

新型磷硅阻燃剂的合成及其对 PC/ABS 的阻燃研究^{*}

闵 峰 韦 平 江平开 疏 引 吴发盛

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要 以三氯氧磷、季戊四醇和二乙氧基氨丙基硅甲烷为原料合成了一种磷硅阻燃剂 PN,并通过红外光谱和核磁共振测定了其结构。将 PN 与聚碳酸酯/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(PC/ABS)体系共混后研究了 PN 对 PC/ABS 体系热降解性能、阻燃性能和残炭形貌的影响。结果表明,PN 能改善 PC/ABS 体系的高温热稳定性和残炭量,在燃烧时形成内表面发泡、外表面致密连续的膨胀炭层;且能提高 PC/ABS 体系的阻燃性能,当 PN 的添加量从 0 增加到 30 份时,PC/ABS 共混材料的极限氧指数由 21% 增加到 29%;当 PN 添加量超过 20 份后,共混材料的阻燃等级能够达到 UL94V-1 级。

关键词 阻燃剂 合成 热降解 硅氧烷 聚碳酸酯 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物

聚碳酸酯(PC)具有突出的透明性、尺寸稳定性及优良的力学强度和电绝缘性,用途非常广泛^[1]。为了改善 PC 的冲击性能和加工性能,经常采用(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)与 PC 共混制成具有优良综合性能的 PC/ABS 合金^[2-3]。

PC 本身具有自熄性,燃烧时会释放出 CO₂,其阻燃性能优于一般塑料^[4]。然而 ABS 很容易燃烧,这就导致了 PC/ABS 合金的阻燃性能较差,在空气中可以燃烧且不能自熄。因此需要加入添加型阻燃剂来改善 PC/ABS 体系的阻燃性能。溴化环氧树脂曾被用于 PC/ABS 的阻燃^[5],但由于含卤阻燃剂含有毒性而很少使用,使磷系阻燃剂成为研究的热点。Kyongho Lee^[6]发现磷酸三苯酯(TPP)和环氧树脂配合能显著提高 ABS 的阻燃性能和热降解性能。近年来二苯基磷酸酯(RDP)和双酚 A-二(磷酸二苯酯)(BDP)也被用作 PC/ABS 合金非常有效的阻燃剂^[7-8]。硅作为一种新型阻燃组分正日益受到人们的关注。研究表明,在 PC/ABS 体系中甲基苯基硅氧烷和 BDP 具有协同阻燃作用^[9]。美国 GE 公司生产的有机硅酮对 PC 阻燃非常有效^[10]。

近年来有人利用一种氯化螺环磷酸酯结构作为中间体开发出一系列高效低毒的含磷阻燃剂^[11-12]。笔者选取这种结构并将其接到硅氧烷的侧链上合成出一种对环境无污染、阻燃性能优良的磷硅阻燃剂 PN,并将这种阻燃剂用于 PC/ABS 体系的阻燃。

1 实验部分

1.1 主要原料

季戊四醇、三乙胺、乙腈、二氯甲烷、四氢呋喃 : 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

三氯氧磷:化学纯,使用前蒸馏提纯,江苏常余

化工有限公司;

二乙氧基氨丙基硅甲烷(NMDS):钻石化学新材料有限公司;

六甲基二硅氧烷:美国 Sigma-Aldrich 集团;

PC/ABS(80/20)粒料:美国 Dow Chemical 公司。

1.2 主要仪器、设备

转矩流变仪: Rheocord 90 型,德国 Haake 公司;

平板硫化仪: XLB-D 型,浙江湖州宏图机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Paragon 1000 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

垂直燃烧仪: ZCF-3 型,南京江宁分析仪器厂;

核磁共振仪: Mercury 400MHz,美国 Varian 公司;

热重(TG)分析仪: TGA 7 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

氧指数(LOI)仪: FTA II 型,美国 Rheometric Scientific 公司;

场发射扫描式电子显微镜(SEM): JSM-7401F 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 氯化螺环磷酸酯的合成

将 68 g(0.5 mol)季戊四醇和 272 mL(3 mol)三氯氧磷加入到装有机械搅拌桨、氮气保护装置、蛇形冷凝管和尾气吸收装置的 500 mL 三口烧瓶中。室温搅拌 0.5 h 稳定后,将油浴升温至 80℃,搅拌 10 h,直至没有氯化氢产生。将混合物抽滤后,用二氯

^{*} 上海市重点学科建设项目(B202)

收稿日期:2008-01-16

甲烷洗涤两次。真空干燥后得到白色粉末状固体, 产率为 70%, 其合成路线见图 1。

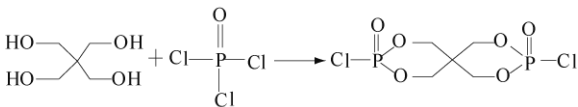


图 1 氯化螺环磷酸酯的合成路线

(2) 硅磷阻燃剂(PN)的合成^[13-14]

将 15 g(0.05 mol) 氯化螺环磷酸酯、14 g(0.1 mol) NMDS、200 mL 乙腈和 12 g(0.11 mol) 三乙胺加入到装有机械搅拌桨、氮气保护和球形冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中。将油浴加热至 100℃ 搅拌 24 h, 加入 4 g 水和 0.05 g 封端剂六甲基二硅氧烷, 在 60℃ 搅拌 10 h, 减压蒸馏除去溶剂, 缓慢升温至 150℃。取出固体分别用水和四氢呋 洗涤两次, 真空干燥得到浅黄色固体, 产率为 90%, PN 的合成路线见图 2。

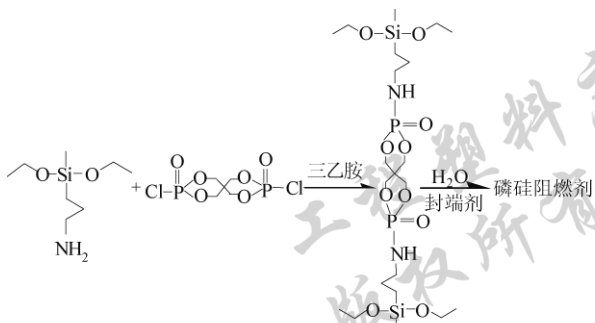


图 2 PN 的合成路线

(3) 试样的成型

将合成的 PN 和 PC/ABS(80/20) 粒料在真空 70℃ 下干燥 24 h。使用转矩流变仪在 210℃ 下向 PC/ABS 体系中分别添加 10、20、30 份 PN, 然后在 190℃ 下使用平板硫化仪模压成待测试样。

1.4 性能测试

PN 的分子结构分别用 FTIR 仪(用 KBr 作基准物)和¹HNMR、³¹PNMR 核磁共振仪(用四甲基硅烷作标准物, 氘代二甲基亚砜为溶剂)测定;

PC/ABS 体系的耐热性用 TG 分析表征, 条件为升温速率 5℃/min, 空气气氛和氮气保护, 流速 200 mL/min;

PC/ABS 体系的 LOI 按 GB/T 2406-1993 测试;

PC/ABS 体系的垂直燃烧实验按 ASTM D3801-87 进行;

将燃烧试样表面喷金处理, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PN 对 PC/ABS 体系热降解性能的影响

表 1 列出了在空气和氮气条件下, 未阻燃 PC/ABS 及 10 份 PN 阻燃 PC/ABS 体系的热失重数据。由表 1 可知, 在空气条件下, PN 的加入使得 PC/ABS 材料的起始降解温度(5% 分解温度)从 377℃ 提前到 335℃, PC 的降解峰从 477℃ 向低温区移动, 与 ABS 的降解峰合并成为 400℃ 的一个新的降解峰^[15-16]。同时 800℃ 时的残炭率从 0 提高至 7.6%。其原因可能是 PN 结构中的硅氧链的链端和磷酸酯结构在低温时分解产生大量羟基和自由基, 从而促进了 PC 的提前降解; 同时成炭过程中硅氧链的交联和磷酸结构的酯化作用都有助于提高残炭的热稳定性, 因此高温的残炭率得到提高。而在氮气条件下 ABS 的降解峰向高温移动, 并与 PC 的降解峰合并, 产生了 454℃ 的降解峰。PN 的加入使得降解峰的位置提前, 并且明显提高了残炭率(从 0.6% 提高到 11.3%), 因此 ABS 的热降解和高温时炭的氧化都和氧气关系极大。总之, PN 能够提高 PC/ABS 体系的高温热稳定性, 这对阻燃性能的提高也是很重要的。

表 1 空气和氮气条件下体系的热失重数据

试样	空 气			
	5% 分解 温度/℃	50% 分解 温度/℃	降解峰 温度/℃	800℃ 残炭率/%
PC/ABS	377	465	412 477 552	0
PC/ABS/PN	335	423	400 560	7.6
试样	氮 气			
	5% 分解 温度/℃	50% 分解 温度/℃	降解峰 温度/℃	800℃ 残炭率/%
PC/ABS	377	457	454 657	0.6
PC/ABS/PN	344	472	416 508	11.3

2.2 PN 用量对 PC/ABS 体系燃烧性能的影响

表 2 列出 PN 用量对 PC/ABS 体系燃烧性能的影响。从表 2 可以看出, 随着 PN 用量的增加, 其对 PC/ABS 体系阻燃性能的影响也在增大。当加入 10、20、30 份 PN 时阻燃 PC/ABS 体系的 LOI 从 21% 分别提高至 25.5%、27%、29%, 同时发烟量有所减少, 滴落的情况也有所改善。这三者是有内在联系的。发烟量减少, 成炭量就会相应地增加; 滴落量的降低会带来成炭的质量和强度的提高, 最终提高了体系的 LOI, 改善了其燃烧性能。UL 94 测试结果表

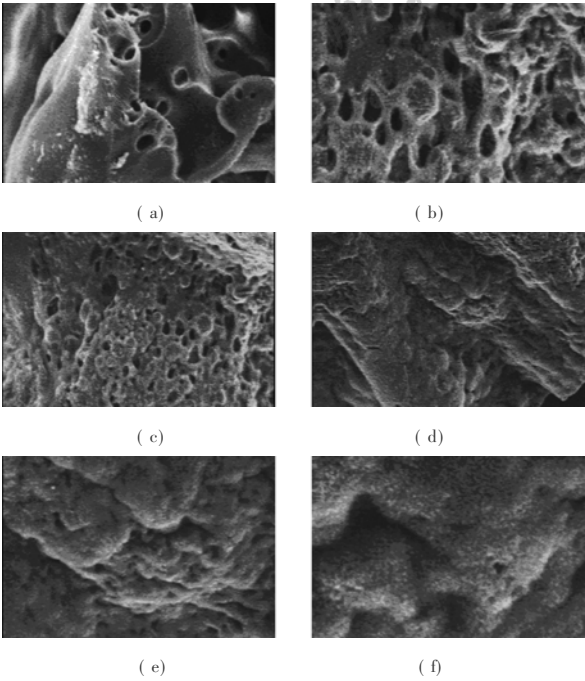
明,当 PN 添加量达到 20 份时,材料可达 UL 94V-1 级。由以上结果表明 PN 可以有效地提高 PC/ABS 体系的阻燃性能。

表 2 PN 用量对 PC/ABS 体系燃烧性能的影响

项 目	PN 用量/份			
	0	10	20	30
LOI/%	21.0	25.5	27.0	29.0
发烟情况	较多、黑烟	少量、黑烟	少量、黑烟	微量、黑烟
滴落情况	严重	微量	无	无
UL 94 等级	未通过	未通过	V-1	V-1

2.3 PN 对 PC/ABS 体系燃烧残炭形貌的影响

图 3 是未阻燃 PC/ABS 及 10 份 PN 阻燃 PC/ABS 体系燃烧后的 SEM 照片。由图 3a 可见,PC/ABS 体系在燃烧时生成的炭层有很多被烧穿的孔洞,而且结构不连续,存在很多碎片;在添加了 10 份 PN 后,燃烧生成的炭层内表面形成一种蜂巢状发泡结构(见图 3b、c),这种结构能够有效地隔绝热量的传递,从而阻止材料的热降解。形成这种结构主要是由于 PN 中所含的氮元素在燃烧时释放出氮气,从而起到一个气源的作用。与此同时,炭层的外表面(见图 3d、e、f)是连续致密的鼓泡结构,这种结构能够阻止降解产生的可燃性低分子气体的溢出,并能阻止燃烧表面与炭层下材料之间的热量传递^[17]。这种结构的形成得益于 PN 中硅氧硅链的交联作用



a—PC/ABS(×1000); b—PC/ABS/PN 内表面(×1000); c—PC/ABS/PN 内表面(×500); d—PC/ABS/PN 外表面(×100); e—PC/ABS/PN 外表面(×500); f—PC/ABS/PN 外表面(×1000)
 图 3 PC/ABS 及 10 份 PN 阻燃 PC/ABS 体系燃烧后的 SEM 照片

和磷酸酯结构的酯化作用对成炭质量的提高。

3 结论

(1) 合成了一种新型含有氯化螺环磷酸酯和聚硅氧烷的阻燃剂 PN,通过 FTIR 谱图和核磁共振分析确定了阻燃剂的结构。

(2) PN 能够促进 PC 的提前降解,与 ABS 的降解合并为一个降解阶段。同时 PN 改善了 PC/ABS 体系的高温热稳定性并提高了残炭率。当 PN 添加量为 10 份时,在空气中 800℃的残炭率达到 7.6%;在氮气中残炭率达到 11.3%。

(3) PN 能提高 PC/ABS 体系的阻燃性能。随着 PN 用量从 0 份增加到 30 份,PC/ABS 体系的 LOI 从 21% 提高至 29%,燃烧时的发烟和滴落状况均得到改善,而且当 PN 用量达到 20 份时 PC/ABS 共混材料可达 UL 94V-1 级。

(4) 在 PC/ABS 体系中添加 PN 可以改善材料燃烧生成炭层的表面形貌。当 PN 用量为 10 份时,炭层的内表面形成蜂巢状发泡结构,而外表面则是致密连续的鼓泡结构。这种炭层结构能够有效阻止热量传递及可燃性低分子气体的逸出。

参考文献

[1] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 141-150.

[2] Choi H J, Park S H. Effects of acrylonitrile content on PC/ABS alloy systems with a flame retardant[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 417-423.

[3] 阳范文, 赵耀明. 聚碳酸酯的研究现状及发展趋势[J]. 中国塑料, 2001, 15(3): 7-31.

[4] 李晓俊, 刘小兰. 硅树脂阻燃聚碳酸酯的研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 16-18.

[5] Liu C F, Itoi H. Thin-wall housing: US, 6043310[P]. 2000-03-28.

[6] Kyongho Lee, Jinhwan Kim. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures[J]. Polymer, 2000, 43(7): 2249-2253.

[7] Shibuyu K, Hatchiyu H, Nanba N. Flame-retardant-polycarbonate resin composition with excellent melt flowability: US, 6417319[P]. 2002-07-09.

[8] Miyamoto A, Hachiya H, Nanba N. Polycarbonate-base flame-retardant resin composition: US, 6512077[P]. 2003-01-28.

[9] Shiping M. Plating feeders for knitting machines: Eur, 1381645[P]. 1975-01-22.

[10] Nouvertne W. Flame retardant polycarbonates: US, 3775367[P]. 1973-11-27.

[11] 罗锐斌. 新型高效磷酸酯类阻燃剂的合成及应用[J]. 精细化工, 1993, 10(4): 35-37.

- [12] 马志领. 膨胀型阻燃剂磷酸-季戊四醇-三聚氰酰胺聚合物的合成及其在聚丙烯中的应用[J]. 化学世界, 2001, 42(4): 184-186.
- [13] Ma Z L, Zhao W G. Intumescent polyurethane coatings with reduced flammability based on spirocyclic phosphate-containing polyols[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66(3): 471-475.
- [14] Chen G H, Yang B. A novel flame retardant of spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate for epoxy resins[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(5): 4978-4982.
- [15] Lee K, Kim J W. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: Synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures[J]. Polymer, 2002, 43(8): 2249-2253.
- [16] Balart R, Sanchez L. Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(3): 527-534.
- [17] Price D, Cunliffe L K. Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and phosphonate flame retardant polystyrene systems[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92(6): 1101-1114.

SYNTHESIS OF NOVEL FLAME-RETARDANT CONTAINING PHOSPHORUS AND SILICON AND ITS FLAME-RETARDANT EFFECT ON PC/ABS

Min Feng, Wei Ping, Jiang Kaiping, Shu Yin, Wu Fasheng

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT A novel flame-retardant poly(spirocyclic pentaerythritol bisphosphorate disphosphoryl chloride *N*-aminopropyle methyl diethoxy silane) (PN) with a structure containing phosphorus and silicon was synthesized from pentaerythritol, phosphorus oxy-chloride and *N*-aminopropyle methyl diethoxy silane, and its structure was characterized by FTIR, ¹H NMR and ³¹P NMR. The effect of PN on the thermal degradation behavior, flame-retardancy and char morphology of PC/ABS was investigated after blending PN with PC/ABS. Results showed that PN improved the high temperature thermal stability and residue char amount of PC/ABS, and made a good contribution to the forming of a char layer with an inner surface as a "foam" structure and a continuous dense outer surface; PN improved the flame retardancy of PC/ABS obviously. With the PN addition level increased from 0% to 30%, the LOI of PC/ABS/PN increased from 21% to 29%. And it passed UL 94 V-1 testing at the addition level of more than 20%.

KEYWORDS flame-retardant, synthesis, thermal degradation, siloxane, PC, ABS

聚赛龙工程塑料有限公司 SUPER-DRAGON ENGINEERING PLASTICS CO., LTD.

聚赛龙工程塑料有限公司为中国工程塑料工业协会副理事长单位,是专业从事研发、生产和销售改性塑料的高新技术企业。

聚赛龙人精心铸造了行业知名品牌——聚赛龙、聚宝龙、SELON,公司年生产能力4万吨,生产规模和研发能力国内领先。

公司主要产品为改性PPS、LCP、MPPO、PP、PC、PBT、PC/ABS、ABS、PA6、PA66、AS、HIPS等十几个系列百余种型号,广泛应用于军工、航天、家电、汽车、建筑、电子、通讯、医疗器械、办公用品等领域。多项成果获得省、市科技进步奖,专利十一项,主要产品已获得美国UL认证,远销美国、欧洲、东南亚等国家和地区。

SELON 聚赛龙®

地址:广东·佛山市顺德区容桂大道南16号A 邮编:528305

Ronggui Road South 16-A, Shunde, Foshan, Guangdong

电话:0757-28887799 传真:0757-28871997

邮箱:selon@gzselon.com

网址:www.gdselon.com.cn www.gzselon.com www.gzselon.com.cn