

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.009

无卤阻燃增强增韧 PBT 研制

张友强,王旭华,王宝生,姚立凯,张学锋,王鑫淼

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:为改善聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)材料易燃、韧性差等缺点,研制出无卤阻燃增强增韧 PBT 材料。对比了传统含卤阻燃剂与新型无卤阻燃剂对 PBT 阻燃性能的影响,并利用氮-磷系无卤阻燃剂 HT-202A、玻璃纤维、增韧剂 SWR-6B 对 PBT 进行改性,研究了阻燃剂、玻璃纤维、增韧剂对 PBT 阻燃性能以及力学性能的影响。结果表明,无卤阻燃剂在与含卤阻燃剂含量相当的情况下,可以使 PBT 阻燃性能达到 V-0 级;在玻璃纤维含量为 30%,阻燃剂 HT-202A 含量为 16%,增韧剂 SWR-6B 添加量为 5% 时,PBT 材料的阻燃性能达到 V-0 级,拉伸强度达到 101 MPa,弯曲强度达到 145 MPa,缺口冲击强度达到 9.5 kJ/m²,综合性能优异。

关键词:氮磷系无卤阻燃剂;聚对苯二甲酸丁二酯;玻璃纤维;增韧剂;阻燃性能;力学性能

中图分类号:TQ323 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)08-0051-05

Development of Halogen-free Flame-retardant Reinforced and Toughened PBT

Zhang Youqiang, Wang Xuhua, Wang Baosheng, Yao Likai, Zhang Xuefeng, Wang Xinmiao
(Shandong Nonmetal Material Research Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : In order to improve the flammability and toughness of polybutylene terephthalate (PBT) materials, halogen-free flame-retardant reinforced PBT materials were developed. The effects of halogen-containing flame retardants and new halogen-free flame retardant on the flame retardancy of PBT were compared, and the PBT was modified by nitrogen-phosphorus halogen-free flame retardants HT-202A, glass fiber and toughener SWR-6B. The effects of flame retardant, glass fiber and toughener on the flame retardancy and mechanical properties of PBT were studied. The results show that the flame retardancy of PBT reaches V-0 grade when the content of halogen-free flame retardants is equal to that of halogen-containing flame retardants. When the content of glass fiber is 30%, the content of flame retardant HT-202A is 16%, and the content of toughener SWR-6B is 5%, the flame retardancy of PBT material reaches V-0 grade, the tensile strength reaches 101 MPa, the flexural strength reaches 145 MPa, the impact strength reaches 9.5 kJ/m², and the comprehensive performance is excellent.

Keywords : nitrogen-phosphorus halogen-free flame retardant ; polybutylene terephthalate ; glass fibre ; toughening agent ; flame retardancy ; mechanical property

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶型饱和聚酯^[1],它具有优异的力学性能、较好的尺寸稳定性、良好的电绝缘性且耐化学药品腐蚀等特点,广泛应用于汽车、电子电器、机械等领域^[2-3]。但是,由于PBT的阻燃性能差(UL94 HB级),在空气中易燃烧,难以成炭,燃烧时易滴落,且释放出大量浓烟和有毒气体,易产生比较大的危险^[4]。因此,对其阻燃改性一直是工程塑料应用领域的一大热点。

用于PBT阻燃改性的阻燃剂主要包括卤系阻燃剂和无卤阻燃剂。卤系阻燃剂比较常用的是溴系阻燃剂,如十溴二苯醚(DBDPO)、溴化环氧树脂(BER)等。卤系阻燃剂虽然阻燃效率较高,但也存在易腐蚀金属部件、耐紫外能力差等缺陷,并且卤素阻燃剂在燃烧过程中产生的卤化氢烟雾具有高毒性,会对环境以及人体产生巨大危害。欧盟出台的WEEE和ROHS两个指令限制了卤素阻燃剂在

通讯作者:张友强,副研究员,主要研究方向为高性能工程塑料及特种工程塑料 E-mail: yqzhang03@126.com

收稿日期:2020-05-25

引用格式:张友强,王旭华,王宝生,等. 无卤阻燃增强增韧 PBT 研制[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):51-55.

Zhang Youqiang, Wang Xuhua, Wang Baosheng, et al. Development of halogen-free flame-retardant reinforced and toughened PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):51-55.

PBT 中的应用,这也使得无卤阻燃 PBT 具有广阔的发展空间^[5-10]。用于 PBT 材料的无卤阻燃剂目前常用的有无机阻燃剂及磷系阻燃剂。无机阻燃剂阻燃效率低,添加量大,对材料力学性能影响大。磷系阻燃剂主要有磷酸酯系阻燃剂、氮-磷系阻燃剂等,具有较高的阻燃效率,而且还具有低烟、低毒、耐迁移等优点^[11-13]。

阻燃剂的添加虽然使得 PBT 树脂的阻燃性能达到 V-0,但是会大幅降低材料的力学性能,同时 PBT 树脂还存在成型收缩率大、缺口冲击强度及热变形温度低等缺点,因而限制了其应用领域。需要对其通过填充增强等方式进行改性。目前常用的为玻璃纤维(以下简称玻纤)增强改性,玻纤虽然能使阻燃 PBT 的拉伸强度和弯曲强度大幅提高,但对材料韧性的改善效果不太明显,需要加入增韧剂以提高冲击强度,扩大应用范围。

笔者首先对比了含溴阻燃剂和无卤阻燃剂对 PBT 材料阻燃性能的影响,并开展了无卤阻燃剂、玻璃纤维和增韧剂对 PBT 材料阻燃性能及力学性能影响的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: KH2100, 营口康辉石化有限公司;

玻璃纤维: 988A, 中国巨石股份有限公司;

氮-磷系无卤阻燃剂: HT-202A, 山东泰星新材料股份有限公司;

十溴二苯乙烷: 济南泰星精细化工有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3): 济南泰星精细化工有限公司;

溴化环氧树脂: CR-225K, 苏州博瑞达高分子材料有限公司;

增韧剂: SWR-6B, 沈阳四维高聚物塑胶有限公司;

抗氧剂: 1010, 168, 德国巴斯夫公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE-35 型, 南京科亚化工成套装备有限公司;

注塑机: HTF90W1 型, 宁波海天集团股份有限公司;

电热鼓风干燥箱: ZB101-1 型, 山东淄博仪表厂;

万能试验机: E43 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型, 承德试验机有限责任公司;

水平/垂直燃烧箱: FTT0082 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

将 PBT、增韧剂、阻燃剂及其它助剂按一定比例混合均匀, 玻纤在挤出机侧喂料处加入, 经双螺杆挤出机挤出造粒, 制备出玻纤增强阻燃 PBT 材料, 挤出温度为 220~245℃。制备的 PBT 粒料在 100℃下鼓风干燥 8~10 h 后通过注塑机制备出标准试样, 注塑温度为 220~245℃。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 试样类型为 1A 型;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试, 试样类型为 1eA 型;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试;

阻燃性能按 UL94 标准垂直燃烧法测试, 试样厚度 1.6 mm。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的选择

考察了不同阻燃剂体系对 PBT 材料阻燃性能以及力学性能的影响, 结果见表 1。

表 1 添加不同阻燃剂的 PBT 材料性能¹⁾

试样号	阻燃剂	阻燃等级	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)
1 [#]	12% 十溴二苯乙烷+3% Sb_2O_3	V-0	35	65	3.5
2 [#]	12% 溴化环氧树脂+3% Sb_2O_3	V-0	38	62	3.8
3 [#]	16% HT-202A	V-0	40	68	4.5

注: 1) 各体系中抗氧剂 1010 及抗氧剂 168 的添加量均为 0.2%, 下同。

由表 1 可以看出, 在添加量相当的情况下, 三种阻燃剂体系均能使 PBT 材料的阻燃性能达到 V-0 级, 且力学性能相当。1[#] 和 2[#] 为溴系阻燃体系, 但溴系阻燃剂在燃烧过程中受热分解会产生溴化氢, 溴化氢气体对环境及人体是有害的。3[#] 为氮-磷系无卤阻燃剂, 其阻燃机理集酸源、气源、炭源于一体, 氮-磷协同效应起到阻燃效果。在燃烧过程中, 酸源产生的磷酸与多元醇发生酯化反应, 体系中的胺为催化剂, 加速了反应的进行; 在反应过程中会产生水蒸气和 NO 及 NH_3 等不燃性气体, 这些气体使已处于熔融状态的体系膨胀发泡。同时, 多元醇和酯脱水炭化, 在形成无机物及炭残余物的同时, 使

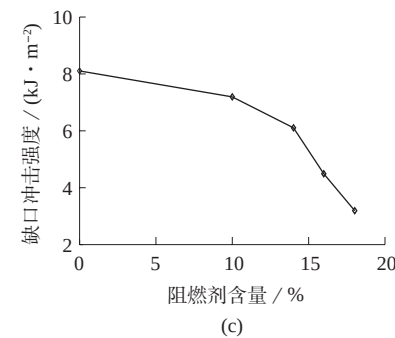
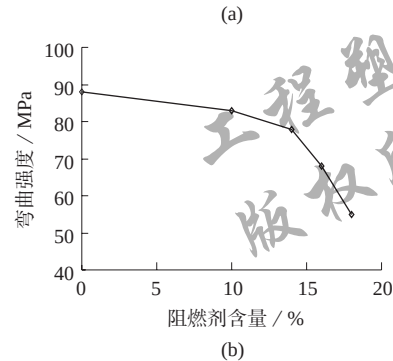
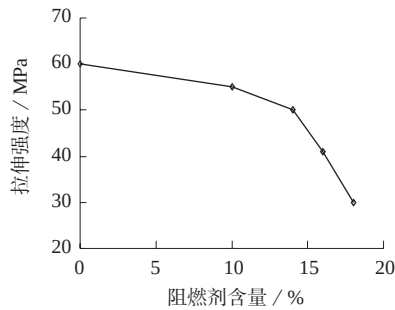
得体系进一步膨胀发泡,最后形成多孔泡沫炭层,隔绝空气,从而达到阻燃效果^[14]。综合以上分析,氮-磷系无卤阻燃剂 HT-202A 为 PBT 材料的最佳阻燃体系。

2.2 阻燃剂含量对 PBT 性能的影响

不同 HT-202A 阻燃剂含量 PBT 材料的阻燃性能和力学性能分别见表 2 和图 1。

表 2 不同阻燃剂含量 PBT 材料的阻燃性能

项目	阻燃剂含量 / %				
	0	10	14	16	18
阻燃等级	HB	V-2	V-1	V-0	V-0



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 1 不同阻燃剂含量 PBT 材料的力学性能

由表 2 可知,随着阻燃剂含量的增强, PBT 材料的阻燃性能得到提升,当阻燃剂含量为 16% 以上时,其阻燃等级达到了 V-0 级。由图 1 可知,随着阻燃含量的增加, PBT 材料的拉伸强度、弯曲强度以及缺口冲击强度都随之降低。当阻燃剂含量

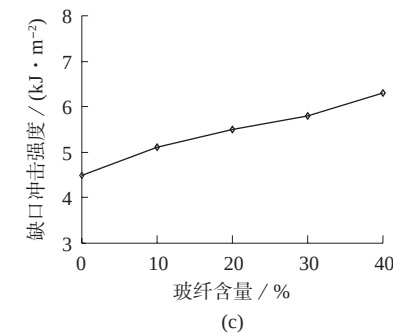
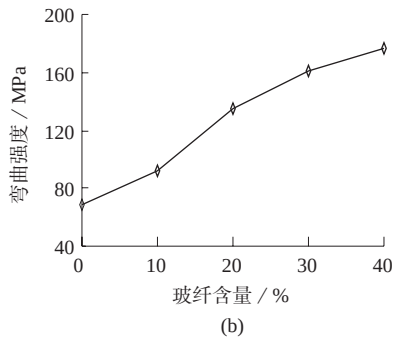
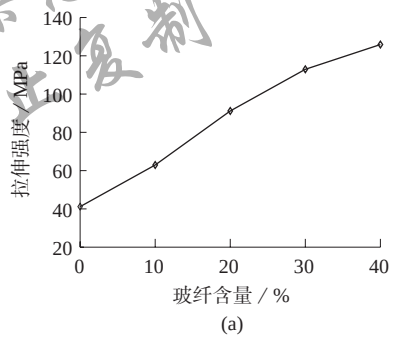
为 18% 时,弯曲强度由纯树脂的 88 MPa 下降到 55 MPa,拉伸强度由 60 MPa 下降到了 30 MPa,缺口冲击强度由 8.1 kJ/m² 下降到 3.2 kJ/m²。这是因为阻燃剂是粉体,当添加量较大时,其在 PBT 中的分散性和相容性差的问题就会出现,从而导致材料的力学性能大幅下降。

2.3 玻纤含量对阻燃 PBT 性能的影响

阻燃剂的添加虽然使得 PBT 材料的阻燃性能能够达到 V-0 级,但是其力学性能大幅下降,这大大限制了其应用范围。利用玻纤对阻燃 PBT 进行改性,可大幅提高其力学性能。在阻燃剂添加量为 16% 时,试验研究了不同玻纤含量对材料阻燃性能以及力学性能的影响,结果见表 3 和图 2。

表 3 不同玻纤含量 PBT 材料的阻燃性能

项目	玻纤含量 / %				
	0	10	20	30	40
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图 2 不同玻纤含量 PBT 材料的力学性能

由表3可知,在阻燃剂含量为16%时,玻纤的加入并没有影响材料的阻燃性能,仍能达到V-0级。从图2可以看出,随着玻纤含量增加,拉伸强度、弯曲强度都相应提高,当玻纤含量达40%时,PBT材料的拉伸强度提高了2倍,弯曲强度提高了1.5倍。这是因为玻纤属于高强刚性材料,它分散于材料体系中可作为受力的承载者,从而使得弯曲强度提高。另外要将材料拉断,需要将玻纤从树脂中拔出来,这需要很大的力,从宏观上就表现为拉伸强度提高。同时,随着玻纤含量的提高,PBT材料的缺口冲击强度也有所增加,但增加幅度不大。虽然玻纤能够使得PBT材料的拉伸和弯曲强度大幅提升,但当添加量达40%时,材料的加工工艺变得困难,粒子粗糙,流动性差,不利于薄壁产品的制备,且对产品外观影响较大,从而限制了其应用领域。在添加30%玻纤时,阻燃PBT材料阻燃性能达到V-0级,拉伸强度为113 MPa,弯曲强度为161 MPa,且工艺稳定,流动性较好,故玻纤最佳添加量为30%。

2.4 增韧剂含量对玻纤增强阻燃PBT性能的影响

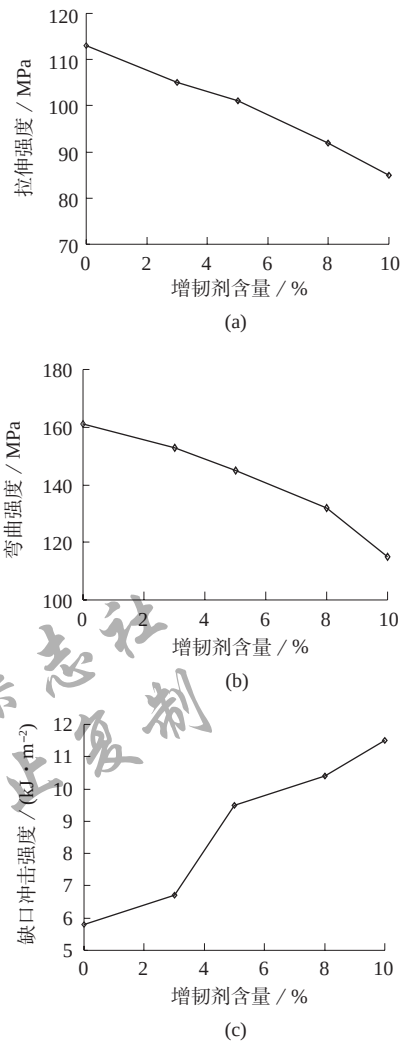
随着阻燃剂含量的增加,PBT材料的冲击强度大幅下降,这也限制了材料的应用。虽然玻纤的加入也能提高阻燃PBT的缺口冲击强度,但是提高幅度不大,因此需要加入增韧剂来改善材料的韧性。在玻纤含量为30%,添加16%无卤阻燃剂HT-202A的情况下,以SWR-6B作为增韧剂,考察不同含量增韧剂对材料阻燃性能以及力学强度的影响,结果见表4、图3。

表4 不同增韧剂含量玻纤增强PBT材料的阻燃性能

项目	增韧剂含量 / %				
	0	3	5	8	10
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-1	V-2

增韧剂的加入会影响材料的阻燃性能,从表4可知,当增韧剂添加量大于5%后,材料的阻燃性能下降,这是因为增韧剂属易燃材料,随着含量的增加,材料的阻燃性能也随之下降。

由图3可知,随着增韧剂含量的增加,材料的缺口冲击强度得到大幅度提升^[15],当增韧剂含量为10%时,材料的缺口冲击强度提高了1倍。但同时材料的拉伸强度和弯曲强度随着增韧剂含量的增加均有所降低。综合材料的阻燃性能以及力学性能,当增韧剂SWR-6B的添加量为5%时,材料的综合性能最佳。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度

图3 不同增韧剂含量PBT材料的力学性能

3 结论

(1) 无卤阻燃剂HT-202A在添加量为16%时,PBT材料体系的阻燃可以达到V-0级。

(2) 玻纤的添加可以使得阻燃PBT材料的拉伸强度和弯曲强度大幅提高,同时并不影响材料的阻燃性能。当玻纤含量为30%时,阻燃PBT材料的阻燃性能为V-0级,拉伸强度可以达到113 MPa,弯曲强度达到161 MPa,且工艺稳定,流动性好。

(3) 增韧剂可以有效改善玻纤增强阻燃PBT材料的韧性,在固定玻纤含量为30%,阻燃剂含量为16%的情况下,增韧剂的添加量为5%时,材料的阻燃性能为V-0级,拉伸强度为101 MPa,弯曲强度为145 MPa,缺口冲击强度达到9.5 kJ/m²,综合性能最佳。

参考文献

- [1] 杨鸣波,唐志玉. 高分子材料手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:219-220.
- Yang Mingbo, Tang Zhiyu. Polymer materials manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009:219-220.
- [2] 赵丽娟,丁建平,赖宇,等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯的发展现状[J]. 塑料工业, 2010, 38(12):1-3.
- Zhao Lijuan, Ding Jianping, Lai Yu, et al. The development status of polybutylene terephthalate[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12):1-3.
- [3] 廖永江,何晓东,蔡灯亮,等. 高性能 PC/PBT 合金材料的制备[J]. 广州化工, 2020, 48(7):55-57.
- Liao Yongjiang, He Xiaodong, Cai Dengliang, et al. Preparation of PC/PBT alloy with high performance[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 48(7):55-57.
- [4] 赵婉,何敏,张道海,等. 磷系阻燃剂阻燃 PBT 复合材料的研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2016, 28(5):48-51.
- Zhao Wan, He Min, Zhang Daohai, et al. Research progress of phosphorus flame retardant retarded PBT composites[J]. Modern Plastic Processing and Applications, 2016, 28(5):48-51.
- [5] 滕广远,陈俊宏. 阻燃剂的现状及发展趋势[J]. 化工时刊, 2018, 32(4):28-32.
- Teng Guangyuan, Chen Junhong. The situation and development trend of flame retardants[J]. Chemical Industry Times, 2018, 32(4):28-32.
- [6] 于立娟,孙鹏,李广义,等. 阻燃剂的研究进展[J]. 上海塑料, 2013(3):21-24.
- Yu Lijuan, Sun Peng, Li Guangyi, et al. Research progress in flame retardants[J]. Shanghai Plastics, 2013(3):21-24.
- [7] 许博,钱立军. 阻燃 PBT 用磷系阻燃剂的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(1):119-124.
- Xu bo, Qian Lijun. Research progress on phosphorus-based flame retardant system for PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):119-124.
- [8] 叶淑英. 几种无卤膨胀型阻燃剂对聚丙烯性能的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(7):120-123.
- Ye Shuying. The influence of several halogen-free intumescent flame retardants on properties of polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7):120-123.
- [9] 陈浩然,李晓丹. 阻燃剂的研究发展现状[J]. 纤维复合材料, 2012(1):18-21.
- Chen Haoran, Li Xiaodan. The recent progress of flame-retardants[J]. Fiber Composites 2012(1):18-21.
- [10] 胡伟丰,闫启东,李从撑,等. 氮磷系阻燃剂的应用研究进展[J]. 化工时刊, 2019, 33(7):31-37.
- Hu Weifeng, Yan Qidong, Li Congcheng, et al. Progress of research on application of nitrogen and phosphorus flame retardants[J]. Chemical Industry Times, 2019, 33(7):31-37.
- [11] 魏芬芬,谢世平,吴志敏,等. 低成本无卤阻燃 PBT 复合材料的制备及工艺研究[J]. 广东化工, 2014, 41(14):83-84.
- Wei Fenfen, Xie Shiping, Wu Zhimin, et al. Preparation and process research of low cost halogen-free flame retardant PBT composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(14):83-84.
- [12] 雷祖碧,王皓江,王飞,等. 高性能无卤阻燃 PBT 复合材料的研制[J]. 合成材料老化与应用, 2015, 44(3):38-41.
- Lei Zubi, Wang Haojiang, Wang Fei, et al. Study of high performance halogen-free flame-retardant PBT composites[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(3):38-41.
- [13] 兰浩,王保续,薛刚,等. 无卤阻燃增强 PBT 材料的开发及应用[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7):47-49.
- Lan Hao, Wang Baoxu, Xue Gang, et al. Development and application of halogen-free flame retardant reinforced polybutylene terephthalate[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(7):47-49.
- [14] 张雪,张园,叶斐斐,等. 磷系阻燃剂的发展及应用研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11):112-117.
- Zhang Xue, Zhang Yuan, Ye Feifei, et al. Development and application research of phosphorus-containing flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11):112-117.
- [15] 陈秀宇,陈国奋,林谦,等. 不同增韧剂对 PBT 增韧改性的研究[J]. 塑料工业, 2020, 48(1):31-35.
- Chen Xiuyu, Chen Guofen, Lin Qian, et al. Study on the toughening of PBT by different toughening agents[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):31-35.