

玻纤增强阻燃 PTT 工程塑料的研制及应用

吕通建^{1,2} 常怀春¹ 尹玉霞^{1,2} 刘景丽^{1,2} 崔 勇^{1,2} 张广伟³ 罗 宇³

(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; 3. 沈阳科通塑胶科技有限公司, 沈阳 110036)

摘要 研制了一种 30% 玻纤增强阻燃聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 工程塑料, 重点考察了增韧剂、结晶成核剂、其它聚酯及溴锑复合阻燃剂对 PTT 性能的影响。结果发现, 在 PTT 中添加适当的结晶成核剂、增韧剂及其它聚酯, 不但使 PTT 材料的加工流动性得到改善, 综合性能大幅提高, 还可以提高其结晶度, 加快结晶速率, 促进制品定型, 缩短生产周期; 添加 12 份溴 (锑) 复合阻燃剂可以使 PTT 的阻燃级别达到 FV-0 级。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 玻璃纤维 结晶成核剂 增韧剂 增强 阻燃

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 是近年才获得工业化生产的一种新型热塑性聚酯。美国壳牌化学公司于 1997 年 6 月在日本的国际塑料展览会上首次展出牌号为 Corterra 的 PTT 树脂, 引起工程塑料界的极大关注^[1-2]。作为一种新型工程塑料, PTT 兼备聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的高性能和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的易加工性, 其综合性能优异。与其它工程塑料如尼龙 (PA) 66、聚碳酸酯 (PC) 等相比, PTT 还具有较大的价格优势, 这无疑给通用工程塑料市场带来相当大的冲击。国际上十分看好 PTT 的发展潜力, 众多国际知名公司先后投入 PTT 工程塑料的研究开发。笔者通过选用适当的结晶成核剂、增韧剂等, 并结合使用复合阻燃剂, 研制开发出一种玻璃纤维 (GF) 质量分数为 30% 的增强阻燃 PTT 工程塑料, 以满足工程塑料的市场需求, 经比较发现, 其性能可以与国外同类产品相媲美。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTT: 美国壳牌化学公司;
无碱 GF: 沈阳玻璃纤维厂;
增韧剂: KT-22, 自制;
结晶成核剂: P250, 德国布吕格曼公司;
PBT: 德国巴斯夫公司;
PET: 上海涤纶厂;
PC: 重庆长风化工厂;
十溴二苯乙烷: 美国雅宝公司;
溴化聚苯乙烯: 美国雅宝公司;
三氧化二锑: 沈阳华昌锑业有限公司;
其它添加剂: 市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机: TSE-30 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: WG-100 型, 无锡格兰机械有限公司;
微机控制电子万能试验机: RG L-20 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: RXJ-5.5 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: SRZ-400C 型, 长春市智能仪器设备联合研究所;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型, 南京江宁分析测试仪器厂。

1.3 试样制备

图 1 为制备 30% GF 增强阻燃 PTT 工程塑料的工艺流程。

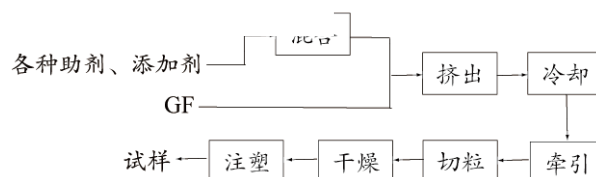


图 1 30% GF 增强阻燃 PTT 的制备工艺流程图

1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341-2000 测试, 测试速率为 2.0 mm/min;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试温度为 240℃, 砝码负荷为 3.8 N;

垂直燃烧实验按 GB/T 2408-1996 测试。

2 结果与讨论

众所周知, 采用 GF 增强可使塑料的力学性能

大幅度提高,但当 GF 的质量分数达 30% 时,性能的提高趋于平缓,因此,通常将增强材料 GF 的质量分数控制在 30% 左右^[3]。笔者在研制 GF 增强阻燃 PTT 时,亦将 GF 的质量分数定为 30%。

2.1 增韧剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

增韧剂可以使 GF 与 PTT 之间的作用力增强,对材料性能有一定的影响。增韧剂的不同用量对 GF 增强 PTT 的增韧效果不尽相同。为了考察增韧剂对 GF 增强 PTT 性能的影响,笔者在 PTT/GF/结晶成核剂体系(质量比为 70/30/0.3)中不加或分别加入 3 份、5 份和 8 份增韧剂 KT-22,配方分别记作 1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]。表 1 列出增韧剂对 GF 增强 PTT 性能的影响。

表 1 增韧剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

项 目	配 方			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	11.94	11.09	13.49	14.17
拉伸强度 /MPa	82.20	81.75	77.97	76.91
断裂伸长率 /%	11.64	10.26	10.21	11.08
弯曲强度 /MPa	128.04	129.85	126.68	115.36
弯曲弹性模量 /GPa	7.352	7.854	7.107	6.849
MFR /g·(10 min) ⁻¹	38.976	36.540	34.152	42.874

由表 1 可知,GF 增强 PTT 的悬臂梁缺口冲击强度随着增韧剂用量的增加呈先降低后升高趋势。拉伸强度随着增韧剂用量的增加而有所下降。断裂伸长率稍有下降,变化不大。弯曲强度和弯曲弹性模量则随着增韧剂用量的增加先变大后减小,在增韧剂用量为 3 份时分别达到最大值。

增韧剂 KT-22 是丙烯酸酯与缩水甘油酯双官能化的乙烯类共聚物,与 GF 中的 Si 形成 Si—O 键,使 GF 与 PTT 结合更加紧密,增加了体系的粘度。从表 1 还可看出,增韧剂用量为 5 份时,体系的 MFR 最小。

综合热学性能和力学性能,对 PTT/GF/结晶成核剂体系增韧剂 KT-22 的最佳用量为 3 份。

2.2 结晶成核剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

影响 GF 增强 PTT 力学性能的因素除了增韧剂外,结晶成核剂的效果也不容忽视。PTT 树脂是一种半结晶型热塑性塑料,通常其力学性能受材料结晶度的影响。研究发现,无结晶成核剂时,PTT/GF/增韧剂共混体系的力学性能不是很理想。为了增大 PTT 树脂的结晶度,在 PTT/GF/增韧剂共混体系(质量比为 67/30/3)中不加或分别添加 0.3 份、0.5 份和 0.8 份结晶成核剂 P250,配方分别记作 5[#]、6[#]、

7[#]和 8[#],考察其对体系力学性能的影响,结果见表 2。

表 2 结晶成核剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

项 目	配 方			
	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	12.28	11.09	9.00	8.276
拉伸强度 /MPa	78.66	81.74	84.97	85.28
断裂伸长率 /%	9.87	10.26	11.20	11.29
弯曲强度 /MPa	123.45	129.85	133.85	131.82
弯曲弹性模量 /GPa	8.291	7.854	7.976	7.682

在 PTT 树脂中加入结晶成核剂后,PTT 树脂的结晶度提高,刚性随之增加,表现出缺口冲击强度下降。另外,GF 作为异相材料加入,在理论上对 PTT 有异相成核作用,而结晶成核剂的加入使 PTT 结晶速率加快,结晶度增大,促进了制品定型,缩短了生产周期,并使异相成分 GF 与 PTT 之间的作用力进一步增强,GF 增强 PTT 的刚性和韧性进一步提高。这些性能数据的明显变化可以从表 2 中看出。

另外,从表 2 还可发现,结晶成核剂添加量为 0.5 份时效果最好。此时 GF 增强 PTT 的拉伸强度和弯曲强度分别提高到 84.97 MPa 和 133.85 MPa,增幅均达到 8%。而随着结晶成核剂的加入,悬臂梁缺口冲击强度呈下降趋势。

2.3 其它聚酯对 GF 增强 PTT 性能的影响

为使 GF 增强 PTT 的力学性能进一步提高,并改善其加工流动性,笔者将未加及分别添加 PBT、PET、PC 到 GF 增强 PTT 体系中作对比试验,配方依次记为 9[#]、10[#]、11[#]、12[#]。考察其对 GF 增强 PTT 性能的影响,结果见表 3。

表 3 其它聚酯对 GF 增强 PTT 性能的影响

项 目	配 方			
	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]
缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	11.52	16.91	11.34	19.84
拉伸强度 /MPa	94.97	99.16	84.55	90.60
断裂伸长率 /%	8.04	10.51	8.08	8.85
弯曲强度 /MPa	145.53	172.76	133.93	146.55
弯曲弹性模量 /GPa	9.57	10.64	9.76	10.64

注:9[#]为 PTT/GF/增韧剂/结晶成核剂的质量比为 60/30/3/0.5;10[#]中加入 10 份 PBT,11[#]中加入 10 份 PET,12[#]中加入 10 份 PC。

笔者认为,加入的 PBT、PET 和 PC 在高温挤出的过程中与部分 PTT 发生了酯交换反应,从而使 PTT 与 PBT、PET 和 PC 结合更加紧密,相容性增加。

众所周知,PET 具有高弯曲弹性模量和低冲击强度,从表 3 可看出,PET 虽然使 GF 增强 PTT 的弯曲弹性模量有一定的提高,但却使弯曲强度和拉伸

强度降低明显, 不是很理想。而添加了 PBT 的 10[#] 配方, PTT 的性能受到 PBT 高韧性和高冲击强度的影响, 表现出悬臂梁缺口冲击强度有所提高。12[#] 配方中, PC 优异的冲击韧性使 PTT 的悬臂梁缺口冲击强度和弯曲弹性模量上升明显。

由表 3 可以看出, 10[#] 配方的综合力学性能最佳。添加了 PBT 的 10[#] 配方材料不但保持了 GF 增强 PTT 材料原有的刚性和韧性, 也沿袭了 PBT 的易加工性, 使 GF 增强 PTT 的流动性得到改善, 加工更加简便易行。

2.4 阻燃剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

溴、锑类阻燃剂与 PTT 树脂在理论上有一定的相容性, 于是笔者在 GF 增强 PTT 的基础上添加了工业上常用的溴锑复合阻燃剂。根据经验, 溴阻燃剂和锑阻燃剂的质量比为 3 : 1 时阻燃效果最好。另外, 考虑到不同的阻燃剂复合对 GF 增强 PTT 的阻燃程度不尽相同, 笔者在研制 GF 增强阻燃 PTT 的过程中, 选用了十溴二苯乙烷和溴化聚苯乙烯 2 种不同的溴阻燃剂分别和三氧化二锑复合, 添加到 GF 增强 PTT 中。表 4 列出阻燃剂对 GF 增强 PTT 性能的影响。

表 4 阻燃剂对 GF 增强 PTT 性能的影响

项 目	配 方			
	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	14.850	13.063	12.125	14.240
拉伸强度 / MPa	99.73	116.04	119.27	127.17
断裂伸长率 / %	11.73	9.86	9.40	9.15
弯曲强度 / MPa	162.94	153.16	166.81	179.34
弯曲弹性模量 / GPa	9.680	10.215	10.868	10.320
阻燃等级	FV - 2	FV - 0	FV - 1	FV - 0

注: 13[#] 为 PTT/GF/PBT/增韧剂/结晶成核剂的质量比为 50/30/10/3/0.5; 14[#] 中加入 8 份十溴二苯乙烷, 15[#] 中加入 10 份溴化聚苯乙烯, 16[#] 中加入 12 份溴化聚苯乙烯。

由表 4 可知, 14[#] 配方的拉伸强度有所提高, 缺口冲击强度和弯曲强度有所下降, 其阻燃性达到 FV - 0 级。15[#] 配方虽然其综合力学性能优于 14[#] 配方, 但其阻燃性能不是很好, 仅仅达到 FV - 1 级。当加入溴化聚苯乙烯 12 份时(16[#]), 阻燃性能达到 FV - 0 级。综合考虑性能和成本两个因素, 16[#] 配方最为成功。

现在美国 RTP 公司已经向市场推出了工程塑料领域的系列商品——RTP4700 系列 PTT 树脂基共混物^[4], 其中牌号为 RTP4705 的商品即是 30% GF 增强阻燃 PTT 工程塑料。RTP4705 与笔者所研制的 30% GF 增强阻燃 PTT(16[#]) 的主要力学性能

比较如表 5 所示。

表 5 16[#] 配方材料与商品 RTP4705 的性能比较

项 目	16 [#] 配方材料	RTP4705
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	14.240	8
拉伸强度 / MPa	127.17	124
断裂伸长率 / %	9.15	1 ~ 2
弯曲强度 / MPa	179.34	172
弯曲弹性模量 / GPa	10.320	

从表 5 可以看出, 笔者研制的 30% GF 增强阻燃 PTT 的综合力学性能均优于美国 RTP 公司的同类产品 RTP4705, 具有较高的性能优势。

另外, 笔者所研制的 30% GF 增强阻燃 PTT 易于加工, 可以实现工业化生产。考虑到工业化生产要求工艺简便, 为了提高生产效率, 笔者省去 PTT 树脂切片挤出前的干燥工序, 经对比, 30% GF 增强阻燃 PTT 的力学性能稍有下降, 但降幅不超过 5%, 不影响 30% GF 增强阻燃 PTT 工程塑料的优异综合性能。

3 应用

30% GF 增强阻燃 PTT 是为东北某汽车公司开发研制的。客户对材料提出如下要求: ①阻燃性好, 阻燃剂在材料中不析出; ②制品经热处理后表面不喷霜; ③力学性能高; ④材料流动性好, 易加工, 成型周期短。笔者研制的 30% GF 增强阻燃 PTT 力学性能优异; 垂直燃烧达到 FV - 0 级; 结晶成核剂和聚酯的加入改善了材料的流动性及加工性, 符合客户提出的性能要求。

目前, 笔者研制的 30% GF 增强阻燃 PTT 被该汽车公司用于零部件的制造, 满足使用要求, 取得了一定的经济效益。

4 结论

(1) 增韧剂 KT - 22 使 GF 与 PTT 树脂之间的作用力增强, 从而使 GF 增强 PTT 材料的综合性能提高。综合考虑, KT - 22 的最佳用量为 3 份。

(2) 0.5 份结晶成核剂 P250 可使 PTT/GF/增韧剂共混体系的拉伸强度和弯曲强度分别提高到 84.97 MPa 和 133.85 MPa, 增幅分别达到 8%, 同时还可以加快结晶速率, 增大结晶度, 促进制品定型。

(3) PBT 使 GF 增强 PTT 材料在保持原有的刚性和韧性的基础上, 流动性得到改善, 加工更加简便易行。

(4) 12 份溴化聚苯乙烯与 4 份三氧化二锑复配使用, 可使 GF 增强阻燃 PTT 的阻燃级别达到 FV - 0 级, 而力学性能变化不大。

(5) 笔者研制的 30% GF 增强阻燃 PTT 工程塑料可以实现工业化生产,其综合性能可与国外同类产品相媲美。

参考文献

[1] 杨宝武,钱以宏,刘玉莉. 21 世纪新型聚酯材料的性能与应用[J]. 当代石油石化, 2001, 9(8): 26-29.

[2] 陈昌杰. 新型热塑型聚酯—聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)[J]. 上海塑料, 1999(1): 23-28.

[3] 杨得志, 庞纯, 赵建青, 等. 玻纤增强阻燃 PET 的研制[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(4): 8-11.

[4] 钱芝龙. PTT 工程塑料的开发和应用[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 32-33.

DEVELOPMENT OF FLAME RETARDANT AND GLASS FIBER REINFORCED PTT ENGINEERING PLASTIC

Lü Tongjian^{1,2}, Chang Huaichun¹, Yin Yuxia^{1,2}, Liu Jingli^{1,2}, Cui Yong^{1,2}, Zhang Guangwei³, Luo Yu³

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

2. Institute of Chemical Science, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

3. Shenyang Ketong Polymer Plastics Co. Ltd., Shenyang 110036, China)

ABSTRACT A kind of flame retardant and glass fiber reinforced poly(trimethylene terephthalate) (PTT) engineering plastic was prepared. The influence of nucleating agents, toughening agents and other polymers on the properties of modified PTT was studied. The results showed that the flowability was improved, the integrated properties were increased markedly. The crystallinity was improved and the production period was shortened by adding proper nucleating agent, toughening agent and other polymers. When adding 12 phr Br/Sb flame retardant system, the flame retardant property of glass fiber reinforced PTT could reach the grade of FV-0.

KEYWORDS poly(trimethylene terephthalate), glass fiber, nucleating agent, toughening agent, reinforcing, flame retardant

佛山巴顿菲尔推出高速 PE-RT 管材挤出生产线

由于耐高温聚乙烯(PE-RT)管材优秀的长期静液压强度以及相对于其它材料的众多优点,它在国内地板供暖管道系统中的市场占有率正在稳步上升。佛山市巴顿菲尔塑料设备有限公司这一国内领先的塑料挤出机械制造商,凭借着在管材挤出方面的丰富经验,成功开发出高速度的 PE-RT 管材挤出生产线。PE-RT 管材高速挤出的先决条件是恰当的挤出设备。不同于普通的 HDPE 原料,PE-RT 的分子量分布比较窄,这令其挤出加工部件的设计与 HDPE 有所不同。为此,巴顿菲尔管材挤出的专家对该公司用于 HDPE 管材的挤出部件进行了精心改造,达到了高速度挤出 PE-RT 管材的目标,并且保证管材的高质量。

生产线采用了巴顿菲尔高性能的单螺杆挤出机 BCE1-60-30B,它的经过优化设计的屏障螺杆和开槽机筒保证了均质的熔体以及稳定的挤出力。挤出机配备的高扭矩齿轮箱,足以应付生产 PE-RT 时挤出背压比 HDPE 更高的情况。生产线主要生产 20 mm × 2.0 mm 以及 16 mm × 2.0 mm 这两种规格的 PE-RT 管材,采用的模具是长期成功地用于生产 HDPE 管材的篮式模具。通过对现有模具的改造,有效避免了挤出过程中熔体破裂的情况,保证 PE-RT 管材表面的高光洁度。碟片式的定径套因为与管材表面的摩擦力最小而被应用,安装在定径套前面的喷淋水环在管材表面形成润湿的表面,避免管材与定径套发生粘连。除挤出部件之外,完美匹配的下游设备对于保证高速度挤出质量优异的 PE-RT 管材同样非常重要。生产线总冷却长度约为 27 m,包括了一台双室真空定径机以及三台冷却水槽。冷却长度配置的目的是为了满足以 25 m/min 的线速度生产 20 mm

× 2.0 mm 的管材时所需要的冷却量,同时考虑了盘管所需要的额外的冷却。巴顿菲尔在其多种类型切割机之中选择了飞刀切割机来配套 PE-RT 管材生产线。高速度生产的 PE-RT 管材由直接安装在飞刀切割机 AC 伺服电机上的刀具切断,产生的切口非常平滑而且不产生任何锯屑。PE-RT 管材通常以成卷的方式提供,以便于地板采暖管道系统的安装。巴顿菲尔专门开发了半自动的双工位盘管机 HW1300/2,适用于最大直径 32 mm 的管材。盘管机有两种工作模式,启动新卷时采用低速模式,正常生产时采用带张力控制的全速模式。由电机驱动连续排线装置,保证盘管整齐,最大盘管长度为 300 m。在盘管机运行包括启动新卷的整个过程中仅需一人操作。(中化网)

青岛中科塑机公司推出 PMMA/ASA 彩色塑钢门窗异型材共挤机

一种专门与塑钢门窗异型材生产线配套使用的 PMMA/ASA 彩色塑钢门窗异型材共挤机和 PVC 胶条共挤机,最近由青岛中科塑料机械有限公司开发成功,并正式推向市场,收到用户普遍欢迎。我们发现,在房屋建筑中大都采用单一的白色塑钢门窗,确实显得有些单调。一向致力于新品研发的青岛中科塑料机械有限公司,在市场调研中发现了这一商机,组织科技人员迅速研制了专门于塑钢门窗异型材生产线配套使用的彩色塑钢门窗异型材共挤机和 PVC 胶条共挤机。这种彩塑共挤机和胶条共挤机采用了 PMMA/ASA/PVC 专用螺杆,具有塑化好、能耗低,型材表面平整光亮、稳定性好等优点,目前已被国内几十家型材生产企业引进使用。用其生产的 PMMA/ASA 彩色塑钢门窗异型材色彩鲜艳、不褪色,外形美观,且抗老化、抗紫外线。(周茂林)