

硅树脂阻燃聚碳酸酯的研究

李晓俊 刘小兰 刘宪增 王 林 李 静

(山东省科学院新材料研究所, 济南 250014)

摘要 采用苯基甲基硅树脂对聚碳酸酯(PC)进行阻燃改性。试验结果表明,苯基甲基硅树脂对PC具有阻燃作用,可有效提高阻燃PC的缺口冲击强度和拉伸强度,并提高热变形温度,但对电性能影响不大。在苯基甲基硅树脂质量分数为6%时,材料的氧指数从28%提高到40.6%,阻燃等级由UL 94V-2级提高到V-0级,不仅完全满足环保要求,而且可保证改性PC材料在阻燃性能要求高的场合应用。

关键词 硅树脂 聚碳酸酯 阻燃 改性

聚碳酸酯(PC)是一种通用工程塑料,具有综合均衡的力学、电气及耐热性能,特别以优异的冲击强度和耐蠕变性著称,透光率高,力学性能好,特别是冲击韧性在工程塑料中最佳,它的玻璃化转变温度(T_g)高,吸水率低,制品尺寸相当稳定,其体积电阻率和介电强度与聚酯薄膜相当,介电损耗角正切仅次于聚乙烯(PE)和聚苯乙烯(PS),在10~130℃下几乎不变^[1]。由于PC的优良性能,其制品及其共混(或合金)材料在电子、电器、机械、汽车、纺织、轻工及建筑等行业获得了广泛的应用。

PC具有自熄性,燃烧时会放出CO₂,其阻燃性能优于一般塑料,见表1。但是在某些阻燃要求高的场合则需要对其进行进一步阻燃改性。目前在PC的阻燃改性中,国内外最常采用的技术是添加卤系、磷系阻燃剂,但这会严重损害PC材料的冲击强度和电性能等物理力学性能,同时还会造成环境污染。随着环保和安全法规的日趋严格,无卤、无磷阻燃技术的研究与开发十分迫切。因此研究开发具有优良综合性能的环保型阻燃PC一直是国内外非常重视的课题。

表1 几种塑料的氧指数

树脂名称	氧指数/%
PE	17.5
聚丙烯(PP)	17.4
PS	18.1
(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物	18.8
聚甲基丙烯酸甲酯	17.3
尼龙	24.3~26.6
PC	28

新一代硅系阻燃剂作为高分子阻燃剂^[2]以其高效、低烟、低毒、无污染、对塑料的加工性能和物理力学性能影响甚小及阻燃性优异等优点而引人注目。使用该阻燃剂阻燃的PP、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)和低密度聚乙烯(LDPE)均具有优良的综合

性能^[3]。笔者选用的苯基甲基硅树脂(以下简称硅树脂)是一种透明、粘稠、带有少量官能团(—OH)的低分子量聚合物,对环境无污染,阻燃性能优良,可以替代卤系、磷系阻燃剂。将这种高阻燃性的硅树脂与PC均匀混合,在赋予PC良好阻燃性能的同时,还可提高阻燃材料的冲击强度和电性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 日本帝人聚碳酸酯有限公司;
硅树脂: X-40-9805, 日本信越公司;
抗氧剂: 1010, 中庆化工有限公司;
其它助剂: 市售。

1.2 实验仪器与设备

高速混合机: 山东莱州三维集团公司;
双辊塑炼机: XKR-66型, 益阳橡胶塑料集团有限公司;
平板硫化机: XLB-D型, 河南重型机械厂;
万能制样机: HY-W型, 承德试验机厂;
氧指数测试仪: HC-2型, 济南德瑞克公司;
冲击试验机: UJ-4型, 承德试验机厂;
热变形温度测定仪: XWB-300C型, 吉林大学科教仪器厂;
介电强度测定仪: GJW-50K型, 长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

使用之前必须用鼓风烘箱对PC充分干燥,干燥温度为(120±2)℃,料层厚度应小于30mm,干燥时间要在12h以上,使PC的含水量在0.015%以下。

将 PC、阻燃剂硅树脂、抗氧剂 1010 及其它助剂分别按不同的比例加入高速混合机内充分捏合混匀, 再加入到辊温为 160 ~ 170℃ 的双辊塑炼机中熔融混炼, 使 PC 与阻燃剂、助剂混合均匀。然后用平板硫化机在上下模板温度为 220℃ 下压制成型, 预热 5 min 后加压 3 min, 冷压 5 min, 脱模, 即制得厚度分别为 3 mm 和 4 mm 的阻燃 PC 板材。再用万能制样机制取用于测试氧指数、力学性能及电性能的试样。

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

表面电阻率和体积电阻率按 GB 1410 - 1989 测试;

拉伸屈服强度和拉伸断裂强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

热变形温度按 GB/T 1634 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 硅树脂对 PC 阻燃性能的影响

图 1 示出硅树脂用量对 PC 氧指数的影响。

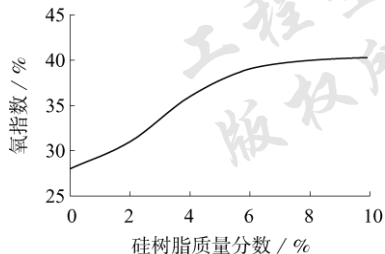


图 1 硅树脂用量对 PC 氧指数的影响

由图 1 可看出, 随着硅树脂用量的增加, 阻燃 PC 的氧指数也随之增大; 当硅树脂质量分数为 6% 时, 材料的氧指数增至 40.6% (优于传统的卤系、磷系阻燃剂), 使其阻燃等级达到 UL94 V-0 级; 而后继续增加硅树脂用量, 氧指数变化不大。由此可见, 硅树脂对 PC 起到了阻燃作用。硅树脂之所以具有优异的热氧化稳定性是由其分子主链的 Si—O 键的性质所决定的。众所周知, 硅树脂的闪点几乎都在 300℃ 以上, 具有难燃性, 在 PC 体系中加入硅树脂后, 燃烧时硅树脂向 PC 表面迁移、富集而形成均质的绝热炭化 (Si—C) 层, 抑制了内部材料的进一步燃烧, 并能防止熔体滴落, 阻止了燃烧生成的挥发性分解物的外逸, 从而隔绝了内部的 PC 与外界氧气的接触而起到阻燃作用。国内外学者^[4, 5]在研究硅树脂阻燃的 PE 时也发现硅树脂在燃烧时仍残留在凝聚相中, 形成了较稳定的玻璃态均质炭化层, 从而

阻止热和物质的传播。试验中发现硅树脂除在 PC 燃烧时起到阻燃作用外, 还能避免像卤系、磷系阻燃剂^[6]燃烧时那样发烟量大、且释放或分解出有毒物质对环境造成危害的问题。

2.2 硅树脂用量对阻燃 PC 力学性能的影响

硅树脂与 PC 的相容性优良, 且不损害 PC 的成型加工性、冲击强度和防湿性。硅树脂用量对阻燃 PC 缺口冲击强度的影响见图 2。由图 2 可看出, 随着硅树脂用量的增加, 阻燃 PC 的缺口冲击强度有所增大, 当硅树脂的质量分数在小于 6% 时, 阻燃 PC 的缺口冲击强度增幅较大, 而当硅树脂质量分数大于 6% 后阻燃 PC 的缺口冲击强度变化较小。这是由于所选用的硅树脂中的苯基使得其与 PC 的相容性大为改善, 在 PC 之间形成柔韧界面, 提高了 PC 的韧性, 与此同时, 这种硅树脂分散在 PC 之间, 高温固化时硅树脂所带的活性官能团—OH 可能发生交联反应, 使得硅树脂与 PC 形成一种互穿网络, 从而增强了 PC 的缺口冲击强度。

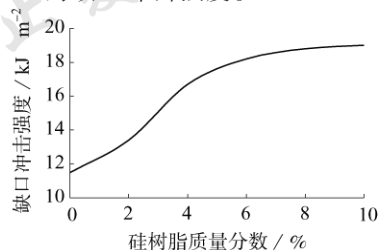


图 2 硅树脂用量对阻燃 PC 冲击强度的影响

硅树脂用量对阻燃 PC 拉伸强度的影响见图 3。由图 3 可看出, 随着硅树脂用量的增加, 阻燃 PC 的拉伸屈服强度和拉伸断裂强度都有所增大, 当硅树脂质量分数在小于 6% 时, 阻燃 PC 的拉伸屈服强度和拉伸断裂强度增幅较大, 而当硅树脂的质量分数大于 6% 后阻燃 PC 的拉伸屈服强度和拉伸断裂强度变化较小。其原因可能是低分子量的硅树脂对阻燃 PC 连续相基本没有破坏, 加之互穿网络的形成, 以及第二连续相的形成等都对体系拉伸强度的提高有积极贡献所致。

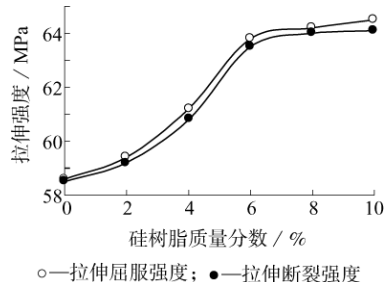


图 3 硅树脂用量对阻燃 PC 拉伸强度的影响

2.3 硅树脂用量对阻燃 PC 热变形温度的影响

图 4 示出硅树脂用量对阻燃 PC 热变形温度的影响。由图 4 可知,PC 的热变形温度随着硅树脂用量增加而提高。这主要是由于硅树脂为耐热性树脂,其中有机基团为烷基时以甲基的耐热性最好,而苯基的耐热性更高(短时能耐 400 ~500℃),因而这种既含甲基又含苯基的硅树脂耐热性优异。当 PC 中添加了这种硅树脂后无疑会使其热变形温度相应提高。

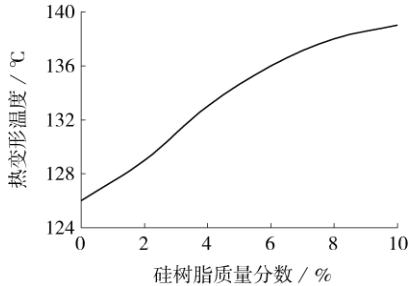


图 4 硅树脂用量对阻燃 PC 热变形温度的影响

2.4 硅树脂用量对阻燃 PC 电性能的影响

PC 作为工程塑料的重要特性之一就是其电绝缘性能良好,所以阻燃剂是否具有电绝缘性对 PC 也很重要。硅树脂用量对 PC 电性能的影响见表 2。

表 2 硅树脂用量对 PC 电性能的影响

项 目	硅树脂质量分数 / %					
	0	2	4	6	8	10
介电强度 / MV · m ⁻¹	29.20	30.10	30.80	31.00	31.20	31.50
表面电阻率 / 10 ⁻¹⁴ Ω	6.20	6.30	6.10	6.20	6.15	6.30
体积电阻率 / 10 ⁻¹⁵ Ω · cm	1.60	1.59	16.20	1.63	1.61	1.62

由表 2 可知,阻燃 PC 的介电强度随硅树脂用量的增加而有所增大,但其表面电阻率、体积电阻率

变化不大。这主要是由于硅树脂既有优良的电绝缘性又与 PC 有很好的相容性所致。

3 结论

(1) 在 PC 中加入苯基甲基硅树脂能有效地提高 PC 的阻燃性,当硅树脂质量分数为 6% 时,材料的氧指数从 28% 提高到 40.6%,阻燃等级由 UL 94V-2 级提高到 V-0 级,可保证 PC 材料在阻燃性能要求高的环境条件下应用。

(2) 由于苯基甲基硅树脂与 PC 具有很好的相容性,两者共混后不仅不损害 PC 的力学强度,反而还可有效提高 PC 的缺口冲击强度、拉伸屈服强度及拉伸断裂强度。

(3) 苯基甲基硅树脂的加入可提高阻燃 PC 的热变形温度,但对其电性能影响不大。

(4) 采用苯基甲基硅树脂作为 PC 的阻燃改性剂完全可满足环保要求,对环境无损害,其阻燃性能优于传统的卤系、磷系阻燃剂。

参 考 文 献

1 廖兵,陈鸣才,黄玉惠,等. 聚碳酸酯/ABS 共混物的阻燃化研究. 高分子材料科学与工程,1994,5(3):86

2 吴金坤. 有机硅在无卤阻燃化技术中的应用. 化工新型材料,1997,25(2):7

3 高宗永. 塑料无卤化阻燃技术研究. 精细石油化学进展,2003,3(4):36

4 田丽,张宏. 硅胶-碳酸钾阻燃剂阻燃性能及阻燃机理的研究. 消防技术与产品信息,2001(4):8

5 刘德启. 木质素-SiO₂ 凝胶前驱体合成纳米 SiC 的研究. 耐火材料,2001,35(4):187

6 欧育湘,王筱梅. 多溴二苯醚阻燃体系热裂及燃料产物的研究. 阻燃材料与技术,1997(2):7

STUDY ON FLAME RETARDANT MODIFICATION OF POLYCARBONATE WITH SILICONE RESIN

Li Xiaojun, Liu Xiaolan, Liu Xianzeng, Wang Lin, Li Jing

(Institute of Materials, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China)

ABSTRACT The flame retardant modification of polycarbonate(PC) with methyl-phenyl silicone resin is studied. The result shows that methyl-phenyl silicone resin makes a contribution to flame retardance for PC, it improves the impact strength, tensile strength and heat distortion temperature, but it has less effect on the electrical properties. While the mass fractions of methyl-phenyl silicone resin is 6%, the OI increases form 28% to 40.6%, the flame retardant grade increases from UL 94 V-2 to V-0. The composite resin not only meets the requirements of environmental protection, but also assures the application of modified PC in the condition of highly demanding flame retardance.

KEYWORDS silicone resin, polycarbonate, flame retardance, modification

三菱公司新型管材通过鉴定

由广东三凌塑料管材有限公司自主研发的高密度聚乙烯大口径中空壁缠绕管已通过省级科技成果鉴定。专家们一致认为,该产品质量性能指标达到国内先进水平。这种新

型耐酸碱、防腐、抗压、无毒、绿色环保的节能型管材的术含量高,使用寿命可达 50 年以上,市场前景广阔。它对加快我国市政建设的技术改造具有重要意义。项目实施后,该公司可形成年产 5500 t 缠绕管的生产能力。(明周)