

高分子阻燃剂溴化聚苯乙烯阻燃 PA6 的研究

刘 琳 李胜利

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用原子转移自由基聚合(ATRP) 法合成低相对分子质量、相对分子质量分布较窄的聚苯乙烯(PS), 以 PS、Br₂ 为原料, AlCl₃ 作催化剂, CH₂Cl₂ 为溶剂, 低温反应 5 ~6 h 合成低相对分子质量溴化聚苯乙烯(BPS), 用于对 PA6 进行阻燃。考察了反应条件对聚合过程及产物性能的影响, 并研究了阻燃 PA6 的流变性能、力学性能、阻燃性能。结果表明, 随着阻燃剂含量的增加, PA6 的阻燃性能和流变性能均有较大提高, 力学性能下降较少, 当在 PA6 中添加质量分数为 19% 的 BPS 和 Sb₂O₃ 复合阻燃剂时, 阻燃 PA6 能够达到 UL94 V-0 级, 满足家用电器的阻燃法规, 而且此时体系的综合性能也较好。

关键词 溴化聚苯乙烯 尼龙 6 阻燃剂

高分子阻燃剂是近年来才开发应用的一类新型阻燃剂, 用于阻燃, 具有分散性好、混容性好、不易出霜的特点, 有很好的应用前景^[1]。

在我国现实生活中火灾依然频频发生, 造成这一系列悲剧的主要原因是我国阻燃塑料制品的总量及使用的范围远远落后于发达国家。在 20 世纪 90 年代末期, 美国阻燃塑料制品就占到其塑料制品总量的 40% 左右^[2], 相比之下, 我国阻燃塑料制品占塑料制品总量的 1% 还不到, 在这方面还有很多工作要做。开发溴化聚苯乙烯(BPS) 具有现实意义。

目前国产 BPS 难以工业化生产的主要原因是其溴含量低、相对分子质量太大、相对分子质量分布很宽, 使其在基体树脂中分散性差, 导致力学性能下降很多。

尼龙(PA) 可以用于机械工业, 如制造各种齿轮、轴承、耐油或耐化学药品的管道、阀门等; 它还广泛用于合成纤维工业, 制造诸如绳缆、渔网、窗网、地毯、轮胎中的帘子线等。作为一种广泛应用的材料, PA 大多面临比较苛刻的使用环境, 如高湿度、高温、高电压等, 比如日常生活中常见到的插线板、接线柱、插头等就是用 PA 制作的。这些环境和条件要求 PA 必须有很好的阻燃性, 否则很容易引起火灾, 造成巨大的人员伤亡和财产损失。因此 PA 的阻燃性能在许多场合成为一个至关重要的因素。

PA 的阻燃以添加阻燃剂的方法为主, 常用的阻燃剂有溴化物、氯化物、磷化物、含氮化合物和一些含硫化合物。当使用含卤化合物时, 配以一定数量的金属氧化物, 如氧化锑、氧化铁、氧化锌、氧化锡、氧化铅等, 会增加阻燃效果。笔者以自制 PS、Br₂ 为原料合成了高溴含量、低相对分子质量、相对分子质

量分布较窄的 BPS, 并与 Sb₂O₃ 复合阻燃 PA6, 很好地解决了上述问题, 产品具有优良的综合性能。

1 实验部分

1.1 原材料

苯乙烯(St)、 α -溴化丙烯酸乙酯、氯化亚铜、2, 2'-联二吡啶、四氢呋喃(THF)、无水甲醇、无水乙醇、液溴、五氧化二磷、氢氧化钠、四氯化碳、丙酮、二氯甲烷: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

PA6: 纺丝级半光粒料, 集盛实业股份有限公司;

Sb₂O₃ 母粒: 以低密度聚乙烯为载体, 含 Sb₂O₃ 85%, 上海洋森化工有限公司。

1.2 设备及仪器

转矩式流变仪: Haake Rheocord 90 型, 德国哈克公司;

同向双螺杆配混挤出机: 科倍隆科亚(南京) 机械有限公司;

双螺杆电子拉力机: 上海德杰仪器设备有限公司;

冲击试验机: X CJ-50 型, 承德市材料试验机厂;

凝胶色谱(GPC) 仪: 美国 Waters 公司;

离子色谱仪: Dionex500 型, 美国 Dionex 公司;

热分析(TGA) 仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司;

锥形量热仪: Dualcone 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

(1) 原子转移自由基聚合(ATRP) 法合成低相

对分子质量 PS

依次将配制量的 α -溴化丙烯酸乙酯、氯化亚铜、2,2'-联二吡啶和精制好的 St 加入到 100 mL 反应瓶中,加入磁力搅拌子。用真空硅脂密封瓶塞,将容器置入冰盐浴中,用真空泵抽取容器中的空气,再充入氮气,如此反复进行 3 次以确保空气中的氧气排放干净。常温下预搅拌 8 h,再将反应瓶置于油浴中逐渐加热到反应温度 120℃,反应时间 24 h。然后以 5 倍体积的 THF 溶解 PS,再将溶液滴加入 10 倍体积的无水甲醇中,边滴加边搅拌,并加入 3 ~5 mL 浓盐酸,继续搅拌 10 min,再用抽滤装置将 PS 粉末滤出,用去离子水洗至无味,放入烘箱干燥。如此反复数次,直至粉末洗至白色,制得相对分子质量约 20 000、相对分子质量分布 $M_w/M_n = 1.5 \sim 2.5$ 的 PS。

(2) BPS 制备

以一定量二氯甲烷/二氯乙烷为溶剂溶解上述 PS,以无水 $AlCl_3$ 作为主催化剂,铝粉为辅助催化剂,五氧化二磷作为脱水剂,以液溴为溴化剂分两步进行反应:在 10 ~20℃ 开始滴加液溴,滴加时间一般控制在 3 ~4 h;液溴滴加完毕后应稳定 30 min 左右,然后将温度升至 30 ~40℃,回流 2 h 结束反应。用碱液洗去未反应的液溴,再用水将溶液洗至中性^[3],蒸馏回收溶剂二氯甲烷等并烘干,得淡黄色产物 BPS。

(3) 试样制备

按照配方将 PA6、BPS 及 Sb_2O_3 混合并用挤出机挤出造粒,然后注塑成标准试样,记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]。

1.4 性能测试

(1) PS 和 BPS 的相对分子质量及相对分子质量分布表征:GPC 的色谱柱为交联 PS 柱,以 THF 为流动相,流速 1 mL/min,柱温 25℃;

(2) BPS 的溴含量测定:用氧瓶法对样品进行燃烧处理,以间氯苯甲酸为标样,采用离子色谱仪测试;

(3) TGA 分析:升温速度 20℃/min,氮气气氛保护;

(4) 拉伸性能按 GB/T 1042-1992 进行,拉伸速率 5 mm/min,哑铃形试样;冲击性能按 GB/T 1043-1993 进行,V 形缺口;

(5) 阻燃性能按照 ANSI/UL 94 标准,利用锥形量热仪测试。

2 结果与讨论

2.1 BPS 的合成及其工艺控制

利用 ATRP 法合成 PS,可比较精确地控制 PS 的相对分子质量,以这种相对分子质量低、相对分子质量分布窄的 PS 为原料进行溴化,可以制得低相对分子质量、相对分子质量分布窄的 BPS,从而达到增加 BPS 的相容性、分散性,降低阻燃剂对基体树脂综合力学性能影响的目的,提高 BPS 的初始分解温度,使其具有更高的加工温度^[4]。

作为阻燃剂,BPS 中溴含量的高低直接决定了阻燃剂的阻燃效能,BPS 的溴含量直接由 PS 的溴化率决定。

增加液溴的用量可以提高 PS 的溴化率,液溴的摩尔数必须达到 2 ~3 倍于 PS 重复单元的摩尔数^[5]。和其它化学反应一样,溴化反应同样存在一个动态的化学平衡,当液溴过量时,反应朝正方向进行,增加液溴的投放量可以提高 PS 的溴化率^[6]。表 1 列出不同液溴用量对 BPS 相对分子质量及其分布和溴含量的影响。

表 1 液溴用量对 BPS 相对分子质量及其分布和溴含量的影响

[PS] { Br}	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	溴含量/%
1 3	2.08	6.34	3.05	43.15
1 4	2.47	7.70	3.12	53.46
1 5	2.09	7.44	3.56	60.27
1 6	2.18	7.48	3.43	64.69
1 7	2.75	8.99	3.27	66.76

注:1) [PS] { Br} 为 PS 重复单元与液 Br 的摩尔数之比。

由表 1 可知,随着液溴用量的增加,BPS 的溴含量逐渐增加,但趋于平缓,工业化生产中建议采用 [Br] : [PS] = 6。后续实验中均选择溴含量为 64.69% 的 BPS。

溴化过程中实验条件对产物性能影响较大,催化剂 $AlCl_3$ 的适宜用量为 3% (质量)。若催化剂量少,则反应过慢;而用量多,则反应太剧烈,溴化过程不平稳,容易断链^[7]。同时可以利用少量四氯化碳来提高催化剂在溶剂中的溶解性。

反应过程中也要严格控制温度,若温度低(低于 20℃),反应太慢,溴化不完全;而温度高(高于 40℃),主链容易断裂。由于溴化是放热反应,液溴的滴加速度不能太快,否则会导致体系温度快速升高,加快二氯甲烷和液溴的挥发而不利于溴化;而主链断裂将导致 BPS 相对分子质量分布变宽。适当延长滴加时间有利于 PS 溴化率的提高。所以 PS 溴化反应分两步进行,以保证 PS 得到很好的溴化。

溴化反应不能含有水,即使微量的水也会影响
到催化剂活性,所以对精制的 PS 和反应容器必须彻
底干燥,对二氯甲烷也必须经过除水处理,在反应体
系中加入一定量的五氧化二磷作为除水剂。比如,
100 mL 二氯甲烷最好加入 0.2 ~0.4 g 五氧化二磷。

2.2 BPS 的热稳定性

TGA 分析是测量 BPS 热稳定性的重要方法。
对于阻燃剂而言,热稳定性直接关系到阻燃剂的加
工和应用。阻燃剂的热分解温度必须高于树脂的加
工温度,否则阻燃剂会在加工过程中分解,造成阻燃
效能的降低。阻燃剂的热稳定性越高,其加工温度
也越高,这样阻燃剂才会具有更宽的应用范围^[8]。

BPS 的初始分解温度和分解温度的范围表征了
阻燃性能的好坏。图 1 示出溴含量 64.69% 的 BPS
的 TGA 曲线。

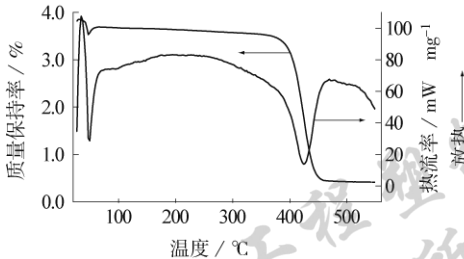


图1 BPS 的 TGA 曲线

从图 1 可知,BPS 的初始分解温度为 385℃,能
够满足绝大部分工程塑料的加工温度。同时分解温
度范围也较窄(失重区间 385 ~421℃),在燃烧时能
在短时间内分解释放出大量溴自由基,捕获空气中
自由基,阻止火焰蔓延,从而起到显著的阻燃作用。

2.3 BPS 阻燃 PA6 的性能

2.3.1 加工性能

利用哈克流变仪研究了 BPS 在 PA6 中的分散
和流变行为,观察其对 PA6 加工性能的影响。表 2
列出不同质量分数的 BPS 和 Sb₂O₃ 复合阻燃 PA6
的扭矩 - 时间关系。从表 2 可知,与纯 PA6 相比,
随着 BPS 和 Sb₂O₃ 含量的增加,阻燃 PA6 的平衡扭
矩逐渐下降,达到平衡扭矩的时间则逐步增加。时
间的差别表征了 BPS 和 Sb₂O₃ 与 PA6 共混完全所用
时间的长短,在实际加工应用中,平衡扭矩对能量消
耗的影响大于时间的影响,因而 BPS 和 Sb₂O₃ 含量
增加能减少能量消耗,有利于加工性能的改善。

2.3.2 力学性能

分别测定了在 PA6 中添加不同质量分数的 BPS
和 Sb₂O₃ 时阻燃 PA6 的力学性能,并与纯 PA6 作了

表 2 BPS 和 Sb₂O₃ 复合阻燃 PA6 的扭矩 - 时间关系

配方号	PA6 质量 分数 / %	BPS 质量 分数 / %	Sb ₂ O ₃ 质量 分数 / %	平衡时 间 / s	平衡扭矩 / N · m
1 [#]	100	0	0	342	141
2 [#]	87	9.4	3.6	390	100
3 [#]	84	11.5	4.5	420	94
4 [#]	81	13.7	5.3	432	89
5 [#]	79	15.8	6.2	480	79
6 [#]	75	18.0	7.0	486	73

比较,结果如表 3。

表 3 阻燃剂含量对阻燃 PA6 力学性能、阻燃性能的影响

配方号	拉伸强度 /MPa	缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	阻燃性能
1 [#]	58.80	6.28 ×10 ⁴	遇火燃烧
2 [#]	57.98	5.68 ×10 ⁴	UL94 V - 1
3 [#]	56.65	5.43 ×10 ⁴	UL94 V - 1
4 [#]	55.86	5.12 ×10 ⁴	UL94 V - 0
5 [#]	55.08	4.88 ×10 ⁴	UL94 V - 0
6 [#]	54.32	4.47 ×10 ⁴	UL94 V - 0

从表 3 可以看出,加入复合阻燃剂后 PA6 的拉
伸强度变化不大,当复合阻燃剂质量分数高达 25%
时,拉伸强度仅下降 7.6%,缺口冲击强度略有下
降,阻燃性能达到 UL94 V - 0 级的试样其缺口冲击
强度比没有添加复合阻燃剂的 PA6 下降了 18%。
也就是说 BPS 和 Sb₂O₃ 的加入对 PA6 的力学性能
影响不大。

2.3.3 阻燃性能

按 UL 94 标准测定了在 PA6 中添加不同质量
分数的 BPS 和 Sb₂O₃ 后,阻燃 PA6 性能的变化情况。
由表 3 可知,未加入 BPS 和 Sb₂O₃ 的 PA6 遇火即燃
烧,离火不能自熄,且燃烧时融滴能引燃脱脂棉;而
添加 BPS 和 Sb₂O₃ 复合阻燃剂 13% 的 PA6 能达到
UL94 V - 1 级;添加复合阻燃剂 19% 的 PA6 能达到
UL94 V - 0 级,完全满足我国塑料阻燃相关规定的
要求。

笔者还采用锥形量热仪在 50 kW/m² 辐射热流
强度下对阻燃 PA6 试样进行了阻燃试验,并以热释
放速率、质量损失速率、生烟速率 3 个主要参数对
PA6/BPS/Sb₂O₃ 体系的阻燃性能进行了表征。结果
见图 2 和表 4。图 2 表明,随着 PA6 中 BPS 和 Sb₂O₃
含量的增加,热辐射引燃材料所需时间延长,材料的
热释放速率峰值降低。

热释放速率指单位面积试样释放热量的速率,
其最大值为热释放速率峰值。热释放速率或热释放
速率峰值越大,表明燃烧程度越大,热反馈作用越
强,火灾危险性越高。从图 2 可知,随着 BPS/Sb₂O₃
复合阻燃剂含量的增加,试样的点燃时间逐渐变长,

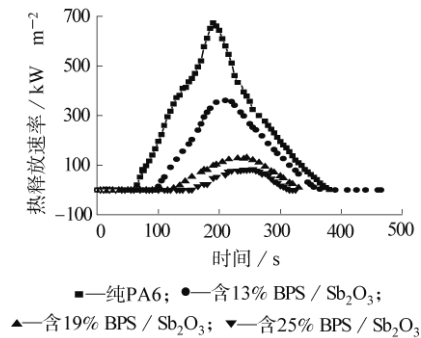


图 2 阻燃 PA6 热释放速率曲线

热释放速率的峰值逐渐降低,峰值出现的时间得到延后。当阻燃剂质量分数 13% 时,热释放速率峰值从纯 PA6 的 673.9 kW/m²降低到 363.5 kW/m²,降幅高达 46%,明显地降低了火灾热危害性。

同时聚合物材料燃烧过程中产生的毒性气体的成分较多,不同的毒性气体其毒性大小各不相同,CO 是烟气中的主要毒性气体,在实际火灾中,毒性气体的生成速率对人员危害的影响最大。表 4 列出阻燃 PA6 的燃烧试验数据。

表 4 阻燃 PA6 的燃烧试验数据

配方号	氧气消耗量/g	CO 生成量 / g · kg ⁻¹	质量损失/g	质量损失速率 / g · s ⁻¹
1 [#]	76.6	1.4044	38.6	21.03
2 [#]	45.5	1.2031	32.2	18.09
4 [#]	43.2	1.1257	28.5	16.01
6 [#]	23.0	1.0807	22.8	12.17

表 4 表明,试样的质量损失速率随着复合阻燃剂含量增加而降低,氧气消耗量和 CO 生成量都有明显下降,这是因为 BPS 在气相中捕捉自由基的同时促进了隔热炭化层的生成,阻碍 PA6 的热解挥发,减少了烟尘和有毒气体的生成量,在实际应用中能大大减小火灾危害性。

SYNTHESIS OF BROMINATED POLYSTYRENE FLAME RETARDANT AND ITS APPLICATION IN NYLON 6

Liu Lin, Li Shengli

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT The low relative molecular weight and narrow molecular weight distribution polystyrene was synthesised by ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization). With polystyrene(PS) and bromine as raw materials, AlCl₃ as catalyst, CH₂Cl₂ as solvent, the brominated polystyrene(BPS) flame retardant was synthesized. The effect of reaction condition on polymerization process and properties of the product was examined. The testing results of the fire retardancy, mechanical and rheological properties of nylon 6 composite with different brominated polystyrene content indicated that the fire retardancy and rheological properties of the composite increased with the amount of brominated polystyrene, the mechanical properties decreased little. When the BPS and Sb₂O₃ content was 19%, fire-retardant nylon 6 could achieved UL 94 V-0 grade (standard), which could meet the need of FR standard of our country, and the comprehensive properties of the composite were satisfactory.

KEYWORDS brominated polystyrene, nylon 6, flame retardant

3 结论

(1) 以 ATRP 法合成的低相对分子质量的 PS 和 Br₂ 为原料,可以得到低相对分子质量 20 000 ~ 30 000、溴含量达 64.69% 的 BPS。TGA 表明,BPS 的初始热分解温度达到 396℃,失重区间 38.94℃,完全能满足 PA 等工程塑料加工的要求。

(2) PA6 的力学性能随着 BPS/Sb₂O₃ 复合阻燃剂含量的增加而稍有下降,而其阻燃性能和流变性能均有较大提高。

(3) BPS/Sb₂O₃ 复合阻燃剂的质量分数为 19% 时 PA6 能达到 UL94 V-0 级,完全满足我国塑料阻燃相关规定。锥形量热仪分析表明,PA6 中添加 BPS/Sb₂O₃ 后其点燃时间延后,燃烧过程中放热量低,质量损失少,生烟少,阻燃性能的提高幅度明显。

参考文献

[1] 黄艳梅,范五一,黄锐.BPS 阻燃剂的合成及性能研究[J].精细化工,2000,17(3):159-177.
[2] Webber M. Mineral flame retardants: Overview and future trends [J]. Ind Minerals,2000,33(2):19-28.
[3] Nicolai A Favstritsky. Process for purifying brominated polystyrene: US,5328983[P].1994-07-12.
[4] Fayt R,Forte R,Teyssie P,et al. New initiator system for the "living" anionic polymerization of tert-alkyl acrylates[J]. Macromolecules,1987,20(6):1442-1444.
[5] 张永华.溴代聚苯乙烯的合成[J].北京师范学院学报:自然科学版,1992,13(4):53-55.
[6] Barda, Henry J. Process for the bromination of polystyrenes: US,4352909[P].1982-10-05.
[7] 孟平蕊.利用废聚苯乙烯合成溴化聚苯乙烯阻燃剂[J].中国塑料,1997,11(6):49-57.
[8] Pielichowski K, Stoch L. Investigation of the thermal degradation process of polystyrene brominated on the ring[J]. Thermal Analysis,1995,45(5):1239-1243.