

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.027

无卤阻燃长玻纤增强 PBT 的研究及应用

范潇潇,郭建鹏,孔伟,周晓兵,苏吉英,杨涛

(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

摘要:采用自制的无卤阻燃剂制备了无卤阻燃连续长玻纤增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)材料。该材料具有较好的阻燃性能、较高的力学性能及良好的电绝缘性能,其相比漏电起痕指数达到 600 V,灼热丝起燃温度达到 960℃。该材料对铜等电极具有低腐蚀性。无卤阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料的强度明显高于无卤阻燃短玻纤增强 PBT 材料的强度。该材料已经广泛应用于接触器、漏电保护器、断路器外壳等电子电器领域的产品。

关键词:无卤阻燃连续长玻纤增强聚对苯二甲酸丁二酯;低腐蚀性;相比漏电起痕指数;灼热丝起燃温度;电子电器;超高强度

中图分类号:TQ326.3 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2015)02-0113-04

Research and Application of Halogen-Free Flame Retardant Long Glass Fiber Reinforced PBT

Fan Xiaoxiao, Guo Jianpeng, Kong Wei, Zhou Xiaobing, Su Jiying, Yang Tao

(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

Abstract : Halogen-free flame retardant continuous long glass fiber reinforced polybutylene terephthalate(PBT) material was prepared by self-made flame retardant halogen-free flame retardants. The material has good fire retardant properties, high mechanical properties and good electrical insulation properties. Its comparative tracking index can reach as high as 600 V. Its glow wire ignition temperature can reach as high as 960 °C. Halogen-free flame retardant long glass fiber reinforced PBT is obviously stronger than halogen-free flame retardant short glass fiber reinforced PBT. The material has low corrosive characteristics to copper electrodes. The material has already been widely used in electronics appliances, such as contactors, circuit breakers.

Keywords : halogen-free flame retardant continuous long fiber reinforced PBT ; low corrosive characteristic ; comparative tracking index ; glow wire ignition temperature ; electronics appliances ; super strength

近年来,我国电子电气工业迅速发展,对高电绝缘、超高强度无卤阻燃增强工程塑料的需求日益增长,如低压真空接触器、断路器、漏电保护器、接插件、低压开关、薄壁电子电气元件等都需要用具有良好的综合力学性能、阻燃性能及电绝缘性能的工程塑料。尤其是以往使用热固性塑料的领域,因为热固性塑料成型复杂且不可以回收利用,需要一种超高强度、高耐热的材料对其进行替代,而连续长玻璃纤维(玻纤)增强材料就是最好的替代品。在防护及电性能上能够满足低压电器对塑壳的要求,同时具有超高强度,完全可以替代传统的热固性塑料。在这一产品领域里,聚酰胺(PA)的用量最大,其次是聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。同时,随着人们安全环保意识的提高,低烟无卤的阻燃体系将迅速取代发烟量大及毒性大的含卤阻燃体系。然而,由于阻燃剂的发展与行业对材料日益提高的要求来说相对滞后,很多种阻燃剂加入到材料里会大大降低材

料的力学性能、电绝缘性能。例如,相比漏电起痕指数(CTI)从 600 V 降到 200 V 甚至更低,此外,随着欧盟 RoHS 和 WEEE 指令的实施,传统的溴系阻燃体系已不能满足此要求,同时某些阻燃剂的使用也会受到限制。

随着技术的进步,工程塑料国产化的进程也在加快。上海日之升新技术发展有限公司针对高 CTI、低腐蚀性、无卤阻燃连续长玻纤增强 PBT 产品进行了深入的研究。所研制的高 CTI、低腐蚀性、无卤阻燃连续长玻纤增强 PBT 产品成功地替代了美国安特普、沙特基础工业公司、德国 BASF 等公司生产的同类产品,实现了该类产品的国产化,在被一些外资企业纳入原料国产化计划的同时,该材料也开始出口到欧洲、美国、日本、韩国等地区。

联系人:范潇潇,本科,工程师,市场部经理

收稿日期:2014-12-12

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: 1100, 台湾长春企业集团;

红磷母粒: 广东银塑阻燃材料有限公司;

十溴二苯乙烷: 美国雅宝公司;

溴化聚苯乙烯 (BPS): 美国雅宝公司;

N, N-双(2-羟丙基)-对甲苯胺 (MPP): 6007, 东莞道尔化工有限公司;

氮磷系阻燃剂 (OP1240A): 自制;

三氧化二锑 (Sb_2O_3): 上海湖盟化工有限公司;

增容剂: SOG-02, 自制;

玻纤: GF 988A, 巨石集团有限公司;

其它助剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

同向平行双螺杆挤出机: KS-60 型, 南京科锐挤出机械有限公司;

注塑机: HTF150×2 型, 宁波海天塑机有限公司;

高速混合机: AFR-20B 型, 南京科锐挤出机械有限公司;

连续长玻纤增强材料模具: 自制;

万能力学试验机: NP-65 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

CTI 测定仪: NRZ-D6 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

红磷析出试验仪: NRM-DR8 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

阻燃测试仪: I-78 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.3 试样制备

将无卤阻燃剂、PBT、抗氧剂、润滑剂按比例加入到双螺杆挤出机中, 通过双螺杆挤出机塑化后, 输送到转体式高温熔体压延浸渍模具内, 该模具温度为 260~310℃, 双螺杆挤出机的温度 250~260℃; 将连续长玻璃纤维以 100~150 m/min 的速度牵引输入模具中, 模具长度为 2~4 m, 充分压延浸渍后, 切粒、干燥得到一种无卤阻燃长玻纤增强 PBT 材料。其工艺流程如图 1 所示。

1.4 性能测试

拉伸强度及断裂伸长率按 ASTM D638 M-1991a 测试, 拉伸速率 5 mm/min;

弯曲强度及弯曲弹性模量按 ASTM D790-1992 测试, 测试速率 2 mm/min;

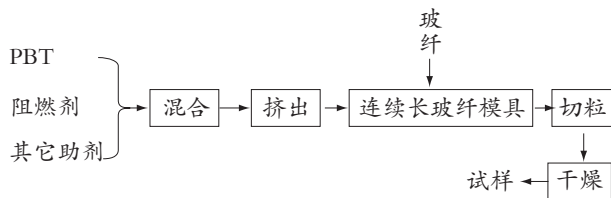


图1 工艺流程图

缺口冲击强度按 ASTM D256-1992 测试;

阻燃性能按 ANSI/UL 94-2003 垂直燃烧法测试;

灼热丝起燃温度 (GWIT) 按 IEC 60965-2-1 测试;

CTI 按 IEC 60112-2003 测试;

耐腐蚀性能按 IEC 60068-2-2-1980 测试。观察 60 天后电极表面的腐蚀现象; 测试 60 天后试样表面的 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂体系对连续长玻纤增强 PBT 性能的影响

表 1 列出在相同连续长玻纤含量(质量分数为 35%) 下, 不同阻燃剂阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料的阻燃性达到 V-0 级时的性能。

表 1 不同阻燃剂对连续长玻纤增强 PBT 性能的影响

项 目	阻燃剂类型				
	MPP	十溴二苯乙烷 / Sb_2O_3	BPS/ Sb_2O_3	红磷 母粒	OP1240A
阻燃剂质量 分数 / %	20	10 / 3	15 / 3	12	15
拉伸强度 / MPa	175	165	180	185	199
弯曲强度 / MPa	225	215	220	265	335
弯曲弹性模量 / MPa	10 000	10 000	10 200	10 700	17 500
冲击强度 / ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	155	157	160	177	183
阻燃性 / 1.6 mm	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
CTI / V	220	340	450	420	620
GWIT / °C	760	740	740	730	960
pH 值 (腐蚀性试验)	7	7	7	3	7

从表 1 可以看出, 添加适量的 MPP, 十溴二苯乙烷 / Sb_2O_3 , BPS / Sb_2O_3 , 红磷母粒、OP1240A, 在达到阻燃 UL 94 V-0 的前提下和 OP1240A 阻燃体系的 CTI 和 GWIT 值最高。

磷系阻燃剂和溴系阻燃剂虽然阻燃性能较好, 同时也能够达到环保和 REACH 要求, 但其 CTI 值相对较低, 同时力学性能相对不高, 对于一些要求较高的塑料部件, 以及替代热固性塑料配件时无法达

到要求。OP1240A 不但对材料的性能影响较小,同时具有较好的阻燃效率,尤其是 OP1240A 能够使材料的 CTI 值达到 620 V, GWIT 达到 960℃,远高于其它阻燃体系,说明这个阻燃体系具有更高的耐漏电绝缘性和防火安全性。另外,OP1240A 具有低析出、低腐蚀的特性,对金属元器件的腐蚀性较小。因此,对于一些要求高强度、高 CTI、高防火安全性的电子电器产品,OP1240A 是较合适的阻燃剂。

2.2 OP1240A 用量对连续长玻纤增强 PBT 性能的影响

对于阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料,不但要求具有较好的阻燃性能,同时要有良好的性价比及良好的综合性能。表 2 列出不同用量的 OP1240A 对连续长玻纤增强 PBT 性能的影响。

表 2 不同用量的 OP1240A 对连续长玻纤增强 PBT 性能的影响

项 目	OP1240A 质量分数 / %				
	5	8	11	14	17
拉伸强度 / MPa	207	201	196	185	174
弯曲强度 / MPa	285	282	283	265	257
弯曲弹性模量 / MPa	13 400	13 000	13 700	10 700	10 650
冲击强度 / (J · m ⁻¹)	197	185	180	177	155
CTI / V	> 650	> 650	> 650	600	650
GWIT / °C	780	880	920	920	970
阻燃性 / 1.6 mm	V-2	V-2	V-1	V-0	5VA

从表 2 可以看出,随着 OP1240A 用量的增加材料的拉伸强度和冲击强度会逐渐下降,阻燃级别逐渐提高。

2.3 无卤阻燃连续长玻纤增强 PBT 腐蚀性评价

由于无卤连续长玻纤增强 PBT 材料用于电子电器行业的零部件,多数会与金属铜制件接触,因此,不但要求该材料具有较高的 CTI 值、力学强度、阻燃级别,还要求材料对与之接触的金属铜制件有低腐蚀性。阻燃增强 PBT 材料的腐蚀性主要是来源于阻燃剂如红磷等,会在一定条件下迁移到制品的表面,形成酸性物质。OP1240A 阻燃剂经过复配中和处理同时加入了适量的防阻燃剂迁移、析出的助剂,因而可降低阻燃连续长玻纤增强 PBT 的腐蚀性。表 3 列出不同的阻燃剂对材料的腐蚀性(用 pH 值表示)。

表 3 不同的阻燃剂阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料的腐蚀性

项目	红磷母粒	MPP	OP1240A	MCA
制品表面 pH 值	3	6	7	6

由表 3 可以看出,自制的 OP1240A 的 pH 值最高,大大降低阻燃连续长玻纤增强 PBT 对其所接触

的金属制件的腐蚀性。

2.4 不同的玻纤保留长度对玻纤增强 PBT 材料性能的影响

目前玻纤增强阻燃 PBT 材料,大概有两种增强的形式:一是短纤维增强(玻纤与树脂、阻燃剂在螺杆中共混);二是连续长纤维增强(树脂和阻燃剂在双螺杆中共混然后进入专用模具对经过模具的每一束完整的玻纤进行浸润,再切粒,所切颗粒中每个粒子里玻纤都是完整的一束)。表 4 列出不同玻纤保留长度对 OP1240A 阻燃玻纤增强 PBT 材料性能的影响(玻纤质量分数均为 35%)。

表 4 不同玻纤保留长度对 OP1240A 阻燃增强 PBT 材料的

项目	性能影响	
	OP1240A 阻燃短玻纤增强 PBT 材料	OP1240A 阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料
玻纤保留长度 / mm	0.6 ~ 1.3	7 ~ 8
拉伸强度 / MPa	115	185
弯曲强度 / MPa	160	265
弯曲弹性模量 / MPa	7 000	10 700
冲击强度 / (J · m ⁻¹)	75	177
阻燃性 / 1.6 mm	V-0	V-0
CTI / V	680	680
GWIT / °C	960	960
pH 值(腐蚀性试验)	7	7

从表 4 可看出,相同的玻纤含量,阻燃连续长玻纤增强 PBT 的力学强度和冲击强度要远高于阻燃非连续的短玻纤增强 PBT。而防火性、耐漏电绝缘性和析出腐蚀性基本相同。阻燃连续长玻纤增强 PBT 具有非连续短玻纤增强无法比拟的高强度,可替代传统的热固性塑料以及阻燃增强尼龙用于电子电器行业。阻燃连续长玻纤增强 PBT 与阻燃非连续的短玻纤增强 PBT 相比具有更广泛的市场空间。

3 结论

(1) 用自制的无卤阻燃剂 OP1240A 制造的无卤阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料与其它阻燃体系相比具有明显更高的力学性能、更高的 CTI,更高的 GWIT。

(2) 随着 OP1240A 用量的增加,阻燃剂阻燃长玻纤增强 PBT 材料的拉伸强度和冲击强度逐渐下降,阻燃等级逐渐提高。

(3) 和其它的阻燃体系相比,OP1240A 大大降低了阻燃连续长玻纤增强 PBT 对其所接触的金属制件的腐蚀性。

(4) 相同的玻纤含量下,OP1240A 阻燃连续长玻纤增强 PBT 材料的力学强度和冲击强度远高于

阻燃非连续的短玻纤增强 PBT 材料。而防火性、耐漏电绝缘性和析出腐蚀性基本相同。

参考文献

- [1] 郭建鹏,项军,范潇潇.高灼热丝环保型阻燃增强 PBT 的研制[J].塑料工业,2010,38(2):82-84.
- Guo Jianpeng, Xiang Jun, Fan Xiaoxiao. Development of environmental-friendly flame-retardant PBT reinforced with high glow-wire property[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(2):82-84.
- [2] 孟成铭,郭建鹏,杨涛.连续长碳纤维增强 PPA 的制备及性能研

究[J].塑料工业,2013,41(9):32-34.

Meng Chengming, Guo Jianpeng, Yang Tao. Study on preparation and properties of LFPPA composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):32-34.

- [3] 杨涛,郭建鹏,孟成铭.连续长铝纤维增强高温尼龙复合材料的力学性能[J].工程塑料应用,2013,41(8):39-41.

Yang Tao, Guo Jianpeng, Meng Chengming. Mechanical properties of continuous / long aluminum fibers reinforced high-temperature resistant nylon composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(8):39-41.

新型 BOPP 薄膜可防食品污染

英诺薄膜公司(Innovia Films)近期推出了一款新型双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜,这也是该公司首次推出 BOPP 薄膜产品。经过测试,这款薄膜针对矿物油迁移的保护性可长达一年半。研发这款新产品的想法起源于瑞士苏黎世食品控制局官员的一项研究。其研究报告指出,纸板包装中矿物油的迁移会对食品造成污染。

该官员认为,食品中会出现矿物油残留物,这些矿物油来自包装表面以及被回收报纸的印刷油墨中,被回收的报纸常被用于制造纸板包装,矿物油迁移后就会进入食品中。

即使在室温下,这些残留物也能发生迁移,沉积在包装盒内的干制食品中,如意大利面、米饭、早餐谷物和饼干。

英国食品标准局进行了进一步的研究,强调就食品包装样品来看,矿物油的安全水平常常超标。

研发该薄膜的制造商称,这种薄膜具备优越的光学性能,密封临界值低且密封范围广,使其成为饼干、面包、糕点糖果、干制食品、茶叶和谷类食品等各个食品市场的理想选择。

英诺薄膜包装和可持续性市场经理说道,能够为市场提供一种极具成本效益的多功能性薄膜感到很荣幸,重点是这种薄膜已被证实能够保护干制食品不受污染。它允许印刷,可应用于多种机器。(中国色母粒网)

2014年12月国内塑料制品产量简报

2014年12月份国内的塑料制品总产量为696.8万t,较2013年同期(661.7万t)增加5.3%。其中,塑料薄膜总量为115.5万t;农用薄膜总量为19.1万t;泡沫塑料总量为18.9万t;塑料人造革、合成革总量为35.9万t;日用塑料制品总量为55.5万t。1~12月份塑料制品的累计总产量为7387.8万t,较2013年同期(6878.8万t)增长7.4%。(中塑在线)

废塑料裂解制油清洁技术产业化

近悉,杭州电子科技大学俞天明教授带领的科研团队历时7年开发出垃圾塑料工业化裂解制油清洁生产技术并成功产业化。项目组在衢州试验基地建成的示范装置目前日处理废塑料100t以上,出油率65%~70%,废水实现达标排放,废气实现零排放,彻底解决了困扰业界多年的废塑料处理所产生的二恶英问题。国家质检总局和环保部对其进行二恶英测试结果表明,装置的废气排放完全符合欧盟标

准。

该示范装置位于衢州市衢江区莲花镇的试验基地。在现场,废塑料被源源不断地送入到密闭的生产线中,最终的产品是可直接销售的可燃气体和燃料油。俞天明教授表示,该技术对原料要求比较低,甚至可处理含水率60%的造纸和生活废塑料。该生产系统通过建立恒压自动控制,各个工艺段均保持接近常压范围,所以没有泄漏和爆炸危险,装置还非常节能。废气经过处理后,排放的主要是洁净水蒸气和二氧化碳。整条生产线采用自动化控制,现场只需4个操作工。此外,项目组还在杭电信息与控制研究所建立了远程控制中心,可实现对生产线的远程控制,在任何地点都可以对生产线实时管理和安全监控。

该项目实施以来,已获多项国家发明专利,如一种废塑料炼油裂解釜发明、一种废塑料裂解气分离装置发明等专利均已获得授权。(中国化工报)

德国注塑机 Hekuma 扩大我国业务

德国注塑自动机械制造商 Hekuma 正扩大其我国销售和服务。

该公司由 Jack Zuo 带领的中国销售团队将新增一员本地销售代表。该公司还在我国设立了一条本地技术服务热线。在德国总部, Hekuma 壮大了其语言能力,现在共有3名员工通晓中、德两国文字。2016年开始,双语服务工程师 Marcel Rick 将常驻上海,为我国和东南亚市场提供服务和培训。

该公司表示,把生产转移到我国的欧洲企业正在增多。同时,不仅是欧美企业,我国本地的汽车、医疗器械和消费品生产商们也在增大对自动化系统的投资。(中国聚合物网)

随意弯曲不易碎, LG 塑料 OLED 屏幕 7 月量产

虽然柔性屏幕已经在三星 GALAXY Note Edge 和 LG G Flex 2 等产品上小试,不过受限于屏幕表面的玻璃材质,目前的柔性屏幕能够实现弯曲程度依然有限,不过这样的限制很快将成为过去,由 LG 推出的真正的弯曲屏幕——塑料 OLED 屏幕即将于 7 月份量产。除了能够随意弯曲外, LG 的塑料柔性屏幕同样具备较高的强度而不会产生弯曲导致屏幕轻易破碎的现象;硬件参数上,该屏幕具备 60 lm/W 的光电转换效率,最高亮度可达 807 尼特,色温 3000 K,显色指数大于 85。(中塑在线)