

高灼热丝温度环保型阻燃增强 PA66 的研制

郭建鹏 孟成铭 杨 涛 陈晓东

(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

摘要 采用自制的新型绿色环保型阻燃复配体系制得了高灼热丝温度环保型阻燃增强聚酰胺(PA)66。结果表明,多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系可以使 PA66/玻璃纤维(GF)的灼热丝温度大幅提高。当多元复合型阻燃剂、三氧化二锑、增韧剂的质量分数分别为 14%、4%、5% 时,材料的综合性能最佳,此时灼热丝温度为 860℃,缺口冲击强度为 7.2 kJ/m²,阻燃等级为 UL94 V-0 级。所研制的阻燃 PA66/GF 已成功应用于接触器、断路器外壳,电机碳刷架等的制备。

关键词 聚酰胺 66 灼热丝温度 环保 阻燃 增强 增韧

聚酰胺(PA)66 以其优异的综合性能而在汽车、电子电气等领域得以广泛应用。随着电子电气等设备向高性能、微型化方向发展,对阻燃 PA66 的性能也提出了越来越高的要求。同时,随着人类环保意识的增强,绿色环保产品受到普遍关注。因此,阻燃 PA66 的高性能化、功能化及绿色环保将成为发展方向。目前国内阻燃增强 PA66 的发展已较为成熟,常采用的改性体系有玻璃纤维(GF)/十溴二苯乙烷/三氧化二锑复配体系、GF/溴化聚苯乙烯/三氧化二锑复配体系等^[1]。但这些改性体系存在阻燃剂用量较大的缺陷,虽然在一定程度上改善了材料的阻燃性、提高了材料的灼热丝温度,但却造成材料的力学性能、电性能等的降低,直接影响了材料在电子电气行业的应用。

笔者采用自制的新型绿色环保型阻燃复配体系制得阻燃增强 PA66,使材料的灼热丝温度提高到 860℃,同时达到了欧盟 RoHS 指令要求。所研制的阻燃 GF 增强 PA66(PA66/GF)已被某些外资企业纳入原料国产化计划并使用,成功应用于接触器、断路器外壳,电机碳刷架等的制备。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 101F,美国杜邦公司;
十溴二苯乙烷、溴化聚苯乙烯:美国大湖公司;
三氧化二锑:上海湖盟化工有限公司;
GF: 巨石集团有限公司;
多元复合型阻燃剂:自制;
增韧剂:CMG9805,自制;
其它助剂:市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机:SHJ-6 型,南京诚盟化工机械

有限公司;

注塑机:HTF80X1 型,宁波海天股份有限公司;
万能电子拉力试验机:CMT6104 型,深圳新三思集团公司;

悬臂梁冲击试验仪:XJV5.5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

垂直燃烧测定仪:CZF-3 型,南京江宁分析仪器厂;

灼热丝试验仪:5100 型,无锡伯乐达试验设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PA66、阻燃剂及其它助剂于高速搅拌机中充分混合,然后加入双螺杆挤出机,连续 GF 经螺杆挤出机 GF 口加入,挤出、冷却、切粒得阻燃增强 PA66 粒料。粒料经注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ASTM D638 M-91a 测试,拉伸速率 5 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D790-92 测试,测试速率 2 mm/min;

缺口冲击强度按 ASTM D256-92 测试;

阻燃性能按 UL94 垂直燃烧法测试;

灼热丝温度按 GB/T 5169.11-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃体系对 PA66/GF 性能的影响

笔者首先比较了在相同 GF 含量下,不同阻燃体系对 PA66/GF 性能的影响,结果见表 1。从表 1 可以看出,3 种阻燃体系均对 PA66/GF 起到很好的阻燃效果,阻燃等级达到 UL94 V-0 级。3 种阻燃

体系均能满足欧盟 RoHS 指令要求,但是十溴二苯乙烷/三氧化二锑阻燃体系和溴化聚苯乙烯/三氧化二锑阻燃体系的灼热丝温度都达不到 750℃,不能满足电子电气对材料的高灼热丝温度要求。自制多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系的用量及材料的综合力学性能与前两者相当,但体系的灼热丝温度达到 880℃,远高于前两者,满足电子电气用材料的使用要求。

表 1 不同阻燃体系对 PA66/GF 性能的影响

项目	十溴二苯乙烷/ 三氧化二锑	溴化聚苯乙烯/ 三氧化二锑	自制多元复合型阻 燃剂/三氧化二锑
拉伸强度/MPa	108	109	103
弯曲强度/MPa	195	215	208
缺口冲击 强度/ kJ · m ⁻²	5.2	5.7	4.5
阻燃等级	V-0	V-0	V-0
灼热丝温度/℃	730	730	880

注:GF 质量分数均为 30%,增韧剂的质量分数均为 5%,阻燃剂总质量分数均为 20%~24%。

2.2 自制多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系的用量及配比对 PA66/GF 性能的影响

表 2 列出自制多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系的用量及配比对 PA66/GF 性能的影响。

表 2 自制多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系的用量及配比对 PA66/GF 性能的影响

项目	多元复合型阻燃剂/三氧化二锑的质量比			
	16 8	15 7	15 6	14 4
拉伸强度/MPa	103	109	113	120
弯曲强度/MPa	208	186	180	175
缺口冲击强度/ kJ · m ⁻²	4.5	5.2	6.5	7.2
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0
灼热丝温度/℃	880	870	870	860

注:GF 质量分数均为 30%,增韧剂的质量分数均为 5%。

由表 2 可知,随多元复合型阻燃剂用量的增加,材料的灼热丝温度明显提高。当自制多元复合型阻燃剂/三氧化二锑阻燃体系的质量比为 14:4 时,其综合性能较佳。自制的多元复合型阻燃剂中氮的质量分数大于 22%,卤的质量分数大于 25%,磷的质量分数大于 12%。材料在燃烧过程中,自制的多元复合型阻燃剂与三氧化二锑的复配体系发生了复杂的化学反应。首先,复合型阻燃剂分解产生的卤元素与三氧化二锑反应生成了具有明显隔氧效果的物质。其次,卤系与磷系阻燃剂也反应生成了偏磷酸盐,偏磷酸盐起到了固相隔氧的作用,同时生成了密度较大的具有隔氧效果的卤化磷等物质。再次,氮系阻燃剂促进了磷系化合物的碳化,碳层覆盖在被燃烧物表面起到隔氧的作用^[2]。

2.3 增韧剂用量对阻燃 PA66/GF 性能的影响

(1) 缺口冲击强度

阻燃剂的加入使 PA66/GF 的缺口冲击性能大幅下降,因此需要加入增韧剂进行增韧^[3]。固定多元复合型阻燃剂/三氧化二锑的质量比为 14:4,考察增韧剂用量对阻燃 PA66/GF 缺口冲击强度的影响,结果见图 1。由图 1 可知,随增韧剂用量的增加,材料的缺口冲击强度明显提高。

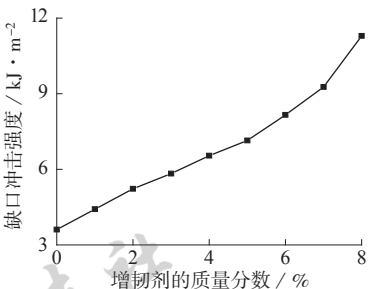


图 1 增韧剂用量对缺口冲击强度的影响

(2) 灼热丝温度

固定多元复合型阻燃剂/三氧化二锑的质量比为 14:4,考察增韧剂用量对阻燃 PA66/GF 灼热丝温度的影响,结果见图 2。由图 2 可以看出,材料的灼热丝温度随着增韧剂用量的增加而下降,当增韧剂的质量分数小于 6% 时,材料的灼热丝温度大于 850℃。考虑到材料本身的波动性及测试误差等因素,为满足材料的灼热丝温度大于 850℃的要求,增韧剂的最大质量分数以 5% 为宜。

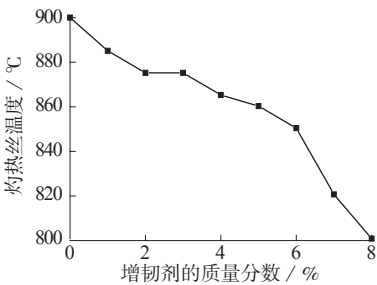


图 2 增韧剂用量对灼热丝温度的影响

(3) 阻燃性能

固定多元复合型阻燃剂/三氧化二锑的质量比为 14:4^[4],考察增韧剂用量对阻燃 PA66/GF 阻燃性能的影响,结果见表 3。

表 3 增韧剂对阻燃 PA66/GF 阻燃性能的影响

增韧剂质量分数/%	0	1	2	3	4	5	6	7	8
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1

由表 3 可以看出,当增韧剂的质量分数小于 7% 时,阻燃 PA66/GF 的阻燃等级都能达到 UL 94 V-0 级。

综上所述,当多元复合型阻燃剂、三氧化二锑、增韧剂的质量分数分别为 14%、4%、5% 时,材料的综合性能最佳,此时灼热丝温度为 860℃,缺口冲击强度为 7.2 kJ/m²,阻燃等级为 UL 94 V-0 级。

3 应用情况

所研制的阻燃 PA66/GF 已经被一些外资企业纳入原料国产化计划并使用,成功应用于接触器、断路器外壳,电机碳刷架等的制备。例如所研制的阻燃 PA66/GF 材料能够完全达到微型电机的碳刷架对材料的要求(拉伸强度大于 95 MPa,弯曲强度大于 135 MPa,缺口冲击强度大于 5.5 kJ/m²,阻燃等级为 UL 94 V-0 级,灼热丝温度大于 850℃),而且成型、装配都没有问题。

4 结语

自制的含溴、磷、氮的多元复合型阻燃剂与三氧

化二锑复配的阻燃体系在复配比例合适的情况下可以使阻燃 PA66/GF 的灼热丝温度大幅提高。当多元复合型阻燃剂、三氧化二锑、增韧剂的质量分数分别为 14%、4%、5% 时,材料的综合性能最佳,此时灼热丝温度为 860℃,缺口冲击强度为 7.2 kJ/m²,阻燃等级为 UL 94 V-0 级。

参 考 文 献

[1] 张伟,别群梅,袁锦瑶,等.高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究及应用[J].工程塑料应用,2006,34(8):50-53.

[2] 李明猛,陈英红,王琪,等.氮磷无卤阻燃剂阻燃玻纤增强尼龙 6 的研究[J].高分子材料科学与工程,2006,22(1):241-245.

[3] 许荣鹏,丁路跃.无卤阻燃剂在阻燃尼龙中的应用[J].浙江化工,2006,37(5):18-20.

[4] 杨景兴,肖继君,张仕彪,等.新型阻燃技术在尼龙 6 中的应用[J].塑料工业,2004,32(6):49-50.

DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTAL FLAME-RETARDANT
REINFORCED PA66 WITH HIGH GLOW-WIRE PROPERTY

Guo Jianpeng, Meng Chengming, Yang Tao, Chen Xiaodong
(Shanghai Sunny New Technology Development Co., Ltd., Shanghai 201109, China)

ABSTRACT Environmental flame-retardant reinforced PA66 with glow-wire property was developed by using self made green flame-retardant system. The results showed that the flame-retardant system of multi-composite flame retardant/antimony trioxide was advanced clearly in glow-wire test. When the percent of multi-composite flame retardant, antimony trioxide and toughening agent was 14%, 4%, 5% respectively, the compositive performance was the best, with the glow-wire being 860℃, the izod impact strength being 7.2 kJ/m² and the flame-retardant grade being UL 94 V-0. The environmental flame-retardant reinforced PA66 was used in the crust of break, carbon brush holder and contactor and so on.

KEYWORDS PA66, glow-wire temperature, environmental, flame-retardant, reinforcing, toughness

2010 年塑料橡胶行业展览会(部分)一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2010 年 3 月 9-11 日	第六届中国西部国际塑料橡胶及包装博览会	重庆国际会议展览中心
2010 年 3 月 10-13 日	中国(天津)第 9 届国际塑料橡胶工业展	天津国际展览中心
2010 年 3 月 11-13 日	2010 年苏州国际塑料橡胶工业展览会	苏州国际博览中心
2010 年 3 月 12-14 日	第十届温州国际塑胶工业及原料展览会	温州国际会展中心
2010 年 3 月 21-23 日	2010 中国(邯郸)国际新材料博览会	邯郸国际会展中心
2010 年 3 月 28-30 日	第十一届中国(深圳)国际塑料橡胶工业展览会	深圳会展中心
2010 年 4 月 14-17 日	欧洲国际复合材料展	巴黎凡尔赛国际会展中心
2010 年 4 月 19-22 日	第二十四届中国国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2010 年 5 月 12-14 日	第八届中国大连国际塑料橡胶工业展览会	大连世界博览广场
2010 年 8 月 11-13 日	第 12 届中国青岛国际塑料橡胶工业展览会	青岛国际会展中心
2010 年 9 月 15-17 日	第五届中国国际阻燃材料技术展览会暨国际论坛	上海新国际博览中心
2010 年 9 月 15-17 日	第十届中国国际化工展览会	上海新国际博览中心
2010 年 9 月 3-5 日	第十届中国塑料交易会	浙江台州市国际会展中心
2010 年 9 月 23-25 日	2010 中国国际塑料橡胶注射成型工业展览会	天津滨海国际会展中心
2010 年 11 月 6-9 日	第十二届中国塑料博览会	余姚中塑国际会展中心