

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.019

改性硅基杂化介孔材料阻燃 PC/ABS 研究^{*}

俞海州, 韦平, 赵小敏, 钱勇
(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 将自制的 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)接枝硅基杂化介孔材料(DM)、三苯基磷酸酯(TPP)和聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)共混制得阻燃 PC/ABS 复合材料。研究表明,当 DM 和 TPP 的质量分数为 2% 和 6% 时,复合材料的氧指数为 28%,并达到 UL 94 V-0 阻燃级别;锥形量热仪进一步分析证实 PC/ABS/TPP/DM 体系的最大热释放速率和总热释放量均有大幅度下降;通过对炭层形貌及结构的研究表明,DM 和 TPP 具有很好的协效作用,在燃烧过程中能促进 PC/ABS 复合材料生成微观致密的炭层,增强了 PC/ABS 复合材料的热稳定性。

关键词: PC/ABS; 阻燃性能; 热稳定性; 协效作用

中图分类号: TQ323.41 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0077-04

Flame Retardancy Research of Modified Mesoporous Silica in PC/ABS

Yu Haizhou, Wei Ping, Zhao Xiaomin, Qian Yong

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

Abstract: DOPO-grafted mesoporous silica (DM) and triphenyl phosphate (TPP) was incorporated into PC/ABS to prepare flame retardant composites. In PC/ABS/6wt%TPP/2wt%DM system, the flame retardancy of the composite improved significantly with 28% LOI value and V-0 rating in UL-94 tests. Cone calorimeter further confirmed significant decline in both the maximum heat release rate (HRR) and total heat release (THR) values. Studies on the morphology and structure of the carbon layer indicted that DM and TPP played a good synergistic effect to promote the PC/ABS to generate more compact char layer in the combustion process which enhanced the thermal stability of PC/ABS composites.

Keywords: PC/ABS; flame retardancy; thermal stability; synergistic effect

聚碳酸酯(PC)具有抗蠕变性和尺寸稳定性好,耐热、吸水率低等优点,在电子电气、汽车工业、医疗器械以及许多高新技术领域用途广泛。然而,PC也存在加工流动性差、易应力开裂、对缺口敏感、容易磨损、耐化学药品性差、价格偏高等缺点,这些缺点使它在许多领域的应用受到限制。丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是热塑性树脂,具有较好的耐化学药品性、良好的加工性以及较高的性价比。PC/ABS可综合两者的优良性能,一方面可提高ABS的耐热性和拉伸强度,另一方面可降低PC的熔体黏度,改善加工性能,减少制品对应力的敏感性并降低成本。

近年来,PC/ABS的阻燃化成为研究热点。在PC/ABS无卤阻燃剂的研究中,磷酸酯阻燃剂得到了广泛的关注^[1]。研究发现,在聚合物复合材料体系中,加入粘土阻燃协效剂可以对体系的阻燃性能起到很大的改善作用。S.Bourgiot^[2]早在20世纪

90年代就发现4A分子筛及粘土对于聚丙烯(PP)/膨胀阻燃剂(IFR)体系具有协效阻燃作用。Fezy^[3]制备了PC/ABS-蒙脱土(MMT)-三苯基磷酸酯(TPP)体系,研究发现,MMT和TPP的复配不仅提高了复合材料的力学性能,同时体系的阻燃性能较传统阻燃剂有大幅提高。由此可以看出,在PC/ABS中添加特定的协效剂可以有效提高PC/ABS的阻燃性能。笔者将自制的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)接枝硅基杂化介孔材料(DM)、TPP和PC/ABS共混制得阻燃PC/ABS复合材料,并通过热重分析(TGA)、氧指数(LOI)、垂直燃烧性能测试及锥形量热仪燃烧速率等对体系进行了详细的表征。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(51173106,51133003)

联系人: 韦平, 博士, 副教授, 从事高分子材料的无卤阻燃研究, 涉及通用塑料, 工程塑料, 热固性材料及生物可降解材料

收稿日期: 2012-03-18

1 实验部分

1.1 主要原材料

PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物(P123):Sigma-Aldrich 公司;

正硅酸乙酯(TEOS):国药集团化学试剂有限公司;

乙烯基三乙氧基硅烷(VTES):上海富城化工有限公司;

DOPO:浙江化工科技集团有限公司;

TPP:江苏雅克科技股份有限公司;

PC:CALIBRE 201-15,熔体流动速率 15 g/(10 min)(ASTM D1238,300℃,1.2 kg),密度 1.2 g/cm³,DOW 公司;

ABS:PA757,熔体流动速率 1.8 g/(10 min)(ASTM D1238,200℃,5 kg),台湾奇美化工公司。

1.2 仪器、设备

LOI 仪:FTA II 型,美国 Rheometric Scientific 有限公司;

垂直燃烧仪:ZCF-3 型,美国 Rheometric Scientific 有限公司;

TGA 仪:Q5000IR 型,美国 TA 公司;

锥形量热仪:Stanton Redcroft 型,英国 PL 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Hitachi S-520 型,日本 Hitachi High-Technologies 公司。

1.3 试样制备

按照硅源(TEOS+VTES):P123:H₂O:HCl 的物质的量之比为 1:0.011:214.812:30.075 进行介孔杂化材料的制备。利用 DOPO 和双键的加成反应对介孔杂化材料进行接枝改性,得到 DOPO 接枝杂化介孔材料(DM)。

将不同配比的 PC,ABS,TPP 和 DM 在 210℃,40 r/min 条件下熔融共混 7 min。所得熔融共混物用平板硫化机于 195℃/18 MPa 下热压制备成型为 3 mm 厚样板,用于进一步测试和表征。

1.4 性能测试与表征

阻燃性能测试:阻燃性能采用 LOI 和垂直燃烧等级来表征。氧指数按 ASTM D2836 测试。垂直燃烧性能按 ASTM D3801 测试。

TGA:升温速率为 20℃/min,气体流速为 20 mL/min,从室温到 800℃在 N₂ 气氛下进行测试。

锥形量热测试:按 ASTM E1354 进行测试,热辐射功率为 50 kW/m²(约 775℃)。

形貌分析:对 PC/ABS 复合材料各体系在锥形量热仪燃烧后的残炭形貌采用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的 LOI 及阻燃等级

表 1 列出不同复合材料体系的 LOI 及阻燃等级。从表 1 可以看出,随着 TPP 含量的增加,PC/ABS 合金的阻燃性能逐渐提高,并在 TPP 质量分数为 10% 时达到 UL 94 V-0 级别。同时,单独添加 DM 到 PC/ABS 体系中也会提高 LOI,优化阻燃性能,当 DM 质量分数为 2% 时,LOI 上升到 25%。但进一步增加 DM 的含量,LOI 的升高并不明显,并且在质量分数为 6% 时,LOI 为 24%,低于低含量样品。当 DM 的用量达到一定量以后,由于纳米级 DM 的高表面能,其在聚合物基材中倾向于团聚,不利于其性能的进一步提高。

表 1 PC/ABS 体系的阻燃测试结果

材料	LOI/%	UL 94 阻燃等级
PC/ABS	23	NR
PC/ABS+2%DM	25	NR
PC/ABS+4%DM	26	NR
PC/ABS+6%DM	24	NR
PC/ABS+2%TPP	25	NR
PC/ABS+4%TPP	27	NR
PC/ABS+6%TPP	28	NR
PC/ABS+8%TPP	29	NR
PC/ABS+10%TPP	32	V-0
PC/ABS+2%TPP+2%DM	24	NR
PC/ABS+4%TPP+2%DM	27	V-1
PC/ABS+6%TPP+2%DM	28	V-0

固定 DM 的质量分数为 2%,将 DM 和 TPP 进行复配,发现随着 TPP 含量的逐步增高,PC/ABS 的阻燃性能有显著提高。PC/ABS + 4%TPP + 2%DM 体系的 LOI 升至 27%,并达到 UL 94 V-1 级别。进一步增加 TPP 的用量,材料(PC/ABS + 6%TPP + 2%DM)可达到 UL 94 V-0 级别。相比较单独添加 TPP 而言,两者复配在总质量分数仅为 8% 的情况下就可以达到 V-0 级别,TPP 含量的减少进一步降低了 PC/ABS 复合材料在加工时 TPP 的挥发量,提高了加工的便利性。

2.2 TGA

表 2 列出 PC/ABS/TPP/DM 体系在 N₂ 气氛下的 TGA 数据。表 2 中,ΔR 表示 800℃下理论计算残炭量与实验实际残炭量的差值。 T_{onset} 表示分解量为 5% 时的温度, T_{max} 表示最大分解温度。

由表 2 可知,在 PC/ABS 中加入 2% 的 DM, T_{onset} 和 T_{max} 基本没有变化,表明 DM 的加入并没有

影响 PC/ABS 整体降解行为,且发现 800℃时残炭量上升到 17.6%, ΔR 为 1.3%。这是由于 DM 在火焰下催化 PC/ABS 的成碳作用引起的。单独在 PC/ABS 中加入 8% 的 TPP 后,PC/ABS 的热降解行为发生了明显的变化。在所有样品中,PC/ABS + 6%TPP + 2%DM 显示出最好的热性能,不仅 $T_{\max}$ 进一步提高,而且 800℃时高达 20.1% 的残炭量以及 4.3% 的 ΔR 值都证明 DM 和 TPP 在燃烧过程中相互反应,协同效应明显,能催化成碳来保护 PC/ABS。

表 2 TGA 数据

材料	T_{onset} /℃	T_{max} /℃	800℃实验 残炭量/%	800℃理论 残炭量/%	ΔR /%
PC/ABS	416.6	503.4	15.4	15.4	0
PC/ABS+2%DM	412.24	498.4	17.6	16.3	1.3
PC/ABS+8%TPP	341.8	516.5	18.1	14.2	3.9
PC/ABS+6%TPP +2%DM	352.9	519.4	20.1	15.8	4.3

2.3 锥形量热分析

图 1 示出 PC/ABS 复合材料的热释放速率 (HRR) 曲线。

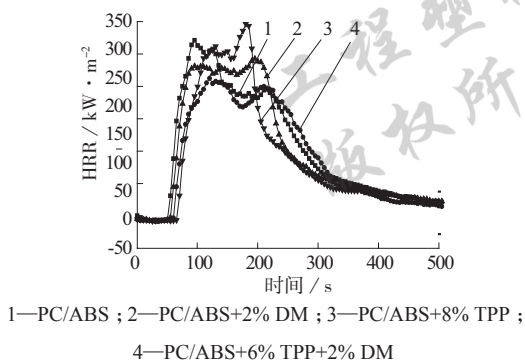


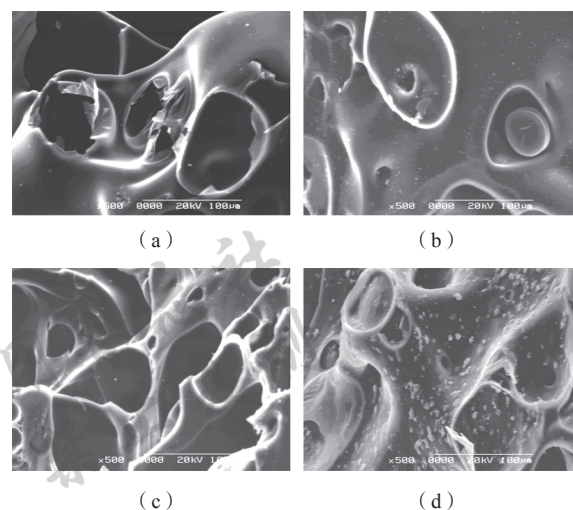
图 1 PC/ABS 复合材料在锥形量热测试下的 HRR

由图 1 可看出,纯 PC/ABS 树脂的 HRR 曲线首先表现出一个很强的放热峰,峰值为 317 kW/m²,接着是一个下降了的平台,这是由于 PC/ABS 在很强的热流量下首先进行强烈的分解,随后形成的炭层稳定了整个分解过程。在 PC/ABS 中加入 2% 的 DM 后,使得最高放热峰降至 284 kW/m²,总热释放量为 60.57 kW/m²,同时 PC/ABS+2%DM 的热释放曲线呈现出一个相对平坦的平台,表明 DM 有稳定整个燃烧过程的催化作用。单独在 PC/ABS 中加入 8% 的 TPP 后,从 HRR 所表现出的热性能出现了恶化,最大 HRR 高达 345.6 kW/m²,高出纯 PC/ABS 树脂 21.7%,虽然总热释放量有所降低,但高的 HRR 依然有非常大的安全隐患。这也同时说明,8% 的 TPP 在 PC/ABS 中含量不够,

不足以达到很好的阻燃效果。用 2% 的 DM 替换同样含量的 TPP,PC/ABS + 6%TPP + 2%DM 的 HRR 曲线显示出很好的结果,最大 HRR 降低到 249.8 kW/m²,同时 56.5 kJ/m² 的总热释放量也是所有样品中最小的。

2.4 残炭 SEM 分析

图 2 示出不同 PC/ABS 复合材料用锥形量热仪测试后残炭内层的 SEM 照片。



a—PC/ABS ; b—PC/ABS+2%DM ;
c—PC/ABS+8wt%TPP ; d—PC/ABS+6%TPP+2%DM

图 2 PC/ABS 复合材料锥形量热仪残炭 SEM 照片

由图 2 可以很清晰地看到,纯 PC/ABS 在燃烧过程中形成的炭层上生成多个直径大约在 100 μm 左右的孔,孔壁边缘能够明显看到有破损的痕迹。这是在燃烧过程中生成的炭层不够致密无法阻挡聚合物分解生成的气体喷出造成的。加入 DM 后,炭层明显变得致密,这说明 DM 对稳定燃烧中生成的炭层有着很强的催化作用。单独在 PC/ABS 中添加 8% 的 TPP,炭层结构呈类似发泡状,这种结构强度较低,不能很好地保护聚合物基材。PC/ABS/TPP/DM 体系的炭层显示出很好的致密性,可以看到炭层明显较纯 PC/ABS 的炭层致密,并且孔径减小到 10 μm 左右,孔壁边缘光滑,没有破裂迹象,并且炭层表面均匀分布着许多白色细小颗粒,这在其他照片中是没有发现的,推测这是合成的 DM。在燃烧过程中 DM 自身的催化效果以及同 TPP 的协同作用发挥了巨大的作用,在有效减小炭层孔洞的同时,DM 上的酸性位点催化 PC/ABS 在热解过程中形成连续的炭层整体结构。TPP 和 DM 两者之间的协效作用稳定了炭层的生成,使得炭层的强度得到了加强,有效阻止了聚合物分解生成的可燃

气体对炭层的破坏,极大提高了体系的阻燃性能。

3 结论

DM 和 TPP 复配可明显提高 PC/ABS 的热稳定性,有效抑制 PC/ABS 复合材料在高温下的分解,是一种制备无卤阻燃 PC/ABS 复合材料的方法。PC/ABS+6%TPP+2%DM 体系在总添加量减少的情况下依然能够达到 UL 94 V-0 的阻燃级别, TGA 测试显示该体系的高温残炭量高,锥形量热仪测试数据显示该体系在 HRR 和总热释放量上均大幅度下降,残炭 SEM 结果显示其结构更加致密,有利于阻燃性能的提升。

2 月份我国塑机进出口累计逆差与当月逆差持平

据海关统计,2012 年 2 月,我国塑料加工设备共进口 603 台,出口 2448 台;进口金额约 1.7 亿美元,出口金额 8111 万美元,当月逆差约 9100 万美元。

从细分类别看,注塑机进出口额分别为 5161 万美元和 4550 万美元,占 2 月份我国塑料加工设备总进出口的 30% 和 56%,是我国塑机贸易市场的大户;挤出机和吹塑机依次其后。2 月份,挤出机(包括对塑料造粒机和其他挤出机的统计)进出口分别达到 5309 万美元和 1528 万美元,吹塑机进出口额达到 2535 万美元和 801 万美元。

而 1-2 月,我国累计进口塑料加工设备 1145 台,出口 8547 台,进出口额分别为 3.3 亿美元和 2.4 亿美元,累计逆差约 9655 万美元,与 2 月份塑机进出口逆差基本持平。

本次统计包括:注塑机 84771010(海关总署商品编号)、其他注射机 84771090、塑料造粒机 84772010、其他挤出机 84772090、吹塑机 847730、塑料中空成型机 84774010、塑料压延成型机 84774020、其他真空成型机及其他热成型机器 84774090、其他模塑或成型机器 84775900。(中聚网)

东丽对聚丙烯腈纤维、生物基尼龙展开投资

日本塑料和化学品生产商东丽株式会社正在扩大在全球的塑料基碳纤维产能,同时也在积极开发生物基尼龙树脂。

总部位于日本东京的东丽株式会社将斥资 450 亿日元(5.50 亿元人民币)在日本、韩国、法国和美国的工厂对基于聚丙烯腈(PAN)的碳纤维产能进行扩能。其中包括到 2014 年底在美国阿拉巴马州 Decatur 新建一条年产能近 600 万磅(约 2722 t)的生产线。

东丽株式会社的官员在 3 月 9 日发布新闻稿说,2011 年全球 PAN 基碳纤维需求已超过 8000 万磅(约 36287 t),预计将以每年 15% 的速度保持增长。在美国新增产能是为了满足用于页岩气生产的天然气压力容器市场不断增长的需求。在尼龙方面,东丽已与总部位于东京的食品、制药和特种化学品生产商味之素株式会社建立合作,共同开发以植物基材料制成的氨基酸为原料的尼龙树脂。据公司官员介

参考文献

- [1] Levchik S V, Weil E D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends [J]. Journal of Fire Sciences, 2006 (2): 137-151.
- [2] Bourbigot S, Le B M, Delobel R, et al. 4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers—study of the effect of the constituent monomers [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996 (2): 275-287.
- [3] Feyz E, Jahani Y, Esfandeh M. Effect of a nanoclay / triphenyl phosphate hybrid system on the fire retardancy of polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blend [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011 (6): 3435-3442.

绍,由此制成的尼龙树脂在手感、强度和耐热性上与用标准尼龙树脂制成的纤维产品相差无几。

合作双方已成功地对基于赖氨酸的这种材料进行了试生产,准备进一步将其延伸至塑料和纺织品应用。(中聚网)

巴斯夫开发出全新可生物降解薄膜

巴斯夫最近开发出全新可生物降解 Ecovio F Mulch 薄膜。该薄膜可用于农业大棚和城市工业堆肥项目,已在德国获得应用。用该材料制成的地膜比传统 PE 薄膜更薄且性能与其相当。该薄膜已针对农业应用进行优化,生产中无需再改性。据悉,该地膜用于农业大棚后,作物收获后可随残渣一起埋入土壤中,3 个月内全部分解,从而大幅节约了时间和人力成本。(中聚网)

经济恢复走势放缓,塑业原材料与发展难题

日前,我国的经济恢复走势放缓,塑料原材料在各地的表现平平。市场显得疲软而不积极。受原油价格因素的影响,原材料价格一路飙升。这或许是影响市场活跃度的主要因素之一。

据了解,我国在 2011 年中的塑料市场需求达到 4900 万 t,占全球总需求的 27%。由于受到政府实施的积极经济政策的刺激,2008 年后我国整体经济数据迅速回暖,塑料消费市场也如沐春风。2009 年和 2010 年我国聚乙烯(PE)和聚氯乙烯(PVC)需求连续两年实现两位数的增长,但是 2011 年我国聚合物需求估计增长 5.6%,比 2010 年 11% 的增速将回落 5.4 个百分点。

塑料材料随着人们日新月异的科技水准提升,越来越多地融入到人们的衣食住行,成为一种值得信赖,且性能优异的材质。然而,种种经济因素的影响,致使塑料上游的原材料市场变得相当清冷,整个行业的发展似乎遇到瓶颈。如何才能突破阻碍,让市场重新获得生机,成为值得思考的问题。国家不断在强调化工企业的产业转型和升级,笔者认为唯有抓紧时间提高行业的科技水平,方可早日实现整体转型升级的目标。如今,虽然经济走势趋于放缓,但不代表塑料行业走进了死胡同。要在困难面前反思行业一直以来所存在的问题。(中聚网)