

电子电器用 MCA 阻燃 PA66 的研制

贾义军^{1,2} 赵春梅¹ 毕立¹ 赵欣¹

(1. 北京市化学工业研究院, 北京 100084; 2. 浙江余姚市凡伟工程塑料有限公司, 余姚 315400)

摘要 应用不同厂家的三聚氰胺脲酸盐(MCA)阻燃尼龙(PA)66, 筛选出满足 PA66 加工条件的 MCA, 考察了其用量及表面处理对 PA66 阻燃性能和力学性能的影响, 并对 MCA 阻燃 PA66 进行增韧改性研究。结果表明, E 厂家提供的 MCA 满足 PA66 的加工条件, 且其堆密度和白度较为优良。采用 E 厂家的 MCA, 当其用量为 12 ~14 份时阻燃效果最好, MCA 经稀土偶联剂处理后, 改善了在 PA66 中的分散性, 使阻燃性达 UL94 FV-0 级; 同时改善了 MCA 和 PA66 的界面结合强度, 提高了材料的冲击强度。

关键词 尼龙 66 三聚氰胺脲酸盐 无卤 阻燃

阻燃尼龙(PA)66 在电子电器工业中具有广泛的用途, 特别适用于制造在高电压下使用的注塑电子元件如低压真空接触器、断路器、低压开关、薄壁电子电气元件等。随着欧盟 RoHS 和 WEEK 指令的实施, 传统的溴系阻燃增强 PA66 已经不能满足此要求。特别是戴尔公司宣布 2007 年 5 月以后其所有塑料制件停止使用溴系阻燃剂。近年来电子电器工业产品中的塑料制件要求实现无卤化的呼声越来越紧迫。然而目前, 用于电子电器的无卤阻燃 PA66 材料中, 红磷阻燃剂应用较多。但红磷的颜色限制了其使用, 在电子电器产品上只能用于深色产品。因而开发力学性能较好、色调选择自由、烟密度较低、相对电痕指数(CTI)值较高的无卤阻燃增强 PA66, 在电子电气工业中很有应用前景。

三聚氰胺脲酸盐(MCA)是由三聚氰胺和氰脲酸盐反应制得^[1]。MCA 是一种靠氢键结合的加合物, 在 300℃ 以下受热非常稳定, 350℃ 左右开始升华但不分解, 其分解温度为 440 ~ 450℃, 是一种高效的 PA 用添加型阻燃剂, 其本身及分解产物是低毒性的^[2]。笔者将六种不同厂家提供的 MCA 通过物理方式加入到 PA66 材料中^[3], 对 PA66 进行改性, 筛选出满足 PA66 加工条件的 MCA, 以提高材料的阻燃性能, 满足其特殊的使用要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

尼龙 66: EPR27, 平顶山神马工程塑料有限责任公司;

MCA: A、B、C、D、E、F, 工业品, 市售;

抗氧剂: AT-1098、AT-168, 雅宝公司;

稀土偶联剂: WG-1, 北京华腾工程新材料有限公司;

马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH): 工业级, 上海大全塑料有限责任公司;

甲基丙烯酸甲酯接枝 POE(POE-g-GMA): 工业级, 宁波能之光有限责任公司;

增韧剂: surlyn 9910, 美国 DuPont 公司。

1.2 仪器与设备

同向平行双螺杆挤出机: ZSK-30 型, L/D = 26, WP 公司;

注塑机: CJ150M2 型, 广东震德塑料机械有限公司;

高速混合机: SHR-10B 型, 张家港市轻工机械有限公司;

微控型电子万能试验机: WDT-W 型, 承德精密试验机有限公司;

电子式简支梁冲击试验机: XJC-25D 型, 承德精密试验机有限公司;

垂直燃烧阻燃测试仪: CZF-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

热变形测试仪: RV-300A 型, 承德精密试验机有限公司。

1.3 试样制备

采用的工艺技术路线见图 1。

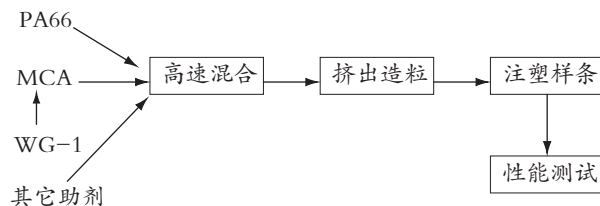


图 1 MCA 阻燃 PA66 工艺流程图

(1) 物料的烘干、混合

将 PA66 切片和阻燃剂 MCA 放入烘箱中,鼓风干燥 120℃烘 4 h,然后按照配比称取物料,进行高速混合。

(2) 挤出造粒
挤出工艺条件如下:
温度设定:一区 270℃,二区 270℃,三区 265℃,四区 265℃,五区 260℃,机头 260℃。

主机螺杆转速:180 r/min,喂料速度:15 kg/h。
(3) 样条注射
将 MCA 阻燃 PA66 料在 120℃烘 4 h 后,按照注射工艺要求进行样条注射。

注塑机各段温度分别为:一区 245℃,二区 265~270℃,三区 275℃。

注射速度 60%,注塑压力 75%,注塑时间 2.5 s,保压压力 45%,保压时间 5 s,冷却时间 10 s,熔胶速度 55%,熔胶压力 65%。

1.4 性能测试

拉伸强度按 ISO 527-2 测试,拉伸速度 5 mm/min;弯曲强度按 ISO 178 测试,测试速率 2 mm/min;简支梁冲击强度按 ISO 179 测试;热变形温度按照 ISO 75-2 测试;阻燃性能按 UL-94 垂直燃烧法测试;灼热丝阻燃性能按照 IEC60695 测试;耐漏电痕迹指数按照 IEC60112 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同厂家的无卤阻燃剂 MCA 阻燃 PA66 加工性对比

由于 PA66 的加工温度在 270~290℃,对于一些分解温度低于 300℃的阻燃剂,则不能满足用于 PA66 的加工。所以对无卤阻燃剂 MCA 进行选择,寻找能满足 PA66 加工条件的阻燃剂 MCA 是首要的。对国内六个不同厂家生产的无卤阻燃剂 MCA 与 PA66 混合(PA66/MCA/抗氧化剂配比均为 79.3/20/0.7)后,经双螺杆挤出机进行挤出造粒,具体的加工试验现象及对比结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,国内厂家所生产的 MCA 阻燃剂用于阻燃 PA66 时,有很大的差别,有的厂家的产品不能满足 PA66 加工温度,这可能是由于厂家生产合成 MCA 时残留的低分子物质没有提取干净所致。从表 1 可见只有 MCA D、E 可以满足 PA66 加工条件,而且在用量达 45 份时仍然可以使用,没出现喂料螺杆的架桥现象,这是由于其产品堆密度小的缘故。由于 MCA E 用于阻燃 PA66 时白度好于 MCA D,最后决定采用 MCA D 进行试验。

表 1 不同厂家的 MCA 用于阻燃 PA66 加工性对比结果

MCA 种类	实验现象和结果
A、B、C 和 F	降解现象严重,从口模出来就观察到料条发泡,无法牵条
D	可以稳定牵条挤出,没有出现架桥导致难以下料的现象,阻燃条测试时 1/16" 和 1/32" 均出现滴落棉燃现象
E	可以稳定牵条挤出,没有出现架桥难以下料的现象,造出的颗粒颜色比 MCA D 白

2.2 MCA 用量对 PA66 阻燃效果的影响

MCA 的阻燃作用在于它改变 PA 的热氧降解历程^[5],使其快速直接氧化形成不燃性的碳质,这些碳质因膨胀发泡作用而覆盖在材料表面形成薄层,隔断了与氧气的界面接触,从而有效地抑制了材料的继续燃烧。此外,分解产生的水、氮气等不燃性气体通过发泡作用使材料变成膨胀体,大大降低了热传导性,也有利于材料离火自熄。综上所述 MCA 在阻燃过程中同时表现炭化和发泡双重功能^[6]。将 MCA 用量对阻燃 PA66 力学性能和阻燃性能的影响进行考察,具体实验结果见表 2。

表 2 MCA 阻燃体系对 PA66 阻燃性能的影响

项目	MCA 用量/份					
	10	12	14	16	20	35
拉伸强度 /MPa	78.3	77	76	70	63	56
弯曲强度 /MPa	90	82	89	80	68	53
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	3	3	3	3	3	2
冲击强度 /kJ·m ⁻²	50	45	37	31	27	22
阻燃 UL94	不阻燃	4 根样条 FV-0 1 根滴落棉燃	4 根样条 FV-0 1 根滴落棉燃	不阻燃	不阻燃	不阻燃

由表 2 可知,MCA 用于阻燃 PA66 时,MCA 用量在 12~14 份时,阻燃性能较好,但按照 UL94 标准,达 1/32" FV-0 时存在不均一的现象,且燃烧过程无黑烟,无刺激性气味;就力学性能而言,随 MCA 用量的增加,阻燃 PA66 的拉伸强度先增加后降低,而弯曲强度和冲击强度呈降低的趋势;综合比较,当 MCA 加入量为 12~14 份时,无卤阻燃 PA66 的阻燃性和力学性能较佳。

2.3 MCA 表面处理对 MCA 阻燃 PA66 性能的影响

虽然 12~14 份 MCA 用于 PA66 时阻燃性有所提高,但按照 UL94 标准,达 1/32" FV-0 时存在不均一现象,容易导致发生火灾时易引燃其它物使燃烧面扩大,而造成很大危害,因此需要加入一种 MCA 表面处理剂对 MCA 进行表面处理,以解决 MCA 在 PA66 中的分散性,并提高 MCA 与 PA66 的界面结

合强度。

表 3 WG-1 处理 MCA 用量对 MCA 阻燃 PA66 力学和阻燃性影响

项目	WG-1 用量 /份				
	0%	0.5%	1%	1.5%	3%
拉伸强度 /MPa	76	76	76	76	70
弯曲强度 /MPa	89	89	89	79	75
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	3	3	4	3	3
冲击强度 /kJ·m ⁻²	37	40	56	45	40
阻燃 UL94	4 根样条 FV-0 1 根滴落 棉燃	FV-0 滴落 不棉燃	FV-0 滴落 不棉燃	FV-0 滴落 不棉燃	FV-0 滴落 不棉燃

由表 3 可以看出, MCA 经稀土偶联剂处理后, MCA 阻燃 PA66 阻燃性比较稳定, 达到了 UL94V-0 标准; 但偶联剂用量超过 1% 以后, 力学性能有所下降, 综合比较看, 稀土偶联剂用量为 1% 时综合性能最好。这是由于无卤阻燃剂 MCA 作为一种润滑型阻燃剂, 在 PA66 中使用时, 由于添加量比较大导致与 PA66 混合加工时很难均一分散于 PA66 基体中, 但经表面处理后, 由于 MCA 表面被稀土偶联剂包覆, 大大改善了 MCA 的分散性, 而且可提高 MCA 与 PA66 结合的界面强度。

2.4 增韧剂对 MCA 阻燃 PA66 加工性能的影响

采用稀土偶联剂 WG-1 处理 MCA, 且 12 份 MCA 用于阻燃 PA66 时可满足阻燃 UL94(1/32") FV-0, 但是材料冲击强度仍然比较低, 所以采用增韧剂改性 MCA 阻燃 PA66(PA66/MCA/增韧剂均为 100/12/6, MCA 用 1% 稀土偶联剂处理) 以提高材料的冲击强度, 具体实验结果如表 4 和表 5 所示。

增韧剂种类	实验现象和结果
POE-g-MAH	初期加工正常, 但双螺杆挤出造粒长时间加工后, 从口模出来的料条表面有空洞。
POE-g-GMA	初期加工正常, 但双螺杆挤出造粒长时间加工后, 从口模出来的料条表面有空洞。
surlyn9910	加工正常

项目	POE-g-MAH	POE-g-GMA	surlyn9910	无增韧剂
拉伸强度 /MPa	56	54	76	74
弯曲强度 /MPa	59	63	87	89
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	12	12	12	4
冲击强度 /kJ·m ⁻²	不断	不断	不断	56
阻燃 UL94(1/32")	滴落棉燃	滴落棉燃	FV-0	FV-0

从表 4 和表 5 可以看出, 对于 PA66 常用增韧剂无论是 POE-g-MAH, 还是 POE-g-GMA 用于 MCA

阻燃 PA66 时虽然可以大幅度提高材料的简支梁冲击强度, 但对拉伸强度和弯曲强度的影响比较大, 最重要的是采用这两种增韧剂时严重影响 MCA 阻燃 PA66 的阻燃效果; 而采用没有残留反应活性官能团的杜邦增韧剂 surlyn9910, 不仅可以提高 MCA 阻燃 PA66 的冲击强度而且对阻燃效果没有影响。

3 应用

笔者开发的氮系阻燃剂 MCA 阻燃 PA66 与溴系阻燃 PA66 相比, 除了具有成本低和质量轻外, 还具有高 CTI 和低烟密度等优点。目前主要应用于电子电器行业, 如各种连接件、开关、线圈盒、接线端子和电动工具外壳等, 具体应用实例见图 2。



4 结论

(1) 选择的六个厂家中只有 D 和 E 厂家提供的 MCA, 可以满足 PA66 加工条件, 而且 E 厂家产品在堆密度和白度方面好于 D 厂家的 MCA;

(2) 采用无卤阻燃剂 MCA 阻燃 PA66 时, 当 MCA 用量在 12 ~14 份效果较佳, 但阻燃存在不均一现象;

(3) MCA 经 1% 的稀土偶联剂处理后使用时, MCA 阻燃 PA66 的阻燃效果和力学性能都有很大改善, 稀土偶联剂用于 MCA 阻燃 PA66, 不仅可以使 MCA 在 PA66 中分散更均匀, 得到好的阻燃效果, 而且还可以适当提高 MCA 阻燃 PA66 的力学性能;

(4) PA66 常用增韧剂无论是 POE-g-MAH 还是 POE-g-GMA, 用于 MCA 阻燃 PA66 体系时, 虽然可以提高 MCA 阻燃 PA66 的冲击强度, 但对阻燃、拉伸及弯曲强度有很大负面影响, 而选用与无反应活性官能团残留的增韧剂 surlyn 9910 时发现, 其用于 MCA 阻燃 PA66 时, 在提高冲击强度的同时, 对阻燃、拉伸及弯曲强度几乎没有影响。

参考文献

[1] 温占玺. MCA 阻燃润滑剂的制备和应用[J]. 化学世界, 1990, (1): 14 - 16.

- [2] 李春燕, 黄小薇. MCA 的开发应用[J]. 精细与专业化学品, 1992(10): 8-11.
- [3] 于保国, 胡芸. 阻燃润滑剂 MCA 的研制与应用[J]. 山东化工, 1992(4): 30-32.
- [4] 王慧芳, 张丽萍, 安洪. 膨胀阻燃剂 MCA 在尼龙 66 中的应用[J]. 中国塑料, 2001(9): 63-64.
- [5] 丁著明, 曹永平. 阻燃润滑剂 MCA[J]. 天津化工, 1989(2): 38-40.
- [6] 周亨远. 阻燃技术的现状和发展[J]. 国外塑料, 1995(1): 10-12.
- [7] 彭治汉, 邓响杨. 氮系阻燃剂 MCA 阻燃尼龙 6 的机理研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998(4): 107-109.
- [8] 张宏伟, 陈志泉. 聚丙烯酸膨胀型无卤阻燃体系中协同效益的研究[J]. 塑料工业, 1999(5): 26-28.
- [9] 郑现国, 李馥梅, 唐小平. 无卤阻燃尼龙 6 工程塑料[J]. 现代塑料加工应用, 2002(5): 26-28.

DEVELOPMENT OF MCA FLAME RETARDANT PA66 FOR ELECTRONIC APPLIANCE

Jia Yijun^{1,2}, Zhao Chunmei¹, Bi Li¹, Zhao Xin¹

(1. Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100084, China; 2. Yuyao Fanwei Engineering Plastics Co. Ltd., Yuyao 315400, China)

ABSTRACT Different manufactures of MCA(melamine urea salt) was used in PA66 as flame retardant. MCA to meet PA66's processing conditions was filtered, the influence of its amount and surface treatment on PA66's flame retardant properties and mechanical properties was also investigated. Flame retardant PA66 conducted by MCA was modified and toughened. The result showed that MCA provided by E manufacturer met PA66's processing conditions, and its whiteness and bulk density were relatively good. By MCA of E manufacturer, when its dosage was 12% - 14%, flame retardant effect was the best. MCA after treatment of rare-earth coupling agent, its dispersion in PA66 was improved, and flame retardancy of PA66 reached UL94 FV-0 level. The interface strength of MCA and PA66 was improved, the impact strength of flame retardant PA66 was enhanced.

KEYWORDS PA66, MCA, halogen free, flame retardant

欧洲债务危机持续, 聚丙烯后市不容乐观

近期以来, 欧洲债务危机持续发酵, 加上美国经济再度趋冷, 市场对后期经济走势的担忧情绪升级; 国内通胀水平仍处高位, 稳定物价的宏观基调不会改变, 对市场也有一定的抑制效应。尽管聚丙烯价格处于高位且部分装置停车检修, 但下游需求低迷仍是制约市场的主要因素, 后市行情走向难以乐观。

8 月份, 国内聚丙烯市场整体平稳, 月初生产厂家普遍存在力挺市场的心态, 部分地区出厂价格小幅上涨, 怎奈成交状况低迷, 加之上个月并未出现能强劲支撑市场的利好因素, 厂家挺市受到较大的阻力, 月末定价较月初有小幅下调。受制于下游需求低迷, 贸易商普遍随行就市出货, 报价主要根据当地的货源情况及自身库存情况而定。

近一段时间总体看来, 由于订单利润较低, 下游企业的接单热情不高。一些中小厂家受资金及订单减少的影响陆续停工, 大型塑料加工企业则因利润缩减面临亏损, 被迫选择部分装置停车检修, 从而导致对原料需求力度下降。而且, 由于国际经济疲软、国内需求低迷的双重打压, 商家对后市需求的恢复程度仍有担忧。

可以预计, 欧美债务危机引发的连锁效应, 将在一定程度上打击中国的出口, 对以出口为主的聚丙烯下游制品形成一定冲击。国内塑料加工企业将因此面临利润减低甚至亏损, 直接制约其对原料的需求。此外, 国内的紧缩政策也使聚丙烯下游面临资金压力, 企业对于货源较少的品种少量备货, 对于货源充足的品种则按需采购。

另一方面, 市场也有一些积极因素。首先, 燕山石化 44.5 万 t/a、独山子 67 万 t/a 装置全线检修, 上海石化 40 万

t/a 聚丙烯装置即将检修, 供应面存在利好; 其次, 8 月份的高价货逐渐消耗殆尽, 市场货源主要处于中低位, 供应压力减缓给市场带来一定提振; 再次, 因丙烯现货供应吃紧, 价格一直高位运行, 聚丙烯价格在上游支撑下的调降空间有限, 行情一时陷入僵持状态。

目前, 部分装置检修使得厂家暂无销售的压力, 聚丙烯价格仍保持在高位, 对市场心理形成了积极影响。但是, 相对于需求低迷的终端而言, 供大于求的矛盾依然存在, 下游接货一直是按需采购, 市场成交以清淡为主。在众多不确定因素的影响下, 市场心态受到较大打压, 商家操盘较为谨慎。

总体而言, 当前利空的影响大于利好, 若想使需求有明显好转, 从而推动行情有所突破, 需要强劲的利好消息刺激。虽然短期内, 聚丙烯行情存在试探性走高的可能性, 但市场总体将延续弱势盘整的局面。(中化报)

山东道恩获建高性能 TPV 实验室

近日, 山东省科技厅批准山东道恩高分子材料股份有限公司建设高性能热塑性弹性体(TPV)实验室。这是该公司继被认定为国家级企业技术中心、阻燃材料研发中心以及山东省塑胶弹性体工程技术研究中心、创新型试点企业后, 被批准建设的又一个高层次科技创新平台。

据了解, 山东道恩用了 8 年时间, 从最初的实验室成果动态全硫化 TPV 制备技术, 发展到拥有目前万吨级的生产线, 并开发出不同硬度和功能的 200 余个牌号的 TPV 产品。更重要的是, 道恩 TPV 产品的出现, 打破了国外在这一高新技术领域的垄断, 已在国内市场替代进口产品 35% 以上, 平抑了国外 TPV 在中国的销售价格, 确立了我国在自主开发 TPV 产品上的国际地位。(工程塑料网)