

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.003

阻燃增强 PBT 的增韧改性研究

徐宁^{1,2}, 刘琪^{1,2}, 吕通建^{1,2}, 何祥^{1,2}, 陈丽², 赵安宇^{1,2}

(1. 辽宁大学高分子材料研究所, 沈阳 110036; 2. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘要:以聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 为研究对象, 自制了两种不同接枝率的官能化乙烯类弹性体增韧剂 KT-22A 和 KT-27A, 对阻燃增强 PBT 进行了增韧改性研究, 并与进口的同类型增韧剂 AX-8900 的增韧效果进行对比。结果表明, 以 KT-27A 增韧改性的聚丙烯酸五溴苄酯阻燃增强 PBT 综合性能基本达到了 AX-8900, 综合性能最佳, 且无毒无害对环境友好, 具有较为广阔的市场空间。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯; 增韧; 增强; 阻燃; 力学性能

中图分类号: TQ-323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0011-04

Toughening Modification Study of Flame-Retarding and Reinforced PBT Materials

Xu Ning^{1,2}, Liu Qi^{1,2}, Lyu Tongjian^{1,2}, He Xiang^{1,2}, Chen Li², Zhao Anyu^{1,2}

(1. Institute of Polymer, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. School of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

Abstract : With polybutylene terephthalate (PBT) as the research object, two kinds of functional vinyl elastomeric toughening agents with different grafting rate were prepared by ourselves, named KT-22A and KT-27A, respectively; and the toughening modification for the flame retardant reinforced PBT were studied. Moreover, their reinforced performance with AX-8900 was compared, the imported toughening agent of the same type. The results indicate that the integrated performance of the harmless and environment-friendly poly(pentabromobenzyl acrylate) (PBBPA) flame retardant reinforced PBT materials with the toughening modification of KT-27A is close to the AX-8900, becoming the best. This kind of as-prepared PBT material has a promising future in the market.

Keywords : polybutylene terephthalate; toughening; reinforced; flame retardance; mechanical property

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是一种综合性能优良的结晶型热塑性聚酯, 具有结晶度高, 结晶温度低, 结晶速度快、耐疲劳性好、吸水率低、尺寸稳定性好、高温下蠕变小等一系列优点, 特别适合于注射成型加工, 在汽车、机械、电子及精密仪器等领域得到了广泛的应用^[1]。然而, 纯 PBT 也存在着阻燃性不好, 阻燃等级只能达到 UL 94 HB 级、缺口冲击强度低、热变形温度不高等缺点, 严重限制了其在某些领域的应用^[2]。玻璃纤维 (GF) 属不燃物质, 因此 GF 的加入在一定程度上缓解了 PBT 燃烧滴落现象, 但阻燃剂的使用又在很大程度上降低了增强 PBT 的力学性能, 不能应用于对综合性能要求较高的领域, 限制了 PBT 的应用范围, 因此需对其进行改性, 以制备高性能阻燃增强 PBT^[3]。笔者自制了两种不同接枝率的官能化乙烯类弹性体增韧剂 KT-27A 和 KT-22A, 对阻燃增强 PBT 进行了增韧改性研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT : 乐清市高祥塑料科技有限公司;

GF : 巨石集团有限公司;

硅烷偶联剂 (KH-560) : 武汉市华伦有机硅有限公司;

润滑剂 (PETS) : 意大利发基有限公司;

主抗氧剂: 1076, 南京华立明化工有限公司;

辅抗氧剂: 168, 南京手牵手化工科技有限责任公司;

十溴二苯醚 (DBDPO) : 山东润科化工股份有限公司;

三氧化二锑: 湖北陕星锑业有限公司;

溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯: 美国雅宝公司;

聚丙烯酸五溴苄酯: 山东润科化工股份有限公司;

红磷母粒: FR-BMRP04, 深圳市京桥科技有限公司;

增韧剂: KT-27A, KT-22A, 自制;

增韧剂: AX-8900, 法国阿克玛公司。

联系人: 吕通建, 硕士, 教授, 主要研究塑料改性及其应用

收稿日期: 2015-09-15

1.2 仪器及设备

高速混合机:GH-100Y 型,北京市塑料机械厂;
双螺杆挤出机:TSE-30 型,南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机:MJ-55 型,厦门安耐吉注塑有限公司;

电子万能拉力试验机:SANS-20 型,深圳市新三思仪器有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:SANS-400C 型,深圳市新三思仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:RXJ-5.5 型,济南新试金试验机有限公司;

冷切粒机:C-40 型,南京瑞华机械电子有限公司;

真空干燥箱:ZK-82B 型,上海市试验仪器总厂;

电子分析天平:ESJ120-4 型,沈阳市龙腾电子有限公司。

1.3 试样制备

将干燥好的 PBT、自制的增韧剂、阻燃剂及其它原料按一定比例置于高速混合机中充分混匀,然后将混匀的物料投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出,经牵条、冷却、切粒后即得到增韧改性的阻燃增强 PBT 颗粒。最后将所得材料注塑成标准试样。双螺杆挤出机的挤出加工温度范围为 230~240℃,注塑温度范围为 230~240℃;主机转速为 490 r/min;喂料频率为 20 Hz;切粒转速为 550 r/min。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速度为 20 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试,测试速度为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1943-2007 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试,温度为 240℃,测定时的负载为 3.8 kg;

阻燃性能按 UL 94 垂直燃烧方法测试。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂含量对增强 PBT 材料性能的影响

对于增强 PBT 材料,加入增韧剂,材料的韧性通常会得到提高,但强度会有所降低。所以,首先研究了不同含量增韧剂对玻纤增强 PBT 材料性能的影响,以确定增韧剂的最佳含量。

表 1~表 3 示出不同增韧剂对增强 PBT 力学性能的影响。

表 1 增韧剂 KT-22A 含量对增强 PBT 性能的影响¹⁾

项 目	KT-22A 质量分数 / %				
	3	4	5	6	7
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	57.28	55.39	53.26	52.36	52.12
拉伸强度 / MPa	113.32	111.03	110.79	107.38	103.98
断裂伸长率 / %	1.97	2.28	2.83	3.20	3.48
弯曲强度 / MPa	206.4	203.2	189.6	184.9	180.3
弯曲弹性模量 / MPa	9 856	9 037	8 517	8 223	8 009
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	12.89	14.33	15.78	16.39	15.59

注:1) 配方中加入 30% GF 及其它助剂,表 2 及表 3 同。

表 2 增韧剂 KT-27A 含量对增强 PBT 材料性能的影响

项 目	KT-27A 质量分数 / %				
	3	4	5	6	7
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	54.26	52.81	50.63	48.98	47.77
拉伸强度 / MPa	115.94	114.73	113.21	110.38	108.60
断裂伸长率 / %	1.63	2.05	2.32	2.56	2.87
弯曲强度 / MPa	211.4	205.7	197.9	190.3	183.5
弯曲弹性模量 / MPa	9 613	9 136	8 623	8 439	8 226
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	13.02	15.31	16.02	16.57	17.72

表 3 增韧剂 AX-8900 含量对增强 PBT 材料性能的影响

项 目	AX-8900 质量分数 / %				
	3	4	5	6	7
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	50.42	48.35	46.67	44.41	42.06
拉伸强度 / MPa	117.32	117.89	118.03	114.32	110.11
断裂伸长率 / %	2.12	2.30	2.75	2.83	2.97
弯曲强度 / MPa	211.7	206.9	195.5	190.3	185.1
弯曲弹性模量 / MPa	9 556	9 032	8 779	8 541	8 398
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	13.04	15.44	16.31	16.98	17.29

由表 1、表 2、表 3 可看出:1) 添加增韧剂进行改性后,试样的 MFR 均呈下降趋势,其中 KT-22A 增韧的增强 PBT 材料 MFR 下降幅度较小,AX-8900 增韧的增强 PBT 材料的 MFR 下降幅度较大(这是由于共混改性高分子材料的 MFR 与连续相和分散相各自的流动速率、混合比例、分散状态、界面张力等因素密切相关。这些因素相互影响、相互制约,大多数情况下,相容较好的共混改性高分子材料的 MFR 介于各共混物纯料流动速率之间,与共混物的含量呈线性关系)^[4-5];2) 随着 3 种增韧剂用量的增加,玻纤增强 PBT 的断裂伸长率有所增加,拉伸强度有所下降,增韧剂质量分数超过 5% 以后,拉伸性能下降幅度变快;3) 随着 3 种增韧剂用量的增加,玻纤增强 PBT 的弯曲强度和弯曲弹性模量均呈下降趋势,增韧剂质量分数超过 5% 以后,弯曲性能降幅变缓;4) 随着 3 种增韧剂用量的增加,玻纤增强 PBT 的缺口冲击强度明显呈上升趋势,但在质量分数超过 5% 以后,缺口冲击强度增幅变缓。

由上述实验数据可知,热塑性弹性体的加入可以实现试样的脆-韧转变,从而大幅度提高试样的缺口冲击强度^[6]。但是弹性体的用量需有限度。首

先,当热塑性弹性体的添加量过多时,弹性体粒子之间距离过近,导致粒子间的基质树脂过少,外力引发的银纹很容易贯穿基质树脂,导致韧性增幅变缓。其次,热塑性弹性体和基质树脂在共混过程中,受螺杆剪切力的作用,橡胶粒子团聚形成较大粒子,使熔体流动速率变慢,影响加工性,还会使拉伸性能、弯曲性能急剧下降,导致试样力学性能下降。综合考虑上述各力学性能及成本,笔者所选用的增韧剂质量分数为 5% 最为适宜。

2.2 不同增韧剂对阻燃增强 PBT 材料性能的影响

实验固定红磷母粒阻燃剂的质量分数为 15%, 4 种溴-锑复配阻燃剂的质量分数均为 14%(其中溴系阻燃剂与 Sb_2O_3 质量比为 2.5 : 1), 分别研究了 KT-22A, KT-27A 及 AX-8900 对阻燃增强 PBT 材料力学性能与阻燃性能的影响。

(1) 力学性能。

图 1 为不同增韧剂对阻燃增强 PBT 材料力学性能的影响。

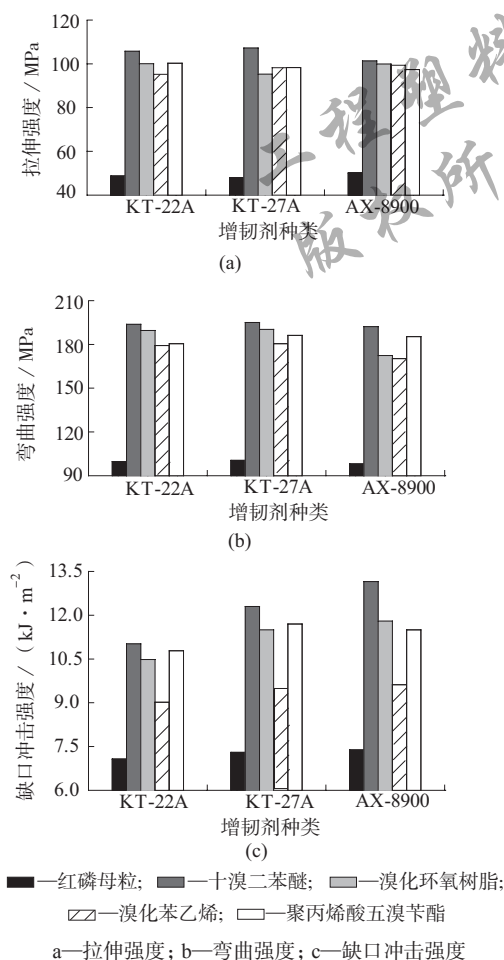


图 1 不同增韧剂对阻燃增强 PBT 材料力学性能的影响

由图 1 各力学性能对比图可以看出: (1) 通过

红磷母粒阻燃剂改性的阻燃增强 PBT 材料力学性能不佳,其各项性能与其它 4 种溴-锑复合阻燃剂改性的 PBT 材料的性能相距甚远,并且 3 种增韧剂改性的红磷母粒阻燃增强 PBT 材料的力学性能并无太大差别; (2) 由 KT-22A, KT-27A 和 AX-8900 增韧改性的十溴联苯醚阻燃增强 PBT 材料的缺口冲击强度可分别达到 11.02, 12.3, 13.15 kJ/m^2 , KT-27A 的增韧效果明显优于 KT-22A, 与 AX-8900 相差不大, 并且 KT-27A 增韧的材料弯曲强度和拉伸强度均优于 AX-8900 增韧的材料, 另外, 作为 PBT 的传统阻燃剂, 十溴联苯醚阻燃增强 PBT 材料由于其优异的相容性, 在所选用的 5 种阻燃剂阻燃增强材料的增韧实验中, 各项力学性能最好; (3) KT-22A, KT-27A 及 AX-8900 增韧改性的溴化环氧树脂阻燃增强 PBT 材料力学性能仅次于十溴联苯醚阻燃材料, 缺口冲击强度分别达到 10.48, 11.5, 11.8 kJ/m^2 , KT-27A 增韧效果优于 KT-22A, 且弯曲性能优于 AX-8900 增韧的材料; (4) KT-22A, KT-27A 及 AX-8900 增韧改性的溴化聚苯乙烯阻燃增强 PBT 材料力学性能差别不大, 缺口冲击强度分别为 9.02, 9.43, 9.62 kJ/m^2 , KT-27A 增韧的材料增韧效果优于 KT-22A 增韧的材料, 接近 AX-8900, 且 KT-27A 增韧的材料弯曲性能优于 AX-8900 增韧的材料, 拉伸性能基本相当; (5) KT-22A, KT-27A 及 AX-8900 增韧改性的聚丙烯酸五溴苯酯阻燃增强 PBT 材料力学性能差别也不大, 缺口冲击强度分别为 10.78, 11.70, 11.5 kJ/m^2 , KT-27A 的增韧效果超越了 AX-8900, 且其增韧的材料拉伸性能和弯曲性能与 AX-8900 增韧的材料基本持平。

(2) 阻燃性能。

表 4 为不同增韧剂对阻燃增强 PBT 材料阻燃性能的影响。

由表 4 可看出, 在阻燃性试验中, 以上所有材料均达到 UL94 V-0 级的阻燃效果, 说明 3 种增韧剂对阻燃增强 PBT 材料的阻燃性能没有影响。

通过以上分析可知, 3 种增韧剂的添加使阻燃增强 PBT 的缺口冲击强度均有明显提高, 且都对材料阻燃性能没有影响, 其中自制的 KT-27A 和进口 AX-8900 的增韧效果差别不大, KT-22A 的增韧效果略差。传统阻燃剂十溴二苯醚在增韧改性之后综合性能最好, 但其燃烧分解产物会对人身及环境造成潜在危害, 因此在一些国家和地区已经被限制

表 4 不同增韧剂对阻燃增强 PBT 材料阻燃性能的影响

增韧剂	阻燃剂	UL94(1.6 mm)
KT-22A	红磷母粒	V-0 级
KT-27A	红磷母粒	V-0 级
AX-8900	红磷母粒	V-0 级
KT-22A	十溴联苯醚	V-0 级
KT-27A	十溴联苯醚	V-0 级
AX-8900	十溴联苯醚	V-0 级
KT-22A	溴化环氧树脂	V-0 级
KT-27A	溴化环氧树脂	V-0 级
AX-8900	溴化环氧树脂	V-0 级
KT-22A	溴化聚苯乙烯	V-0 级
KT-27A	溴化聚苯乙烯	V-0 级
AX-8900	溴化聚苯乙烯	V-0 级
KT-22A	聚丙烯酸五溴苄酯	V-0 级
KT-27A	聚丙烯酸五溴苄酯	V-0 级
AX-8900	聚丙烯酸五溴苄酯	V-0 级

使用。溴化环氧树脂、溴化聚苯乙烯、聚丙烯酸五溴苄酯这 3 种阻燃剂增韧的材料虽然在综合性能上不如十溴二苯醚增韧的材料,但通过增韧改性之后,力学性能已接近十溴二苯醚增韧的材料。其中以 KT-27A 增韧改性的聚丙烯酸五溴苄酯阻燃增强 PBT 综合性能最佳。

3 结论

(1) 在玻纤增强 PBT 的增韧改性试验中,当增韧剂质量分数为 5% 时,复合材料的综合性能最好。

(2) 与进口增韧剂 AX-8900 相比,自制增韧剂 KT-22A, KT-27A 同样可以全面提高玻纤增强 PBT 的缺口冲击强度等力学性能,且两种自制增韧剂的加入均没有影响各阻燃剂的阻燃等级,其中以 KT-27A 增韧改性的聚丙烯酸五溴苄酯阻燃增强 PBT 综合性能最佳。

参考文献

- [1] 陈建野,卫晓明,王孝军. 高机械性能无卤阻燃 PBT 复合材料的制备[J]. 塑料工业,2010,38(3):53-56.
Chen Jianye, Wei Xiaoming, Wang Xiaojun. The preparation of halogen-free flame retardant PBT composites with high mechanical properties[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(3):53-56.
- [2] 魏芬芬,谢世平,吴志敏. 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. The preparation and process research of low-cost halogen-free flame retardant PBT composites[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(14):83-84.
- [3] 陈秀宇,陈国奋,陈盛. 增强阻燃 PBT 的性能研究[J]. 塑料工业,2011,39(8):33-37.
Chen Xiuyu, Chen Guofen, Chen Sheng. The performance research of the reinforced flame retardant PBT materials[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(8):33-37.
- [4] 杨蓓蓓,姚君. 弹性体增韧增强 PBT 的研究[J]. 塑料工业,2010,38(12):14-16.
Yang Peipei, Yao Jun. The elastomer toughening modification research of PBT[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12):14-16.
- [5] 田维春,郭建兵. 溴化聚苯乙烯对 PBT/EPDM 合金的阻燃改性[J]. 塑料,2012,41(1):31-33.
Tian Weichun, Guo Jianbing. The research of brominated polystyrene flame retardant modification of PBT/EPDM alloy[J]. Plastics, 2012, 41(1):31-33.
- [6] Liu Shumei, Jiang Lei, Jiang Zhijie, et al. The impact of resorcinol bis(diphenyl phosphate) and poly(phenylene ether) on flame retardancy of PC/PBT blends[J]. Polym Adv Technol, 2011, 22:2392-2402.

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 2000~2015 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 16 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. 2004~2015 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2015 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 2000~2015 年 16 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3100 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>