

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.022

硅系阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料研究进展^{*}

高峰, 韦平, 李林科, 俞海洲
(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 综述硅系阻燃剂阻燃聚碳酸酯(PC)及PC/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)复合材料的机理,以及无机硅、有机硅氧烷类、聚倍半硅氧烷及其衍生物、有机/无机杂化硅材料、带有双螺环磷酸酯和磷杂菲的硅系阻燃剂等在PC及PC/ABS复合材料中的应用进展。指出硅系阻燃剂是PC及PC/ABS复合材料用阻燃剂的发展趋势。

关键词: 聚碳酸酯; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 含硅阻燃剂; 阻燃机理

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0103-04

Research Progress of Silicone-Containing Flame Retardant in PC and PC/ABS Composites

Gao Feng, Wei Ping, Li Linke, Yu Haizhou

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The mechanisms of silicone-containing flame retardant in PC and PC/ABS composites were presented, and the recent application and progress of silicone-containing flame retardants such as inorganic silicone additives, organic siloxane, POSS and its derivatives, organic-inorganic hybrid silicone materials, silicone containing spiran structure and DOPO used in PC and PC/ABS composites were introduced briefly. The silicone-containing flame retardant is the development trend for PC and PC/ABS composites.

Keywords: polycarbonate; ABS; silicone-containing flame retardant; the mechanism of flame retardant

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,其冲击强度及透光率高、尺寸稳定性好、易着色、耐老化,且具有优良的电绝缘性,但同时也存在着耐磨性差、加工流动性差等缺点。将PC与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)共混制备PC/ABS复合材料可使各自组分的性能进行互补,提高材料的综合性能^[1]。PC及PC/ABS复合材料广泛应用于建筑材料、电子电器、汽车船舶行业^[2],但其易燃性限制了它们的使用,因此有必要对PC和PC/ABS复合材料进行阻燃处理。

含卤阻燃剂由于阻燃效率高而应用广泛,在PC/ABS复合材料的阻燃中有较多的应用。但其存在一些显著的缺陷,即材料在燃烧过程中会产生较多的烟和有毒气体,对环境的影响非常大。随着人们环保和安全意识的增强,对环境友好性的要求越来越高,国际上也开始限制含卤阻燃剂的使用,相继出台了多部指令,使用无卤阻燃剂成为现今的潮流和趋势。在众多无卤阻燃剂中,硅系阻燃剂由于其阻燃效率高、环境友好等性能越来越受到人们的重视^[3]。

1 硅系阻燃剂的阻燃机理

硅系阻燃剂的作用机理主要是凝聚相阻燃。R. P. Kambour等^[4-5]通过研究几种硅系PC发现,PC与聚硅氧烷的裂解产物发生了交联反应,生成了比较致密的炭化

层,有效抑制了PC的热分解。与纯PC相比,硅系阻燃剂阻燃PC可在更大程度上脱水,这可能是由于PC的异构化反应引起的,而这种异构化加速了PC的交联和成炭。

M. Iji等^[6]研究发现,在燃烧过程中,聚硅氧烷趋向于从PC内部向表层迁移并迅速聚集成炭,这种迁移是因为高温下PC和聚硅氧烷具有不同的黏度和溶解性所致;同时,相对于脂肪族聚硅氧烷,芳香族聚硅氧烷在PC中具有更好的分散性,其存在的低活性端基团能够防止凝胶产生,也有助于聚硅氧烷的分散。另外,芳香族基团能够形成阻燃性较高的芳香族化合物,因此含支链的芳香族聚硅氧烷比线性脂肪族聚硅氧烷具有更高的热稳定性和成炭性。

硅系阻燃剂阻燃PC/ABS复合材料燃烧时,聚硅氧烷能从PC内部迁移至表面并在表面富集,形成表面被聚硅氧烷包裹的高分子梯度材料。当硅系阻燃剂阻燃PC/ABS复合材料燃烧时,会在复合材料表面生成一层硅系氧键或硅碳键的陶瓷类物质,该保护层隔氧绝热,既阻止了燃烧产生的物质向外溢出,又抑制了基材的热分解,从而达到阻燃、低烟、低毒的目的。

^{*} 国家自然科学基金项目(51173106, 51133003)

联系人: 韦平,主要从事阻燃高分子材料研究

收稿日期: 2013-03-12

2 硅系阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料

2.1 无机硅阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料

硅系阻燃剂主要包括无机二氧化硅类阻燃剂和有机硅聚合物^[7]。无机二氧化硅类阻燃剂主要包括白炭黑、硅灰石、云母、高岭土、蒙脱土和滑石粉等。Zhao Xiaomin 等^[8]通过熔融共混法制备了 PC/PSBPBP/滑石粉复合材料(PSBPBP 为一种含磷、硅的阻燃剂,其结构式见图 1),添加滑石粉能使 PC/PSBPBP 的阻燃性能显著提高,添加质量分数为 10% 的滑石粉可使材料的极限氧指数 (LOI) 达到 34%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。Feng Jie 等^[9]通过将双酚 A 二苯基磷酸酯 (S-BDP)、有机改性蒙脱土 (OMMT) 和 PC 熔融共混,制备了阻燃 PC 复合材料。OMMT 均匀分散于 PC 中,且 OMMT 和 S-BDP 对 PC 具有协效阻燃的作用。添加质量分数 2% 的 OMMT 和 6% 的 S-BDP,可以使 PC 复合材料的 LOI 达到 27.6%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。残炭分析表明,OMMT 的引入能够显著提高复合材料的热氧化稳定性。

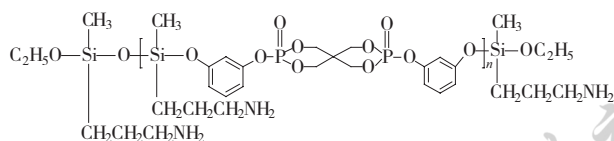


图 1 PSBPBP 的结构式

2.2 有机硅氧烷类阻燃剂阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料

用于阻燃 PC 的通用聚硅氧烷常有线型及支链型两种,线型聚硅氧烷阻燃 PC 的冲击强度高,流动性、加工性及可回收性好,支链型聚硅氧烷与 PC 易交联成炭,阻燃性较高,且烟雾及有毒气体生成量较小。

Jian Rongkun 等^[10]制备了聚有机硅氧烷包覆红磷 (MRP),并通过熔融共混的方法制备了 PC/ABS/MRP 复合材料。当添加质量分数为 15% 的 MRP 后,材料的 LOI 可提高到 27.7%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级,热释放速率峰值由 452.7 kW/m² 下降到 198.0 kW/m²,同时,残炭量提高至 27.4%,且具有好的耐水性能。

Wang Jiangbo 等^[11]以聚甲基苯基倍半硅氧烷 (PMPSQ) 为阻燃剂,通过注射成型制备了阻燃 PC 复合材料。研究表明,随着 PMPSQ 含量的增加,复合材料的阻燃性能得到显著改善。热重分析表明,PMPSQ 能够诱导进行交联反应,加速 PC 的热降解,进而在降解过程中促进残炭的形成。

陈科等^[12]采用水解缩合法,通过改变正硅酸乙酯含量以及烷硅比制备了一系列聚硅氧烷阻燃剂,以 5% 的添加量分别制备了一系列阻燃 PC 复合材料。研究表明,阻燃剂对复合材料的力学性能影响不大,使其阻燃性能明显提高,在燃烧过程中,PC 复合材料的热释放速率和烟产生速率都有不同程度的下降。

丁丽萍等^[13-14]通过苯酚改性含氢硅油合成出一种新型 PC 用硅系阻燃剂 (HSOP)。研究表明,HSOP 可有效改善 PC 的阻燃性,当 HSOP 的质量分数为 5% 时,LOI 可提高到 32.5%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。HSOP 在燃烧时和 PC 发生交联反应而形成致密炭层是材料阻燃性能提高的关键因素。

Burk 等^[15]合成了带苯环的芳香族有机硅氧烷,并将其添加到 PC 中制得 PC 阻燃复合材料。当芳香族有机硅氧烷的质量分数为 15% 时,其 LOI 达到 25.9%,且阻燃级别由纯 PC 的 UL 94 V-2 级提高到 UL 94 V-1 级。复合材料燃烧时,没有熔滴现象。

2.3 POSS 及 POSS 衍生物阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料

聚倍半硅氧烷 (POSS) 是一种纳米结构的化合物,与滑石粉、白炭黑、蒙脱土等硅系无机填料相比,POSS 能够溶于溶剂和基材中,从而使得 POSS 能够均匀分散,并且 POSS 可以以化学键合的形式连接到有机化合物分子链中,使得复合材料的力学性能和热稳定性等都得以显著改善^[16-17]。

Song Lei 等^[18]研究了 PC/三硅烷基苯基 POSS(TPOSS) 纳米复合材料的热降解和燃烧行为。相比纯 PC,添加质量分数 2% 的 TPOSS,材料的热释放速率峰值降低 46%。Jiang Yunyun 等^[19]利用实验室合成的梯形结构的聚苯基倍半硅氧烷 (PPSQ) 制备了阻燃 PC 复合材料。当添加质量分数为 8% 的 PPSQ 后,PC 复合材料的热释放速率峰值由 570 kW/m² 降低到 153 kW/m²,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级,LOI 达到 42.0%。

Zhang Wenchao 等^[20-21]合成了含 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO) 的新型 POSS。将质量分数为 4% 的该新型 POSS 添加到 PC 中后,材料的 LOI 可达到 30.5%,同时阻燃级别达到 UL 94 V-0 级,且热释放速率峰值降低 28%。

Li Lamei 等^[22]通过熔融共混的方法制备了 PC/聚八苯基倍半硅氧烷 (OPS) 复合材料。结果表明,复合材料的起始热降解温度比纯 PC 的有所下降。PC/OPS 复合材料的 LOI 与阻燃级别随着 OPS 含量的增加而提高。当 OPS 的质量分数达到 6% 时,LOI 为 33.8%,阻燃级别达到 UL 94 V-0 级,热释放速率峰值由 570 kW/m² 下降到 292 kW/m²。

2.4 有机/无机介孔硅材料阻燃 PC 及 PC/ABS 复合材料

由于介孔硅材料具有均匀的孔道结构和孔隙率,比表面积大,具有很好的热稳定性和催化活性,介孔硅材料在燃烧过程中能够保持骨架的稳定性,起到稳定碳层的作用。近年来,开始有人将介孔硅材料用于阻燃领域。

Wei Ping 等^[23]通过乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 和正硅酸乙酯 (TEOS) 共缩聚,并利用 DOPO 改性,得到了一种

有机-无机介孔杂化硅材料(DM),并将其用于PC/ABS复合材料阻燃。研究表明,添加质量分数2%的DM和6%的三苯基磷酸酯(TPP),可使PC/ABS复合材料的阻燃级别达到UL 94 V-0级,LOI达到28%。

2.5 含双螺环的硅系阻燃剂阻燃PC及PC/ABS复合材料
含硅阻燃剂具有非常良好的阻燃效果。同时,当磷、硅共同作用时,两者能起到协同阻燃作用。其中在高温下,磷能催化促进炭的形成,硅则增加了炭层的热稳定性,从而达到协效阻燃的作用。

Li Linke等^[24]合成了含氯化螺环磷酸酯的硅系新型阻燃剂PSBPBP,PSBPBP的结构中含有双螺环磷酸酯。通常,含双螺环的磷酸酯相对于其它脂肪族类磷酸酯,具有更好的热稳定性和阻燃性,在燃烧中季戊四醇骨架会形成焦炭保护层,抑制进一步燃烧,而且分子中的磷、氧、碳原子形成稳定的六元杂环结构,兼具气相和凝聚相阻燃作用。当向PC中添加质量分数为15%的PSBPBP时,其阻燃性能得到明显改善,氧LOI增加到31%,阻燃级别达到UL 94 V-0级别。扫描电子显微镜和拉曼光谱分析表明,燃烧过程中形成了致密的膨胀炭层,该膨胀炭层起到了隔绝热量和可燃气体传递的作用。

闵峰等^[25]以三氯氧磷、二乙氧基氨丙基硅甲烷和季戊四醇为原料,合成了一种磷硅阻燃剂(简称PN,结构式见图2),通过与PC/ABS共混制备了PC/ABS/PN复合材料。研究表明,PN改善了PC/ABS体系的热稳定性和残炭量,且能提高PC/ABS体系的阻燃性能。复合材料在燃烧时能形成内表面发泡、外表面致密连续的膨胀炭层,当PN的添加量为30份时,复合材料的LOI增加到29%。

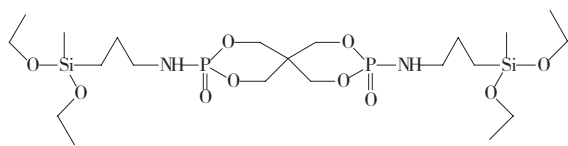


图2 PN的结构式

2.6 含DOPO的硅系阻燃剂阻燃PC及PC/ABS复合材料

DOPO是一种磷杂菲类物质,结构中含有连苯环以及环状O=P-O键,其化学结构的稳定性优于一般未成环的有机磷酸酯^[26],能够永久阻燃而不发生迁移,同时DOPO结构中存在非常活泼的P-H键,该键对于双键、羰基和环氧基等基团具有很高的活性。由于这些特点,DOPO常作为原料合成一些新型有机阻燃剂。

疏引等^[27]以DOPO、乙烯基甲基二甲氧基硅烷和氨丙基甲基二乙氧基硅烷原料合成了新型含磷、硅阻燃剂10-(乙基甲基二甲氧基硅烷)-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷

杂菲-10-氧化物/ γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷共聚物(DPWDF)。结果表明,该阻燃剂可在PC/ABS复合材料降解之前降解,促进基体成炭,有利于提高高温下基体的残炭量。

Hu Zhi等^[28]合成了一种新型的含磷、硅的阻燃剂聚(9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物硅氧烷)[P(DOPO-VTES)],其具有非常优越的热稳定性,在氮气氛围下,700℃时的残炭率高达86.31%。当P(DOPO-VTES)的质量分数为5%时,PC的LOI可达到32.8%。

Zhong Hanfang等^[29]通过DOPO和丙烯酸(AA)合成了一种新型含DOPO的硅系阻燃剂DPA,并将DPA引入SiN中形成DPA-SiN阻燃剂,结构式见图3。向PC/ABS复合材料中添加质量分数为30%的DPA-SiN,可以使LOI由21%提高到27%。另外,相比较纯PC/ABS复合材料,热释放速率、总释放热值均下降了一半。在800℃下,DPA-SiN阻燃的PC/ABS复合材料形成光滑且紧密的炭层,而炭层膨胀形成一层保护层,阻止了燃烧时热量和质量的转移。Zhong Hanfang等^[30]还通过DOPO、乙烯基甲基二甲氧基硅烷(VMDMS)和N- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷(NMDMS)反应制备了用于PC/ABS复合材料的含DOPO硅系阻燃剂DVN,结构式见图4。在PC/ABS

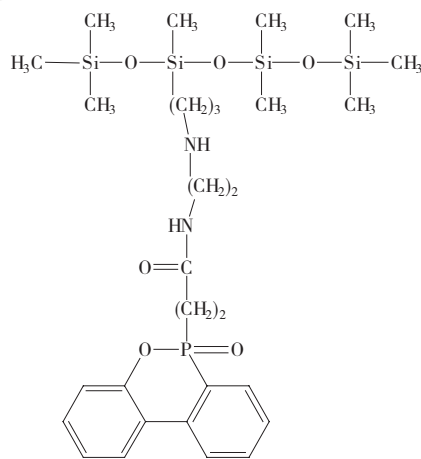


图3 DPA-SiN的结构式

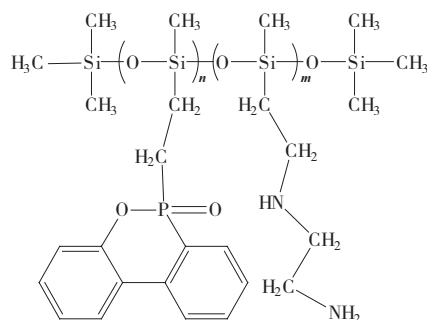


图4 DVN的结构式

复合材料中,DVN在凝聚相和气相中都具有活性。向PC/ABS复合材料中添加质量分数30%的DVN,可提高复合材料的热稳定性和阻燃性,其中PC/ABS复合材料的LOI从21.2%提高到27.2%。

3 结语

由于硅系阻燃剂阻燃PC,PC/ABS复合材料具有燃烧热值低、低烟、低毒、火焰传播速度慢等优点,越来越受到人们的重视和青睐,其未来将有非常广阔的上升空间和发展潜力。提高硅系阻燃剂的应用可从以下几方面着手:(1)开发新型硅系阻燃剂;(2)通过共聚、接枝和交联反应开发硅系共聚物;(3)与磷氮类阻燃剂复配,发挥协效阻燃作用;(4)对现有聚有机硅氧烷进行分子结构的修饰和改性。总之,硅系阻燃剂应用前景很广阔,是未来阻燃剂发展的趋势,硅系阻燃剂的发展为高分子材料的阻燃技术带来一条新的途径。

参考文献

- [1] Yuan Dandan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127(3):2 095-2 101.
- [2] Jian Rongkun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5):2 867-2 874.
- [3] Chen Jun, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(8):1 508-1 515.
- [4] Kambour R P, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(3):847-859.
- [5] Kambour R P. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(3):861-877.
- [6] Iji M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 1998, 9(10-11):593-600.
- [7] 叶龙键,等.中国塑料,2009,23(11):7-14.
Ye Longjian, et al. China Plastics, 2009, 23(11):7-14.
- [8] Zhao Xiaomin, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4):3 167-3 174.
- [9] Feng Jie, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10):2 041-2 048.
- [10] Jian Rongkun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5):2 867-2 874.
- [11] Wang Jiangbo, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(1):330-337.
- [12] 陈科,等.塑料,2010,39(6):92-96.
Chen Ke, et al. Plastic, 2010, 39(6):92-96.
- [13] 丁丽萍,等.高分子材料科学与工程,2011,27(10):138-142.
Ding Liping, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(10):138-142.
- [14] Ding Liping, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(5):1 489-1 496.
- [15] Burk, et al. Arylalkylsilyls used as flame retardant additives:US, 7662876[P]. 2010-02-16.
- [16] 何小芳,等.工程塑料应用,2011,39(6):95-97.
He Xiaofang, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(6):95-97.
- [17] Qian Yong, et al. Fire and Materials, 2013, 37(1):1-16.
- [18] Song Lei, et al. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(3):627-639.
- [19] Jiang Yunyun, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5):4 381-4 388.
- [20] Zhang Wenchao, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(12):2 541-2 546.
- [21] Zhang Wenchao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(3):1 848-1 857.
- [22] Li Lamei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5):3 807-3 814.
- [23] Wei Ping, et al. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(5):1-8.
- [24] Li Linke, et al. Journal of Fire Sciences, 2010, 28(6):523-538.
- [25] 闵峰,等.工程塑料应用,2008,36(4):5-8.
Min Feng, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(4):5-8.
- [26] Wang Chunshan, et al. Journal of Polymer Research, 1999, 6(3):149-154.
- [27] 疏引,等.功能高分子学报,2008,21(2):159-163.
Shu Yin, et al. Journal of Functional Polymers, 2008, 21(2):159-163.
- [28] Hu Zhi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3):320-327.
- [29] Zhong Hanfang, et al. J Mater Sci, 2007, 42(24):10 106-10 112.
- [30] Zhong Hanfang, et al. Fire Mater, 2007, 31(6):411-423.

塑料管道产量有望保持年均15%左右的复合增速

近年来,在我国宏观经济快速发展的拉动下,我国塑料管材行业得到高速发展。由于塑料管材在节能、节地、节水、节材等方面具有明显的优势,预计到2015年我国塑料管材生产总量约为1 320万t。随着十二五规划的出台,我国城镇化进程也将逐年加速推进,城镇化水平每提高1%,需新增城市用水量32亿m³,因此,塑料管道产量仍有望保持年均15%左右的复合增速。

近十年来,塑料管道发展十分迅速。塑料管材在生活和工业应用中,以其环保安全而越来越受青睐,发挥着重要、不

可替代的作用。特别是在建筑业,塑料管材不仅能大量替代钢、木、传统建材,而且还具有节能、节材、保护生态、改善环境、提高建筑功能与质量、降低建筑自重、竣工便捷等优点,广泛应用于建筑给排水、城镇给排水及燃气管等领域;塑料管材的增长速度约为管材平均增长速度的4倍,远远高于国民经济的增长发展速度。以环保型绿色塑料管材替代铸铁管和镀锌钢管已成为发展的潮流。塑料管材在发达国家得到了成功的发展和广泛使用;在我国,塑料管材的发展相对滞后,但近几年随着我国综合国力的增强,人民生活水平的提高,塑料管道得到了突飞猛进的发展。(中聚网)