

无卤阻燃增强 PA66 的研制及其应用

张志军^{1,2} 戴文利² 刘爱学¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007; 2. 湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要 以包覆红磷和三聚氰胺氰尿酸(MCA)作为协效阻燃剂,玻璃纤维作为增强体系,加入增容剂和其它添加剂,制备了一种无卤阻燃增强尼龙(PA)66材料。从阻燃性能、热性能、力学性能等方面表征两种阻燃剂的协效作用;探讨了增容剂的加入对复合体系性能的影响。结果表明,当PA66增强料、包覆红磷、MCA、增容剂的质量比为100:15:5:6时,复合材料具有较好的阻燃性能和力学性能。该材料已广泛应用于电子、电器领域。

关键词 包覆红磷 MCA 增容剂 PA66 阻燃性能 力学性能

尼龙(PA)66是一种性能优良的工程塑料,广泛应用于车辆制造、电子电器等领域,但其易燃性又限制了在各领域的推广。为了提高其阻燃性及力学性能,以满足电子电器方面新的要求,对PA66的阻燃增强研究成了备受关注的研究课题^[1-3]。包覆红磷作为磷系阻燃剂的一种,含磷量高,且与树脂有较好的相容性。三聚氰胺氰尿酸(MCA)为氮系阻燃剂,是一种新型高效的尼龙用添加型阻燃剂。

笔者以PA66为基料,选用包覆红磷、MCA、玻璃纤维(GF)、增容剂等原料,制备了一种无卤阻燃增强PA66材料,并探讨了阻燃剂的协效作用、复合阻燃剂的含量确定、增容剂的加入等对复合材料的阻燃、热性能、力学性能的影响,并讨论了该材料的应用情况。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66:工业品,EPR27,平顶山神马集团PA66盐厂;

包覆红磷:工业品,RPM440,中蓝晨光化工研究院;

MCA:工业级,山东寿光卫东化工有限公司;

GF:工业级,巨石集团;

增容剂:自制,接枝率0.9%。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机:SHR-10A型,张家港轻工机械厂;

双螺杆挤出机:36型,江苏昆山科信塑机有限公司;

注塑机:T80型,无锡格兰塑机制造有限公司;

电子万能试验机:CMT-10000N型,深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机:XJJ-500型,承德试验机

有限责任公司;

氧指数(LOI)测定仪:HC-2型,南京江宁分析测试仪器厂;

水平垂直燃烧测试仪:HVUL-H型,深圳德迈盛公司;

热重(TG)分析仪:TG209C型,德国耐驰仪器制造有限公司;

耐漏电起痕指数测试仪:LD-H型,深圳德迈盛公司。

1.3 试样制备

阻燃增强PA66制备工艺流程如图1所示。

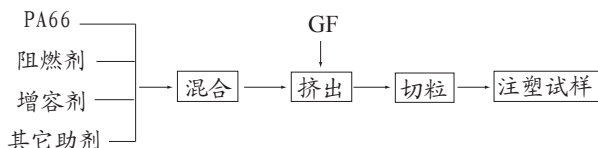


图1 阻燃增强PA66制备工艺流程图

将预干燥过的原料(PA66经120℃,鼓风干燥8h;增容剂经80℃,鼓风干燥4h)、阻燃剂、增容剂和其它助剂按一定比例经高速混合机混合,通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒,造粒温度为255~265℃,螺杆转速300 r/min。所得粒料再经120℃鼓风干燥8h,注塑成标准试样,注塑温度为260~270℃。试样成型后在温度为(23±2)℃、湿度为(50±5)%的环境中放置(24±1)h后进行性能测试。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

冲击性能按GB/T 1043-1993测试;

弯曲性能按GB/T 9341-1998测试;

LOI按GB/T 2406-1993测试;

阻燃性能按ANSI/UL94-1985测试;

TG 分析按 GB/T 14837 - 1993 测试;
耐漏电起痕指数按 GB/T 4201 - 1984 测试。

2 结果与讨论

2.1 单一阻燃剂与复配阻燃剂对 PA66 增强体系 LOI 的影响

图 2 为包覆红磷与 MCA 用量对 PA66 增强体系 LOI 的影响。由图 2 可以看出,PA66 增强体系的 LOI 均随着两种阻燃剂用量的增加而提高。包覆红磷单独阻燃时,当 100 g PA66 中包覆红磷用量为 20 g 时,LOI 达到最大值 31%,当包覆红磷超过 20 g 以后,LOI 反而有所下降。这是因为磷本身也是一种易燃物质,红磷氧化反应属于放热反应,用量大时,放出热量多,材料的燃烧变得容易,反而起到助燃作用。MCA 单独阻燃时,当 MCA 用量为 20 g 时,LOI 达到最大值为 28%,增大用量时 LOI 减小,这可能是因为随着 MCA 用量增加,低分子 MCA 与 PA66 复合变得困难,材料致密度差,甚至出现蜂窝状小孔,这在一定程度上使燃烧变得容易,从而使 LOI 下降。

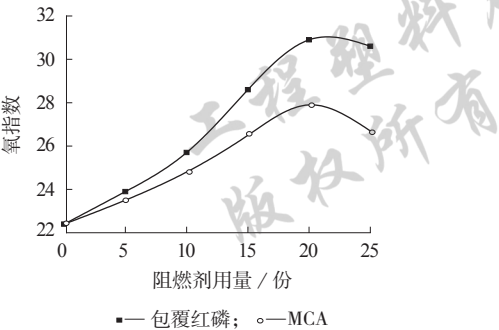


图 2 包覆红磷与 MCA 用量对 PA66 增强体系 LOI 的影响

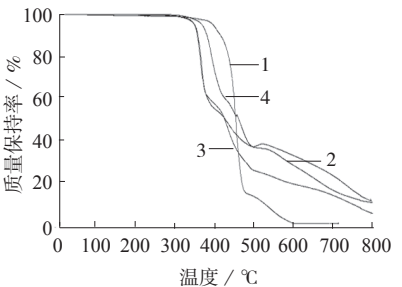
2.2 包覆红磷与 MCA 对 PA66 增强体系的协同阻燃作用

包覆红磷与 MCA 单独阻燃 PA66 增强体系时,所需用量都比较大,MCA 加入 20 份左右 LOI 才达到 28%,用量继续加大则会影响聚合物的力学性能。而包覆红磷加入 20 份左右 LOI 达到 31%,但材料综合性能及配方成本都不理想^[4]。综合考虑,笔者对两种阻燃剂进行复配,考察其阻燃效果。

(1) TG 分析

图 3 为不同阻燃剂作用下的复合材料的 TG 曲线。从图 3 可以看出: 加有阻燃剂的 2[#]、3[#]、4[#] 热裂解速率明显慢于 PA66 增强体系,说明阻燃剂的加入提高了聚合物的热裂解成炭率而使材料分解减慢并分温度段进行。在 600℃左右时 PA66 增强体系基本分解完毕,而其它 3 种阻燃材料因成炭层的形成及保护作用均有一定的质量剩余,2[#]约为 35%,3[#]

约为 28%,4[#]约为 40%。说明 4[#] 协同阻燃剂成炭率高,协同阻燃效果好。



1—PA66 增强体系; 2—红磷单独阻燃;
3—MCA 单独阻燃; 4—红磷与 MCA 协同阻燃

图 3 4 种材料的 TG 曲线对比

(2) LOI

表 1 为不同配比包覆红磷与 MCA 协同阻燃 PA66 增强体系对 LOI 的影响。

表 1 包覆红磷与 MCA 协同阻燃 PA66 增强体系对 LOI 的影响

配方编号	PA66 增强体系 / 包覆红磷 / MCA(质量比)	LOI/%
1	100 / 0 / 0	22.4
2	100 / 10 / 5	29.5
3	100 / 10 / 10	30.9
4	100 / 15 / 5	33.0
5	100 / 15 / 10	32.5

从表 1 可以看出,两种阻燃剂的加入能有效提高 PA66 增强体系的 LOI,当 PA66 体系与包覆红磷质量比为 100 :15 时,复合材料 LOI 显著提高;当 PA66 增强体系与 MCA 的质量比为 100 :5 时,LOI 最大为 33.0%,继续增加 MCA 到 10 份时,复合体系的 LOI 降至 32.5%。说明添加少量 MCA 即可与包覆红磷有较好的协同阻燃作用,每 100 g PA66 增强体系中加入 5 g MCA 时效果最好。

MCA 与红磷协同阻燃 PA66 体系,分析其阻燃机理,一方面 MCA 在形成炭质泡沫层时,分解产生水分,使得红磷在燃烧时产生的氢化产物迅速水化成磷酸,磷酸缩合生成聚偏磷酸玻璃状覆盖物,充分发挥了红磷的阻燃作用,加之 MCA 的存在,促进了燃烧时形成炭化层,此炭化层既可以阻挡热量和氧气的进入,又可阻挡热解产生的小分子可燃性气体进入气相。另一方面,已发现阻燃系统中的磷化合物和氮化合物反应生成了含 P—N 键的交联涂层也有助于提高材料的阻燃性^[5]。

2.3 包覆红磷与 MCA 协同阻燃剂对 PA66 增强体系力学性能的影响

表 2 为协同阻燃剂对 PA66 增强体系力学性能的影响。

表 2 包覆红磷与 MCA 协效阻燃 PA66 增强体系对力学性能的影响

配方编号	PA66 增强体系 / 包覆红磷 / MCA(质量比)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
1	100 / 0 / 0	114.4	50	7.5
2	100 / 10 / 5	129.5	44	7.1
3	100 / 10 / 10	125.2	41	6.8
4	100 / 15 / 5	127.9	46	7.0
5	100 / 15 / 10	118.6	38	6.5

由表 2 可以看出, 包覆红磷与 MCA 协效阻燃体系在一定程度上改善了复合材料的拉伸性能。这可能是由于用量较少 MCA 无机刚性粒子能在母体材料中均匀分散, 对母体材料进行了有效地填充, 提高了复合材料的致密度, 从而提高了拉伸强度。但是增加 MCA 用量时, 粒子在基体中很难均匀分散, 在切应力的作用下, 材料表面容易产生裂缝, 导致材料破坏, 拉伸强度降低。断裂伸长率则随着 MCA 的增加而下降, 可能是由于一定范围内阻燃体系用量的增加, 使得材料的脆性和刚性增加, 导致断裂伸长率下降。综上所述, 配方 4 有较好的力学性能, 且由表 1 也可得出, 其 LOI 最大。

2.4 增容剂对复合材料力学性能的影响

通过对 PA66 进行增强和阻燃改性后, 复合材料的缺口冲击性能偏低, 在使用过程中材料显示脆性, 影响了使用范围。笔者选用自制的增容剂对复合材料进行增韧, 力学性能如图 4 ~ 图 6 所示。从图 4 ~ 图 6 可以看出, 在一定范围内, 材料的缺口冲击强度随着增容剂增加而增大, 而拉伸强度、弯曲强度则相反。当增容剂用量为 6 份时, 材料的缺口冲击强度最大, 继续增加后缺口冲击强度有所降低。这是因为增容剂本身是一种接枝物, 接枝后一端与基材中的 PA66 具有较好的相容性, 另一端与红磷阻燃母料等其它组分具有较好的相容性。通过两端与两相的相容改善了 PA66 和其它组分的相容性。但是加入量过大时, 增容剂的分子链易在界面处相互缠结, 有自成一相的趋势, 由于增容剂本身的接枝率不高, 自身的热学、力学性能低于体系的性能, 过多的增容剂会影响材料的结构, 反而导致复合材料的冲击强度下降。同时增容剂是一种弹性体, 在提高材料韧性的同时, 刚性下降, 所以复合材料的拉伸强度、弯曲强度均降低。考虑复合材料的综合性能及在电子电器方面的应用要求, 合适的增容剂用量为 6 份, 即当 PA66 增强体系、包覆红磷、MCA、增容剂的质量比为 100 / 15 / 5 / 6 时, 可得到阻燃性能和力学性能优良的 PA66 复合体系。其 LOI 为 33%, 缺

口冲击强度为 10.5 kJ/m^2 , 拉伸强度为 116.7 MPa, 弯曲强度为 145.8 MPa。

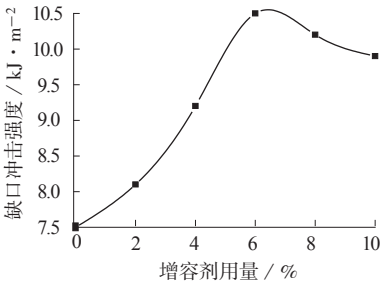


图 4 增容剂用量对复合材料缺口冲击强度的影响

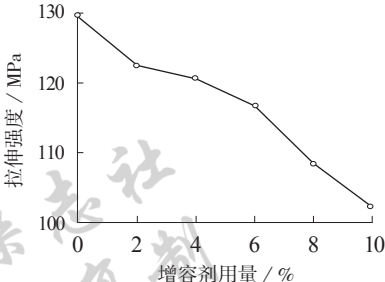


图 5 增容剂用量对复合材料拉伸性能的影响

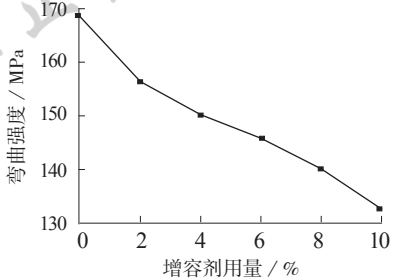


图 5 增容剂用量对复合材料弯曲性能的影响

3 应用情况

本实验研制的无卤阻燃增强 PA66 复合材料具有较好的力学性能和阻燃性能, 在燃烧过程中具有无毒低烟的特点, 基本没有熔融物滴落的情况, 是一种力学性能较好的环保型复合材料。已成功应用于继电器、接线盒、插座开关底座等材料的制备。各种具体性能对比如表 3 所示, 产品按行业标准经高温高湿强化老化试验后(60℃, 湿度 80%, 96 h), 产品表面无析出, 主要性能变化小于 10%, 如拉伸强度从 116 MPa 变为 109 MPa, 弯曲强度从 145 MPa 变

表 3 研制复合材料性能与电器行业要求性能对比

检测项目	行业要求	实测性能
拉伸强度 / MPa	≥ 100	116.7
弯曲强度 / MPa	≥ 110	145.8
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	≥ 8	10.5
阻燃等级	FV - 0	FV - 0
耐漏电起痕指数 / V	≥ 400	420

为 136 MPa,冲击强度从 10.5 kJ/m^2 变为 10.1 kJ/m^2 , LOI 为 31%, 仍为 FV-0 级,耐漏电起痕指数由 420 变为 412,性能略有下降但均仍然满足电器行业要求。

4 结论

(1) 包覆红磷、MCA 单独阻燃 PA66 增强体系时,所需用量较大,而二者按质量份 15:5 协效阻燃时,阻燃效果较好, LOI 能达到 33%。

(2) 用自制的增容剂对复合体系进行增韧,考虑材料综合性能,当 PA66 增强体系、包覆红磷、MCA、增容剂的质量比为 100/15/5/6 时,可以得到阻燃性能和力学性能优良的复合材料,其 LOI 为 33%, 缺口冲击强度为 10.5 kJ/m^2 , 拉伸强度为

116.7 MPa,弯曲强度为 145.8 MPa。

(3) 本实验研制的无卤阻燃增强 PA66 复合材料已成功应用于生产机床、电子电器等配件。

参考文献

- [1] 王爱民,刘云飞,罗道友,等.微胶囊化红磷阻燃剂的制备及其在 PA66 中的应用[J].阻燃材料及技术,2005,3:10-13.
- [2] 陈晓东,杨涛,吴小龙,等.无卤阻燃增强 PA66 的研制及其在断路器外壳上的应用[J].工程塑料应用,2006,34(2):44-46.
- [3] 方立明,周少明,尹志红,等.PA66 阻燃改性研究[J].工程塑料应用,2002,30(6):4-5.
- [4] 邓如生.工程塑料共混改性[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [5] 欧育湘.实用阻燃技术[M].北京:化学工业出版社,2003.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT REINFORCED NYLON66

Zhang Zhijun^{1,2}, Dai Wenli², Liu Aixue¹

(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412001, China;

2. Chemistry Institute of Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

ABSTRACT A halogen-free flame-retardant reinforced Nylon 66 was prepared with encapsulated red phosphorus and MCA as Intumescent flame retardant, glass fiber as reinforcement, the compatibilizer and other assistant reagent. The intumescent flame retardant was characterized by lammability, thermodynamics properties and mechanical properties. The effect of compatibilizer on the properties of the reinforced material was discussed. when the dosage ratio of reinforced PA66, encapsulated red phosphorus, MCA, the compatibilizer was 100 15 5 6, the optimum flame retardance and the mechanical properties of the composites was obtained. The material was widely used in the fields of electron and electric appliance.

KEYWORDS encapsulated red phosphorus, MCA, compatibilizer, nylon66, flame retardant effect, mechanical properties

塑料在车身的主要应用领域或在底部

2020 年之前必须把燃油经济性提升每加仑 10 英里或更高。为此,福特汽车公司的全球材料工程与标准首席工程师 Nand Kochhar 说道:“我们制订了一项计划,在 2020 年之前设定了近期、中期和长期战略。其中包括各种减重方案以及运用新的技术和材料”。对于汽车制造商的这些计划,热塑性聚烯烃(TPO)模塑商和树脂供应商可能对减重所带来的业务机会颇为渴求,但这并不能保证 TPO 能更多地应用于车身板。

总部位于底特律的通用汽车公司的车身外饰材料、电气和电池工程集团经理 Matt Carroll 认为,TPO 生产商需要改进材料在极端环境下的温度稳定性,使汽车业能够把塑料件与钢制件或铝件结合在一起,同时不在车门板之间出现缝隙。

丰田汽车公司设在美国密歇根州 Ann Arbor 的丰田技术中心材料工程部的副总裁 Jeff Makarewicz 认为,在车身板方面,TPO 可能是第五位考虑的材料,不及热固性复合材料、轻型钢、铝和镁。

而 Carroll 认为,TPO 和聚烯烃新的主要应用领域可能

位于不为消费者注意的车身底部。Carroll 说,车底板可能只是覆盖底盘的一部分或只是起到车身加长作用,能够通过减少空气阻力来提高燃油性能。巧妙运用空气动力学设计也很有帮助,比如把挡泥板和风档整合在一起并装在前保险杠下面。通用汽车正在考虑通过各种车底部件来减少阻力,提高性能。

Makarewicz 补充说:“要提高燃油经济,必须着眼于车辆的各个部位,并结合不同的改善方法”。(中化网)

塑料包装瓶切忌盲目追求透明度

德国歌德大学研究人员近日发现,被广泛使用的塑料瓶装矿泉水很不安全,因为塑料瓶中含有的雌激素化学品会渗透到瓶里的水中,饮用后会给人体带来危害。

专业人士称,为增加透明度,现在的塑料瓶子里基本都添加了一种叫做双酚基丙烷(BPA)的原料,这种物质可能是导致雌激素渗透的“罪魁祸首”。

不过,从现有的实验数据来看,这种危害是极其微弱的,消费者也不必有过恐慌情绪。董金狮表示,无论是桶装水还是奶瓶,挑选这类塑料包装瓶应选择无色的,而不要盲目追求透明度。(中建)