

磷酸三苯酯/热塑性酚醛树脂在 PC 中协效阻燃作用的研究^{*}

赵旭忠 杨昌跃 陈 钺 肖春霞 蔡绪福

(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 采用磷酸三苯酯(TPP)和热塑性酚醛树脂(PF-T)复配阻燃聚碳酸酯(PC), 探讨了 TPP/PF-T 不同配比以及阻燃剂添加总量变化对整个体系的阻燃性能及力学性能的影响。结果表明, 当 PC/TPP/PF-T 质量比为 80/10/10 时, 体系的氧指数达到 46%, 阻燃级别达到 UL 94 V-0 级; TPP/PF-T 的协效作用机理为热解过程中 PF-T 与 TPP 发生酯交换反应而形成稳定的网状结构, 抑制了 TPP 的挥发, 提高了体系的热稳定性及阻燃性能。

关键词 阻燃 聚碳酸酯 磷酸三苯酯 热塑性酚醛树脂

聚碳酸酯(PC)因具有突出的冲击性能、透明性、尺寸稳定性, 优良的力学性能和电性能, 较高的玻璃化转变温度(140 ~150℃)、热变形温度(132 ~138℃), 以及较宽的使用温度范围(-60 ~120℃)而被广泛应用于电子电气、建筑、包装、医疗器械、光学仪器、交通运输等领域, 并迅速向航空、航天、计算机等领域发展。虽然 PC 的阻燃性(氧指数为 21% ~24%, 阻燃级别达到 UL 94 V-2 级)优于普通的热塑性聚合物(如聚乙烯、聚丙烯等), 但仍难以满足某些应用领域对阻燃性能的要求, 因此须对 PC 进行阻燃改性以达到更高的阻燃要求。

目前磷酸三苯酯(TPP)作为一种性价比优异的含磷阻燃剂已被广泛应用于磷系阻燃体系中。然而 TPP 在较高的温度下易挥发, 极大减弱了其阻燃效果。为了解决这一问题, L. Costa 等^[1]提出将一种聚合物作为成炭剂与 TPP 同时加入基体中进行阻燃以抑制 TPP 的挥发。笔者采用自身成炭性好的热塑性酚醛树脂^[2-3](PF-T)与 TPP 复配阻燃 PC, 以期使 PC 的阻燃性能得到大幅提升, 并研究了其协效作用机理, 这种无卤阻燃 PC 体系目前国内外尚未见报道。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: IR2200, 日本出光兴产株式会社;

TPP: 化学纯, 白色针状结晶, 熔点 48℃, 成都科龙化学试剂公司;

PF-T: 山东莱芜润达化工有限公司;

抗氧剂 1010: 瑞士汽巴公司。

1.2 主要仪器、设备

恒温干燥箱: KXH-101-2A 型, 中国上海科析试验仪器厂;

双螺杆挤出机: TSSJ-25 型, 化工部晨光化工

研究院塑料机械研究所;

注塑机: PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社;

氧指数测定仪: XYC-75 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京江宁县分析仪器厂;

万能试验机: AG-10TA 型, 日本岛津制作所;

冲击试验机: IZOD UJ-40 型, 河北省承德市材料试验机厂;

热重(TG)分析仪: WRT-2P 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet MAG-NA-IR 560 型, 美国 Nicolet 公司;

气相色谱/质谱联用仪: HP Hewlett 5890 series II/HP Hewlett 5972 series 型, 美国惠普公司。

1.3 试样制备

将 PC 于 120℃ 干燥箱中干燥 10 h。然后按配比将 PC、TPP 和 PF-T 在双螺杆挤出机中共混挤出。挤出机各段温度设定为 190、230、240、240、240、230℃, 每组试样添加质量分数为 0.3% 的抗氧剂。挤出粒料干燥后利用注塑机成型标准试样。注塑机各段温度设定为 230、260、260、245℃, 注塑压力 50 ~80 MPa, 模具温度 40 ~60℃, 注塑时间 10 s, 冷却时间 30 s。

1.4 性能测试

TG 分析: 将 6 ~10 mg 样品置于 Al₂O₃ 坩埚中加热, 在空气气氛及氮气气氛下以 10℃/min 的加热速率从 100℃ 升至 800℃;

^{*} 国家自然科学基金项目(20674052)

收稿日期: 2007-09-16

FTIR 分析:采用 KBr 压片或 THF 涂膜,作常规透射;

气相色谱/质谱联用测试:按 1:1 的质量比将 TPP、PF-T 混合均匀,于三颈瓶中加热至完全降解。降解析出组分用 THF 作溶剂吸收,然后用气相色谱/质谱联用仪对降解析出组分化学组成与结构进行分析,以 10℃/min 升温速率从 40℃ 升至 250℃,并恒温 2 min;

垂直燃烧实验按 ANSI/UL 94 - 2004 标准实施,试样尺寸为 127.0 mm × 12.7 mm × 1.6 mm;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PC 的阻燃性能及力学性能

(1) 阻燃性能

固定 PC 的质量分数为 80%,改变 TPP、PF-T 的配比,得到了不同配方体系的阻燃性能,见图 1。

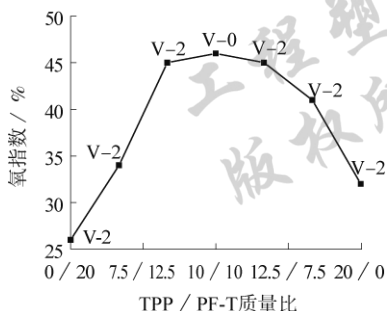


图 1 TPP/PF-T 不同质量比对体系阻燃性能影响

由图 1 可以看出,在复合阻燃剂质量分数 20% 保持不变的情况下,随着 TPP 含量的增加,材料的阻燃性能呈先显著增大后降低趋势,当 TPP/PF-T 质量比为 1:1 时,氧指数达到最大值(46%),阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。试验表明,只有当 TPP/PF-T 质量比为 1:1 时,体系的阻燃等级才能达到 UL 94 V-0 级,而本实验范围的其它配比体系均产生带余焰滴落,为 UL 94 V-2 级。

另外,从图 1 还可看出,当 PC 中仅加入 20% 的 TPP 时,材料的氧指数仅为 32%;同样仅加入 20% 的 PF-T 时,体系的氧指数为 26%,而 TPP 与 PF-T 复配使用时,体系的氧指数显著提高,并且达到 V-0 级,这表明 TPP 和 PF-T 对 PC 具有很好的协效阻燃作用。

固定 TPP/PF-T 的质量比为 1:1,考察复合阻燃

剂用量对体系阻燃性能的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可见,体系的阻燃性能随复合阻燃剂用量的增加而不断提高,当复合阻燃剂用量达到 20% 后,体系的氧指数提高幅度趋缓。

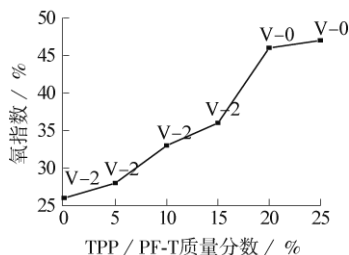
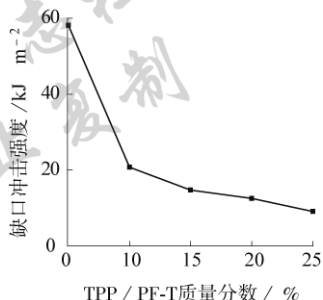


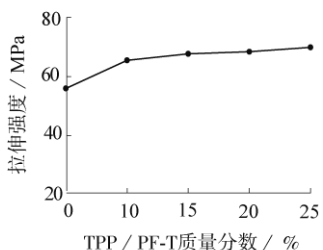
图 2 复合阻燃剂用量对体系阻燃性能的影响

(2) 力学性能

固定 TPP/PF-T 的质量比为 1:1,考察复合阻燃剂用量对体系力学性能的影响,结果如图 3 所示。



(a)



(b)

a—缺口冲击强度; b—拉伸强度

图 3 复合阻燃剂用量对体系力学性能的影响

由图 3 可以看出,随着复合阻燃剂用量的增加,体系的缺口冲击强度下降,而拉伸强度有所提高。体系韧性下降的原因可能是由于阻燃剂组分与 PC 基体的相容性较差所造成的,添加适当的增容剂有望提高其缺口冲击强度。拉伸强度的提高则可能是以下三方面因素共同作用的结果:①TPP 与 PF-T 具有良好的加工流动性,降低了高刚性 PC 基体的内应力;②TPP 与 PF-T 的良好加工流动性在体系的注射成型过程中促进了 PC 分子链的取向作用;③TPP 与 PF-T 对 PC 有一定的增塑作用,使体系的拉伸强度降低。以上三方面因素的共同作用,致使阻燃 PC

的拉伸强度略有上升。

2.2 阻燃 PC 的热稳定性

图 4 示出 PC、TPP 和 PF-T 的 TG 曲线。由图 4 可知, 在氮气气氛与空气气氛下 TPP 与 PC 都表现出单一的失重台阶, 在氮气气氛下 PC 的成炭率明显高于空气气氛下。而 PF-T 的失重行为表现出一系列连续的失重台阶, 在氮气气氛下其成炭率较高的原因为 PF-T 高温降解产物在氮气气氛下较之空气气氛下的稳定性更高, 氧气的引入使得该降解产物在加热过程中更易发生进一步的氧化降解^[4]。另外从图 4 还可以看出, PF-T 在空气气氛中失重率达到约 10% 时形成一个失重平台(290 ~ 360℃), 之后失重速率明显加快并最终达到最大失重率。对此可以认为, PF-T 分子链在经历了初期的氧化降解后形成了新的相对较稳定的分子结构, 并一直持续到相对较高的温度才使整个分子链断链降解。

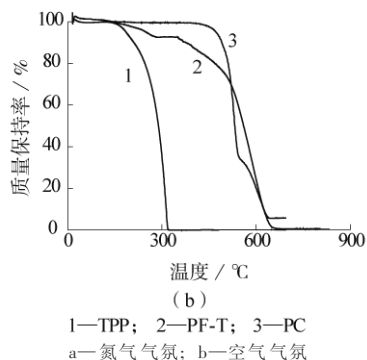
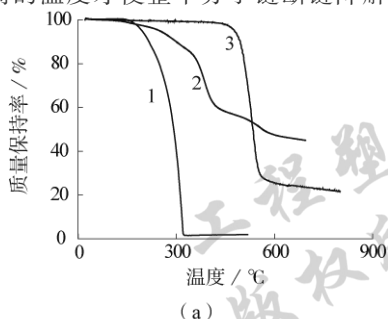


图 4 氮气、空气气氛下 PC、TPP 和 PF-T 的 TG 曲线

将 TPP、PF-T 按质量比 1:1 混合, 考察二者间是否存在相互作用, 其 TG 曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 无论是在氮气气氛下还是空气气氛下, 实验所得 TG 曲线的初始降解温度都要明显高于计算的 TG 曲线; 不仅如此, 实验曲线在 700℃ 下的质量保持率也要明显高于计算的 TG 曲线。这说明 TPP/PF-T 复合阻燃剂在初始降解下的低分子挥发逸出较之纯组分明显降低, 两者间发生反应形成了热力学性质更为稳定的化学物质。

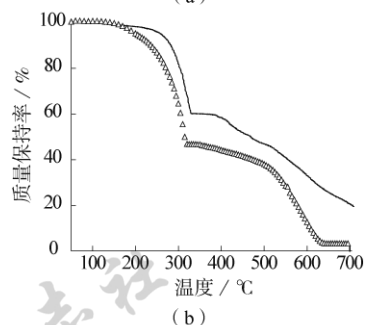
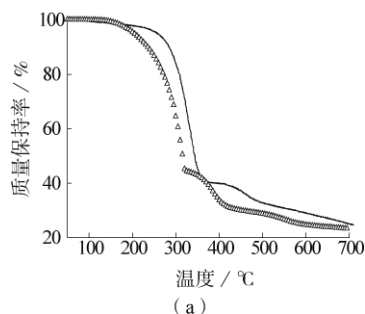


图 5 复合阻燃剂在空气、氮气气氛下的实验和计算所得 TG 曲线

为进一步解释两者的协同阻燃作用, 笔者对 PC/TPP/PF-T (75/12.5/12.5)、PC/TPP (75/25) 及纯 PC 在空气和氮气气氛下进行 TG 测试, 结果如图 6、图 7 所示。由图 6、图 7 可以发现, PC/TPP/PF-T 体系的成炭率更高, 热稳定性更好。对比在氮气气氛下的 TG 曲线同样可以证明该论点, 700℃ 下 PC/TPP/PF-T 体系的质量保持率达到 24.90%, 而 PC/TPP 仅为 17.94%。由此可以认为 PC/TPP/PF-T 体

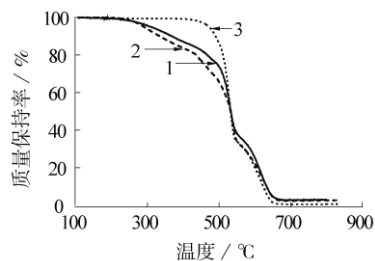


图 6 不同体系在空气气氛下的 TG 曲线

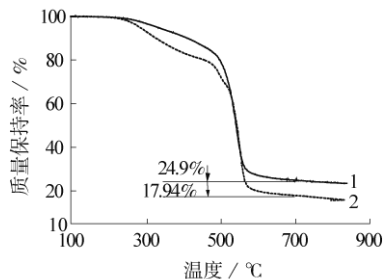


图 7 不同体系在氮气气氛下的 TG 曲线

系中的 TPP 的挥发一定程度地被阻碍和抑制,即使在更高的温度下,由于 TPP 与 PF-T 之间的相互反应也使得 PC/TPP/PF-T 体系具有较高的热稳定性。

纯 PC 和 PC/TPP(75/25)、PC/TPP/PF-T(75/12.5/12.5) 体系的 TG 数据如表 1。较低的分解速率有利于阻隔炭层的形成,阻止 PC 继续分解,从而提高体系的阻燃性能^[5]。从表 1 可见,PF-T 的加入

显著降低了体系的最大热失重速率,在空气气氛下尤为明显,因此复合体系的阻燃性能有了显著提升。同时 PF-T 的加入有效抑制了 TPP 的挥发,复合体系质量损失 10% 的失重温度较单一 TPP 体系有很大提高(在空气气氛和氮气气氛下分别提高 35℃ 和 86℃)。体系成炭率的增大对于阻燃效果同样有着积极的作用。

表 1 纯 PC、PC/TPP 与 PC/TPP/PF-T 的 TG 数据

样品	空气气氛 700℃成炭 率/%	空气气氛最大 分解速率/ %·min ⁻¹	氮气气氛最大 分解速率/ %·min ⁻¹	特定失重温度/℃				最大失重速率温度/℃	
				1 %		10 %			
				空气气氛	氮气气氛	空气气氛	氮气气氛	空气气氛	氮气气氛
纯 PC	0.52	20.31	14	412	372	491	495	531	535
PC/TPP	2.43	12.54	14.54	240	225	334	323	544	551
PC/TPP/PF-T	2.91	11.71	12.25	234	246	369	409	535	542

2.3 复合阻燃剂的 FTIR 谱图及气相色谱图

为了更好地阐明 PF-T 热降解行为及其与 TPP 之间可能发生的反应对于聚合物成炭阻燃的贡献,笔者对 TPP/PF-T(质量比为 1:1)在不同热解阶段的固态残余物进行了 FTIR 测定,并用气相色谱/质谱联用仪对裂解过程中气相逸出组分进行检测,FT-IR 谱图如图 8 所示。

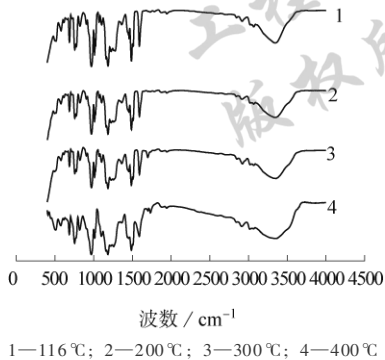


图 8 TPP/PF-T 在不同温度下的 FTIR 谱图

由图 8 可以发现,随着温度的升高,在 3 350 cm⁻¹ 处的一OH 伸缩振动峰向更高波数移动,这是由于一OH 官能团数目的减少不仅使氢键作用发生改变,而且可能导致 PF-T 上的亚甲基桥键与苯羟基发生缩合反应而交联。当温度升到 400℃ 后,1 590 cm⁻¹ 处 C=C 伸缩振动峰明显变宽,整个吸收区域始于 1 660 cm⁻¹,并止于 1 540 cm⁻¹,横跨 100 cm⁻¹ 以上,说明 PF-T 在 400℃ 下形成明显的芳构化结构。而一般 PF-T 的芳构化温度约在 500℃^[4],这说明 TPP 的存在降低了 PF-T 芳构化温度,促进其芳构化进程,有利于炭层形成。而在交联特征峰 1 449 cm⁻¹ 处的峰强度也随温度的升高而加强^[6],至

400℃ 时已完全缔合 1 455 cm⁻¹ 处峰,证明了前述关于交联的推测。在图 8 的谱线中,1 278 cm⁻¹ 和 1 261 cm⁻¹ 处的峰分别表示烷基取代苯中 C—O 和 P—O 的伸缩振动,随温度的升高,P—O 伸缩振动峰的强度加强并向低波数移动,推测这是因为 PF-T 中酚羟基和含有一OH 的 PF-T 热解产物在热降解过程中与 TPP 发生了酯交换反应并形成网状结构,P—O—烷基代替了 P—O—芳基而引起的,因此样品在热解过程中的成炭率有了很大提高。

相同的结果同样可以由气相色谱/质谱联用分析得到,气相色谱图如图 9 所示。

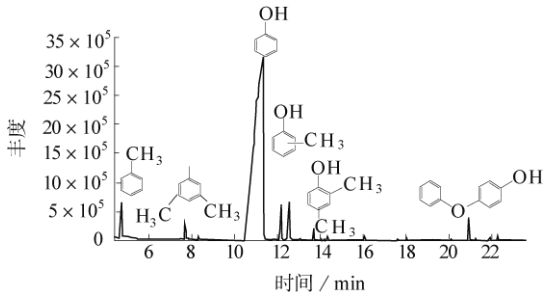


图 9 TPP/PF-T 混合物析出降解组分的气相色谱图

由图 9 可以看出,在 25 min 的升温时间内未有观察到含磷化合物的析出,表明易挥发的 TPP 通过一定化学变化而生成挥发温度较高的含磷化合物,说明 PF-T 对于抑制 TPP 在较低温度下挥发作用明显,证实了前文的结论。

3 结论

(1) 质量比为 1:1 的 TPP/PF-T 复合阻燃剂对 PC 有最佳阻燃效果。固定 TPP/PF-T 质量比为 1:1,体系的阻燃性能随复合阻燃剂用量增大而增加,质量分数为 20% 时,复合体系的氧指数为 46%,阻

燃级别达到 UL 94 V-0 级, 其后氧指数增幅很小。力学性能测试表明, 随着复合阻燃剂用量的增加, 复合体系的缺口冲击强度降低, 而拉伸强度有所上升。

(2) TG 测试表明, TPP/PF-T 复合阻燃剂比单纯 TPP 阻燃剂可明显提升 PC 体系的热稳定性, PF-T 的加入使得 PC 在降解初期的失重速率明显降低。

(3) FTIR、气相色谱/质谱联用分析表明, 在热降解过程中 PF-T 与 TPP 发生了化学反应并形成稳定的网状结构, 有效抑制了体系中 TPP 的挥发, 提高了体系成炭率, 使体系阻燃性能显著提高。

参考文献

- [1] Costa L, Rossi di Montelera L. Flame-retardant properties of phenol-formaldehyde resins and triphenyl phosphate in styrene-acrylo-

nitrile copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1067-1076.

- [2] Lee K, Yoon K. Effect of novolac phenol and oligomeric aryl phosphate mixtures on flame retardance enhancement of ABS[J]. Polym Degrad Stab, 2003, 81: 173-179.
- [3] Lee K, Kim J. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS: synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures[J]. Polymer, 2002, 43: 2249-2253.
- [4] Costa L, Rossi di Montelera L. Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins[J]. Polym Degrad Stab, 1997, 56: 23-35.
- [5] Nodera A, Kanai T. Relationship between thermal degradation behavior and flame retardancy on polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1697-1705.
- [6] Hummel D O, Scholl F K. Infrared analysis of polymers, resins and additives-an atlas[M], New York: John Wiley, 1971.

STUDY ON THE SYNERGISTIC EFFECT OF TPP/PF-T IN FLAME RETARDANT POLYCARBONATE

Zhao Xuzhong, Yang Changyue, Chen Tan, Xiao Chunxia, Cai Xufu

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The triphenyl phosphate (TPP) and thermal plastic phenol-formaldehyde resin (PF-T) were used as flame retardant in polycarbonate (PC). The influence of different contents of flame retardant on combustion performance and mechanical property of PC were investigated. Results showed that the LOI reached 46% and the UL94 measure reached V-0 rank when the quality percentage of PC/TPP/PF-T was 80/10/10. The synergism of PF-T was inferred that PF-T could have a trans-ester reaction with TPP during the thermal degradation process. The network structure could suppress the volatilize of TPP and improve thermal stability and combustion performance.

KEYWORDS flame retardant, PC, TPP, PF-T

优惠销售 2000~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>