

高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强尼龙 66 的研究及应用

张 伟 别群梅 袁锦瑶

(南京立汉化学有限公司,南京 211100)

摘要 采用红磷母粒及适当的添加剂制备了无卤阻燃玻纤增强尼龙 66 材料。结果表明,该材料具有较好的阻燃性能、力学性能及电绝缘性能,其相比漏电起痕指数已达到 600。此外,该材料还具有对白银、紫铜及黄铜等电极的低腐蚀性。该材料已接近或达到德国 BASF 公司 $A_3X_3G_5$ 材料的性能。用该材料制备的接触器、断路器外壳具有良好的阻燃性能及电绝缘性能,产品质量已得到了客户的认可。

关键词 无卤阻燃 玻纤增强尼龙 66 相比漏电起痕指数 红磷母粒 接触器外壳 断路器外壳

随着我国经济的高速发展,工程塑料在电子电器行业的应用获得了迅速增长,其中应用最广的是尼龙(PA)。玻纤增强 PA66 具有优异的力学性能,然而其阻燃性能不能满足电子电器行业的要求。阻燃剂的大量添加,虽然在一定程度上改善了材料的阻燃性,但材料的力学性能和电绝缘性能都会受到很大的影响,如相比漏电起痕指数(CTI)从 600 下降到 250 甚至更低,直接影响了材料在电子电器行业的应用。

此外,随着环保要求的提高,传统的溴系阻燃剂已不能满足欧盟 RoHS 及 WEEE 指令的要求,环保型溴系阻燃剂、红磷阻燃剂及氮系阻燃剂受到业内的高度重视。许多研究者在电子电器用阻燃增强 PA 方面作了大量的研究,尤其在红磷阻燃增强 PA66 方面开展了大量工作^[1,2]。笔者着重在提高阻燃玻纤增强 PA66 的 CTI 值和耐腐蚀性方面进行研究,所研制的阻燃玻纤增强 PA66 被一些外资企业纳入原料国产化计划,成功用于制备接触器、断路器外壳等。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: A₃K, 德国 BASF 公司;

红磷母粒: 中蓝晨光化工研究院;

十溴二苯乙烷: 美国大湖公司;

溴化环氧树脂: F-3100, 广州市泓阳工程塑料有限公司;

三聚氰胺异氰尿酸盐(MCA): 四川精细化工研究院;

三氧化二锑: 上海湖盟化工有限公司;

玻璃纤维: 南京嘉诚玻璃纤维有限公司;

CTI 改进剂: 复配, 自制;

抑蚀剂: 复配, 自制;

其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机: JLI40 型, 南京第二机床厂;

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;

漏电起痕试验仪: SH5200 型, 广州电器科学研究院。

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, 连续玻纤经螺杆第三区加入, 挤出、冷却、切粒。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 30 mm/min;

弯曲性能按 ASTM D790-92 测试, 测试速率 5 mm/min;

缺口冲击强度按 ASTM D256-92 测试;

阻燃性能按 ANSI/UL 94-2003 垂直燃烧法测试;

CTI 按 IEC 60112-2003 测试;

耐腐蚀性能按 IEC 60068-2-2-1980 测试, 将电极垂直插入放有塑料粒子的广口瓶中, 将广口瓶密封然后放入(155±2)℃的恒温老化箱中放置

21 d, 观察电极表面的腐蚀现象。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂对玻纤增强 PA66 性能的影响

由于应用在阻燃玻纤增强 PA66 中的阻燃剂种类很多,笔者首先比较了在相同玻纤含量下,不同阻燃剂对玻纤增强 PA66 性能的影响,见表 1。

表 1 不同阻燃剂对玻纤增强 PA66 性能的影响

项 目	溴化环氧树脂	十溴二苯乙烷	MCA	红磷母粒
拉伸强度 /MPa	111	140	106	118
弯曲强度 /MPa	148	200	142	145
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	7.5	12	11	14
阻燃性(UL 94)	V - 0	V - 0	不合格	V - 0
CTI	200	175	550	400

注:玻纤质量分数均为 25%。

从表 1 可以看出,在适当的添加量下,溴化环氧树脂、十溴二苯乙烷及红磷母粒对玻纤增强 PA66 起到很好的阻燃效果,阻燃性能达到 UL 94 V - 0 级。但 MCA 对玻纤增强 PA66 的阻燃效果并不理想,阻燃性能不合格。溴系阻燃剂虽然阻燃性能较好,且也满足欧盟的 RoHS 指令,但其 CTI 值只有 200,不能满足其在电子电器上应用的电绝缘性能要求。红磷母粒不但阻燃性能较好,CTI 值也达到 400,已在最低程度上满足电子电器产品对 CTI 值的要求,且其力学性能也基本符合要求。因此,要满足阻燃玻纤增强 PA66 在电子电器产品中的应用,红磷母粒是首选的阻燃剂。

2.2 红磷母粒用量对玻纤增强 PA66 性能的影响

对于阻燃玻纤增强 PA66,一方面要求阻燃性能达到 UL 94 V - 0 级,另一方面要求达到最佳的力学性能,因此阻燃剂的用量至关重要。表 2 为红磷母粒用量对玻纤增强 PA66 性能的影响。

表 2 红磷母粒用量对玻纤增强 PA66 性能的影响

项 目	红磷母粒质量分数 /%			
	0	10	14	18
拉伸强度 /MPa	155	120	118	108
弯曲强度 /MPa	210	162	157	145
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	23	16	15	14
阻燃性(UL 94)	HB	V - 1	V - 0	V - 0
CTI	> 600	550	450	400

注:玻纤质量分数均为 25%,试样颜色为黑色。

从表 2 可以看出,随着红磷母粒用量的增加,玻纤增强 PA66 材料的阻燃性能逐步提高,添加 14% 红磷母粒时材料的阻燃性能即可达到 UL 94 V - 0 级。但另一方面,随着红磷母粒用量的增加,材料的力学性能和 CTI 值都呈现出下降的趋势。可以看

出,红磷母粒的用量与材料的 CTI 值有着十分密切的关系。

2.3 CTI 改进剂用量对阻燃玻纤增强 PA66 性能的影响

通过对表 2 的数据分析可以看出,阻燃玻纤增强 PA66 材料的阻燃性能与其 CTI 值是相互矛盾的,即随红磷母粒用量增加,材料阻燃性能提高同时其 CTI 值下降。在当前电子电器工业对材料电气性能要求越来越高的情况下,这必然会影响到材料在电子电器产品中的应用。因此,笔者通过添加自制的复配 CTI 改进剂,在保证阻燃性能达到 UL 94 V - 0 级的同时来提高材料的 CTI 值。表 3 给出了 CTI 改进剂用量对阻燃玻纤增强 PA66 性能的影响。

表 3 CTI 改进剂用量对阻燃玻纤增强 PA66 性能的影响

项 目	CTI 改进剂质量分数 /%			
	0	1	2	3
拉伸强度 /MPa	118	115	114	110
弯曲强度 /MPa	157	146	150	149
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	15	14	13	13
阻燃性(UL 94)	V - 0	V - 0	V - 0	V - 0
CTI	450	550	600	600

注:玻纤质量分数均为 25%,试样颜色为黑色。

从表 3 可以看出,随着 CTI 改进剂用量的增加,阻燃玻纤增强 PA66 材料的力学性能有所降低,阻燃性能维持不变。此外,在阻燃性能达到 V - 0 级的同时,随着 CTI 改进剂用量的增加,CTI 值逐渐提高。可见,CTI 改进剂的加入,在一定程度上改善了材料的电绝缘性能,并且使材料已基本达到欧美和日本等工业发达国家及地区对家用电器产品 CTI 值的要求。

2.4 阻燃玻纤增强 PA66 对不同电极的腐蚀性

由于该阻燃玻纤增强 PA66 材料主要应用在电子电器产品中,而在实际应用过程中用该材料制成的制件通常会和一些金属零件相互接触,且工作环境温度较高,因此在要求该材料具有较高的阻燃性能和高 CTI 值的同时,还要求对金属材料的腐蚀性要低。笔者早期研制的材料送德国检测,从检测结果看,早期材料的确对白银、紫铜、黄铜等电极有腐蚀作用,其中紫铜和白银电极在 155℃ 经 21 d 后表面已变成漆黑色,对黄铜电极的腐蚀性相对要小一些。

为此,笔者在阻燃玻纤增强 PA66 材料中添加了不同用量的抑蚀剂,以减小该材料对金属零件的腐蚀性,经 155℃ 腐蚀 21 d 后,其结果见图 1。

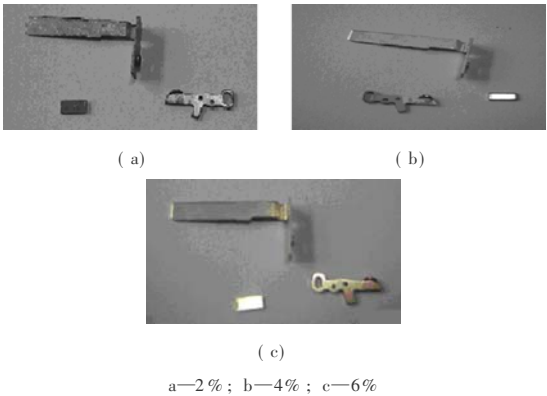


图 1 抑蚀剂用量对金属电极腐蚀性的影响

从图 1 可以看出, 添加一定量的抑蚀剂可以显著降低阻燃玻纤增强 PA66 材料对不同电极如白银、紫铜和黄铜等电极的腐蚀性。添加 2% 抑蚀剂后三种电极表面均有不同程度的黑斑, 而随着抑蚀剂用量的增加, 材料对电极的腐蚀程度明显减小。当抑蚀剂质量分数为 4% ~6% 时, 电极表面完好如新, 可见此抑蚀剂能显著降低材料对电极的腐蚀性, 笔者取抑蚀剂用量为 4%。

2.5 与国外同类产品的比较

通过各组分对材料性能影响的研究, 笔者制备了高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强 PA66 材料(立汉公司牌号为 A9705PBK), 并与 BASF 公司的 A₃X₃G₅ 同类材料的性能作了比较, 如表 4。

表 4 自制 A9705PBK 与德国 BASF 公司 A₃X₃G₅ 的比较

项 目	A9705 PBK	A ₃ X ₃ G ₅
拉伸强度 /MPa	114	116
弯曲强度 /MPa	162	168
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	20	17
阻燃性(UL 94)	V - 0	V - 0
CTI	600 ²⁾	550 ¹⁾

注: 1) A₃X₃G₅ 材料的 CTI 数据为其性能指标值, 其它数据为笔者实测值;
2) CTI 值为广州日用电器研究院检测结果。

两种材料对金属的腐蚀照片见图 2。

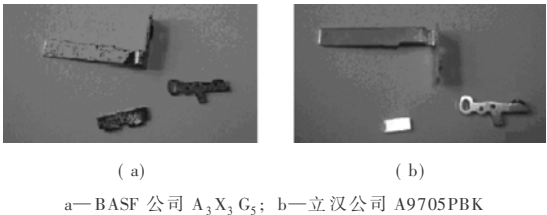


图 2 BASF 公司 A₃X₃G₅ 与立汉公司 A9705PBK 材料对金属腐蚀性的比较

从表 4、图 2 可以看出, 自制的 A9705PBK 无卤阻燃玻纤增强 PA66 材料, 其力学性能与 BASF 公司的 A₃X₃G₅ 材料相当, 且自制材料的 CTI 值为 600, 可

见自制的 A9705PBK 无卤阻燃玻纤增强 PA66 已接近或达到了 BASF 公司 A₃X₃G₅ 材料的性能, 并且对金属的腐蚀性小, 电绝缘性能还要优于 A₃X₃G₅ 材料。

2.6 高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强 PA66 的应用

某德独资公司采用这种高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强 PA66(A9705 PBK) 材料制备了接触器及断路器外壳, 其成型工艺参数见表 5。

表 5 接触器、断路器外壳成型工艺参数

项 目		数 值
注射温度 /℃	一区	255
	二区	265
	三区	270
	射嘴	260
模具温度 /℃		60 ~90
注塑压力 /MPa		50 ~100
注射速率 /mm · s ⁻¹		40 ~80
注射时间 /s		3 ~7
保压压力 /MPa		50 ~90
保压时间 /s		5 ~10
冷却时间 /s		8 ~15

用 A9705PBK 材料制备的接触器、断路器外壳与用 BASF 公司 A₃X₃G₅ 材料制备的相同制件性能相当, 产品的阻燃性能达到了 UL 94 V - 0 级, CTI 值也达到了 600。A9705PBK 材料已经通过了德国某独资公司德国总部的认可, 并已批量订货。

3 结论

(1) 用红磷母粒制备的无卤阻燃玻纤增强 PA66 材料具有较好的力学性能、阻燃性能。

(2) 添加适量的 CTI 改进剂可显著提高无卤阻燃玻纤增强 PA66 材料的 CTI 值, 其数值已达到 600。

(3) 添加适量的抑蚀剂可明显降低无卤阻燃玻纤增强 PA66 材料对白银、紫铜及黄铜等电极的腐蚀性。

(4) 自制的高 CTI 值、无卤阻燃玻纤增强 PA66 (A9705PBK) 材料已接近或达到了 BASF 公司的 A₃X₃G₅ 材料的性能。

(5) 用 A9705PBK 材料制备的接触器、断路器外壳的阻燃性能、电绝缘性能良好, 对金属的腐蚀性较低, 产品的质量得到了客户的认可。

参 考 文 献

1 石建江, 陈宪宏, 肖鹏. 阻燃玻纤增强尼龙 66 的研制及其应用. 工程塑料应用, 2006, 34(1): 35
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中的应用. 工程塑料应用, 2006, 34(2): 44

STUDY ON HIGH CTI VALUE, HALOGEN FREE FLAME-RETARDANT GLASS FIBRE REINFORCED NYLON 66

Zhang Wei, Bie Qunmei, Yuan Jinyao

(Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd., Nanjing 211100, China)

ABSTRACT Halogen free flame-retardant glass fibre reinforced nylon 66(PA66) was prepared by adding red phosphor master-batch and some other suitable additives. The results showed that the materials had good mechanical properties, flame resistance and electricity insulated properties. The comparative tracking index(CTI) of the material reached 600. On the other hand, the materials had good anti-erosion effect for silver, copper and brass electrode. The properties of halogen free flame-retardant glass fibre reinforced nylon 66 materials approached or reached the similar product $A_3 X_3 G_5$ level made in BASF company. The contactor and relay crusts made of this materials had good flame retardancy and electrical insulation, and its quality had been recognized by customer.

KEYWORDS halogen free flame retarding, glass fibre reinforced nylon 66, comparative tracking index, red phosphor master-batch, contactor crust, relay crust

塑料对节能意义重大

正在开展的第十六个全国节能宣传周,社会再次将目光聚焦在经济快速发展与能源紧缺的现实矛盾上。除了在公众中强化对一滴水、一度电的节能意识外,节能产品与技术的开发应用是更重要的,也是更有效的手段之一。应该说,在众多节能技术与产品中,塑料的作用不可忽视,其节能意义十分重大

首先,与钢铁、水泥等其他材料相比,合成树脂及塑料制品生产过程可节约的能源就十分可观。以建筑材料为例,塑料建材的生产能耗分别是钢材和铝材的 25% 和 12.5%,PVC 塑管生产能耗仅为铸铁管和钢管的 30% ~50%

其次,塑料制品在各个领域的应用,为这些领域提供了节能利器。

有数据表明,目前中国建筑能耗占全部总能耗的 1/3,而门窗能耗约占整个建筑能耗总量的 60%。塑钢门窗以其优良的密封性和隔热性,担当了填补这一能耗漏洞的主角。塑钢门窗可节约采暖和空调能耗 30% ~50%。随着建筑节能标准不断提高,另一项新型建筑节能技术——墙体保温技术正日益受到重视。在建筑内墙或外墙加上一层 EPS、聚氨酯发泡材料或 XPS 发泡板材,可以大大改善房屋的保温性,降低冬季采暖和夏季制冷的能源消耗。目前,这一墙体保温技术在北京、上海及吉林等地建筑中已有应用实例,保温效果十分明显。在市政管网工程中,采用塑料管材比金属管可降低输水能耗 50% 以上,如 PVC 管材用于给水比钢管可节能 70%,用于排水比铸铁管可节能 60%。

由于汽车轻量化对节能增效的卓越贡献,汽车塑料材料的研发已成为世界性的热点课题。目前,国外发达地区车用塑料已占塑料总消耗量的 7% ~11%,但中国车用塑料在塑料总消费量中所占比例还不足 1%,可见中国车用塑料配件市场仍有很大潜力。

当然,塑料制品对于节能的贡献远不止这些。令人欣慰的是,国家的节能政策正在为塑料制品拓展新应用领域注入新的活力,塑料与节能正在形成相辅相成、互为支撑的伙伴关系。

(中氟塑加网)

索尔维 8 万 t PVC 生产线在德建成

比利时 PVC 生产商索尔维公司位于德国 Rheinberg 的 8 万 t/a PVC 生产线日前建成。

该生产线耗资约 2600 万欧元,产品主要出口至中东欧地区。据悉,2000 年以来,中东欧 PVC 市场年均增速达 8%,预计 2010 年前仍将保持这一增长速度。(中机设网)

我国 PC 在光学透镜领域的开发不断加强

聚碳酸酯(PC)是十分重要的塑料制品原料,它在我国虽然生产尚在起步之中但应用已经较为发达,我国强劲的需求已经成为全球 PC 增长的主要拉动力量。专家表示,目前国内在光学透镜领域的开发不断加强,应用规模进一步加快扩展。PC 以其独特的高透光率、高折射率、高抗冲性、尺寸稳定性及易加工成型等特点,在该领域占有极其重要的位置。采用光学级 PC 制作的光学透镜不仅可用于照相机、显微镜、望远镜及光学测试仪器等,还可用于电影投影机透镜、复印机透镜、红外自动调焦投影仪透镜、激光束打印机透镜,以及各种棱镜、多面反射镜等诸多办公设备和家电领域,其应用市场极为广阔。PC 在光学透镜方面的另一重要应用领域便是作为儿童眼镜、太阳镜和安全镜和成人眼镜的镜片材料。近年来,世界眼镜业 PC 消费量年均增长率一直保持在 20% 以上,显示出极大的市场活力。

用于光盘的基础材料是 PC 光学应用的又一个方面。近年来随着信息产业的崛起,由光学级 PC 制成的光盘作为新一代音像信息存储介质,正在以极快的速度迅猛发展,PC 以其优良的性能特点因而成为世界光盘制造业的主要原料。目前世界光盘制造业所耗 PC 量已超过 PC 整体消费量的 20%,其年均增长速度超过 10%。我国光盘产量增长迅速,年耗光学级 PC 约 15 万 t 且全部进口,因而 PC 在光盘制造领域的应用前景是极为广阔的

PC 和环氧树脂是关联产品,均以双酚 A 为原料,在环氧树脂领域我国目前既是生产大国又是消费第一大国,而在 PC 领域我国只是消费大国。由于包括光学应用在内的需求强劲,国内外对我国 PC 正在全面加强投资,3 ~5 年内也将成为全球 PC 业的生产大国。

(中聚物网)