

无卤阻燃增强 PA66 的研制及其在断路器外壳中的应用

陈晓东 杨 涛 吴小龙 孟成铭

徐跃华

(上海日之无卤阻燃增强 PA66 的研制及其在断路器外壳中的应用《工程塑料应用》杂志社升新技术发展有限公司,上海)

摘要 采用红磷母粒阻燃玻璃纤维增强聚酰胺 66(PA66), 并添加适当的添加剂, 制备了无卤阻燃增强 PA66; 考察了阻燃剂、增容剂及其它助剂对材料性能的影响。结果表明, 该材料具有较高的力学性能、电绝缘性能和阻燃性能; 用该材料制备的断路器外壳具有较好的阻燃性能及电绝缘性能, 产品质量得到了客户认可。

关键词 无卤阻燃 增强 聚酰胺 66 红磷母粒 断路器外壳 相比漏电起痕指数

随着我国电子电气工业的迅速发展, 基础建设的大力投入, 对高电绝缘阻燃增强工程塑料的需求日益增长, 如低压真空接触器、断路器、低压开关、薄壁电子电气元件等都需要用具有很好综合力学性能、阻燃性能及电绝缘性能的工程塑料制造。其中聚酰胺(PA) 的用量最大^[1]。阻燃 PA 由于添加了大量的阻燃剂, 材料的力学性能和电绝缘性能都受到很大的影响, 如相比漏电起痕指数(CTI) 从 600 V 降到 225 V 甚至更低, 直接影响了其在电子电气领域的应用^[2]。此外, 随着欧盟 RoHs 和 WEEE 指令的实施, 传统的溴系阻燃体系已不能满足此要求。

为了在获得很好的阻燃性, 同时提高材料的力学性能和电绝缘性能, 满足电子电气领域应用的新要求, 笔者对 PA66 的阻燃增强改性进行了探讨和研究, 在前期研究玻璃纤维增强 PA66 的基础上, 固定玻璃纤维含量为 30%, 选用合适的阻燃剂并添加适当的其它助剂获得了具有较高力学性能、阻燃性能和电绝缘性能 of 无卤阻燃增强 PA66^[3]。该材料的性能价格比高, 已经应用在上海人民电器厂的部分产品中。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66: 工业级, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

红磷母粒: 含磷 40%, 中蓝晨光化工研究院;

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA): 工业级, 青岛市海大化工有限公司;

三聚氰胺多聚磷酸盐(MPP): Melapur 200, 瑞士 Ciba 公司;

十溴联苯醚: FR1210, 以色列死海溴集团公司;

Sb₂O₃: 工业级, 云南木利锑业股份有限公司;

玻璃纤维: 工业级, 巨石集团有限公司;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)、马来酸酐

接(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物(EPDM-g-MAH): 上海日之升新技术发展有限公司;

活性氧化钙: 淄博海诺化工有限公司。

1.2 仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机: KS-36 型, 昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: HTF80X1 型, 宁波海天股份有限公司;

高速混合机: SHR-10B 型, 张家港市轻工机械有限公司;

万能力学试验机: Instron 2366 型, 美国 Instron 公司;

CTI 测定仪: NRZ-D2 型, 德国 Kurt Lindenblatt 公司。

1.3 工艺流程

阻燃增强 PA66 试样制备流程如图 1 所示。

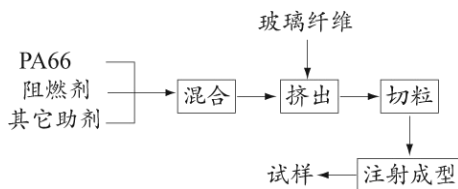


图 1 阻燃增强 PA66 试样制备流程图

1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D 638M-91a 测试;

弯曲强度按 ASTM D 790-92 测试;

冲击强度按 ASTM D 256-92 测试;

阻燃性能按 UL94 垂直燃烧法测试;

CTI 值按 IEC112 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响

表 1 示出不同阻燃剂对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响。

表 1 不同阻燃剂对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响

项目	25% 的溴系阻燃剂	18% 的红磷母粒	25% 的 MCA	25% 的 MPP
拉伸强度 /MPa	121.0	140.0	120.5	111.5
弯曲强度 /MPa	170.2	190.2	175.6	160.2
冲击强度 /J·m ⁻¹	46.5	75.0	68.1	48.4
阻燃等级	V-0	V-0	V-2	V-0
CTI 值 /V	225	375	550	325

从表 1 可知,溴系阻燃剂、红磷母粒、MPP 在合适的添加量下都可对玻璃纤维增强 PA66 起到很好的阻燃效果,阻燃性达到 UL94 V-0 级。而 MCA 对玻璃纤维增强 PA66 的阻燃效果不是很理想^[4,5]。溴系阻燃体系在燃烧时会产生有毒气体及致癌物质,虽然阻燃效果很好,并且价格相对低廉,但是无法满足欧盟的 RoHs 指令,使用该材料的电子电气产品出口时会有很大的限制。MPP 属于 P-N 膨胀阻燃体系,由于其添加量大,而且与 PA66 基体树脂的相容性差,因此要获得 V-0 级的阻燃性能势必牺牲材料的力学性能,并且电绝缘性能也明显下降。红磷母粒阻燃 PA66 的效果明显,且添加量低,实际使用时添加量仅为 7.2%。另外,红磷母粒对 PA66 力学性能的影响最小,对电绝缘性能的影响也不大^[6~8]。

2.2 红磷母粒用量对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响

纯 PA66 具有自熄性,阻燃性达到 V-2 级,但是添加 30% 的玻璃纤维后,由于玻璃纤维的烛芯作用,材料的阻燃性能下降到 HB 级,因此为提高其阻燃性能应加入一定量的阻燃剂^[9]。表 2 示出红磷母粒用量对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响。

表 2 红磷母粒用量对玻璃纤维增强 PA66 性能的影响

项目	红磷母粒用量 /%			
	0	8	12	18
阻燃等级	HB	V-2	V-1	V-0
CTI 值 /V	>600	550	450	375

从表 2 可知,随着红磷母粒用量的增加,材料的阻燃性能逐步提高,添加 18% 红磷母粒时阻燃性可达到 V-0 级。但 CTI 值下降很大,材料的电绝缘性能降低。

2.3 增容剂对阻燃增强 PA66 的性能的影响

红磷母粒及玻璃纤维与 PA66 的相容性均不是很好,为此笔者分别加入 5% 的 PP-g-MAH、EPDM-g-MAH 作增容剂,考察它们对阻燃增强 PA66 性能的影响,结果列于表 3。

从表 3 可知,PP-g-MAH 和 EPDM-g-MAH 的加

表 3 不同增容剂对阻燃增强 PA66 性能的影响

项目	未添加	PP-g-MAH	EPDM-g-MAH
拉伸强度 /MPa	128.2	140.0	138.6
弯曲强度 /MPa	172.6	190.2	187.1
冲击强度 /J·m ⁻¹	53.0	75.0	86.3
阻燃等级	V-0	V-0	V-0
CTI 值 /V	375	375	375

入均可提高体系的力学性能,并且不影响体系的阻燃性能和电绝缘性能。这是由于马来酸酐(MAH)基团的引入,提高了 PA66 与玻璃纤维、红磷母粒的相容性,减小了各相间的界面张力。相对来说,EPDM-g-MAH 对阻燃增强 PA66 的增韧效果更佳。

2.4 其它助剂对阻燃增强 PA66 电绝缘性能的影响

表 4 示出其它助剂对阻燃增强 PA66 电绝缘性能的影响。

表 4 其它助剂对阻燃增强 PA66 电绝缘性能的影响

项目	未添加	0.5% 的硬脂酸盐	1% 的氧化钙
CTI 值 /V	375	375	400

从表 4 可知,作为润滑剂的硬脂酸盐对阻燃增强 PA66 的电绝缘性能没有影响。而添加了 1% 氧化钙的阻燃增强 PA66 的电绝缘性能提高了很多,并且使材料可满足欧美和日本等工业发达国家对家用电器产品 CTI 值的要求^[10~12]。

3 阻燃增强 PA66 在断路器外壳中的应用

上海人民电器厂采用这种阻燃增强 PA66 制备了新型的断路器外壳,工艺参数如表 5 所示。

表 5 断路器外壳成型工艺参数

项目		数值
注塑温度 /℃	I	255
	II	265
	III	270
	IV	260
注塑压力 /MPa		60 ~90
注射时间 /s		2 ~4
注射速率 /mm·s ⁻¹		40 ~70
保压压力 /MPa		60 ~80
保压时间 /s		4 ~8
冷却时间 /s		6 ~12
模具温度 /℃		60 ~90

该断路器外壳与用杜邦公司同类原料制备的断路器外壳性能相当,大大降低了成本,产品的阻燃性达到 UL 94 V-0 级,CTI 值大于 400 V,且产品质量获得了客户的认可。

4 结论

(1) 红磷母粒阻燃的玻璃纤维增强 PA66 具有很好的阻燃性能、较高的力学性能和电绝缘性能。

(2) 增容剂 PP-g-MAH、EPDM-g-MAH 可提高阻燃增强 PA66 的综合力学性能, 并且不影响材料的阻燃性能和电绝缘性能。

(3) 润滑剂硬脂酸盐对阻燃增强 PA66 的电绝缘性能没有影响。少量的氧化钙可提高阻燃增强 PA66 的电绝缘性能。

(4) 阻燃增强 PA66 断路器外壳的阻燃性能及电绝缘性能较好, 产品质量得到了客户认可。

参考文献

- 黄艳梅. 阻燃型工程塑料的漏电起痕控制. 工程塑料应用, 2001, 29(8): 46
- 熊政治, 孙秀芬, 刘宇. 赤磷阻燃剂母料在热塑性工程塑料中的应用. 工程塑料应用, 2000, 28(8): 28
- 方少明, 周立明, 尹志红, 等. PA66 阻燃改性研究. 工程塑料应用, 2002, 30(6): 4
- 王慧芳, 张立平, 安鸿. 膨胀阻燃剂在尼龙 66 中的应用. 中国塑料, 2001, 15(9): 63
- 郑现国, 李馥梅, 唐小平, 等. 无卤阻燃尼龙 6 工程塑料. 现代塑料加工应用, 2002, 15(1): 30
- 欧育湘. 阻燃聚酰胺(PA). 塑料科技, 1994(3): 9
- 李颖, 王建祺. 阻燃聚酰胺发展现状. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 19
- 陈海波. BASF 阻燃尼龙的新进展. 低压电器, 1996(6): 51
- 欧育湘. 无机阻燃剂的最新进展. 现代化工, 1996, 16(1): 15
- 孙秀茹. 红磷阻燃剂在尼龙-66 工程塑料中的应用. 中国塑料, 1999, 13(9): 70
- 刘功桂. 耐漏电起痕实验的研究和分析. 电机电器技术, 2001(1): 19
- 范慧刚, 管获华, 曹艳秋, 等. 阻燃剂对玻纤增强尼龙 66 性能的影响. 工程塑料应用, 2002, 30(10): 9

DEVELOPMENT OF HALOGEN FREE FLAME-RETARDANT REINFORCED PA66 AND ITS APPLICATION IN BREAKER CRUST

Chen Xiaodong, Yang Tao, Wu Xiaolong, Meng Chengming

(Shanghai Sunny Co. Ltd., Shanghai 201108, China)

Xu Yuehua

(Shanghai Remin Electrical Apparatus Works of China, Shanghai 200072, China)

ABSTRACT Halogen free flame-retardant reinforced polyamide 66 (PA66) was prepared by adding red phosphor masterbatch and some other suitable additives to glass fiber reinforced PA66. The effects of flame retardant, compatibilizer and other additives on the properties of the material were studied. The results showed that the material had good mechanical properties, electrical insulation and flame retardance. The breaker crust made of this material had good flame retardance and electrical insulation, and its quality was recognized by client.

KEYWORDS halogen free flame retarding, reinforcing, polyamide 66, red phosphor masterbatch, breaker crust, comparative tracking index

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-802(510660)

电话: 020-82580538 82580439

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622