

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.11.006

一种高效无卤阻燃 PBT 复合材料的制备及性能

唐帅¹, 钱志国^{1,2}, 曹金波¹, 曹亮¹, 尹继磊², 张辉¹, 李超¹

(1. 北京市化学工业研究院, 北京 100080; 2. 北京科方创业科技企业孵化器有限公司, 北京 100084)

摘要:以次磷酸盐类复合物 TF9309 为主阻燃剂,三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)为协效阻燃剂,采用增韧剂 AX8900、偶联剂 KH-560 和 30% 的玻璃纤维对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)进行共混挤出改性,研究了无卤阻燃剂用量和不同复配比例对 PBT 燃烧行为和综合性能的影响,考察了增韧剂和偶联剂对复合材料力学性能的影响。结果表明,当 TF9309 与 MCA 两者复配比例为 4:1,总含量为 15%,AX8900 含量为 2%,加入适量偶联剂 KH-560 时,30% 玻纤增强 PBT 复合材料的阻燃性能和力学性能最佳。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;复合材料;无卤阻燃;复配阻燃体系;燃烧性能;力学性能

中图分类号:TQ314.24 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)11-0027-05

Preparation and Properties of High Effective Halogen-free Flame Retarded PBT Composites

Tang Shuai¹, Qian Zhiguo^{1,2}, Cao Jinbo¹, Cao Liang¹, Yin Jilei², Zhang Hui¹, Li Chao¹

(1. Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100080; 2. Beijing Co-Found High-Tech Incubator Co. Ltd., Beijing 100084, China)

Abstract: Hypophosphite flame retardant (TF9309), synergistic agent melamine cyanurate (MCA), toughening agent (AX8900), coupling agent and 30% glass fibre were used to modify polyethylene terephthalate (PBT) to prepare halogen-free flame retarded PBT composites. The effects of different flame retardant system and mixed proportions on the combustion behavior and integrate performance of PBT were studied. The effects of toughening agent and coupling agent on the mechanical property of PBT composites were also investigated. Results show that, when the mixed proportion of TF9309 / MCA is 4 : 1 and the total content is 15%, the content of AX8900 is 2%, the best flame retardant efficiency and mechanical property of 30% glass fibre reinforced PBT composites can be reached with appropriate KH-560.

Keywords: polyethylene terephthalate; composite; halogen-free; compound retardant system; combustion property; mechanical property

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶型热塑性饱和聚酯,具有优异的耐热性、耐候性和耐化学药品性,同时也具有较好的力学性能、电绝缘性能、低摩擦系数和易于加工成型等诸多优点,被广泛应用于电子电器、汽车、家电等领域。由于 PBT 树脂存在阻燃性差、热变形温度低、缺口冲击强度低和成型收缩率大等问题,目前多采用玻璃纤维和阻燃剂对 PBT 进行改性,并解决其在某些行业和领域的应用限制^[1]。

随着人们对溴系阻燃剂认识的逐步加深,发现其自身毒性和对环境与生物具有极大的潜在风险^[2]。欧盟已在 2008 年取消了对十溴联苯醚的豁免,各行业正积极推动无卤化的进程。理想的阻燃剂应满足如下几点:(1)阻燃效率高;(2)与塑料用树脂的相容性好;(3)在塑料的加工温度下不分解;(4)不降低塑料的力学性能;(5)本身无毒或低毒,无生

态环境毒性^[3-4]。为满足这种需求和趋势,真正做到高性能高阻燃 PBT 复合材料,成为各改性企业开发的重点和难点^[5]。

因无卤膨胀型阻燃剂普遍存在吸潮、添加量大、与塑料相容性差等缺点^[6],笔者选用高效无卤阻燃剂 TF9309,其主要成分为次磷酸盐类复合物。次磷酸盐类阻燃剂具有无卤环保、高效阻燃、热稳定性高、相容性好、易于加工等特点。且 TF9309 较目前广泛使用的有机次磷酸盐类阻燃剂,如科莱恩的 OP 1240,成本更加低廉。三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)属于氮系添加型膨胀阻燃剂,在 300℃以下非常稳定,可以满足聚酯的加工温度^[7-9]。MCA 通常需要与具有协同作用的磷系阻燃剂共用,形成磷-氮复

联系人:钱志国,博士,主要研究方向为高分子材料合成、工程塑料改性以及精细化学品合成

收稿日期:2016-08-21

配体系以提高阻燃效率,并使力学性能得以最大限度的保持^[10-12]。笔者针对PBT复合材料的阻燃效率和高性能化等几个方面进行研究,采用低成本的TF9309为主阻燃剂,复配协效阻燃剂MCA,构建高效阻燃体系,使材料阻燃达到UL 94 V-0级;同时采用玻纤、增韧剂和偶联剂对PBT进行共混挤出改性,制备高性能无卤阻燃增强PBT复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 1100-211M, 长春化工(江苏)有限公司;

阻燃剂: OP1240, 科莱恩化工有限公司;

次磷酸盐类复合物阻燃剂: TF9309, 传化集团有限公司;

氮系阻燃剂: MCA, 中蓝晨光化工研究院有限公司;

增韧剂: AX-8900, 阿科玛化学有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 市售;

玻璃纤维: 988A-2000, 巨石集团有限公司。

1.2 仪器及设备

同向双螺杆挤出机: ZSK30 型, 德国 WP 公司;

注塑机: TT120 型, 北京泰坦机械设备有限公司;

高速混合机: GH10DY 型, 北京美特塑料机械厂;

万能试验机: 承德精密试验机有限公司;

冲击试验机: 承德市金建检测仪器有限公司;

氧指数测定仪: 英国 FTT 公司;

水平垂直燃烧仪: 南京市江宁区分析仪器厂;

锥形量热仪: 英国 FTT 公司;

热变形温度测定仪: 意大利 CEAST 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400AM 型, 承德市世鹏检测设备有限公司。

1.3 试样制备

将PBT于120℃下鼓风干燥4 h,与偶联剂按照一定配比在高速混合机中混合均匀,再与称量好的阻燃剂和增韧剂等进行均匀混合。然后将物料送入双螺杆挤出机和30%的玻璃纤维共同挤出、造粒,挤出机温度设定为230~245℃,螺杆转速200 r/min。将得到的无卤阻燃增强PBT颗粒置于120℃烘箱中干燥4 h,然后在注塑机上注塑成标准样条,注塑温度为235~255℃。

1.4 表征及测试方法

拉伸性能按GB/T 1040-2008测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2008测试;

简支梁冲击性能按GB/T 1043-2008测试;

垂直燃烧性能按GB/T 2408-1996测试;

热变形温度按GB/T 1634-2004测试;

MFR按GB/T 3682-2000测试;

极限氧指数(LOI)按GB/T 2406-1993测试;

锥形量热仪分析按照ISO 5660进行。

2 结果与结论

2.1 不同阻燃剂对复合材料燃烧性能的影响

表1示出了玻纤增强PBT中添加不同阻燃剂的燃烧试验结果。由表1可知,玻纤增强PBT的LOI只有21%,在燃烧过程中火焰蔓延到夹具,未达到垂直燃烧阻燃级别。

表1 添加不同阻燃剂的玻纤增强PBT的燃烧试验结果¹⁾

试样 编号	阻燃剂 种类	阻燃剂 含量/%	LOI/ %	UL-94 阻燃级别		
				3.2 mm	1.6 mm	0.8 mm
1 [#]	无		21.0	NR	NR	NR
2 [#]	MCA	15	23.4	NR	NR	V-2
3 [#]	OP1240	15	37.5	V-0	V-1	V-1
4 [#]	TF9309	15	38.8	V-0	V-0	V-0
5 [#]	TF9309/MCA	10/5	38.2	V-0	V-0	V-1
6 [#]	TF9309/MCA	12/3	40.2	V-0	V-0	V-0

注: 1) NR 为未达到 UL-94 垂直燃烧的阻燃级别。

单独添加一种阻燃剂时,添加MCA的2[#]样品在0.8 mm厚度时,燃烧有不可燃气体生成,有较为疏松的炭层形成,通过一段时间的燃烧会整体滴落,并引燃棉絮,只能达到V-2级。添加OP1240的3[#]样品LOI值为37.5%,在3.2 mm厚度下可达到V-0级,1.6 mm和0.8 mm厚度因燃烧时间过长,无滴落现象,只能达到V-1级。添加TF9309的4[#]样品LOI值为38.8%,在不同厚度下均满足V-0级,在三种无卤阻燃剂中达到的阻燃级别最高,表明TF9309阻燃效果优于OP1240和MCA。

选择阻燃效果最好的TF9309与MCA进行复配。5[#]样品LOI值为38.2%,样品在0.8 mm厚度时燃烧时间较长,阻燃级别达到V-1级。6[#]样品LOI值为40.2%,LOI值最大,满足不同厚度下阻燃V-0级。

2[#]~6[#]样品在燃烧过程中出现不同程度的炭层,说明无卤阻燃剂的存在促进了炭层的形成。TF9309与MCA在燃烧过程中存在协同作用,效果显著。

锥形量热仪法作为目前公认的材料燃烧行为和机理的测试方法,其实验环境能够模拟现实的燃烧环境。锥形量热仪的实验结果与大型燃烧实验结

果之间存在很好的相关性,能够表征出材料的燃烧性能,在评价材料、材料设计和火灾预防等方面具有重要的参考价值^[13]。表2列出了无卤阻燃玻纤增强 PBT 复合材料 3[#]、4[#]、5[#]、6[#] 四个样品的锥形量热实验数据。

表2 无卤阻燃玻纤增强 PBT 复合材料的锥形量热实验数据¹⁾

试样 编号	TTI/ s	HRR _{mean} / (kW·m ⁻²)	HRR _{peak} / (kW·m ⁻²)	THR/ (MJ·m ⁻²)	EHC _{mean} / (MJ·kg ⁻¹)	MLR _{mean} / (g·s ⁻¹)
3 [#]	43	195	407	69	21.4	0.081
4 [#]	43	194	374	68	21.1	0.083
5 [#]	42	197	275	70	21.1	0.082
6 [#]	45	193	259	68	21.0	0.081

注:1)TTI 为点燃时间;HRR 为热释放速率;THR 为总热释放量;EHC 为有效燃烧热;MLR 为质量损失速率;下标 mean 表示均值,peak 表示峰值。

从表2可知,6[#] 试样的 TTI 值最大,说明 6[#] 试样在遇到火源时最不易被点燃。TF9309 较 OP1240 的 HRR_{peak} 低 8%,复配体系的 HRR_{peak} 有较大程度降低,其中 6[#] 试样的 HRR_{peak} 较 3[#] 试样降幅达 1/3,同时 6[#] 试样的平均热释放速率和有效燃烧热也是最低的。上述数据综合反应了 6[#] 试样在燃烧过程中放热量最小,且挥发性气体在燃烧过程中燃烧程度低,阻燃效果最好。

图1与图2对比了不同试样燃烧过程中的热释放速率和总热释放量,其中 OP1240 和 TF9309 的速率曲线在燃烧阶段波动较大,THR 曲线斜率大,燃

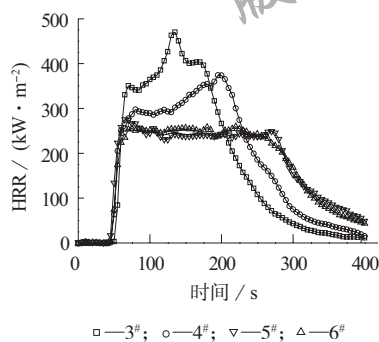


图1 不同试样的热释放速率曲线

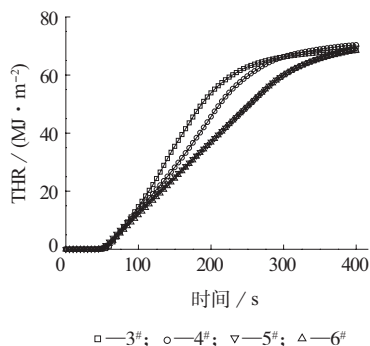


图2 不同试样的总热释放量曲线

烧放热过程激烈,火势增长速度快。复配体系的曲线在燃烧阶段比较平缓,THR 曲线斜率相对较小,燃烧过程较为平稳温和。采用 TF9309/MCA 复配的 6[#] 试样 HRR 峰值出现时间延长到 220 s,较 OP1240 的峰值出现时间 135 s 延长了 85 s。这表明 6[#] 复配体系不仅减少了燃烧中热量的释放,而且对燃烧蔓延的速度和燃烧的激烈程度都有较好的遏制作用。

2.2 阻燃剂含量对复合材料综合性能的影响

选用阻燃效果显著的 TF9309 与 MCA 复配体系,改性玻纤增强 PBT 材料,考察无卤阻燃剂总质量分数为 15% 时,不同复配比例对材料综合性能的影响,结果见表3。

表3 不同阻燃剂复配比例玻纤增强 PBT 复合材料的性能

试样 编号	TF9309/ MCA	阻燃 级别 (0.8 mm)	拉伸 强度/ MPa	弯曲 强度/ MPa	冲击强度/ (kJ·m ⁻²) 缺口 非缺口	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]
7 [#]	5/10	V-2	89	146	3 19	21
8 [#]	10/5	V-1	108	160	4 22	18
9 [#]	11/4	V-1	110	169	4 26	16
10 [#]	12/3	V-0	115	178	5 29	13
11 [#]	13/2	V-0	116	172	5 25	11
12 [#]	14/1	V-0	115	175	4 23	8
13 [#]	15/0	V-0	111	181	4 27	5

由表3可知,无卤阻燃剂 TF9309 与 MCA 在玻纤增强 PBT 中的配比要达到 4 : 1 以上才能保证 0.8 mm 厚度 V-0 级阻燃。MCA 比例的增加会对材料的力学性能造成不同程度的降低,但会使流动性有所提高。TF9309 比例的增加对阻燃性有显著提高,当质量分数达到 13% 时,力学性能逐渐变差,流动性明显降低。10[#] 试样的流动性和力学性能达到最优平衡,即阻燃剂总质量分数为 15%,TF9309 与 MCA 复配比例为 4 : 1 时,材料的性能最佳。

图3是 8[#]、10[#]、13[#] 三种试样在锥形量热仪中考察材料在燃烧过程中的质量损失。

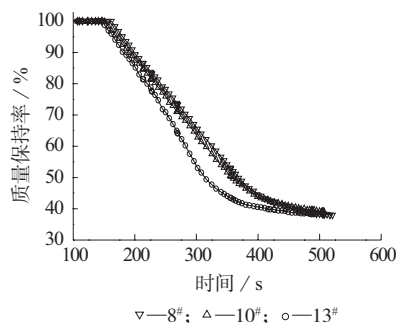


图3 三种不同复配比例材料的锥形量热质量残余曲线

由图3可知,随着 MCA 比例的增加,复合材料

在燃烧过程中的质量损失速率降低。当添加 3% 的 MCA 时较无 MCA 复配的样品质量损失有大幅度降低,这可能是因为燃烧过程中次磷酸盐阻燃剂分解成磷酸,并进一步脱水生成聚偏磷酸。聚偏磷酸具有很强的脱水作用,能够促使高聚物脱水炭化,从而形成表面炭层,达到凝聚相阻燃的作用^[14-15]。随着 MCA 比例的增加,8[#] 较 10[#] 的质量损失变化很小,说明炭层的致密程度并没有随比例的变化而改变;当 TF9309 与 MCA 复配比例为 4 : 1 时,在燃烧过程中形成了稳定而致密的炭层,较大程度减缓了燃烧进程,具有较好的热稳定性和耐热裂解性能。

2.3 增韧剂对复合材料力学性能的影响

增韧剂 AX-8900 是乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物,其甲基丙烯酸缩水甘油酯含量较高,与 PBT 有极佳的相容性,三元共聚结构具有极好的增韧效果。固定玻纤、TF9309, MCA 的质量分数分别为 30%, 12% 和 3%, 考察不同增韧剂 AX-8900 含量时复合材料的性能,结果见表 4。从表 4 可以看出,随着增韧剂含量的增加,材料的冲击强度呈上升趋势,拉伸强度和弯曲强度会逐渐降低,当增韧剂含量超过 3% 后阻燃性能变差。当增韧剂添加量为 2% 时,材料的综合力学性能最好。

表 4 不同增韧剂 AX-8900 含量复合材料的性能

AX-8900 质量分数 / %	阻燃级别 (0.8 mm)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	
				缺口	非缺口
0	V-0	115	178	5	29
2	V-0	116	175	9	46
3	V-0	114	170	10	51
6	V-1	101	158	11	55
8	V-2	96	142	13	57

2.4 偶联剂对复合材料性能的影响

偶联剂 KH-560 为 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷,其可以改善复合材料的界面状态,增加玻纤和树脂之间的粘合强度,对提高玻纤增强材料的力学强度和热稳定性有显著作用^[16]。表 5 示出在增韧剂含量为 2% 的配方中,添加适量偶联剂 KH-560 对复合材料性能的影响。由表 5 可看出,添加 KH-560 后,材料的拉伸强度、弯曲强度及冲击

表 5 KH-560 对无卤 PBT 复合材料性能的影响

偶联剂	阻燃级别 (0.8 mm)	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (kJ · m ⁻²)		热变形温度 / °C
				缺口	非缺口	
无	V-0	116	175	9	46	207
适量	V-0	123	182	10	50	215

强度均有提升,热变形温度由 207°C 提升至 215°C。

3 结论

(1) 无卤次磷酸盐类阻燃剂 TF9309 对玻纤增强 PBT 的阻燃效果在本实验体系中优于 OP1240, 当添加量为 15% 时可达到 0.8 mm 阻燃 V-0 级。

(2) 无卤次磷酸盐类阻燃剂 TF9309 与 MCA 按照 15% 添加量复配的阻燃体系在燃烧过程比 15% 的 TF9309 更不容易点燃,热释放量更低,阻燃效率更高;复配体系添加质量比 4 : 1 时,阻燃效果最佳,材料的力学性能最佳,而且能够形成致密炭层,具有较好的热稳定性和耐热裂解性能。

(3) 采用 AX-8900 做为无卤阻燃增强 PBT 的增韧剂,较大程度改善了材料韧性,与 PBT 有更好的相容性。添加量为 2% 时,各项综合性能最佳,缺口冲击可以达到 9 kJ / m²。

(4) 偶联剂 KH-560 的添加,可以使无卤阻燃玻纤增强 PBT 复合材料的力学性能和热变形进一步提升。

参考文献

- [1] 雷祖碧,王浩江,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.
- [2] 应毅.对阻燃剂市场的思考和展望[J].盐业与化工,2014,43(10):3-5.
Ying Yi. Thoughts and prospect on the flame retardant market[J]. Journal of Salt and Chemical Industry, 2014, 43(10):3-5.
- [3] 杨中文,刘西文.塑料无卤阻燃剂的研究进展[J].塑料助剂,2015(5):6-14.
Yang Zhongwen, Liu Xiwen. Progress in research on halogen-free flame retardants of plastics[J]. Plastics Additives, 2015(5):6-14.
- [4] 石建江,陈宪宏,肖鹏.无卤阻燃剂的应用现状[J].塑料科技,2007,35(1):74-77.
Shi Jianjiang, Cheng Xianhong, Xiao Peng. Application and progress of halogen-free flame-retardant[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(1):74-77.
- [5] J. 谢尔斯, T. E. 郎.现代聚酯[M].北京:化学工业出版社,2006:234-236.
John S, Timothy E L. Modern polyesters[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:234-236.
- [6] 祝焕,何文涛,于杰.有机次磷酸盐复配型阻燃剂阻燃 LGFPA6 的制备[J].工程塑料应用,2014,42(4):95-99.
Zhu Huan, He Wentao, Yu Jie. Preparation of long glass-fiber reinforced polyamide 6 with novel organophosphinate complexes

- as flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(4):95-99.
- [7] 欧育湘,赵毅,韩廷解. 环境友好型阻燃剂——三聚氰胺及其盐类[J]. 塑料, 2009, 38(2):35-37.
- Ou Yuxiang, Zhao Yi, Han Tingjie. Environmental friendly flame retardants——Melamine and its salts[J]. Plastics, 2009, 38(2):35-37.
- [8] 杨柳涛,刘莹. 三聚氰胺基阻燃剂在塑料中的应用进展[J]. 塑料科技, 2016, 44(1):99-103.
- Yang Liutao, Liu Ying. Research progress of melamine based flame retardant in plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):99-103.
- [9] 池华春. 三聚氰胺系列阻燃剂的改性研究进展[J]. 广州化工, 2015, 43(15):26-27.
- Chi Huachun. Research progress on modification of melamine series flame retardant[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(15):26-27.
- [10] 梁科文,王瑞,朱志国. 三聚氰胺氰尿酸盐对阻燃 PET 的影响[J]. 纺织学报, 2012, 33(11):210.
- Liang Kewen, Wang Rui, Zhu Zhiguo. Influence of melamine cyanurate on flame retardancy of poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(11):210.
- [11] 何庆东,曹有名,岑兰. 环保高效膨胀型阻燃剂研究进展[J]. 塑料科技, 2008, 36(2):104-108.
- He Qingdong, Cao Youming, Cen Lan. Research progress on environment-friendly and high efficient intumescent flame retardants[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(2):104-108.
- [12] 吕娇,梁嘉鸣,梁兵. 无卤磷、氮阻燃剂的研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3):12-14.
- Lyu Jiao, Liang Jiaming, Liang Bing. Research progress on synthesis of halogen-free phosphorus nitrogen flame retardant[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(3):12-14.
- [13] 张阳,代培刚,陈英杰. 基于锥形量热仪试验的典型聚合物材料燃烧性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(7):53-54.
- Zhang Yang, Dai Peigang, Chen Yingjie. Study on combustion performance of typical polymeric materials based on cone calorimeter test[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(7):53-54.
- [14] 徐应林. 磷基阻燃剂对 PBT 阻燃性能的影响[J]. 塑料, 2013, 42(5):55-58.
- Xu Yinglin. Effect of phosphorus based flame retardants on flame retardancy of poly(butylene terephthalate)[J]. Plastics, 2013, 42(5):55-58.
- [15] 徐建中,刘欣. 次磷酸盐阻燃剂的合成及其在 PBT 中的应用[J]. 塑料科技, 2013, 41(11):90-95.
- Xu Jianzhong, Liu Xin. Application of hypophosphite flame retardant in PBT and its synthesis[J]. Plastics Science and Technology, 2013, 41(11):90-95.
- [16] 张志坚,花蕾,李焕兴. 硅烷偶联剂在玻纤增强复合材料领域中的应用[J]. 玻璃纤维, 2013(3):11-22.
- Zhang Zhijian, Hua Lei, Li Huanxing. Use of silane coupling agents in glass fiber reinforced composites[J]. Fiber Glass, 2013(3):11-22.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2016 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 17 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2016 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2016 年 17 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 300 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>