

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.02.022

含硅环三磷腈衍生物阻燃改性聚碳酸酯的性能

蒋季成, 罗钟琳, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 将聚碳酸酯(PC)、滑石粉(Talc)、聚四氟乙烯(PTFE)及自制的含硅环三磷腈衍生物阻燃剂(HSPCTP)在密炼机上熔融共混,经模压制备HSPCTP阻燃PC/Talc/PTFE复合材料。通过垂直燃烧测试和极限氧指数(LOI)测试分析了复合材料的阻燃性能,采用热重分析、动态热机械分析、拉伸和冲击试验研究了阻燃剂含量对复合材料热稳定性、储能模量及玻璃化转变温度(T_g)和力学性能的影响。结果表明,HSPCTP的加入能够促进PC的热解,使其更早地产生炭层,有效提高复合材料的阻燃性能,当添加3份HSPCTP时,复合材料的LOI值达到28.4%并可以通过UL 94 V-0等级测试,断裂伸长率和冲击强度分别比纯PC提高了174%和135%,而此时的拉伸强度与纯PC相差不多。HSPCTP提高了低于 T_g 时的复合材料储能模量,但略微降低了复合材料的 T_g 。

关键词: 含硅环三磷腈衍生物阻燃剂;聚碳酸酯;无卤阻燃

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)02-0122-04

Properties of Polycarbonate Flame-retarded by Silicon-containing Cyclotriphosphazene Derivative

Jiang Jicheng, Luo Zhonglin, Wang Biaobing

(Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The melt blending of polycarbonate (PC), talcum powder (Talc), polytetrafluoroethylene (PTFE) and silicon-containing cyclotriphosphazene derivative flame retardant (HSPCTP) were done by internal mixer, the PC/Talc/PTFE composites flame-retarded by HSPCTP were prepared by compression molding. The flame retardancy of the composite was analyzed by vertical burning performance and limiting oxygen index (LOI) test. The effects of HSPCTP content on the thermal stability, storage modulus, glass transition temperature (T_g) and mechanical properties of the composites were investigated by thermogravimetric analysis, dynamic thermomechanical analysis, tensile and impact test. The results show that, the incorporation of HSPCTP promotes the thermal decomposition of PC and lets the carbon layer form earlier, which improves the flame retardancy of the composite effectively. When the content of HSPCTP is 3 phr, the LOI value of the composite is up to 28.4% and the sample passes UL 94 V-0 test, compared with pure PC, the elongation at break and impact strength are increased by 174% and 135% respectively, the tensile strength has little difference. The addition of HSPCTP enhances the storage modulus of the composite below T_g , but reduces T_g of the composite slightly.

Keywords: silicon-containing cyclotriphosphazene derivative flame retardant; polycarbonate; halogen free flame retardant

聚碳酸酯(PC)作为一种常用的工程塑料,具有优异的抗冲击性、耐热性和尺寸稳定性,广泛应用于汽车、办公设备、包装、建筑、运动设备和医疗保健行业。尽管PC树脂本身具有一定的阻燃性,其极限氧指数(LOI)值为25%,但UL 94阻燃等级只有V-2级,燃烧时有滴落且能引燃脱脂棉^[1-2]。因此,提高PC的阻燃性能一直都是学界和塑料行业的热

点研究课题之一。

尽管传统的卤素阻燃剂能够有效改善PC的阻燃性能,但燃烧时会产生有毒或腐蚀性物质从而污染环境。因此,制备高效无卤阻燃剂符合时代的要求和迫切需求^[3-4]。六氯环三磷腈含有一P=N—环,具有很好的阻燃性,且含有六个非常活泼的P—Cl键,因此可以通过亲核取代,用一些有机官能团[如

通讯作者: 王标兵,教授,主要从事高性能和功能化高分子材料的研究 E-mail: biaobing@cczu.edu.cn

收稿日期: 2018-11-18

引用格式: 蒋季成,罗钟琳,王标兵. 含硅环三磷腈衍生物阻燃改性聚碳酸酯的性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(2): 122-125,137.

Jiang Jicheng, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Properties of polycarbonate flame-retarded by silicon-containing cyclotriphosphazene derivative[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(2): 122-125, 137.

烷基($-\text{CH}_3$)、烷氧基($-\text{OCH}_3$)、苯氧基($-\text{OPh}$)、胺基($-\text{NH}_2$)等]取代氯原子制备出无卤环三磷腈衍生物^[5-8]。环三磷腈衍生物既具有各种有机化学侧链基团的有机性质,又具有本身磷氮环的无机性质,具有耐高温性、阻燃性、自熄性、成炭性等优点^[9-10]。此外,含硅化合物作为新一代的环保阻燃剂,具有低烟、无污染、无毒等优点。在阻燃 PC 时,通过化学交联促进 PC 基体的成炭,从而提高其阻燃性能^[11]。虽然不同种类的环三磷腈衍生物已被大量合成出来,但含有大量硅元素的环三磷腈衍生物的研究却很少。为此,笔者通过有机硅官能团取代六氯环三磷腈的氯原子,制备了一种含硅环三磷腈衍生物阻燃剂(HSPCTP),其含有大量的硅元素,可在有效降低阻燃剂中磷、氮含量的同时达到高效阻燃的效果。

滑石粉(Talc)作为塑料的一种常用填充剂,可增强 PC 基体的力学性能,而聚四氟乙烯(PTFE)可以有效提高 PC 的抗滴落性能。因此,采用自制的 HSPCTP 与 Talc 和 PTFE 复配,对 PC 进行阻燃改性,系统研究了 HSPCTP 含量对阻燃 PC 复合材料阻燃性能、热稳定性能、力学性能等的影响,以达到显著提高 PC 阻燃性能并降低成本的目的。

1 实验部分

1.1 主要原料

HSPCTP:自制;

Talc:粒径约为 15 μm ,深圳远能新材料有限公司;

PTFE 粉末:深圳远能新材料有限公司;

PC:2805,德国拜耳公司。

1.2 主要设备及仪器

真空干燥箱:DZF 6050 型,上海精宏实验设备有限公司;

微型双辊密炼机:SU 200A 型,常州苏研科技有限公司;

平板硫化机:SLB 1T 型,常州苏研科技有限公司;

LOI 仪:ATS1004050 型,意大利 ATSFAAR 公司;

垂直燃烧测定仪:XMC 2 型,山东鑫马分析仪器厂;

热重(TG)分析仪:TGA 4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜(SEM):TM 1000 型,日本 Hitachi 公司;

电子万能试验机:WDT 10 型,上海标卓科学仪器有限公司;

数显悬臂梁冲击试验机:JBL 22 型,上海标卓科学仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA 8000 型,美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

先将 PC 粒料、Talc 和 PTFE 粉末放入真空干燥箱中,120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h 备用。根据表 1 配方,将上述三种原料及 HSPCTP 在微型密炼机中于 240 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融共混 4 min,转速为 60 r/min。之后在 240 $^{\circ}\text{C}$,10 MPa 下,通过平板硫化机热压 1 min,再冷压 1 min,开模并裁切成标准试样。

表 1 阻燃 PC 复合材料的配方

试样编号	PC 用量 / 份	Talc 用量 / 份	PTFE 用量 / 份	HSPCTP 用量 / 份	P 元素质量分数 / %
PC0	100	0	0	0	0
PC-FR0	100	5	0.5	0	0
PC-FR2	100	5	0.5	2	0.15
PC-FR3	100	5	0.5	3	0.23

注:P 元素质量分数为 P 元素在整个试样中所占的质量分数。

1.4 测试与表征

(1) LOI 测试。

参照 ISO 4589-1984,在室温下测试各个试样的 LOI。测试前所有试样在相对湿度(15 $\pm$ 5)%及室温条件下平衡 48 h。

(2) 垂直燃烧测试。

根据 UL 94 标准在垂直燃烧仪上测试各个试样的垂直燃烧性能,试样厚度均为 1.8 mm。测试前所有试样在相对湿度(15 $\pm$ 5)%及室温条件下平衡 48 h。

(3) TG 测试。

采用 TG 分析仪对试样进行热稳定性分析,称取试样质量为 3~5 mg,将其置于氧化铝坩埚中,并在 N_2 气氛下以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 。

(4) SEM 表征。

将试样经液氮淬断并对断面喷金处理,然后采用 SEM 对试样的断面形貌进行观察并拍照。

(5) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试,测试条件为环境温度 25 $^{\circ}\text{C}$,拉伸速率 20 mm/min。

冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,测试条件为环境温度 25 $^{\circ}\text{C}$,冲击速度 3.5 m/s,摆锤扬角 150 $^{\circ}$ 。

(6) DMA 测试。

通过 DMA 仪测试 PC 及其复合材料的动态热力学性能。测试温度范围为 50~180℃,加热速率为 5℃/min,固定频率为 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 LOI 和垂直燃烧性能分析

表 2 列出纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的 LOI 和垂直燃烧测试结果。由表 2 可知,PC/Talc/PTFE 复合材料的两次燃烧时间均比纯 PC 的短,但两者的 LOI 值均为 25%,都存在严重的滴落现象,UL-94 等级均为 V-2 级。这种现象表明 PTFE 和 Talc 对 PC 阻燃效果不明显。当加入 2 份 HSPCTP 时,复合材料 LOI 值升至 26.2%,UL 94 阻燃等级达到 V-1 级而不滴落。当加入 3 份 HSPCTP 时,复合材料 LOI 值升至 28.4%,UL 94 阻燃等级达到 V-0 级而不滴落。随着阻燃剂含量的增加,复合材料 LOI 增加,阻燃效果变好。这种现象表明 HSPCTP 能够有效提高 PC 的阻燃性能。

表 2 纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的阻燃性能

试样编号	第一次燃烧		第二次燃烧		UL 94 阻燃等级	LOI/%
	燃烧时间/s	是否滴落	燃烧时间/s	是否滴落		
PC0	20.31	是	15.76	是	V-2	25
PC-FR0	16.76	是	12.45	是	V-2	25
PC-FR2	10.35	否	8.79	否	V-1	26.2
PC-FR3	5.42	否	4.33	否	V-0	28.4

2.2 热稳定性分析

图 1 为纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的 TG 及其一阶微商 (DTG) 曲线,对应的热解参数见表 3。从 TG 曲线 (图 1a) 和表 3 可以看出,纯 PC 的初始分解温度为 423.63℃,加入 PTFE 和 Talc 后初始分解温度增大至 479.31℃。与纯 PC 相比,PC/Talc/PTFE 复合材料的残炭率明显增加,为 23.50%,这可归结于无机粉末 Talc 的加入。而加入 HSPCTP 后,阻燃 PC 复合材料的初始分解温度为 481.1℃左右,与 PC/Talc/PTFE 复合材料相比略有提高,残炭率基本不变,表明 HSPCTP 不能提高复合材料的残炭率。从图 1b 和表 3 看出,PC/Talc/PTFE 复合材料的最大分解速率对应的温度为 521.15℃,高于纯 PC,同时分解速率也高于纯 PC 基体,另外从表 2 中看出,PC/Talc/PTFE 复合材料的两次燃烧时间均比纯 PC 的短,这表明 PTFE 和 Talc 有一定的阻燃作用。HSPCTP 的加入导致分解速率大幅增加且最大分解速率对应的温度降低至 500.2℃左右。这表明 HSPCTP 能够促进 PC 的热解,从而更早期地产生炭层防止火焰蔓延。同时 HSPCTP 含有大量的羟

丙基硅油基,在 350~450℃可分解产生大量的二氧化碳和氧化硅无机衍生物。分解产生的含硅化合物与分解后的 PC 小分子反应形成交联结构^[12-14],既能起到气相阻燃又能起到固相阻燃的作用。

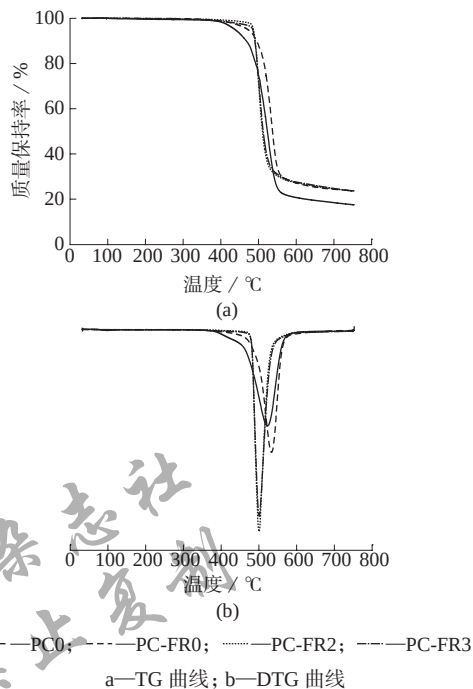


图 1 纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的 TG 及 DTG 曲线

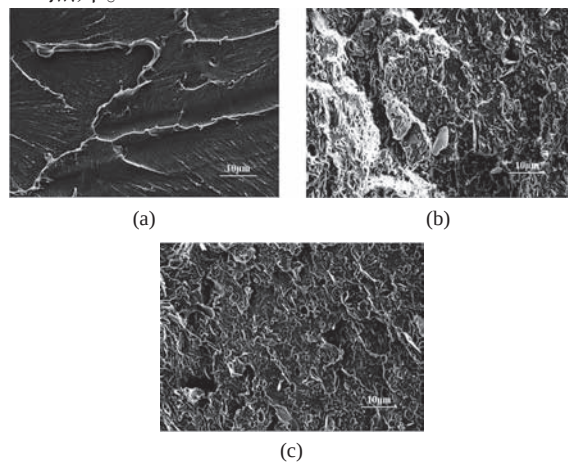
表 3 纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的解热参数

试样编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残炭率 (750℃)/%
PC0	423.63	510.32	18.40
PC-FR0	479.31	521.15	23.50
PC-FR2	481.10	500.21	23.61
PC-FR3	481.11	500.20	23.58

注: $T_{5\%}$ 为失重 5% 时的温度,即初始分解温度; T_{max} 为最大分解速率对应的温度。

2.3 微观形貌分析

图 2 为试样 PC0, PC-FR0 和 PC-FR3 的断面 SEM 照片。



a—PC0; b—PC-FR0; c—PC-FR3

图 2 试样 PC0, PC-FR0 和 PC-FR3 的断面 SEM 照片

从图 2a 看出,纯 PC 呈现出平整光滑的表面,为脆性断裂;从图 2b 可以清晰地看到,添加了 Talc 和 PTFE 后,试样断面出现许多小碎块,这可能是由于 Talc 在 PC 中分散不均匀而发生团聚;从图 2c 可以看到,添加 3 份 HSPCTP 后,试样断面的碎块变小、变少,阻燃剂无明显的团聚现象,表明阻燃剂改善了 Talc 在 PC 中的分散性。

2.4 力学性能分析

表 4 给出纯 PC 及阻燃 PC 复合材料的拉伸和冲击性能。从表 4 可以看出,当加入 PTFE 和 Talc 后,复合材料的力学性能显著下降。这可能是由于 PTFE 和刚性无机粒子 Talc 与 PC 基体树脂的相容性较差,受外力作用时易产生应力集中,从而导致力学性能变差。而加入 HSPCTP 后,复合材料的拉伸强度与纯 PC 相比差异很小,但韧性显著增加,当加入 3 份 HSPCTP 时,材料的断裂伸长率和冲击强度分别比纯 PC 提高了 174% 和 135%。这可能是由于 HSPCTP 对 PC 起到增塑作用的同时,对 Talc 具有良好的表面浸润作用,改善了后者与 PC 基体的相容性,使得复合材料力学性能尤其是韧性得到明显的提高。

表 4 纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的力学性能

试样编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / (kJ·m ⁻²)
PC0	65.1 ± 0.34	90.3 ± 0.8	4.98 ± 0.24
PC-FR0	61.9 ± 1.21	47.1 ± 5.7	3.56 ± 0.61
PC-FR2	65.8 ± 0.22	235.7 ± 1.4	15.36 ± 1.11
PC-FR3	64.5 ± 0.46	247.6 ± 3.1	11.71 ± 1.68

2.5 DMA 分析

图 3 给出纯 PC 及阻燃 PC 复合材料的储能模量与损耗角正切值 ($\tan\delta$) 和温度的 DMA 关系曲线。从图 3a 可以看出,在玻璃化转变之前,所有试样的储能模量均随温度的升高变化不大,但在玻璃化转变之后储能模量急剧下降。需要指出的是,在玻璃化转变之前,PC/talc/PTFE 复合材料的储能模量明显高于纯 PC 基体材料,这是由于无机 Talc 的加入可显著提高聚合物基体材料的刚性。阻燃剂加入后,阻燃复合材料的储能模量进一步提高,这是由于阻燃剂对 Talc 具有表面润滑作用,使得 Talc 在 PC 基体中分散更均匀。 $\tan\delta$ 的峰值与聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 相关。图 3b 显示,纯 PC 的 T_g 为 156.3℃,而随着阻燃剂含量的增加,阻燃复合材料的 T_g 略有降低,当 HSPCTP 含量为 3 份时,复合材料的 T_g 为 150.7℃。这可能是由于 HSPCTP 阻燃剂对 PC 基体具有增塑作用,从而降低了复合材料材料的 T_g 。

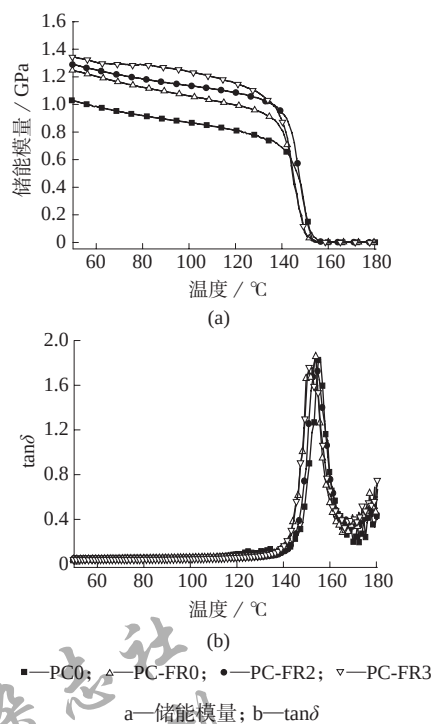


图 3 纯 PC 和阻燃 PC 复合材料的 DMA 曲线

3 结论

(1) HSPCTP 的加入可以明显提高 PC 的阻燃性能,当添加 3 份 HSPCTP 时,阻燃 PC 复合材料的 LOI 值达到 28.4% 并可以通过 UL 94 V-0 等级测试。

(2) HSPCTP 可促进 PC 的热解,使其更早地成炭,在高温下能够释放大量的惰性气体,并能促进 PC 交联,从而提高 PC 材料的阻燃性能。

(3) PTFE 和 Talc 的加入明显降低了 PC 力学性能,但 HSPCTP 兼具 PC 增塑剂及 Talc 表面改性剂的作用,其明显提高了阻燃 PC 复合材料的力学性能,在添加 3 份 HSPCTP 时,断裂伸长率和冲击强度分别比纯 PC 提高了 174% 和 135%,而拉伸强度比纯 PC 相差不大。

(4) 随着 HSPCTP 用量增加,阻燃改性材料的储能模量增加,而玻璃化转变温度略有降低。

参考文献

- [1] Ran Shiya, Guo Zhenghong, Chen Chao, et al. Carbon nanotube bridged cerium phenylphosphonate hybrids, fabrication, and their effects on the thermal stability and flame retardancy of the HDPE/BFR composite[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(9):2999-3007.
- [2] Terekhov I V, Filatov S N, Chistyakov E M, et al. Synthesis of oligomeric epoxycyclotriphosphazenes and their properties as reactive flame-retardants for epoxy resins[J]. Phosphorus & Sulfur & the Related Elements, 2017, 192(5):544-554.

(下转第 137 页)

- [10] Wu Chengran, Qu Jinping, Jia Shikui, et al. Mechanical properties and crystallization properties of dynamic vulcanized EPDM / PP blends based on vane extruder[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2014, 30(2):11–15.
- [11] Wu H, Tian M, Zhang L, et al. New understanding of microstructure formation of the rubber phase in thermoplastic vulcanizates (TPV)[J]. *Soft Matter*, 2014, 10(11):1816–1824.
- [12] 华静, 丛悦鑫, 耿洁婷, 等. 充环烷油高乙烯基聚丁二烯橡胶的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2015, 62(6):349–354.
- Hua Jing, Cong Yuexin, Geng Jieting, et al. Study on properties of naphthenic oil filled high vinyl polybutadiene[J]. *Rubber China Rubber Industry*, 2015, 62(6):349–354.
- [13] 刘冬, 宗成中, 宋智彬, 等. 芳烃油和环烷油对中乙烯基聚丁二烯橡胶性能的影响[J]. *世界橡胶工业*, 2009, 36(1):8–10.
- Liu Dong, Zong Chengzhong, Song Zhibin, et al. Study on the effect of aromatic oil and naphthenic oil on the properties of MVBR[J]. *The World Rubber Industry*, 2009, 36(1):8–10.
- [14] 韩艳, 朱新远, 徐燕, 等. 不同环保填充油对溶聚丁苯橡胶性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2018, 41(2):130–133.
- Han Yan, Zhu Xinyuan, Xu Yan, et al. Effect of different kind of environmental extending oil on properties of solution polymerized styrene butadiene rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2018, 41(2):130–133.
- [15] 卢春华, 程凤梅, 刘泉, 等. 环烷油填充 EPDM / PP TPV 的性能研究[J]. *弹性体*, 2016(3):28–32.
- Lu Chunhua, Cheng Fengmei, Liu Quan, et al. Preparation of EPDM / PP thermoplastic elastomer modified by naphthenic oil[J]. *Chian Elastomerics*, 2016(3):28–32.

(上接第 125 页)

- [3] 高岩立, 刘霞, 冀克俭, 等. 无卤环三磷腈阻燃剂的开发与应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(10):110–114.
- Gao Yanli, Liu Xia, Ji Kejian, et al. Development and application research of non-halogen cyclotriphosphazene retardant[J]. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(10):110–114.
- [4] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Effect of a novel flame retardant containing silicon and nitrogen on the thermal stability and flame retardancy of polycarbonate[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2013, 111(2):1531–1537.
- [5] Xu Miaojun, Ma Kun, Jiang Dawei, et al. Hexa-[4-(glycidioxy-carbonyl)phenoxy]cyclotriphosphazene chain extender for preparing high-performance flame retardant polyamide 6 composites[J]. *Polymer*, 2018, 146(1):63–72.
- [6] 苏兴勇, 汪娇宁, 毛志平. 改性六氯环三聚磷腈在聚酯中的阻燃性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(3):94–98.
- Su Xingyong, Wang Jiaoning, Mao Zhiping. Modified cyclotriphosphazene and its application as a flame retardant for polyester[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(3):94–98.
- [7] 游歌云, 程之泉, 彭浩, 等. 环三磷腈类阻燃剂的合成及应用研究进展[J]. *应用化学*, 2014, 31(9):993–1009.
- You Geyun, Cheng Zhiquan, Peng Hao, et al. Research progress on synthesis and application of cyclotriphosphazene-based flame retardants[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2014, 31(9):993–1009.
- [8] Dong Meili, Wu Baolin, Xu Shidong, et al. Synergistic effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene and aluminium tri-hydroxide on flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2018, 71(5):325–333.
- [9] Huang Tao, Zheng Xiangzhen, Fang Guihuang, et al. (4-methoxy)-phenoxypentafluorocyclotriphosphazene as a novel flame retardant and overcharge protection additive for lithium-ion batteries[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(75):47775–47780.
- [10] Xu Guangrui, Xu Miaojun, Li Bin. Synthesis and characterization of a novel epoxy resin based on cyclotriphosphazene and its thermal degradation and flammability performance[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2014, 109(109):240–248.
- [11] 单佳丽, 宋荣君, 李斌. 一种新型含硅阻燃剂的制备及在聚碳酸酯中的应用研究[J]. *塑料科技*, 2016, 44(4):90–94.
- Shan Jiali, Song Rongjun, Li Bin. Study on preparation of a novel silicon-containing flame retardant and its application in polycarbonate[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(4):90–94.
- [12] Chen Yajun, Wang Wei, Liu Zhiqi, et al. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphazene and triazine groups and its enhanced charring effect in poly(lactic acid) resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(13).doi.org/10.1002/app.44660.
- [13] Zhou Lisheng, Zhang Guangcheng, Li Jiantong, et al. The flame retardancy and thermal stability properties of flame-retarded epoxy resins based on α -hydroxyphosphonate cyclotriphosphazene[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2017, 129(11):1–12.
- [14] Cao Xilei, Yang Yunyun, Luo Hang, et al. High efficiency intumescent flame retardancy between hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and ammonium polyphosphate on ABS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 143:259–265.