

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.023

S-N-P 阻燃剂对聚碳酸酯性能影响研究^{*}

胡志勇,张旭蕊,孙来来,马雪梅,荆洁,刘书艳

(中北大学化工与环境学院,太原 030051)

摘要:采用 S-N-P 阻燃剂通过熔融共混法制备了阻燃聚碳酸酯(PC)材料,通过极限氧指数(LOI)仪、垂直燃烧仪、万能电子试验机、冲击试验机和热重(TG)分析仪分别研究了阻燃 PC 的阻燃性能、力学性能和热性能。结果表明, S-N-P 阻燃剂能显著提高 PC 的阻燃性能,当其质量分数为 0.1% 时,阻燃 PC 的 LOI 值达到 35.5 %,与纯 PC 相比提高了 43.15%,能通过 UL 94 V-0 等级,同时拉伸强度相比纯 PC 提高了 17.35%,弯曲强度提高了 36.7%,断裂伸长率提高了 121.6%,缺口冲击强度仅降低了 7.63%;TG 分析表明 S-N-P 阻燃剂能加速 PC 降解,从而加速炭层的形成起到阻燃作用。

关键词:聚碳酸酯;阻燃剂;力学性能;热性能;阻燃性能

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)05-0111-04

Effects of S-N-P Flame Retardant on Properties of Polycarbonate

Hu Zhiyong, Zhang Xurui, Sun Lailai, Ma Xuemei, Jing Jie, Liu Shuyan

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Flame-retarded polycarbonate (PC) materials were prepared using S-N-P flame retardant by melt blending. The flame retardancy, mechanical properties and thermal properties of the flame-retarded PC were studied by limiting oxygen index (LOI) instrument, vertical burning instrument, universal electromechanical testing machine, impact testing machine and thermogravimetric(TG) analysis instrument respectively. The results show that the S-N-P can significantly improve the flame retardancy of PC. When the mass fraction of S-N-P is 0.1%, the LOI value of the flame-retarded PC is 35.5% and improves by 43.15% comparing with that of pure PC, and the flame-retarded PC can pass the level of UL 94 V-0, meanwhile, comparing with the pure PC, the tensile strength increases by 17.35 %, flexural strength increases by 36.7 %, elongation at break increases by 121.6%, notched impact strength is only reduced by 7.63 %. The results of TG show that S-N-P can accelerate the degradation of PC, thus accelerate the formation of carbon layer to take the effect of flame retardancy .

Keywords : polycarbonate ; flame retardant ; mechanical property ; thermal property ; flame retardancy

聚碳酸酯(PC)因其具有卓越的力学性能、高热变形温度、良好的透明度、突出的尺寸稳定性、抗蠕变性等而被广泛使用^[1]。PC 本身只能达到垂直燃烧 UL 94 V-2 等级,其极限氧指数(LOI)约为 25%,然而随着 PC 应用范围的日益扩大,在一些电子、电器领域要求其具有更高的阻燃性能。一般来说,提高 PC 阻燃性能的方法是通过添加不同类型的阻燃剂实现的^[2-3]。这些阻燃剂按照阻燃元素种类不同可分为含卤素^[4-5]、氮^[6-7]、磷^[8-9]、硫^[10]、硅^[11-13]阻燃剂。目前已有研究表明分子内含有多种阻燃元素的阻燃剂是 PC 的高效阻燃剂^[6,14-16]。因此,笔者自制了一种分子内含硫、氮、磷的阻燃剂(S-N-P),采用该阻燃剂制备了一系列阻燃 PC 材料,研究了阻燃 PC 的阻燃性能、力学性能和热性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC : Bayer 2805,东莞联科塑料有限公司;

S-N-P 阻燃剂:自制,其结构式见图 1。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:CTE35 型,南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机:BT-80V-I 型,广州创博有限公司;

万能电子试验机:CMT6104 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

^{*} 山西省科技攻关项目(20130313011-2,201303006-3)

联系人:胡志勇,副教授,硕士生导师,主要研究方向为精细化学品的结构与性能

收稿日期:2015-03-11

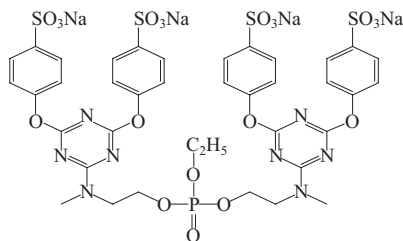


图 1 S-N-P 阻燃剂的结构式

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限公司;

LOI 测定仪: HC-2 型, 南京市江宁分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪: CZF-5 型, 南京市江宁分析仪器厂;

热重 (TG) 分析仪: NETZSCH-4 型, 德国耐驰仪器公司。

1.3 试样制备

将 PC 与 S-N-P 阻燃剂均在 100 °C 下真空干燥 12 h, 然后按不同的配比混合均匀, 使用双螺杆挤出机挤出、造粒, 挤出温度 240 ~ 260 °C, 螺杆转速 85.8 r/min。粒料经充分干燥后使用注塑机制做成标准试样, 注塑温度 260 ~ 270 °C。S-N-P 阻燃剂的质量分数分别为 0%, 0.02%, 0.06%, 0.08%, 0.1%, 0.2%, 0.6%。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 试样尺寸为 150 mm × 10 mm × 4 mm, 拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 测试速率为 2 mm/min。

冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 冲击试验前将缺口试样在室温下存放 48 h。

LOI 按 ISO 4589-1996 测试, 试样尺寸为 130 mm × 6.5 mm × 3 mm。

垂直燃烧性能 (UL-94) 按 ASTM D3801-2010 测试, 试样尺寸为 130 mm × 13 mm × 3.2 mm。

TG 测试: 氮气气氛, 样品盘为 Al₂O₃ 坩埚, 样品量约 5 mg, 升温速率为 5 °C/min, 升温区域为 30 ~ 700 °C (阻燃 PC) 和 25 ~ 900 °C (阻燃剂), 气体流速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

图 2 是 S-N-P 阻燃剂不同添加量对 PC 阻燃

性能的影响。由图 2 可以看出, 纯 PC 的 LOI 值为 24.8%, 仅添加质量分数为 0.02% 阻燃剂时, PC 的 LOI 已大幅提高了 14%, 这说明 S-N-P 是 PC 的高效阻燃剂。当 S-N-P 质量分数为 0.1% 时, 阻燃 PC 的 LOI 值达到最大, 为 35.5%, 与纯 PC 相比提高了 43.15%。当质量分数大于 0.1% 时 PC 的 LOI 值会出现小幅减小, 但最终趋向于稳定。这说明 S-N-P 对 PC 的阻燃存在最佳用量, 且不能通过继续增加添加量来提高 PC 的阻燃性。可能的原因是 S-N-P 分子内含有磺基与稳定性较差的 P—O—C 键, 少量的阻燃剂在 PC 燃烧初期能催化其发生交联、成炭, 而过量的阻燃剂并不能对其交联、成炭过程产生更大的催化作用。此外, 纯 PC 只能达到 UL 94 V-2 等级且会有熔滴滴落, 而添加阻燃剂后均达到 UL 94 V-0 等级, 且未出现熔滴滴落。这表明 S-N-P 阻燃剂也是一种良好的 PC 抗滴落剂。

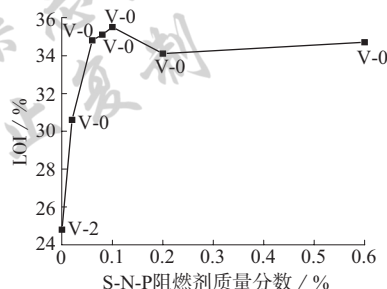


图 2 S-N-P 阻燃剂添加量对 PC 阻燃性能的影响

2.2 力学性能

表 1 是 S-N-P 阻燃剂不同添加量对 PC 力学性能的影响。

表 1 PC 与阻燃 PC 的力学性能

S-N-P 阻燃剂 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长 率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强 度 / (kJ·m ⁻²)
0.00	49.92	52.18	68.03	14.03
0.02	56.88	96.49	93.68	7.06
0.06	56.93	88.27	92.69	6.36
0.08	59.30	111.11	93.37	5.39
0.10	58.58	115.63	93.00	12.96
0.20	55.53	108.10	94.69	12.52
0.60	58.59	80.24	94.88	12.03

从表 1 可以看出, S-N-P 阻燃剂的加入使得 PC 的拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度均有一定幅度的提升, 当阻燃剂质量分数为 0.1% 时, 拉伸强度为 58.58 MPa, 相比纯 PC 提高了 17.35%, 弯曲强度为 93 MPa, 提高了 36.7%, 断裂伸长率为 115.63%, 提高了 121.6%。而 PC 的缺口冲击强度随着 S-N-P 阻燃剂的加入呈现先降低后升高的趋势。这可能是因为 S-N-P 为小分子阻燃剂, 当 PC 基材中阻燃剂的添加量过低时, 其不容易与 PC 混

合均匀,反而造成其在 PC 中的分散性不好,冲击缺口的敏感性较高;当添加量达到一定量时,由于结构上的类似,阻燃剂能与 PC 有较好的相容性,因此冲击强度最终呈上升趋势,但是仍比纯 PC 的冲击强度低。但总体来说,阻燃剂对 PC 的冲击性能影响不是很大。当阻燃剂质量分数为 0.1% 时,缺口冲击强度为 12.96 kJ/m^2 ,与纯 PC 相比仅降低了 7.63%。

2.3 热性能

图 3 为 S-N-P 阻燃剂在氮气氛围下的 TG 与 DTG 曲线(图中 DTG 曲线纵坐标标值前的负号表示质量减少)。由图 3 可见, S-N-P 阻燃剂在升温范围 $25 \sim 900^\circ\text{C}$ 内有两个显著的失重阶段,同时可以得出 S-N-P 阻燃剂的初始分解温度为 458.8°C ,说明自制的 S-N-P 阻燃剂具有较好的热稳定性,能满足大多数聚合物的加工温度要求。在 900°C 下阻燃剂 S-N-P 的残炭率为 31.5%,这表明阻燃剂本身具有良好的成炭能力。

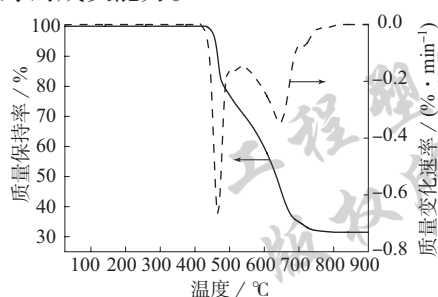


图 3 S-N-P 阻燃剂的 TG 和 DTG 曲线

为了研究 S-N-P 阻燃剂对 PC 降解过程的影响,考察了纯 PC 和阻燃剂质量分数为 0.1% 时的阻燃 PC 的热降解行为,如图 4 所示。

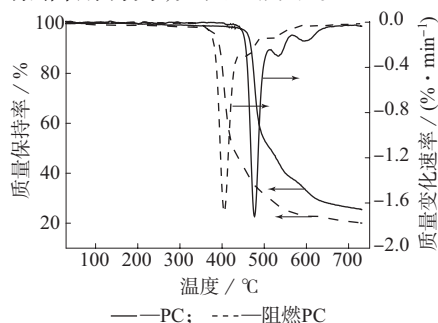


图 4 纯 PC 和阻燃 PC 的 TG 和 DTG 曲线

由图 4 可以看出,纯 PC 和阻燃 PC 均只有一个明显的失重阶段,其初始分解温度分别为 460.2°C 和 386.1°C ,最大失重率时对应的温度分别为 475.2°C 和 405.8°C 。阻燃 PC 的初始分解温度降低主要是由于 S-N-P 分子中含有 P—O 和 S—C 键,典型的

P—O 和 S—C 的键能低,分别为 $335,272 \text{ kJ/mol}$,在材料降解过程中会提前断裂从而导致其初始分解温度降低。在 700°C 时 PC 和阻燃 PC 残炭率分别为 26.3% 和 20.1%,这可能是因为, S-N-P 阻燃剂促进了 PC 降解,使得表面快速形成保护炭层,从而起到在燃烧过程中隔热隔氧的作用,提高了 PC 的阻燃效果,但是快速形成的炭层不稳定,在更高温度下会发生氧化,因此阻燃 PC 的残炭率变低。

3 结论

(1) S-N-P 阻燃剂是 PC 的高效阻燃剂和抗滴落剂。当其质量分数为 0.1% 时,阻燃 PC 的 LOI 值为 35.5 %,与纯 PC 相比提高了 43.15 %,能通过 UL 94 V-0 等级。

(2) S-N-P 阻燃剂的加入使 PC 提前分解成炭,炭层对基材内部起到保护作用,但形成的炭层不稳定,最终使 PC 残炭率较纯 PC 降低。

(3) 当 S-N-P 阻燃剂质量分数为 0.1% 时,与纯 PC 相比,阻燃 PC 的拉伸强度提高了 17.35%、弯曲强度提高了 36.7%、断裂伸长率提高了 121.6%,缺口冲击强度仅下降了 7.63%。

参考文献

- [1] 周登凤,郭建兵. 阻燃聚碳酸酯的性能研究[J]. 广东化工,2014,41(10):33-35.
Zhou Dengfeng, Guo Jianbing. Study on properties in the flame retardance of polycarbonate[J]. Guangdong Chemical Industry, 2014,41(10):33-35.
- [2] 邹业成,申长念. 聚碳酸酯无卤阻燃剂研究进展[J]. 化工中间体,2013(3):15-18.
Zou Yecheng, Shen Changnian. Progress in halogen-flame retardants of polycarbonate[J]. Chemical Intermediate, 2013(3):15-18.
- [3] Li Chen, Wang Yuzhong. A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants[J]. Polymer Advanced Technologies, 2010, 21(1):1-26.
- [4] Levchik S V, Weil E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates[J]. Polymer International, 2005, 54(7):981-998.
- [5] 欧育湘,李建军. 阻燃剂:制造、性能及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007:237-238.
Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame retardants: Performances, manufacture and application[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2007:237-238.
- [6] Zhao Wei, Li Bin, Xu Miaojun, et al. Novel intumescent flame retardants: Synthesis and application in polycarbonate[J]. Fire and Materials, 2013, 37(7):530-546.
- [7] 张丽丽,李斌,赵巍,等. 新型大分子磷氮阻燃剂的合成及其在阻

- 燃聚碳酸酯中的应用[J].合成化学,2012,20(3):334-336.
- Zhang Lili, Li Bin, Zhao Wei, et al. Synthesis of a novel macromolecular phosphorus-nitrogen containing flame retardant and its application in flame retarded polycarbonate[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2012, 20(3):334-336.
- [8] 李林科. 新型无卤阻燃剂的合成及对 PC 阻燃作用的研究[D]. 上海:上海交通大学,2010.
- Li Linke. Synthesis and characterization of a novel flame retardant and its application in polycarbonate[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2010.
- [9] Zhao Wei, Li Bin, Xu Miaojun. Effect of phosphorus compounds on flame retardancy and thermal degradation of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2012, 51(11):2 141-2 156.
- [10] 邹业成,胡志勇. 聚碳酸酯/有机磺酸盐阻燃体系的性能研究[J]. 塑料工业,2013,41(4):99-101.
- Zou Yecheng, Hu Zhiyong. Study on the properties of flame-retardance pc / organic-sulfonate composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4):99-101.
- [11] Song Rongjun, Chang Liyan, Li Bin. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(5):39 814.
- [12] 蔡华轮,许凯,刘欢,等. 硅基阻燃剂在聚碳酸酯体系中研究进展[J]. 合成材料老化与应用,2010,39(1):29-33.
- Cai Hualun, Xu Kai, Liu Huan, et al. Progress of silicom-based flame retardants in the polycarbonate system[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2010, 39(1):29-33.
- [13] 高峰,韦平,李林科,等. 硅系阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2013,41(5):103-106.
- Gao Feng, Wei Ping, Li Linke, et al. Research progress of silicone-containing flame retardant in PC and PC/ABS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(5):103-106.
- [14] Zhao Wei, Li Bin, Xu Miaojun. Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus and sulfur and its application in polycarbonate[J]. Polymer Engineering & Science, 2012, 10(11):2 327-2 335.
- [15] Zhang Wenchao, Li Xiangmei, Guo Xiaoyan, et al. Mechanical and thermal properties and flame retardancy of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)/polycarbonate composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2 541-2 546.
- [16] Tang Zongliu, Li Yanan, Zhang Yongjian, et al. Oligomeric siloxane containing triphenylphosphonium phosphate as a novel flame retardant for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(4):638-644.

耐热聚乙烯管材前景广阔

欧洲是耐热聚乙烯(PE-RT)管材的发源地,也是大量推广应用的地区。目前在欧美发达国家,PE-RT 管材因其优异的环保性能、耐温性能而在短短几年从开发成功达到了目前大面积推广应用的状态,已占到全部低温辐射采暖管材用量的 70% 左右,尤为重要是 PE-RT 管材目前在欧美的使用量还在呈快速上升的趋势。由于 PE-RT 管材优异的长期静液压强度以及相对于其它管材的诸多优点,它在国内地暖管道系统中的市场占有率也在稳步上升。

一直以来,三层阻氧 PE-RT 管材高速生产设备及原料生产技术都为国外少数国家所垄断。在装备与技术方面,国内大多数企业早期都是引进德国巴顿菲尔德、尤尼克等公司的挤出、混炼、控制技术与设备;原料则依赖进口美国陶氏化学和韩国 SK 公司的高强度、耐高温 PE 料。这样致使企业投资大,生产成本低,产品价格居高不下,导致 PE-RT 管竞争力不强,产能提升缓慢。令人欣慰的是,据报道扬子石化和齐鲁石化均各自开发出了 PE-RT 管材料,在性能上已经可以取代进口料。

(工程塑料网)

福斯特将进军北美 MX 尼龙医疗市场

据了解,专注于专业医用聚合物和添加剂的福斯特聚合物,已与日本三菱瓦斯化学纽约分公司合作,将负责销售 MX 尼龙到北美医疗市场。

MX 尼龙是以间苯二甲胺为原料制成的尼龙树脂,是一种应用于医疗包装的高强度材料。

据悉,在医疗设备领域,塑料部件因不会干涉磁共振成像、计算机轴向断层摄影术、荧光透视和 X 射线成像,而通常比金属更受欢迎。

MX 尼龙作为一种高强度的金属替代材料,它的弯曲弹性模量比传统的尼龙高 50%,比聚醚醚酮(PEEK)高 15%。此外它的价格比 PEEK 低 25%,因此 MX 尼龙是一种兼具高性价比的高强度材料。

另外,据福斯特聚合物表示,相对于目前市售的聚酰胺,以及乙烯-乙烯醇(EVOH)、丙烯腈(PAN)、和聚偏二氯乙烯(PVDC),MX 尼龙还具有更加优良的气体阻隔性。此外,其良好的热稳定性允许与其它聚合物,如 PET, PP, PE 等塑料原料共挤出或共注塑,可用于多层医用包装或密封系统。同时 MX 尼龙也适用于必须通过 γ 、电子束、环氧乙烷和蒸馏方法经受灭菌的应用程序。

“MX 尼龙已经非常成功并广泛地应用于各领域,很高兴能与三菱合作,在医疗器械和设备领域推广这种独特的材质”,福斯特分销业务经理 Brittany Palmer 说。(雅式橡塑网)

2015 年 1~2 月我国塑料制品行业运行情况

2015 年 1~2 月,我国塑料制品行业累计完成产量 952.8 万 t,同比增长 6.1%。累计完成出口交货值 311.2 亿元,同比增长 2.7%,累计产销率达 98.1%。在经济效益方面,1~2 月,塑料制品生产企业累计主营业务收入 2 844.1 亿元,同比增长 9.7%;实现利润总额 154.9 亿元,同比增长 17.9%;完成税金总额 81.5 亿元,同比增长 12.6%。

(工信部)