

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.08.006

层状阻燃结构对 PBT/IFR 复合材料性能的影响^{*}

左龙^{1,2}, 敖进清^{1,3}, 赵天宝^{1,2}, 孙卫鹏¹, 张伟¹, 赵广彬¹, 陈宝书¹

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039; 2. 汽车高性能材料及成形技术四川省高校重点实验室, 成都 610039; 3. 江苏开来钢管有限公司, 江苏淮安 211712)

摘要: 通过熔融共混和模压成型技术制备了聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)/ 膨胀型阻燃剂 (IFR) 共混和层状复合材料, 其中层状复合材料为 3 层阻燃结构, 内层为非阻燃层 (纯 PBT), 内层外面两层为阻燃层 (PBT/IFR)。通过 UL 94 垂直燃烧、极限氧指数 (LOI) 以及拉伸和冲击性能测试对比分析了两种复合材料的阻燃性能和力学性能。结果表明, 与 PBT/IFR 共混复合材料相比, PBT/IFR 层状复合材料的阻燃性能提高幅度更大, 虽然低 IFR 含量下其力学性能低于共混复合材料, 但随着 IFR 含量增加, 力学性能下降幅度更小。当层状复合材料中的阻燃层/非阻燃层/阻燃层的厚度比为 1.5 mm/1 mm/1.5 mm, 即 IFR 质量分数为 22.5% 时, 其拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度与相同 IFR 用量下的共混复合材料相当, 而阻燃性能与 IFR 质量分数为 30% 的共混复合材料相当, 其 UL 94 阻燃等级达到 V-0 级, LOI 提高到 24.4%。这表明, 采用层状阻燃可控受限结构, 可在较低的 IFR 用量下更好地提高 PBT/IFR 复合材料的阻燃性能, 同时减缓了力学性能下降的幅度。

关键词: 膨胀型阻燃剂; 聚对苯二甲酸丁二酯; 层状阻燃结构; 力学性能

中图分类号: TQ327.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)08-0026-05

Influences of Layered Flame Retardant Structure on Properties of PBT/IFR Composites

Zuo Long^{1,2}, Ao Jinqing^{1,3}, Zhao Tianbao^{1,2}, Sun Weipeng¹, Zhang Wei¹, Zhao Guangbin¹, Chen Baoshu¹

(1. School of Materials and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. Car High-performance Materials and Forming Technology in Sichuan Province Key Laboratory of Universities, Chengdu 610039, China; 3. Jiangsu Kailai Steel Tube Co. Ltd, Huaian 211712, China)

Abstract: Blended and layered PBT/IFR composites were prepared by melting blending and compression molding technology. The layered PBT/IFR composites has three layers flame retardant structure, the middle layer is non flame retardant layer (pure PBT), two outer layers are flame retardant layers (PBT/IFR). The flammability, mechanical properties of the two composites were analyzed by the UL 94 vertical combustion, limiting oxygen index (LOI), tensile and impact properties test. The results show that compared with the blended composites, the flame retardancy of the layered composites is more promoted, and although the mechanical properties of the layered composites are lower than those of the blended composites at low IFR content, with increasing IFR content, the decline of the mechanical properties of the former is less. When the ratio of layer thickness of the flame retardant layer/non flame retardant layer/flame retardant layer is 1.5 mm/1 mm/1.5 mm (the mass fraction of IFR is 22.5%), the tensile strength, elongation at break and impact strength of the layered composites are equal to the blended composites with the same content of IFR, the flame retardancy is equal to the blended composites with 30% IFR, the UL 94 flame retardant rating reaches V-0 and the LOI value increases to 24.4%. These suggest that using the controllable constrained layered flame retardant structure, the flame retardancy of PBT/IFR composite can be greatly promoted with less addition of IFR and the decline of mechanical properties are reduced.

Keywords: intumescent flame retardant; poly(butylene terephthalate); layered flame retardant structure; mechanical property

阻燃剂主要分为含卤与无卤阻燃剂两大类。含卤阻燃剂阻燃效率高, 但其中的卤素元素在生物圈中不断循环, 给生态环境和人的身体健康造成了极大的危害^[1-3], 因此, 目前塑料阻燃剂中无卤阻燃剂的应用越来越多, 如无机填料 $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, 纳米黏土, 次磷酸铝等, 有机填料磷系、含磷氮协同膨胀型阻燃剂等^[4-5]。无卤阻燃剂中的主要代表是膨胀型阻燃剂 (IFR), 其阻燃机理是通过 IFR 中的酸

源, 碳源及气源相互协同作用, 形成致密的炭化层,

^{*} 四川省科技厅应用基础项目 (2015JY0010), 高分子材料工程国家重点实验室 (四川大学) 开放课题项目 (2014-4-35), 西华大学自然科学重点基金项目 (Z1520105, Z1420104), 汽车高性能材料及成形技术省高校重点实验室开放课题项目 (szjj2015-089), 西华大学研究生创新基金项目 (ycjj2015112), 西华大学“西华杯”大学生科技创新登峰项目 (2016034), 江苏省创新创业计划资助项目

联系人: 陈宝书, 博士, 副教授, 主要从事高分子阻燃复合材料, 高分子复合材料结构与性能研究

收稿日期: 2016-05-10

阻碍可燃物与氧气接触和限制燃烧空间,从而提高聚合物的阻燃性能^[6]。

无卤阻燃剂是新型的环保型阻燃剂,但其阻燃效率一般较低,需要较大的添加量才能达到一定的阻燃效果,使其使用范围受到一定限制。通过调控无卤阻燃剂在基体中的分布来提高阻燃性能,是一种直接有效地减少阻燃剂添加量的方法。层状阻燃复合材料不仅有利于 IFR 在燃烧过程中形成连续的膨胀炭层抑制非阻燃层的燃烧,而且能够抑制银纹在整个复合体系中的扩散,从而为制备兼有优异阻燃及力学性能的复合材料提供了新路径^[7]。张君君等^[8]研究了 IFR 在乙烯-乙酸乙烯酯塑料中的层状梯度分布对复合材料阻燃性能的影响,结果表明 IFR 质量分数为 21% 时的梯度分布能达到 IFR 质量分数为 23%~25% 时共混复合材料的阻燃性能;Chen Baoshu 等^[9]通过微层共挤出技术^[10],研究了多层层数对聚丙烯的阻燃及力学性能的影响,结果表明当层数达到 64 层时,阻燃及力学性能有了明显的提高。但通过调控层厚来研究层状阻燃可控受限结构对层状聚合物基阻燃复合材料的性能影响,还较为少见。

笔者以聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为基体,采用 IFR 作为阻燃剂,系统研究了层状阻燃可控受限结构对 PBT/IFR 层状复合材料阻燃性能及力学性能的影响,以期为进一步开发高性能 PBT 阻燃复合材料提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: XW-321,中国石化资产经营管理有限公司仪征分公司;

IFR: Doher-8315,磷含量为 17%,氮含量为 50%,分解温度 $\geq 300^{\circ}\text{C}$,东莞道尔化工有限公司;

液体石蜡: 15[#],上海微谱化工技术服务有限公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-30A 型,南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

平板硫化机: XLB 型,中国青岛亚东橡机有限公司青岛第三橡胶机械厂;

缺口制样机: XQS-V 型,承德精密试验机有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DB-21080 型,成都天宇实验设备有限责任公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

高铁数位冲击试验机: GT-7045-MDL 型,高铁检测仪器有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪: JF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5900LV 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) PBT/IFR 共混复合材料试样的制备。

将 IFR 按质量分数 7.5%, 15%, 22.5%, 30% 分别加入到 PBT 中,并加入少量液体石蜡,其作用是使 IFR 与 PBT 充分均匀混合。在 90°C 条件下充分干燥 2 h 后,再通过双螺杆挤出机挤出造粒。将挤出造粒后的颗粒在恒温干燥箱中以 90°C 恒温干燥 2 h 后,在平板硫化机上经模压成型得到 PBT/IFR 共混复合材料试样,模压温度为 250°C 。

(2) PBT/IFR 层状复合材料试样的制备。

PBT/IFR 层状复合材料的层状结构如图 1 所示,其分为 3 层。

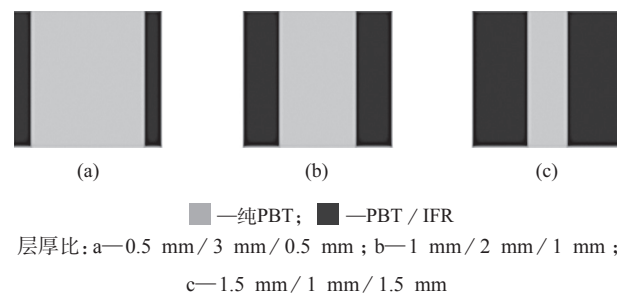


图 1 PBT/IFR 层状复合材料的结构示意图

在采用相同配方和挤出造粒工艺制备出 PBT/IFR 层状复合材料粒料和未阻燃的 PBT 粒料后,用不同厚度相同长宽的模具在平板硫化机中分别将其模压成单层试样,然后按照图 1 所示的结构在平板硫化机的模具中进行叠加,然后再次模压成型为 3 层的 PBT/IFR 层状复合材料试样,两次模压温度均为 250°C 。复合材料中阻燃层/非阻燃层/阻燃层的厚度比分别为 0.5 mm/3 mm/0.5 mm, 1 mm/2 mm/1 mm, 1.5 mm/1 mm/1.5 mm, IFR 在阻燃层中的质量分数均保持在 30%,其相对应的 IFR 在整个复合材料中的质量分数分别为 7.5%, 15%, 22.5%, 试样总厚度均为 4 mm。为了使共混复合材料与层状复合材料经历相同的热加工历

程,从而使两者的阻燃和力学性能具有可对比性,将制备的共混复合材料试样在相同工艺下再次进行了模压成型。

1.4 测试与表征

垂直燃烧性能按 UL 94 标准测试,试样尺寸为 125 mm×13 mm×4 mm;

LOI 按 GB/T 2406.2-2009 测试,试样尺寸为 125 mm×10 mm×4 mm;

拉伸强度及断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率为 20 mm/min;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

SEM 表征:将淬断及燃烧后的试样表面喷上一层导电的金粉,在加速电压为 20 kV 的环境下,观察试样表面并拍照。

2 结果与分析

2.1 阻燃性能分析

(1) 垂直燃烧性能分析。

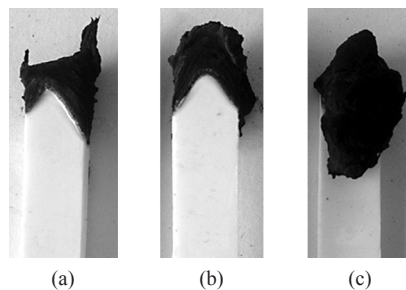
表 1 为 PBT/IFR 共混和层状复合材料的垂直燃烧性能测试结果。由表 1 可以看出,随着 IFR 质量分数增加到 30%,PBT/IFR 共混复合材料的阻燃等级从 NR 提高到 V-0 级,而当 IFR 质量分数为 22.5% 时,PBT/IFR 共混阻燃复合材料的阻燃等级为 V-2 级。在相同 IFR 质量分数下,通过层状可控受限结构设计,调控 IFR 的在层状复合材料中的分布,层厚比为 1.5 mm/1 mm/1.5 mm 的 PBT/IFR 层状复合材料阻燃等级可达到 V-0 级,此时 IFR 的质量分数仅为 22.5%,相当于 IFR 质量分数为 30% 的 PBT/IFR 共混复合材料的阻燃等级。

表 1 PBT/IFR 共混和层状复合材料的垂直燃烧测试结果

复合材料 编号	IFR 质量分数 / %	是否出现 熔滴	是否引燃 脱脂棉	阻燃等级	
共混	I	7.5	是	是	NR
	II	15.0	是	是	NR
	III	22.5	否	否	V-2
	IV	30.0	否	否	V-0
层状	1 [#]	7.5	是	是	NR
	2 [#]	15.0	是	是	V-2
	3 [#]	22.5	否	否	V-0

图 2 为不同层厚比的 PBT/IFR 层状复合材料试样燃烧后的外观形貌。从图 2 可以看出,构筑的非阻燃层(即纯 PBT 层)的层厚越小,生成的炭层越多且越致密。非阻燃层的层厚越大,其对应的试样在燃烧过程中,阻燃层与阻燃层之间形成完整凝聚相的难度越大,无法阻断纯 PBT 层与热源的接触,导致其阻燃性能较低。构筑的纯 PBT 层厚越小,

阻燃层就越容易形成致密完整的炭层,隔绝空气,从而使阻燃性能得到明显提升,阻燃等级达到 V-0 级。



层厚比: a—0.5 mm/3 mm/0.5 mm; b—1 mm/2 mm/1 mm;

c—1.5 mm/1 mm/1.5 mm

图 2 不同层厚比的 PBT/IFR 层状复合材料试样燃烧后的外观形貌

(2) LOI 分析。

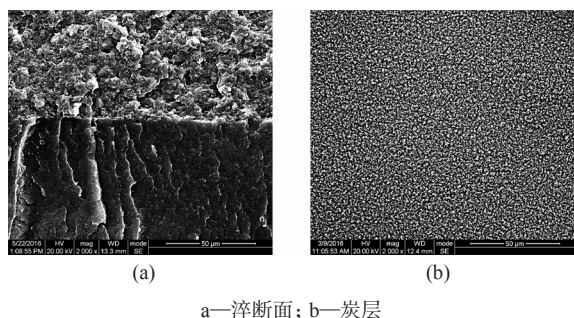
表 2 为 PBT/IFR 共混和层状复合材料的 LOI。由表 2 可以看出,在相同 IFR 质量分数条件下,通过层状可控受限结构设计,调控 IFR 受限分布,在 IFR 质量分数分别为 7.5%、15%、22.5% 时,可使 LOI 从共混复合材料的 18.7%、20.6%、21.3% 分别提升至 21%、22.4%、24.4%。其中,IFR 质量分数为 22.5% 的层状复合材料(其层厚比为 1.5 mm/1 mm/1.5 mm)的 LOI 与 IFR 质量分数为 30% 的共混复合材料相近,这表明层状可控受限结构更能使 IFR 发挥其阻燃特性,提高 PBT/IFR 复合材料的阻燃性能。

表 2 PBT/IFR 共混和层状复合材料的 LOI %

复合材料编号	IFR 质量分数	LOI	
共混	I	7.5	18.7
	II	15.0	20.6
	III	22.5	21.3
	IV	30.0	24.6
层状	1 [#]	7.5	21.0
	2 [#]	15.0	22.4
	3 [#]	22.5	24.4

(3) 微观形貌分析。

图 3 示出 IFR 质量分数为 22.5% 的 PBT/IFR 层状复合材料的淬断面和炭层 SEM 照片。由图 3a 可以明显区分出 PBT/IFR 层状复合材料的阻燃层(上半部分)与非阻燃层(下半部分),两层间的界面结合紧密,无开裂和缺陷,这说明阻燃层与非阻燃层相容性较好。可以看出,IFR 受限阻燃层,相对于共混材料,位于试样外部的阻燃层处的 IFR 用量更高,燃烧后能够形成更加致密的炭层,如图 3b 所示,这种更加致密的炭层有效地阻隔了未燃烧的部分与空气的接触,有利于提高其阻燃性能。从而也证明了具有层状可控受限结构的 PBT/IFR 复合材料的阻燃性能更好。

图3 PBT/IFR 层状复合材料淬断面和炭层的 SEM 照片 ($\times 2000$)

2.2 力学性能分析

(1) 拉伸性能测试。

图4为PBT/IFR共混和层状复合材料的拉伸性能。

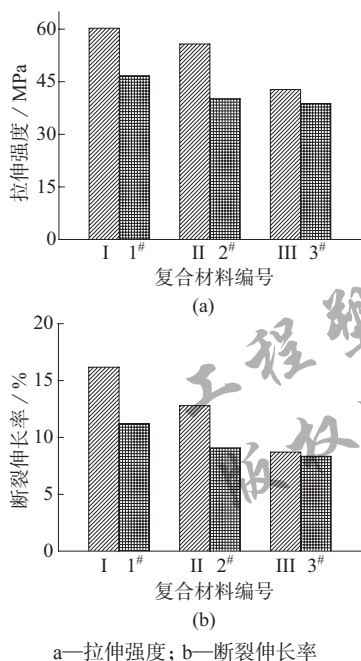


图4 PBT/IFR 共混和层状复合材料的拉伸强度和断裂伸长率

由图4可以看出,随着IFR用量增加,两种PBT/IFR复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所下降。可以看出,当IFR用量较低时,层状复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均低于共混复合材料,但随着IFR用量增加,即中间非阻燃层的厚度减小,共混与层状复合材料的拉伸强度和断裂伸长率相差变小。当中间非阻燃层厚度减小到1 mm时,断裂伸长率几乎等同于相同IFR用量下的共混材料,其拉伸强度也能达到38.76 MPa,与相同IFR用量下的共混材料相差无几。PBT/IFR层状复合材料的力学性能没有因为IFR用量的增加而造成急剧下降,这与PBT/IFR复合材料的层状可控受限结构有关。当PBT/IFR共混复合材料的IFR质量分数

为7.5%时,少量IFR更易均匀分布在PBT中,有一定程度的增强增韧作用,而此时,层状复合材料中阻燃层的IFR质量分数为30%,IFR更容易团聚,故其拉伸强度和断裂伸长率比共混复合材料的低。随着IFR质量分数增加到22.5%,共混复合材料的拉伸强度和断裂伸长率显著下降,但层状复合材料的中间非阻燃层(纯PBT层)起到了缓冲作用,故拉伸性能的下跌幅度较小。

(2) 冲击性能测试。

图5为PBT/IFR共混和层状复合材料的冲击强度。由图5可以看出,随着IFR用量增加,PBT/IFR共混复合材料的冲击强度略有降低,从2.97 kJ/m²降低到2.64 kJ/m²;PBT/IFR层状复合材料的冲击强度也略有下降,从2.72 kJ/m²降低到2.67 kJ/m²,其下跌幅度较共混复合材料小。这是因为阻燃层与非阻燃层界面结合紧密,无缺陷,中间的非阻燃层可以起到减缓冲击性能下降的作用。这说明,PBT/IFR层状复合材料的层状可控受限结构能够减少IFR对复合材料冲击性能的不利影响。另外,可以看出,当IFR质量分数为7.5%时,层状复合材料的冲击强度略低于共混复合材料,但随着IFR用量的增加,两种复合材料的冲击强度差异减小,当IFR的质量分数为22.5%时,两种复合材料的冲击强度已基本相当。这种变化趋势与拉伸性能的变化趋势相同,其机理也基本相似。

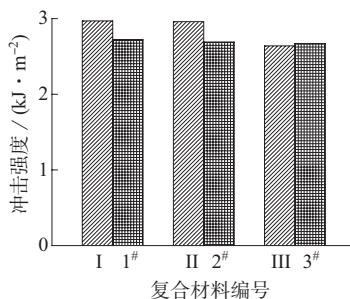


图5 PBT/IFR 共混和层状复合材料的冲击强度

3 结论

(1) 随着IFR用量的增加,PBT/IFR共混和层状复合材料的阻燃性能均得到提高,但PBT/IFR层状复合材料的阻燃性能提高幅度更大,IFR质量分数为22.5%(即层厚比为1.5 mm/1 mm/1.5 mm)的PBT/IFR层状复合材料可达到IFR质量分数为30%的PBT/IFR共混复合材料的阻燃效果,此时其UL 94阻燃等级达到V-0级,LOI值达到24.4%。

(2) 随着 IFR 用量增加, PBT/IFR 共混和层状复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均逐渐降低, 冲击强度略有下降。与共混复合材料相比, 当 IFR 用量较低时, PBT/IFR 层状复合材料的拉伸性能和冲击强度均较低, 但随着 IFR 用量增加, 其下降幅度较小, 当 IFR 质量分数为 22.5% 时, PBT/IFR 层状复合材料的拉伸和冲击性能与共混复合材料基本相当。

(3) 在 PBT/IFR 复合材料中, 通过层状阻燃可控受限结构设计, 可在更少的阻燃剂用量下, 达到更好的阻燃效果, 而且减缓了力学性能的下降幅度。

参考文献

- [1] Hendriks H S, Westerink R H S. Neurotoxicity and risk assessment of brominated and alternative flame retardants[J]. Neurotoxicology and Teratology, 2015, 52:248–269.
- [2] Cristale J, Katsoyiannis A, Sweetman A J, et al. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK)[J]. Environmental Pollution, 2013, 179:194–200.
- [3] Sühling R, Busch F, Fricke N, et al. Distribution of brominated flame retardants and dechloranes between sediments and benthic fish—A comparison of a freshwater and marine habitat[J]. Science of the Total Environment, 2016, 542:578–585.
- [4] Yang Wei, Hu Yuan, Tai Qilong, et al. Fire and mechanical performance of nanoclay reinforced glass-fiber/PBT composites containing aluminum hypophosphite particles[J]. Composites: Part A, 2011, 42:794–800.
- [5] Gao Feng, Tong Lifang, Fang Zhengping. Effect of a novel phosphorus-nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly (butylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:1 295–1 299.
- [6] Alongi J, Han Zhidong, Bourbigot S. Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51:28–73.
- [7] Shen Jiabin, Wang Ming, Li Jiang, et al. Simulation of mechanical properties of multilayered propylene-ethylene copolymer/ethylene 1-octene copolymer composites by equivalent box model and its experimental verification[J]. European Polymer Journal, 2009, 45:3 269–3 281.
- [8] 张君君, 李斌, 王玉峰. IFR 的梯度分布对阻燃 EVA 阻燃和力学性能的影响 [J]. 化学与黏合, 2011, 33(3):4–8.
Zhang Junjun, Li Bin, Wang Yufeng. The effect of gradient distribution of ifr on flame retarded properties and mechanic properties of flame retarded EVA[J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(3):4–8.
- [9] Chen Baoshu, Gao Wanli, Shen Jiabin, et al. The multilayered distribution of intumescent flame retardants and its influence on the fire and mechanical properties of polypropylene[J]. Composites Science and Technology, 2014, 93:54–60.
- [10] Xu Shuangxi, Wen Ming, Li Jiang, et al. Structure and properties of electrically conducting composites consisting of alternating layers of pure polypropylene and polypropylene with a carbon black filler[J]. Polymer, 2008, 49:4 861–4 870.

吉林石化自主研发高密度聚乙烯管件料

吉林石化公司自主研发的年产 30 万 t 高密度聚乙烯装置成功试生产出第一批 30 余 t 管件料实验性新产品。经测试, 这批管件料的加工性能和产品性能均优于进口料, 为聚烯烃产品实现国产化、差异化迈出了重要一步。

高密度聚乙烯管件料新产品具有牢度强、密封性好、连接方便、拆卸容易、便于回收和美观实用等诸多优点, 除了能连接聚乙烯给水管、燃气管外, 还可用于硬聚氯乙烯、钢管等连接, 应用范围广泛。

今年年初以来, 吉林石化抓住国际原油价格低位运行、生产成本降低和聚乙烯产品市场大幅回暖等机遇, 研究拓宽高密度聚乙烯装置的产品应用领域, 推动专用料新产品开发工作。新产品研发小组抓住注塑成型加工管件料特点, 确定产品性能参数、成品指标, 制定工业化试验方案, 摸索工艺参数, 确定了 3 种关键特性指标, 生产出熔体流动速率有阶梯层次的管件料实验性新产品共计 30 余 t。

用户对新产品评价为: 模具充盈效果好, 后形变量小, 外观光滑, 水纹量小, 光洁度高, 静液压强度达标, 样品一次成型, 不需要二次加工, 产品性能和加工性能均优于进口料。

(石油新闻)

沙特基础开发新型 PP 共聚物用于硬质包装

沙特基础研发了新一代的 Flowpact 聚丙烯 (PP) 共聚物来帮助制造商在制造多种不同类型的注塑硬质包装时, 能够使产品更加牢固并降低生产成本。

据称, 硬质包装由 PP FPC45 制成, 其中包括能够进行热灌的材料, 与当前的其它材料相比, 能够承受更大的负荷。在运输和存储中也能够节约成本。

PP FPC45 具有良好的流动性能, 对快速注塑有一定的协助作用。其较高的结晶温度还能减少能源的消耗, 提高生产效率。该材料能够用来生产容量从 200 mL 至 10 L 不等的硬质包装容器。可应用于食品和非食品行业, 也可用于家用器皿的生产。

公司聚丙烯业务经理表示, “我们在材料市场中发现了这样一个需求, 即在热填充应用中需要一种更高符合强度和刚度的材料, 为此我们研发了 PP FPC45, 该材料的负荷强度比目前的基准材料高 17% 左右, 非常适用于材料商业化的今天。”

PP FPC45 的研发成功使得沙特基础在可持续发展的目标上又近了一步, 能够帮助客户使用更少的材料生产性能更好的硬质包装, 生产速度也大大提高。

(中塑在线)