

环保型阻燃 PC 材料的研制

申欣¹ 李伟² 王凤英¹ 刘绍栩¹ 刘建军²

(1. 青岛科技大学, 青岛 266042; 2. 青岛琴科工程塑料有限公司, 青岛 266111)

摘要 研究四溴双酚 A 用量及其与 Sb_2O_3 的配比对聚碳酸酯(PC) 阻燃性能的影响。结果表明, 当四溴双酚 A 的质量分数为 5%, 且四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 的配比为 3.5 : 1.0 时, 所研制的阻燃 PC 材料的综合性能最佳, 其氧指数高达 32%, 简支梁缺口冲击强度、弯曲强度、拉伸强度与断裂伸长率分别为 21.4 kJ/m^2 、80.4 MPa、59.4 MPa、71.6%。研制的环保型阻燃 PC 材料尽管含有卤系阻燃剂, 但满足欧盟 RoHS 指令的环保要求, 具有很高的使用价值。

关键词 环保 阻燃 聚碳酸酯

聚碳酸酯(PC) 是一种综合性能优越的工程塑料, 具有优异的冲击性能、尺寸稳定性、电气绝缘性、耐蠕变性、耐候性、透明性和无毒等优点, 被广泛用于机械设备、建筑工程、交通运输、仪表及电气照明等领域, 现已成为产量仅次于尼龙的第二大工程塑料^[1]。PC 具有自熄性, 其阻燃性能优于一般塑料, 但仍不能满足对阻燃性能要求较高或很高的场合, 从而在一定程度上限制了它的应用。

目前, 添加卤系阻燃剂是 PC 阻燃改性中最常采用的技术^[2]。但欧盟于 2002 年制定和颁布的 RoHS 指令(《关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质的指令》)规定: 从 2006 年 7 月 1 日起, 投放于欧盟市场的电子电气设备不能包含镉、铅、汞、六价铬、多溴联苯及多溴联苯醚 6 类物质。欧盟是我国电子电气行业重要的出口地区, 而阻燃 PC 又是电子电气设备中常用的材料, RoHS 指令的颁布与实施必然会对我国电子电气行业的出口造成巨大冲击。因此, 积极应对 RoHS 指令, 开发环保型阻燃 PC 材料就显得尤为重要与迫切。笔者研制的环保型阻燃 PC 材料尽管含有卤系阻燃剂, 但满足欧盟 RoHS 指令的环保要求, 仍然具有很高的生产价值和使用价值。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 141R, 美国 GE 公司;

马来酸酐接枝聚乙烯(PE-g-MAH): 青岛琴科工程塑料有限公司;

抗氧剂: 市售;

乙撑双硬脂酸酰胺(EBS): 市售;

增韧剂: 青岛琴科工程塑料有限公司;

四溴双酚 A: 寿光市海洋化工有限公司;

Sb_2O_3 : 湖南华昌锑业股份有限公司。

1.2 主要仪器、设备

同向双螺杆挤出机: SHJ 型, 南京杰亚挤出装备有限公司;

注塑机: DEYA1000 型, 宁波德亚塑料机械有限公司;

鼓风干燥箱: JCX-9076MBE 型, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂;

简支梁冲击试验机: XJJ-50 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能(拉力)试验机: CMT 系列, 深圳市新三思材料检测有限公司;

氧指数测定仪: XYZ-75 型, 承德市金建检测仪器有限公司。

1.3 试样制备

按图 1 所示工艺流程制备阻燃 PC 材料的标准试样, 其中材料的质量配比为 PC 100 份、PE-g-MAH 3 份、抗氧剂 0.5 份、EBS 0.5 份、增韧剂 3 份。

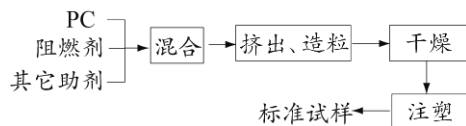


图 1 环保型阻燃 PC 材料的制备工艺流程

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 四溴双酚 A 用量对材料阻燃性能的影响

四溴双酚 A 与 PC 相容性较好, 用其改性的阻

燃PC材料满足RoHS指令的环保要求。溴类阻燃剂与 Sb_2O_3 具有很好的协同阻燃效应。在保持四溴双酚A与 Sb_2O_3 配比(3.5:1.0)不变的条件下,笔者研究了四溴双酚A用量对PC材料阻燃性能的影响,结果如图2所示。

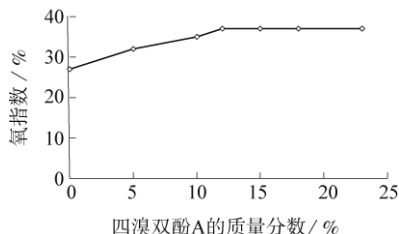


图2 四溴双酚A用量对材料阻燃性能的影响

由图2可以看出,随着四溴双酚A用量的增加,材料的氧指数不断增大,但当氧指数由27%增加到37%后,再增加四溴双酚A的用量,材料的氧指数基本保持不变。实际使用时,四溴双酚A的质量分数为5%时,PC材料的阻燃性(氧指数为32%)就可以满足使用要求。

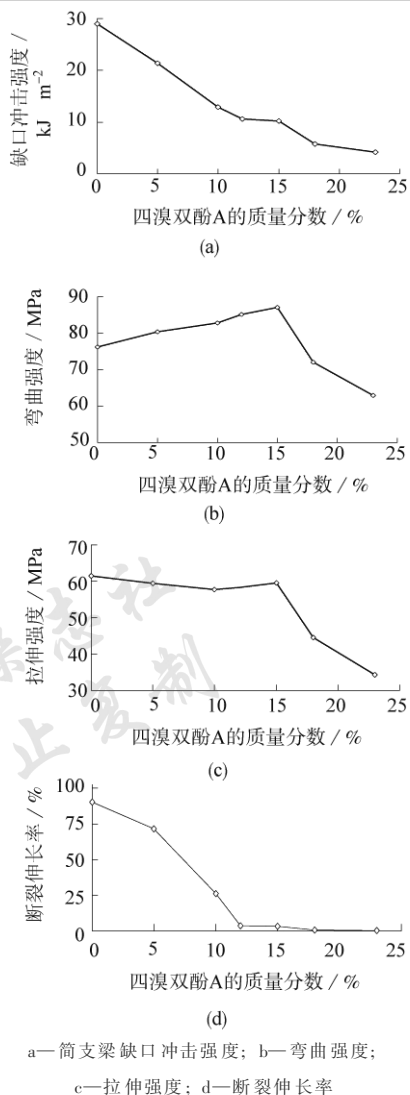
2.2 四溴双酚A用量对材料力学性能的影响

保持四溴双酚A与 Sb_2O_3 的配比不变,考察四溴双酚A用量对PC材料力学性能的影响,结果如图3所示。由图3a、图3d可知,随着四溴双酚A用量的增加,PC材料的冲击强度及断裂伸长率呈明显的降低趋势,当四溴双酚A的质量分数为23%时,材料的简支梁缺口冲击强度、断裂伸长率分别由未加入四溴双酚A时的 29 kJ/m^2 、90.3%降至 4.23 kJ/m^2 、0.4%,几乎失去实用价值。由图3b、图3c可知,在四溴双酚A质量分数未超过15%时,随着四溴双酚A用量的增加,弯曲强度略有提高,拉伸强度略有降低,变化不大;但当四溴双酚A质量分数超过15%后,弯曲强度及拉伸强度均急剧下降,当四溴双酚A用量为23%时,弯曲强度降至 62.9 MPa ,拉伸强度降至 34.3 MPa 。

从上述分析可知,四溴双酚A的加入降低了PC材料的力学性能。这可能是由于作为低分子物的四溴双酚A及协同阻燃剂 Sb_2O_3 这种无机氧化物的加入降低了PC材料大分子之间相互作用力的缘故^[3]。综合考虑,当四溴双酚A的质量分数为5%(此时 Sb_2O_3 的质量分数为1.4%)时,阻燃PC材料的综合性能较佳。

2.3 四溴双酚A与 Sb_2O_3 对比对材料阻燃性能的影响

溴类阻燃剂与 Sb_2O_3 在燃烧时会生成 SbBr_3 ,终



a—简支梁缺口冲击强度; b—弯曲强度;
c—拉伸强度; d—断裂伸长率

图3 四溴双酚A用量对材料力学性能的影响

止燃烧所需的自由基,并且 SbBr_3 以浓烟方式附着在燃烧物表面,隔离燃烧所需的氧气,从而达到阻燃的目的。当溴类阻燃剂与 Sb_2O_3 的质量分数比例发生变化时,其阻燃的效果往往会发生变化。因此,笔者固定四溴双酚A的质量分数为5%,考察了四溴双酚A与 Sb_2O_3 的不同对比对PC材料阻燃性能的影响。

图4示出四溴双酚A与 Sb_2O_3 不同对比对PC材料阻燃性能的影响。由图4可知,随着四溴双酚A与 Sb_2O_3 的配比的增加,改性PC材料的氧指数先升后降,当其比例为3.5:1.0时,改性PC材料的阻燃性最好(氧指数32%)。这是因为当 Sb_2O_3 的用量较少时,四溴双酚A过量,燃烧时不足以生成大量的 SbBr_3 ,从而影响阻燃性能;而当 Sb_2O_3 的用量较多时,四溴双酚A用量不足,可能生成 SbBrO 类

化合物,此类化合物的阻燃效果不如 SbBr_3 。

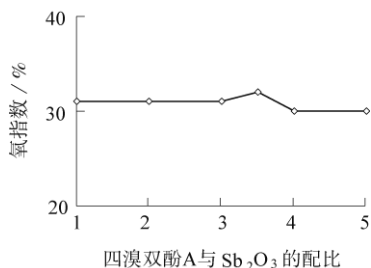


图4 四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 不同配比对 PC 材料阻燃性能的影响

2.4 四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 对比对 PC 材料力学性能的影响

固定四溴双酚 A 的质量分数为 5%, 考察四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 的不同配比对 PC 材料力学性能的影响, 结果如图 5 所示。

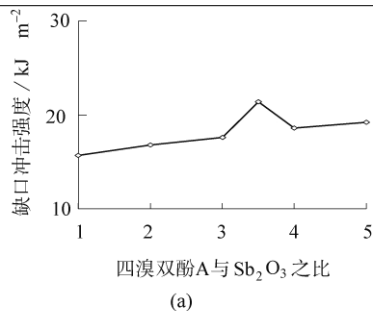
从图 5a、图 5d 可知, 随着四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比的增加, 改性 PC 材料的冲击强度和断裂伸长率呈缓慢上升趋势。这可能是少量 Sb_2O_3 在改性 PC 材料中起到了刚性粒子增韧的作用。从图 5b、图 5c 可知, 随着四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比的增加, 改性 PC 材料的弯曲强度和拉伸强度基本保持不变。总的来说, 四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比的变化对改性 PC 材料力学性能的影响很小, 可以忽略不计。

综合考虑, 当四溴双酚 A 的质量分数为 5%, 且四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 的配比为 3.5 : 1.0 时, 所研制的阻燃 PC 材料的综合性能最佳, 其氧指数高达 32%, 简支梁缺口冲击强度、弯曲强度、拉伸强度与断裂伸长率分别为 21.4 kJ/m^2 、80.4 MPa、59.4 MPa、71.6%。

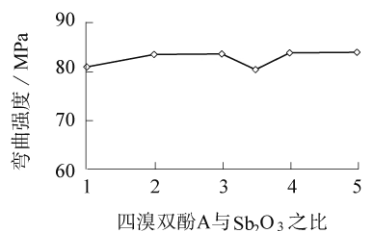
3 结论

(1) 四溴双酚 A 复配 Sb_2O_3 可使改性 PC 材料的阻燃性能大幅度提高。当四溴双酚 A 质量分数为 5% 时, 改性 PC 材料的氧指数高达 32%。但阻燃 PC 材料的冲击性能和断裂伸长率随四溴双酚 A 用量的增加而降低; 当四溴双酚 A 质量分数低于 15% 时, 阻燃 PC 材料的弯曲强度和拉伸强度随四溴双酚 A 用量的增加而提高, 但当四溴双酚 A 质量分数超过 15% 时, 弯曲强度和拉伸强度随四溴双酚 A 用量的增加而迅速降低。

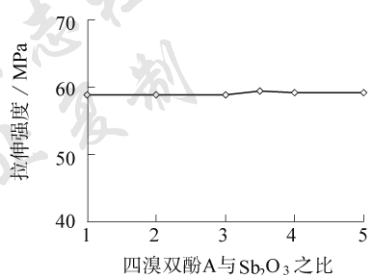
(2) 随着四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比的增加, 改性 PC 材料的阻燃性能先升后降, 当其配比为 3.5 : 1.0 时, 改性 PC 材料的阻燃性能最高, 氧指数为 32%。四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比的变化对改性 PC 材料的力学性能影响不大。



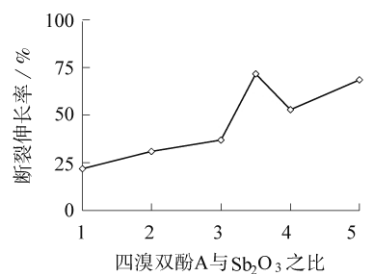
(a)



(b)



(c)



(d)

a—简支梁缺口冲击强度; b—弯曲强度;
c—拉伸强度; d—断裂伸长率

图5 四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 的不同配比对 PC 材料力学性能的影响

(3) 当四溴双酚 A 质量分数为 5%, 且四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 配比为 3.5 : 1.0 时, 改性 PC 材料的综合性能最佳, 其氧指数为 32%, 简支梁缺口冲击强度、弯曲强度、拉伸强度与断裂伸长率分别为 21.4 kJ/m^2 、80.4 MPa、59.4 MPa、71.6%。

参考文献

- 张亦豪. PC 树脂的合成、成型加工及发展趋势. 沈阳化工, 1999, 28(2): 31
- 付步芳. 新型阻燃剂发展概况. 广西化工, 1999, 28(3): 29
- 李响, 钱立军, 孙凌刚, 等. 阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用. 塑料, 2003, 32(2): 79

DEVELOPMENT OF ENVIRONMENTAL FLAME RETARDANT PC MATERIAL

Shen Xin¹, Li Wei², Wang Fengying¹, Liu Shaoxu¹, Liu Jianjun²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Company of Qingdao Qingke Engineering Plastics, Qingdao 266111, China)

ABSTRACT The effects of tetrabromobisphenol A (TBBA) content and the ratio of TBBA to Sb_2O_3 on the flame retardance of polycarbonate (PC) are studied. The results show that the flame retardant PC has optimal combined properties when the content of TBBA is 5% and the mass ratio of TBBA to Sb_2O_3 is 3.5 : 1.0. The oxygen index of flame retardant PC reaches 32%, and its impact strength, flexural strength, tensile strength and breaking elongation are 21.4 kJ/m², 80.4 MPa, 59.4 MPa and 71.6% respectively. Although this flame retardant PC contains halogen flame retardant, it can meet the requirement of EU RoHS directive and has high use value.

KEYWORDS environmental protection, flame retardance, polycarbonate

扬子试产 PE 双壁波纹管新专用料

最近扬子石化研究院研制的大口径 PE 双壁波纹管专用料 YEM-5302T 投入工业化试生产。

据介绍,该专用料刚度高、质量轻,加工方便,使用寿命长,近几年应用领域逐步扩大,用量呈增长趋势,尤其在塑料排水管道领域的应用广泛、迅速。目前,国内大口径双壁波纹管的年需求量超过 20 万 t,市场前景广阔。该研究院自 2004 年开始研发大口径 PE 双壁波纹管专用料,研究了国内外同类不同牌号专用料的结构与性能,经过自主创新和技术开发,获得试产成功。

(中塑在线)

普利特公司 ABS 车用塑料国内称雄

上海普利特公司所生产的 ABS 车用塑料年产量现已达到 1 万 t,成为国内车用塑料行业的龙头。所生产的 ABS 塑料被广泛用于奥迪 A6、别克、帕萨特等各种车型,占国内中高档车用塑料市场 20% 的份额,已经成为汽车工业领域通用电气、巴斯夫、拜耳等跨国公司同类产品在市场上最有竞争力竞争者。据了解,目前一辆轿车的塑料用量超过 100 kg,今后轿车的塑料用量将会有增无减,其中仅 ABS 塑料的用量可达 10 kg 以上。

(化工报)

易着色和加工的韧性尼龙

Clariant 北美母料公司推出的尼龙新系列非同寻常地把韧性、加工方便和良好的表面抛光结合在一起。这些新型材料据称采用了一种专有助剂,它能生产出一种半透明的材料,使之更能着色并具有优异的接触透明性。非填充材料的缺口冲击强度为 856 J/m,拉伸强度 48.23 MPa,弯曲弹性模量 1.93 GPa,弯曲强度 75.8 MPa。可用于草坪/花园电动工具、家具、运动器具、电器产品、汽车内饰件。

Clariant 称这些材料比冲击改性尼龙 66 更经济,流动性也更好。

(塑料工业网)

GE 塑料研发成功一种抗刮擦聚碳酸酯产品

据称 GE 塑料公司日前已研发成功一种非常耐磨的树脂产品,该产品在不用涂料的情况下可应用于手机、计算机和数码相机的磨损部件。GE 塑料公司表示,这种被命名为 Lexan DMX 系列的聚碳酸酯 (PC) 树脂产品将用于生产耐刮擦的键、镜头、刀具的刃角和屏幕等产品。公司 Lexan 业务

总经理 Harry Boot 表示:“我们研发成功的透明 Lexan DMX 树脂系列产品显示了公司的创新精神和对消费者需求的快速响应能力,与标准的 PC 相比,这种新开发产品在没有涂料的情况下显示出更好的抗磨损能力。”DMX 系列产品当前正在荷兰、美国和新加坡进行生产。

(庞晓华)

北化大首创三角形排列三螺杆挤出技术

8 月 11 日,教育部在北京化工大学主持召开“三角形排列的全啮合三螺杆挤出工业装备及技术”项目鉴定会。与会专家一致认为,该项目开发的三角型排列全主动全啮合三螺杆挤出机属国内外首创,设计新颖,整机性能达到国际先进水平,是一项具有自主知识产权的创新技术。

由北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所教授姜南带领的科研小组,在过去 6 年的研发过程中,进行了一系列理论与实验研究和工业化试生产,并试制成功世界上首台工业化三角形排列全主动全啮合三螺杆挤出机。工业样机实际应用表明,该三螺杆挤出机运行可靠,具有较低的比能耗和较强的混炼能力,显示出很强的技术和经济优势。其优势体现在:在相同条件下比能耗明显低于国内外传统双螺杆挤出机,与目前国际先进机型能耗水平相当;高填充共混工艺适应性好;排气性能优异,无溢料,省时省工。

专家认为,该项目技术完整,突破了相互啮合的三根螺杆所限定的空间,解决了小空间和高承载能力的矛盾,传动系统采用“内外齿轮一体”结构设计和局部对称支撑结构,保障了运行的可靠性。同时,首次提出并采用了“端面结合误差修正”技术,实现了不同螺纹元件组合过程中的平滑过渡,保证了螺纹元件的互换性,设计灵活。

基于三角形排列三螺杆挤出机在理论和实践上的创新,以及所带来的诸多加工技术优势,专家十分看好这一项目,认为它是对现有聚合物加工装备和技术的一个极大补充和发展,有望为我国塑料加工业诸多热点领域提供急需装备,极大地推动我国在通用塑料功能化、工程塑料高性能化、导电高分子材料、纳米改性高分子材料、高填充母粒等高端领域的研究。专家建议,相关部门应进一步加大支持力度,深入开展挤出机理论及应用基础研究,并拓宽应用领域,使这一技术尽快转化成产业进步的推动力。

(李闻芝)