

说明书摘要

【总体说明及优点】

本发明涉及一种无卤阻燃玻纤增强树脂及其制备方法，增强树脂包括以下组分及含量（wt%）：PBT树脂 30~75、无碱玻璃纤维 0~50、无卤阻燃剂 8~15、增韧剂 0~10、抗氧剂 0.2~0.6、增容剂 0~1、加工助剂 0.5~1，利用偶联剂对无碱玻璃纤维进行表面处理后吸附在无碱玻璃纤维表面，将 PBT 树脂干燥后混合增韧剂、抗氧剂、增容剂及加工助剂置于双螺杆挤出机中，下游加入无碱玻璃纤维，经熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。本发明无卤、低烟、环保，阻燃效果良好，无卤阻燃剂在树脂基体中分散效果良好，无卤阻燃剂在受热时形成均匀、多孔、膨胀和致密的炭层与玻纤协效来阻止热量、可燃性挥发物等的扩散。

权 利 要 求 书

【材料组成成分的总体描述】

1. 一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，该增强树脂包括以下组分及含量（wt%）：

PBT 树脂	30~75;
无碱玻璃纤维	0~50;
无卤阻燃剂	8~15;
增韧剂	0~10;
抗氧化剂	0.2~0.6;
增容剂	0~1;
加工助剂	0.5~1。

【对上述各种材料组成成分的进一步说明】

2. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的无碱玻璃纤维经偶联剂浸泡处理 1~2h。

3. 根据权利要求 2 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或铝酸酯偶联剂中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的无卤阻燃剂为聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺复配物。

5. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的无卤阻燃剂经以下步骤制备得到：

将聚磷酸铵浸泡在阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于有机溶剂中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入交联剂进行交联，即得到无卤阻燃剂。

6. 根据权利要求 5 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的阴离子表面活性剂为碳原子数为 14~18 的脂肪酸的镁盐、锌盐或铝盐，所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙酸、乙二醇、甘油或氯仿中的一种或几种，所述的交联剂为三烯丙基氰尿酸酯、四异氰酸酯、过氧化苯甲酰或 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化乙烷中的一种或几种，所述的聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇及交联剂的重量比为（8~13）：（1~4）：（2~5）：（0.01~0.03）。

7. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的增韧剂选自乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物或乙烯-醋酸乙烯酯二元共聚物中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯类抗氧化剂或有机硫抗氧化剂中的一种或一种，包括抗氧化剂 246、抗氧化剂 264、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 或抗氧化剂 168。

9. 根据权利要求 1 所述的一种无卤阻燃玻纤增强树脂，其特征在于，所述的增容剂选自丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或马来酸酐中的一种或几种，所述的加工助剂选自增塑剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、光稳定剂、颜料或染料中的一种或多种。

【对复合材料制备方法的说明】

10. 一种如权利要求 1 所述的无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，其特征在于，该方法包括以下步骤：

(1) 按照以下组分及含量备料 (wt%)：

PBT 树脂	30~75、
无碱玻璃纤维	0~50、
无卤阻燃剂	8~15、
增韧剂	0~10、
抗氧化剂	0.2~0.6、
增容剂	0~1、
加工助剂	0.5~1；

(2) 将聚磷酸铵浸泡在阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于有机溶剂中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入交联剂进行交联，即得到无卤阻燃剂；

(3) 利用偶联剂对无碱玻璃纤维进行表面处理，然后将其置于无卤阻燃剂中，通过超声波仪器对其进行超声波分散，将无卤阻燃剂均匀的吸附在无碱玻璃纤维表面；

(4) 将 PBT 树脂在 120~140℃ 下干燥 4~6h，将增韧剂、抗氧化剂、增容剂及加工助剂与 PBT 树脂混合均匀后置于双螺杆挤出机中，在挤出机下游加入无

卤阻燃剂粘附后的无碱玻璃纤维，双螺杆挤出机的喂料转速控制在250~350rpm，各分区温度保持在205~235℃，螺杆转速250~350rpm，挤出机上的真空泵控制挤出机内的真空度低于0.06MPa，通过熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。

说明书

一种无卤阻燃玻纤增强树脂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种增强树脂及其制备方法，尤其是涉及一种无卤阻燃玻纤增强树脂及其制备方法。

背景技术

【要求介绍与本主题相关现有技术的发展情况，客观地指出其存在的缺点。】

目前在无卤阻燃工程塑料中，无卤阻燃剂在树脂中的分散与效率问题一直研究的重点。聚对苯二甲酸丁二酯（PBT）是一种结晶性热塑性工程塑料，广泛应用于电子电器、汽车零件、机械、家用品等。长期以来，PBT阻燃体系沿用的阻燃剂多为卤系阻燃剂，PBT采用卤素与 Sb_2O_3 复配体系阻燃可以获得一定的阻燃性，但是该方法制备的阻燃PBT在燃烧时会产生大量的黑烟，有一定的腐蚀性，有些产品具有毒性，存在环保隐患，鉴于卤系阻燃剂的种种弊端，欧盟2003年公布了WEEE和ROHS两个指令，将卤素阻燃剂的毒性与环境问题的争论推向高潮，面对各国日益严格的环保政策以及各种安全的要求，以及无卤阻燃PBT的巨大经济价值和广阔发展空间，无卤、低烟、低毒的阻燃PBT树脂成为研究的热点，并且也是市场迫切的要求。目前无卤阻燃PBT主要是采用有机红磷系阻燃剂和膨胀型无卤阻燃剂。有机红磷系阻燃剂只能是红黑色，气味大，注塑高速高压时易出现红磷自然现象，并且易析出；目前PBT中采用的膨胀型无卤阻燃剂使用量大，阻燃效率低，成本太高。

发明内容

【详细说明本发明技术方案：

- （1）材料组成成分的总体描述；**
- （2）对上述各种材料组成成分的进一步说明；**
- （3）介绍复合材料的制备方法；**

【(4) 结合反应原料说明改进之处及其相应带来的有益效果】

本发明的目的就是为了解决现有技术存在的缺陷而提供一种提高了体系的阻燃效率，并且具有隔热、隔氧功能的无卤阻燃玻纤增强树脂及其制备方法。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现：

(1) 材料组成成分的总体描述

一种无卤阻燃玻纤增强树脂，包括以下组分及含量（wt%）：

PBT 树脂	30~75；
无碱玻璃纤维	0~50；
无卤阻燃剂	8~15；
增韧剂	0~10；
抗氧化剂	0.2~0.6；
增容剂	0~1；
加工助剂	0.5~1。

(2) 对上述各种材料组成成分的进一步说明

所述的无碱玻璃纤维经偶联剂浸泡处理 1~2h。

所述的偶联剂选自硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂或铝酸酯偶联剂中的一种或几种。

所述的无卤阻燃剂为聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺复配物。

所述的无卤阻燃剂经以下步骤制备得到：

将聚磷酸铵浸泡在阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于有机溶剂中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入交联剂进行交联，即得到无卤阻燃剂。

所述的阴离子表面活性剂为碳原子数为 14~18 的脂肪酸的镁盐、锌盐或铝盐，所述的有机溶剂为甲醇、乙醇、乙酸、乙二醇、甘油或氯仿中的一种或几种，所述的交联剂为三烯丙基氰尿酸酯、四异氰酸酯、过氧化苯甲酰或 2, 5-二甲基-2, 5 二叔丁基过氧化乙烷中的一种或几种，所述的聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇及交联剂的重量比为 (8~13) : (1~4) : (2~5) : (0.01~0.03)。

所述的增韧剂选自乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚

物、乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物或乙烯-醋酸乙烯酯二元共聚物中的一种或几种。

所述的抗氧化剂为受阻酚类抗氧化剂、亚磷酸酯类抗氧化剂或有机硫抗氧化剂中的一种或一种，包括抗氧化剂 246、抗氧化剂 264、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 或抗氧化剂 168。

所述的增容剂选自丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或马来酸酐中的一种或几种。

所述的加工助剂选自增塑剂、成核剂、润滑剂、脱模剂、光稳定剂、颜料或染料中的一种或多种。

(3) 介绍复合材料的制备方法

一种无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，包括以下步骤：

(1) 按照以下组分及含量备料 (wt%)：

PBT 树脂	30~75、
无碱玻璃纤维	0~50、
无卤阻燃剂	8~15、
增韧剂	0~10、
抗氧化剂	0.2~0.6、
增容剂	0~1、
加工助剂	0.5~1；

(2) 将聚磷酸铵浸泡在阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于有机溶剂中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入交联剂进行交联，即得到无卤阻燃剂；

(3) 利用偶联剂对无碱玻璃纤维进行表面处理，然后将其置于无卤阻燃剂中，通过超声波仪器对其进行超声波分散，将无卤阻燃剂均匀的吸附在无碱玻璃纤维表面；

(4) 将 PBT 树脂在 120~140℃ 下干燥 4~6h，将增韧剂、抗氧化剂、增容剂及加工助剂与 PBT 树脂混合均匀后置于双螺杆挤出机中，在挤出机下游加入无卤阻燃剂粘附后的无碱玻璃纤维，通过熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。

所述的双螺杆挤出机的喂料转速控制在 250~350rpm，各分区温度保持在 205~235℃，螺杆转速 250~350rpm，挤出机上的真空泵控制挤出机内的真空度低于 0.06MPa。

(4) 结合反应原料说明改进之处及其相应带来的有益效果（即优点，有益效果通常由产率、效率的提高，能耗、原材料的节省，以及操作、使用的简便等方面反映出来，在后面的具体实施案例中可以用具体数据举例说明。）

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

(1) 实现了 PBT 树脂的无卤阻燃，采用玻纤浸渍无卤阻燃剂，达到良好的阻燃效果，改善了阻燃剂在树脂中的分散，降低了无卤阻燃剂的用量，大大提高了体系的阻燃效率，阻燃剂用量为 8~15%，PBT 树脂阻燃效果良好；

(2) 加入各种加工助剂后得到了高阻燃级别、高机械性能的无卤阻燃玻纤增强 PBT 树脂；

(3) 采用聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺的复配物作为无卤阻燃剂，将玻纤浸渍与无卤阻燃剂溶液中，协效无卤阻燃剂对 PBT 树脂进行阻燃，将无卤阻燃剂粘附与玻纤表面，以聚磷酸铵为酸源、季戊四醇为碳源、三聚氰胺为气源，可降低聚磷酸铵和季戊四醇的用量，大大提高阻燃体系的阻燃效率，高聚物的燃烧是可燃物、氧气、火源三要素相遇而发生的失控破坏过程，任何阻燃措施不外乎隔离三要素，切断（延缓）三要素的供应链，在此阻燃体系中，其活性成分之一为磷，含此绿色环保无卤阻燃剂的高聚物热裂或燃烧时，系统因其酸源、炭源、气源--“三源”的协同作用在燃烧时于材料表面形成致密的多孔泡沫炭层，有阻燃（炭的极限氧指数达 60%）、隔热、隔氧功能，既可阻止内层高聚物的进一步降解及可燃物向表面的释放，又可阻止热源向高聚物的传递以及隔绝氧源，且生烟量少，也不易形成有毒气体和腐蚀气体。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

【对照技术方案做详细说明，实施例中将技术方案中的数值范围改成具体的数值点，并且注意需要支持到数值范围两端的端值，并且结合实验数据进一步说明有益效果】

实施例 1~5

一种无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，各组分及成分如表 1 所示。其中增韧剂为乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物，抗氧剂为 1076，增容剂为丙烯酸，其它加工助剂为增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、成核剂乙丙橡胶、润滑剂脂肪酸酰胺的混合物。

表 1

材料名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
PBT (g)	551	531	491	481	302
玻璃纤维 (g)	300	300	300	300	500
增韧剂 (g)	40	40	40	40	40
聚磷酸铵 (g)	58	70	90	95	90
季戊四醇 (g)	15	20	30	32	29
三聚氰胺 (g)	7	10	20	23	20
抗氧剂 (g)	4	4	4	4	4
增容剂 (g)	15	15	15	15	15
其它加工助剂 (g)	10	10	10	10	10

将无卤阻燃剂包覆后的玻纤与 PBT 树脂进行干燥处理，复配阻燃剂在 100℃ 下干燥 6h，PBT 树脂 120℃ 下干燥 6h，水分含量低于 0.02%，将干燥后的 PBT 树脂、增韧剂、增塑剂、抗氧剂和其它加工助剂至于高速混料筒中搅拌、分散、混合均匀，送入双螺杆挤出机中，螺杆转速为 300rpm，螺杆挤出机下游加入无卤阻燃剂包覆玻纤，螺杆挤出机各分区温度分别保持在 205℃、215℃、225℃、235℃、235℃、235℃、225℃、225℃、215℃、210℃，打开真空泵，将小分子低沸点物质和水分抽出，保持真空度低于 0.06MPa。通过双螺杆挤出机的输送和剪切作用，熔融塑化，捏合、混炼、并同时进行了超声波分散，提高无卤阻燃剂在树脂中的分散情况，经挤出、冷却、干燥、切粒，包装，得到无卤阻燃玻纤增强 PBT 树脂。所制备的无卤阻燃玻纤增强 PBT 树脂按 ASTM 标准尺寸注塑成测试用的标准样条，对其性能进行检测，结果如表 2 所示。

表 2

性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
Izod 缺口冲击强度 (J/m)	80	78	72	70	65
拉伸强度 (MPa)	115	112	110	105	120

弯曲强度 (MPa)	175	169	168	165	185
弯曲模量 (MPa)	9000	8900	8800	8500	10000
HDT (°C) (1.82MPa)	205	205	210	210	215
UL94 垂直燃烧 (3.2mm)	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0
UL94 垂直燃烧 (1.6mm)	V-2	V-1	V-1	V-0	V-0

实施例 6

一种无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 按照以下组分及含量备料：PBT 树脂 30g、无碱玻璃纤维 50g、无卤阻燃剂 8g、增韧剂 9.4g、抗氧剂 0.6g、增容剂 1g、加工助剂 1g，其中无碱玻璃纤维经硅烷偶联剂浸泡处理 2h，通过偶联剂对其表面进行处理，增韧剂为乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物，抗氧剂为 168，增容剂为甲基丙烯酸酯，加工助剂为氧化铁红，无卤阻燃剂为聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺复配物，经以下步骤制备得到：

将聚磷酸铵浸泡在碳原子数为 14 的脂肪酸的镁盐的阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于甲醇中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入三烯丙基氰尿酸酯及四异氰酸酯的混合物交联剂进行交联，提高其之间的键合，改善吸湿性，即得到无卤阻燃剂，其中聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇及交联剂的重量比为 8 : 1 : 2 : 0.01；

(2) 将经硅烷偶联剂处理的无碱玻璃纤维置于无卤阻燃剂中，通过超声波仪器对其进行超声波分散，将无卤阻燃剂均匀的吸附在无碱玻璃纤维表面；

(3) 将 PBT 树脂在 140°C 下干燥 4h，将增韧剂、抗氧剂、增容剂及加工助剂与 PBT 树脂混合均匀后置于双螺杆挤出机中，控制双螺杆挤出机的喂料转速控制在 250rpm，各分区温度保持在 205°C、215°C、225°C、235°C、235°C、235°C、225°C、225°C、215°C、210°C，螺杆转速 250rpm，在挤出机下游加入无卤阻燃剂粘附后的无碱玻璃纤维，挤出机上的真空泵控制挤出机内的真空度低于 0.06MPa，通过熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。

实施例 7

一种无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 按照以下组分及含量备料：PBT 树脂 75g、无卤阻燃剂 15g、增韧剂 9.3g、抗氧剂 0.2g、加工助剂 0.5g，其中，增韧剂为乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚

物与乙烯-醋酸乙烯酯二元共聚物的混合物，抗氧剂为 246，加工助剂为光稳定剂 622，无卤阻燃剂为聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺复配物，经以下步骤制备得到：

将聚磷酸铵浸泡在碳原子数为 18 的脂肪酸的锌盐的阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于氯仿中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入过氧化苯甲酰交联剂进行交联，提高其之间的键合，改善吸湿性，即得到无卤阻燃剂，其中聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇及交联剂的重量比为 13：4：5：0.03；

(2) 将 PBT 树脂在 140℃ 下干燥 4h，将增韧剂、抗氧剂及加工助剂与 PBT 树脂混合均匀后置于双螺杆挤出机中，控制双螺杆挤出机的喂料转速控制在 350rpm，各分区温度保持在 205℃、215℃、225℃、235℃、235℃、235℃、225℃、225℃、215℃、210℃，螺杆转速 350rpm，在挤出机下游加入无卤阻燃剂，挤出机上的真空泵控制挤出机内的真空度低于 0.06MPa，将小分子低沸点物质和水分抽出，通过熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。

实施例 8

一种无卤阻燃玻纤增强树脂的制备方法，该方法包括以下步骤：

(1) 按照以下组分及含量备料：PBT 树脂 60g、无碱玻璃纤维 20g、无卤阻燃剂 8g、增韧剂 10g、抗氧剂 0.5g、增容剂 0.5g、加工助剂 1g，其中无碱玻璃纤维经钛酸酯偶联剂及铝酸酯偶联剂浸泡处理 1h，通过偶联剂对其表面进行处理，增韧剂为乙烯-丙烯酸甲酯二元共聚物，抗氧剂为 264，增容剂为丙烯腈及马来酸酐的混合物，加工助剂为炭黑，无卤阻燃剂为聚磷酸铵-季戊四醇-三聚氰胺复配物，经以下步骤制备得到：

将聚磷酸铵浸泡在碳原子数为 16 的脂肪酸的铝盐的阴离子表面活性剂中，对其表面进行处理，然后将聚磷酸铵溶于乙二醇中，向其中加入三聚氰胺及季戊四醇，再加入 2, 5-二甲基-2, 5 二叔丁基过氧化乙烷作为交联剂进行交联，提高其之间的键合，改善吸湿性，即得到无卤阻燃剂，其中聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇及交联剂的重量比为 10：3：3：0.02。

(2) 将经偶联剂处理的无碱玻璃纤维置于无卤阻燃剂中，通过超声波仪器对其进行超声波分散，将无卤阻燃剂均匀的吸附在无碱玻璃纤维表面；

(4) 将 PBT 树脂在 140℃ 下干燥 4h，将增韧剂、抗氧剂、增容剂及加工助剂与 PBT 树脂混合均匀后置于双螺杆挤出机中，控制双螺杆挤出机的喂料转速控制在 250rpm，各分区温度保持在 205℃、215℃、225℃、235℃、235℃、235℃、225℃、225℃、215℃、210℃，螺杆转速 300rpm，在挤出机下游加入无卤阻燃剂粘附后的无碱玻璃纤维，挤出机上的真空泵控制挤出机内的真空度低于 0.06MPa，将小分子低沸点物质和水分抽出，通过熔融、混炼、挤出、冷却、干燥、切粒得到产品。