

阻燃玻纤增强尼龙66的研制及其应用

石建江¹ 陈宪宏² 肖 鹏¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007; 2. 湖南大学, 长沙 410007)

摘要 研究红磷阻燃母粒对玻纤增强尼龙66(PA66)阻燃性能的影响。结果表明,当红磷阻燃母粒的用量为14份时,玻纤增强PA66的阻燃等级可达到FV-0级;当红磷阻燃母粒的用量为12份并加入9份增容剂及少量氢氧化铝和氢氧化镁时,玻纤增强PA66具有较优异的综合性能,用该材料制作的空调继电器外壳和底板取得较好的使用效果。

关键词 红磷阻燃母粒 玻纤增强尼龙66 应用

随着社会的发展,人们对塑料材料的要求越来越高。在家电行业,由于环保意识的增强,不仅要求材料具有良好的阻燃性能,同时要求材料对环境的污染和人类的危害要轻^[1]。玻纤增强尼龙66(PA66)虽然具有优异的强度,但其阻燃性能不能满足家电行业的要求,这是因为玻纤增强PA66由于玻纤的“灯芯”效应更易燃烧,不能达到阻燃的要求。目前工业上使用的阻燃玻纤增强PA66主要是添加十溴联苯醚、溴代环氧树脂等卤系阻燃剂。由于卤系阻燃剂阻燃的材料在燃烧时会产生大量有毒、有腐蚀性的烟雾,对环境、模具有污染、腐蚀作用^[2]。因此,开发无卤阻燃技术是目前阻燃PA66改性领域的一个新热点^[3]。笔者以红磷阻燃母粒为主阻燃剂,研制了一种综合性能优异的阻燃玻纤增强PA66,应用于空调继电器外壳和底板,获得了较好的使用效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66:工业品,EPR27,河南平顶山神马集团;

无碱玻纤:工业品,北京市通州兴旺玻璃纤维有限公司;

红磷阻燃母粒:工业品,湘潭大学;

增容剂:自制;

十溴联苯醚、三氧化二锑:工业品,美国大孚公司;

氢氧化铝、氢氧化镁:工业品,山东海化公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机:KS-36型,江苏昆山科信塑料机械有限公司;

注塑机:T80型,无锡格兰塑料机械制造有限公司;

万能材料试验机:QT/10型,美国ASTM公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德试验机有限责任公司;

垂直燃烧测试仪:CZF-3型,南京江宁分析仪器厂;

氧指数测定仪:HC-2型,南京江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备及处理

先将红磷阻燃母粒或其它阻燃剂与玻纤(质量分数为15%)、PA66、增容剂及其它助剂的混合物于260~275℃下经双螺杆挤出机造粒,粒料烘干后用注塑机在注射温度265~280℃、注塑压力约85MPa下注塑标准试样。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

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

简支梁冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

氧指数按GB/T 2406-1993测试;

燃烧性能按GB/T 2408-1996测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂种类对玻纤增强PA66阻燃性能的影响

图1为纯玻纤增强PA66及含有6份不同阻燃体系的玻纤增强PA66的阻燃性能比较。其中溴系阻燃体系为十溴联苯醚和三氧化二锑复合体系。

由图1可以看出,加入6份阻燃体系后,氢氧化镁和氢氧化铝几乎没有阻燃效果,而红磷阻燃母粒对玻纤增强PA66的阻燃效果仅次于溴系阻燃体系。溴系阻燃体系在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘、腐蚀性气体及有毒致癌物质,而红磷阻燃母粒

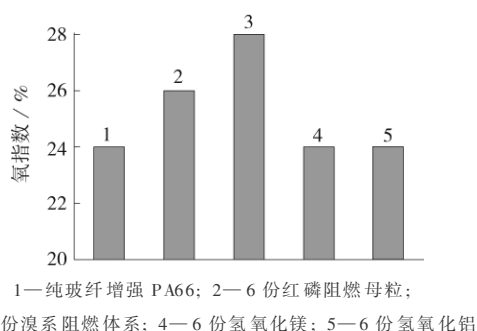


图1 纯玻纤增强 PA66 及含不同阻燃体系

玻纤增强 PA66 阻燃性能的比较

在燃烧时产生的烟雾和熔滴物比溴系阻燃体系大为减少。由此可见,红磷阻燃母粒用于玻纤增强 PA66 是一种效率较高、无毒、低烟的阻燃体系。故选用红磷阻燃母粒作为阻燃剂。

2.2 红磷阻燃母粒用量对玻纤增强 PA66 阻燃性能的影响

图2示出红磷阻燃母粒用量对玻纤增强 PA66 阻燃性能的影响。由图2可以看出,在一定范围内,随着红磷阻燃母粒用量的增加,玻纤增强 PA66 的阻燃性能逐渐变好。当红磷阻燃母粒的用量为14份时,材料的氧指数达到29%,这时的垂直燃烧实验表明,其阻燃等级已达到 FV-0 级;当红磷阻燃母粒的用量达到21份时,材料的氧指数达到最大值。若红磷阻燃母粒的用量过多(超过21份)则会降低其阻燃性能。这是因为红磷阻燃母粒本身是易燃品,其用量过大,红磷的氧化反应放出的热量过多,会使材料的燃烧变得容易。

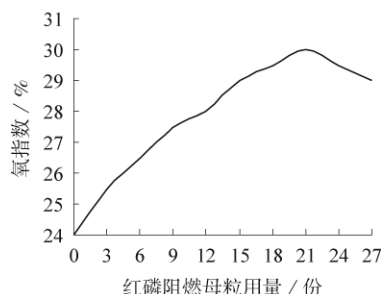


图2 红磷阻燃母粒用量对玻纤增强 PA66 阻燃性能的影响

2.3 增容剂用量对玻纤增强 PA66 冲击强度的影响

向含有6份红磷阻燃母粒的玻纤增强 PA66 中加入增容剂。图3示出增容剂用量对玻纤增强 PA66 简支梁缺口冲击强度和冲击强度的影响。由图3可以看出,在一定范围内玻纤增强 PA66 的冲击强度随着增容剂用量的增加而提高,当增容剂用量达到9份时,玻纤增强 PA66 的冲击强度达到最

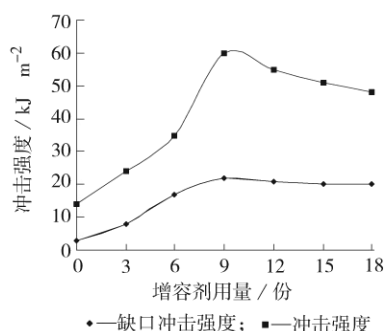


图3 增容剂用量对玻纤增强 PA66 冲击强度的影响

大值。再增加增容剂用量时,材料的冲击强度不再增加,甚至有所降低。这是因为增容剂本身是一种接枝物,其分子的一端与 PA66 具有较好的相容性,另一端与红磷阻燃母粒具有较好的相容性,从而改善了 PA66 与红磷阻燃母粒的相容性。但是,当增容剂用量过大时,其分子链易在界面处相互缠结,有自成一相的趋势^[4]。由于增容剂本身的接枝率并不很高,其热、力学性能低于玻纤增强 PA66 的性能,过多的增容剂影响了材料的结构,从而导致玻纤增强 PA66 的冲击强度降低,因此,增容剂的用量要适当,采用9份为宜。

2.4 阻燃玻纤增强 PA66 的阻燃性能

图4为玻纤增强 PA66 的氧指数达到31%时所需各种阻燃体系的用量。由图4可以看出,氢氧化镁、氢氧化铝单独使用时,如果用量少其阻燃效果并不理想,当与红磷阻燃母粒并用时,具有阻燃增效作用,并且能减少红磷阻燃玻纤增强 PA66 燃烧时的熔滴现象,避免熔滴物引起的继续燃烧。

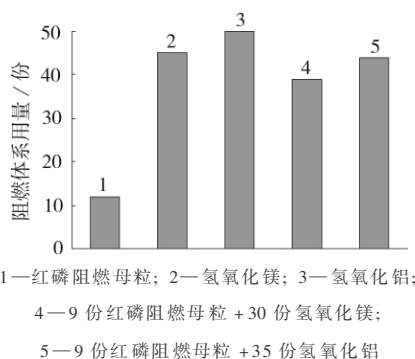


图4 阻燃玻纤增强 PA66 氧指数达到31%时各种阻燃体系的用量

3 阻燃玻纤增强 PA66 在家用电器上的应用

为了使所研制的阻燃玻纤增强 PA66 能在家用电器部件上得到应用,满足制作空调继电器外壳和底板的实际要求,笔者在玻纤增强 PA66 中加入9份增容剂、12份红磷阻燃母粒作为主阻燃剂,再加入少许氢氧化镁和氢氧化铝作辅助阻燃剂,制成综

合性能较好的阻燃玻纤增强 PA66, 其性能与家用电器行业要求的性能对比数据列于表 1。

表 1 阻燃玻纤增强 PA66 的性能与家用电器行业要求性能对比

项 目	家用电器行业指标	阻燃玻纤增强 PA66
拉伸强度 /MPa	≥100	110
弯曲强度 /MPa	≥110	115
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	≥15	18
冲击强度 /kJ·m ⁻²	≥80	90
阻燃性能	FV-0	FV-0

从表 1 可看出, 研制的阻燃玻纤增强 PA66 具有优异的力学性能和阻燃性能, 适合于家用电器行业使用。目前用该材料制作空调器的继电器外壳和底板已得到社会的广泛认可, 在使用过程中没有出现“喷霜”(析出白色针状物质)、“喷露”(析出液体物质)现象, 装配空调器的继电器运行 3 年后, 其电阻并没有明显的降低, 保持了较好的绝缘性能。同

时该阻燃玻纤增强 PA66 材料已在通标标准技术服务有限公司广州化学实验室 (SGS) 通过通标认证, 用其制作的空调继电器外壳和底板已在格力、奥克斯、长虹、志高等空调器上配套使用。

4 结论

在增容剂存在下, 红磷阻燃母粒与玻纤增强 PA66 具有较好的相容性, 制成的玻纤增强 PA66 具有较好的力学性能和阻燃性能。用该材料制作的空调继电器外壳和底板已在格力等多个品牌的空调器上使用, 效果良好。

参考文献

1 金日光, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1993.
2 段予忠, 徐凌秀, 冯绍华, 等. 常用塑料原料与助剂. 北京: 科学技术文献出版社, 1998.
3 邓如生. 共混改性工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2002.
4 黄锐, 唐志玉, 曾邦禄, 等. 塑料工程手册. 北京: 机械工业出版社, 2000.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF FLAME-RETARDANT GLASS FIBER REINFORCED PA66

Shi Jianjiang¹, Chen Xianhong², Xiao Peng¹

(1. Zhuzhou Times New Materials Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan University, Changsha 410007, China)

ABSTRACT The effects of red phosphorus flame-retardant masterbatch on the flame-retardant properties of glass fiber reinforced PA66 were investigated. The results showed that the flame-retardance of the composite ranked a level of FV-0 when the addition of red phosphorus flame-retardant masterbatch reached 14 portions. The composite obtained a good combined properties adding 12 portions of red phosphorus flame-retardant masterbatch, 9 portions of compatibilizer, and little Mg(OH)₂, and Al(OH)₃. The crust and motherboard of air condition relay made from this composite had good service performance.

KEYWORDS red phosphorus flame-retardant masterbatch, glass fiber reinforced PA66, application

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
上海潮盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415 (200063) 电话: 021-62164991 51272622