

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.026

玻纤增强阻燃 PBT 的性能

王鲁静,王艳辉,段金凤,徐亮,索伟,肖学文,张燕

(山东泰星新材料股份有限公司,济南 250204)

摘要: 利用氰尿酸和三聚氰胺在合成三聚氰胺氰尿酸盐过程中对次磷酸铝进行包覆,并用氢氧化铝、偶联剂对其进行表面处理,得到三聚氰胺氰尿酸盐包覆次磷酸铝阻燃剂,进而制备质量分数为 30% 的玻纤 (GF) 增强阻燃聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 材料,分析了聚乙烯 (PE) 树脂、硬脂酸钙、抗滴落剂添加量对 GF 增强阻燃 PBT 性能的影响。结果表明,在阻燃剂添加质量分数为 13% 条件下,阻燃 PBT 的垂直燃烧等级可以达到 UL94 V-0 级 (1.6 mm)。添加质量分数 1.5% 的 PE 和 0.4% 的硬脂酸钙可以提高阻燃 PBT 的加工流动性,添加质量分数 0.3% 的抗滴落剂可以使阻燃剂的质量分数降低 2%,且对阻燃 PBT 的垂直燃烧等级无影响,对力学性能影响不大。最终在阻燃剂添加量较少的情况下,得到阻燃、力学性能优异的 GF 质量分数为 30% 增强阻燃 PBT。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯; 无卤阻燃剂; 玻纤

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0142-05

Performances of Glass Fiber Reinforced Flame Retardant PBT

Wang Lujing, Wang Yanhui, Duan Jinfeng, Xu Liang, Suo Wei, Xiao Xuewen, Zhang Yan

(Shandong Taixing New Material Co., Ltd., Jinan 250204, China)

Abstract : Aluminum hypophosphite was coated by cyanuric acid and melamine in the synthesis of melamine cyanurate, and its surface was treated with aluminum hydroxide and coupling agent to obtain melamine cyanurate coated aluminum hypophosphite flame retardant, and then glass fiber (GF) with mass fraction of 30% reinforced flame retardant poly(butylene terephthalate) (PBT) was prepared. The effects of polyethylene (PE) resin, calcium stearate and anti dripping agent on the performance of glass fiber (GF) reinforced flame retardant PBT was analyzed. The results show that the vertical combustion grade of flame retardant PBT can reach UL94 V-0 (1.6 mm) when the mass fraction of flame retardant is 13%. Adding PE with mass fraction of 1.5% and calcium stearate with mass fraction of 0.4% can improve the processing fluidity of flame retardant PBT, adding anti dripping agent with mass fraction of 0.3% can reduce the mass fraction of flame retardant by 2%, and has no effect on the vertical combustion grade of flame retardant PBT, but has little effect on the mechanical properties. Finally, with a small amount of flame retardant added, GF with mass fraction of 30% reinforced flame retardant PBT with excellent flame retardant and mechanical properties is obtained.

Keywords : poly(butylene terephthalate) ; non-halogen flame retardant ; glass fiber

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是热塑性聚酯,也是五大工程塑料之一^[1]。PBT 综合性能优良,是最坚韧的工程塑料之一^[2],并且具有较高的尺寸稳定性、良好的耐化学腐蚀性、优异的电绝缘性、良好的力学性能和弹性、较低的吸水性等^[3]。但它的耐热性不如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET), PBT 极易燃烧,燃烧时熔融滴落且火焰传播速度快,因此 PBT 的阻燃性能研究显得尤为重要^[4-5]。

目前,用于 PBT 材料的无卤阻燃剂主要有四大类:红磷、金属氢氧化物、有机次磷酸盐和无机次磷酸盐^[6-7]。徐建林等^[8]以溴化聚苯乙烯 (BPS) 为阻燃剂, Sb₂O₃ 为协效阻燃剂,采用先机械球磨共混、后熔融注塑的方法制备了阻燃 PBT 复合材料。研究了 Sb₂O₃ 粒径对复合材料阻燃性能的影响,当 BPS 和纳米 Sb₂O₃ 质量分数分别为 10% 和 5% 时,复合材料的 LOI 为 28.3%,阻燃等级达到 UL94 V-0

通信作者: 王鲁静,硕士,研究方向为无卤阻燃剂的合成和应用研究

收稿日期: 2021-10-20

引用格式: 王鲁静,王艳辉,段金凤,等. 玻纤增强阻燃 PBT 的性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12) : 142-146.

Wang Lujing, Wang Yanhui, Duan Jinfeng, et al. Performances of glass fiber reinforced flame retardant PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12) : 142-146.

级,但含卤素阻燃剂燃烧时会释放出有毒物质,使其应用范围受到限制;武军^[9]采用双螺杆挤出机,以熔融共混挤出的方法,选择高黏度 PET 为载体树脂,分别以 1,2-双(二苯基膦氧基)乙烷(EDPO),1,4-双(二苯基膦氧基)丁烷(BDPO),6,6-(1,2-苯乙基)双-6H-二苯并[c,e][1,2]草酰磷(HTP-6123)及聚苯基膦酸二苯砜酯(PSPPP)为阻燃剂制备阻燃聚酯母粒,但有机磷系阻燃剂价格昂贵。笔者利用氰尿酸和三聚氰胺在合成三聚氰胺氰尿酸盐过程中对次磷酸铝进行包覆,并用氢氧化铝、偶联剂(KH-560)对其进行表面处理,得到三聚氰胺氰尿酸盐包覆次磷酸铝阻燃剂,在制备阻燃 PBT 制品过程中,调节聚乙烯(PE)树脂、硬脂酸钙、抗滴落剂的用量来提高加工流动性能和力学性能,最终在阻燃剂添加量较少的情况下,得到阻燃、力学性能优异的 30% 玻纤(GF)增强 PBT 阻燃材料^[10]。

1 实验部分

1.1 主要原料

氰尿酸:98.5%,山东兴达化工有限公司;

三聚氰胺:99.5%,山东华鲁恒升化工股份有限公司;

无机次磷酸铝:HT-220B,山东泰星新材料股份有限公司;

PBT:1084,南通星辰合成材料有限公司;

短切 GF:ECS303H-3,重庆玻璃纤维有限公司;

氢氧化铝:HT-205,山东泰星新材料股份有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,南京经天纬化工有限公司;

十溴二苯乙烷:HT-106,山东泰星新材料股份有限公司;

三氧化二锑:HT-105,山东泰星新材料股份有限公司;

硬脂酸钙(BS-3818),PE 树脂(7042),抗滴落剂(M530):市售;

实验用水为去离子水。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:HT-30 型,南京橡塑机械厂;

高速混合机:SHR-25 型,张家港市丰城机械制造有限公司;

伺服控制拉力试验机:AI-3000 型,高特威尔检测仪器(青岛)有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:M607 型,青岛山纺仪器有限公司;

灼热丝试验仪:ZRS-2 型,广州市新纳电子科技有限公司;

漏电起痕试验仪:LDQ-3 型,广州新纳电子科技有限公司;

热变形、维卡温度测定仪:XRW-300MA 型,承德市考思科学检测有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-5 型,承德市考思科学检测有限公司。

1.3 试样制备

(1)依次向反应釜中加入 150 份水、85 份无机次磷酸铝、7.5 份氰尿酸,开启蒸汽加热,开启搅拌,待体系温度升至 95℃后,加入 7.3 份三聚氰胺,恒温反应 2 h 结束后,停止搅拌;降温、沉降,除去上清液后,洗涤、干燥后投入高速混合机中,并加入 0.3 份氢氧化铝、0.06 份 KH-560,启动低速档,3 min 后启动高速档,6 min 后出料,得到三聚氰胺氰尿酸盐包覆次磷酸铝阻燃剂,即 PBT 专用无卤阻燃剂。

(2)将 10 份十溴二苯乙烷和 5 份三氧化二锑加入高速混合机中,启动低速档,3 min 后启动高速档,6 min 后出料,得溴锑阻燃剂^[11]。

(3)将 PBT 粒料于 (105 ± 5) ℃ 下鼓风干燥 2 h,按照配比分别与专用阻燃剂和溴锑阻燃剂混合均匀,将混合好的物料分别经挤出机挤出造粒,短切 GF 从侧喂料口加入,挤出机各区温度为:一区 225℃,二区 228℃,三区 230℃,四区 230℃,五区 228℃,六区 225℃,机头温度为 225℃,螺杆转速为 260 r/min,侧喂料转速为 23 r/min,控制短切 GF 质量分数为 30%。所得粒料于 (105 ± 5) ℃ 下鼓风干燥 2 h,在注塑机上注塑成阻燃性能测试试样 $(100 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm})$ 和力学性能测试试样 $(100 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 4 \text{ mm})$,注塑温度为 (240 ± 5) ℃。

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.2-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试,弯曲速率为 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试,A 型缺口。

(2) 燃烧性能测试。

垂直燃烧性能按 ANSI/UL 94-2006 测试 (1.6 mm);

灼热丝起燃温度按 GB/T 5619.10-2017 测试。

(3) 电性能和热性能测试。

相比漏电起痕指数 (CTI) 按 GB/T 4207-2003 测试;

热变形温度 (1.8 MPa) 按 GB/T 1634.2-2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 专用阻燃剂和溴锑阻燃剂阻燃 PBT 性能对比

30% GF 增强专用阻燃剂阻燃 PBT 和溴锑阻燃 PBT 配方见表 1, 相应的性能对比见表 2。

表 1 30% GF 增强专用阻燃剂和

溴锑阻燃剂阻燃 PBT 配方			%
原料	专用阻燃剂阻燃 PBT	溴锑阻燃剂阻燃 PBT	
PBT	57	55	
短切 GF	30	30	
阻燃剂	13	15	

表 2 专用阻燃剂和溴锑阻燃剂阻燃 PBT 性能对比

项目	专用阻燃剂 阻燃 PBT	溴锑阻燃剂 阻燃 PBT
垂直燃烧等级 (UL94)	V-0	V-0
灼热丝起燃温度 / °C	960	960
拉伸强度 / MPa	125	130
弯曲强度 / MPa	229	225
弯曲弹性模量 / GPa	8.5	8.2
简支梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	11.5	10.8
CTI / V	600	< 200
热变形温度 (1.8 MPa) / °C	182	188

从表 2 可以看到, 当专用阻燃剂添加的质量分数为 13%, 或溴锑阻燃剂添加质量分数为 15% 时, 制备的阻燃 PBT 垂直燃烧等级达到 UL94 V-0 级, 可通过 960℃灼热丝起燃温度测试, 故专用阻燃剂完全可以替代溴锑阻燃剂达到阻燃效果。专用阻燃剂阻燃 PBT 的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和溴锑阻燃剂阻燃 PBT 的测试数据几乎没差别, 而简支梁缺口冲击强度提高了 6.48%, 因此在专用阻燃剂添加量降低至 13% 情况下, 专用阻燃剂阻燃 PBT 的力学性能完全可以达到溴锑阻燃剂阻燃 PBT 的力学性能^[12-13]。另外, 专用阻燃剂阻燃 PBT 的 CTI 可达到 600 V, 而溴锑阻燃剂阻燃 PBT 的 CTI < 200 V, 两种阻燃 PBT 的热变形温度相差不大, 因此使用专用阻燃剂阻燃 PBT 的电性能和热性能是完全可以达到传统的溴锑阻燃制品的要求。

2.2 PE 树脂添加量对阻燃 PBT 性能的影响

不同 PE 添加量的阻燃 PBT 配方见表 3, 相应的性能见表 4。

表 3 不同 PE 添加量的阻燃 PBT 配方

原料	试样编号			%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
PE	0.5	1.5	3	
PBT	55.8	54.8	53.3	
短切 GF	30	30	30	
专用阻燃剂	13	13	13	
硬脂酸钙	0.4	0.4	0.4	
抗滴落剂	0.3	0.3	0.3	

表 4 不同 PE 添加量的阻燃 PBT 的阻燃和力学性能

项目	PE 质量分数 / %		
	0.5	1.5	3
垂直燃烧等级 (UL94)	V-0	V-0	V-2
拉伸强度 / MPa	120	125	130
弯曲强度 / MPa	225	229	234
简支梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	11.6	11.2	10.9

GF 增强 PBT 配方中添加的阻燃剂和 GF 与 PBT 粒料的包裹性差, 对其加工有一定影响, 因此在配方中添加 PE 来改善加工流动性。从表 4 可以看出, 添加少量 PE (0.5%, 1.5%) 对 PBT 的垂直燃烧等级无影响, 对力学性能影响不大, 但 PE 添加质量分数为 3% 时, 阻燃 PBT 的垂直燃烧等级只能达到 UL94 V-2 级。这主要是因为, PE 可以改善基材的流动性, 过多的添加量会使得试样在燃烧时形成滴落现象, 火焰未熄灭的熔滴会引燃脱脂棉^[14]。所以, 从阻燃性能考虑, PE 的添加量不能过多, 以质量分数 1.5% 为宜。

2.3 硬脂酸钙添加量对阻燃 PBT 性能的影响

不同硬脂酸钙添加量的阻燃 PBT 配方见表 5, 相应的性能见表 6。

表 5 不同硬脂酸钙添加量的阻燃 PBT 配方

原料	试样编号			%
	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
硬脂酸钙	0.2	0.4	0.6	
PBT	55	54.8	54.6	
短切 GF	30	30	30	
专用阻燃剂	13	13	13	
PE	1.5	1.5	1.5	
抗滴落剂	0.3	0.3	0.3	

表 6 不同硬脂酸钙添加量的阻燃 PBT 阻燃和力学性能

项目	硬脂酸钙质量分数 / %		
	0.2	0.4	0.6
垂直燃烧等级 (UL94)	V-0	V-0	V-2
拉伸强度 / MPa	128	125	120
弯曲强度 / MPa	231	229	221
简支梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	10.6	11.2	12.3

GF 增强 PBT 配方中添加的阻燃剂和 GF 与 PBT 的相容性差, 在加工过程中摩擦力大, 对设备有一定影响。硬脂酸钙是一种很好的润滑剂, 因此在配方中添加硬脂酸钙来提高加工流动性^[16]。从表 6 可以看出, 少量硬脂酸钙 (0.2%, 0.4%) 的添加

对 PBT 的垂直燃烧等级无影响,对力学性能影响不大,但当硬脂酸钙添加质量分数为 0.6% 时,阻燃 PBT 的垂直燃烧等级只能达到 UL94 V-2 级。这主要是因为硬脂酸钙提高了基材的流动性,过多的添加量,会使得试样在燃烧时形成滴落现象,火焰未熄灭的熔滴落会引燃脱脂棉。所以,从垂直燃烧性能考虑,硬脂酸钙的添加量不能过多,以质量分数 0.4% 为宜。

2.4 抗滴落剂添加量对阻燃 PBT 性能的影响

不同抗滴落剂添加量的阻燃 PBT 配方见表 7,相应的性能见表 8。

表 7 不同抗滴落剂添加量的阻燃 PBT 配方 %

原料	试样编号		
	7 [#]	8 [#]	9 [#]
抗滴落剂	0	0.3	0.5
PBT	53.1	54.8	55.6
短切 GF	30	30	30
专用阻燃剂	15	13	12
硬脂酸钙	0.4	0.4	0.4
PE	1.5	1.5	1.5

表 8 不同抗滴落剂添加量的阻燃 PBT 的阻燃和力学性能

项目	抗滴落剂质量分数/%		
	0	0.3	0.5
垂直燃烧性能 (UL94)	V-0	V-0	V-0
拉伸强度 /MPa	127	125	123
弯曲强度 /MPa	231	229	226
简支梁缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	10.6	11.2	12.3

GF 增强 PBT 在燃烧过程中容易滴落引燃脱脂棉而降低垂直燃烧等级,因此在 PBT 中往往添加少量抗滴落剂来抑制 PBT 燃烧时产生的熔滴引燃脱脂棉现象^[17]。从表 8 可以看出,在没有添加抗滴落剂的配方中,专用阻燃剂添加质量分数为 15%,而添加抗滴落剂质量分数为 0.3%,0.5% 时,专用阻燃剂添加质量分数分别为 13%,12%,添加少量抗滴落剂可以降低阻燃剂的添加量,且少量添加抗滴落剂对阻燃 PBT 的垂直燃烧等级无影响,对力学性能影响不大。综合配方比例,阻燃 PBT 中添加质量分数 0.3% 的抗滴落剂,可将阻燃剂的添加质量分数降低 2%。

3 结论

利用氰尿酸和三聚氰胺在合成三聚氰胺氰尿酸盐过程中对次磷酸铝进行包覆,并用氢氧化铝、偶联剂对其进行表面处理,得到三聚氰胺氰尿酸盐包覆次磷酸铝阻燃剂。将阻燃剂应用到 PBT 基材中,在较低的添加量下 PBT 的阻燃性可以达到 UL94 V-0 (1.6 mm)。在制备 PBT 过程中添加质量分数 1.5% 的 PE 树脂,0.4% 的硬脂酸钙可以提

高 PBT 的加工流动性,添加质量分数 0.3% 的抗滴落剂可以降低质量分数 2% 的阻燃剂。最终在阻燃剂添加量较少的情况下,得到阻燃、力学等综合性能优异的 30% GF 增强 PBT 阻燃材料。

参考文献

- [1] 徐建林,安静,康成虎,等. 热塑性聚氨酯弹性体对聚对苯二甲酸丁二醇酯基阻燃复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报,2021,38(8):2586-2594.
Xu Jianlin, An Jing, Kang Chenghu, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on the properties of polybutylene terephthalate matrix flame retardant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(8):2586-2594.
- [2] Fire Retardant Chemicals Association. New Advances in Flame Retardant Technology[M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 2021.
- [3] 王良民,王龙礼,刘文哲,等. 含溴阻燃 PBT 的阻燃性及紫外光稳定性[J]. 塑料工业,2020,48(8):47-51.
Wang Liangmin, Wang Longli, Liu Wenzhe, et al. Flame retardancy and ultraviolet stability of bromine flame retarded PBT composites[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(8):47-51.
- [4] 李湘. O-VMT 和二乙基次磷酸铝对 PBT/GF 的阻燃作用[J]. 工程塑料应用,2021,49(4):131-134, 156.
Li Xiang. Flame Retardant effect of O-VMT and aluminum diethylhypophosphite on PBT/GF[J]. Engineering Plastics Applications, 2021, 49(4):131-134, 156.
- [5] 王晓斌,戴春寿,钱晨晨. PBT 的改性研究及其在家电行业的应用[J]. 广州化工,2021,49(3):17-19.
Wang Xiaobin, Dai Chunshou, Qian Chenchen. Modification of PBT and Its Application in Home Appliances[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(3):17-19.
- [6] Jiao Chuanmei, Zhang Yanli, Li Shaoxiang, et al. Flame retardant effect of 1-aminoethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 145:173-184.
- [7] 孔淳,吴双邯,焦健悦,等. 双层包覆次磷酸铝及其阻燃 PBT[J]. 塑料,2020,49(2):10-13.
Kong Chun, Wu Shuanghan, Jiao Jianyue, et al. Encapsulation of Aluminum hypophosphite by two-layer microcapsule and the application to flame retardancy for PBT[J]. Plastics, 2020, 49(2):10-13.
- [8] 徐建林,马冰雪,康成虎,等. 不同粒径的 Sb₂O₃ 对 PBT 阻燃性能的影响[J]. 兰州理工大学学报,2020,46(2):24-28.
Xu Jianlin, Ma Bingxue, Kang Chenghu, et al. Effect of Sb₂O₃ with different particle sizes on flame-retardancy of PBT[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2020, 46(2):24-28.
- [9] 武军. 含磷阻燃剂在聚酯中的应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2020.
Wu Jun. Application study of phosphorus containing flame retardant in polyester[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Tech-

