

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.008

PET/PC/含溴高分子阻燃剂共混物

齐天一,潘映佟,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:采用熔融挤出共混的方法制备了聚对苯二甲酸乙二酯/聚碳酸酯/溴化聚苯乙烯(PET/PC/BPS)阻燃共混物。利用极限氧指数(LOI)测定仪,热重-红外联用分析仪和扫描电子显微镜(SEM)等对共混物的阻燃性能、热稳定性和炭层形貌进行了表征。结果表明,当BPS的含量从0逐渐增加至7.5份时,LOI从21%逐步增加到26%,阻燃等级也从UL94 V-2级逐步上升到V-0级。热重-红外联用与SEM结果表明,BPS的加入会促使基体瞬间放出大量CO₂,起到了较好的气相阻燃作用。

关键词:聚碳酸酯;聚对苯二甲酸乙二酯;溴化聚苯乙烯;气相阻燃

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0040-04

PET/PC/Bromine-Containing Polymer Flame Retardant Blends

Qi Tianyi, Pan Yingtong, Wang Biaobing

(School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : Polyethylene terephthalate / polycarbonate / brominated polystyrene flame retardant blend (PET / PC / BPS) was prepared by melt extrusion. The flame retardancy, thermal stability and carbon layer morphology of the blends were characterized by limiting oxygen index analyzer, thermogravimetry-infrared combined analyzer and scanning electron microscope, respectively. The results show that the limiting oxygen index and the flame retardant rating are gradually increased from 21% to 26% and from the UL 94 V-2 level to the V-0 level, respectively, when the BPS loading level is increased from 0 to 7.5 Phr. The results of thermogravimetry-Infrared combined analysis and scanning electron microscopy show that the addition of BPS will promote the matrix to release a large amount of carbon dioxide, which endows the blends with a good flame retardant effect.

Keywords : polycarbonate ; polyethylene terephthalate ; brominated polystyrene ; gas phase flame retardant

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)本身无毒、稳定、耐候性好,吸水率低,耐弱酸和有机溶剂,再加上具有高耐化学腐蚀性和较好的阻隔性等优良的性质而在现代社会得到了广泛的应用,是最重要的聚合物材料之一^[1]。但是未经改性的PET阻燃性能一般,在燃烧过程中会产生严重的熔滴。然而在现代产业当中,PET是作为一种重要的通用塑料来使用的,故而对于其阻燃性与抗熔滴性的要求十分严格^[2-3]。为了使PET可以在通用塑料的使用场合以及其它需要良好阻燃性的场合中表现更佳,需要提高其阻燃级别^[4]。另外,PET的力学性能在改性之前也不能令人满意^[5]。相比之下,聚碳酸酯(PC)的力学性能

与其形成了互补。另外,PC具有优异的电性能,较高的玻璃化转变温度等,再加上其自身可以达到垂直燃烧测试的V-2等级^[6],因此可以在PET中共混PC以得到力学性能更好的共混材料。然而,在电气应用方面往往要求PC具有更为严格的阻燃性能^[7-8],所以PET共混PC的阻燃性仍有待提高,故有必要通过加入阻燃剂来提高共混材料的阻燃性能^[9]。

目前,卤系尤其是溴系阻燃剂仍然是提高酯类聚合物阻燃性能最好的阻燃剂之一。但由于环境问题,一些具有高阻燃效率的含卤阻燃剂已经逐渐被禁止使用。欧盟议会及欧盟委员会于2003年2月

通讯作者:王标兵,教授,主要从事高性能和功能化高分子材料的研究 E-mail:biaobing@cczu.edu.cn

收稿日期:2019-01-19

引用格式:齐天一,潘映佟,王标兵. PET/PC/含溴高分子阻燃剂共混物[J]. 工程塑料应用,2019,47(4):40-43.

Qi Tianyi, Pan Yingtong, Wang Biaobing. PET / PC / bromine-containing polymer flame retardant blends[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 40-43.

13日在其《官方公报》上发布了《RoHS指令》,其中包括禁止在电器电子产品中出现多溴联苯和多溴二苯醚等共6项物质^[10-11]。

溴化聚苯乙烯(BPS)由于其低毒性、环保等特点而成为了溴系高分子阻燃剂中的优秀代表^[12],阻燃过程中不会有多溴代苯并二恶英和多溴二苯醚的产生,在降解过程中也不会像传统的低分子溴系阻燃剂一样向环境中迁移溴原子以及其它危害环境的成分,完全符合RoHS指令^[13],在兼具环境友好特性的同时还具有高阻燃性、热稳定性及较好的光稳定性。另外,BPS原料来源丰富,价格便宜,被广泛地用于阻燃PET,PC,尼龙66等工程塑料。所以,BPS在阻燃共混材料中的应用前景广阔^[14],是许多过去不符合环保标准的溴系阻燃剂的最佳替代品^[15]。

笔者以BPS对PET/PC共混材料进行阻燃改性,并通过热重(TG)-红外联用分析和扫描电子显微镜(SEM)探索了其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PET:CR-8828F, $[\eta]=0.84$ dL/g,常州华润聚酯有限公司;

PC:1300-03, MFR:3.0 g/10 min,韩国LG公司;

BPS:BPS-301,沈阳正兴材料有限公司。

1.2 仪器及设备

挤出机:CTE-35型,南京科倍隆机械有限公司;

平板硫化机:XLB型,常州市第一橡塑设备厂;

箱式电阻炉:RKG-10-13型,江苏省宜兴市电炉研究所;

水平垂直燃烧测试仪:CZF-3型,南京江宁分析测试有限公司;

极限氧指数(LOI)仪:HC-2型,南京江宁分析仪器厂;

TG分析仪:TGA4000型,英国Perkin Elmer公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum two型,英国Perkin Elmer公司;

SEM: SUPRA55型,德国Zeiss公司。

1.3 试样制备

将PET粒料和PC粒料与BPS粉料在120℃真空烘箱中干燥12 h以上,按照表1列出的配比利

用高速混合机进行机械混合后,将粒料加入到挤出机中,经过熔融共混挤出。挤出共混物烘干后放入平板硫化机内进行压板,上热板、下热板的温度均为260℃,预热5 min,排气泡10次,在压力为10 MPa下热压1 min。热压完成后冷压1 min,压力为10 MPa。最后裁成测试所需要的标准试样。

表1 实验配方

样品	PET	PC	BPS
PET-PC-FR0	50	50	0
PET-PC-FR2.5	50	50	2.5
PET-PC-FR5	50	50	5
PET-PC-FR7.5	50	50	7.5
PET-PC-FR10	50	50	10

1.4 性能测试与表征

垂直燃烧性能按照GB/T 2408-1996测试,燃烧试样尺寸为150 mm×13 mm×3 mm;

LOI:按照GB/T 2406-2009测试;

TG分析:在氮气氛围下得到TG及微分热失重(DTG)曲线,温度为30~800℃,升温速率20℃/min;

TG-红外联用分析(TG-FTIR):采用TG与FTIR通过联用接口联用,在氮气氛围中得到分解过程中不同时间处样品释放出气体的FTIR曲线,温度范围30~800℃,升温速率20℃/min;

SEM测试:将试样在800℃马弗炉中于空气氛围中烧结10 min,对试样在残留炭层进行喷金处理后,采用SEM观察其表面的形貌,并拍照。

2 结果与讨论

2.1 BPS含量对共混物阻燃性能的影响

表2列出了试样的垂直燃烧测试和LOI测试的结果。

表2 试样的垂直燃烧与LOI测试结果

样品	$t_1^{1)}/s$	$t_2^{2)}/s$	是否熔滴	引燃脱脂棉	阻燃等级	LOI/%
PET-PC-FR0	15	10	是	是	V-2	21
PET-PC-FR2.5	12	11	是	是	V-2	23
PET-PC-FR5	6	7	是	是	V-2	25
PET-PC-FR7.5	7	5	否	否	V-0	26
PET-PC-FR10	3	3	否	否	V-0	27

注:1) t_1 为第一次燃烧时间;2) t_2 为第二次燃烧时间。

从表2可以看出,随着BPS的含量从0份逐渐增加至10份,LOI从21%逐步增加到27%,阻燃等级也从UL94 V-2级逐步上升到V-0级。说明BPS可以显著地改善PET/PC共混物的阻燃性能。

2.2 TG-FTIR联用

图1和表3分别给出了PET-PC-FR0与PET-PC-FR7.5试样相应的TG/DTG曲线和主要的TG

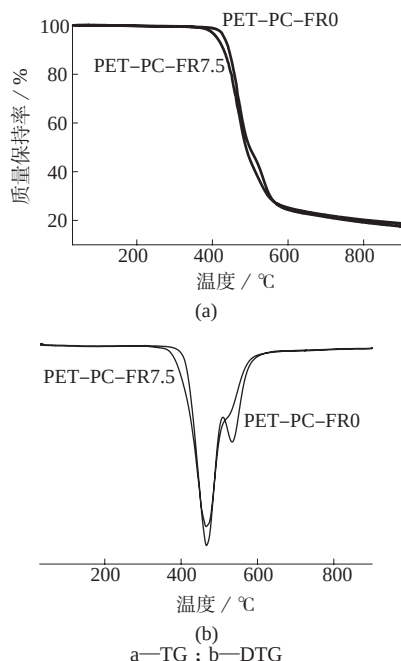


图1 PET-PC-FR0与PET-PC-FR7.5试样的TG和DTG曲线

表3 PET-PC-FR0与PET-PC-FR7.5试样的TG数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max1}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max2}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/% (800 $^{\circ}\text{C}$)	最大失重 速率/ (% $\cdot\text{min}^{-1}$)
PET-PC-FR0	435.3	465.9	533.0	19.2	19.3
PET-PC-FR7.5	416.0	464.9	19.8	17.3	

数据,图2为试样的TG-FTIR曲线的3D视图。

从TG曲线可以看出,与PET-PC-FR0试样的初始分解温度($T_{5\%}$, 435.3 $^{\circ}\text{C}$)和残炭率(800 $^{\circ}\text{C}$, 19.3%)相比较, PET-PC-FR7.5的相应数据均有所降低,分别为416.0 $^{\circ}\text{C}$ 和17.3%。初始分解温度的提前是由于BPS阻燃剂的热稳定性低于聚合物基体材料,而残炭率的降低则可归结于BPS的主链结构为不易成炭的脂肪族烷烃结构。DTG曲线则显示

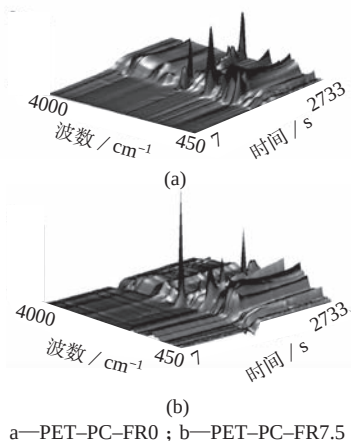


图2 PET-PC-FR0和PET-PC-FR7.5试样的TG-FTIR曲线的3D视图

PET-PC-FR0试样呈现明显的两段分解,第一最大分解速率和第二最大分解速率处分别属于PET和PC的分解。然而,第一最大分解速率处的面积所代表的质量损失远大于第二最大分解速率的质量损失,与PET和PC的实际添加量并不一致。这一现象说明PET与PC具有较好的相容性,PC可以进入PET相,PET的热降解过程中同时伴随着PC的热降解。加入BPS阻燃剂后,试样的第二最大分解速率处向低温移动并明显减弱,进一步说明BPS的加入可以提高PET和PC的相容性,促进PC相向PET相中的转移。需要进一步指出的是,BPS阻燃剂的加入,使试样的第一最大分解速率从19.3%/min降低至17.3%/min,说明了BPS的加入可以阻止PET和PC基体的继续分解,从而提高PET/PC共混物的阻燃性能。

从图2可以看出,与PET-PC-FR0试样相比,PET-PC-FR7.5试样在更低的温度下非常明显地出现了归属于 CO_2 的吸收峰(2360 cm^{-1}),表明BPS的加入可以促进聚合物的降解,瞬时释放出更多的阻燃性气体 CO_2 ,从而起到气相阻燃的作用。图3进一步给出了样品在第一最大分解速率处所释放出气体的FTIR谱图。

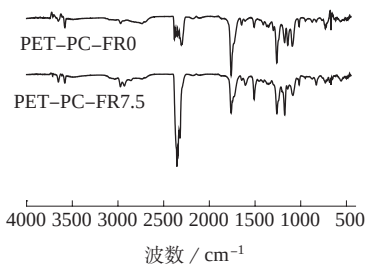


图3 PET-PC-FR0与PET-PC-FR7.5试样在第一最大分解速率处释放出的气体FTIR谱图

由图3可以看出,与PET-PC-FR0试样相比较,在PET-PC-FR7.5试样的FTIR谱图中,较明显地出现了归属于芳香醚或芳香酯(1783 cm^{-1})以及芳香环(1604 cm^{-1} 和1511 cm^{-1})的代表性吸收峰,说明BPS的加入可以有效地促进基体在分解过程中发生异构化,表现出更高的阻燃性能。

2.3 残炭的形貌结构分析

试样的SEM照片见图4。由图4可看出,与PET-PC-FR0试样烧结后残炭的致密表面比较,PET-PC-FR7.5的残炭表面形成蜂窝状孔洞,且分布均匀规则,说明阻燃试样在燃烧过程中生成了大量的阻燃气体,并足以冲破炭层。这之前分析的BPS的加入可以瞬时产生大量 CO_2 的结果一致。

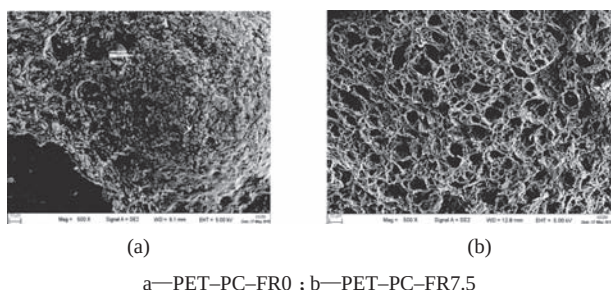


图4 PET-PC-FR0, PET-PC-FR7.5 试样烧结后的残炭表面的 SEM 照片

3 结论

(1) PET/PC 中加入了 BPS 后, LOI 随 BPS 添加量的增加而提高。当 BPS 添加量达到 7.5 份时, 共混物的阻燃等级可以达到 UL94 V-0 级, LOI 达到 26% 左右, 表现出良好的阻燃性能。BPS 促进了基体的分解且导致基体瞬间产生大量的 CO_2 阻燃气体, 稀释氧气浓度, 最终提高了阻燃效果。

(2) 将 BPS 加入 PET/PC, 一方面可以促进燃烧时基体提前成炭, 燃烧后生成的炭层连续、蜂窝状孔洞明显且分布均匀规则, 另一方面亦可以进一步促进 PC 相向 PET 相中的转移, 两者相容性进一步变好。PC 相更多地进入作为分解主体的 PET 相中, 保证在受热时基体的熔体流动速率进一步降低, 抑制基体燃烧时可能发生的熔滴, 使体系在具有较好的气相阻燃效果的同时具备更好的抗熔滴性能。

参考文献

- [1] 李雄武, 黄彩霞, 李方军, 等. 有机磷阻燃剂对阻燃增强 PET 材料的性能影响 [J]. 塑料工业, 2016, 44(10):30-33.
Li Xiongwu, Huang Caixia, Li Fangjun, et al. Effect of phosphorous-containing flame retardant on reinforced and flame retardant PET[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(10):30-33.
- [2] Ding Zhijia, Qi Lu, Gao Xiaodong, et al. Effect of PVDF viscosity on properties of hydrophobic flame retardant modified PET fiber[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2014, 37(3):32-35.
- [3] 李人杰, 吕春祥. 环境友好 PET 阻燃技术的研究进展 [J]. 材料导报, 2014, 28(1):115-118.
Li Renjie, Lyu Chunxiang. Development progress of environmental friendly flame retardant agent of PET[J]. Materials Review, 2014, 28(1):115-118.
- [4] Bhaskar T, Mitran N M M, Onwudili J A, et al. Effect of polyethylene terephthalate(PET) on the pyrolysis of brominated flame retardant-containing high-impact polystyrene (HIPS-Br)[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2010, 12(4):332-340.
- [5] 宋治乾, 刘丹, 徐建荣, 等. 高抗冲 PET/PC 合金的相容性研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(5):29-34.
Song Zhiqian, Liu Dan, Xu Jianrong, et al. The compatibility study

of high impact PET / PC alloy[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5):29-34.

- [6] 李晓俊, 刘小兰, 刘宪增, 等. 硅树脂阻燃聚碳酸酯的研究 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(2):16-18.
Li Xiaojun, Liu Xiaolan, Liu Xianzeng, et al. Study on flame retardant modification of polycarbonate with silicone resin[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(2):16-18.
- [7] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2013, 111(2):1 531-1 537.
- [8] Huang Kai, Yao Qiang. Rigid and steric hindering bisphosphate flame retardants for polycarbonate[J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 113:86-94.
- [9] 吴文敬. PC/PET 共混物的无卤阻燃研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
Wu Wenjing. Study on halogen-free flame retarded PC and PET blends[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [10] 吴多坤, 张国强, 秦善宝, 等. 六溴环十二烷替代品一溴化丁二烯共聚物合成研究 [J]. 山东化工, 2016, 45(17):18-20.
Wu Duokun, Zhang Guoqiang, Qin Shanbao, et al. Study on synthesis of monobromobutadiene copolymer with hexabromocyclododecane substitute[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(17):18-20.
- [11] 欧育湘, 韩廷解. 溴系阻燃剂与环境保护及人类健康 [J]. 塑料助剂, 2005(5):1-4.
Ou Yuxiang, Han Tingjie. The brominated flame retardants and environment protection & human's health[J]. Plastic Additives, 2005(5):1-4.
- [12] 漆刚, 王腾蛟, 袁莽龙, 等. 溴化聚苯乙烯的制备及其与聚碳酸酯的共混 [J]. 合成树脂及塑料, 2013(3):5-8.
Qi Gang, Wang Tengjiao, Yuan Qiaolong, et al. Preparation of brominated polystyrene and its blends with polycarbonate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2013(3):5-8.
- [13] 何颖, 左晓玲, 郭建兵, 等. 溴化聚苯乙烯阻燃长玻璃纤维 / PA6 复合材料性能的研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(7):99-103.
He Ying, Zuo Xiaoling, Guo Jianbing, et al. Property study of brominated polystyrene flame retarded LGF / PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):99-103.
- [14] 张亨博. 溴化聚苯乙烯协同三氧化二锑对尼龙 6 阻燃机理的微观形貌研究 [J]. 消防技术与产品信息, 2014(5):12-14.
Zhang Hengbo. Study on microscopic morphology of flame retardant mechanism of nylon 6 with brominated polystyrene and antimony oxide[J]. Fire Technique and Products Information, 2014(5):12-14.
- [15] 张冬珍. 国内溴化聚苯乙烯阻燃剂合成技术进展 [J]. 山西化工, 2011, 31(1):42-45.
Zhang Dongzhen. Synthesis technology progress of domestic brominated polystyrene flame retardants[J]. Shanxi Chemical Industry, 2011, 31(1):42-45.