

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.01.007

无卤阻燃 PA10T 力学性能及热稳定性研究

易庆峰^{1,2}, 姜苏俊¹, 陈健¹, 龙杰明¹, 麦杰鸿¹, 袁绍彦¹, 宁凯军¹

(1. 金发科技股份有限公司产品研发中心, 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510520; 2. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714)

摘要: 采用一种次磷酸金属盐阻燃剂 (FR-Phosphite) 对聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 进行阻燃改性。研究了阻燃剂含量对改性 PA10T 力学性能的影响, 并分析了不同阻燃剂含量时阻燃 PA10T 的热降解行为。结果表明, 随着阻燃剂含量的增加, 阻燃 PA10T 材料的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势; 阻燃剂 FR-Phosphite 降低了 PA10T 的初始降解温度。

关键词: 无卤阻燃; 聚对苯二甲酰癸二胺; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)01-0028-04

Study on Mechanical Property and Thermal Stability of Non-halogen Flame Retardant PA10T

Yi Qingfeng^{1,2}, Jiang Sujun¹, Chen Jian¹, Long Jieming¹, Mai Jiehong, Yuan Shaoyan¹, Ning Kaijun¹

(1. Research and Development Center, National Engineering Lab for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510520, China; 2. Shanghai Kingfa Sci. and Tech. Co., Ltd., Shanghai 201714, China)

Abstract: Poly (decamethylene terephthalamide) (PA10T) was flame-retarded by using a kind of metal phosphinate (FR-Phosphite). The influence of FR-Phosphite content on the mechanical property of PA10T was studied, and the degrading behavior of PA10T with different content of FR-Phosphite was analyzed. The results showed that the tensile strength of PA10T firstly increased and then decreased with increasing the content of FR-Phosphite. It was found that the starting degradation temperature of PA10T reduced with adding FR-Phosphite.

Keywords: halogen free retardant; poly (decamethylene terephthalamide); mechanical property; thermal stability

耐高温尼龙 (PA) 作为 PA 家族的新品种, 目前主要用于电子电气和汽车发动机周边部件。对于电子电气部件用材料, UL94 V-0 阻燃等级是对材料阻燃性的基本要求。传统阻燃主要用卤系阻燃剂, 而无卤阻燃是趋势, 随着环保法规的不断出台, 这种趋势会越来越明显。

无卤阻燃高温 PA 材料是近年来出现的新阻燃材料, 有必要研究无卤阻燃剂引入后对耐高温 PA 性能包括力学性能、阻燃性和热稳定性等的影响。聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10T) 是我公司研发、具有自主知识产权的一种新型耐高温 PA, 随着无卤 PA10T 的市场应用越来越广泛, 有必要研究无卤阻燃剂对其力学性能及稳定性的影响。笔者研究了一种次磷酸金属盐阻燃剂 (FR-Phosphite) 引入后对 PA10T 力学性能及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA10T: 相对黏度为 2.2, 金发科技股份有限公司;

司;

FR-Phosphite: OP1230, 三角洲石油公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40D 型, 南京瑞亚福斯特高聚物装备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6700 型, 日本 JEOL 公司;

注塑机: HTF86/TJ 型, 宁波海天公司;

电子万能试验机: E3000 型, 美国 Instron 公司;

热重分析仪: TGA 209F3 型, 德国耐驰公司。

1.3 试样制备

首先将 PA10T 在鼓风干燥箱中干燥 4 h。然后按表 1 配比, 将 PA10T 树脂和阻燃剂从主喂料口加入到双螺杆挤出机喂料段, 挤出, 冷却, 造粒。螺杆转速设为 350 r/min, 从主喂料下料口到机头螺杆各区温度设置范围为 270~310℃。

联系人: 易庆峰, 博士, 主要从事特种塑料研究开发

收稿日期: 2011-11-10

表 1 无卤阻燃 PA10T 配方组成

试样编号	PA10T 质量分数/%	FR-Phosphite 质量分数/%
1 [#]	100	0
2 [#]	0	100
3 [#]	90	10
4 [#]	88	12
5 [#]	86	14
6 [#]	84	16
7 [#]	82	18

1.4 性能测试

热重分析: 氮气气氛, 以 20℃/min 的升温速率从 50℃升温到 650℃。

断面形貌用 SEM 观察并拍照, 加速电压为 5 kV。

拉伸性能按 ISO 527-1-1996 测试, 冲击性能按 ISO 180-2000 测试, 弯曲性能按 ISO 178-2003 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性

按 UL94 标准制备 1.6 mm 厚试样并进行测试, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 当添加阻燃剂质量分数低于 12% 时, 阻燃测试不能通过, 且有滴落引燃现象发生; 当阻燃剂质量分数大于等于 12% 时, 阻燃测试能顺利通过, 且随着阻燃剂含量的增加, 燃烧时间缩短。

表 2 不同阻燃剂含量试样 UL94 测试结果¹⁾

试样编号	t_1 /s	t_2 /s	滴落引燃现象	UL94 测试结果
1 [#]			有	未通过
3 [#]			有	未通过
4 [#]	2.1	3.5	无	V-0
5 [#]	1.8	1.8	无	V-0
6 [#]	1.6	1.6	无	V-0
7 [#]	1.4	1.6	无	V-0

注: 1) t_1 , t_2 分别为第一处、第二次点火后燃烧时间。

2.2 热稳定性

图 1 示出不同阻燃剂含量阻燃 PA10T 的 TG 曲线及 DTG 曲线, 表 3 为根据图 1 总结出的不同阻燃剂含量阻燃 PA10T 失重 10% ($T_{10\%}$)、失重 50% ($T_{50\%}$) 以及最大降解速率 ($T_{\max}$) 发生时各自对应的温度。从图 1 及表 3 可以知道, 纯 PA10T 热降解发生的温度区间为 448~486℃, 达到最大降解速率时的温度为 483℃, 最终残留物含量为 3.93%; 而阻燃剂发生降解的温度区间为 377~502℃, 最终残留物的含量为 8.13%。将 10% 的阻燃剂加入到 PA10T 中后, 可以观察到阻燃 PA10T 的 $T_{10\%}$ 降低了约 25℃, 即热稳定性降低了。随着阻燃剂含量的进

一步增加, 阻燃 PA10T 的 $T_{10\%}$ 稍有降低, 而且随着阻燃剂含量的增加, 阻燃 PA10T 出现最大降解速率时的温度也只是稍有降低, 基本保持在 470℃左右。这也说明当无卤阻燃剂质量分数超过 10% 以后, 不会明显降低 PA10T 的 $T_{10\%}$ 及 $T_{\max}$ 。根据 U. Braun 等^[1]的研究报道, 无卤阻燃剂加入后导致 PA10T 热稳定性降低的主要原因是无卤阻燃剂催化亚胺基断链。这种断链机理可用 Lewis 酸碱相互作用来解释: 无卤阻燃剂 FR-Phosphite 相当于弱的 Lewis 碱, 而与 PA10T 分子链上亚胺基相连的 α -C 相当于酸性较强的 Lewis 酸, 强 Lewis 酸与 Lewis 碱相互作用的结果促使了 PA10T 分子链中的亚胺基断链。

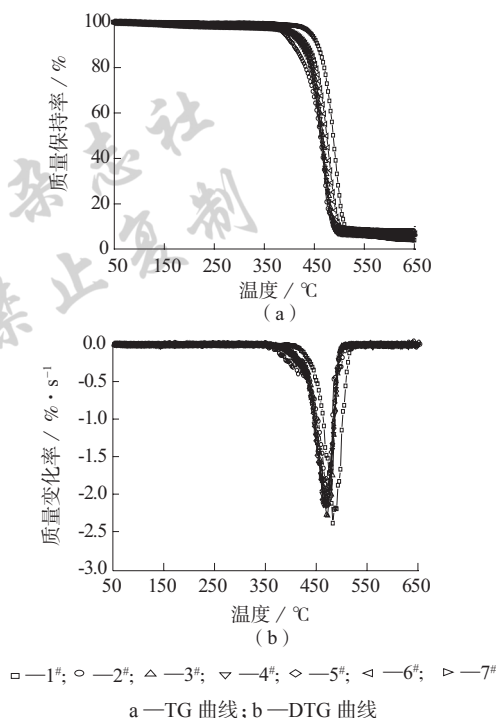


图 1 不同阻燃剂含量 PA10T 的 TG 及 DTG 曲线

表 3 样品热分析结果

试样编号	$T_{10\%}$ /℃	$T_{50\%}$ /℃	$T_{\max}$ /℃	650℃残炭率/%
1 [#]	450	482	483	3.93
2 [#]	414	467	477	8.13
3 [#]	427	467	472	6.03
4 [#]	426	463	469	6.12
5 [#]	424	464	472	6.18
6 [#]	422	460	467	6.23
7 [#]	423	463	466	6.30

图 2 给出了无卤阻燃 PA10T 的热降解过程。无卤阻燃剂加入后由于 Lewis 酸碱的作用, PA10T 分子链会发生崩裂, 形成自由基, 自由基进一步发生歧化、脱水反应, 最终生成带有不饱和双键的腈类物质, 这与文献报道一致^[2-4]。

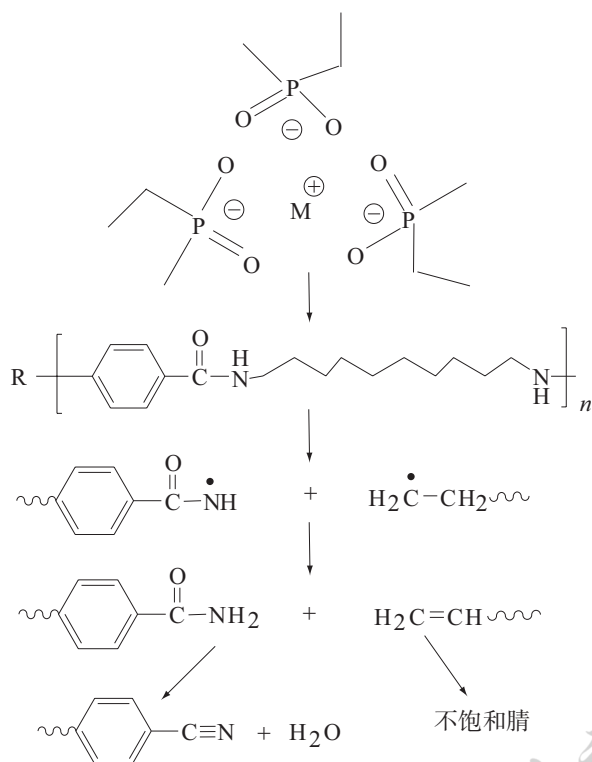
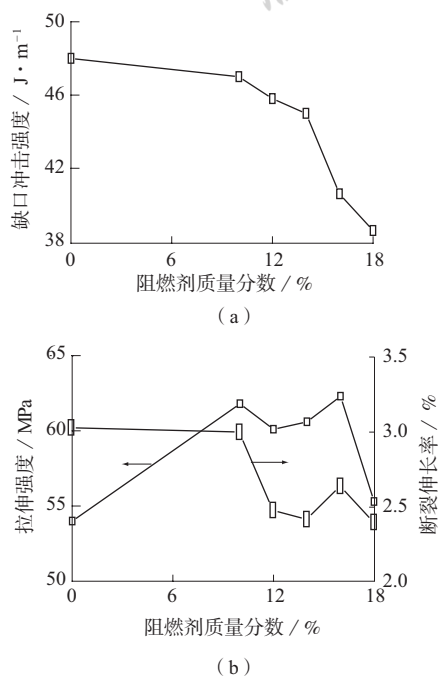


图2 无卤阻燃PA10T的热降解机理

2.3 力学性能

图3示出阻燃PA10T缺口冲击强度、拉伸强度以及断裂伸长率与阻燃剂含量的关系。图4为阻燃PA10T拉伸断面的SEM照片。



a—缺口冲击强度; b—拉伸性能

图3 不同阻燃剂含量PA10T的力学性能

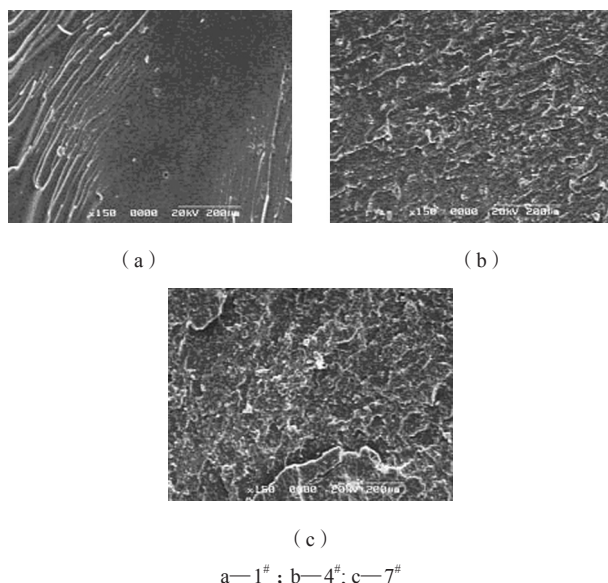


图4 阻燃PA10T拉伸断面的SEM照片

由图3可看出,随着阻燃剂含量的增加,材料的拉伸强度先显著增加,然后基本保持不变,当阻燃剂质量分数为18%时拉伸强度明显降低。分析发现,当阻燃剂质量分数为12%时,拉伸强度为62.3 MPa,相对纯PA10T提高约25%,此时阻燃剂的平均直径为20~40 μm,这种情况下,FR-Phosphite不仅起到阻燃剂作用,还能对PA10T进行增强。这是因为阻燃剂是一种粉体,含量不高时,能够在PA10T中得到很好地分散,在一定程度上起到增强作用;当阻燃剂含量增加到一定程度后,阻燃剂发生聚集,出现应力集中点,结果会损害材料性能。当阻燃剂质量分数增加到18%时,拉伸强度显著下降至55.3 MPa,此时阻燃剂发生较大程度的聚集,这与文献报道的结果是一致的^[5]。

PA10T分子链中带有苯环结构,分子链刚性较强,因此所测样品的断裂伸长率不超过5%。与拉伸强度变化趋势相反,随着阻燃剂含量的增加,材料的断裂伸长率逐渐降低,这是因为阻燃剂的引入限制了分子链的运动所致。加入10%的阻燃剂,材料断裂伸长率从3.2%下降到2.9%,阻燃剂质量分数为12%时,断裂伸长率降到2.5%,进一步增加阻燃剂含量,断裂伸长率基本维持不变。而缺口冲击强度随着阻燃剂含量的增加一直降低,到阻燃剂质量分数为18%时,缺口冲击强度降到38 J/m,比纯PA10T低10 J/m,约降低20%。

3 结论

(1) FR-Phosphite 质量分数大于等于12%时,

无卤阻燃 PA10T 才能通过 UL94 1.6 mm V-0 测试;

(2) FR-Phosphite 加入到 PA10T 中会在一定程度上降低 PA10T 的初始分解温度,并给出了 Lewis 酸碱作用导致其降解的降解机理。

(3) 随着 FR-Phosphite 含量的增加, PA10T 的拉伸强度呈现先上升后下降的趋势,这是因为阻燃剂少时,分散均匀,能对 PA10T 基体起到增强作用;阻燃剂添加量大时易团聚,作为应力集中点会影响 PA10T 拉伸强度而缺口冲击强度会随着阻燃剂含量增加一直降低。

(4) 目前无卤阻燃 PA10T 已经成功商业化,主要用在各种连接器上,如 DDR 连接器、board to board 连接器、手机连接器等。

参考文献

[1] Braun U, Schartel B, Fichera M A, et al. Flame retardancy

mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fiber reinforced polyamide [J]. Polym Degrad Stab, 2007, 92 : 1 528-1 545.

[2] Gallo E, Braun U, Schartel B, et al. Halogen-free flame retarded poly (butylene terephthalate) (PBT) using metal oxides / PBT nanocomposites in combination with aluminium phosphinate [J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94 : 1 245-1 253.

[3] Braun U, Bahr H, Sturm H, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): The influence of metal cation. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19 : 680-692.

[4] Sergei V L., Edward D W, Menachem L. Thermal decomposition of aliphatic nylons [J]. Polymer International, 1999, 48 : 532-557.

[5] Du B, Guo Z, Fang Z, et al. Effect of organo-clay and sodium dodecyl sulfonate intercalated layered double hydroxide on thermal and flame behaviour of intumescent flame retarded polypropylene [J]. Polym Degrad Stab, 2009, 94 : 1 979-1 985.

2016 年印度汽车塑料产业将比 2010 年增长 21%

塑料在提高汽车燃料效率、提高汽车安全性能和减轻车重等方面发挥的作用越来越重要,受益于此,印度汽车塑料工业将快速增长。在孟买召开的 2011 年印度汽车塑料大会上,印度大型家族企业 TataSons 公司执行董事戈帕拉·克里希南预测,到 2016 年印度汽车塑料产业将比 2010 年增长 21%,将是下一个朝阳产业。

刺激印度汽车塑料工业强劲增长的主要动力在于安全性能、燃料效率和轻量化三大因素。印度汽车制造商协会表示,该国乘用车和商用车产量将从 2010 年的 370 万辆大幅增长至 2020 年时的 1300 万辆。其中,乘用车产量将从 2009 年的 220 万辆增长到 2020 年的 1000 万辆。克里希南预测,印度汽车工业销售额将从 2010 年的 350 亿美元大幅飙升至 2016 年的 1450 亿美元,到 2016 年,印度汽车工业将占该国国民生产总值 10% 以上。为此,印度汽车制造商协会称,汽车塑料工业是一个朝阳产业,在此期间将蓬勃发展。

信诚工业公司负责聚合物业务开发的高级副总裁巴斯卡·戈什表示,印度每辆乘用车的塑料使用量将从当前的 70 kg 增加至 2016 年的 100 kg,其中聚丙烯的用量将从当前的 35 kg 增加至 2016 年的 55 kg。目前汽车外部件的热成型以及替代金属的纤维增强热塑性技术尚未在印度汽车塑料产业应用,但未来具有非常大的市场潜力。

德国大众汽车公司表示,今后公司的着力点是加快在印度实现原材料和零部件本地化生产,同时加强与供应商的合作关系。不过,大众汽车印度公司负责人指出:“在印度实施聚合物原料本地化战略仍然面临一些挑战,当前印度塑料产业的测试标准还不能满足大众公司的需要,黏着性和耐擦伤性、热老化测试和排放测试等仍存在问题,总碳排放标准和

甲醛排放对于印度而言还是新鲜事物。” (化信网)

江苏明珠八个产品通过新产品鉴定

2011 年 12 月 11 日,受江苏省经济和信息化委员会委托,扬州市经济和信息化委员会在江都主持召开了江苏明珠试验机械有限公司八个新产品鉴定会及一个扬州市重大新产品新技术项目验收会议。

刚刚通过新产品鉴定的八个产品分别为:PCD 控制多功能 V 带疲劳试验机、PCD 控制橡胶疲劳龟裂试验机、多功能拉力试验机、橡胶涂覆织物耐剪切屈挠摩擦性试验机、数控变频橡胶剪切机、计算机控制滚动轴承滑轨摩擦磨损试验机、PCD 控制油封旋转性能试验机、PCD 控制油封修边机,其中计算机控制滚动轴承滑轨摩擦磨损试验机作为扬州市重大新产品新技术项目一并通过了验收。与会专家一致认为,八个产品结构合理,性能可靠,处于国内同类产品领先水平。

随着市场竞争的日趋激烈,新产品的开发和推出正成为企业竞争的主战场。对此,江苏明珠积极调研市场,自主研发有市场前景的新产品,不断加快技术创新步伐。公司与青岛科技大学、西安交通大学、扬州大学、江苏科技大学等高等院校建立了产学研合作关系,在青岛科技大学重点实验室、高分子实验室、中化实验室均设立了“明珠窗口实验室”,在青岛理工大学设立了“明珠合作实验室”,聘请西安交大教授博导担任明珠公司科研负责人,积极开展了博士柔性进企业活动,先后有十多位专家加入到明珠新产品开发项目中来,这次列入扬州市重大新产品新技术研发项目的“滚动轴承滑轨摩擦磨损试验机”,就是明珠公司与南京航空航天大学共同研制的新产品,用于对民机襟翼缝翼机构关键元件摩擦磨损试验。

(朱志群)