

环保阻燃增强 PBT 的研制及应用

王少君 李淑杰 郭运华 米永存 曹建芳

(山东道恩集团公司山东省塑料树脂工程技术研究中心, 龙口 265703)

摘要 研制了环保阻燃增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。分别采用十溴二苯乙烷、溴化环氧树脂及溴化聚苯乙烯和 Sb_2O_3 作为阻燃剂,最终确定十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 体系为最佳性价比体系,十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 的最佳配比为 2.25 1 左右,最经济的阻燃剂总用量为 13 份。增韧试验结果表明,增韧剂 AX8900 的增韧效果要优于接枝 PE,当其用量为 2 份时即可满足材料的各项性能指标要求。该材料成功用于电子零件、散热风扇等。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 环保 阻燃 增强

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶、线型饱和聚酯。它具有优异的力学性能、电学性能、耐化学药品性、易成型及吸湿率低等特点,是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,被广泛用于汽车、电子电器制造业中,用于制造力学强度要求较高的零件和耐热、耐冲击、耐磨的零件等,已成为五大工程塑料中重要的一员。然而,纯 PBT 也存在着阻燃性不好(只能达到 UL 94 HB 级)、缺口冲击强度低、热变形温度不高等缺点,从而限制其在某些领域的应用。而玻璃纤维(GF)增强 PBT 能大幅度提高材料的冲击强度和热变形温度。PBT 的阻燃并非新的课题,其阻燃方法有多种,传统且成熟的方法有十溴二苯醚(DBDPE)和 Sb_2O_3 复配,阻燃效果非常好,也是目前大部分阻燃 PBT 所采用的方法。

由于人们对环境污染和安全因素的日益重视,此类产品目前正面临挑战;虽然欧盟 2005 年 10 月已经停止了对 DBDPE 的限制,允许其继续使用,不过每 4 年还需对其进行评估,据预测,待现在正在进行的全部阻燃剂的危害性评估完成后,还有可能被限用或禁用。另外一些工业发达国家出于技术壁垒和某种偏好,对 DBDPE 阻燃剂存在一定偏见,因此,虽然欧盟 RoHS 指令已排除了 DBDPE,但世界范围内对环保阻燃体系的研究一直十分火热。笔者主要选择了 3 种环保型阻燃体系来研制环保阻燃增强 PBT,并对其性能进行比较,还围绕着该体系的增韧进行了一系列的试验,使材料的性能满足那些做出口制品的客户的要求^[1~4]。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 南通星辰合成材料有限公司;

十溴二苯乙烷: DBDPO, 寿光卫东化工有限公司;

Sb_2O_3 : 常德辰州锑品有限责任公司;

溴化环氧树脂: BEO-30, 无锡迪爱生环氧有限公司;

溴化聚苯乙烯母粒: PBT 620, 美国 Albemarle 公司;

接枝 PE: 市售;

增韧剂: AX8900, 市售;

GF: 2000#, 市售。

1.2 仪器与设备

高速搅拌机: 10 L, 张家港亿利机械有限公司;

双螺杆挤出机: 南京橡塑机械厂;

注塑机: SZ-160, 宁波东方塑料机械有限公司;

电子拉伸试验机: 美国 Instron 公司;

智能数显冲击试验机: NA18JD 型, 承德德胜试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: $\mu\text{PNA18RZ}-400\text{C}$ 型, 吉林大学科教仪器厂;

维卡热变形温度测试仪: NA18RW-300MA 型, 承德宝华电器有限公司。

1.3 制备工艺

(1) 环保阻燃增强 PBT 制备工艺流程

环保阻燃增强 PBT 制备工艺流程见图 1。

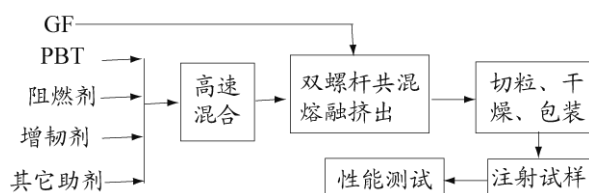


图 1 环保阻燃增强 PBT 制备工艺流程图

(2) 环保阻燃增强 PBT 的挤出工艺条件

环保阻燃增强 PBT 的挤出工艺条件见表 1。

表 1 挤出工艺条件

项 目	一区	二区	三区	四区	五区	六区	机头
各区温度 /℃	210	235	235	230	225	225	220
主机螺杆转速 / $r \cdot \min^{-1}$	240						
喂料转速 / $r \cdot \min^{-1}$	24						
GF	2 根						

(3) 试样注塑工艺条件

注塑机机筒前段温度 230℃, 中段温度 225℃, 后段温度 220℃; 注塑压力 5.5 MPa。

1.4 性能测试

- 缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;
- 拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;
- 燃烧性能按 ANSI/UL 94 - 2003 测试。

2 结果与讨论

2.1 3 种环保阻燃剂的选择

表 2、表 3 分别是 3 种阻燃剂阻燃增强 PBT 时, 1.6 mm 的阻燃试样达到 UL 94 V - 0 级时的配方及其性能。

表 2 3 种阻燃剂阻燃增强 PBT 的配方

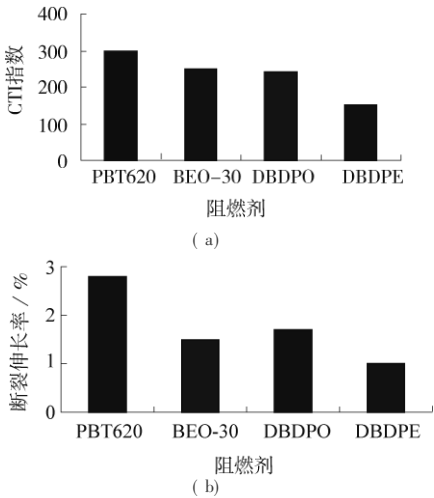
材 料	配方代号		
	DBDPO	BEO	PBT620
PBT /份	54	52	49
GF /份	30	30	30
十溴二苯乙烷 /份	10		
溴化环氧树脂 /份		12	
溴化聚苯乙烯母粒 /份			14
Sb ₂ O ₃ /份	4	4	4

表 3 3 种阻燃增强 PBT 的性能

项 目	配方代号		
	DBDPO	BEO	PBT620
灰分 /%	30.1	29.4	30.9
MFR / $g \cdot (10 \min)^{-1}$	26.5	38.1	21.4
拉伸强度 /MPa	110.5	100.7	115
断裂伸长率 /%	2	2	4
弯曲强度 /MPa	174.5	133	178
弯曲弹性模量 /GPa	8.24	7.6	9.1
缺口冲击强度 / $kJ \cdot m^{-2}$	8.3	7.9	13.5
热变形温度 /℃ (1.82 MPa)	220.4	210.2	220.3
阻燃性 (1.6 mm, UL 94)	V - 0	V - 0	V - 0

图 2 是不同阻燃体系电气性能和 180℃ 老化两周后的断裂伸长率。

从表 2、表 3 和图 2 可以看出, 要达到 UL 94 V - 0 级, PBT620、BEO - 30、DBDPO 3 种阻燃剂的用量分别是 14、12、10 份。从性能来看, 采用溴化聚苯乙烯母粒所制备材料的综合性能最高, 尤其是电气性能很高, 这是因为溴化聚苯乙烯分子量高, 所含游



a—电气性能; b—断裂伸长率

图 2 不同阻燃体系电气性能和 180℃ 老化两周后的断裂伸长率

离溴素、杂质质量低, 热稳定性好, 分解温度高, 同时与基体树脂的相容性好, 分散均匀。而如果阻燃剂中杂质含量高, 分解温度低, 与基体相容性差, 加工过程造成分解、氧化, 必然要影响到最终材料的力学、电气性能。采用十溴二苯乙烷所制备的材料除了缺口冲击强度差一些, 其它性能居中, 采用溴化环氧树脂所制备的材料流动性最高, 适合制作形状复杂、要求流动性高的制品。从阻燃剂的市场售价来看, 溴化聚苯乙烯母粒的价格在 42 元/kg 左右; 溴化环氧树脂的价格在 35 元/kg 左右; 十溴二苯乙烷是最便宜的, 价格在 30 元/kg 左右, 其性能居中。基于性价比的考虑, 笔者最终选择十溴二苯乙烷为环保阻燃增强 PBT 的主阻燃剂。

2.2 阻燃剂配比、用量对材料性能的影响

(1) 阻燃剂最佳配比的选择

固定阻燃剂的总用量为 13 份, 考察十溴二苯乙烷与 Sb₂O₃ 的质量比对材料阻燃性能的影响。表 4 给出了环保阻燃增强 PBT 的配方及阻燃性能。

表 4 十溴二苯乙烷和 Sb₂O₃ 质量比对材料阻燃性能的影响

项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PBT /份	56	56	56	56	56
GF /份	30	30	30	30	30
十溴二苯乙烷 /份	13	10	9	8	7
Sb ₂ O ₃ /份		3	4	5	6
阻燃性 (1.6 mm, UL 94)	V - 1	4 根 V - 0 1 根 V - 1	V - 0	3 根 V - 0 2 根 V - 1	1 根 V - 0 4 根 V - 1

从表 4 可以看出, 并不是任何比例的十溴二苯乙烷和 Sb₂O₃ 都会起到相同的阻燃效果, 而是两者之间有一个最佳配比, 表 4 中 3[#] 配方的阻燃效果最

好,此时十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 的配比大体是 2.25 :1,这和一些资料上报道的配比(2.5 :1)基本接近。

(2) 阻燃剂最佳用量的选择

考虑到材料的成本,又做了阻燃剂的最佳用量的试验。固定十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 的配比为2.25 :1,阻燃剂的总用量分别为 11、12、13、14、16 份,其试验配方和性能见表 5。

表 5 不同用量阻燃剂阻燃增强 PBT 的阻燃性能

阻燃剂用量/份	11	12	13	14	16
PBT/份	57	56	55	54	53
GF/份	30	30	30	30	30
十溴二苯乙烷/份	7.6	8.3	9	9.7	11.1
Sb_2O_3 /份	3.4	3.7	4	4.3	4.9
其它助剂/份	2	2	2	2	2
阻燃性(1.6 mm, UL 94)	2 根 V-0 3 根 V-1	4 根 V-0 1 根 V-1	V-0	V-0	V-0

由表 5 可以看出,当十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 的配比为 2.25 :1 时,阻燃剂的总用量在 13 份以上都可以达到 UL 94 V-0 级的阻燃效果。

(3) 阻燃剂的用量对材料力学性能的影响

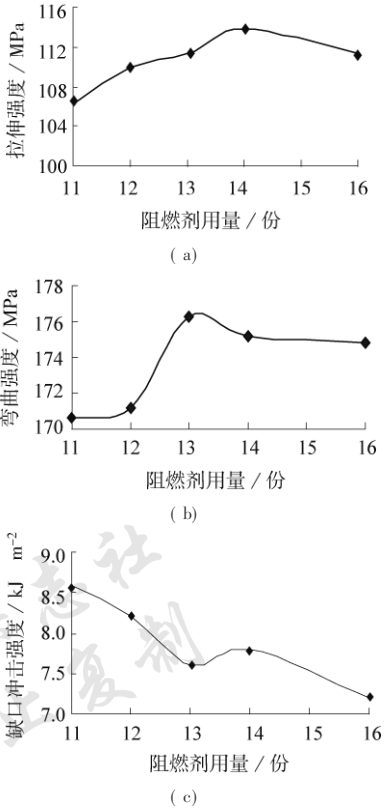
阻燃剂的用量除会影响阻燃性能之外,对材料的力学性能也会产生一定的影响,图 3 给出了十溴二苯乙烷和 Sb_2O_3 的配比为 2.25 :1,阻燃剂的用量分别为 11、12、13、14、16 份时对材料力学性能的影响。

由图 3 可以看出,随着阻燃剂用量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度都是先呈上升趋势,在用量达到 13 份或 14 份时又呈下降趋势;简支梁缺口冲击强度基本呈下降趋势。这是因为阻燃剂在一定程度上也起到了填料的作用,填料是刚性的,所以拉伸强度和弯曲强度开始是提高的,但当阻燃剂达到一定量的时候,阻燃剂在 PBT 中的分散性和相容性存在的问题就显现出来,所以拉伸强度和弯曲强度又呈下降趋势,这也是需要进一步改善的地方。此外,填料在基体中起到应力集中点的作用,不能在受力时变形,也不能中止裂纹和产生银纹,吸收冲击能量,因此材料脆性增加,导致缺口冲击强度呈下降趋势。基于成本的考虑,笔者在实际应用中调节阻燃剂的用量,使其既能满足阻燃要求,又能保持材料的综合力学性能,所以最终确定阻燃剂的用量在 13 份为最佳。

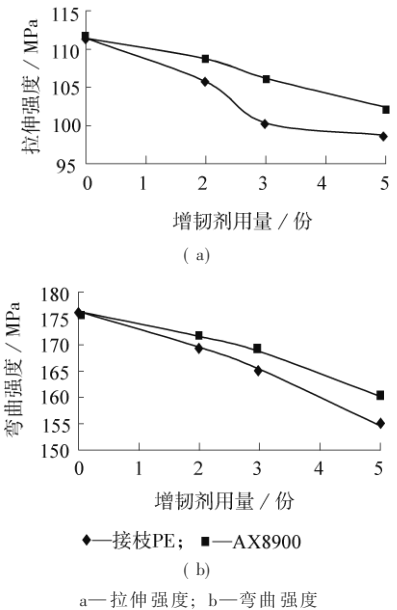
2.3 增韧剂对材料性能的影响

(1) 增韧剂对材料力学性能的影响

图 4 是两种增韧剂对材料的拉伸强度和弯曲强度的影响。



a—拉伸强度; b—弯曲强度; c—缺口冲击强度
图 3 阻燃剂的用量对材料力学性能的影响



a—拉伸强度; b—弯曲强度
图 4 增韧剂的用量对材料力学性能的影响

由图 4 可以看出,加入增韧剂比不加增韧剂的环保阻燃增强 PBT 的拉伸强度和弯曲强度均有所降低,但采用 AX8900 为增韧剂的材料比采用接枝 PE 的要好一些。AX8900 是(乙烯/丙烯酸酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯)共聚物,所含缩水甘油酯与很

多化学基团都有高反应活性,如—COOH、—OH、—NH₂。AX8900 所含的活性官能团比接枝 PE 活性要大得多,因此与阻燃剂、GF 的相界面结合力较接枝 PE 的大,所以强度也较高一些。AX8900 比接枝 PE 在 PBT 中分散得要更为均匀,其玻璃化转变温度也比接枝 PE 低,因此改善材料韧性也好于接枝 PE。

图 5 是两种增韧剂对材料缺口冲击强度的影响。由图 5 可见,加入这两种增韧剂都可以提高材料的缺口冲击强度,以 AX8900 为增韧剂的材料缺口冲击强度高一些。考虑到材料的刚韧平衡及成本,最终确定采用 AX8900 为增韧剂,用量为 2 份。

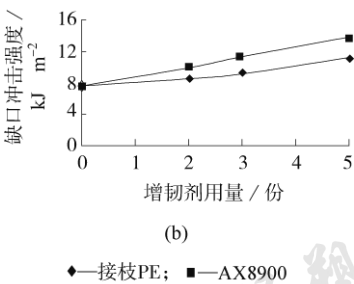


图 5 增韧剂对材料简支梁缺口冲击强度的影响

(2) 增韧剂对材料阻燃性能的影响

表 6 是增韧剂的用量对材料阻燃性能的影响,增韧剂为 AX8900,阻燃剂的总用量为 13 份。由表 6 可以看出,当增韧剂的用量增加时,对材料的阻燃性能也是有影响的,当增韧剂的用量超过 3 份的时候,就不能满足材料的阻燃要求。

表 6 增韧剂 AX8900 对材料阻燃性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PBT/份	55	53	52	50
GF/份	30	30	30	30
十溴二苯乙烷/份	9	9	9	9
Sb ₂ O ₃ /份	4	4	4	4
AX8900/份	0	3	5	7
阻燃性(1.6 mm, UL 94)	V-0	V-0	4 根 V-0 1 根 V-1	3 根 V-0 2 根 V-1

2.4 环保阻燃增强 PBT 的性能

表 7 是环保阻燃增强 PBT 与十溴二苯醚阻燃的非环保阻燃增强 PBT 的性能对比。

3 环保阻燃增强 PBT 的应用

笔者研制的环保阻燃增强 PBT 具有结晶快、易成型、力学强度高、吸水率低、尺寸稳定性好、介电强度高、电气性能好、耐热性佳、耐化学药品性好、耐溶剂和耐候性好等优点,特别适于在电子、电气上应用,如用于连接器、继电器、开关、端子等。该材料还

表 7 环保与非环保阻燃增强 PBT 的性能对比

项 目	环保阻燃增强 PBT	非环保阻燃增强 PBT
MFR/g·(10 min) ⁻¹	27.2	21.4
灰份/%	30.5	28.6
拉伸强度/MPa	108.7	110.4
断裂伸长率/%	2	2
弯曲强度/MPa	171.6	171.4
弯曲弹性模量/GPa	8.1	7.92
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	9.9	9.0
热变形温度/℃(1.82 MPa)	220.4	222.2
阻燃性(1.6 mm, UL 94)	V-0	V-0

被广泛用于散热风扇(散热风扇是置于机器内长时间旋转以帮助散热的装置,要求材料耐热、阻燃、绝缘及力学强度高),如被客户广泛用作计算机外设设备、通讯设备等的散热风扇之外框及扇叶。此外,该材料流动性好,非常适合注塑薄壁和形状复杂制品,被成功用于变压器、继电器内的绕线轴。该环保阻燃增强 PBT 以其在绝缘性、耐热性、耐焊锡性、成型流动性、强度等方面的综合优势对其它材料,如酚醛树脂、PBT、尼龙 6、聚对苯二甲酸乙二酯等形成强烈的冲击。

4 结论

(1) 3 种阻燃剂以十溴二苯乙烷和 Sb₂O₃ 复配所制备的材料性价比最高,溴化聚苯乙烯母粒所制备的材料性能最好。

(2) 在环保阻燃增强 PBT 中,十溴二苯乙烷和 Sb₂O₃ 的最佳配比在 2.25:1,协同效果最好。

(3) 当阻燃剂总用量在 13 份以上时,能满足其阻燃性能要求,用量为 13 份时性价比最高。

(4) 两种增韧剂对提高材料的韧性有明显的效果,但同时也影响材料的阻燃性能,其中以 AX8900 的增韧效果最好,用量在 2 份时即可满足材料的各项性能指标要求。

(5) 该环保阻燃增强 PBT 广泛用于电子零件、散热风扇等。

参 考 文 献

1 王运成. 电容器用增强、阻燃 PBT 的研制. 南通职业大学学报, 2004, 18(2): 83

2 李荣勋, 李超勤, 李少香. 十溴二苯乙烷协同 Sb₂O₃ 阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯. 塑料工业, 2004, 32(5): 11

3 魏刚, 余燕, 黄锐. PBT 的增韧改性研究进展. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 70

4 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2001.

5 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001.

6 刘生鹏,童身毅.聚对苯二甲酸丁二醇酯的改性方法及其进展.武汉化工学院学报,2002,24 (3):30

STUDY AND APPLICATION OF THE ENVIRONMENTAL GLASS
REINFORCED FLAME RETARDANT PBT

Wang Shaojun, Li Shujie, Guo Yunhua, Mi Yongcun, Cao Jianfang

(Shandong Plastic Engineering Research Center, Shandong Dawn Group, Longkou 265703, China)

ABSTRACT The environmental glass reinforced flame retardant PBT was prepared. The DBDPO、BPS、BEO and Sb₂O₃ was studied as flame retardant agent of the material. The results showed that the DBDPO and Sb₂O₃ had the best ratio of performance to price in this system, the optimal ratio of DBDPO Sb₂O₃ was 2.25 :1, and the economical dosage of the multiplex flame retardant agent was 13 phr, AX8900 had a better effect on improving the flexibility of PBT than PE-g-MAH, 2 phr content of AX8900 could meet the requirement of the performance of the material, this material had been used for making electronic part and heat dispersion fan successfully.

KEYWORDS PBT, environmental, flame retardant, reinforced

欢迎订阅《工程塑料应用》2006 年增刊

由中国机械工程学会、中国机械工程学会特种加工分会、全国快速成形技术学术委员会等单位主办,华南理工大学等单位承办的“第四届全国快速成形与快速制造学术会议”于 2006 年 11 月在华南理工大学召开。应华南理工大学等承办单位的委托,《工程塑料应用》杂志社以 2006 年增刊形式编辑、出版了本次会议的论文专辑。该期刊物编入连续期刊号(总第 205 期),已于 11 月 20 日出版。该增刊共收录 39 篇优选会议论文,内容涉及快速成形新工艺、新设备,快

速成形软件与数据处理技术等,定价为 20 元/册。欢迎读者通过邮局或银行汇款订阅。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐 号: 1602001229014425546

供应稀土纳米成核剂

本公司供应稀土纳米成核剂。该成核剂的优点为:(1) 稀土纳米成核剂能够在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核丰富而细小。(2) 可增加高分子材料的交联密度和稳定性,使得材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高和改善。(3) 产品具有用量少(用量仅为 0.1% ~0.5%)、效率高、无毒无味的优点,将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。稀土纳米成核剂可用于结晶型高分子材料,如 MC 尼龙、PA6、PP、PE、PET、PC、POM 等。免费样品,欢迎试用!

单位: 广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电 话: 0752 - 3619845 13902628056 传 真: 0752 - 3619845 2533855

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____ 邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社 邮政编码: 250031