

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.06.022

含氟硅环三磷腈衍生物的合成及其 阻燃改性聚碳酸酯的性能

卞国栋, 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:以六氯环三磷腈、羟基氟硅油、苯酚为原料,合成了一种新型含氟硅环三磷腈衍生物(FSiCP),并复配滑石粉(Talc)和聚四氟乙烯(PTFE)应用于聚碳酸酯(PC)的阻燃。采用垂直燃烧测试、极限氧指数(LOI)测试、热失重分析、动态热机械分析和扫描电子显微镜分析了共混材料的阻燃性能、热稳定性、动态热机械性能和微观形貌结构。结果表明,PC/Talc/PTFE/FSiCP组分为100/5/0.5/7.5时,样品的垂直燃烧等级达到V-0级,LOI值提高到30%。FSiCP的加入降低了共混材料的热稳定性,促进PC提前分解成炭,生成不可燃气体,阻碍基体继续燃烧,有效提高共混材料的阻燃性能。此外,阻燃剂会降低共混材料的储能模量和玻璃化转变温度,但可作为Talc的表面改性剂,有助于后者在PC基体中的分散。

关键词:含氟硅环三磷腈衍生物;聚碳酸酯;阻燃;合成

中图分类号:TQ323.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2019)06-0118-05

Synthesis of Cyclotriphosphazene Derivate Containing Fluorosilicone and Its Properties of Flame Retardant Polycarbonate

Bian Guodong, Luo Zhonglin, Wang Biaobing

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

Abstract: A novel cyclotriphosphazene derivate containing fluorosilicone (FSiCP) was synthesized by substituting reaction using hexachlorocyclotriphosphazene, hydroxypolydimethyl-trifluoropropylsiloxane and phenol as raw materials. It was used in the flame retardancy of polycarbonate (PC) together with talcum powder (Talc) and polytetrafluoroethylene (PTFE). The flame retardancy, thermal stability, dynamical thermal mechanical properties and microstructure of the blends were characterized by vertical burning measurement, limiting oxygen index (LOI) test, thermogravimetric analysis, dynamic thermomechanical analysis and scanning electron microscopy, respectively. The results show that the vertical burning level of the sample meets V-0 and the LOI value reaches 30% when the PC/Talc/PTFE/FSiCP composition ratio is 100/5/0.5/7.5. The incorporation of FSiCP results in the reduction of the thermal stability. It promotes the decomposition of PC and generates non-flammable gases to obstruct the sustained combustion of PC, which improves the flame retardancy of the blends effectively. In addition, the flame retardant reduces storage modulus and glass transition temperature. However, the FSiCP can also act as the surface modifier of the Talc and promote the uniform dispersion of the later within the PC matrix.

Keywords: cyclotriphosphazene derivate containing fluorosilicone; polycarbonate; flame retardant; synthesis

聚碳酸酯(PC)具有优异的耐冲击性能,良好的电性能和透明性,广泛用于办公、电气、电子、汽车和建筑等领域。但是PC燃烧易熔滴导致阻燃性达不到产品要求,因此对于阻燃PC的研究是学术界的

热点之一^[1-2]。

目前阻燃PC使用最多的是含溴阻燃剂,但是其在燃烧时会产生有毒的烟和腐蚀性气体,对人体和环境造成极大的危害^[3]。近年来,由于磷-氮体

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:2019-03-13

引用格式:卞国栋,罗钟琳,王标兵.含氟硅环三磷腈衍生物的合成及其阻燃改性聚碳酸酯的性能[J].工程塑料应用,2019,47(6):118-122.

Bian Guodong, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Synthesis of cyclotriphosphazene derivate containing fluorosilicone and its properties of flame retardant polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 118-122.

系阻燃剂在燃烧过程中释放大量的 CO_2 、 NH_3 和 N_2 等不可燃气体,环三磷腈类阻燃剂受到了极大的关注。一方面,环三磷腈可以提供磷-氮阻燃的协同作用,提高聚合物的耐火性;另一方面,磷原子上的氯易被亲核取代,因此可以对其进行分子设计,合成具有不同取代基的环三磷腈基衍生物,使其可以更加灵活地运用到材料中,这也使环三磷腈衍生物在阻燃应用过程中得到更好的发展^[4-7]。其中,王峰等^[8]添加质量分数10%的六苯氧基环三磷腈(HCTCP)阻燃PC,材料的极限氧指数(LOI)达到30.7%,阻燃等级达到V-0级。徐路等^[9]添加质量分数5%的六苯氧基环三磷腈/全氟丁基磺酸钾(质量比为99.5/0.5)阻燃PC,材料的LOI为27.5%,垂直燃烧达V-0级,600℃的残炭率可达41%。贺攀等^[10]用羟基硅油和六氯环三磷腈合成了新型含硅环三磷腈(SCP),添加质量分数7.5%的SCP阻燃PC复合材料的LOI达33%,垂直燃烧达V-0级。另外,全氟丁基磺酸钾(PPFBS)是一种极其高效的PC阻燃剂,添加质量分数0.1%的PPFBS阻燃PC,复合材料的LOI达37.5%,垂直燃烧达V-0级^[11]。

笔者采用羟基氟硅油和苯酚取代六氯环三磷腈,制成含氟硅环三磷腈衍生物(FSiCP)阻燃剂,对PC进行阻燃改性,研究了阻燃剂对共混材料的阻燃性能、热稳定性能等的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

六氯环三磷腈:纯度为99.0%,山东泽世新材料科技有限公司;

羟基氟硅油:羟基含量为6%,威海新元化工有限公司;

苯酚:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

氢氧化钠、四氢呋喃、三氯甲烷:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

钠:化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

PC:Makrolon 2805,德国拜耳公司;

滑石粉(Talc):BHS-818A,泉州市旭丰粉体原料有限公司;

聚四氟乙烯(PTFE):G10,美国苏威公司。

1.2 主要设备及仪器

密炼机:SU-70B型,常州苏研科技有限公司;

平板硫化机:YF-8017型,扬州市源峰试验机械厂;

LOI测定仪:JF-3型,南京市江宁区分析仪器

厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京市江宁区分析仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum Two型,美国Perkin Elmer公司;

热重(TG)分析仪:TGA4000型,美国Perkin Elmer公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA8000型,美国Perkin Elmer公司;

扫描电子显微镜(SEM):TM 1000型,日本Hitachi公司。

1.3 FSiCP制备

在三口烧瓶内加入30 mL的四氢呋喃,称取7.00 g (0.02 mol)六氯环三磷腈和0.80 g (0.02 mol)氢氧化钠投入三口烧瓶中,搅拌至六氯环三磷腈完全溶解。将6.00 g (0.02 mol)羟基氟硅油通过恒压滴液漏斗缓慢滴加到三口烧瓶中,升温至65℃,反应24 h。期间,将11.29 g (0.12 mol)苯酚加入40 mL四氢呋喃中,称取2.76 g金属钠,切细屑状放入苯酚的四氢呋喃溶液中,待钠完全消失,得苯酚钠的四氢呋喃溶液。常温下,将苯酚钠的四氢呋喃溶液通过恒压滴液漏斗缓慢滴到三口烧瓶中。滴加完毕后,缓慢升温至65℃,继续反应24 h,得到乳白色液体。旋转蒸发除去四氢呋喃溶剂,然后用去离子水洗去NaCl、苯酚钠等杂质,最后用三氯甲烷提纯,将提纯物旋蒸,得到黄褐色产物13.75 g,即为阻燃剂FSiCP。

1.4 试样制备

将PC粒料、滑石粉、PTFE放入真空干燥箱中,120℃下干燥24 h,备用。按照表1阻燃PC复合材料配方称量后,通过密炼机进行熔融共混,于温度230~240℃,转速60 r/min下共混4 min。通过平板硫化机对阻燃PC复合材料进行压板,上热板温度为240℃,下热板温度为240℃,预热3 min,排气10次,在10 MPa下热压1 min,冷压1 min。最后裁成标准试样。

表1 阻燃PC共混材料的配方

试样编号	PC	Talc	PTFE	FSiCP
PC	100	0	0	0
PC-FR0	100	5	0.5	0
PC-FR5	100	5	0.5	5
PC-FR7.5	100	5	0.5	7.5

1.5 性能测试与表征

FTIR测试:将样品溶于氯仿,采用涂膜法分析阻燃剂的结构。

垂直燃烧测试:根据 GB/T 2408-2008 进行测试,测试试样尺寸为 125 mm×13 mm×3 mm。

LOI 测试:根据 GB/T 2406.2-2009 进行测试,测试试样尺寸为 125 mm×6.5 mm×3 mm。

TG 测试:称量 (10±0.5) mg 的样品,放入铂金坩埚中,在 20 mL/min 氮气气氛中,以 10℃/min 的升温速率从 30℃升温至 800℃。

SEM 测试:将试样在液氮中脆断,对脆断面表面形貌进行分析,测试前所有试样均通过喷金处理。

DMA 测试:升温速率为 5℃/min,升温范围为 50~180℃,固定频率为 1 Hz。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 FSiCP 的 FTIR 谱图

图 1 为阻燃剂 FSiCP 的 FTIR 谱图。由图 1 可知,在 1266,1176 cm⁻¹ 处是磷腈骨架的 P=N 键的特征吸收峰,在 2931 cm⁻¹ 处是氟硅油上饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰,证明产物上羟基氟硅油接枝成功;在 3060 cm⁻¹ 处是苯环中的不饱和 C—H 键振动吸收峰;在 1592 cm⁻¹ 和 1488 cm⁻¹ 处是苯环的骨架变形振动吸收峰,766,689 cm⁻¹ 处是苯环的单取代弯曲振动吸收峰,表明苯氧基成功接到环三磷腈上。601,530 cm⁻¹ 处的 P—Cl 键的振动吸收峰基本消失,表明磷腈结构上的氯原子基本被完全取代。综上分析,合成了一种新型 FSiCP 阻燃剂。

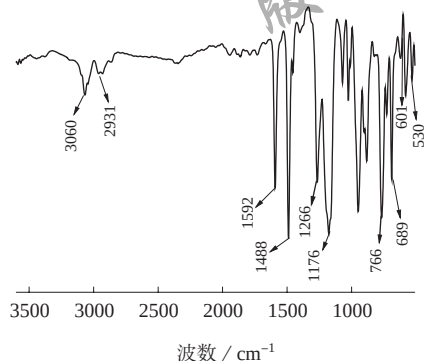


图 1 阻燃剂 FSiCP 的 FTIR 谱图

2.2 阻燃 PC 共混材料的阻燃性能

表 2 为纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的燃烧性能。从表 2 可看出,纯 PC 和只添加 5 份 Talc 和 0.5 份 PTFE 的 PC-FR0 燃烧时产生熔滴并引燃脱脂棉,垂直燃烧等级为 V-2 级,LOI 为 25%,表明仅添加 Talc 和 PTFE 对 PC 阻燃效果不明显。添加 5 份 FSiCP 后,PC-FR5 余焰时间大大缩短, t_1 和 t_2 分别降低到 7 s 和 6 s,尽管仍有熔滴,但是未能引燃脱脂棉,垂直燃烧等级达 V-1 级,LOI 达 27%,说明所

合成的阻燃剂 FSiCP 对 PC 有较好的阻燃效果。当添加 7.5 份 FSiCP 后,PC-FR7.5 的余焰时间 t_1 和 t_2 进一步降低,两次燃烧都没有产生熔滴,PC-FR7.5 的垂直燃烧等级达到 V-0 级,LOI 提高到 30%。这可能是阻燃剂热分解产生 NH₃ 等不可燃气体,稀释 PC 热降解可燃气体和氧气的含量,在气相发挥阻燃作用。阻燃剂分解可以产生 PO· 自由基,捕捉 PC 燃烧产生的 H· 和 HO· 自由基,起到气相阻燃作用。

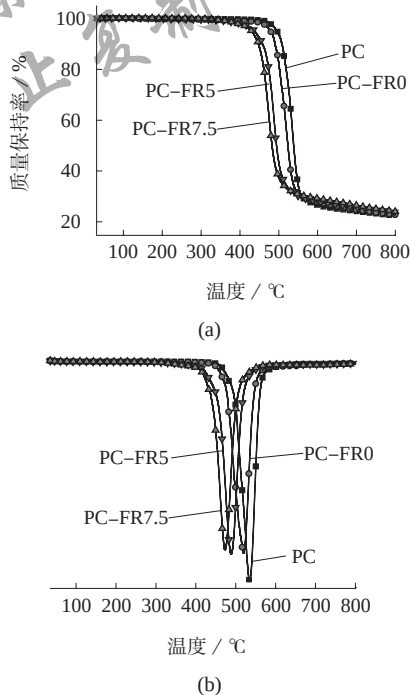
表 2 纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的燃烧性能

试样编号	t_1 / s	t_2 / s	是否滴落	是否引燃脱脂棉	LOI / %	垂直燃烧等级
PC	>30	8	是	是	25	V-2
PC-FR0	9	>30	是	是	25	V-2
PC-FR5	7	6	是	否	27	V-1
PC-FR7.5	3	4	否	否	30	V-0

注: t_1 和 t_2 分别是试样第一次和第二次点燃 10 s 后的有焰时间。

2.3 阻燃 PC 共混材料的热稳定性分析

图 2 为纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的 TG 和一阶微商 (DTG) 曲线,对应的热降解参数列于表 3。



a—TG 曲线;b—DTG 曲线

图 2 纯 PC 和阻燃 PC 共混材料在 N₂ 气氛下的 TG 和 DTG 曲线

表 3 纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的热降解参数

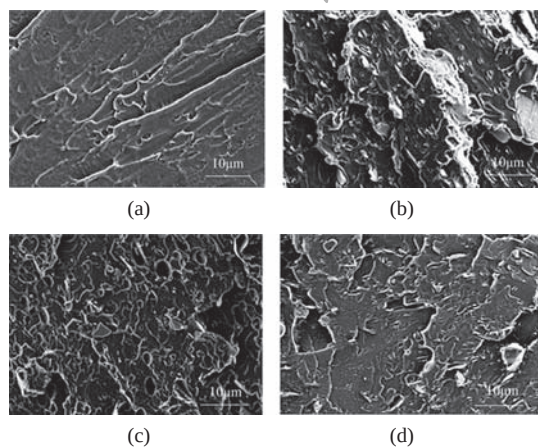
试样编号	$T_{1\%}$ / °C	$T_{5\%}$ / °C	$T_{50\%}$ / °C	T_{max} / °C	残炭率 (800℃) / %
PC	414.8	495.7	538.4	535.2	22.4
PC-FR0	412.7	479.2	523.5	519.3	22.7
PC-FR5	366.8	438.1	494.2	488.8	23.6
PC-FR7.5	364.9	430.2	482.6	474.3	24.1

注: $T_{1\%}$ 为失重 1% 对应的温度, $T_{5\%}$ 为失重 5% 对应的温度, $T_{50\%}$ 为失重 50% 对应的温度, T_{max} 为最大分解速率对应的温度。

通过图 2 和表 3 可以看出,纯 PC 的分解过程只有一个阶段,其起始分解温度($T_{1\%}$)很高,为 414.8℃。加入 5 份 Talc 和 0.5 份 PTFE 后,促使 PC 基体提前降解,PC-FR0 的 $T_{1\%}$ 降低 2.1℃, $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 分别降低了 16.5℃, 14.9℃ 和 15.9℃, 800℃ 下的残炭率为 22.7%, 和纯 PC 的 22.4% 相比几乎没有变化。加入 5 份阻燃剂 FSiCP 后, PC-FR5 的起始分解温度仅为 366.8℃, $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 分别下降到 438.1℃, 494.2℃ 和 488.8℃。加入 7.5 份阻燃剂 FSiCP 后, 阻燃 PC 的 $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 较 PC-FR5 又有所降低, 降幅在 1.9~14.5℃ 之间。这是由于阻燃剂 FSiCP 的提前分解促使 PC 基体提前分解成炭, 生成大量的不可燃气体如 CO_2 , N_2 , NH_3 和 H_2O 等, 起到气相阻燃作用^[12]。PC-FR5 和 PC-FR7.5 在 800℃ 下的残炭率分别为 23.6% 和 24.1%, 残炭率提高不明显, 说明 FSiCP 的阻燃机理主要是气相阻燃。此外, 从图 2b 可以看出, 阻燃剂 FSiCP 的加入降低了样品的热失重速率。阻燃剂除了分解产生不可燃气体之外, 还会分解产生 $\text{PO}\cdot$ 自由基和氧化硅, 它们可以捕捉气相中的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基, 形成稳定致密的炭层, 隔热隔氧, 阻碍基体的进一步降解^[13-14]。

2.4 阻燃 PC 共混材料的微观形貌分析

通过 SEM 考察纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的脆断面微观形貌, 结果如图 3 所示。



a—PC; b—PC-FR0; c—PC-FR5; d—PC-FR7.5

图 3 纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的脆断面的 SEM 照片 ($\times 2000$ 倍)

从图 3a 可以看出, 纯 PC 的脆断面平整, 无明显凸起; 从图 3b 可以看到 PC-FR0 中有加入到 PC 基体中的 Talc 片层, 基体脆断面粗糙有凸起。这可能是因为 Talc 在基体中分散不均匀, 发生团聚; 从图 3c 可以看出, 加入 5 份阻燃剂 FSiCP 后, PC-FR5

较 PC-FR0 没有明显大块凸起, Talc 分散较为均匀; 从图 3d 可以看出, 当添加 7.5 份阻燃剂 FSiCP 后, PC-FR7.5 的基体较平整, 无明显凸起, Talc 分散更加均匀。阻燃剂的加入使得 Talc 在基体 PC 中有较好的分散性。可能是因为阻燃剂 FSiCP 有氟硅油基, 在 240℃ (加工温度) 时是液态, 对 Talc 具有较好的表面亲润作用, 使得后者在基体中起到较好的分散作用。

2.5 阻燃 PC 共混材料的 DMA 分析

图 4 是纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的储能模量和损耗角正切值 ($\tan\delta$) 与温度的 DMA 关系曲线。

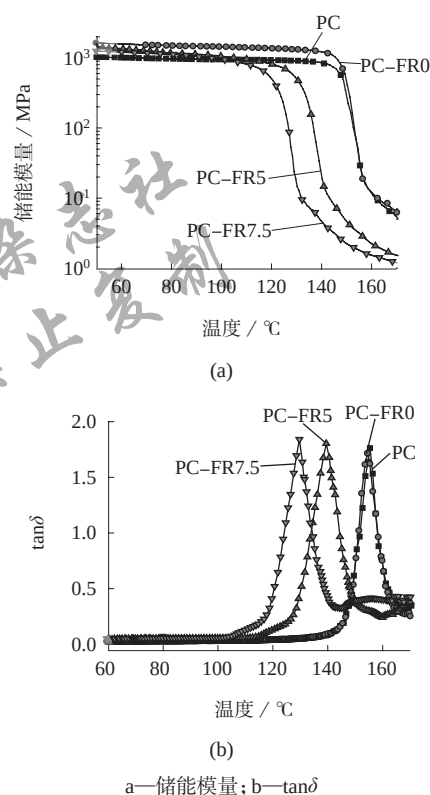


图 4 纯 PC 和阻燃 PC 共混材料的 DMA 曲线图

$\tan\delta$ 与聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 相关。从图 4a 可以看出, 在 T_g 之前, 阻燃 PC 共混材料的储能模量随温度的升高几乎没有变化, 当阻燃 PC 共混材料温度达到 T_g 发生玻璃化转变时, 储能模量急剧下降。从图 4b 可以看出, 纯 PC 的 T_g 为 156℃, 加入 Talc 和 PTFE 后, PC-FR0 的 T_g 降低到 154℃。这是因为加入 Talc 会导致 PC 轻微降解, 部分链段发生断裂, 链段间运动更加容易^[15]。这与阻燃 PC 共混材料的热稳定性测试结果一致。加入 5 份阻燃剂 FSiCP 后, PC-FR0 的 T_g 大大降低, 仅为 139℃。加入 7.5 份阻燃剂后, PC-FR7.5 的 T_g 继续降低, 为

130℃。随着阻燃剂的加入,共混材料的 T_g 下降的原因是阻燃剂中有氟硅油基,其—Si—O—会在PC的链段运动之间起到润滑作用,导致其链段运动更加容易。此外,在 T_g 之前,PC-FR0的储能模量明显高于纯PC,这是由于Talc是片状的,在PC基体中产生插层结构,可以有效地限制PC基体分子链的热运动,对分子链有物理交联作用。加入阻燃剂后,PC-FR5和PC-FR7.5的储能模量较PC-FR0都有所下降,这是由于阻燃剂中存在—Si—O—键,导致共混材料的热运动较PC-FR0更加容易。

3 结论

(1) 通过FTIR表征,证明成功合成了一种新型FSiCP阻燃剂。

(2) 添加7.5份FSiCP阻燃剂的PC-FR7.5的垂直燃烧达V-0级,LOI达30%。

(3) 加入阻燃剂FSiCP,通过促使PC基体提前降解,释放不可燃气体,起到气相阻燃的作用,并能形成稳定致密炭层,从而提高阻燃PC共混材料的阻燃性能。

(4) 通过SEM照片可以看出,未加入FSiCP时,Talc在PC基体中分散不均匀;加入FSiCP可促使Talc更好地均匀分散在PC基体中。

(5) 片状的Talc的加入与PC基体产生层插的物理交联,使阻燃PC共混材料的储能模量升高,由于FSiCP中有氟硅油基,使阻燃PC共混材料的 T_g 大大降低。

参考文献

- [1] Hou Shijie, Zhang Yongjian, Jiang Pingkai. Phosphonium sulfonates as flame retardants for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 130:165–172.
- [2] Zheng Xiaobo, Sun Runxia, Qiao Lin, et al. Flame retardants on the surface of phones and personal computers[J]. Science of the Total Environment, 2017, 609(12):541–545.
- [3] Zhu Dongyu, Guo Jianwei, Xian Jiaxing, et al. Novel sulfonate-containing halogen-free flame-retardants: Effect of ternary and quaternary sulfonates centered on adamantane on the properties of polycarbonate composites[J]. RSC Advances, 2017, 7(62):39 270–39 278.
- [4] 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.
- [5] Ai Lianghui, Chen Shanshan, Zeng Jinming, et al. Synthesis and flame retardant properties of cyclophosphazene derivatives containing boron[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155:250–261.
- [6] Zhao Bin, Liang Wenjun, Wang Junsheng, et al. Synthesis of a novel bridged-cyclotriphosphazene flame retardant and its application in epoxy resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 133:162–173.
- [7] Liang Wenjun, Zhao Bin, Zhao Peihua, et al. Bisphenol-S bridged penta(anilino)cyclotriphosphazene and its application in epoxy resins: Synthesis, thermal degradation, and flame retardancy[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 135:140–151.
- [8] 王峰, 徐路, 苏倩, 等. 六苯氧基环三磷腈对聚碳酸酯的阻燃作用[J]. 现代塑料加工应用, 2014, 26(4):25–28.
Wang Feng, Xu Lu, Su Qian, et al. Effect of hexaphenoxycyclotriphosphazene on polycarbonate flame-retardant effect[J]. Modern Plastics Processing and Application, 2014, 26(4):25–28.
- [9] 徐路, 王玉冲, 刘雨佳, 等. 六苯氧基环三磷腈/全氟丁基磺酸钾协同阻燃PC[J]. 塑料工业, 2014, 42(4):101–105.
Xu Lu, Wang Yuchong, Liu Yujia, et al. Synergistic flame retardancy of hexaphenoxycyclotriphosphazene and potassium perfluorobutane sulfonate in PC[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(4):101–105.
- [10] 贺攀. 含硅磷腈阻燃剂的合成及其阻燃性能的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
He Pan. Synthesis of silicon-containing phosphazene flame retardants and study of its flame retardant properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [11] Wang Weihua, Zhao Guoqun, Wu Xianghong, et al. Investigation on phosphorus halogen-free flame-retardancy systems in short glass fiber-reinforced PC / ABS composites under rapid thermal cycle molding process condition[J]. Polymer Composites, 2015, 36(9):1 653–1 663.
- [12] Wang Chang, Wu Liping, Dai Yamin, et al. Application of self-templated PHMA sub-microtubes in enhancing flame-retardance and anti-dripping of PET[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154:239–247.
- [13] Cheng Baofa, Li Xiangmei, Hao Jianwei, et al. The effect of pyrolysis gaseous and condensed char of PC / PPSQ composite on combustion behavior[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129:47–55.
- [14] Wei Yunxia, Deng Cong, Zhao Zeyong, et al. A novel organic-inorganic hybrid SiO_2 @DPP for the fire retardance of polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154:177–185.
- [15] 杨燕, 李明昆. 羧酸类助剂对滑石粉填充PC性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):133–138, 150.
Yang Yan, Li Mingkun. Effects of carboxyl acid type agent on performances of talcum powder filling PC[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):133–138, 150.