

玻纤增强阻燃 PET 的研制

杨得志 庞 纯 赵建青

龙云钛

(华南理工大学材料学院, 广州 510640) (珠海博士利技术开发有限公司, 珠海 519060)

摘要 研制了一种玻纤增强阻燃聚对苯二甲酸乙二酯(PET), 着重考察了滑石粉、苯甲酸钠、 Na_2CO_3 、硬脂酸镁、 ZnO 及自制的几种结晶成核剂对材料力学性能和熔体流动速率的影响。结果表明, 在没有加入结晶成核剂的情况下, 单独加入玻纤对 PET 的增强增韧效果并不明显; 适当的结晶成核剂能明显提高玻纤增强 PET 的力学性能, 并改善其熔体流动性, 促进 PET 制品定型, 缩短生产周期; 添加 12 份十溴二苯醚/ Sb_2O_3 复合阻燃剂, 可使玻纤增强 PET 的阻燃性能达到 UL94 V-0 级。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 成核剂 增强 阻燃

近年来, 由于聚对苯二甲酸乙二酯(PET) 优良的性能、较低的生产成本和较高的性能价格比, 在电子电气、机械、汽车零部件等领域得到广泛应用, 在轿车用塑料中所占比例也不断增加^[1~3]。因此, 增强阻燃 PET 的研究和应用具有很好的发展前景。但是, 由于纯 PET 树脂结晶速度慢、成型制品收缩率大、尺寸稳定性差及其本身质脆等缺点, 限制了其作为工程塑料的应用。改善的方法是加入结晶成核剂或结晶促进剂并和玻璃纤维复合, 制成玻纤增强 PET^[4~6]。对此国内做了许多工作, 但大都停留在实验室研究阶段, 一直没有商品化, 未形成工业化规模, 品种牌号少, 推广应用还不普及, 与国外相比在质量及数量上均有差距^[7,8]。

笔者通过添加一种有效的 PET 用结晶成核剂, 并结合使用阻燃剂, 研制开发出一种玻纤含量为 30% 的阻燃增强 PET, 满足了有关客户的使用要求, 实现了 PET 工程塑料的工业化生产。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET 切片: H203, $[\eta] = 0.85 \text{ dL/g}$, 珠海裕华聚酯有限公司;

无碱玻纤粗纱: 经偶联处理, 浙江桐乡巨石集团有限公司;

增容剂: 马来酸酐接枝聚丙烯^[9], 自制;

抗氧剂: B215, 瑞士汽巴公司;

滑石粉: 10 μm (1250 目), 市售;

硬脂酸镁: 工业品, 市售;

苯甲酸钠、无水 NaCO_3 、 ZnO : 分析纯, 市售;

PET 用结晶成核剂: A、B、C, 硬脂酸盐类, 自制;

十溴二苯醚: 山东潍坊玉成化工有限公司;

Sb_2O_3 : 柳州市环东金属材料有限公司。

1.2 主要仪器设备

同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 江苏科亚化工装备有限公司;

注塑机: CJ120M3V 型, 震德塑料机械厂有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机厂;

电子式万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热变形维卡温度测试仪: XWB-300B 型, 承德试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400 型, 长春第二试验机有限责任公司。

1.3 试样制备

制备玻纤增强阻燃 PET 的工艺流程如图 1 所示。

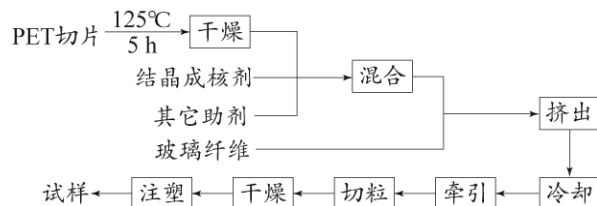


图 1 玻纤增强阻燃 PET 制备工艺流程图

1.4 测试方法

试样在室温下放置 24 h 后, 拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试; 弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB/T 9341-1988 测试; 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试; 热变形温度按 GB/T 1643-1979 测试; MFR 按 GB/T 3682-2000 测试; 燃烧性能按 UL94 测试。

2 结果与讨论

2.1 玻纤对增强 PET 力学性能的影响

增强 PET 的力学性能一般随玻纤含量的增加而明显提高,但玻纤含量太大,难以加工,并且制品会有浮纤现象。工业生产中,玻纤的含量一般控制在 50% 以下。当玻纤含量达 30% 时,性能的提高趋于平缓。因此在权衡性能与加工两者的利弊后,通常将增强材料的玻纤含量控制在 30% 左右^[10]。因此,笔者确定所研制的玻纤增强 PET 中玻纤含量为 30%。

但是笔者研究发现,单独加入玻纤对 PET 的增强增韧效果并不明显,结果见表 1。

表 1 玻纤对 PET 力学性能的影响

项 目	配 方	
	1 [#]	2 [#]
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	3.8	4.1
拉伸强度/MPa	65.5	64.0
断裂伸长率/%	30.0	7.1
弯曲强度/MPa	83.2	84.2
弯曲弹性模量/MPa	2758	7387

注:1[#]—纯 PET; 2[#]—加入 30% 玻纤。

从表 1 可看出,加入 30% 玻纤的 PET 与纯 PET 的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度等主要力学性能十分接近,几乎没有什么提高,只是断裂伸长率和弯曲弹性模量的变化较大,即断裂伸长率从 30.0% 下降到 7.1%,弯曲弹性模量从 2.758 GPa 提高到 7.387 GPa。

笔者认为,造成玻纤对 PET 增强增韧效果不好的原因是没有加入有效的结晶成核剂。安军等^[11]通过差示扫描量热(DSC)分析研究表明,在 PET 中加入 30% 玻纤对 PET 树脂的玻璃化温度、冷结晶峰温、熔融峰温均无明显影响。由此可见尽管玻纤作为异相材料在理论上对 PET 存在一定的异相成核作用,但对材料结晶促进效果并不明显。众所周知,材料的力学强度均随结晶度的增大而提高。单独加入玻纤不能有效地提高 PET 的结晶速度和结晶度,因而对 PET 的增强增韧效果不明显。另外,玻纤作为一种刚性填料,它的加入阻碍了 PET 分子链在应力作用下的取向运动,因而使 PET 的断裂伸长率降低,弯曲弹性模量提高。

2.2 结晶成核剂对玻纤增强 PET 性能的影响

基于以上研究,笔者在 2[#] 配方的基础上,分别添加了几种不同的结晶成核剂,考察其对体系力学性能与 MFR 的影响。

2.2.1 力学性能

分别在 100 份 PET 中添加滑石粉、苯甲酸钠、Na₂CO₃、硬脂酸镁、ZnO 各 1 份作为结晶成核剂,记为 3*[#]、4*[#]、5*[#]、6*[#] 和 7*[#],各体系的力学性能变化如表 2 所示。

表 2 结晶成核剂对玻纤增强 PET 力学性能的影响

项 目	配 方						
	2* [#]	3* [#]	4* [#]	5* [#]	6* [#]	7* [#]	6 [#]
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.3	5.7	4.6	4.0	6.4	4.6	6.8
拉伸强度/MPa	43.1	78.2	50.4	47.2	76.5	59.0	85.7
断裂伸长率/%	4.4	6.6	4.9	9.9	6.2	5.6	6.5
弯曲强度/MPa	72.3	117.4	85.2	79.4	120.3	90.2	123.5
弯曲弹性模量/MPa	3987	6916	4749	2655	7132	5239	7542

注:除 6[#] 外,其余配方 PET 树脂在挤出前均未经干燥处理。

从表 2 可知,添加适当的结晶成核剂,能使玻纤增强 PET 的力学性能有较大提高。在以上所选用的结晶成核剂中,以滑石粉和硬脂酸镁的效果较好,添加 1 份滑石粉后,玻纤增强 PET 的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别提高了 33%、81% 和 62%;添加 1 份硬脂酸镁后,玻纤增强 PET 的缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别提高了 49%、77% 和 66%。尽管有文献^[12,13]报道苯甲酸钠、Na₂CO₃ 和 ZnO 也可以作为 PET 的结晶成核剂,但是经笔者实际使用发现其增强增韧效果并不理想,缺口冲击强度的提高幅度均在 10% 以下,而拉伸强度和弯曲强度的提高幅度也比滑石粉和硬脂酸镁小得多。

考虑到工业化要求工艺简便,笔者希望省去 PET 树脂挤出前的干燥步骤,以提高生产效率。经对比试验(6*[#] 与 6[#] 配方)发现,省去挤出前的干燥步骤,玻纤增强 PET 的力学性能将下降,降幅约为 10%。

由于上述几种结晶成核剂改善材料力学性能的效果不够理想,笔者又自制了三种结晶成核剂 A、B、C,分别添加各 1 份用于玻纤增强 PET,记为 8[#]、9[#]、10[#],各体系的力学性能见表 3。

表 3 自制结晶成核剂对玻纤增强 PET 力学性能的影响

项 目	配 方						
	2 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	4.1	7.9	7.0	7.3	7.6	7.9	4.9
拉伸强度/MPa	64.0	107.4	127.5	129.6	125.0	129.7	90.8
断裂伸长率/%	7.1	6.5	8.0	6.5	8.1	8.7	7.1
弯曲强度/MPa	84.2	132.5	155.4	157.3	141.7	148.6	115.3
弯曲弹性模量/MPa	7387	10027	7201	8092	8284	8295	7396

从表 3 可看出,添加 1 份自制结晶成核剂的玻纤增强 PET 的力学性能比添加相同量的滑石粉或

硬脂酸镁有了更大的提高。玻纤增强 PET 的缺口冲击强度从 4.1 kJ/m² 提高到 7.0 kJ/m² 以上, 提高幅度达 75% 以上; 拉伸强度提高到 100 MPa 以上, 最高的接近 130 MPa, 是空白配方 2[#] 的 2 倍; 弯曲强度也从 84.2 MPa 提高到 130 MPa 以上, 最高达 157.3 MPa, 提高近 100%。

从 8[#]、9[#]、10[#] 配方的比较不难看出, 自制结晶成核剂 A、B、C 中, 以 C 的综合效果较好, 玻纤增强 PET 的各项力学性能达到较佳的平衡。

为了确定结晶成核剂 C 的用量, 笔者又按 0.5 份、0.25 份、0.125 份的添加量(记为 11[#]、12[#]、13[#])进行了试验, 各体系的力学性能也列于表 3。由表 3 可见, 结晶成核剂 C 添加量为 0.25 份的 12[#] 配方性能最好, 缺口冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率均最大, 弯曲性能也较好; 结晶成核剂 C 添加量为 0.125 份的 13[#] 配方的各项力学性能均明显下降。综合考虑玻纤增强 PET 的力学性能和生产成本, 结晶成核剂 C 的添加量以 0.25 份为宜。

如上所述, 笔者所合成的结晶成核剂 A、B、C 为三种不同的硬脂酸盐, 属于均相成核剂, 其作用机理是化学成核机理^[14, 15], 即它们能在熔融状态下与 PET 分子发生反应, 使 PET 分子带上阴离子端基, 这种分子链末端上的离子性基团靠静电力作用形成离子簇, 成为 PET 结晶成核的中心; 同时, 由于 PET 分子链发生断裂, 引起局部分子质量降低, 从而因局部结晶加快而促进整个体系的结晶, 这两种效应的共同作用使 PET 的结晶速度大大提高; 同时由于该类结晶成核剂会使 PET 分子链断裂, 所以添加量不宜过多, 否则会影响玻纤增强 PET 的力学性能。

2.2.2 MFR

添加成核剂后, 玻纤增强 PET 的 MFR 变化见表 4。

表 4 各种成核剂对玻纤增强 PET MFR 的影响 g/10 min

项目	配 方												
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]
MFR	8.7	7.8	5.3	17.9	1.1	24.3	16.7	26.8	27.5	13.5	13.6	11.4	9.4

从表 4 可见, 除只加玻纤的 2[#] 配方、加入结晶成核剂滑石粉和 Na₂CO₃ 的 3[#] 和 5[#] 配方的 MFR 有所降低外, 玻纤增强 PET 的 MFR 都有不同程度的提高, 熔体流动性得到了改善。值得注意的是, 添加 1 份苯甲酸钠(4[#])或硬脂酸镁(6[#]和 6[#])的 PET 体系, 其 MFR 都较大, 但挤出过程却不太稳定, 容易断条, 这很可能与苯甲酸钠和硬脂酸镁易引起

PET 降解^[16]有关。另外, 加入 Na₂CO₃ 的 5[#] 配方的 MFR 特别小, 其原因有待进一步研究。

值得一提的是, 没有加入玻纤和任何结晶成核剂的 1[#] 配方在注塑过程中因结晶速度慢, 脱模后容易变形, 并且定型时间较长, 需要进行热处理, 这就使得生产周期大大延长。而添加了玻纤和结晶成核剂后, 注塑试样定型较快, 不易变形。可见, 结晶成核剂的使用能促进 PET 制品定型, 缩短生产周期。

2.3 十溴二苯醚/Sb₂O₃ 阻燃体系对玻纤增强 PET 性能的影响

笔者在 12[#] 配方的基础上, 添加工业上常用的十溴二苯醚/Sb₂O₃ 复合阻燃剂作为玻纤增强 PET 的阻燃剂。根据经验, 十溴二苯醚与 Sb₂O₃ 的质量比为 3:1 时, 阻燃效果较好。按此比例, 在 12[#] 配方中添加 8 份(14[#])、12 份(15[#])和 16 份(16[#])复合阻燃剂进行试验, 所研制的玻纤增强阻燃 PET 的性能如表 5 所示。

表 5 阻燃剂对玻纤增强 PET 性能的影响

项目	配 方			
	12 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]
UL94	HB	V-1	V-0	V-0
缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	7.9	7.3	7.1	6.0
拉伸强度/MPa	129.7	124.2	122.8	111.8
断裂伸长率/%	8.7	8.5	9.6	7.4
弯曲强度/MPa	148.6	147.3	143.0	140.6
弯曲弹性模量/MPa	8295	8261	8185	7973
热变形温度/℃(1.82 MPa)	192	191	190	175
MFR/g·10 min ⁻¹	9.4	10.1	10.6	10.4

从表 5 可见, 添加适量的十溴二苯醚/Sb₂O₃ 复合阻燃剂后, 玻纤增强 PET 的阻燃性能可达 UL94 V-0 级, 力学性能下降不大, 且加工流动性稍有改善。但复合阻燃剂用量过多的 16[#] 配方的热变形温度下降较大。综合考虑性能与成本两方面的因素, 以复合阻燃剂添加量为 12 份的 15[#] 配方较好。

3 结论

(1) 在没有加入结晶成核剂的情况下, 单独加入玻纤对 PET 增强增韧的效果并不明显。

(2) 在所试验的结晶成核剂中, 以自制的结晶成核剂 C 效果最好。相比于只加 30% 玻纤的 PET, 添加 0.25 份结晶成核剂 C 后, 其缺口冲击强度、拉伸强度和弯曲强度分别提高 93%、103% 和 76%, 同时能改善熔体流动性, 促进 PET 制品定型, 缩短生产周期。

(3) 添加 12 份十溴二苯醚/Sb₂O₃ 复合阻燃剂, 可使玻纤增强 PET 的阻燃性能达到 UL94 V-0 级,

而力学性能下降不大,且加工流动性稍有改善。

参考文献

- 1 James M Margolis. Engineering Thermoplastics Properties and Application. New York: Dekker, 1985. 16
- 2 王德全. 增强 PET 工程塑料. 塑料加工应用, 1995(3): 51
- 3 赵均, 王娟. PET 工程塑料及其在轿车上的应用. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 24
- 4 Iida, Hiroshi, Kometani, et al. Polyethylene terephthalate molding compositions. USP 4284540. 1981-08-18
- 5 Vandervooi Jr, Nicholas, Tuller, et al. Polyethylene terephthalate composition containing aliphatic plasticizer and nucleating agent. USP 4327007. 1982-04-27
- 6 Hergenrother, William L, Doshak, et al. Polyethylene terephthalate molding compositions. USP 4440889. 1984-04-03
- 7 吴彤, 李燕立. 工程塑料用 PET 加工及使用性能的改善. 合成技术及应用, 1998, 13(3): 33
- 8 王德全. 世界 PET 塑料市场现状与新产品开发. 塑料加工应用, 2000, 22(1): 36
- 9 薛锋, 赵建青, 黄涛, 等. 马来酸酐功能化聚丙烯. 塑料工业, 1996, 24(4): 58
- 10 裴运同, 杨军忠, 李德文, 等. 增强阻燃 PET 工程塑料的研究. 中国塑料, 2003(1): 59
- 11 安军, 刘佑习. 玻璃纤维增强 PET 工程塑料性能及界面研究. 高分子材料科学与工程, 1996(9): 84
- 12 金国珍. 工程塑料. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- 13 Christiansen John, Lu Shanzou. High gloss polyethylene terephthalate reinforced resin compositions. EP 0046052. 1982-02-17
- 14 Legres R, Bailly C, Daumerie M, et al. Chemical nucleation, a new concept applied to the mechanism of action of organic acid salts on the crystallization of polyethylene terephthalate and bisphenol-A polycarbonate. Polymer, 1984(6): 835
- 15 Dekoninck J M, Legrast R, Mercier J P. Nucleation of poly(ethylene terephthalate) by sodium compounds: a unique mechanism. Polymer, 1989(5): 910
- 16 郭仁义, 危大福, 卢红, 等. 结晶促进剂和成核剂对 PET 结晶性能的影响. 高分子材料科学与工程, 2003(7): 123

DEVELOPMENT OF FLAME RETARDANT AND GLASS FIBER REINFORCED PET

Yang Dezhi, Pang Chun, Zhao Jianqing

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Long Yuntai

(Zhuhai Boshili Technology and Development Co. Ltd., Zhuhai 519060, China)

ABSTRACT A kind of flame retardant and glass fiber reinforced PET engineering plastics was prepared. The influence on mechanical properties and melt flow index of some kinds of nucleating agents (talc, sodium benzoate, sodium carbonate, magnesium stearate, zinc oxide and self-made nucleating agents) was studied. The results showed that glass fiber could not improve the mechanical properties of PET without nucleating agent. The mechanical properties of glass fiber reinforced PET could be improved markedly by adding some proper nucleating agent, the melt flow index could be increased and the production period could be shortened also. By adding 12 phr decabromodiphenyl oxide (DBDPO) / Sb_2O_3 flame retardance system, the flame retardance property of glass fibre reinforced PET could reached the grade of UL 94 V-0.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, glass fiber, nucleating agent, reinforcement, flame-retardance

临沂建设再生塑料产业基地

全国最大的循环经济(再生塑料)产业基地日前在山东省临沂市河东区破土动工,将形成集废旧塑料回收、加工和综合利用为一体的环保型再生塑料工业园区。园区功能区划为市场交易区、初加工区、综合利用区、办公区、生活居住服务区及“三废”和有害物品集中处理区,包括污水处理厂、生化处理中心和环境检测中心。通过上马一批科技含量较高、工艺技术先进的加工设备和治污设施,建立现代化的集废旧塑料回收、加工、再生利用为一体的资源流转体系,实现园区内资源的聚集、分拣加工,从根本上解决废旧塑料处理过程中所造成的二次污染问题,逐步形成回收、集中加工、综合利用三位一体的新型再生资源产业链条,最终实现资源-产品-废弃物-再生资源的循环经济模式。该基地全部投入运营后,可容纳 1 000 家业户入驻经营,实现年销售收入 50 亿元,年利润总额 3.6 亿元,上缴税金过亿元,出口创汇

1 750 万美元,具有良好的经济效益。项目总投资 8 亿元人民币,分二期建设,其中一期投资 3 亿元人民币。(化报)

创新的水辅注塑成型工艺及原料

德国 Schulman 公司在 K2004 上展示了其完全创新的水辅注塑成型(WIT)工艺生产汽车冷却水管技术,新工艺采用专门为之开发的树脂牌号。这种全新的 WIT 工艺类似于夹芯注塑成型,先注塑成型冷却水管表层部件,接着注塑成型内芯部件,然后再注入水。Schulman 公司指出,这种工艺能用一步法制备表层为 30% 玻纤增强尼龙(PA)和内层为聚丙烯(PP)的汽车冷却水管,增强 PA 具有水管要求的强度,而 PP 内管表面平滑,并且具有接触冷却介质所要求的耐化学性。据 Schulman 公司介绍,与标准 WIT 比,新工艺加工温度范围宽,因而能加工成型带支管的复杂形状冷却水管。Schulman 公司为此开发出专门用于此工艺的 PA 牌号 Schulamid 66 2K 和 PP 牌号 Polyfort 2K。(唐伟家)