

无卤阻燃增强 PBT 材料的开发及应用

兰 浩 王保续 薛 刚 李晓妹

(威海联桥新材料科技股份有限公司,威海 264209)

摘要 研究了 OP、PX、EPFR 3 种无卤阻燃剂对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)材料力学性能及阻燃性能的影响。结果表明,阻燃剂 OP 与 EPFR 的阻燃效果比较好,能使 PBT 达到 UL94 V0 阻燃级别。其中阻燃剂 EPFR 对材料的力学性能影响最小,性价比最高。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 无卤 增强 阻燃

目前,聚合物所用阻燃剂有含卤化合物、含磷化合物、卤磷化合物、无机添加剂及膨胀型阻燃剂等^[1]。长期以来,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)阻燃体系沿用的阻燃剂多为卤系阻燃剂。随着社会的发展,人们对环保的要求越来越高。鉴于卤系阻燃剂的种种弊端,欧盟 2003 年公布了 WEEE 和 RoHS 两个指令,将卤素阻燃剂的毒性与环境问题的争论推向高潮。因此,开发无卤阻燃的 PBT 工程塑料不仅有着巨大的经济价值,而且还是与国际接轨的需要,有着广阔的发展空间^[2]。

聚磷酸酯是研究报道较多的一类含磷聚合物阻燃剂,不但具有良好的阻燃性能,还具有一定的增塑作用,许多品种在工业上得到应用^[3]。笔者选用 OP、PX、EPFR 3 种磷酸酯类阻燃剂对玻纤增强 PBT 的阻燃效果进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT;I2100,江苏仪征化纤股份公司;

增韧剂:PTW,美国杜邦公司;

阻燃剂:OP 1240,德国科莱恩公司;

阻燃剂:PX,市售;

阻燃剂:EPFR,市售;

其它添加剂:市售。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机:TE-35 型,南京科倍隆科亚公司;

注塑机:HJ500 型,宁波海晶塑机有限公司;

冲击试验机:XJ-55 型,承德精密试验机有限公司;

电子万能试验机:RGL-30A 型,深圳瑞格尔仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪:CZF-3 型,南京江宁分析测试仪器厂;

灼热丝试验机:FZ-5010A,东莞市瀚阳电子仪器有限公司;

鼓风干燥箱:FB-3 型,上海申光仪器仪表有限公司。

1.3 试样制备

将 PBT 于 120℃ 下干燥 4 h,按照配比与其它助剂在高速混合机中混合均匀,然后经过双螺杆挤出机挤出、切粒,其中玻纤在第三加料段通过加纤孔加入,得到无卤阻燃增强 PBT 粒料。所得粒料烘干后在注塑机上注塑成标准试样,注塑温度为 230~250℃。试样成型后在温度为 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、湿度为 $(50 \pm 5)\%$ 的标准环境中放置 24 h 后按国家标准测试。试样制备流程见图 1。

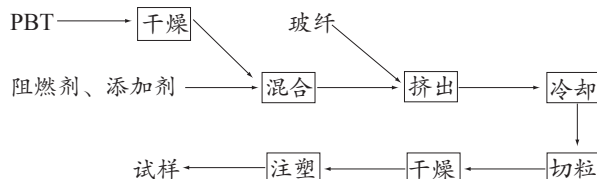


图1 试样制备流程

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试;

简支梁冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试;

燃烧性能按 GB/T 2408-2008 测试;

灼热丝测试按 GB/T 5169.11-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂含量对无卤阻燃增强 PBT 性能的影响

3 种阻燃剂均为固体磷酸酯类阻燃剂,其燃烧时会分解生成磷酸的非燃性液态膜,同时,磷酸又进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸。聚偏磷酸是不易被引发的稳定化合物,可覆盖在聚合物表面形成保护膜阻燃。在这个过程中,由于磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸的脱水性,使聚合物

在高温下碳化,从而隔绝空气,发挥更强的阻燃效果。并且,固体磷酸酯在聚合物燃烧时会有 $\text{PO} \cdot$ 形成,它可以与火焰区域中的氢原子结合,起到抑制火焰的作用。另外,在阻燃过程中产生的水分,一方面可以降低凝聚相的温度,另一方面可以稀释气相中可燃物的浓度,从而更好地起到阻燃作用。

同时,作为固体阻燃剂,使用时避免了常用的液体磷酸酯类阻燃剂添加需要计量喂料的弊端,生产时容易控制,产品质量也较为稳定。阻燃剂 OP、PX 和 EPFR 含量对无卤阻燃增强 PBT 各性能的影响见表 1~表 3。

表 1 OP 含量对无卤阻燃增强 PBT 性能的影响

OP 质量分数/%	垂直燃烧等级	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
9	V-2	48.8	11.9	10.6
11	V-2	47.0	11.2	9.6
13	V-1	46.2	8.3	8.4
15	V-0	41.5	6.8	7.6

表 2 PX 含量对无卤阻燃增强 PBT 性能的影响

PX 质量分数/%	垂直燃烧等级	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
10	HB	45.5	11.8	10.2
12	HB	43.6	11.1	9.7
14	HB	42.8	10.3	9.5
16	VI	40.5	9.2	8.6

表 3 EPFR 含量对无卤阻燃增强 PBT 性能的影响

EPFR 质量分数/%	垂直燃烧等级	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
7	V-2	54.2	10.1	9.8
9	V-2	51.7	9.9	9.5
11	V-1	50.8	8.8	8.8
13	V-0	50.0	8.4	8.5

由表 1~表 3 可知,阻燃剂 PX 在 PBT 中使用效果不佳,而阻燃剂 OP 与 EPFR 质量分数分别为 15% 和 13% 时,阻燃等级可达到 UL94 V0 级别。相比而言,阻燃剂 EPFR 添加量更少,而冲击强度与拉伸强度也较 OP 好。因此,选择 OP 与 EPFR 做加工工艺对比试验。

2.2 阻燃剂含量对灼热丝试验的影响

无卤阻燃增强 PBT 主要用在电子电气上面,随着客户对电子配件灼热丝要求的提高,灼热丝测试成为了考察材料的重要指标,因此选择阻燃剂 OP 与 EPFR 进行灼热丝影响试验。

对于灼热丝试验,其阻燃机理是通过产品的快速成炭,以及通过阻燃剂的燃烧迅速带走产生的热量,以此来阻止其延燃现象的产生,因此体系的温度

要达到一定程度,使阻燃剂有效分解,才能顺利把热量带走,所以体现在灼热丝试验中就是 850℃ 灼热丝比 750℃ 灼热丝反而更好通过。

本试验选取 750℃ 灼热丝试验作为研究对象,结果如表 4、5 所示。

表 4 OP 含量对无卤阻燃增强 PBT 灼热丝测试的影响

OP 质量分数/%	燃烧时间/s	结果判定
0	>30	Fail
9	>30	Fail
11	25	Pass
13	16	Pass
15	不起燃	Pass

表 5 EPFR 含量对无卤阻燃增强 PBT 灼热丝测试的影响

EPFR 质量分数/%	燃烧时间/s	结果判定
0	>30	Fail
7	>30	Fail
9	26	Pass
11	15	Pass
13	不起燃	Pass

由表 4、表 5 可知,阻燃剂 OP 质量分数为 15%, EPFR 质量分数为 13% 时,灼热丝测试样品不起燃,可满足部分高端产品要求灼热丝起燃时间小于 2 s 的要求。

2.3 增韧剂含量对无卤增强阻燃 PBT 性能的影响

阻燃剂的加入使玻纤增强 PBT 的冲击性能大幅下降,因此需要加入增韧剂进行增韧^[4]。本试验选取 EPFR 阻燃体系作为研究对象,利用 PTW 来进行体系的增韧,结果如图 2 所示。

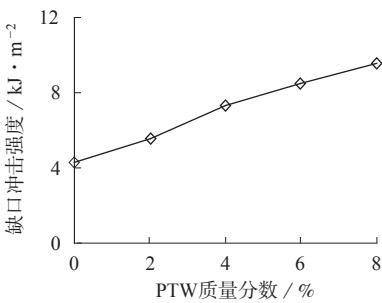


图 2 增韧剂含量对无卤阻燃增强 PBT 冲击性能的影响

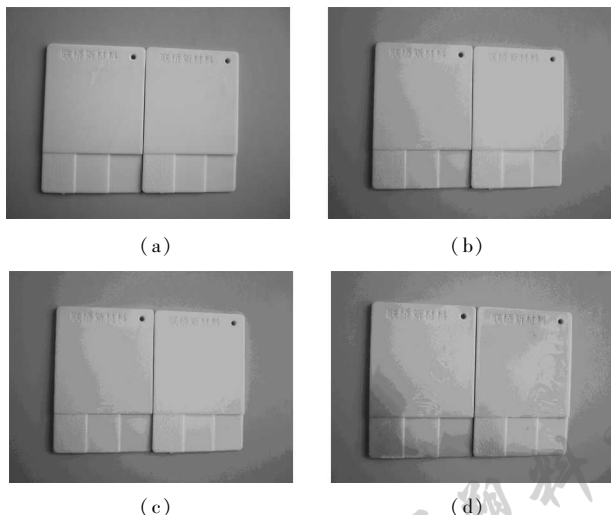
由图 2 可知,体系的缺口冲击强度随增韧剂 PTW 含量的增加而提高,这是由于 PTW 分子中存在环氧官能团,PBT 分子的端基为羟基和羧基,因此当这两种高分子在熔融状态下开始接触时就能发生化学反应,并在两相的界面处产生 PBT-g-PTW 大分子增容剂,从而提高了界面作用力,也使得 PTW 能很好地分散在 PBT 基体中^[5]。

增韧剂的添加要考虑对其阻燃效果的影响,当

增韧剂的质量分数达到 6% 时,仍能保证阻燃等级达到 UL94 V0 级别,质量分数为 8% 时,阻燃级别则降到 UL94 V2 级别。

2.4 注塑工艺对产品的影响

由于磷酸酯类阻燃剂对温度比较敏感,注塑工艺对材料的影响较大。加工温度对材料的影响如图 3 所示。



a—OP,235℃ 注塑色板; b—EPFR,235℃ 注塑色板;
c—OP,250℃ 注塑色板; d—EPFR,250℃ 注塑色板

图3 加工温度对材料的影响

由图 3 可知,OP 耐温性能好,在 250℃ 颜色基本无变化;而 EPFR 耐温性能低,在 250℃ 时会有烧焦流纹,故 EPFR 无卤阻燃增强 PBT 产品对注塑工艺要求较为严格,需在 235℃ 时进行注塑生产。

3 应用

笔者最终确定的生产无卤阻燃增强 PBT 的配方为:PBT 50.5%,玻璃纤维 30%,EPFR 13%,PTW 6%,润滑剂 0.2%,抗氧剂 0.3%。其拉伸强度为

50 MPa,断裂伸长率为 8.4%,缺口冲击强度为 8.5 kJ/m²,垂直燃烧等级达 UL94 V0 级,灼热丝测试(750℃)起燃时间小于 2 s。

该无卤阻燃 PBT 产品可用于电子接插件内芯、线圈骨架、电子连接器配件等,现为几家大型电气公司所用,满足了客户对材料阻燃性能、力学性能及环保要求。

4 结论

(1)PX 对增强 PBT 的阻燃效果不佳。

(2)OP 质量分数为 15% 时可达到 UL94 V0 阻燃效果,力学性能也较好,且颜色稳定,但价格较高。

(3)EPFR 对增强 PBT 具有较高的阻燃效率,并且能够维持材料较好的力学性能,当其质量分数为 13% 时垂直燃烧可达到 UL94 V0 级别,并可保证材料的灼热丝试验在 750℃ 2 s 不起燃,性价比最高。

(4)在无卤阻燃 PBT 体系中加入 PTW 作为增韧剂,能有效改善体系的相容性和韧性。加入质量分数 6% 的 PTW 得到的合金综合性能最佳,使体系的缺口冲击强度达到 8.5 kJ/m²,其它性能保持良好。

参考文献

- [1] 方立翠,邹晓燕,黄兆阁. Mg(OH)₂/红磷阻燃 SEBS/PS 共混物的研究[J]. 塑料工业,2010,38(8):67-70.
- [2] 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.
- [3] 刘继延,刘学清. 含磷聚合物阻燃剂的研究进展[J]. 中国塑料,2011,25(1):25-30.
- [4] 郭建鹏,相军,范潇潇,等. 高灼热丝环保型阻燃增强 PBT 的研制[J]. 塑料工业,2010,38(2):82-84.
- [5] 张朝,施勇辉,戴干策. PTW 增韧 PBT 及 GF 增强 PBT/PTW 复合材料的机械性能[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2008,34(3):360-363.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF HALOGEN FREE FLAME RETARDANT REINFORCED POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE

Lan Hao, Wang Baoxu, Xue Gang, Li Xiaomei

(Weihai Lianqiao New Materials Technology Co. Ltd., Weihai 264209, China)

ABSTRACT The effects of three halogen free flame retardants OP, PX, EPFR on the mechanical property and flame retardancy of polybutylene terephthalate(PBT) blends were studied. The results showed that the addition of OP and EPFR retardants was well, with PBT reaching UL94 V0 grade. The influences of EPFR on mechanical properties of PBT were the smallest, and the price quality was the highest.

KEYWORDS polybutylene terephthalate, halogen free, reinforced, flame retardant

辽阳石化新型聚酯技术通过验收

近日,由辽阳石化公司研究院独立承担完成的中国石油股份公司聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)新型聚酯连续模式技

术研究课题通过专家评审验收。实施 PTT 新型聚酯连续模式技术,突破了国外对 PTT 新型聚酯的技术垄断,可提升中国石化在高性能聚酯领域的领先优势。(中化报)