

核壳结构和层状结构改性剂对 PC 阻燃性能的影响

张 志 毅^{1,2} 赵 宁¹ 魏 伟¹ 吴 东¹ 孙 予 罕¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 用自制的含蒙脱土、纳米 SiO₂、纳米 CaCO₃ 的改性剂与聚碳酸酯(PC)混合,通过锥形量热仪测试了 PC 合金的阻燃性能。结果发现 PC 合金的放热速率、质量损失速率、生烟速率等均显著降低,燃烧时间增加,说明改性剂对 PC 具有阻燃性。通过分析 PC 合金的燃烧性能,探讨了其可能的阻燃机理。研究表明,乳液聚合法制备的含有无机粒子的 PC 合金是一种阻燃效能高、环境友好且实际可行的阻燃体系。

关键词 聚碳酸酯 核壳结构 层状结构 无机粒子 阻燃性能

聚碳酸酯(PC)是工程塑料的主要品种之一,产量在五大工程塑料中仅次于尼龙(PA),居第二位。PC 具有突出的冲击韧性,良好的透明性、尺寸稳定性和电器绝缘性,而且具有使用温度范围宽、耐蠕变性好、耐候性好、无毒性好^[1~5]等特性,是一种综合性能优良的工程塑料。PC 广泛用于电子电气、仪器仪表、家电、照明用具、纺织器材、机械工业、汽车制造、建筑材料、医疗器具、体育用品、玩具、娱乐器具及日常生活用品^[6]。在发达国家,PC 已经得到了广泛的应用,特别是用于光盘的 PC 发展更快。

但 PC 也存在一些缺点,主要是由于 PC 分子链的高刚性和大的空间位阻使其具有较高的熔体粘度,因此加工困难,难于制作大型薄壁制品,且制品残余应力大,易发生应力开裂。另外,PC 的耐溶剂性、耐磨损性、阻燃性较差,且价格居五大工程塑料之首。这些缺点使其在许多领域中的应用受到限制。当前,国内外生产厂家和研究机构都在 PC 合金上加大开发力度,以扩大其应用范围,同时降低使用成本。

近年来研究发现,与传统填充聚合物相比,采用插层复合法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料不仅能改善聚合物基体的力学性能、气体阻隔性能和耐溶剂性能,还具有潜在的阻燃性和燃烧自熄特征,因此插层复合法是制备新型聚合物阻燃材料的一种重要途径^[7,8]。国内外关于聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料力学性能的研究很多,但是利用这种复合材料来改善聚合物的燃烧性能及阻燃性的报道却不多。

笔者采用乳液聚合的方法分别合成了钠基蒙脱土(MMT)、纳米与丙烯酸酯类单体的复合材料改性剂^[9,10],其中含 MMT 的改性剂具有层状结构,记为改性 MMT;含纳米 CaCO₃、纳米 SiO₂ 的改性剂具有

核壳结构,分别记为改性纳米 CaCO₃、改性纳米 SiO₂。在研究了它们对 PC 力学性能影响的基础上^[11],用锥形量热仪测试了 PC 合金的燃烧性能,通过分析其热释放速率、质量损失速率、烟释放速率、燃烧时间等参数,讨论了其可能的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: IR-2200,熔体流动速率(MFR)12 g/10 min,日本出光石油化学株式会社;
十溴二苯醚: DE-83R,美国大湖公司;
改性剂: 自制。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: ZC-35 型,南京科亚公司;
锥形量热仪: 标准型,英国 FTT 公司。

1.3 试样制备及性能测试

按表 1 的试样配比将干燥后的原料在双螺杆挤出机中混炼,并在注塑机中制得标准样条。用锥形量热仪测试材料的热释放速率及峰值、质量损失速率、烟释放速率等参数,辐射热流为 35 kW/m²。测试标准: ASTM E 1354-1992。

表 1 试样配比

编号	配比
0 [#]	纯 PC
1 [#]	PC : 十溴联苯醚 = 100 : 5
2 [#]	PC : 十溴联苯醚 改性纳米 CaCO ₃ = 100 : 5 : 40
3 [#]	PC : 十溴联苯醚 改性纳米 SiO ₂ = 100 : 5 : 40
4 [#]	PC : 十溴联苯醚 改性 MMT = 100 : 5 : 40
5 [#]	PC : 十溴联苯醚 改性 MMT = 100 : 5 : 5

2 结果与讨论

2.1 PC 及其合金的放热速率

图 1 为 PC/改性纳米 CaCO₃ 合金与纯 PC 放热速率的对比。由图 1 可见,含有改性纳米 CaCO₃ 的

PC 合金的放热量和放热速率有所降低, 燃烧时间增加, 这有利于在引起火灾的情况下降低火灾带来的危害, 争取更长的灭火时间, 但点燃时间缩短, 说明加入改性剂后, 材料更容易点燃, 这主要是由于改性剂中含有更易燃烧的丙烯酸酯类聚合物, 这对阻燃是不利的。

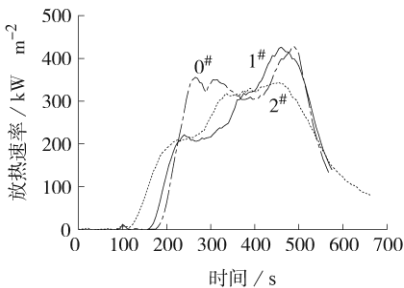


图 1 PC/改性纳米 CaCO_3 合金与 PC 放热速率的对比

图 2 为 PC/改性纳米 SiO_2 合金与 PC 放热速率的对比。由图 2 可见, 与 PC/改性纳米 CaCO_3 合金相似, PC/改性纳米 SiO_2 合金的放热量和放热速率有所降低, 燃烧时间增加, 只是放热速率更加平缓, 燃烧时间更长, 这对灭火是非常有利的。但同样存在由于含有容易燃烧的丙烯酸酯聚合物导致起始点燃时间缩短的情况。

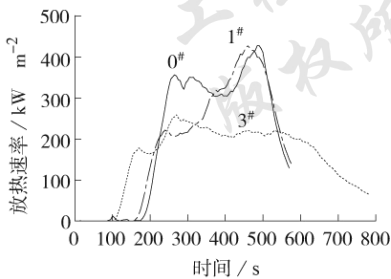


图 2 PC/改性纳米 SiO_2 合金与 PC 放热速率的对比

图 3 为 PC/改性 MMT 合金与 PC 放热速率的对比。由图 3 可见, 加入改性 MMT 后, PC 合金的放热速率更加均匀, 由于 4[#] 比 5[#] 含有更多的 MMT, 所以 4[#] 的放热速率比 5[#] 的放热速率平缓, 燃烧时间更长, 为灭火可以争取到更多的时间。但与图 1 和图 2 相同, 起始点燃时间缩短。

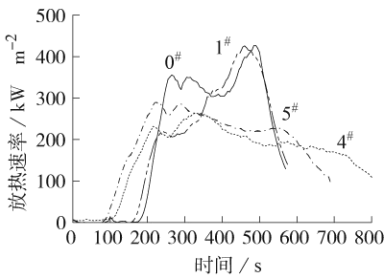


图 3 PC/改性 MMT 合金与 PC 放热速率的对比

比较图 1、图 2 和图 3 可以看出, 3[#] 和 4[#] 的放热速率比 5[#] 的放热速率慢, 2[#] 的放热速率最快, 说明含有改性纳米 SiO_2 和改性 MMT 的 PC 合金的放热慢, 含有改性纳米 CaCO_3 的 PC 合金的放热快。这是由于改性纳米 SiO_2 和改性 MMT 具有较小的粒子直径, 而 CaCO_3 的粒子直径较大, 改性纳米 SiO_2 和改性 MMT 比改性纳米 CaCO_3 在燃烧过程中更容易在聚合物表面形成致密的保护层, 导致燃烧时间延长, 放热速率降低。

2.2 PC 及其合金燃烧后残余物的质量

表 2 为 PC 及其合金在燃烧不同时间后残余物的质量。由表 2 可看出, 加入改性剂后, 残余物质大多增加。无机粒子的存在, 起到了物理阻隔的作用, 阻止了聚合物的分解, 使得残余质量增加。但含有 CaCO_3 的 PC 合金的残余质量有时有所降低, 其原因尚待研究。

表 2 PC 及其合金在燃烧不同时间后残余物的质量 g

燃烧时间 /s	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
0	40.4	42.0	40.6	40.5	41.8	41.8
100	40.3874	41.8708	40.5764	39.8415	41.5218	39.7923
200	37.7865	37.5717	33.2221	32.9669	35.3919	27.6786
300	27.8216	30.662	24.9092	25.6221	28.3397	24.033
400	19.8045	19.5816	15.3879	20.4017	22.6122	18.08
500	10.2995	9.7906	8.7662	14.3571	18.4271	12.5502
570	1.8475	8.4906	7.6268	11.0819	15.8649	9.1824

2.3 PC 及其合金的平均质量损失速率

表 3 为 PC 及其合金的平均质量损失速率。由表 3 可看出, 加入改性剂后, PC 合金的平均质量损失速率降低, 其中含有改性 MMT 和改性纳米 SiO_2 的效果比较好, 含有改性纳米 CaCO_3 的效果比较差。这是由于改性 MMT 和改性纳米 SiO_2 粒径较小, 更容易在聚合物表面形成致密的保护层, 阻碍了聚合物的分解, 导致平均质量损失速率降低。

表 3 PC 合金的平均质量损失速率

试样	平均质量损失速率 / $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$
0 [#]	16.09
1 [#]	15.91
2 [#]	13.5
3 [#]	9.82
4 [#]	9.35
5 [#]	11.3

2.4 PC 及其合金燃烧时放出 CO 和 CO₂ 最大的时间

表 4 为 PC 及其合金燃烧时放出 CO 和 CO₂ 最大的时间。由表 4 可见, 加入改性 MMT 和改性纳米 SiO_2 后 PC 合金放出 CO 和 CO₂ 的时间推迟, 含

有改性纳米 CaCO_3 的 PC 合金放出 CO 和 CO_2 的时间基本不变, 这与无机粒子的物理阻隔有关。

表 4 PC 及其合金燃烧时放出 CO 和 CO_2 最大量的时间

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
放出 CO 最大量的时间 /s	545	515	615	710	770
放出 CO_2 最大量的时间 /s	525	515	515	710	770

2.5 PC 及其合金的燃烧时间

表 5 为 PC 及其合金的燃烧时间。由表 5 可以看出, 加入含有无机粒子的改性剂后, PC 合金的燃烧时间明显增加, 其中含有改性 MMT 的 PC 合金的燃烧时间最长, 含有改性纳米 SiO_2 的 PC 的燃烧时间次之, 含有改性纳米 CaCO_3 的 PC 合金的燃烧时间最短, 但都高于 PC。

表 5 PC 及其合金的燃烧时间

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
起始点燃时间 /s	163	144	104	87	96	68
火焰熄灭时间 /s	570	579	605	795	811	703
燃烧时间 /s	407	435	501	708	715	635

2.6 阻燃机理探讨

通过分析以上 PC 及其合金的燃烧特性等参数可知, PC 燃烧后基本没有残渣, 而含有改性 MMT 等无机粒子的 PC 合金燃烧后有大量残渣, 可以认为 PC 合金受热分解时, 结成的炭渣能够起到两方面的作用: ①质量传递屏障, 即延缓了解产物的挥发和扩散, 从而降低了材料的质量损失速率; ②隔热作用, 即防止未燃部分直接暴露于火焰中, 减缓了燃烧热量向未燃部分的传递, 从而起到了阻燃作用, 这是 PC 合金阻燃性提高的主要机理, 另外其抑烟机理也可能与炭渣层的保护作用有关。

3 结论

(1) 加入改性剂粒子后, PC 合金放热速率降低较小, 放热变得平缓, 燃烧时间延长, 其中含有改性

MMT 和改性纳米 SiO_2 的效果最好。
(2) 含有改性 MMT 和改性纳米 SiO_2 改性剂的 PC 合金的残余物多, 这是由于无机粒子起到了物理阻隔作用, 阻止了聚合物的分解。
(3) 加入改性剂粒子后, PC 合金燃烧时间延长, CO 和 CO_2 的最大释放峰推迟。
(4) 加入改性剂粒子后, PC 合金起始点燃时间缩短, 这样会使火灾更容易发生。

参考文献

1 Legrand D G, Bendler J T. Handbook of Polycarbonate Science and Technology. New York: Marcel Dekker Inc, 1999.

2 Laredo E, Grimaud M, Müller A, et al. Influence of aging and crystallinity on the molecular motions in bisphenol-A polycarbonate. J Polym Sci: Polym Phys, 1996, 34(17) : 2863

3 Deshpande M M, Jadhav A S, Gunari A A, et al. Polycarbonate synthesis by the melt phase carbonate-ester interchange reaction of bisphenol-A diacetate with dimethyl carbonate. J Polym Sci: Polym Chem, 1995, 33(4) : 701

4 Rivaton A. Recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation. Polym Degrad Stab, 1995, 49(1) : 163

5 Marks M J. Interfacial synthesis and characterization of random and segmented block bisphenol A-tetrabromobisphenol A copolycarbonates. J Appl Polym Sci, 1994, 52(4) : 467

6 Cho K, Yang J, Kang B Il, et al. Notch sensitivity of polycarbonate and toughened polycarbonate. J Appl Polym Sci, 2003, 89(11) : 3115

7 Porter D, Metcal F E E, Thomas M J K. Nanocomposite fire retardants—A review. Fire Mater, 2000, 24: 45

8 Gilman J W, Kashiwagi T, Lichtenhan J D. Nanocomposites: A revolutionary new flame retardant approach. SAMPE, 1997, 33(4) : 40

9 张志毅, 赵宁, 魏伟, 等. SiO_2 /PBA /PMMA 和 CaCO_3 /PBA /PMMA 核壳结构纳米材料的制备和表征. 精细化工, 2005(2) : 171

10 张志毅, 赵宁, 魏伟, 等. MMT /PMMA 和 MMT /PBA /PMMA 纳米杂化材料的制备和表征. 精细化工, 2005(3) : 149

11 张志毅, 赵宁, 魏伟, 等. 核壳结构和层状结构改性剂的制备及其对 PC 性能的影响. 工程塑料应用, 2005, 33(3) : 5

INFLUENCE OF MODIFIERS WITH CORE-SHELL STRUCTURE AND MODIFIERS WITH LAMINAR STRUCTURE ON THE FLAME RETARDANCE OF POLYCARBONATE

Zhang Zhiyi^{1,2}, Zhao Ning¹, Wei Wei¹, Wu Dong¹, Sun Yuhan¹

(1. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;
2. Graduate School of Chinese Academic of Sciences, Beijing 100039, China)

ABSTRACT Polycarbonate (PC) was blended separately with home-made modifiers which contain montmorillonite, nano- SiO_2 , nano- CaCO_3 . A cone calorimeter is used to measure the flame retardance of PC alloys. The results showed that the heat release speeds, the mass loss speeds and the smoke production rates were all reduced dramatically, the time of combustion was increased, which proved that these modifiers had the flame retardance to PC. The possible mechanism of flame retardance was discussed based on analysis of the combustion performance. The study showed that the composites containing inorganic particles were an efficient and environmental friendly flame retarded system through emulsion polymerization.

KEYWORDS polycarbonate, core-shell structure, laminar structure, inorganic particle, flame retardance