

阻燃 PBT/ABS 合金的研制及应用

王保续¹ 李长美² 兰 浩¹

(1. 威海联桥新材料科技股份有限公司, 威海 264209; 2. 威海工业技术学校, 威海 264203)

摘要 研究了溴化环氧树脂、十溴二苯乙烷、溴化聚苯乙烯 3 种阻燃剂对聚对苯二甲酸丁二酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料合金熔体流动性能、力学性能及阻燃性能的影响。结果表明, 3 种阻燃剂的阻燃效果都比较好, 合金阻燃性能达到 UL94 V0 级。其中溴化环氧树脂对材料的流动性能和力学性能影响最小。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 合金 阻燃

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)具有结晶速度快、吸水率低、电气性能优异且随温度湿度变化小、耐候性好、耐化学药品性优异、力学性能和加工性能优良等优点, 作为热塑性工程塑料被广泛应用在汽车、电子电气等行业, 但由于其低温冲击韧性较差及室温下的缺口敏感性, 大大限制了其使用^[1]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)不仅具有韧性、刚性均衡的力学性能, 而且具有较好的尺寸稳定性、表面光泽度、耐低温性和着色性, 但是其耐候性较差。

PBT/ABS 合金充分利用了 PBT 的结晶性和 ABS 的非结晶性, 具有优良的成型性、尺寸稳定性和耐化学药品性能, 是一类优良的工程塑料合金^[2], 阻燃后可以满足电子电气、家电等行业对产品阻燃的要求。

笔者考察了溴化环氧树脂(BEO)、十溴二苯乙烷(DBDPE)、溴化聚苯乙烯(BPS) 3 种阻燃剂对 PBT/ABS 的阻燃效果, 并加入增韧剂开发出一种适合在电子行业使用的 PBT 阻燃产品。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: I2100, 江苏仪征化纤股份公司;

ABS: 757K, 镇江奇美股份公司;

增韧剂: PTW, 杜邦公司;

BEO: 以色列死海集团;

DBDPE: 美国雅宝公司;

BPS: 美国雅宝公司;

三氧化二锑: 云南木利公司;

环状大分子化合物: 市售;

其它添加剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科倍隆科亚公司;

注塑机: HJ500 型, 宁波海晶塑机有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪: XNR-400 型, 承德金建检测仪器有限公司;

冲击试验机: XJ-55 型, 承德精密试验机有限公司;

电子万能试验机: RGL-30A 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型, 南京江宁分析测试仪器厂。

1.3 试样制备

试样制备流程见图 1。

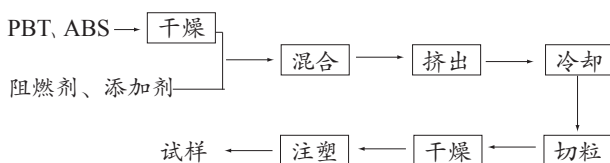


图 1 试样制备流程

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试;

流动性按 GB/T 3682-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

3 种阻燃剂均为溴系阻燃剂, 相对其它体系而言, 溴系阻燃剂是高效的阻燃剂, 其在分解时产生 Br 自由基, 可以捕获高分子材料分解时产生的自由基, 从而延缓或抑制燃烧链的反应, 同时释放出 HBr 气体覆盖在材料表面, 隔绝和稀释氧气浓度, 从而达到阻燃效果。

前期实验证明, PBT/ABS 的比例为 3:1 时合金各项性能最佳, 不同阻燃剂对 PBT/ABS 合金性能的

影响见表 1 ~表 3。

表 1 DBDPE 用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

DBDPE 质量分数 / %	垂直燃烧等级	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	HB	48.2	17.8	13.5	
8	V2	40.8	7.9	7.7	44.8
10	V0	42.0	7.6	7.3	40.4
12	V0	39.9	7.2	6.5	37.2
14	V0	41.5	6.9	5.9	31.5

表 2 BEO 用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

BEO 质量分数 / %	垂直燃烧等级	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	HB	48.2	17.8	13.5	
7	V2	45.9	9.5	10.3	40.4
9	V0	49.5	10.9	9.8	52.8
11	V0	47.5	9.6	7.5	38.9
13	V0	46.0	8.5	6.1	48.2

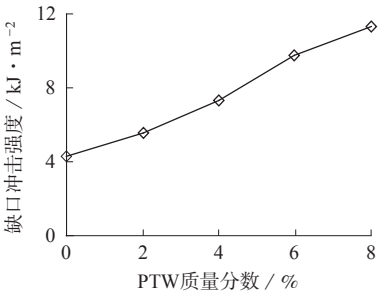
表 3 BPS 用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

BPS 质量分数 / %	垂直燃烧等级	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	HB	48.2	17.8	13.5	
7	V2	38.9	7.9	7.6	32.0
9	V0	39.2	8.9	5.3	22.2
11	V0	39.3	8.2	5.2	23.8
13	V0	36.5	6.9	5.2	23.8

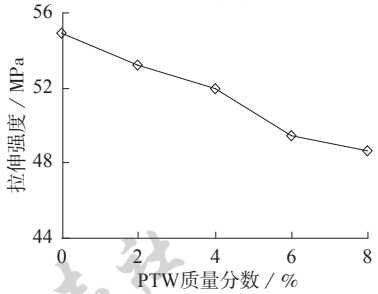
由表 1 ~表 3 可以看出,使用 DBDPE、BEO、BPS 3 种阻燃剂达到 UL - 94 V0 阻燃级别时的添加比例分别为 10%、9% 和 9%, 其中 DBDPE 的用量最大; BPS 对力学性能的影响最大; 而 BEO 添加量少, 同时性能损失最小, 并且 BEO 本身也是高分子聚合物, 与需要阻燃的聚合物基材相容性非常好, 使用此类阻燃剂的阻燃材料通常不会遇到阻燃剂的表面迁移情况, 因此选用 BEO 进行后续的研究。

2.2 增容增韧剂用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

在合金体系中加入大量的阻燃剂会使材料的力学性能下降, 因此需要选用合适的增容剂、增韧剂来改善体系的力学性能, 以获得性能更佳的合金材料。增容增韧剂可以是含有丙烯酸酯官能团的接枝化合物, 如乙烯接枝丙烯酸酯、全丙烯酸酯核 - 壳型抗冲击剂等或共聚化合物类, 如丙烯酸甲酯 - 丁二烯 - 苯乙烯塑料 (MBS) 等, 也可以是两者的混合物。笔者采用 (乙烯 - 甲基丙烯酸丁酯 - 丙烯酸缩水甘油酯) 共聚物 (PTW) 作为增容增韧剂。图 2 示出在 PBT/ABS 为 3/1, BEO 质量分数为 9 份时, 增容增韧剂用量对合金性能的影响。



(a)



(b)

a—冲击性能; b—拉伸性能

图 2 增容增韧剂用量对 PBT/ABS 合金性能的影响

由图 2a 可知, 增容增韧剂的加入有利于提高材料的冲击性能。PTW 是一种三嵌段共聚物, 是丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸丁酯的双官能团化增韧剂, 由于其含有双功能活化基团, 环氧基团可以与 PBT 的端羧基或端羟基发生化学反应。环氧开环反应是提高相容性的主要反应, 环氧基主要与 PBT 的端羧基反应, 而与端羟基反应的可能性较小^[3], 这样就降低了 PBT 与弹性体的界面张力, 改善了共混物的相形态, 并使得两相分散均匀。由于在 PTW 中的甲基丙烯酸丁酯能够很好地融入到 ABS 中的苯乙烯 - 丙烯腈塑料 (SAN) 基体中, 从而提高 ABS 与 PBT 的相容性, 提高 ABS 相在 PBT 相中的均匀分散程度, 增大两相界面的粘接力。同时还可以认为增容增韧剂在合金中以颗粒的形态存在, 充当了应力集中点, 当受到外力作用时产生大量的银纹, 吸收大量能量, 所以提高了合金的冲击强度。从图 2b 可知, 增容增韧剂的加入对材料拉伸强度的影响并不大。

当增容增韧剂的质量分数为 6% 时, 仍能保证阻燃等级达到 UL 94 V0 级, 添加到 8% 时, 阻燃级别降到 UL 94 V2 级。

2.3 环状大分子材料对 PBT/ABS 合金性能的影响

由于阻燃剂及增容增韧剂的加入, 大大降低了材料的流动性, 使产品的加工性能降低。为了改善这种情况, 加入一种环状大分子化合物, 其独特的成

分和低熔体黏度能够与无定形、半结晶性和结晶性树脂兼容,提高流动性。其加工温度较 PBT 明显下降,在 190~210℃ 即可方便地加工成型,有很好的工艺适应性、稳定性与重现性,能够连续生产。环状大分子化合物添加量对合金流动性的影响如图 3 所示。当其质量分数为 2% 时,合金的 MFR 可以达到 21.0 g/10 min,大大改善了流动性。

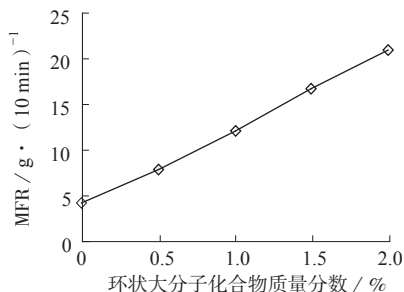


图3 环状大分子化合物用量对 PBT/ABS 合金流动性的影响

3 阻燃 PBT/ABS 合金的性能及应用

笔者研制的 PBT/ABS 合金具有如下优点:①阻燃性好,阻燃剂在材料中不析出,可达到 UL94 V0 级;②力学性能高;③流动性好,易加工,成型周期短;④尺寸稳定性和耐候性好。

该产品可广泛应用于电子电气及家电等领域,如开关接插件、电机端盖等,此外,该产品的加工流

动性好,冲击性能较高,可很好地满足较大的制品,如打字机和传真机底盘、摩托车发动机机罩等。

现该产品为数家公司所用,使用效果良好,取得了一定的经济效益。

4 结论

(1) BEO 作为环保阻燃剂,对 PBT/ABS 合金具有较高的阻燃效率,并且能够维持复合材料较好的力学性能,当其质量分数为 9% 时垂直燃烧可达到 UL-94 V0 级别。

(2) 在 PBT/ABS 合金中加入 PTW 作为增容增韧剂,能有效改善体系的相容性和韧性。加入 6% 的 PTW 得到的合金综合性能最佳,体系的缺口冲击强度达到 9.8 kJ/m²,其它性能保持良好。

(3) 自制的 PBT/ABS 合金加工流动性好,可满足电子电气领域薄壁制品的应用要求。

参考文献

- [1] 罗毅,肖勤莎. PBT 工程塑料及其发展趋势[J]. 中国塑料, 1998, 12(1): 9-11.
- [2] 辛敏琦. ABS/PBT 合金的研究进展及其在汽车领域的应用[J]. 上海塑料, 2003(4): 32-37.
- [3] 魏刚,余燕,黄锐. PBT 的增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(5): 70-72.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF FLAME RETARDANT PBT/ABS ALLOYS

Wang Baoxu¹, Li Changmei², Lan Hao¹

(1. Weihai Lianqiao New Materials Technology Co. Ltd., Weihai 264209, China;

2. Weihai Industry and Technology School, Weihai 264203, China)

ABSTRACT The effects of decabromodiphenyl ethane (DBDPE), brominated epoxy resin (BEO), brominated polystyrene (BPS) on the melt flow capability, mechanical property and the flame retardancy of PBT/ABS alloys were studied. The results showed that DBDPE, BEO, BPS had good retardancy effect on the alloys, and the PBT/ABS alloys all reached UL94 V0 grade. The influence on fluidity and mechanical properties of BEO is the least.

KEYWORDS polybutylene terephthalate, acrylonitrile-butadiene-styrene plastic, alloy, flame retardant

帝斯曼推出风机叶片用低粘度树脂

帝斯曼复合树脂公司研发了一种应用于风力发电机叶片的高性能树脂。该公司表示,使用新型的 Synolite1790 - G-3 树脂在室温下就可生产,并具有良好的粘接性能及短的、高效的生

产周期。先进复合材料部业务经理 Achim Johannes 表示,此树脂以满足了中国和整个世界风机叶片开发商对进化材料的要求。该公司打算在中国和欧洲生产 Synolite1790 - G-3 树脂。低粘度树脂特别适合用于真空灌注,比其他传统的不饱和树脂和环氧树脂具有若干性能改进。特别是它具有更好的浸透性,能够和各种玻璃纤维复合成型,包括在中国通常使用的特种玻璃纤维。

使用 Synolite1790 - G-3 树脂在室温下就可进行使叶片固化,不需任何后固化,使制造商能够实现更快的生产周期,和环氧树脂基系统相比能够降低高达 40% 系统成本。

(玻信网)

荷兰帝斯曼意向收购山东 ICD

荷兰帝斯曼近日签署意向协议,收购山东 ICD 高性能纤维有限公司大部分股权,收购手续预计在 2011 年完成。

ICD 公司位于山东莱芜,是超高分子量聚乙烯纤维生产商,是中国高性能纤维市场一个具有强大潜力的企业。协议包括帝斯曼集团可以广泛选择,直到在中国市场找到合适的公司。除了加强在中国这一重要市场的地位之外,收购 ICD 大部分股权将为帝斯曼集团带来互补性制造和技术资产。

(中聚网)