

两步法挤出无卤阻燃增强 PBT 的研制

贾义军^{1,2} 胡英绪¹ 郭争光²

(1.北京市化学工业研究院,北京 100084; 2.余姚市凡伟工程塑料有限公司,余姚 315400)

摘要 对比了两步法挤出造粒的无卤阻燃增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)与一步法挤出造粒的无卤阻燃增强 PBT 的力学性能、阻燃性能、电性能。结果表明,在相同配方条件下,两者的综合力学性能相当;但两步法的无卤阻燃增强 PBT 的电性能和阻燃性能明显优于一步法。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 阻燃 无卤 挤出

卤系阻燃剂对环境有害,欧盟在 2003 年公布了 WEEE 和 RoHS 两个指令。随后各种环保指令陆续出台,在欧盟、北美市场上要求电子电器、信息、办公家电等行业所使用的阻燃材料实现无卤化^[1]。电子电器世界 500 强企业都对自己产品所用的塑料件要求无卤化,并把材料的无卤化工作提上了日程。

为应对这种需求,开发无卤非红磷型的阻燃剂和无卤非红磷化的阻燃增强塑料材料逐渐成为国内外从事改性塑料企业开发的热点^[2-9]。在非红磷化无卤阻燃剂开发上,最成功的就是科莱恩的次膦酸盐无卤阻燃剂,其中用于聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的型号为 OP1240。由于 OP1240 密度小、堆密度大,在实际加工使用时,通常易在双螺杆挤出机的螺杆下料口处堆积,导致混合的塑料颗粒很难进入双螺杆挤出机螺杆中。国外大公司的无卤化工程塑料改性加工通常都将粉体且堆密度大的 OP1240 采用侧向喂料形式喂入双螺杆挤出机中。我国的多数双螺杆挤出机都未带侧向喂料装置,即使有也很难将这种密度很小且堆密度很大的粉体精确、稳定地送入双螺杆挤出机中,因此如何将堆密度很小的粉体加入 PBT 中实现阻燃工程塑料的无卤化成为各家改性加工企业开发的难点。

笔者针对阻燃 PBT 无卤阻燃加工技术的难点进行了研究,采用两步法加工,即先将部分阻燃剂 OP1240 与 PBT、增韧剂、抗氧剂混合后挤出造粒做成母粒,然后将该母粒与剩余的 OP1240 混合后,经双螺杆挤出机引入玻璃纤维(GF)挤出造粒制得无卤阻燃 PBT,并将其与一步法得到的无卤阻燃 PBT 进行了对比分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: 粘度 1.0 dL/g, 1100-211M, 台湾长春化

学工业集团公司;

增韧剂: AX8900, 阿科玛公司;

抗氧剂: AT-10、AT-168, 雅宝公司;

无卤阻燃剂: OP1240, 科莱恩公司;

GF: 988A-1000, 浙江巨石集团。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: HT-35 型, 南京橡塑机械

厂有限公司;

注塑机: CJ-150M2 型, 震雄塑料机械有限公

司;

高速混合机: 5L 型, 南京橡塑机械厂有限公司;

万能试验机: WDT-D 型, 承德精密试验机有限

公司;

电子组合式冲击试验机: XJ-C 型, 承德精密试

验机有限公司;

热变形仪: XWB-300E 型, 承德试验机有限公

司;

燃烧仪: CZF-2 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

漏电起痕指数仪: LDQ-JT 型, 上海竞田试验机

有限公司;

灼热丝试验机: ZRS-JT 型, 上海竞田试验机有

限公司;

热失重(TG)分析仪: TG-50 型, 日本岛津株式

会社。

1.3 试样制备

(1) 两步法无卤阻燃增强 PBT 的制备

原材料配比为 PBT 100 质量份(以下简称

份)、OP1240 30 份、AT-10 0.2 份、AT-168 0.4 份、

AX8900 4 份、GF 的质量分数为 30%, 将上述原材

料在高速混合机中混合后, 经双螺杆挤出机造粒, 然

后将该母粒与剩余的无卤阻燃剂 OP1240 再经高速

混合机混合后通过双螺杆挤出机引入 GF 挤出造粒制得无卤阻燃 PBT, 干燥、注塑成标准试样。具体工艺流程如图 1 所示。

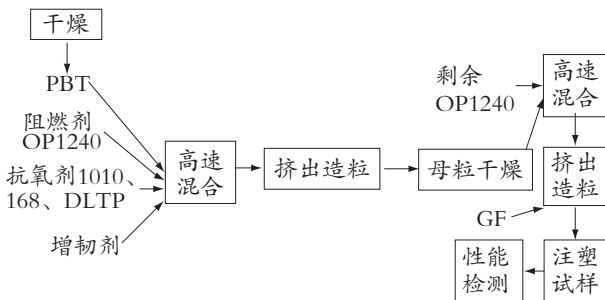


图 1 两步法挤出造粒制备无卤阻燃增强 PBT 的工艺流程

(2) 一步法无卤阻燃增强 PBT 的制备

将 PBT、增韧剂、抗氧剂按一步法配比经高速混合机混合, 然后将其中的阻燃剂 OP1240 通过侧向喂料加入, GF 经排气口引入后用双螺杆挤出机造粒制得无卤阻燃 PBT, 干燥、注塑成标准试样。具体工艺流程如图 2 所示。

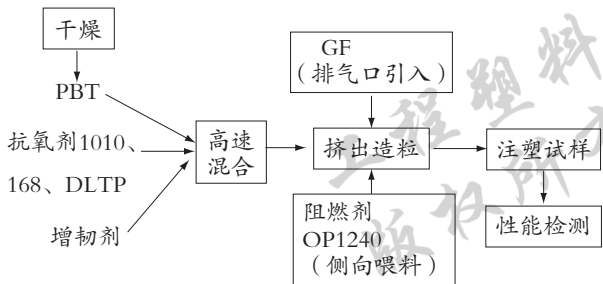


图 2 一步法挤出造粒制备无卤阻燃增强 PBT 工艺流程

1.4 测试方法

拉伸强度按 ISO 527-2-1996 测试, 拉伸速度 5 mm/min;

弯曲强度按 ISO 178-2003 测试, 测试速率 2 mm/min;

简支梁冲击强度按 ISO 179-1-2001 测试;

热变形温度按 ISO 75-2-2004 测试;

阻燃性能按 UL 94 垂直燃烧法测试;

灼热丝阻燃性能按 IEC 60695-2-1:2000 测试;

耐漏电痕迹指数(CTI)按 IEC 60112-2003 测试;

TG 分析: 从室温按 10℃/min 速度升至 600℃。

2 结果与讨论

2.1 两种工艺制得的无卤阻燃增强 PBT 综合性能的对比

对不同工艺路线制得的无卤阻燃增强 PBT 的

综合性能进行了对比。数据如表 1 所示。

表 1 两种工艺路线制得的无卤阻燃增强 PBT 综合性能对比

项 目	一步法	两步法
拉伸强度/MPa	110	104
弯曲强度/MPa	173	169
简支梁缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	7	8
简支梁冲击强度/kJ·m ⁻²	36	45
热变形温度/℃	203	202
燃烧级别(0.8 mm)	三根试样 V-0; 两根试样 V-1	五根试样 均为 V-0
灼热丝阻燃/℃(0.8 mm)	825	825
灼热丝阻燃/℃(0.8 mm)	960	960

从表 1 可看出, 在相同配比的条件下, 两步法制得的无卤阻燃 PBT 的拉伸强度、弯曲强度和热变形温度基本相近。在冲击强度和阻燃性能方面, 采用两步法制得的无卤阻燃 PBT 优于一步法。这是由于经两步挤出造粒后得到的塑料颗粒, 其组分无论是增韧剂还是无卤阻燃剂都在 PBT 基体中得到更均匀分散。而一步法制得的 PBT 阻燃性出现不均一现象, 也说明了侧喂料系统对这种堆密度大的粉体无卤阻燃剂 OP1240 输送存在不稳定性。

2.2 两种工艺制得的无卤阻燃增强 PBT 的电性能比较

无卤阻燃材料作为未来电子电器部件使用的主要材料, 电性能成为其重要性能, 笔者对两种工艺路线制得的无卤阻燃 PBT 的 CTI 值进行了比较。具体数据如表 2 所示。

表 2 两种工艺路线制得的无卤阻燃 PBT 工程塑料 CTI 的比较

无卤阻燃 PBT	CTI 值/V
一步法无卤 PBT	550
两步法无卤 PBT	600
溴化聚苯乙烯阻燃 PBT	250

从表 2 可看出, 两步法制得的无卤阻燃 PBT 的 CTI 值明显高于一步法制得的。这得益于两步法工艺使得配方组成中的无卤阻燃剂在材料中分散得更均匀。

由表 2 可知, 溴化聚苯乙烯阻燃剂所制备的阻燃增强 PBT 的 CTI 值要比无卤阻燃增强 PBT 低很多, 证明无卤阻燃 PBT 的 CTI 明显优于卤系阻燃 PBT。这充分说明无卤阻燃 PBT 可应用于更高电性能要求的电子电器部件, 并为实现电子电器产品具备更高安全性提供了保证。

2.3 一步法无卤阻燃增强 PBT 的 TG 分析

针对一步法制得的无卤阻燃增强 PBT 存在阻燃性不均一的问题, 笔者在一步法生产无卤阻燃 PBT 的过程中, 在线取两个不同时间点的无卤阻燃 PBT 颗粒样进行 TG 分析, 比较的结果如图 3 所示。

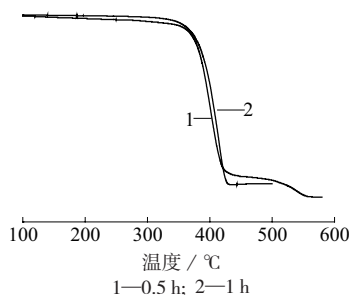


图3 不同时间段的一步法无卤阻燃PBT的TG曲线

由图3可知,两个不同时间段的一步法无卤阻燃PBT的热失重温度和过程存在明显不同,这也从侧面说明了采用一步法利用侧向喂料系统加入无卤阻燃剂制得的无卤阻燃PBT存在严重的无卤阻燃剂分散不均一问题。

2.4 两步法无卤阻燃增强PBT的环保指标

随着无卤化进程要求的加快,各大电子电器巨头都限制了阻燃工程塑料的卤素和锑的含量,其中国际电工委员会(IEC)标准对无卤材料的氯(Cl)、溴(Br)和锑含量做出明确的规定。笔者将开发的无卤增强PBT委托通标标准技术服务有限公司(SGS)进行了测试,具体的检测结果如表3所示。

表3 两步法无卤增强PBT的SGS测试数据

限量物质	IEC要求	检测值
Cl	$<900 \times 10^{-6}$	未检出
Br	$<900 \times 10^{-6}$	未检出
Cl+Br	$<1500 \times 10^{-6}$	未检出
锑	$<1000 \times 10^{-6}$	未检出

由表3可知,笔者所开发的无卤阻燃增强PBT完全符合欧盟标准要求。

3 结论

(1)两步法工艺制得的无卤阻燃增强PBT与一步法相比,拉伸强度和弯曲强度基本一致,韧性略优,阻燃效果更佳。

(2)通过两步法制得的无卤阻燃PBT可解决目前无卤阻燃技术加工难的问题。在未添加侧喂料系统和未改变传统双螺杆挤出机机筒结构的情况下实现无卤阻燃增强PBT的生产。

(3)无卤阻燃增强PBT在抗漏电起痕性方面远远优于卤系阻燃增强PBT。

参考文献

- [1] 唐伟家.高性能无卤阻燃PBT[J].工程塑料应用,2003,31(5):46.
- [2] 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.
- [3] 杨海洋,胡炳环,肖鹏.玻纤增强阻燃PBT复合材料的制备[J].塑料工业,2006,34(8):19-21.
- [4] 郭建鹏,项军,范潇潇,等.高灼热丝环保型阻燃PBT的研制[J].塑料工业,2010,38(2):81-84.
- [5] 蔡挺松,郭奋,陈建峰.纳米改性氢氧化铝与包覆红磷协效阻燃PBT的研究[J].高分子材料科学与工程,2006,22(6):205-208.
- [6] 张保卫,翟燕,孙锡.PBT的低烟阻燃性研究[J].塑料工业,2003,31(6):43-50.

STUDY ON HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT GLASS FIBER REINFORCED POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE PREPARED BY TWO STEP EXTRUSION

Jia Yijun^{1,2}, Hu Yingxu¹, Guo Zhengguang²

(1.Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100084, China; 2.Yuyao Fanwei Engineering Plastics Co. Ltd., Yuyao 315400, China)

ABSTRACT The mechanical properties, flame-retardancy property, electricity property of self-made halogen-free flame-retardant reinforced polyethylene terephthalate (PBT) prepared by two step extrusion was compared with PBT prepared by one step extrusion. The results showed that the mechanical properties of PBT prepared by two step and one step were equivalent at the same composition. The electrical property and flame-retardant property of PBT prepared by two step was obviously better than PBT prepared by one step.

KEYWORDS polybutylene terephthalate, flame-retardant, halogen-free, extrusion

沙迪克开发削减塑料溅射物40%的成型装置

日本沙迪克开发出了可减少塑料制品在注射成型时产生的气体,并将气体导致的塑料溅射物减少40%的装置。该装置设置了在树脂处于熔融状态时,可将产生的气体释放出去的机构。沙迪克的注塑机采用了称为“V-Line”的结构,将融化塑料(片)的增塑缸和将塑料射出到模具腔体内的射出缸分离开。产生气体的是增塑缸。调整其中的螺杆,将熔融塑料压力调整到与外部气压相同的部位。并在此处开

设了通向外部的气孔,由于没有压力差,熔融塑料不会溅出,产生的气体则可以释放出去。

设置气孔的技术早就有过,但以前容易发生树脂外漏的情况。原因是,普通注塑机的一个螺杆同时担任塑料熔化和将熔融塑料射出到腔体内的两项功能,射出时螺杆的前后(轴向)移动,容易导致压力变化。而该公司的注塑机,其增塑缸内的螺杆因不担任射出的任务,所以不作前后移动,因而能够稳定释放气体。

(中国化工信息网)