

磷酸酯阻燃聚苯醚研究

王尹杰 郭建鹏 孟成铭

(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

摘要 研究了三种常用的磷酸酯阻燃剂及其复配体系对改性聚苯醚(MPPE)力学性能、耐热性及阻燃性能的影响。当间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)的质量分数不低于8%,亚磷酸三苯酯(TPP)与双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)的质量分数不低于10%时,MPPE的阻燃等级已达到UL 94 V-0级。在相同阻燃剂含量下,RDP与BDP阻燃的MPPE的力学性能及耐热性优于TPP阻燃MPPE,BDP的性价比更高。复配型阻燃剂的阻燃效率优于单独使用阻燃剂,当BDP:TPP=3:2、总阻燃剂质量分数为8%时,MPPE可以达到UL 94 V-0级,性能优异,且成本较低。

关键词 聚苯醚 磷酸酯 阻燃 力学性能

聚苯醚(PPE)是一种具有良好力学性能、耐热性、电性能、阻燃性和耐水解性的高性能工程塑料。但是其耐溶剂性差、黏度高造成其制品易开裂、成型困难,不能采用注射成型,这极大地限制了其应用。因此,为了满足工业化生产的需要,商品化聚苯醚均为改性聚苯醚(MPPE)^[1-2]。MPPE广泛应用于汽车、电子电器、家用电器、办公机器、精密机械、液体输送设备等领域,成为当今五大工程塑料之一。

纯PPE本身具有自熄性,但经过改性后,其阻燃性大幅降低。因此,针对电子电器领域对塑料制品阻燃性要求,必须对PPE进行阻燃改性处理。目前高分子材料的阻燃改性主要以卤素阻燃剂为主,然而近年来欧美对阻燃高分子材料含卤阻燃剂使用的限制,使作为非卤素阻燃材料的MPPE,在办公机器和家用电器领域地位牢固,消费量与日俱增;同时也致使无卤阻燃剂尤其是磷系阻燃剂越来越受到人们的青睐^[3]。磷酸酯阻燃剂显示出良好的热稳定性和超常的阻燃性,作为添加型阻燃剂在PPE改性中有广泛的应用。笔者研究了亚磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、双酚A双(二苯基磷酸酯)(BDP)三种常用的磷酸酯阻燃剂及其复配体系对MPPE力学性能、耐热性及阻燃性能的影响。

1 实验内容

1.1 原材料

PPE:S201A,日本旭化成化学株式会社;

高抗冲聚苯乙烯(PS-HI):446F,扬子巴斯夫苯乙烯系列有限公司;

氢化(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)三嵌段共聚物(SEBS):FG1901,美国Kraton公司;

TPP:浙江万盛科技有限公司;

RDP、BDP:江苏雅克科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:SHJ-36型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机:HTF801X1型,宁波海天股份有限公司;

万能电子拉力试验机:CMT6104型,深圳新三思集团公司;

悬臂梁冲击试验仪:XJV5型,承德金建检测仪器有限公司;

垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备

试样的制备工艺流程如图1所示。其中PPE:PS-HI:SEBS=65:25:3。

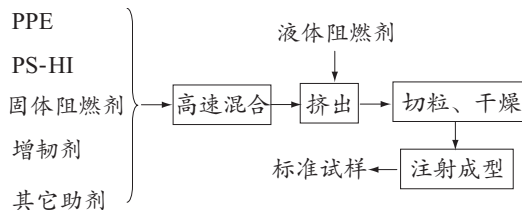


图1 试样的制备工艺流程图

1.4 性能测试

拉伸性能按ASTM D638-2003测试,尺寸为165 mm×13 mm×3.2 mm,拉伸速率5 mm/min;

弯曲性能按ASTM D790-2003测试,试样尺寸为127 mm×12.7 mm×3.2 mm,测试速率2 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按ASTM D256-2006测试,试样尺寸为64 mm×12.7 mm×3.2 mm,缺口为45°V型缺口;

阻燃性能按 UL 94-2003 标准垂直燃烧法测试,试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 1.6 mm ;

热变形温度(HDT)按 ASTM D648-2004 测试,试样尺寸 127 mm × 12.7 mm × 6.4 mm,升温速率 2℃/min,压力 1.82 MPa。

2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂对 MPPE 阻燃性能的影响

PPE 是一种多芳环结构的聚合物,成炭指数高,而有机磷酸酯阻燃剂能有效地促进这种成炭作用,从而使材料表面形成了致密炭层,隔绝材料与氧和热的接触,达到阻燃的效果,磷酸酯阻燃 PPE 主要是起凝聚相阻燃作用^[4]。

纯 PPE 本身具有自熄性,但加入 PS-HI 后,其阻燃性大幅降低。表 1 是不同含量下三种阻燃剂对 MPPE 阻燃性能的影响。

表 1 阻燃剂含量对 MPPE 阻燃性能的影响

阻燃剂质量 分数/%	阻燃剂类别(UL 94)		
	TPP	RDP	BDP
0	HB	HB	HB
4	V-2	V-1	V-2
8	V-1	V-0	V-1
10	V-0	V-0	V-0
12	V-0	V-0	V-0
15	V-0	V-0	V-0

从表 1 可以看出,三种阻燃剂均为 MPPE 的有效阻燃剂。随着阻燃剂含量的提高,MPPE 的阻燃等级显著提高。RDP 质量分数不低于 8% 时,TPP 与 BDP 的质量分数不低于 10% 时,MPPE 的阻燃等级已达到 UL 94 V-0 级。

TPP 是一种固态有机阻燃剂,使用方便,性价比较高,但其熔点较低,易造成送料设备壁上粘结或堵塞,且 TPP 的高挥发性易引起挤出及注射成型过程中挥发损失。由于 PPE 加工温度较高,因此热挥发损失可能是导致其阻燃效率低于 RDP 及 BDP 的原因。RDP 与 BDP 均为液体阻燃剂,具有优良的热稳定性和水解稳定性,是一种阻燃效率较高的阻燃剂。BDP 在热稳定性和水解稳定性方面略好于 RDP,但其粘度较 RDP 大大增加,致使其加料困难。在阻燃机理和分子结构类似的情况下,阻燃效果的优劣很大程度上与各种磷系阻燃剂的磷含量有关,由于 BDP 在含磷量上较 RDP 较低,因此 BDP 阻燃效率小于 RDP。

2.2 不同阻燃剂对 MPPE 力学性能的影响

表 2 列出了三种阻燃剂对 MPPE 力学性能的影响。从表 2 可看出,三种阻燃剂的加入显著地降

低了 MPPE 的强度,且随着阻燃剂含量的增加总体呈下降趋势。同时,MPPE 的 HDT 大幅降低,这主要是因为三种磷酸酯阻燃剂与 MPPE 相容性较好,它们起到了增塑的作用,提高了 MPPE 分子链的运动能力,导致材料的 HDT 大幅下降。

表 2 阻燃剂含量对 MPPE 力学性能的影响

阻燃剂	质量分 数/%	拉伸强 度/MPa	断裂伸长 率/%	弯曲强 度/MPa	缺口冲击强 度/J·m ⁻¹	HDT/ ℃
无		78.5	11.3	110.6	110	145.6
TPP	4	68.8	14.2	91.5	108	122.5
RDP		70.2	10.5	108.5	112	126.2
BDP		71.6	9.7	108.7	110	128.3
TPP	8	60.5	16.6	87.4	119	112.8
RDP		65.3	14.5	112.5	124	118.2
BDP		67.2	12.0	115.7	133	120.3
TPP	10	53.2	17.8	78.5	122	106.5
RDP		60.3	14.2	86.6	135	112.5
BDP		58.2	11.6	90.2	140	114.8
TPP	12	50.6	20.8	70.9	118	97.5
RDP		55.3	12.4	81.5	125	106.6
BDP		57.5	10.3	84.7	131	108.3
TPP	15	43.6	17.5	68.3	117	89.6
RDP		50.2	10.4	70.4	116	94.6
BDP		52.4	10.5	74.3	120	95.4

阻燃剂含量相同时,RDP 及 BDP 的综合力学性能明显高于 TPP,当阻燃剂质量分数为 10% 时,BDP 及 RDP 改性的 MPPE 的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度、HDT 均高于 TPP 改性的 MPPE 材料,且阻燃性能可以达到 UL94 V-0 级。说明在达到相同阻燃性能等级条件下,RDP 及 BDP 这种高分子质量阻燃剂对复合材料的力学性能及热性能的影响作用要低于低相对分子质量的 TPP。同时可以发现,在相同阻燃剂含量下,使用 BDP 阻燃改性的 PPE 的弯曲强度、缺口冲击强度、HDT 较使用 RDP 改性的略高,同时 BDP 较 RDP 价格较低,因此 BDP 的性价比较高。

2.3 复配型阻燃剂对 MPPE 阻燃性能及力学性能的影响

为了提高材料的性价比,将阻燃剂 TPP 分别与 RDP、BDP 进行复配使用。表 3 列出了在相同阻燃剂含量下,复配型阻燃剂对 MPPE 力学性能及阻燃性能的影响。其中阻燃剂总质量分数为 8%。从表 3 可以看出,经过复配阻燃剂改性后,MPPE 的力学性能较单独使用 TPP 改性的有一定的提高,但达不到单独用 RDP 或 BDP 改性的水平。但是阻燃剂经过复配后,在阻燃剂总质量分数为 8% 的情况下,RDP/TPP 比例为 1:1 及 BDP/TPP 比例为 2:1 时,MPPE 的阻燃性能达到 UL94 V-0 级。而在同样的

表3 复配阻燃剂对PPE性能的影响

阻燃剂	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/ MPa	缺口冲击强度/ J·m ⁻¹	HDT/ ℃	UL 94
无	78.5	11.3	110.6	110	145.6	HB
TPP	60.5	16.6	87.4	119	112.8	V-1
RDP	65.3	14.5	112.5	124	118.2	V-0
BDP	67.2	12.0	115.7	133	120.3	V-1
RDP/TPP (1:1)	63.3	16.0	108.3	119	115.6	V-0
BDP/TPP (1:1)	64.8	14.8	111.6	122.6	118.2	V-1
RDP/TPP (2:1)	65.0	12.7	108.5	121.3	116.0	V-0
BDP/TPP (2:1)	66.2	14.2	114.3	126.7	120.5	V-0
BDP/TPP (3:2)	67.0	13.5	115.4	127.0	120.2	V-0

阻燃剂含量下,单独使用BDP或TPP阻燃改性时达不到UL 94 V-0级。这可能是因为同一阻燃体系中,采用一种或多种含磷阻燃剂,有一定的“磷-磷”协效作用,这种协效作用可能是由于一种气相有效的阻燃剂与一种凝聚相有效的阻燃剂共存时产生的^[5]。研究表明,以固相阻燃为主的RDP或BDP容易使更多易成炭的聚合物炭化,从而减少火焰的燃料供应,有效地降低了火焰的温度。随着火焰温度的降低,TPP在气相中的阻燃效果更显著^[6]。其中当BDP:TPP=3:2、阻燃剂总质量分数为

8%时,MPPE的阻燃性能达到UL 94 V-0级,且性价比最高。

3 结论

三种阻燃剂均为MPPE有效的阻燃剂,当RDP的质量分数不低于8%,TPP与BDP的质量分数不低于10%时,MPPE的阻燃等级已达到UL 94 V-0级。在相同阻燃剂含量下,RDP与BDP的力学性能及耐热性保持优于TPP,BDP的性价比更高。复配型阻燃剂的阻燃效率优于单独使用阻燃剂,当BDP:TPP比例为3:2、总阻燃剂质量分数为8%时,MPPE可以达到UL 94 V-0级,综合性能优异,且成本较低。

参考文献

- [1] 胡洋,冯威.聚苯醚合金的研究进展[J].中国塑料,1999,13(3):7-11.
- [2] 邢秋,张效礼.改性聚苯醚(MPPO)工程塑料国内外发展现状[J].热固性树脂,2006,21(5):49-53.
- [3] 马洪霞,陈精明,郭建民,等.高抗冲聚苯乙烯改性研究进展I.阻燃性能的提高[J].塑料工业,2007(4):8-11.
- [4] 郑宝明,杨荣杰,何吉宇,等.低烟阻燃高抗冲聚苯乙烯的研究[J].中国塑料,2002,16(11):33-35.
- [5] 欧育湘,李建军.阻燃剂—性能、制造及应用[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [6] 唐煌.磷酸酯阻燃剂在PC/ABS合金中的应用[J].阻燃材料与技术,2006(4):7-10.

STUDY ON THE FLAME-RETARDANT POLYPHENYLENE OXIDE IN USING PHOSPHORIC ACID ESTER

Wang Yinjie, Guo Jianpeng, Meng Chengming

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

ABSTRACT The effects of three kinds of phosphate acid ester in common use and their compounds on flame-retardant property, mechanical properties and heat resistance of modified PPE (MPPE) were studied. The results showed that MPPE had achieved UL94 V-0 rating when the mass fraction of RDP was no less than 8%, TPP and BDP than 10% respectively. With the same content of flame retardant, MPPE with RDP or BDP had much better mechanical and heat resistance retention. MPPE with compound phosphoric acid ester could get UL94 V-0 rating, high performance and lower costs while the mass fraction of flame retardance (BDP:TPP=3:2) was 8%.

KEYWORDS PPE, phosphoric acid ester, flame-retardant, mechanical property

SABIC 美国混配工厂正式投产以满足北美汽车 OEM 对聚丙烯材料不断增长的需求

近日,沙特基础工业公司(SABIC)的业务部门——沙伯基础创新塑料正式启动其在密西西比州贝圣路易斯工厂的特种聚丙烯(PP)改性材料生产线。新的混配工厂将针对各种汽车应用提供 SABIC®PP 改性材料和 SABIC STAMAX®长玻纤 PP(LGFPP)复合材料。越来越多的北美汽车 OEM 和各级供应商需要能在本地采购到全球统一规格的 PP 材料,SABIC 新的 PP 生产线正迎合了这种快速增长的需求,

支持当地和全球汽车生产平台。这是 SABIC 在过去 17 个月来第二次启动 PP 改性材料生产设施,之前曾于 2010 年 6 月在比利时根克设立工厂。

SABIC 对于 PP 材料的投资彰显了公司专注于为汽车 OEM 提供高性能材料,以助力实现汽车减重并提高能效性。

(SABIC)