

# 阻燃 FRP 包装箱抗静电性能研究

孙宝岗 王春明 李瑞杰 蒋文革

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 研究了抗静电剂 A 和 B 及偶联剂对 RTM 成型阻燃 FRP 包装箱材料抗静电、燃烧、弯曲和冲击性能的影响。结果表明,3% 抗静电剂 A 和 1% 抗静电剂 B 能使材料体积电阻率降到  $4.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ ; 加入抗静电剂的同时,增强体用偶联剂处理,包装箱材料的氧指数为 27.6,弯曲强度和模量分别为 176.4 MPa, 9.4 GPa, 冲击强度为  $164.1 \text{ kJ/m}^2$ ,可以满足 FRP 包装箱的阻燃、抗静电和力学性能要求。

**关键词** 阻燃 FRP 包装箱,抗静电剂,偶联剂

## Antistatic Resistance Property of Flame Resistance FRP Package Case

Sun Baogang Wang Chunming Li Ruijie Jiang Wenge

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The influences of the antistatic agent A, B and the coupling agent on the FR-FRP package case properties, which is fabricated by RTM process, FR-FRP properties i.e. its antistatic and flame resistance, as well as its properties i.e. the flexural properties and impact property, are studied. It is shown that the resin meets the needs of RTM process with 3% the antistatic agent A and 1% the antistatic agent B the volume electrical resistivity of the composite package case is less than  $4.0 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ . The flexural strength, flexural module and impact strength of the flame resistance package case which is fabricated by the coupling agent dipped glass cloth are 176.4 MPa, 9.4 GPa and  $164.1 \text{ kJ/m}^2$ , as well as the oxygen index of the flame resistance package case is more than 27.6. The properties of the modified FRP such as flame retardant, antistatic resistance and mechanics meet the needs of the package case.

**Key words** FR-FRP package case, Antistatic agent, Coupling agent

## 1 引言

采用 RTM 工艺成型的薄壁加筋结构包装箱<sup>[1]</sup>以结构质量轻、密封性能好、外型美观和性价比高等优点而广受青睐,但通常制作 FRP 包装箱的材料为易燃的不饱和聚酯树脂基体增强绝缘的玻璃布,使其具有易燃(氧指数在 22 左右)<sup>[2]</sup>和绝缘(体积电阻率为  $10^{11} \sim 10^{15} \cdot \text{cm}$ )<sup>[3]</sup>的特点。这给包装箱的安全使用带来隐患。因此,对 FRP 包装箱进行阻燃和抗静电性能改性,以满足其使用要求,具有重要意义。

本文采用多种阻燃剂混用的方法,解决复合材料包装箱的成型工艺和易燃问题,并且材料的力学性能保持不变<sup>[2]</sup>,在此基础上,采用向树脂基体中加入抗静电剂的方法改善阻燃 FRP 包装箱的抗静电性能。

## 2 实验

### 2.1 原料与仪器

原料与仪器详见表 1 和表 2。

表 1 实验所用的原料

Tab 1 Raw materials for experiment	
原料名称	生产单位
RTM 专用树脂	南京蒂斯曼公司
无碱玻璃纤维布	江西省九江修水玻纤厂 安徽省旌德县祥云玻纤厂
表面毡	安徽省旌德县祥云玻纤厂
固化剂	番禺福田化工有限公司
液体阻燃剂	上海自新橡塑化工有限公司
氧化锑	湖南华昌体业股份有限公司
氢氧化铝	中国铝业股份有限公司
偶联剂	武汉市洪山区华昌应用技术研究
抗静电剂 A	济南化工研究所
抗静电剂 B	济南化工研究所

收稿日期:2007-09-30

作者简介:孙宝岗,1978 年出生,硕士,主要从事聚合物基复合材料的研究工作

表 2 实验用设备与仪器

Tab 2 Equipments and instruments for experiment

仪器	规格型号	生产单位
RTM注射机	SP-85	美国格拉斯公司
XZT-100氧指数仪	XZT-100	承德试验有限责任公司
电子万能试验机	Css-1011	长春试验机厂

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 改性 RTM 专用树脂体系的配制

按照一定质量比例将 RTM 专用树脂、促进剂、混合阻燃剂混合,配制阻燃 RTM 专用树脂。然后向上述树脂体系中添加不同比例的抗静电剂 A 和 B,并在搅拌速率为 700 r/min 的条件下,将体系混合均匀。其中 A 为离子型抗静电剂, B 为非离子型抗静电剂。相对离子型抗静电剂,若要达到相同的抗静电效果,非离子型抗静电剂用量较大,一般与其他抗静电剂并用。因此,本文以抗静电剂 A 为主,并添加少量抗静电剂 B,利用两者共同改善阻燃 FRP 材料的抗静电性能<sup>[4]</sup>。

表 3 改性 FRP 的主要性能数据

Tab 3 Data of main properties for modified FRP

试样编号	A /%	B /%	偶联剂处理	体积电阻率 / $10^9 \cdot \text{cm}$	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	氧指数 /OI
0 <sup>#</sup>	0	0	否	10000	103.1	9.4	116.1	28.9
1 <sup>#</sup>	3	0	否	0.063	81.8	7.4	141.5	28.1
2 <sup>#</sup>	3	0	是	1.3	174.4	8.6	147.6	28.1
3 <sup>#</sup>	1	1	是	2.5	177.1	9.7	140.2	29.0
4 <sup>#</sup>	2	1	是	0.25	165.8	9.5	149.6	28.0
5 <sup>#</sup>	3	1	是	0.04	176.4	9.4	164.1	27.6

### 3.1 抗静电剂对阻燃 FRP 性能影响

#### 3.1.1 抗静电性能

从表 3 可知,阻燃 FRP 体积电阻率为  $1.0 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ , 当其添加 3% 抗静电剂 A 后,材料体积电阻率降到  $6.3 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ , 该结果表明抗静电剂 A 能有效改善 FRP 的导电性能。在其他条件相同的情况下, 2<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 比较,前者添加 3% 抗静电剂 A, 而后者为 2% 抗静电剂 A 和 1% 抗静电剂 B 混用,其抗静电性能优于前者。这说明添加相同质量的抗静电剂改性阻燃 FRP 材料的抗静电性能,抗静电剂 A 和 B 按一定比例混用比单独使用抗静电剂 A 效果更明显。同样,在其他条件不变时,随着 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 试样中抗静电剂 A 的依次增加,材料的体积电阻率逐渐降低。

以上添加抗静电剂的 FRP 试样均可以达到材料抗静电标准 ( $10^6 \sim 10^{10} \cdot \text{cm}$ ), 其中 5<sup>#</sup> 试样的体积电阻率最小。

#### 3.1.2 力学性能和燃烧性能

在表 3 中, 0<sup>#</sup> 与 1<sup>#</sup> 试样相比, 1<sup>#</sup> 试样的弯曲强度、模量是 0<sup>#</sup> 试样的 79.3% 和 78.7%, 分别下降了 20.7% 和 21.3%; 而 1<sup>#</sup> 试样的冲击强度是 0<sup>#</sup> 的 121.9%, 相对 0<sup>#</sup> 试样, 1<sup>#</sup> 上升了 21.9%。这表明添加 3% 抗静电剂 A, 阻燃 FRP 的弯曲强度、模量性能

### 2.2.2 增强材料的表面处理

向蒸馏水中加入 0.1% (质量分数) 非离子型表面活性剂配制成水乳液, 再添加 1% (质量分数) 的偶联剂, 滴加乙酸将溶液 pH 值调至 5.5, 混合均匀即得增强材料表面处理剂。将增强材料浸渍在处理剂中 1~2 min, 然后取出并在 110~120 °C 下干燥 20~30 min, 即可使用。

### 2.2.3 阻燃 FRP 试件制备及主要性能测试

配制不同阻燃剂含量的 RTM 专用树脂, 按照与包装箱相同的工艺制备 FRP 试件。分别按以下标准加工试样并进行相应性能测试: 依据 GB 1410—89 进行体积电阻测试; 依据 GB 2406—93 进行氧指数测试; 依据 GB 1449—83 进行弯曲性能测试; 依据 GB 1451—83 进行冲击性能测试。

## 3 结果与讨论

实验测试结果如表 3 所示。

降低, 而冲击性能增强。这主要是加入的液体抗静电剂 A 不与树脂反应, 同时弱化了 FRP 材料的界面, 降低了增强材料层与层之间的结合力<sup>[4]</sup>, 从而导致了 FRP 材料弯曲性能的下降; 但复合材料弱的界面粘接力有助于复合材料韧性的提高<sup>[5~6]</sup>; 另外, 用液体表面改性剂有时也能形成柔性界面得到较高的冲击强度<sup>[7~8]</sup>, 这对提高 FRP 材料的冲击强度是有益的。由 3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 试样可以得知, 阻燃 FRP 的增强材料在使用偶联剂处理后, 随抗静电剂 A 用量的增加, FRP 的弯曲性能基本保持不变, 强度保持在 170 MPa 左右, 模量为 9.4~9.7 GPa; FRP 的冲击强度略有提高, 3<sup>#</sup> 试样的冲击强度为 140.2  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 4<sup>#</sup> 的冲击强度为 149.6  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 相对前者, 后者冲击强度增加了 7%, 5<sup>#</sup> 的冲击强度达到 164.1  $\text{kJ}/\text{m}^2$ , 相对 3<sup>#</sup> 试样, 5<sup>#</sup> 的冲击强度增加了 17%。这说明增强材料在使用偶联剂处理后, 改性 FRP 材料的弯曲性能和冲击强度得到较大改善。

从表 3 可以看出, 阻燃 FRP 材料的氧指数随抗静电剂的加入有所波动, 但变化不大。考虑到误差范围, 可以认为抗静电剂的加入对材料的阻燃性能没有影响, 阻燃 FRP 材料仍能达到材料自熄级水平。

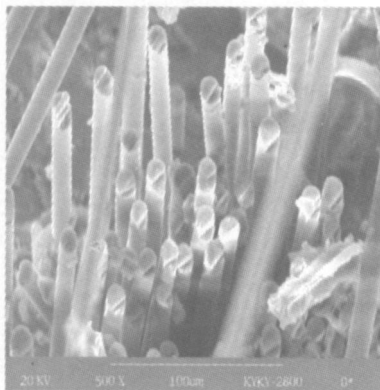
### 3.2 偶联剂处理增强体对阻燃 FRP 材料性能的影响

由表 3 可以看出, 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试样相比, 添加相同质量的抗静电剂 A, 未用偶联剂处理的阻燃 FRP 材料是处理后材料体积电阻率的 4.8%, 这说明偶联剂对抗静电剂 A 有抑制作用。出现以上结果的原因可能是使用偶联剂处理 FRP 提高了材料的抗水性, 抗静电剂 A 吸附的水分减少, 致使导电能力降低, 在材料中主要依靠自身离子导电, 但偶联剂处理前后材料的阻燃性能基本保持不变。

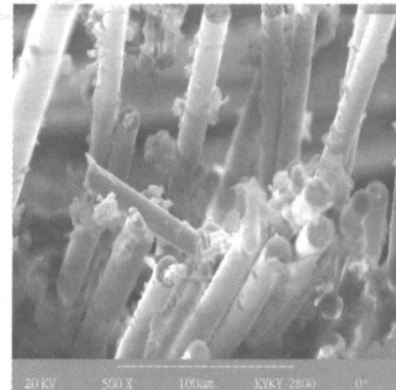
另外, 阻燃 FRP 的树脂基体中添加抗静电剂, 材料的塑性得到改善, 冲击强度提高, 但却降低了材料的弯曲强度和弯曲模量。这是由于树脂基体固化后, 由于抗静电剂的存在, 大分子进入纤维的孔隙和不平的凹陷时受阻或抗静电剂在树脂和玻纤之间形成膜状物, 阻碍了两相间机械较链的形成, 同时由于界面上的范德华力作用减弱, 使两相间黏附几率降低, 从而造成复合材料弯曲强度的下降。FRP 包装箱作为承力构

件, 材料加入改性剂后, 其材料的弯曲强度和模量不能达到其理想的使用要求。为此, 通过使用偶联剂处理增强体, 可以达到改善材料力学性能的目的。

通过比较表 3 中 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>试样数据可以看出: 1<sup>#</sup>试样的弯曲强度为 81.8 MPa, 经偶联剂处理的 2<sup>#</sup>试样为 174.4 MPa, 是前者的 213%, 同时, 后者冲击强度也有所改善。KH-570 是一种硅烷类偶联剂, 含有亲水性的 —OH 和亲油性的 R—, 可将无机物及高聚物树脂偶联在一起, 改善了玻璃纤维与树脂基体的界面结合状况<sup>[9]</sup>, 提高了界面层粘结强度及传递应力<sup>[10]</sup>的能力。利用电子扫描电镜观察偶联剂处理前后材料弯曲断裂缺口可说明这一事实, 从图 1(a) 可以看出, 缺口拔出的玻璃纤维表面很少有黏附树脂, 界面结合弱; 而经偶联剂处理过的图 1(b), 缺口玻纤的表面上有许多黏附的树脂, 表明基体与增强体结合力较强。



(a) 处理前



(b) 处理后

图 1 偶联剂处理前后 FRP 的弯曲断裂缺口

Fig 1 Fractograph of bending specimen for FRP before and after being treated by coupling agent

#### 4 结论

(1) 阻燃 FRP 材料添加 3% 抗静电剂 A 能使其体积电阻率下降近 5 个数量级, 能达到其抗静电标准; 同时, 材料弯曲性能下降, 冲击强度改善, 阻燃性能保持不变。

(2) 抗静电剂 A 和 B 之间存在协同效应。2% 抗静电剂 A 和 1% 抗静电剂 B 两者混用比单独使用 3% 抗静电剂 A 更有效降低材料的体积电阻率。

(3) 以偶联剂处理的玻璃布为增强体, 并向阻燃树脂体系内添加 2% 抗静电剂 A 和 1% 抗静电剂 B 改性阻燃 FRP 材料的抗静电性能, 使材料体积电阻率降到  $4.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 同时, 材料弯曲性能保持不变, 冲击强度得到改善, 阻燃性能基本不变。

致谢 本研究工作得到国防科学技术大学曾竟成教授的帮助和支持, 特此致谢。

#### 参考文献

- 1 张长安等. 薄壁加筋结构 FRP 特种包装箱体的制备. 玻璃钢/复合材料, 2003; (1): 33~35
- 2 孙宝岗等. RTM 成型阻燃 FRP 包装箱研究. 见: 第十四届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 中国宇航出版社, 2006

- 3 李学闯. FRP (玻璃钢) 抗静电性能研究. 山东建材学院学报, 1992; (1): 60
- 4 孙宝岗等. FRP 包装箱抗静电性的研究. 玻璃钢/复合材料, 2006; (1): 48~50
- 5 方征平, 俞晓薇. 高分子包覆剂对高填充聚乙烯/氢氧化镁体系动态力学行为的影响. 科学与工程, 2000; 16 (5): 128
- 6 Scott C, Ishida H, Maurer FH J. Infrared analysis and Izod impact testing of multicomponent polymer composites polyethylene/EPDM/filler systems. Materials Science, 1987; 22 (11), 3963
- 7 Bandran B M, Galeski A, Kryszewski M. High-density polyethylene filled with modified chalk. Applied Polymer Science, 1982; 27 (10): 3 669~3 681
- 8 Kalinski R, Galeski A, Kryszewski M. Low-Density polyethylene filled with chalk and liquid modifier. Applied Polymer Science, 1981; 26 (12): 4 047~4 058
- 9 吴人洁等. 高聚物的表面与界面. 北京: 科学出版社, 1998: 277
- 10 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2001: 185~191

(编辑 李洪泉)

宇航材料工艺 2007年 第 6 期