

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.11.005

聚碳酸酯薄层阻燃配方及性能

黄承辉¹, 姚一新¹, 杨俊杰², 李会²

(1. 嘉善申嘉科技有限公司, 浙江嘉善 314100; 2. 浙江中科辐射高分子材料研发中心, 浙江嘉善 314100)

摘要: 主要研究了阻燃剂与聚四氟乙烯 (PTFE) 抗滴落剂对聚碳酸酯 (PC) 薄层 (0.7 mm) 材料的阻燃性、透光性及熔体流动速率 (MFR) 的影响, 同时探究抗滴落剂的添加对 PC 材料力学性能的影响。研究发现, 磺酸盐阻燃剂与 PTFE 抗滴落剂复配使用有较好的综合性能, 在较低的添加量时, 即可达到较好的阻燃抗滴落效果。磺酸盐阻燃剂对 PC 薄层透光影响小。抗滴落剂的加入使体系 MFR 降低、树脂“黏稠度”上升, 过高的添加量会对挤出工艺以及注塑工艺产生一定的影响。抗滴落剂的加入会影响制品的透光性, 应用时需进行配方调整。在相同阻燃配方条件下, PC 的 MFR 变化对其阻燃性能影响较小。除此之外, 低添加量的抗滴落剂对 PC 力学性能影响较小。

关键词: 聚碳酸酯; 聚四氟乙烯; 抗滴落剂; 薄层; 阻燃剂; 阻燃性; 透光率; 熔体流动速率; 力学性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)11-0025-04

Flame Retarding Formula and Its Effect on The Performance of Polycarbonate Thin Layer

Huang Chenghui¹, Yao Yixin¹, Yang Junjie², Li Hui²

(1. Jiashan Senga tech CO., LTD, Jiashan 314100, China; 2. Zhejiang Sinco-polymer Material R&D Centre, Jiashan 314100, China)

Abstract: The effect of flame retardants with PTFE anti-dripping agent on the performance of polycarbonate (PC) thin layer (0.7 mm) was investigated, in terms of flame retardancy, light transmission and melt flow index, and the effect of anti dropping agents on the mechanical properties of polycarbonate materials were explored. It is found that the composite of sulfonate flame retardant and PTFE anti dripping agent has better comprehensive performance, which can achieve a better effect of flame retardants and antidroppant at a lower amount of additives. The addition of sulfonate flame retardant have little influence on the light transmission. The addition of anti dripping agent reduces the melt index of the system and increases the “viscosity” of the resin. Too high amount of anti dripping agent will affect the extrusion process and injection process. The addition of anti dropping agent will affect the light transmittance of the product, so the formulation should be adjusted in application. If using the same flame retarding formulation, variation in melting index had little effect on the flame retarding performance. In addition, the mechanical properties of PC were less affected by the low dosage of anti dropping agent.

Keywords: polycarbonate; polytetrafluoroethylene; anti-dripping agent; thin layer; flame retardant; flame retardancy; transmittance; melting index; mechanical property

聚碳酸酯 (PC) 分子链中含有碳酸酯基, 是工程塑料的主要品种之一^[1]。根据酯基的结构可分为脂肪族、芳香族、脂肪族—芳香族等多种类型。其中, 芳香族 PC 获得了大规模的工业化生产^[2]。PC 结构已成为五大工程塑料中增长速度最快的工程塑料。PC 是非晶态聚合物, 熔融和冷却后变成透明的玻璃状物, 具有优良的光学和力学性能。PC 具有突

出的抗冲击性能、透明性、尺寸稳定性, 优良的力学性能和电性能, 以及较高玻璃化转变温度、热变形温度和较宽的使用温度范围 ($-60 \sim 120^{\circ}\text{C}$)^[3-5]。PC 工程塑料的应用领域主要有玻璃装配业、汽车工业和电子、电器工业, 其次还有工业机械零件、光盘、包装、计算机等办公室设备、医疗及保健、休闲和防护器材等。

通信作者: 黄承辉, 工程师, 主要从事改性工程塑料与助剂研究 E-mail: 294379716@qq.com

收稿日期: 2020-09-03

引用格式: 黄承辉, 姚一新, 杨俊杰, 等. 聚碳酸酯薄层阻燃配方及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(11):25-28.

Huang Chenghui, Yao Yixin, Yang Junjie, et al. Flame retarding formula and its effect on the performance of polycarbonate thin layer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11):25-28.

电子电气领域对塑料绝缘薄膜的需求量快速增长,其轻薄化、高集成化的行业趋势要求绝缘薄膜材料不仅要具备良好的介电强度、力学性能和耐热性,同时也必须在更低厚度下实现稳定阻燃效果。PC材料燃烧时成炭率较高^[6-8],能自熄,阻燃等级为UL94 V-2级,与普通的热塑性塑料相比虽有较好的阻燃性,但仍可燃,且燃烧时有热熔体滴落,容易引起附近的材料着火。薄层PC制品的阻燃要求比较高,其原因是低厚度样品在燃烧过程中与火焰接触的面积更大、热量和可燃物传递路径更短、样条局部软化后在重力影响下的滴落风险更高^[9-11]。添加阻燃助剂是提高PC阻燃性的有效手段^[12],但行业对PC阻燃性能要求越来越高,部分场合还要求PC保持良好的透光性,对阻燃助剂有了更高要求^[13-15]。笔者主要针对薄层(0.7 mm)PC的阻燃要求,研究聚四氟乙烯(PTFE)抗滴落剂及阻燃剂使用后对PC阻燃性、熔体流动速率(MFR)、透光性以及抗滴落剂对材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC-122,台湾奇美实业股份有限公司;

PC: 02-10R,宁波浙铁大风化工有限公司;

PC: WY-106BR,利华益维远化学股份有限公司;

PTFE抗滴落剂: SJ-D100S,嘉善申嘉科技有限公司;

双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP): 平湖阿莱德实业公司;

多溴联苯醚; FR-X9805,广州寅源新材料科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向高速排气式平行双螺杆混炼挤出机: TE-35型,江苏科亚化工装备有限公司;

塑料注射成型机: HTL90A型,海太塑料机械有限公司;

水平垂直燃烧测试仪: CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

MFR测定仪: ZXNR-400A型,上海左科仪器设备有限公司;

光学透过率测量仪: NS550H型,深圳市纳森科技有限公司;

电子万能试验机: WDW-20型,上海泊睿科学仪器有限公司;

摆锤冲击试验机: TH-6050型,江苏天惠试验机械有限公司。

1.3 阻燃PC配方

表1 阻燃PC配方							份
原材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
PC	99.6	99.4	99.2	99	99.8	99.6	99.2
PTFE	0	0.2	0.4	0.6	0.2	0.2	0.2
FR-X9805	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0.2	0.6

1.4 性能测试

试验前将PC进行干燥处理(120℃,4 h),然后配料共混,于270℃经双螺杆挤出机挤出造粒,粒料烘干后经注塑机成型至标准试样,注塑温度275℃。

MFR测试: 温度300℃,负重2.16 kg。

垂直燃烧测试参照UL94标准进行测试,试样尺寸为125 mm×13 mm×0.7 mm。

透光率按GB/T 2410-1980进行测试。

力学性能测试,拉伸测试按GB/T 1040-2018进行;弯曲测试按GB/T 9341-2008进行。

抗冲击性能按GB/T 1843-2008进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃体系对阻燃效果的影响

表2是阻燃剂种类与PC燃烧性能的关系。三款阻燃剂用量在建议添加量范围内的基础上复配抗滴落剂进行实验,PTFE抗滴落剂添加0.2%。

表2 不同阻燃剂燃烧性能

阻燃体系	燃烧级别 (UL94)	燃烧现象	滴落引燃(滴落 根数/测试总数)
PC/BDP	V-1	自熄、缓慢燃烧、有滴落	2/5
PC/多溴联苯醚	V-1	自熄、剧烈燃烧、有滴落	4/5
PC/FR-X9805	V-0	自熄、缓慢燃烧	0/5

阻燃剂与抗滴落剂复配使用效果测试。由表2可知,磺酸盐阻燃剂与抗滴落剂的复配使用具有较好的效果,阻燃剂复配抗滴落剂可明显提升阻燃抗滴落效果。

表3是在不同MFR的PC中添加阻燃剂、抗滴落剂之后阻燃效果测试。控制相同阻燃剂和抗滴落剂的添加量进行实验。

表3 不同MFR的PC燃烧性能

阻燃体系	燃烧级别 (UL94)	燃烧现象	滴落引燃(滴落 根数/测试总数)
FR-X9805/PC-122	V-0	自熄、缓慢燃烧	0/5
FR-X9805/02-10R	V-0	自熄、缓慢燃烧	0/5
FR-X9805/WY-106BR	V-0	自熄、缓慢燃烧	0/5

由表3可知,选用不同MFR的PC测试燃烧现象较为接近,不同MFR的PC对抗滴落剂和阻燃剂复合体系的燃烧性能影响较小。

2.2 抗滴落剂含量对 MFR 的影响

图 1 是不同添加的抗滴落剂与 MFR 的关系。选用三种 MFR 不同的 PC 进行试验。由图 1 可见,随着抗滴落剂含量的增加,树脂体系的熔体流动速率呈递减趋势。高分子量的 PTFE 在螺杆中受到剪切后呈“网络”结构,在受热条件下产生一定收缩,增大树脂的黏稠度。

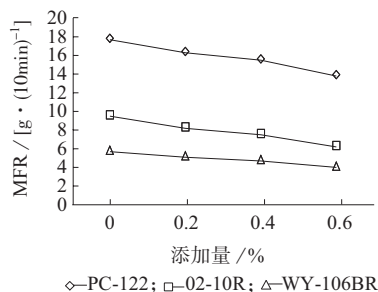


图 1 抗滴落剂不同含量时 PC 的 MFR

2.3 阻燃体系对透光性影响

图 2 是不同含量的磺酸盐阻燃剂 FR-X9805 与透光率的关系。控制 PTFE 抗滴落剂的含量不变,测试阻燃 PC 的透光率,由图 2 可知,磺酸盐阻燃剂 FR-X9805 对 PC 树脂的透明度影响较小。

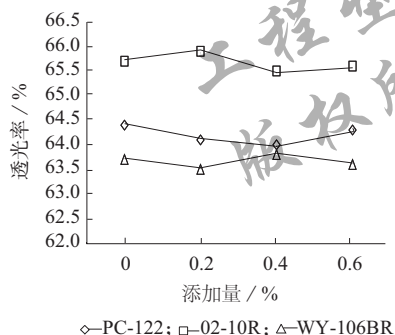


图 2 FR-X9805 不同添加量时 PC 透光率

图 3 是不同含量抗滴落剂与透光率的关系。由图 3 可以看出,随着抗滴落剂含量的提高,PC 的透光率下降,透明度降低;抗滴落剂分散在 PC 中会影响共混体的光学性能。

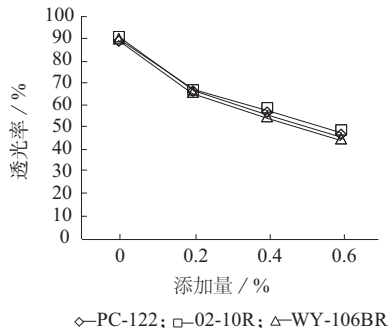


图 3 抗滴落剂不同添加量时 PC 透光率

2.4 不同厚度的 PC 材料阻燃效果

表 4 为不同厚度下 PC 阻燃达 UL94 V-0 级时,阻燃剂 FR-X9805 与 PTFE 抗滴落剂添加量关系。

表 4 不同厚度下 PC 阻燃达 V-0 级时 FR-X9805 与抗滴落剂配比

原材料	0.7 mm	1.0 mm	1.6 mm
PC	100	100	100
FR-X9805 / PTFE	0.4 / 0.2	0.4 / 0.1	0.3 / 0.1

由表 4 可知,薄层 PC 材料要达到一定阻燃效果则需要较高的阻燃助剂添加量。低厚度样品在燃烧过程中更加容易产生滴落,低添加量难以达到阻燃抗滴落效果。

2.5 不同添加量的抗滴落剂对材料力学性能影响

图 4、图 5、图 6 分别是不同添加量的抗滴落剂对阻燃 PC 体系的拉伸、弯曲、冲击性能的影响对比。PC 选用奇美 PC-122,固定阻燃剂含量 0.4%,抗滴落剂以不同的含量进行评估,综合图 4~图 6 可知,阻燃 PC 体系中添加少量的抗滴落剂后,拉伸弯曲及抗冲击强度变化较小,低添加量抗滴落剂对阻燃 PC 体系力学性能的影响较小。

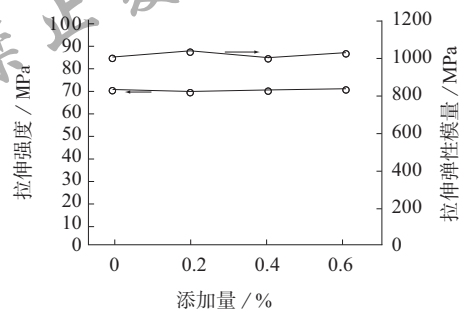


图 4 抗滴落剂不同添加量时阻燃 PC 的拉伸性能

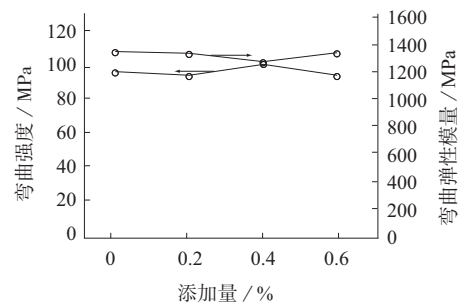


图 5 抗滴落剂不同添加量时阻燃 PC 的弯曲性能

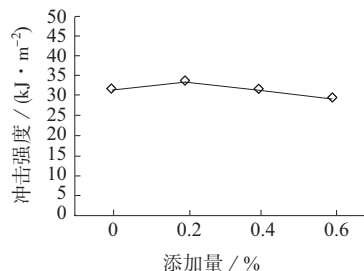


图 6 抗滴落剂不同添加量时阻燃 PC 的冲击性能

3 结论

(1) 不同厚度的 PC 材料要达到阻燃抗滴落效果所需要的阻燃助剂量有差异,薄层 PC 材料达到一定阻燃效果需要提高添加量。

(2) 磺酸盐阻燃剂与抗滴落剂复配应用于薄层 PC 阻燃效果较好,且添加量低;不过抗滴落剂的加入会影响制品透光,应用时需进行配方调整;磺酸盐阻燃剂对 PC 透光影响小。

(3) 抗滴落剂的添加会使体系 MFR 降低,树脂“黏稠度”上升,过量可能影响共混体加工工艺。

(4) PC 本身熔体流动速率的高低对阻燃复合体系的阻燃性能影响较小。

(5) 低添加量抗滴落剂对阻燃体系的力学性能影响较小。

参考文献

- [1] 周登凤,郭建兵. 阻燃聚碳酸酯的性能研究[J]. 广东化工,2014,41(10):33-35.
Zhou Dengfeng, Guo Jianbing. Study on properties in the flame retardance of polycarbonate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014,41(10):33-35.
- [2] 赵军,李安帮. 聚碳酸酯生产工艺及市场前景研究[J]. 石化技术,2020(2):227-231.
Zhao Jun, Li Anbang. Study on production process and market prospect of polycarbonate[J]. Petrochemical Industry Technology, 2020(2):227+231.
- [3] 余明义,孔令启. 聚碳酸酯合成技术与应用研究进展[J]. 山东化工,2012(3):68-70.
Yu Mingyi, Kong Lingqi. Research Progress on the Synthesis Technology of Polycarbonate and Its Application[J]. Shandong Chemical Industry, 2012(3):68-70.
- [4] 张淑红,郭卫玲,邢凤英,等. 国内外聚碳酸酯市场现状分析[J]. 石化技术,2015(4):14-15.
Zhang Shuhong, Guo Weiling, Xing Fengying, et al. Analysis of current situation of market of polycarbonate at home and aboard[J]. Petrochemical Industry Technology, 2015(4):14-15.
- [5] 刘墨白. 聚碳酸酯的性能及应用解析[J]. 中国工业评论,2015(12):74-80.
Liu Mobai. Analysis of Properties and Application of Polycarbonate[J]. China Computer Users, 2015(12):74-80.
- [6] 殷德树,丁永红,俞强,等. 抗滴落剂对 PC/KSS 阻燃材料性能的影响[J]. 塑料科技,2010(38):93-96.
Yin Deshu, Ding Yonghong, Yu Qiang, et al. Effect of anti-dripping agent on properties of PC / KSS flame retarded composite[J]. Plastics Science and Technology, 2010(38):93-96.
- [7] 刘继纯,牛春棋,井蒙蒙,等. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的实验方法[J]. 合成树脂及塑料,2010,27(6):70.
Liu Jichun, Niu Chunqi, Jing Mengmeng, et al. Experimental methods for flammability and flame retardancy of polymer materials[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010,27(6):70.
- [8] Zhou Wenjun, Yang Hui. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methylphenyl-silicone[J]. Thermochimica Acta, 2007,42(5):43-48.
- [9] 尹青,董旭,潘肇琦,等. 阻燃剂对聚碳酸酯透明性能的影响[J]. 功能高分子学报,2013,26(1):93-98.
Yin Qing, Dong Xu, Pan Zhaoqi, et al. Effect of retardant on performance of transparent polycarbonate[J]. Journal of Functional Polymers, 2013,26(1):93-98.
- [10] 张丽丽,李斌,赵巍,等. 新型大分子磷氮阻燃剂的合成及其在阻燃聚碳酸酯中的应用[J]. 合成化学,2012(3):334-336.
Zhang Lili, Li Bin, Zhao Wei, et al. Synthesis of a novel macromolecular phosphorus-nitrogen containing flame retardant and its application in flame retarded polycarbonate[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2012(3):334-336.
- [11] 唐荣芝,何航,马雅琳,等. 聚碳酸酯用阻燃剂研究进展[J]. 四川化工,2019(4):14-17.
Tang Rongzhi, He Hang, Ma Yalin, et al. Research progress of flame retardants for polycarbonate[J]. Sichuan Chemical Industry, 2019(4):14-17.
- [12] 赵曦. 新型磷硅阻燃剂的合成与对聚碳酸酯的阻燃性能研究[J]. 冶金与材料,2019(1):25-27.
Zhao Xi. Synthesis of a new phosphorus silicon flame retardant and its flame retardancy to polycarbonate[J]. Metallurgical and Material, 2019(1):25-27.
- [13] 邹业成,申长念. 聚碳酸酯无卤阻燃剂研究进展[J]. 化工中间体,2013(3):15-18.
Zou Yecheng, Shen Changnian. Research progress of halogen free polycarbonate flame retardant[J]. Chemical Intermediates, 2013(3):15-18.
- [14] 邹业成,胡志勇. 聚碳酸酯/有机磺酸盐阻燃体系的性能研究[J]. 塑料工业,2013(4):99-101.
Zou Yecheng, Hu Zhiyong. Study on the properties of flame-retardance PC / organic-sulfonate composites[J]. China Plastics Industry, 2013(4):99-101.
- [15] 刘春雷,刘颖,吴大鸣. 无卤阻燃聚碳酸酯薄壁材料[J]. 塑料,2010(6):63-65.
Liu Chunlei, Liu Ying, Wu Daming. Halogen-free flame retardant polycarbonate of thin-gage[J]. Plastics, 2010(6):63-65.