的影响,结果表明:MH 与 ADP 复配协效作用不明显,ATH 与 ADP 复配协效作用明显;以 ATH 和 ADP 复配做阻燃剂,当 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$ 时,玻纤增强 PA6/ATH/ADP 复合材料拉伸强度为 103.02MPa,弯曲强度为 123.49MPa,极限氧指数可达到 37%,垂直燃烧测试结果为 UL94 V-0。热重分析表明,800℃ 时 PA6/MH/ATH 复合材料的残炭率可达到 45.93%,PA6/ATH/ADP 复合材料的残炭率达到 43.51%;扫描电子显微镜下观察到复合材料燃烧时出现氧化膜及碳层;PA6/ATH/ADP 复合材料通过 850℃ 灼热丝性能测试。

关键词 聚酰胺 6,复配,阻燃剂

Study on flame retardation of glass fiber reinforced polyamide 6 composite material

Chen Xinru Liang Bing

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142)

Abstract The polyamide (PA6) flame retardant composite reinforced by glass fiber was prepared by adding flam-retardant [mixed magnesium hydroxide (MH), aluminum hydroxide (ATH) and aluminium diethylphosphinate (ADP)]. When the flame retardant (72phr) were added and $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$, the tensile strength was 100.97MPa, the bending strength was 156.27MPa, the limiting oxygen index reached 31.7%, and the vertical burning test result was UL94 V-2. At the same time, the effect of mixture of ADP with other flame retardants on the properties of composite was discussed. When MH and ADP was mixed, there was little association effect, but when ATH and ADP mixed, the association effect was obvious. When $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$, the tensile strength was 103.02MPa, the bending strength was 123.49MPa, the limiting oxygen index reached 37% and the composites can pass UL94 V-0 flammability rating. It can be concluded from the thermogravimetric analysis test (TG) that the residual carbon can reached 45.93% and 43.51% respectively at 800℃. The oxide film and carbon layers can be observed through the scanning electron microscope analysis (SEM). And PA6/ATH/ADP composite materials could pass the Glow-wire test of 850℃.

Key words polyamide 6, compound, flame retardant

聚酰胺(PA)是指在分子主链上含有酰胺基(—CONH—)的一类聚合物,PA6 是一种重要的工程塑料,也是世界上较早开发出来并顺利实现工业化生产的几种工程塑料材料之一^[1-2]。PA6 具有比强度高、韧性好、耐油、耐磨、易加工等诸多优良性能,广泛应用于电子电器和汽车等行业。但 PA6 的

极限氧指数(LOI)仅为 22.5%,属于可燃烧塑料材料,因而限制了其在电子电器方面的应用,因此对 PA6 进行阻燃改性具有重要意义^[3-6]。阻燃剂的无卤化已成为阻燃剂行业发展的主流,无机阻燃剂如氢氧化铝(ATH)、氢氧化镁(MH)等得到了迅速的发展,单一的 ATH、MH 等无机阻燃剂已不能满足

作者简介:陈薪如(1993-),女,硕士,研究方向为阻燃高分子。

联系人:梁兵(1968-),男,博士,研究方向为功能高分子、高分子基复合材料、结构陶瓷。

材料高效阻燃、高强度和低烟(甚至无烟)无毒以及高适用性的要求,无机阻燃填料的复合近年来已逐渐成为无机阻燃填料加工与应用的主要发展方向之一^[7-10]。二乙基次膦酸铝(ADP)是近年来开发的新型无卤环保阻燃剂,ADP 的磷质量分数高达 24%,其高效阻燃性使其得到广泛应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6,201-GO,北京化学工业集团有限责任公司;ATH,粒径 10 μm ,中国铝业股份有限公司;MH,粒径 3.4 μm ,海城市精华微粉厂;ADP,寿光普尔化工有限公司;玻璃纤维,九江湘达复合材料;硅烷偶联剂 KH-550,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备

转矩流变仪(XSS-300),上海科创橡塑机械设备有限公司;平板硫化机(XL-400 $\times$ 400 $\times$ 200E),青岛环球有限公司;强力粉碎机,吉田机械有限公司;塑料注射成型机(SA600 II),海天塑机集团有限公司;冲击试验机(GT-7045-MD),高铁科技股份有限公司;伺服控制拉力试验机(TCS-2000),高铁检测仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV),日本 Hitachi 公司;氧指数测定仪(JF-3),南京市江宁区分析仪器厂;综合热分析仪(TGA, STA-449C),德国耐驰仪器制造公司;灼热丝试验仪(SH5100),广州信禾电子设备有限公司。

1.3 尼龙样条的制备

将 PA6、阻燃剂、填料按一定配比称量、混合均匀,将混合后的物料加入到转矩流变仪中,在 240 $^{\circ}\text{C}$ 下混合均匀,然后通过强力粉碎机粉碎造粒,利用注塑机将粉碎的粒料注塑成型。

1.4 性能测试标准

拉伸性能按 GB/T 1040.2—2006 测试,拉伸速度 50mm/min。

缺口冲击强度按 GB 1043—2008 测试,悬臂梁 Izod,摆锤选 2.75kJ。

弯曲强度按 GB/T 9341—2008 测试。

采用 JF-3 型氧指数分析仪测试 LOI,依据 ASTM D-2863 标准进行测试,样品尺寸为 130mm $\times$ 6mm $\times$ 3mm。

采用 STA-449C 型综合热分析仪进行 TG 分析,在氮气气氛条件下,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,扫描范围 0~800 $^{\circ}\text{C}$ 。

SEM 观察的样品由冲击样条截取,将样条断面真空喷金,用 SEM 观察断面形貌并拍摄照片,放大至 500 倍。

采用灼热丝试验仪(SH5100)按 GB/T 5169.11—2006 进行灼热丝燃烧实验,实验温度为 550,650,750,850 $^{\circ}\text{C}$,实验时间为 30s。

2 结果与讨论

2.1 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})$ 对复合材料性能的影响

由表 1 可以看出, $m(\text{MH}):m(\text{ATH})$ 对复合材料力学性能的影响并不大,这是因为阻燃剂的总量没有改变,无机小分子总量没有改变,因而对复合材料力学性能的影响不大,因此 5 个不同阻燃剂配比下的复合材料的拉伸强度、弯曲强度较高,缺口冲击强度也基本维持在 8.6kJ/ m^2 左右。在阻燃剂添加量相同的条件下,两种阻燃剂的复配比例会影响燃烧测试结果,MH 和 ATH 受热均会发生分解反应并吸收热量,反应生成的水蒸汽可以降低可燃气体的浓度,而燃烧后生成的氧化物残渣沉积于聚合物表面,起到隔离氧气、促进聚合物表面炭化的作用,两者配合使用会出现一定协同效应^[11],但是并不是任一比例都有复配效果。从阻燃测试中可以得出,不同阻燃剂对比对阻燃的效果不同,但在点燃后,都可以自熄且有不同程度的滴落,而 LOI 测试结果均大于 27%,处于难燃水平。综合考虑材料的力学性能和阻燃性能,在阻燃玻纤增强 PA6 复合材料中优选 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ 。

表 1 PA6/MH/ATH 复合材料性能测试结果

$m(\text{MH}):m(\text{ATH})$	拉伸 强度/ MPa	冲击 强度/ ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	弯曲 强度/ MPa	UL94	燃烧现象	LOI/ %
1:1	103.17	8.06	161.96	V-2	17s 熄灭,有滴落	30.5
1:2	110.22	8.48	163.83	V-2	23s 熄灭,有滴落	30.5
1:3	103.99	9.10	161.03	V-2	25s 熄灭,有滴落	28.8
2:1	100.82	8.58	154.72	V-2	15s 熄灭,有滴落	30.8
3:1	100.97	8.80	156.27	V-2	9s 熄灭,有滴落	31.7

注:阻燃剂总量 72g,玻纤含量为 50g,硅烷偶联剂含量为玻纤含量的 1.5%。

2.2 ADP 含量对复合材料性能的影响

在阻燃剂总量不变以及 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ 的条件下,考察了 ADP 用量对 PA6/MH/ATH 复合材料性能的影响(见表 2)。由表 2 可以看出,在 PA6/MH/ATH 复合材料中直接添加一定份数

的 ADP,阻燃效果并不好,LOI 没有提高反而呈现下降趋势,垂直燃烧测试也存在一定程度的滴落问题,因而 PA6/MH/ATH 复合材料与 ADP 复配协效效果不明显。为了进一步探究原因,分别对 PA6/MH/ADP 及 PA6/ATH/ADP 复合材料性能进行探究。

表 2 PA6/MH/ATH/ADP 复合材料性能测试结果

ADP 用 量/g	拉伸 强度/ MPa	冲击 强度/ (kJ·m ⁻²)	弯曲 强度/ MPa	UL94	燃烧现象	LOI/ %
0	100.97	8.80	156.27	V-2	9s 熄灭,有滴落	31.7
4	115.08	8.58	178.88	V-2	22s 熄灭,有滴落	28.0
8	110.99	8.07	165.03	V-2	25s 熄灭,有滴落	27.8
12	104.55	7.32	160.09	V-2	22s 熄灭,有滴落	26.8
16	99.89	7.19	158.75	V-2	9s 熄灭,有滴落	27.7

当按步骤调整 $m(\text{MH}):m(\text{ADP})$ 进行实验时,发现 PA6/MH/ADP 复合材料加工极其困难,LOI 仅在 28% 左右并且存在滴落问题,达不到预期的协效阻燃作用,而 PA6/ATH/ADP 复合材料加工则可顺利进行,接下来对其性能进行进一步探究。

由表 3 可以看出:在阻燃剂总量保持不变(72g)的情况下,随着 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})$ 比例的增加,PA6/ATH/ADP 复合材料力学性能有逐渐提高的趋势;当 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$ 时,LOI 达到 37%,垂直燃烧测试通过 V-0 级并且无法点燃,因此在这个比例下两种阻燃剂的复配效果最好。与 ADP 相比,ATH 是一种相对比较廉价的阻燃剂,单独添加 ATH 或者将其与 MH 复配,燃烧时容易产生滴落,垂直燃烧测试结果不理想。当 ATH 与 ADP 复配时,在燃烧过程中,ADP 受热时分解产生的 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 自由基,可以捕获火焰区域的 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 自由基,并将这类高能量的自由基转变为稳定的自由基 $\text{HPO}\cdot$ 和 $\text{PO}\cdot$,抑制自由基的连锁反应,从而使热分解反应得到有效抑制。ADP 受热时阻燃剂中的磷酸会脱水生成偏磷酸,起到促进基体材料脱水成炭的作用,同时偏磷酸可以聚合生成一种不可燃膜聚偏磷酸,覆盖在材料表面,起到隔氧隔热的作用^[12]。聚偏磷酸可促进 ATH 更完全释放出结晶水,一方面吸收热量,降低复合材料的温度;另一方面稀释材料周围可燃性气体和氧气的浓度,阻止火焰产生或蔓延。同时,聚偏磷酸是不易挥发的胶状稳定化合物,与烧剩的三氧化二铝粘连在一起覆盖在材料表层,可有效阻隔氧气和热量传递,从

而达到阻燃以及防止滴落效果^[13]。

表 3 PA6/ATH/ADP 复合材料性能测试结果

$m(\text{ATH}):$ $m(\text{ADP})$	拉伸 强度/ MPa	冲击 强度/ (kJ·m ⁻²)	弯曲 强度/ MPa	UL94	燃烧现象	LOI/ %
3:1	99.46	7.58	144.68	V-0	无滴落,3s 熄灭	36.8
4:1	105.28	7.03	158.87	V-0	无滴落,7s 熄灭	35.5
5:1	103.02	7.39	123.49	V-0	无滴落,无法点燃	37.0
6:1	103.33	7.21	150.73	V-0	无滴落,15s 熄灭	35.0
7:1	109.81	7.88	158.33	V-0	无滴落,17s 熄灭	33.5

2.3 TG 分析

从图 1 不同样品的 TG 曲线可以看出:未添加阻燃剂的 PA6 只出现一次热失重;阻燃剂 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ 的 PA6 则出现了 3 次热失重;阻燃剂 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$ 的 PA6 出现了两次热失重,阻燃剂的加入降低了复合材料的热稳定性。从 TG 曲线可以看出:未添加阻燃剂的 PA6 在 420℃ 左右开始发生分解,在 470℃ 左右完全分解,其热降解过程是一步完成的;添加阻燃剂的复合材料初始分解温度约为 295.3℃,比未添加阻燃剂的 PA6 样品要低约 125℃,这是金属氢氧化物阻燃剂吸热分解造成的^[8];PA6/MH/ATH 复合材料在 295.3℃ 和 360℃ 左右出现两次失重,分别是 ATH 和 MH 分解,产生的氧化铝、氧化镁分别包覆在复合材料表面,起到固相阻燃作用;其次二者分解产生水带走大量的热,降低了聚合物表面的温度,稀释了复合材料表面的氧气浓度,起到了气相阻燃的作用。PA6/ATH/ADP 复合材料在 295.3℃ 左右出现一次较大热失重,是 ATH 受热分解造成的,由于其受热分解会产生水蒸气带走部分热量,因而造成体系质量损失;由于 ADP 分解产生质量损失较少,所以很难看出其分解产生的质量损失。800℃ 时,未添加阻燃剂的复合材料烧剩残炭率为 33.87%;添加复合阻燃剂后,以 MH 和 ATH 为阻燃剂且 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ 时,PA6/MH/ATH 复合材料的残炭率提高到 45.93%;以 ATH 和 ADP 为阻燃剂且 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$ 时,PA6/ATH/ADP 复合材料的残炭率提高到 43.51%,与未添加阻燃剂的材料相比,两种复合材料的残炭率分别提高了 35.61%,28.46%。PA6/ATH/ADP 复合材料的残炭率之所以提高的少是因为体系中金属氢氧化物的比重减少,相应地烧剩的氧化物残炭率也减少。

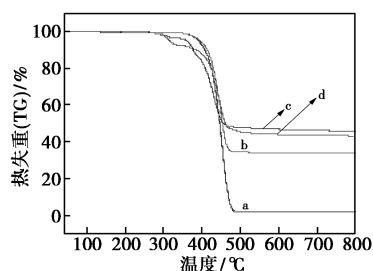


图 1 不同样品的 TG 曲线图

[a: 纯 PA6 树脂; b: 玻纤增强 PA6; c: PA6/MH/ATH 复合材料
[$m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$]; d: PA6/ATH/ADP 复合材料
[$m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$]]

2.4 SEM 分析

图 2(a)为纯玻纤增强 PA6 燃烧后的 SEM 图; 图 2(b)为 PA6/MH/ATH 复合材料[$m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$]燃烧后的 SEM 图; 图 2(c)为 PA6/ATH/ADP 复合材料[$m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$]燃烧后的 SEM 图。未添加阻燃剂时,可以清楚看出其中呈棒状的玻纤而未见清晰的保护层[见图 2(a)],而添加阻燃剂后便可清晰地看出在复合材料表面形成一层保护层。图 2(b)的保护层是氧化铝、氧化镁保护层,图 2(c)则形成氧化铝保护层和碳层,保护层可以有效地将热源与 PA6 基体阻隔,进而保护了基体不被进一步燃烧,因而可以提高 PA6 的阻燃性能。

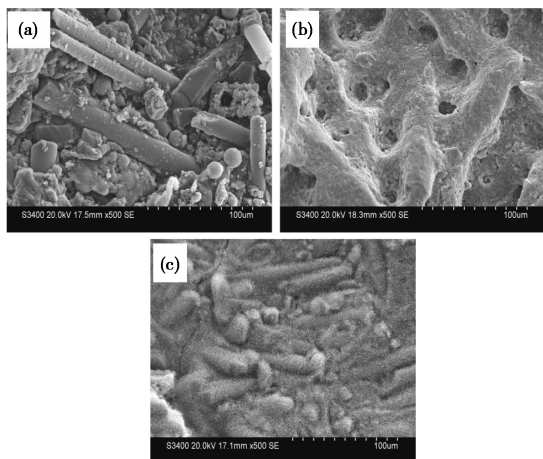


图 2 复合材料 SEM 图

[(a)玻纤增强 PA6; (b)PA6/MH/ATH 复合材料[$m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$]; (c)PA6/ATH/ADP 复合材料[$m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$]]

2.5 灼热丝燃烧测试

表 4 是复合材料在不同温度下的灼热丝测试结果。从表 4 可以看出:PA6/MH/ATH 复合材料未通过 750, 850℃ 灼热丝性能测试;而 PA6/ATH/ADP 复合材料则通过了 550, 650, 750, 850℃ 的灼

热丝性能测试,所以 ATH/ADP 复合阻燃剂阻燃玻璃纤维增强 PA6 是较优配方。

表 4 复合材料灼热丝燃烧测试结果

温度/℃	550	650	750	850
PA6/MH/ATH	通过	通过	未通过	未通过
PA6/ATH/ADP	通过	通过	通过	通过

在 850℃ 条件下,对 PA6/ATH/ADP 复合材料的灼热丝性能进行测试。PA6/ATH/ADP 复合材料燃烧后,只在灼热丝触碰到的地方有一个小洞,接触点上方没有发生坍塌和熔滴现象,发烟量也非常少。从表 5 可以看出,在 850℃ 测试时,PA6/ATH/ADP 复合材料在燃烧过程中,火焰熄灭时间和持续燃烧时间都不长,符合 GB/T 5169.11—2006 标准,证明该复合材料具有很好的阻燃性和抗熔滴性。这是因为 ADP 受热分解产生的偏磷酸可以聚合成不可燃的聚偏磷酸膜覆盖在材料表面,这种胶状物质与烧剩的三氧化二铝以及 ADP 分解产生的磷酸铝、磷酸二氢铝等粘在一起覆盖在材料表层,有效地隔离了氧气和热量的传递,达到阻止复合材料燃烧及产生滴落的效果。

表 5 850℃ 条件下 PA6/ATH/ADP 复合材料的灼热丝测试数据

项目	数据	项目	数据
温度/℃	850	火焰熄灭时间/s	8.32
火焰高度/mm	28	火焰持续燃烧时间/s	6.4
灼热丝与样品施加时间/s	30	底部铺上的卷纸是否起燃	否
火焰起燃时间/s	11.38	测试结果	通过

3 结论

(1)以 MH/ATH 为阻燃剂制备了 PA6/MH/ATH 复合材料,当 $m(\text{MH}):m(\text{ATH})=3:1$ 时,复合材料的拉伸强度为 100.97MPa,弯曲强度为 156.27MPa,LOI 可达到 31.7%,垂直燃烧测试结果为 UL94 V-2。

(2)MH 与 ADP 复配协效作用不明显,ATH 与 ADP 复配有一定协效作用;以 ATH 和 ADP 为阻燃剂制备了 PA6/ADP/ATH 复合材料,当 $m(\text{ATH}):m(\text{ADP})=5:1$ 时,复合材料拉伸强度为 103.02MPa,弯曲强度为 123.49MPa,LOI 可达到 37%,垂直燃烧测试结果为 UL94 V-0。

(下转第 158 页)