

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.002

节能灯 PBT 材料阻燃、增韧与抗黄变研究

才勇,孟成铭,杨涛

(上海日之升新技术发展有限公司技术中心,上海 201109)

摘要:研究了节能灯用玻璃纤维(GF)增强阻燃聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)材料,分别探讨了新的阻燃体系,不同丙烯酸酯类增韧剂对其影响和材料的抗黄变问题。结果表明,新的阻燃体系溴代三嗪/三氧化二锑/OMMT阻燃效果较好,增韧剂中丙烯酸酯类接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)AX8900效果最好,其次为核壳结构丙烯酸酯类2M,最差为接枝MAH的丙烯酸酯类3M,但三者增韧效果差距不明显。抗黄变母粒的添加使得GF增强阻燃PBT材料在氙灯老化试验后颜色基本不变黄。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;阻燃剂;增韧剂;抗黄变

中图分类号:TQ327.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2012)04-0009-04

Study on Flame Retardant, Toughness and Anti-Yellow of PBT Composites in Energy Saving Lamp

Cai Yong, Meng Chengming, Yang Tao

(Shanghai Sunny New Technology Development Co.Ltd, Shanghai 201109, China)

Abstract: Energy-saving lamp used glass fiber (GF) reinforced flame retardant polybutylene terephthalate (PBT) composites were studied, the impact of new flame retardant system and different acrylate toughening agent on composites and their anti-yellow problem were respectively investigated. The results showed that new flame retardant system of brominated triazine/antimony trioxide/OMMT possessed better flame resistance, acrylate grafted glycidyl methacrylate (GMA) AX8900 had better toughening effect than core-shell structure acrylate 2M and MAH grafted acrylate 3M, but toughening effect gap among them was not obvious. Flame retardant PBT composites added with anti-yellow masterbatch showed essentially the same color after xenon lamp aging test.

Keywords: polybutylene terephthalate; flame retardant; toughening agent; anti-yellow

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是结晶性工程塑料,具有优良的电性能和力学性能,易成型,低吸湿性,且耐化学药品腐蚀,电绝缘性良好,使其在电子电器领域得到广泛应用^[1-3]。近年来随着节能灯全面替代日光灯使用,使得应用于节能灯的PBT材料在中国占整个PBT改性行业的50%以上,中国目前成为世界上最大的节能灯生产基地,世界三大照明公司飞利浦、欧司朗、GE都在中国生产节能灯,这对PBT材料提出了更高的要求。PBT存在缺口冲击敏感性强、易燃烧、热变形温度低、高温下易变黄等缺点,限制了高档节能灯PBT材料的应用^[4-5]。因此,节能灯PBT材料的阻燃、增韧和抗黄变一直是该领域的重点研究方向。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 1080, 韩国LG公司;

溴代三嗪: 纯度95%, 山东寿光神润发海洋化工有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3): 阻燃0级, 湖南益阳锑品冶炼厂;

改性纳米蒙脱土(OMMT): GK-7, 江西固康新材料有限公司;

玻璃纤维(GF): 无碱, 浙江巨石集团;

丙烯酸酯类接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): AX8900, 法国阿科玛公司;

核壳结构的丙烯酸酯类共聚物(2M)、含有马来酸酐官能团的丙烯酸酯类共聚物(3M): 自制。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: 螺杆直径35.2 cm, 长径比40, 南京市科普橡塑机械有限公司;

高速混合机: GH-10型, 北京市塑料机械厂;

注塑机: SZ-45-400 DC型, 宁波市金星塑料机械厂;

水平垂直燃烧仪: CZF-3型, 南京市江宁区分

联系人: 才勇, 工程师, 主要从事工程塑料的开发与研究

收稿日期: 2012-01-16

析仪器厂;

测色仪:7000A型,美国爱色丽公司;

电子万能试验机:CMT4104型,深圳新三思试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22型,河北承德试验机厂;

氙灯老化试验机:CI4000型,美国锡莱亚太拉斯公司。

1.3 试样制备

(1) 抗黄变母粒的制备

将PBT、酚类抗氧化剂、亚磷酸酯类抗氧化剂、抗紫外线剂、硬脂酸类热稳定剂和有机锡类热稳定剂在180~190℃、螺杆转速200~220 r/min下,经双螺杆挤出机共混挤出、冷却、切粒得到抗黄变母粒。

(2) 节能灯用阻燃增强PBT材料的制备

将烘好的PBT、增韧剂、遮光剂、阻燃剂、抗黄变母粒等经高速混合机混匀后,置于加料器中,定量从第一进料口加入,GF(质量分数30%)从第二加料口引入,在温度210~220℃、螺杆转速200~220 r/min下,经双螺杆挤出机共混挤出、冷却、切粒得到阻燃增强节能灯用PBT材料。

1.4 性能测试

(1) 力学性能

拉伸和弯曲性能测试在万能测试机上进行,拉伸性能按ASTM D628标准,弯曲性能按ASTM D790标准;

冲击性能测试在悬臂冲击试验机上进行,按ASTM D256标准。

(2) 阻燃性能(UL94垂直燃烧)

在水平垂直燃烧测定仪内,对垂直放置的试样(130 mm×13 mm×1.6 mm)的底端分别施加两次火焰10 s后,记录各自的燃烧现象。它仅适用于质量控制试验和选材试验,不能作为实际使用条件下着火危险性的依据。

(3) 抗黄变性能

在氙灯老化试验机中放置试样,尺寸为100 mm×100 mm,按照SAE J1960标准进行测试(能量2500 kJ/m²),用色差仪测试 Δb 值。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂对PBT材料阻燃性能的影响

表1示出GF含量相同时(质量分数30%),复合阻燃剂不同配比对PBT材料阻燃性的影响。

表1 复合阻燃剂对玻纤增强PBT材料阻燃性的影响

试样编号	PBT/GF/溴代三嗪/Sb ₂ O ₃ /OMMT	UL94
1 [#]	57/30/10/0/3	V2
2 [#]	56/30/11/0/3	V1
3 [#]	55/30/12/0/3	V0
4 [#]	58/30/9/3/0	V0
5 [#]	59/30/9/2/0	V1
6 [#]	56/30/9/2/3	V0
7 [#]	57/30/9/1/3	V1
8 [#]	56/30/10/1/3	V0

由表1可以看出,在溴代三嗪+OMMT体系中,当OMMT添加量相同时,阻燃剂溴代三嗪达到一定量,才能获得良好阻燃性。这是因为阻燃剂中的溴含量对材料阻燃起到主要作用,同时溴代三嗪中不仅含有溴元素还有氮元素。溴系阻燃剂主要是气相阻燃,含有的氮元素在PBT材料燃烧时释放出燃烧的气体,稀释可燃气体起到阻燃作用。

OMMT添加量较少时阻燃作用很好,同时OMMT是插层改性的纳米蒙脱土,这种结构可使改性聚合物具有较高的物理力学性能。但当其添加量超过一定量时,材料阻燃性和力学性能反而下降,其原因在于:在OMMT热降解过程中,呈纳米分散状的黏土片层结构有利于材料表面形成坚固炭层,延缓材料燃烧热量向内部传导,但不利于热分解后小分子产物溢出,产生较多可燃性挥发物反而促进PBT燃烧。OMMT较多时,在材料挤出过程中更易形成大范围团聚,产生较多应力集中点,导致材料力学性能严重下降。在OMMT含量3%时改性PBT材料综合性能较好。而溴代三嗪与Sb₂O₃属溴锑阻燃,同时溴代三嗪在高温下几乎不迁移^[6-7]。由此可见,Sb₂O₃协同阻燃作用很明显,对材料阻燃起重要作用。

综上所述,从阻燃效果和价格方面看,选择溴代三嗪/Sb₂O₃/OMMT阻燃体系效果最好。

2.2 增韧剂对PBT材料力学性能的影响

选择溴代三嗪/Sb₂O₃/OMMT(10/1/3)为阻燃体系,分别用AX8900,2M和3M对PBT阻燃材料进行增韧,增韧剂种类及用量对阻燃PBT材料冲击、拉伸和弯曲强度的影响分别如图1、图2、图3所示。

由图1、图2和图3可以看出,随着增韧剂的添加,阻燃增强PBT材料的韧性明显增加,而相应的拉伸强度和弯曲强度下降,这符合一般弹性体增韧工程塑料的规律。

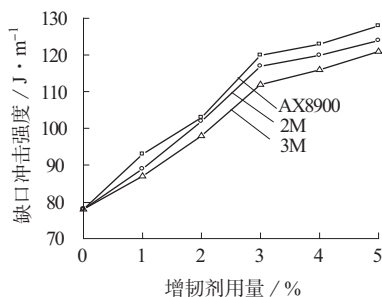


图1 增韧剂及用量对阻燃 PBT 材料冲击强度的影响

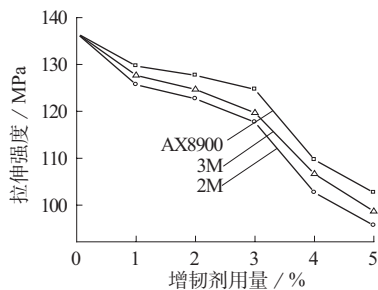


图2 增韧剂及用量对阻燃 PBT 材料拉伸强度的影响

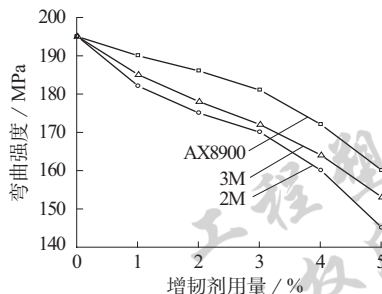


图3 增韧剂及用量对阻燃 PBT 材料弯曲强度的影响

由图1可以看出,三种增韧剂含量相同时,对于阻燃增强PBT材料来说,增韧剂AX8900对冲击强度提高幅度最大,其次为2M,最小为3M。这是弹性体的分子结构决定的。AX8900含有的环氧官能团可以与PBT的端羧基反应,使得与基体PBT材料连接更紧密,当受到外界能量时,有利于能量的传导。而弹性体丙烯酸酯类有利于能量吸收,最终导致材料韧性大幅度提高。而2M的核壳结构与基体PBT材料连接性相对较弱,尽管这种核壳结构有利于能量的吸收,但与基体PBT连接性弱,导致能量的传导不连续,不能形成连续的银纹剪切带,因而增韧效果不如AX8900。3M中接枝的马来酸酐与基体PBT能够反应,但马来酸酐的接枝率较低,与基体连接不够紧密,这同样也导致了能量的传导不连续,并且丙烯酸酯类不如核壳结构的丙烯酸酯类吸收的能量多。

由图2和图3可知,增韧剂与基体PBT连接越紧密,材料的刚性就越高,这就使得拉伸强度和弯曲强度下降幅度按AX8900,3M,2M顺序依次增大。

综上所述可以看出,增韧剂AX8900增韧阻燃增强PBT材料综合性能最好,而2M和3M仅增韧效果比AX8900稍低,价格却是AX8900的一半。对于PBT阻燃增强材料而言,增韧剂添加量一般不超过5%。由于增韧剂具有易燃特性,对材料阻燃有阻碍作用,因而,增韧剂的用量在2%~3%为宜。

2.3 抗黄变母粒对PBT阻燃材料颜色的影响

将添加和未添加抗黄变剂的阻燃增强PBT材料,氙灯老化后,用色差仪测试 Δb 值如表2。

表2 阻燃增强PBT材料氙灯老化后实验结果

抗黄变母粒	Δb
未添加	1.2 ~ 1.5
添加	0.2 ~ 0.4

由表2看出,普通的阻燃增强PBT材料经氙灯老化试验后的 Δb 值较大,材料的颜色变黄,而添加了抗黄变母粒后 Δb 值变化很小,颜色基本不发生变化。

这是因为材料的变黄是外界能量达到一定值时,引发高分子材料的降解,高分子链断裂,小分子物质溢出,分子上官能团氧化成有色基团所致。通常情况下,阻燃增强PBT材料使用时受到的能量来源于光(紫外光)和热,因此对抗黄变材料而言,添加耐紫外剂、光稳定剂及抗氧剂等助剂,它们之间的协合作用对PBT的抗黄变具有明显效果。

3 同类产品对比及应用情况

3.1 与同类产品对比情况

将研究开发的节能灯PBT材料与国外同类产品进行性能对比,结果见表3。

表3 节能灯PBT材料与国外同类产品性能比较

测试项目	节能灯PBT材料	国外同类产品
拉伸强度/MPa	120	117
弯曲强度/MPa	180	178
简支梁缺口冲击强度/ $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	95	80
GF含量/%	30	30
阻燃UL94	V0	V0
Δb	0.2 ~ 0.4	0.4 ~ 0.6

由表3可以看出,研发的节能灯PBT材料不仅在材料的力学性能和阻燃性能堪比国外同类材料,尤其在抗黄变性能方面优于国外同类产品。

3.2 应用情况

笔者研发的节能灯PBT材料已经被国内一些节能灯厂家使用,并通过了灯具的耐久性测试,尤其在抗黄变性能方面表现优异。

4 结论

(1) 对于GF增强阻燃PBT材料,选用溴代三

嗒 / Sb_2O_3 / OMMT 为阻燃体系,材料阻燃效果较好。其中,PBT / GF / 溴代三嗪 / Sb_2O_3 / OMMT 按 56 / 30 / 10 / 1 / 3 比例时最佳。

(2) 增韧剂 AX8900, 2M, 3M 中, AX8900 增韧效果和材料刚性保持率稍高于 2M 和 3M, 并且增韧剂添加量在 2%~3% 时效果较佳。

(3) 对 GF 增强阻燃 PBT 材料, 添加抗黄变母粒后效果明显, 在氙灯老化试验后材料基本不变黄。

参考文献

- [1] 肖峻峰. 阻燃 PBT 及其合金纳米复合材料的制备与性能研究 [D]. 合肥: 中国科技大学, 2006.
- [2] 柯扬船. 聚对苯二甲酸丁二醇酯 / 层状硅酸盐纳米复合材料的制备与性能 [J]. 材料研究学报, 2003, 17(5): 554-560.
- [3] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] Wu D F, Zhou C X, Yu W, et al. Effect of blending sequence on poly (butylene terephthalate) / epoxy / clay nanocomposites studied by a rheological approach [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1): 340-346.
- [5] 刘秩良, 姚亮红. PBT 节能灯专用料的研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(5): 17-20.
- [6] 陈军, 蒋茹强, 乐丽文, 等. 一种三嗪阻燃剂对玻纤增强 PET 体系性能的影响 [J]. 塑料工业, 2005, 36(8): 50-53.
- [7] Chen Jun, Cai Dongyu, Jin Weixi, et al. Effect of a type of triazine on the properties and morphologies of poly (butylene terephthalate) composites [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1291-1296.

科聚亚欧洲高性能聚氨酯预聚体设备扩产

科聚亚日前扩大了其位于意大利拉蒂纳的 Adiprene® / Vibrathane® (艾迪普 / 万博赛) 系列高性能聚氨酯预聚体设备产能。目前扩产工程已经完成, 并且开始投入生产。

科聚亚聚氨酯 EMEA (欧洲、中东和非洲) 区域业务总监 Stephen Lewis 表示: “目前市场对于公司 Adiprene® / Vibrathane® 预聚体需求大增, 促使公司决定提高欧洲地区的

生产产能, 以便客户快速有效地应对当地市场需求变动, 而增加的产能将进一步提高我们客户的竞争力。”

科聚亚聚氨酯董事长 Matthew Hellstern 补充道: “此次投资进一步支撑了公司 EMEA 地区的聚氨酯业务战略发展。除了提高设备产能, 公司还计划提升扩大 EMEA 地区技术服务实验室, 保证团队能为客户提供更好的技术支持能力。”

(PUWORLD)



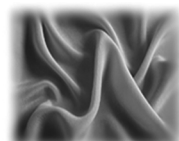
上海金玺实验室有限公司
SHANGHAI KINGXI LABORATORY CO., LTD

上海金玺实验室有限公司是一家独立的综合性第三方检测机构, 成立于2010年, 位于长三角经济圈中心的上海市青浦区, 下设非金属材料及汽车零部件、环境化学和纺织品三个检测室。金玺实验室是国内首家提供高速拉伸数据的第三方检测机构 (该数据主要用于CAE模拟工程塑料在汽车、高速铁路上的碰撞)。我们凭借完善的管理体系、先进的检测设备、经验丰富的技术团队为客户提供可靠、准确的检测分析数据和专业的技术咨询服务。



汽车非金属材料检测

常规力学 热学 电学
紫外光老化 氙弧灯老化
高低温湿热交变



纺织品检测

GB18401 全部项目
外观质量 起毛起球
拉伸性能 燃烧性能



化学环境物质检测

RoHS检测 四项排放
卤素检测 无机元素分析
多环芳烃检测 邻苯二甲酸检测



2011091043B



检测
CNAS L5314