

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.007

电子元器件壳体用 MCA 阻燃尼龙 6 工程塑料研制

贾义军^{1,2}, 毕立¹, 陈国军², 翁书元², 李登辉², 严欢欢²

(1. 北京市化学工业研究院有限责任公司, 北京 100084; 2. 宁波华腾首研新材料有限公司, 浙江余姚 315400)

摘要: 通过熔融共混法制备了三聚氰胺脲酸盐(MCA)阻燃改性尼龙6(PA6)工程塑料,考察了MCA的用量、粒径及表面处理对PA6工程塑料阻燃性和力学性能的影响。并进一步对其在实际注塑加工应用中存在着色泽不均、成型周期长、粘模和存在顶痕等缺点,分别考察了不同种类润滑剂和成核剂对其着色均匀性和注塑加工性的影响。结果表明,采用粒径为1.1~1.4 μm、经硅烷偶联剂KH-560(用量为MCA质量的1%)表面处理的12份MCA,0.5份润滑剂E蜡,0.8份滑石粉/苯膦酸钠(质量比1/1)复配成核剂时,制得的MCA阻燃尼龙6工程塑料具有较好的综合力学性能(拉伸、弯曲强度分别为78,126 MPa,缺口和无缺口冲击强度分别为8,75 kJ/m²),其阻燃等级达UL 94 V-0级(0.8 mm),相比电痕化指数为600 V,注塑件色泽均匀且注塑时的冷却时间仅为4.5 s。

关键词: 尼龙6; 三聚氰胺脲酸盐; 阻燃; 工程塑料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0034-05

Development of MCA Flame Retardant Nylon 6 for Electronic Appliance

Jia Yijun^{1,2}, Bi Li¹, Chen Guojun², Weng Shuyuan², Li Denghui², Yan Huanhuan²

(1. Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100084, China; 2. Ningbo Huateng Shouyan High Tech Co. Ltd., Yuyao 315400, China)

Abstract: Melamine urea (MCA) flame retardant nylon 6 (PA6) engineering plastics were prepared by melt-blending. The influences of the content, particle size and surface treatment of MCA on the flame retardancy and mechanical properties of PA6 engineering plastics were investigated. Furthermore, for the disadvantages of injection molding of the engineering plastics, such as color difference, the long confectioning period, mould sticking and ejected mark, the influences of different lubricants and nucleators on the color uniformity and injection cycling period were also investigated separately. The results show that, with adding 12 phr MCA (which's particle size is 1.1~1.4 μm) treated with 1% (of MCA mass) silane coupling agent KH-560, 0.5 phr lubricant E wax as well as 0.8 phr talcum powder / sodium phenyl phosphonate (mass ratio=1 / 1) compound nucleator, the prepared MCA flame retardant PA6 engineering plastic has better overall mechanical properties (the tensile and bending strength are 78, 126 MPa, the notched and non-notched impact strength are 8, 75 kJ/m², respectively), it's flame retardant grade reaches UL 94 V-0 (0.8 mm), CTI is 600 V, and it's injection molding parts has uniform color and the cooling time in the injection cycling period is only 4.5 s.

Keywords: nylon 6; melamine urea; flame retardant; engineering plastics

欧洲及美国对电子电气设备用材料进行了一系列火灾安全性试验,结果都证明,电子电气设备塑料件采用的材料阻燃性越高,设备的防火安全性越高。阻燃尼龙(PA)由于具有较好的阻燃性、耐电痕化性能和力学性能,广泛用于电子电器等重要领域。过去溴系阻燃PA应用较多,近年来顺应无卤化呼声,无卤阻燃PA工程塑料的研究越来越受关注。PA66由于具有高的耐热温度、力学性能和尺寸稳定性,对

其的阻燃研究最多。但近年来由于PA66树脂合成受原料己二腈短缺的影响,目前国内仅有3家企业生产。而PA6树脂由于国内合成原料己内酰胺供应充足,生产工艺和聚合装置越来越成熟,导致合成树脂厂家已达40多家,产能从2012年的230万t增加到2019年的550万t。PA6树脂产能增加,导致目前市场上PA6树脂的价格比PA66树脂低约1万元/t,因此,近年针对无卤阻燃PA6工程塑料的

通讯作者: 贾义军,硕士,高级工程师,主要研究方向为高分子材料的加工和应用 E-mail: yijun-jia@163.com

收稿日期: 2020-03-13

引用格式: 贾义军,毕立,陈国军,等. 电子元器件壳体用MCA阻燃尼龙6工程塑料研制[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 34-38, 51.

Jia Yijun, Bi Li, Chen Guojun, et al. Development of MCA flame retardant nylon 6 for electronic appliance[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 34-38, 51.

市场应用化开发越来越多。可用于电子电器的阻燃 PA6 工程塑料材料中,适用的阻燃剂主要有磷系阻燃剂、氮系阻燃剂和无机阻燃剂^[1-5]。其中氮系阻燃剂中的三聚氰胺脲酸盐(MCA)阻燃的 PA6 工程塑料,由于具有高力学性能、高阻燃性、低烟密度和高的相比电痕化指数(CTI)(CTI 可达 600 V)等优点,日益成为国内企业关注的阻燃改性 PA 工程塑料开发的热点。但目前市场上开发的无卤阻燃 PA6 工程塑料普遍存在阻燃性能不稳定(滴落棉燃)、着色色泽不均一和结晶速度慢(成型周期长)等缺点^[6-8]。笔者主要针对这些缺点,开发一种阻燃性稳定、可任意着色和可满足快速注射成型的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料材料。该材料可用于制造低压电器产品电子元器件中的各类塑件,如低压电器壳体、接线端子、接插连接件等。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6: YH-800, 湖南岳化化工股份有限公司;

MCA-10: 粒径 $\leq 1.1 \mu\text{m}$, 工业品, 四川省精细化工研究院;

MCA-15: 粒径 $1.1\sim 1.4 \mu\text{m}$, 工业品, 四川省精细化工研究院;

MCA-25: 粒径 $1.4\sim 1.8 \mu\text{m}$, 工业品, 四川省精细化工研究院;

MCA-50: 粒径 $> 1.8 \mu\text{m}$, 工业品, 四川省精细化工研究院;

抗氧化剂: AT-1098 和 AT-168, 宁波金海雅宝化工有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 工业级, 南京翔飞化学研究所;

硬脂酸钙: 工业级, 杭州兴邦化工助剂有限公司;

改性乙撑双脂肪酸酰胺(TAF): 工业级, 苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

E 蜡: Licowax E, 科莱恩化工(中国)有限公司;

超细滑石粉: 工业级, 广西贺州中天粉体有限公司;

苯膦酸钠: 化学试剂, 成都圣美凯生物科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: ZSK-30 型, 螺杆长径比 40; 科倍隆(南京)机械有限公司;

注塑机: CJ150M2 型, 震德塑料机械有限公司;

注塑机: UN120SM 型, 广东伊之密精密机械股份有限公司;

高速混合机: SHR-10B 型, 张家港市轻工机械有限公司;

微控型电子万能试验机: WDT-W 型, 承德精密试验机有限公司;

电子式简支梁冲击试验机: XJC-25D 型, 承德精密试验机有限公司;

垂直燃烧阻燃测试仪: CZF-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

CTI 测定仪: LDQ-JT 型, 上海竟田电器检测技术有限公司;

色差仪: MA-5QC 型, 爱色丽(上海)色彩科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) 物料的准备。

将 PA6 切片和 MCA 放入 120°C 烘箱中, 鼓风干燥 4 h; 干燥完冷却后, 采用硅烷偶联剂对 MCA 进行表面处理; 最后将 PA6, MCA 及其它原料按设计配方分别称量, 投入高速混合机进行混合。

(2) 物料的挤出造粒。

将混合均匀的物料通过双螺杆挤出机挤出造粒。温度设置为一区~十区: $225\sim 245^\circ\text{C}$, 机头: 245°C ; 主机螺杆转速设置为 260 r/min ; 喂料量为 25 kg/h 。

(3) 标准试样的制备。

将挤出制备的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料干燥 (120°C , 4 h), 按照相关国家标准注塑标准试样、标准色板或塑件。注塑工艺设置为如下: 一区温度 $220\sim 225^\circ\text{C}$, 二区温度 $235\sim 245^\circ\text{C}$, 三区温度 $240\sim 250^\circ\text{C}$; 注射速度 70%; 注塑压力 70%; 注塑时间 3 s; 保压压力 55%; 保压时间 3 s; 冷却时间 3 s; 熔胶速度 60%; 熔胶压力 55%。

1.4 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率 10 mm/min 。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率 2 mm/min 。

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, 测试温度 23°C , 摆锤能量 4 J。

简支梁无缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试, 测试温度 23°C , 摆锤能量 1 J。

阻燃性能按 UL 94 测试, 采用垂直燃烧测试仪

对垂直放置的试样 (130 mm×13 mm×0.8 mm) 底端分别施加两次火焰 10 s 后,记录各自的燃烧现象,每组测试 5 根试样。

CTI 按 GB/T 4207-2003 测试。

着色均匀性评价:采用注塑机注塑标准色板样板,在同一色板上分别于左、右和中选取三个不同位置,用 A、B 和 C 标注。标注后的色板采用标准 D65 光源,测试同一色板这三个位置的明暗度 L 、红绿色 a 和黄蓝色 b 值。以 B 位置 L 、 a 和 b 为评价标准, A 和 C 两个位置的值在 ± 0.2 内认为颜色一致性好。

2 结果与讨论

2.1 MCA 用量对 PA6 工程塑料性能的影响

MCA 阻燃剂是白色结晶粉末,作为一种氮系无卤阻燃剂,具有无卤和环保特点,可适用于非增强 PA(包括 PA6, PA66)。MCA 应用于 PA 的阻燃机理为:改变材料的热降解历程,促进材料的炭化效果,同时高温下会分解出大量的惰性气体,这些惰性气体在释放过程中会使材料燃烧的炭化层膨胀发泡,从而隔绝氧气,阻止燃烧;MCA 还能改善材料的流动性,增加材料燃烧时的滴落速度,带走大量的燃烧热,减少燃料,起到阻燃效果,有利于材料离火自熄^[9-12]。故先将常规粒径 1.4~1.8 μm 的 MCA-25 添加到 PA6 中,通过改变其用量,考察其对阻燃 PA6 工程塑料力学性能和阻燃性能的影响,实验结果见表 1。

表 1 不同 MCA 用量的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的性能

项 目	MCA 用量 / 份						
	3	5	8	10	12	14	18
拉伸强度 / MPa	75	73	70	68	65	60	58
弯曲强度 / MPa	118	116	113	110	108	105	100
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	9	9	8	8	7	7	5
无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	85	80	78	75	75	70	60
UL 94 阻燃等级 (0.8 mm)			V-2	V-2	V-2	V-2	
阻燃测试现象	不熄灭	不熄灭	棉燃	棉燃	2 根滴落棉燃	1 根滴落棉燃	不熄灭
CTI/V	600	600	600	600	600	600	600

由表 1 可知,随着 MCA 用量的增加,材料的拉伸、弯曲和冲击强度都逐渐降低。这可能是由于 MCA 作为一种润滑型阻燃剂,其与 PA6 树脂相容性较差,随其用量增大,导致力学性能逐步降低。随着 MCA 用量的增加,阻燃性呈先提高后降低的趋势。MCA 用量为 12~14 份时,阻燃性最好,燃烧中

无黑烟,烟密度低,无刺激性气味,但存在阻燃性不稳定的缺陷。这可能是由于 MCA 阻燃剂用于 PA6 树脂能改变树脂的热降解历程,促进 PA6 树脂的炭化,起到阻燃效果,当 MCA 用量偏少时,不能完全对 PA6 树脂起到阻燃效果,同时 MCA 分解产生的惰性气体少,在释放过程中不能完全隔绝氧气,起到阻止燃烧的作用;MCA 用量超过 10 份后,燃烧时能显著促进 PA6 树脂的炭化,并能显著改善材料的流动性,同时释放的惰性气体足够隔绝氧气,且燃烧时的滴落现象也能带走大量的燃烧热,从而起到阻燃效果,有利于材料离火熄灭,阻燃性得到明显改善^[13-15];MCA 用量达到 18 份时,阻燃效果又变差,这可能是由于 MCA 属于一种润滑型阻燃剂,其添加量过大,会导致 MCA 在 PA6 树脂基体中的分散变差,燃烧时不能均匀的促进 PA6 树脂的炭化,使得阻燃效果变差。另外, MCA 用量对材料的 CTI 无影响。

2.2 MCA 粒径对 PA6 工程塑料性能的影响

由上述分析可知, MCA 用量为 12~14 份时,阻燃性能虽有改善,但存在阻燃性不稳定 (有少量试样滴落棉燃) 的现象,这可能是 MCA 阻燃剂在 PA6 树脂中分散不均导致,而 MCA 的粒径对其分散性有一定的影响。由于 MCA 用量为 12 份时,材料的力学性能略优于 MCA 用量为 14 份的材料,故采用 12 份 MCA 用于阻燃 PA6 工程塑料的进一步研究,考察 MCA 的粒径对材料性能的影响,具体结果如表 2 所示。

表 2 不同 MCA 粒径的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的性能

项 目	MCA-10	MCA-15	MCA-25	MCA-50
拉伸强度 / MPa	60	63	65	60
弯曲强度 / MPa	103	105	108	103
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	6	6	7	6
无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	58	60	75	63
UL 94 阻燃等级 (0.8 mm)	V-2	V-2	V-2	V-2
阻燃测试现象	1 根滴落棉燃	1 根滴落棉燃	2 根滴落棉燃	4 根滴落棉燃
CTI/V	600	600	600	600

由表 2 可以看出,随着 MCA 粒径的增大,材料的力学性能呈先升高后降低趋势。同时粒径对 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的阻燃性影响明显,粒径越细,阻燃性越好,这可能主要是由于粒径越细,阻燃剂 MCA 在 PA6 基体树脂中分散性较好导致。综合比较, MCA 的粒径为 1.1~1.4 μm (即采用 MCA-15) 时综合性能最好。

2.3 MCA 的表面处理对 PA6 工程塑料性能的影响

通过考察 MCA 用量、粒径对 MCA 阻燃 PA6 工程塑料性能的影响,发现 MCA 的粒径为 1.1~1.4 μm 、用量为 12 份时,综合性能最好,但在阻燃方面仍存在滴落棉燃的问题,这也可能是由 MCA 在 PA6 树脂中分散不均匀所导致的。采用硅烷偶联剂对 MCA 进行表面处理,可解决其在 PA6 树脂中的分散性和相容性问题。不同用量(MCA 质量的百分数)的硅烷偶联剂对 MCA 进行表面处理后,材料的相关性能见表 3。

表 3 不同偶联剂 KH-560 用量的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的性能

项 目	偶联剂 KH-560 用量 / %				
	0	0.5	1	1.5	2
拉伸强度 / MPa	63	65	66	60	58
弯曲强度 / MPa	105	110	113	103	100
缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	6	8	8	6	6
无缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	60	75	76	63	60
UL 94 阻燃等级 (0.8 mm)	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0
阻燃测试现象	1 根滴 落棉燃	滴落不 棉燃	滴落不 棉燃	滴落不 棉燃	滴落不 棉燃
CTI / V	600	600	600	600	600

由表 3 可以看出,经偶联剂 KH-560 处理后,材料的阻燃性和力学性能改善明显。偶联剂的用量超过 1% 以后,力学性能有所下降,综合比较来看,偶联剂用量为 1% 时综合性能最好。MCA 经适量偶联剂表面处理后,MCA 表面被一定量的偶联剂包覆,通过物理熔融共混,不仅能改善 MCA 和 PA6 树脂相容性,也显著改善了 MCA 在 PA6 基体树脂中的分散性。

2.4 不同润滑剂对 MCA 阻燃 PA6 工程塑料性能的影响

在材料实际应用中,电子电器产品塑件(如断路器外壳、接线端子和连接器等),在满足力学、阻燃和电学性能基础上,要具有良好的注塑加工成型性,同时还要求良好的着色性,以满足塑件不同色泽的应用要求。根据上述结果,采用经 1% KH-560 表面处理的 MCA-15 为 PA6 的阻燃剂,其用量为 12 份,发现由此制得的材料在实际注射成型塑件后存在色泽不均一的问题,为此选用市面常用色粉着色后,通过采用 0.5 份不同类型的润滑剂,考察润滑剂类型对材料着色均匀性的影响,具体结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,三种润滑剂的加入都明显增加了材料的亮度,不加润滑剂着色后,不同位置的 L , a , b 值相差明显,肉眼即能看出色泽不均一,加

入润滑剂后均有所改善,这可能是由于润滑剂显著改善了色粉在 MCA 阻燃 PA6 工程塑料中的分散性而导致的。三种润滑剂中,E 蜡的分散效果最好,相应材料的色泽最均匀。

表 4 添加不同润滑剂的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的着色均匀性

项 目	未加润滑剂	TAF	硬脂酸钙	E 蜡
A 位置	$L: 34.02$	$L: 34.30$	$L: 33.70$	$L: 34.25$
	$a: -1.62$	$a: -1.73$	$a: -1.68$	$a: -1.90$
	$b: 1.56$	$b: 1.50$	$b: 1.90$	$b: 1.68$
B 位置	$L: 33.60$	$L: 33.80$	$L: 33.80$	$L: 34.20$
	$a: -1.86$	$a: -1.77$	$a: -1.80$	$a: -1.87$
	$b: 1.73$	$b: 1.78$	$b: 1.69$	$b: 1.68$
C 位置	$L: 33.00$	$L: 33.80$	$L: 33.20$	$L: 34.30$
	$a: -1.60$	$a: -1.54$	$a: -1.70$	$a: -1.90$
	$b: 1.83$	$b: 1.65$	$b: 1.94$	$b: 1.70$

三种润滑剂对 MCA 阻燃 PA6 工程塑料性能的影响结果见表 5。由表 5 可以看出,三种润滑剂的加入都导致力学性能有所降低,这可能是因为润滑剂的加入影响了 MCA 和 PA6 树脂的相容性。在阻燃性方面,E 蜡对阻燃性无影响,TAF 和硬脂酸钙的引入使阻燃性有所变差,这可能是因为这两种润滑剂的耐温性偏低,加入后影响了材料燃烧时的成炭性。三者综合比较,E 蜡效果最好。

表 5 添加不同润滑剂的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的性能

项 目	未加润滑剂	TAF	硬脂酸钙	E 蜡
拉伸强度 / MPa	66	61	59	64
弯曲强度 / MPa	113	108	111	113
缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	8	7	7	7
无缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	76	63	58	68
UL 94 阻燃等级 (0.8 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
阻燃测试现象	滴落不 棉燃	2 根滴 落棉燃	2 根滴 落棉燃	滴落不 棉燃
CTI / V	600	600	600	600

2.5 不同成核剂对 MCA 阻燃 PA6 工程塑料注塑加工性能的影响

采用低压电器外壳塑件模具进行注塑试验。未加成核剂的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料,通过调整注塑工艺,确定了如表 6 的注塑周期。在表 6 设置的时间参数下,注塑的塑胶产品能正常生产,产品略微有轻微顶痕,产品基本合格。

表 6 未加成核剂的 MCA 阻燃 PA6 工程塑料的注塑周期

项 目	注塑过程				
	开模 - 闭模	注射	保压	冷却	顶出
影响因素	开闭模速度	注射速度	成型收缩	结晶速率	顶出速度
时间 / s	6	3	2	10	2

注: 低压电器外壳塑件采用 UN120SM 型注塑机成型,一模两腔,塑件质量 35 g,注塑周期为 21 s。

在注塑温度和压力不变的情况下,且在保证制品外观合格(不粘模、无顶白痕迹)前提下,通过添加不同成核剂,调整冷却时间。为了实际应用,采

用三种不同成核剂(用量均为0.8份)添加到MCA阻燃PA6工程塑料材料中(经1% KH-560表面处理的MCA-15用量为12份、E蜡用量为0.5份),考察成核剂种类对材料力学性能、塑件冷却时间和注塑结果的影响,结果见表7和表8。

表7 添加不同成核剂的MCA阻燃PA6工程塑料的性能

项 目	未加成核剂	滑石粉	苯膦酸钠	滑石粉/苯膦酸钠复配 ¹⁾
拉伸强度/MPa	64	72	75	78
弯曲强度/MPa	113	118	122	126
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	7	7	7	8
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	68	75	76	75
UL 94 阻燃等级(0.8 mm)	V-0	V-0	V-0	V-0
阻燃测试现象	滴落不棉燃	滴落不棉燃	滴落不棉燃	滴落不棉燃
CTI/V	600	600	600	600

注:1) 滑石粉/苯膦酸钠复配时两者的质量比为1/1。

表8 添加不同成核剂的MCA阻燃PA6工程塑料注塑时的冷却时间和注塑结果

成核剂添加情况	冷却时间/s	注塑结果
未加成核剂	10	塑件外观光亮、有轻微顶痕、无粘模
滑石粉	8	塑件外观光亮、无顶痕、无粘模
苯膦酸钠	6	塑件外观光亮、无顶痕、无粘模
滑石粉/苯膦酸钠复配	4.5	塑件外观光亮、无顶痕、无粘模

从表7和表8可以看出,成核剂的加入,能明显缩短冷却时间,提高塑件注塑加工生产效率,其中添加滑石粉/苯膦酸钠复配成核剂的材料冷却时间最短,其次是单独添加苯膦酸钠的材料,添加滑石粉的材料冷却时间相对较长。同时成核剂的引入能提高材料的拉伸强度、弯曲强度及无缺口冲击强度,对其性能影响不大。综合来看,添加滑石粉/苯膦酸钠复配成核剂的材料综合性能最好。

3 结论

(1) 采用MCA阻燃PA6工程塑料时,MCA的用量、粒径和表面处理对材料阻燃性影响明显。当粒径为1.1~1.4 μm且经1% KH-560表面处理的MCA用量为12份时,可制得阻燃等级达UL 94 V-0(0.8 mm),CTI为600 V且综合力学性能较为理想的MCA阻燃PA6工程塑料。

(2) 在MCA阻燃PA6工程塑料实际注塑加工应用中,对着色均匀性要求较高的塑件可添加0.5份的E蜡润滑剂,对注射成型周期要求较短的塑件可添加0.8份滑石粉/苯膦酸钠(两者的质量比为1/1)复配成核剂。

参考文献

- [1] 肖媛芳,许家友.红磷改性MCA阻燃PA6性能研究[J].工程塑料应用,2016,44(1):45-48.
Xiao Yuanfang, Xu Jiayou. Research on properties of flame retardant PA6 with red phosphorus modified MCA[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):45-48.
- [2] 郑骏驰,舒帮建,孙兆懿,等.阻燃PA6复合材料的研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(11):149-155.
Zheng Junchi, Shu Bangjian, Sun Zhaoyi, et al. Research progress of flame retardant PA6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):149-155.
- [3] 李莉莉.基于凝聚相阻燃的聚酰胺6二元协效体系构筑及复合材料性能研究[D].上海:东华大学,2016.
Li Lili. Construction of the synergetic polyamide 6 system based on condensed phase flame retardant and research on the properties of composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2016.
- [4] 赵泽文,肖淑娟,于守武.尼龙无卤阻燃研究进展[J].塑料科技,2018,46(12):128-132.
Zhao Zewen, Xiao Shujuan, Yu Shouwu. Research progress in non-halogen flame retardant of nylon[J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(12):128-132.
- [5] 鲁哲宏,班大赛,李豪,等.阻燃改性尼龙研究进展[J].化学研究,2018,29(3):310-316.
Lu Zhehong, Ban Dasai, Li Hao, et al. Research progress of flame retardant modified nylon[J]. Chemical Research, 2018, 29(3):310-316.
- [6] 李建军,欧育湘.阻燃理论[M].北京:科学出版社,2013.
Li Jianjun, Ou Yuxiang. Flame retardant theory[M]. Beijing: Sciences Press, 2013.
- [7] 张军,纪奎江,夏延致.聚合物燃烧与阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2005.
Zhang Jun, Ji Kuijiang, Xia Yanzhi. Polymer burning and flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [8] 张雪,陈英波,刘冬青,等.改性氧化石墨烯/氢氧化镁/聚酰胺-6复合材料的制备和性能研究[J].化工新型材料,2019,47(12):46-49.
Zhang Xue, Chen Yingbo, Liu Dongqing, et al. Preparation and performance of modified GO/PA6/Mg(OH)₂ composite material[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(12):46-49.
- [9] 彭治汉,邓响杨.氮系阻燃剂MCA阻燃尼龙6的机理研究[J].高分子材料科学与工程,1998,14(4):107-109.
Peng Zhihan, Deng Xiangyang. Study on the mechanism of fire retarded nylon 6 with nitrogen containing fire retardant MCA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998, 14(4):107-109.
- [10] 刘策.无卤阻燃玻纤增强尼龙6复合材料的制备及性能[D].株洲:湖南工业大学,2018.
Liu Ce. Preparation and properties of halogen-free flame retardant glass-fiber reinforced nylon 6 composites[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2018.

(下转第51页)

- separation[J]. China Plastics, 2019, 33(6):60–66.
- [6] 胡智, 李娟, 薛斌, 等. 聚合物/纳米黏土复合材料的研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2018, 35(6):96–103.
Hu Zhi, Li Juan, Xue Bin, et al. Research progress on polymer / nano-clay composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(6):96–103.
- [7] 何小芳, 王慧元, 霍国洋, 等. 蒙脱土改性聚丙烯纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2013, 41(3):143–145.
He Xiaofang, Wang Huiyuan, Huo Guoyang, et al. Progress on polypropylene nanocomposites materials modified by montmorillonite[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(3):143–145.
- [8] Bee S T, Lim K S, Sin L T, et al. Interactive effect of ammonium polyphosphate and montmorillonite on enhancing flame retardancy of polycarbonate / acrylonitrile butadiene styrene composites[J]. Iranian Polym J, 2018, 27:899–911.
- [9] 张建耀, 陈敏. 有机蒙脱土协同氢氧化镁阻燃聚丙烯绝缘料的制备与性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(12):5–9.
Zhang Jianyao, Chen Min. Study on preparation and properties of organic montmorillonite and magnesium hydroxide flame retardant polypropylene insulating material[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(12):5–9.
- [10] Priya L, Jog J P. Intercalated poly(vinylidene fluoride) / clay nanocomposites: Structure and properties[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2003, 41(1):31–38.
- [11] Lin Jiangjen, Chan Yingnan, Lan Yifen. Hydrophobic modification of layered clays and compatibility for epoxy nano-composites[J]. Materials, 2010, 3:2 588–2 605.
- [12] 李世杰, 张英伟, 王文志, 等. 蒙脱土改性超支化聚酰胺 6 纳米复合材料的结晶与流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):59–65.
Li Shijie, Zhang Yingwei, Wang Wenzhi, et al. Crystallization and rheological properties of montmorillonite modified hyperbranched polyamide 6 nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):59–65.
- [13] 王翔宇, 张玉霞. 制备工艺对 PLA / PBAT / OMMT 三元复合材料微观结构与性能的影响[J]. 中国塑料, 2019, 33(9):32–37.
Wang Xiangyu, Zhang Yuxia. Effect of preparation process on microstructure and properties of PLA / PBAT / OMMT ternary composites[J]. China Plastics, 2019, 33(9):32–37.
- [14] Xu B P, Wang M G, He L, et al. Self-cleaning plasticizing venting and extruding apparatus by co-rotating non-twin multi-screws and method thereof:US9174380B2[P]. 2015-11-03.
- [15] 谭寿再, 刘彪, 李建钢, 等. 石墨烯对再生 PVDF 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):48–53.
Tan Shouzai, Liu Biao, Li Jiangang, et al. Effect of graphene on performance of recycled PVDF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):48–53.
- [16] Cai Xiaomei, Lei Tingping, Sun Doheng, et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR[J]. RSC Advances, 2017, 7:15 382–15 389.
- [17] Ma W Z, Zhang J, Chen S J, et al. Crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)(PVDF) / poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN) blends[J]. Colloid & Polymer Science, 2008, 286(10):1 193–1 202.
- [18] 李震, 卢青针, 尹原超, 等. 热老化对聚偏氟乙烯结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(6):45–49.
Li Zhen, Lu Qingzhen, Yin Yuanchao, et al. Influence of thermal aging on structure and properties of polyvinylidene fluoride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(6):45–49.
- [19] 纪波印, 石娜. PVDF / PMMA / TiO_2 共混膜的结晶行为研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(8):83–86.
Ji Boyin, Shi Na. Study on the crystallization behavior of PVDF / PMMA / TiO_2 membrane[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(8):83–86.
- (上接第 38 页)
- [11] 程宝发, 朱祥东, 何琪, 等. 无卤阻燃 PA6 复合材料的阻燃性能及热分解动力学研究[J]. 塑料科技, 2019, 47(9):5–9.
Cheng Baofa, Zhu Xiangdong, He Qi, et al. Study on flame retardant property and thermal decomposition kinetics of halogen-free flame retardant PA6 composites[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(9):5–9.
- [12] 董文杰, 童嘉琦, 岳琴. 尼龙基 MCA 母粒的制备及其在阻燃尼龙的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(11):40–45.
Dong Wenjie, Tong Jiaqi, Yue Qin. Preparation of nylon based MCA masterbatch and its application in flame retardant nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):40–45.
- [13] 杨海民, 李函坚, 林经萍, 等. 水滑石对 MCA 阻燃 PA6 性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(1):96–99.
Yang Haimin, Li Hanjian, Lin Jingping, et al. Effect of hydrotalcite on the properties of MCA / PA6 flame retardant[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):96–99.
- [14] 贾义军, 赵春梅, 毕立, 等. 电子电器用 MCA 阻燃 PA66 的研制[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(10):64–67.
Jia Yijun, Zhao Chunmei, Bi Li, et al. Development of MCA flame retardant PA66 for electronic appliance[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(10):64–67.
- [15] 蔡永源. 现代阻燃技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
Cai Yongyuan. Handbook of modern flame retardant technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [16] 马悦. 次磷酸铝协效体系阻燃聚酰胺 6 的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
Ma Yue. Research of flame retardant polyamide 6 composites with synergistics system based on aluminum hypophosphite[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.