

阻燃增强 PET 工程塑料的研制

刘学习 雷长明 程振民 戴千策

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要 通过熔融共混工艺, 利用双螺杆挤出机制备了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/玻璃纤维(GF)/溴化环氧树脂共混体系, 研究了各组分对共混体系力学性能和阻燃性能的影响。结果表明, GF 含量的增加不仅可以全面提高共混体系的力学性能, 而且可以提高共混体系的阻燃性能; 随着阻燃剂溴化环氧树脂含量的增加, 共混体系的阻燃性能显著改善, 但力学性能稍有下降。

关键词 阻燃 聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 溴化环氧树脂

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)工程塑料是当今世界上 PET 非纤应用领域活跃的研发热点之一。尤其是近年来, PET 以其优良的性能、较低的生产成本和较高的性价比而在汽车用塑料中所占比例不断增加。美国是 PET 生产和用量最多的国家, 汽车上的应用占其国内 PET 产量的 1/3 以上, 并且汽车用 PET 以年均 5% 的速度增长, 2000 年已达到了 14 kt (不包括合金)^[1]。欧洲最近也开始以 PET 代替尼龙(PA)传统应用领域的开拓工作。用作汽车、电机、电子设备的部件时, 要求 PET 必须具有良好的阻燃性能, 因此 PET 阻燃技术的研究也成为近年研究的一个热点^[2-3]。

随着安全和环保要求的提升, 以溴类阻燃剂为主的各类阻燃产品需求大增, 其中溴化环氧树脂作为一种新型阻燃剂在国内外市场上日益受到重视。溴化环氧树脂具有优良的热稳定性和光稳定性, 与基体相容性好, 不会产生多溴代二苯恶英和多溴代二苯并呋, 不在欧盟颁布的禁令之内, 而且价格适中, 主要用于聚对苯二甲酯丁二酯(PBT)、PET、PA、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)等的阻燃^[4-5]。笔者将溴化环氧树脂添加到 PET/GF 体系中用以改善 PET/GF 的阻燃性能, 研究了各组分对共混体系力学性能和阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PET: 特性粘度为 0.855 ~ 0.870 dL/g, 密度 1.40 g/cm³, 珠海裕华聚酯厂;

GF: 合股无捻粗纱 930, 浙江桐乡巨石集团;

抗氧化剂: 1010 和 168, 瑞士 Ciba-Geigy 公司;

溴化环氧树脂: GR20000, 广饶海丰盐化有限公司;

三氧化二锑: 济南湘蒙阻燃材料有限公司。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: MAPER-25 型, 卢森堡 Gauder 公司;

注塑机: TTI-80 型, 东华机械厂;

干燥箱: WG100A 型, 上海亿达华试验仪器有限公司;

万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: XJU-22J 型, 承德试验机厂;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京江宁县分析仪器厂;

氧指数测定仪: HC-2 型, 南京江宁县分析仪器厂。

1.3 试样制备

将 PET 切片在 140℃干燥 6 ~ 8 h, 加入抗氧化剂 1010、168 和阻燃剂溴化环氧树脂及阻燃协效剂三氧化二锑, 混合后从双螺杆挤出机主加料斗计量加入, 连续 GF 无捻粗纱从辅助加料口引入。将挤出机温度设定为 240 ~ 275℃, 螺杆转速为 160 r/min。挤出料条经水冷、牵引拉伸, 用切粒机造粒备用。通过引入不同股数的纤维来改变混合体系中纤维含量。取少量粒料干燥后在 600℃马弗炉中焙烧 6 h, 测定 GF 的质量分数。剩余粒料经注塑机直接注塑成力学性能测试试样和阻燃性能测试试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 测试温度 23℃, 相对湿度 50%;

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

燃烧性能按 ANSI/UL94 -2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的阻燃性能

聚合物的燃烧是一个非常复杂的物理、化学现象。燃烧首先在聚合物分子链上生成氢的过氧化合物,并立即分解成 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 等游离基,可燃性气体与空气中的氧气进行燃烧反应,实质上是 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 等游离基之间的化学反应。因此,要阻止或延缓燃烧的发生,必须加入适当的阻燃剂来捕捉燃烧时产生的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{R}\cdot$ 等游离基,从而实现阻燃的目的。

笔者选用溴化环氧树脂和三氧化二锑作为复合阻燃剂。根据经验,溴化环氧树脂与三氧化二锑的质量比为 3:1 时,阻燃效果较好。固定此比例,考察溴化环氧树脂对共混体系阻燃性能的影响,结果见表 1。由表 1 可以看出,随着共混体系中溴化环氧树脂用量的增加,共混体系的阻燃性能逐步改善。加入质量分数 8% 的溴化环氧树脂,共混体系的阻燃性能虽有一定的改善,但效果不是很明显,仍不能满足阻燃的要求。一般来说,阻燃剂的添加量都有一临界值,只有添加量大于此临界值,阻燃剂才会表现出明显的阻燃效果。加入质量分数 16% 的溴化环氧树脂时,共混体系的氧指数提高至 26.5%,同时燃烧性能达到 V-0 级,已完全可以满足阻燃要求。

表 1 溴化环氧树脂对 PET 阻燃性能的影响

项 目	溴化环氧树脂质量分数 / %			
	0	8	16	24
氧指数 / %	20.2	22.0	26.5	29.3
燃烧性能 (UL94)	HB	V-2	V-0	V-0

固定溴化环氧树脂质量分数为 16%,考察 GF 用量对共混体系阻燃性能的影响,结果见表 2。由表 2 可以看出,GF 的加入,可以进一步改善共混体系的阻燃性能,且随着 GF 用量的增加,共混体系的氧指数逐步增加。也就是说,达到同样的阻燃效果,GF 增强 PET 需要较少的阻燃剂。原因可能在于 GF 作为不燃物阻碍了热量的传递。

表 2 GF 对 PET/溴化环氧树脂体系阻燃性能的影响

项 目	GF 质量分数 / %			
	0	15	25	30
氧指数 / %	26.5	28.0	28.5	29.0
燃烧性能 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0

2.2 共混体系的力学性能

固定 GF 质量分数为 20%,溴化环氧树脂的用

量对 GF 增强 PET 力学性能的影响见表 3。由表 3 可以看出,随溴化环氧树脂用量的增加,共混体系的拉伸强度和弯曲强度先增加后下降,而缺口冲击强度正好相反。由表 3 还可看出,即使溴化环氧树脂的质量分数高达 24%,共混体系的力学性能也下降不大。可见,溴化环氧树脂非常适合于 GF 增强 PET 的阻燃。

表 3 溴化环氧树脂对 GF 增强 PET 阻燃性能的影响

项 目	溴化环氧树脂质量分数 / %			
	0	8	16	24
拉伸强度 / MPa	87.2	95.8	85.1	84.0
弯曲强度 / MPa	124.7	140.5	133.2	118.0
缺口冲击强度 / $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	73.0	66.3	70.6	75.6

溴化环氧树脂的加入导致 GF 增强 PET 力学性能增加的原因在于,溴化环氧树脂可以对 PET 进行扩链,提高了 PET 树脂基体的分子量,从而提高了共混体系的力学性能。溴化环氧树脂的结构式见图 1,扩链反应过程见图 2。

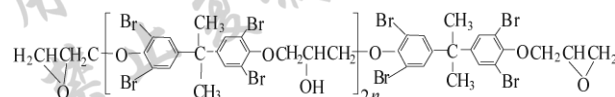
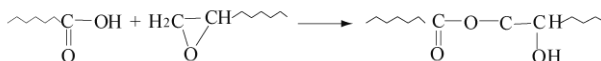


图 1 溴化环氧树脂的结构式

酯化



醚化

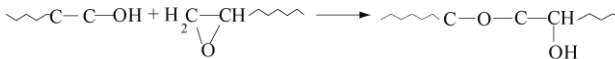


图 2 溴化环氧树脂对 PET 的扩链反应

2.3 与国外同类产品的性能比较

GF 增强 PET 的力学性能一般随 GF 用量的增加而明显提高。但 GF 用量太大,难以加工,并且制品会有浮纤现象。工业生产中,GF 的质量分数一般控制在 50% 以下。当 GF 质量分数达 30% 时,性能的提高趋于平缓。因此综合考虑力学性能与加工性能,通常将 GF 的质量分数控制在 30% 左右^[6]。笔者开发的阻燃增强 PET 与美国杜邦公司牌号为 FR530 同类产品的力学性能对比见表 4。由表 4 可以看出,新开发的阻燃增强 PET 虽然与 FR530 的各项性能还有一定差距,但差别不大,完全可以取代。另外,美国杜邦公司 FR530 在国内销售价格为 42 000 元/t 左右,而笔者开发的阻燃增强 PET 成本仅 15 000 元/t,价格优势明显,并已成功应用于低压电器开关,见图 3。



图 3 低压电器开关

表 4 阻燃增强 PET 的性能比较

材料	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	氧指数 / %	燃烧性能	GF 质量分数 / %
杜邦 FR530	127.8	199.3	140.1	32.0	V-0	31.2
阻燃增强 PET	118.7	178.3	120.5	29.0	V-0	30.0

3 结论

在 PET 中加入质量分数 16% 的溴化环氧树脂, 可使 PET 的氧指数由 20.2% 提高至 26.5%, 达到 UL94 V-0 级, 用质量分数 30% GF 增强的阻燃 PET 的氧指数更高, 达 29.0%。由于溴化环氧树脂

对 PET 有扩链作用, 少量溴化环氧树脂的加入可以改善增强 PET 的力学性能, 高用量的溴化环氧树脂可使增强 PET 的力学性能少量降低, 可见溴化环氧树脂非常适合于增强 PET 的阻燃。新开发的阻燃增强 PET 与美国杜邦公司同类产品 FR530 各项性能基本相当, 完全可以取代, 同时成本优势明显。

参考文献

[1] Xanthos M. Processing and properties of PET foam laminates for building /construction applications[J]. Plastics Engineering, 2000 (1): 39 - 45.

[2] 宋学智. 改性 PET 工程塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 1992, 20(1): 50 - 53.

[3] 刘森林, 梁伯润. PET 工程塑料的发展[J]. 工程塑料应用, 1997, 25(5): 53 - 57.

[4] 华工. 道恩研发溴化环氧树脂阻燃材料[J]. 塑料科技, 2006 (3): 39.

[5] 欧育湘. 阻燃剂——制造、性能及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996.

[6] 裴运同, 杨军忠, 李德文, 等. 增强阻燃 PET 工程塑料的研究[J]. 中国塑料, 2003(1): 58 - 62.

DEVELOPMENT OF FLAME RETARDANT PET ENGINEERING PLASTICS

Liu Xuexi, Lei Changming, Cheng Zhenmin, Dai Gance

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT By melt blending process, a kind of flame retardant and glass fiber reinforced PET engineering plastics was prepared with a double screw extruder. The influence of every component on mechanical properties and flame retardancy of the system was studied. The results showed that the increase of the content of glass fiber could improve mechanical properties as well as flame retardancy, when the content of the brominated epoxy resin increased, the flame retardancy of the blending system was improved remarkably with a few negative effect on mechanical properties.

KEYWORDS flame retardant, PET, glass fiber, brominated epoxy resin

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www. epa1973. com) 网站已开设“技术转让与合作”栏目, 以便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让, 公司新产品、新技术简介等方面。

另外, 为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍, 人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内, 可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 国内外公开发行, 屡获国家期刊奖, 是中国塑料行业的权威媒体, 知名度高, 发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息的真实性证明, 并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031
电话: 0531 - 85878057 85878278 传真: 0531 - 85947355 85878224 E-mail: epa@ epa1973. com