

# 无氨耐燃烧酚醛注塑料的研究与应用

银贵晨

( 哈尔滨绝缘材料研究所, 哈尔滨 150040 )

**摘要** 介绍无氨耐燃烧酚醛注塑料的制备、成型条件和性能。该注塑料耐漏电起痕指数高, 阻燃性能优异, 使用中不释放氨, 从而不腐蚀电器、仪表金属嵌件和电气触头, 是精密电器、仪表的关键材料, 成功用于冰箱压缩机过载保护器外壳。

**关键词** 无氨酚醛注塑料 耐漏电起痕指数 耐燃烧

为了满足市场需要, 替代进口, 笔者研制了无氨耐燃烧酚醛注塑料。经厂家试用, 认为加工性能好、外观优良、性能满足产品需要。这种塑料使用中不释放氨, 阻燃性能达到 UL 94 V-0 级, 耐漏电起痕指数为 275 ~300 V, 力学性能超过 ISO 标准, 达到国际先进水平。

## 1 技术路线的确定

根据产品特性要求, 研制的酚醛塑料大分子为无氨结构, 要有较高的阻燃性和耐漏电起痕指数, 要解决造粒问题及有良好的注射工艺性。

### 1.1 无氨分子结构的确定

国内外大量生产的酚醛树脂是线形结构的固态热塑性聚合物, 必须加入固化剂六亚甲基四胺才能固化, 而六亚甲基四胺会受热分解出亚甲基参与酚醛树脂的交联固化反应, 同时放出氨, 因此不能采用这种结构的酚醛树脂。

国内外生产无氨酚醛塑料多采用苯胺改性酚醛树脂, 这是一种固态的不需加固化剂的自固化树脂。但这种树脂生产中终点不好控制、易凝胶化, 反应釜出料口多采用出料快的扇形阀, 并且冷却要快。否则, 有时物料放出一半, 胶化在釜里一半, 或者放出的树脂分子量大小差别很大, 难以控制。因此也不宜采用这种结构的酚醛树脂。

经反复研究, 决定采用液态自固化酚醛树脂, 塑料制备方法由过去的干法工艺改为干法湿法结合的新工艺。配制的塑料各方面性能都很好, 与日本松下公司的 CY8612 无氨酚醛塑料做平行比色试验, 颜色浅于(含氨少于) CY8612 酚醛塑料。

### 1.2 提高阻燃性和耐漏电起痕指数

目前常采用的阻燃方法很多, 如添加卤素阻燃剂(气相中起阻燃作用)、磷酸酯阻燃剂(固相中起阻燃作用), 以及无机阻燃剂(覆盖、隔绝、吸热阻燃)等。为避免由于添加阻燃剂而使塑料的某些性

能降低、影响塑料的加工性或使成本提高等问题, 笔者从塑料本身的难燃结构入手, 采用不燃性增强填充材料, 优化配比, 达到提高阻燃性和耐漏电起痕指数的目的。

### 1.3 解决注塑料造粒问题

长期以来我国没解决热固性塑料造粒问题, 只靠增大粉碎机筛底孔径, 以求增多大颗粒的比例, 但含粉量仍很大。近年来上海塑料厂从瑞士引进了挤出造粒设备(粒料 4 mm ×4 mm), 使我国在热固性酚醛塑料造粒方面前进了一大步, 但仍存在问题。笔者经过试验, 发明了一种喷雾造粒新技术, 工艺先进、颗粒组成合理, 含粉量低于日本松下公司的产品, 可用于多种注塑料的造粒。

### 1.4 改善注射工艺性

改善注射成型工艺性可采用下列措施:

(1) 用柔顺性好的聚合物改性酚醛树脂, 以降低熔融温度, 增加低温流动性和热稳定性。

(2) 加入在低温料筒中能增大流动性和热稳定性、在高温模腔中能加速固化的固化促进剂。

(3) 降低塑料的塑炼程度, 保持足够大的流动性。

## 2 注塑料的制备、成型条件和性能

### 2.1 无氨耐燃烧酚醛注塑料的制备

无氨耐燃烧酚醛注塑料配方见表 1。

表 1 无氨耐燃烧酚醛注塑料配方

| 材料         | 规格  | 配比 /%  |
|------------|-----|--------|
| 酚醛树脂(以固体计) | 工业品 | 25 ~40 |
| 无机纤维       | 工业品 | 20 ~40 |
| 矿物粉        | 工业品 | 20 ~40 |
| 固化促进剂      | 工业品 | 4 ~8   |
| 润滑剂        | 工业品 | 1 ~1.5 |
| 着色剂        | 工业品 | 1 ~1.5 |
| 其它添加剂      | 工业品 | 2 ~4   |

无氨耐燃烧酚醛注塑料制备工艺如图 1 所示。将树脂、无机纤维和其余各种材料加入捏合机中捏合,然后在热滚机上进行塑炼(塑炼是关键工序,必须严格控制温度和时间),然后进行造粒、并批和包装。

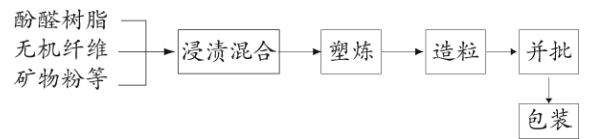


图 1 无氨耐燃烧酚醛注塑料制备工艺

2.2 无氨耐燃烧酚醛注塑料的成型条件

(1) 压制成型

预热温度 130 ~140℃; 预热时间 5 ~10 min; 压

制温度(175 ±5)℃; 压制压力(30 ±5)MPa; 压制时间 1 ~1.5 min/mm。

(2) 注射成型

料筒进料端温度 40 ~60℃, 注射端温度 80 ~100℃; 模具定模温度 165 ~175℃, 动模温度 170 ~175℃; 注塑压力 80 ~150 MPa; 闭合压力 100 ~200 MPa; 保压时间 25 ~35 s/mm。

2.3 无氨耐燃烧酚醛注塑料的性能

(1) 物理、力学、电气性能

无氨耐燃烧酚醛注塑料与国内外产品的物理、力学、电气性能对比结果列于表 2。由表 2 可以看出,该酚醛注塑料具有较好的综合性能。

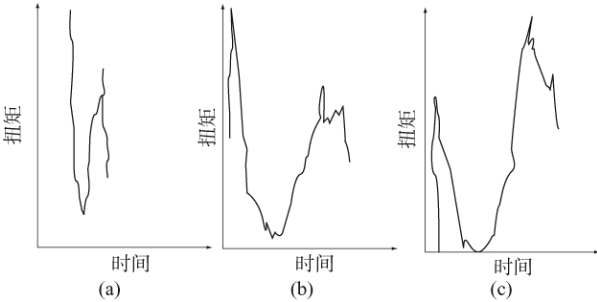
表 2 无氨耐燃烧酚醛注塑料与国内外产品性能对比

| 项目                      | JIS( CY8612)        |                       | IOCT                           | 国内产品                           | ISO                            | 无氨耐燃烧酚醛注塑料          |                                                |
|-------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------------------------|
|                         | 标准                  | 实测                    | K-214-2                        | PF <sub>1</sub> A <sub>2</sub> | PF <sub>1</sub> A <sub>2</sub> | 标准                  | 实测                                             |
| 体积系数                    | ≤1.95<br>(相对密度)     | 1.82<br>(相对密度)        | 1.4<br>(相对密度)                  | 3                              | 3                              | 3                   | 2.01 <sup>1)</sup>                             |
| 吸水性/mg                  | 0.1 ~0.25(%)        | 0.14(%)               | 60                             | 50                             | 60                             | 20                  | 2 ~8 <sup>2)</sup>                             |
| 冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup> | 2 ~2.5(缺口)          | 4.4(无缺口)              | 4.5(无缺口)                       | 1.3(缺口)                        | 1.3(缺口)                        | 2(缺口)               | 2.3 ~2.7(缺口)                                   |
| 弯曲强度/MPa                | 90                  | 74                    | 60                             | 60                             | 60                             | 50                  | 54 ~60                                         |
| 热变形温度/℃                 | 200                 | 150                   | 125(马丁耐热)                      | 120                            | 110                            | 130                 | 160 ~170                                       |
| 绝缘电阻/Ω                  | 1 ×10 <sup>11</sup> | 3.4 ×10 <sup>10</sup> | 5 ×10 <sup>12</sup><br>(体积电阻率) | 1 ×10 <sup>10</sup>            | 1 ×10 <sup>10</sup>            | 1 ×10 <sup>10</sup> | 3.7 ×10 <sup>10</sup> ~<br>2 ×10 <sup>11</sup> |
| 介电强度/MV·m <sup>-1</sup> | 9                   | 12.4                  | 13.5                           | 3.5(90℃油中)                     |                                | 10                  | 13 ~14.5 <sup>3)</sup>                         |
| 收缩率/%                   | 0.3 ~0.5            | 0.53                  | 0.4 ~0.8                       | 0.5 ~1.0                       | 协商                             | 0.3 ~0.8            | 0.5 ~0.6                                       |
| 耐漏电起痕指数/V               | 275                 | 250                   |                                |                                |                                | 250                 | 275 ~300                                       |
| 阻燃性(UL 94)              | V-0                 | V-0                   |                                |                                |                                | V-0                 | V-0                                            |
| 流动性/mm(拉西哥)             |                     |                       | 90 ~190                        | 80 ~180                        | 90 ~180                        | 160 ~200            | 160 ~200                                       |
| 游离氨/%                   | 0.003               |                       |                                | 0.02                           | 0.02                           | 0.02                | 0.02 以下 <sup>4)</sup>                          |

注:1) 相对密度实测 1.99 ~2.0; 2) 吸水性 0.014% ~0.1%; 3) 90℃油中实测 3.88 MV/m; 4) 无氨定性试验(比色)浅于 CY8612。

(2) 流变性能

图 2 为 3 种酚醛注塑料在西德 Brabender 公司产 PLE 331 塑料流变仪上测定的流变曲线示意图。从图 2a 可以看出, 固态自固化酚醛树脂( IOCTK-214-2) 制备的塑料的流变曲线, 起始扭矩大、料硬、粘流区窄, 注射工艺性不好。而图 2b 中液态自固化即无氨耐燃烧酚醛树脂制备的塑料的流变曲线



a—IOCTK-214-2; b—无氨耐燃烧酚醛; c—CY8612

图 2 3 种酚醛塑料的流变曲线示意图

与图 2c 中日本松下 CY8612 塑料的流变曲线相似, 都是起始扭矩不大、塑化好、粘流区宽、注射工艺性好。

(3) 高温明火燃烧性能

笔者选了几种耐燃烧性达 UL 94 V-0 级的塑料与研制的无氨酚醛注塑料一起在电炉上进行高温明火燃烧试验对比, 发现无氨酚醛注塑料有独特的阻燃性, 对比试验结果见表 3。

从表 3 可看出, 几种塑料的耐燃烧性虽然都达到美国 UL 94 标准规定的最高等级 V-0 级, 但高温明火燃烧情况却大不相同。尤其是团状模塑料(以聚酯为基体树脂) DMC 虽然阻燃性能达到 V-0 级, 耐漏电起痕指数最高, 但高温明火燃烧时只剩下松散的玻璃纤维, 完全失去了材料应有的绝缘性能和力学性能, 其它几种塑料也裂碎破坏。而无氨酚醛注塑料只是表层发生一些变化, 基本保持完整, 仍

表 3 耐燃烧塑料高温明火对比试验结果

| 项目               | 脲醛纸浆塑料     | DMC                           | 阻燃酚醛塑料     | 耐热耐冲击酚醛塑料  | 无氨酚醛注塑料                       |
|------------------|------------|-------------------------------|------------|------------|-------------------------------|
| 耐漏电起痕指数 /V       | 600        | 600                           | 175 ~190   | 175 ~200   | 275 ~300                      |
| 阻燃性( UL 94)      | V - 0      | V - 0                         | V - 0      | V - 0      | V - 0                         |
| 试样尺寸/mm<br>( 形状) | 50 ×4( 圆片) | 50 ×4( 圆片)<br>10 ×120 ×4( 长条) | 50 ×4( 圆片) | 50 ×4( 圆片) | 50 ×4( 圆片)<br>10 ×120 ×4( 长条) |
| 高温明火燃烧结果         | 裂碎         | 只剩松软的玻纤                       | 翘曲、裂碎      | 翘曲、裂碎      | 完整、表层呈灰白色,<br>断开后内部无变化        |

有一定的绝缘和力学性能。因其独特的耐燃烧性能,故称之为无氨耐燃烧酚醛注塑料。

3 应用情况

该无氨耐燃烧酚醛注塑料在北京建中机器厂被加工成电冰箱压缩机过载保护器的外壳,性能达到意大利 CRE 公司技术文件要求;在天津市第三机床厂用日本东芝 250 g 注塑机加工成电冰箱压缩机过载保护器的外壳,表明该塑料加工性能优良、外壳外观光泽好、无缺陷、耐燃烧性能好、耐漏电起痕性能特别突出,满足整机技术要求。

4 结论

- (1) 无氨耐燃烧酚醛注塑料为颗粒状、无粉尘,可注射成型,也可压制成型,注射工艺性能好,加料通畅,制品质量好。
- (2) 无氨耐燃烧酚醛注塑料阻燃性及耐漏电起痕性能优异,是目前电冰箱压缩机过载保护器理想的外壳材料,可替代进口,满足市场需要。
- (3) 无氨耐燃烧酚醛注塑料使用中不放出氨,不腐蚀电器等产品;耐高温明火燃烧性能突出,综合性能好,生产工艺稳定,发展前途广阔。

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NON-AMINO PHENOLIC MOULDING COMPOUND WITH HIGH FLAME-RETARDANCE

Yin Guichen

( Harbin Institute of Insulating Materials, Harbin 150040, China)

**ABSTRACT** The preparation, production process, properties of non-amino phenolic moulding compound with high flame-retardance are presented. The phenolic moulding compound has high proof tracking index( PTI) and excellent flame-retardance, especially there is no amine in the moulding compound so that no ammonia is released to corrode the appliance at high temperature. It is the key material for precise electrical appliance and instrument, and it has been used to manufacture overload protection shell of icebox compressor successfully.

**KEYWORDS** non-amino phenolicmoulding compound, proof tracking index, flame-retardance

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

- 1. 阻燃剂:十溴联苯醚( DE - 83R)、十溴二苯乙烷( 环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A( 适于 ABS)、聚溴化苯乙烯( PBS - 64HW)( 适于尼龙,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)、磷酸酯系列( 无卤阻燃 PC 用)阻燃剂、三氧化二锑( 闪星牌)、偏锑酸钠。
- 2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。
- 3. 弹性体及界面相容剂( 进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。
- 4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085  
电话:( 010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:( 010) 82895068  
http://www. polyadd. com E - mail: ustczh@ sina. com sales@ polyadd. com