

# 二苯砷磺酸钾阻燃 PC 的热降解行为及老化寿命估算

王江波 辛 忠 宋文婷

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海 200237)

**摘要** 采用氧指数法测试了二苯砷磺酸钾(KSS)的阻燃性能,并运用热重(TG)分析结合 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 处理方法对 KSS 阻燃聚碳酸酯(PC)的非等温降解动力学和热老化寿命进行了研究。结果表明,阻燃剂的加入可大幅度提高 PC 的阻燃性能,当 KSS 的质量分数为 0.7% 时,阻燃 PC 的氧指数可从纯 PC 的 26.3% 增加到 34.4%,阻燃等级由 FV-2 级提高到 FV-0 级;KSS 的加入改变了 PC 的热降解活化能,相对于纯 PC 的活化能为 186.54 kJ/mol,阻燃 PC 的降解活化能只有 171.41 kJ/mol,表明 KSS 的加入促进了热降解,有利于在材料的燃烧表面快速地形成炭层,起到阻燃作用;阻燃剂的加入使同一温度下 PC 的不同失重率所对应的时间缩短,即热稳定性降低,这一点与阻燃剂能够降低 PC 的初始降解温度、提前分解成炭有密切关系。

**关键词** 聚碳酸酯 二苯砷磺酸钾 阻燃剂 热降解动力学 老化寿命

聚碳酸酯(PC)是一种非晶性的热塑性工程塑料,具有均衡的力学、光学、电气及耐热性能,特别以优异的冲击强度和耐蠕变性著称;PC 的热降解温度高(约为 400℃),自身具有一定的阻燃性(氧指数为 26%),但是为了满足某些应用领域对阻燃性的高要求,必须对 PC 及其合金进行阻燃改性<sup>[1-4]</sup>。目前正在研究的阻燃剂有无卤磷酸酯、芳香族磺酸盐、有机硅系及聚合物/无机纳米复合体系等几大类<sup>[5-6]</sup>。

二苯砷磺酸的碱金属或碱土金属盐是 PC 极有效的阻燃剂,尤其是二苯砷磺酸钾(KSS)在 PC 中的使用效果已经得到了较为广泛的认可,它与其它阻燃剂之间的协同效应也有报道,但对其阻燃 PC 的机理仍有待于进一步探讨<sup>[7-9]</sup>。研究阻燃 PC 的热降解行为和热稳定性,对于掌握阻燃剂的作用机理和材料的使用范围、成型加工都具有十分重要的意义。笔者采用极限氧指数和 UL-94 法测定了 KSS 阻燃 PC 的性能,并采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法对 KSS 阻燃 PC 的阻燃行为进行了降解动力学研究,并对 KSS 的阻燃机理和材料的热老化寿命进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PC: LEXAN 141R, 美国 GE 公司;

KSS、聚四氟乙烯(PTFE): 工业级, 台湾恒桥产业股份有限公司。

### 1.2 仪器

热重(TG)分析仪: Q600 型, 美国 TA 公司;

氧指数仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

水平/垂直燃烧测定仪: CZF-2 型, 南京江宁分析仪器厂;

双螺杆挤出机: MAPRE2.83.0 41 型, 卢森堡 MAPRE 公司;

注塑机: CJ-80E 型, 广东震德塑料机械有限公司。

### 1.3 试样制备

将 PC 与阻燃剂 KSS、防滴落剂 PTFE 按一定比例进行预混,待混合均匀后在双螺杆挤出机中挤出造粒,再经充分干燥后,用注塑机注塑成阻燃 PC 试样。

### 1.4 表征方法

TG 分析条件为 N<sub>2</sub> 气氛,载气流量 50 mL/min,分别以 5、10、20、40℃/min 的升温速率从 50℃ 升温至设定温度(700 或 1000℃);

极限氧指数(LOI)按 GB/T 2406-1993 测试;

垂直燃烧法按 UL-94 进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂 KSS 的稳定性

图 1 所示为在升温速率 10℃/min、温度范围 50~1000℃ 下, KSS 在 N<sub>2</sub> 气氛中的 TG 和 DTG 曲线。从图 1 可以看出, KSS 具有良好的热稳定性,其起始降解温度大于 400℃,最大热失重峰出现在 512℃,此时的热失重速率为 0.99%/℃,这主要是由于 KSS 在 500℃ 左右发生了脱磺酸基反应,生成了芳基磺酸盐、亚硫酸、二氧化硫及水等物质<sup>[10]</sup>;当温度升高到 700℃ 后, KSS 出现第二个热失重峰,对应的

热失重速率为  $0.25\% / ^\circ\text{C}$ , 这可能是芳基磺酸盐等初次降解产物的进一步分解所致; KSS 在  $1000^\circ\text{C}$  的残炭率为  $23.0\%$ , 但仍未分解完全。

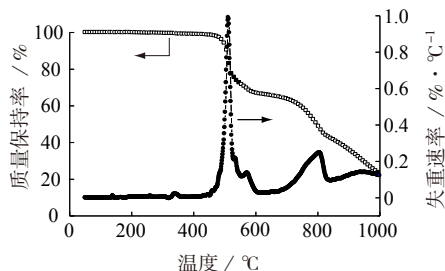


图1 KSS 在  $\text{N}_2$  中的 TG 和 DTG 曲线

## 2.2 阻燃 PC 的阻燃性能

图2所示为防滴落剂 PTFE 质量分数为  $0.3\%$  时不同 KSS 含量对阻燃 PC LOI 的影响。

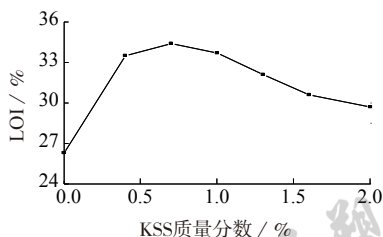


图2 不同 KSS 含量对 PC LOI 的影响

当 PC 中只加入 PTFE 时,材料的阻燃性能较之纯 PC 基本没有变化。随着 KSS 的加入,PC 的阻燃性能得到明显改善,当其质量分数为  $0.4\% \sim 1.3\%$  时,材料的阻燃性可以达到 UL 94 V-0 级,并且 PC 的 LOI 随着 KSS 含量的增加而呈先升高后下降趋势,当其质量分数为  $0.7\%$  时,阻燃 PC 的 LOI 达到最大值  $34.4\%$ 。

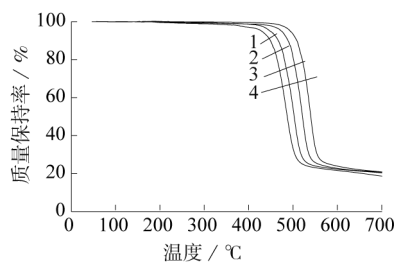
## 2.3 阻燃 PC 的热降解动力学

图3、图4分别为纯 PC 和 PC/KSS/PTFE ( $99/0.7/0.3$ ) 在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线。从图3、图4可以看到,随着升温速率的加快,PC 的降解曲线都向右移动,表明材料的降解过程滞后;在加入阻燃剂 KSS 后,PC 的最大热失重温度明显降低,对应的峰值速率减小。

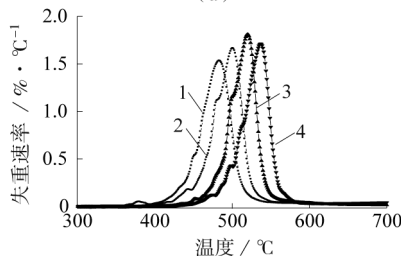
聚合物的阻燃性能与热降解行为密切相关,热降解动力学可以帮助研究聚合物的分解过程,进而阐明阻燃剂的作用机理。本研究采用了 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 两种方法。

### (1) Kissinger 法<sup>[11]</sup>

Kissinger 法是一种微分处理方法,利用多个升温速率下 DTG 曲线对应的不同温度来计算活化能  $E$ 。其方程式见式(1):



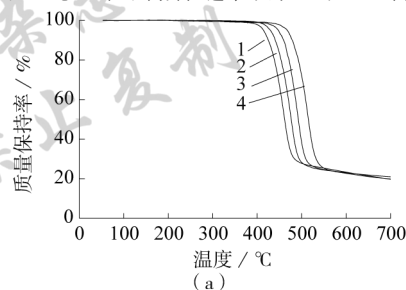
(a)



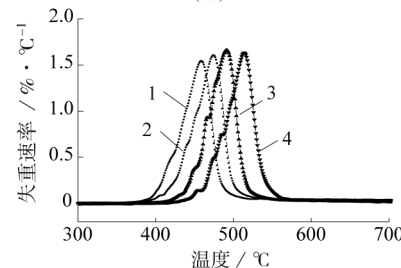
(b)

1— $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 2— $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 3— $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 4— $40^\circ\text{C}/\text{min}$

图3 纯 PC 在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线



(a)



(b)

1— $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 2— $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 3— $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ; 4— $40^\circ\text{C}/\text{min}$

图4 阻燃 PC 在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

式中:  $\beta$ ——升温速率;

$T_p$ ——TG 曲线峰值对应的样品温度;

$A$ ——指前因子;

$R$ ——普适气体常数;

$E$ ——活化能。

以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图,可拟合得到一条直线,如图5所示,从直线斜率即可求出活化能  $E$ ,从截距求出指前因子  $A$ 。

表1为使用 Kissinger 法的活化能计算结果。

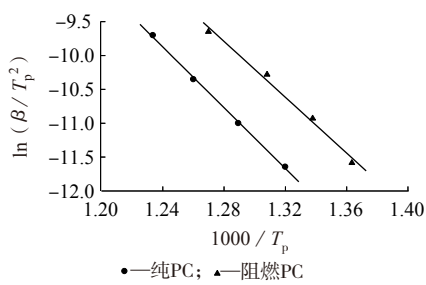


图5 纯 PC 及阻燃 PC 的  $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p$  曲线

由表 1 可以看到, 在 PC 中加入阻燃剂 KSS 后, 材料的活化能由纯 PC 的 186.54 kJ/mol 下降到 171.41 kJ/mol, 表明 KSS 的加入降低了材料降解时所需的能量, 使 PC 更易于降解。

| 样品    | $T_p/^\circ\text{C}$         |                               |                               |                               | $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\ln A/\text{min}^{-1}$ |
|-------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
|       | $5^\circ\text{C}/\text{min}$ | $10^\circ\text{C}/\text{min}$ | $20^\circ\text{C}/\text{min}$ | $40^\circ\text{C}/\text{min}$ |                                   |                         |
| 纯 PC  | 484                          | 502                           | 520                           | 537                           | 186.54                            | 21.07                   |
| 阻燃 PC | 460                          | 474                           | 491                           | 514                           | 171.41                            | 19.64                   |

(2) Flynn-Wall-Ozawa 法<sup>[12-13]</sup>

为了能定量地掌握阻燃 PC 热降解性能的变化情况, 采用 Flynn-Wall-Ozawa 法对热失重数据作进一步的动力学分析。

Flynn-Wall-Ozawa 法利用不同升温速率下 TG 曲线上相同的失重率(  $a$  ) 对应的温度来计算活化能, 它是一种等转换率法。其方程式见式(2):

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{g(a)R} - 2.315 - 0.457 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

通过  $\lg \beta$  对  $1/T$  作图, 可以得到不同转换率下的活化能  $E$ , 进而求得指前因子  $A$ 。

用 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算的纯 PC 和阻燃 PC 的活化能如图 6 所示。由图 6 可见, 纯 PC 和阻燃 PC 的降解活化能均随着失重率  $a$  的增加而增加, 但阻燃 PC 在各个失重率下的降解活化能都要小于纯 PC, 表明 KSS 的加入确实降低了 PC 在整个热降解过程中的活化能, 使其热降解过程变得更为

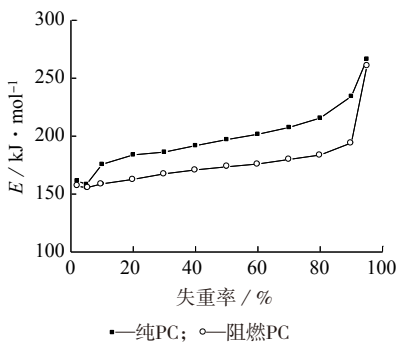


图6 用 Flynn - Wall - Ozawa 法处理的纯 PC 和阻燃 PC 活化能曲线

容易, 在燃烧过程中通过促进 PC 的热降解过程, 较早地形成炭层, 提高了 PC 的阻燃性能。

2.4 热老化寿命估算

由于材料热降解的反应速率直接影响到材料的热稳定性和热老化寿命, 可以采用计算的热降解反应动力学参数对材料的不稳定性和老化寿命进行估算<sup>[14-15]</sup>。

基本动力学方程:

$$da/dt = Ae^{-E/RT}f(a) \quad (3)$$

对式(3)进行推导、化简后, 得到温度 - 时间(  $T - t$  ) 关系式:

$$\ln t = E/RT - \ln[ A/g(x) ] \quad (4)$$

式中:  $t$ ——材料在  $T$  温度下的热老化寿命;

$$g(x) = \int_0^a \frac{da}{f(a)}.$$

利用非等温热重法求出的在不同失重率下的活化能和指前因子等数据, 代入式(4) 即可得到材料在不同失重率下的  $T - t$  关系曲线, 如图 7 所示。根据这一曲线可以计算出某一温度达到某一失重率所需要的时间, 或某一时刻达到某一失重率所需要的温度, 进而确定达到某一使用寿命所允许使用的最高温度, 或在某一温度的最大使用寿命, 为材料的使用条件提供科学依据<sup>[16]</sup>。

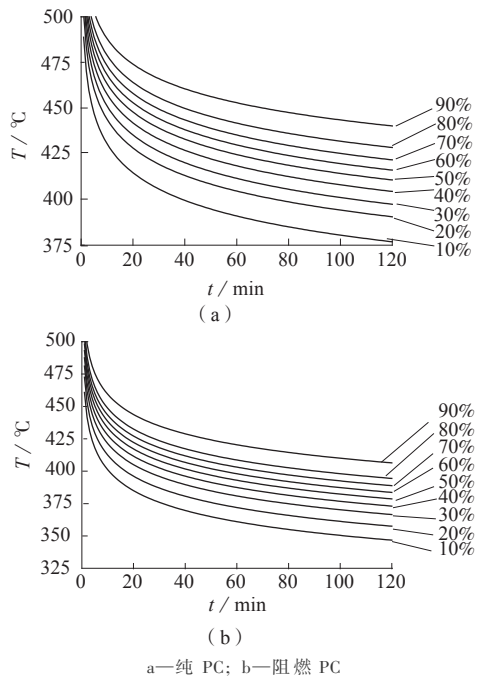


图7 纯 PC 和阻燃 PC 在不同失重率下的  $T - t$  关系曲线

为了比较材料的热稳定性, 通常考察其在同一温度下达到某一失重率所需要的时间, 作为热稳定

性的参考依据。根据图 7 计算出纯 PC 和阻燃 PC 在 420℃下达到不同失重率所需的时间,如表 2 所示。由表 2 可看出,与纯 PC 相比,阻燃 PC 达到不同失重率所对应的时间缩短,即热稳定性降低;这一点与 KSS 降低了 PC 初始降解温度密切相关,这也是阻燃剂使材料提前分解成炭,从而阻止材料进一步发生热降解和燃烧的体现。

表 2 纯 PC 和阻燃 PC 在 420℃下达到一定失重率

| 样品    | 所需的时间 min |       |       |        |        |
|-------|-----------|-------|-------|--------|--------|
|       | 失重率/%     |       |       |        |        |
|       | 10        | 30    | 50    | 70     | 90     |
| 纯 PC  | 15.66     | 39.95 | 74.57 | 129.88 | 378.07 |
| 阻燃 PC | 4.62      | 10.55 | 17.69 | 27.54  | 61.10  |

人们也常将材料在同一温度下,失重一半的时间( $t_{0.5}$ )作为其热稳定性好坏的标志。根据图 7 计算出不同温度下纯 PC 和阻燃 PC 的  $t_{0.5}$  列于表 3。结果表明:①随着环境温度的升高,纯 PC 的热老化寿命逐渐缩短,在 300℃环境中纯 PC 经过约 2 个月才失重 50%,当环境温度达到 400℃时,阻燃 PC 的热老化寿命缩短为 3.43 h,但是在 500℃下,纯 PC 的  $t_{0.5}$  只有 2.17 min,此时 PC 极不稳定;②与纯 PC 相比,在同一温度下阻燃 PC 的  $t_{0.5}$  有较大幅度的缩短,说明阻燃 PC 的热稳定性有所降低,这也与阻燃材料的提前分解、成炭密切相关,表明阻燃剂 KSS 的加入加速了材料降解和炭化反应的发生,起到阻燃作用;③当 PC 作为非高温环境使用的电器设备外壳材料时,其热稳定性完全满足使用要求。

表 3 纯 PC 和阻燃 PC 在不同温度下的  $t_{0.5}$  min

| 样品    | 300℃     | 350℃    | 400℃   | 450℃  | 500℃ |
|-------|----------|---------|--------|-------|------|
| 纯 PC  | 95839.66 | 3472.31 | 205.94 | 18.05 | 2.17 |
| 阻燃 PC | 9682.16  | 521.10  | 43.29  | 5.07  | 0.78 |

3 结论

- (1) KSS 的加入可大幅度提高 PC 的阻燃性能,当 KSS 的质量分数为 0.7% 时,阻燃 PC 的 LOI 可从纯 PC 时的 26.3% 增加到 34.4%,阻燃等级从 FV - 2 级提高到 FV - 0 级。
- (2) 阻燃剂的加入改变了 PC 的热降解活化能,相对于纯 PC 的活化能为 186.54 kJ/mol,阻燃 PC 的降解活化能只有 171.41 kJ/mol,表明 KSS 的加入可以促进 PC 的热降解,这有利于在材料的燃烧表面快速地形成炭层,最终起到阻燃效果。
- (3) 与纯 PC 相比,在同一温度下阻燃 PC 失重一半的时间有较大幅度的缩短,说明阻燃 PC 的热稳定性有所降低,这也与阻燃材料的提前成炭密切

相关,但仍满足材料在非高温环境中使用的要求。

参考文献

[1] Levchik S V, Weil E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates [ J ]. Polym Int, 2005, 54: 981 - 998.

[2] Iji M, Serizawa S. Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices[ J ]. Polym Adv Technol, 1998( 9 ): 593 - 600.

[3] Lu Shuiyu, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[ J ]. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1661 - 1712.

[4] Sohn J I, Lim S T, Park S H, et al. Effect of a reactive-type flame retardant on rheological and mechanical properties of PC/ABS blends[ J ]. J Mater Sci, 2003, 38: 1485 - 1491.

[5] Levchik S V, Weil E D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends [ J ]. J Fire Sci, 2006, 24 ( 2 ): 137 - 151.

[6] Zhou Wenjun, Yang Hui. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methylphenyl-silicone[ J ]. Thermochim Acta, 2007, 452: 43 - 48.

[7] Pan W H, Patterson W J. Flame retardant composition of poly-*tert*-butylstyrene, halogenated polycarbonate, potassium diphenylsulfone sulfonate and polytetrafluoroethylene: EP, 0838503[ P ]. 1998-04-29.

[8] James I, Ann I. Flame retardants for polycarbonate-new and classical solutions plastics[ J ]. Addit Compounding, 2006, 8( 1 ): 26 - 29.

[9] Nodera A, Kanai T. Thermal decomposition behavior and flame retardancy of polycarbonate containing organic metal salts: Effect of salt composition [ J ]. J Appl Polym Sci, 2004, 94( 5 ): 2131 - 2139.

[10] Xu Liang, Weiss R A. The effect of tosylate salts and zinc sulfonated polystyrene ionomer on the thermal stability of bisphenol A polycarbonate[ J ]. Polym Degrad Stab, 2004, 84: 295 - 304.

[11] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [ J ]. Anal Chem, 1957, 21: 1702 - 1706.

[12] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[ J ]. Polymer Letter, 1966, 4: 323 - 328.

[13] Flynn J H. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data[ J ]. Polymer Letter, 1967( 5 ): 191 - 196.

[14] 李惠林,段怡飞. 聚甲醛等温热降解[ J ]. 四川大学学报, 2005, 37( 4 ): 65 - 68.

[15] Denardin E L G, Janissek P R, Samios D. Time-temperature dependence of the thermo-oxidative aging of polychloroprene rubber: The time-temperature-transformation ( TTT ) superposition method and the lifetime prediction[ J ]. Thermochim Acta, 2003, 395: 159 - 167.

[16] 牛明军,曹国华,王雅静,等. 阻燃 PET 的热降解动力学[ J ]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20( 5 ): 174 - 177.

## THERMAL DEGRADATION BEHAVIORS AND LIFETIME OF POLYCARBONATE FLAME-RETARDANTED BY POTASSIUM DIPHENYL SULFONATE

Wang Jiangbo, Xin Zhong, Song Wenting

(State-Key Lab of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**ABSTRACT** The flame retardancy of potassium diphenyl sulfonate(KSS) was tested by LOI measurement, and the non-isothermal degradation dynamics and aging lifetime of KSS flame-retardanted polycarbonate(PC) were investigated by TGA measurement combined with Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa disposal. The results showed that KSS could improve the flame retardancy of PC greatly. While the content of KSS was 0.7%, the LOI of PC increased from 26.3% to 34.4%, with the flame retardant grade increasing from FV-2 to FV-0. The activation energy of flame retardant PC in thermal degradation decreased from 186.54 kJ/mol to 171.41 kJ/mol by the addition of KSS, indicating that KSS accelerated the thermal degradation of flame retardant PC and stabilized the char residue. Meanwhile, it was found that the addition of KSS shortened the corresponding times of different conversion rates under the same temperature, which was caused by the decrease of the initial degradation temperature and thermal stability of flame retardant PC.

**KEYWORDS** polycarbonate, potassium diphenyl sulfonate, flame retardant, thermal degradation kinetics, aging lifetime

### Axel 商业化生产 TPO 树脂添加剂 MoldWiz

美国艾克塞尔塑料实验室公司宣布商业化生产 MoldWiz INT-35CPD,旨在增强耐划伤性并提高汽车级热塑性聚烯烃(TPO)树脂性能。经证实,该款新型添加剂可以减少汽车表面 1%~2% 的损伤。以这种比例计算,在 10 牛的压力下,几乎无明显划痕,在 20 N 的压力下也大大降低了划痕深度。因此降低了光散射,从而提高了外观效果。通过 ASTM D 7027-05 测试,添加 INT-35CPD 可以有效地减少划痕。测试所得结果与福特五指刮擦测试(Ford Five Finger)一致。

艾克塞尔的新型添加剂同样可以增加模量、峰值应力和热学性能。在所有测试中,INT-35CPD 都不会影响以上性能。对含有新添加剂的试验样片进行 SAE 喷雾测试(SAE J1756)。在该试验中,样片含有 1% 的 INT-35CPD,反射率值高达 98.5%,这大大超出了汽车行业标准。

在挤出成型时,MoldWiz INT-35CPD 可以降低树脂粘度;而在注射成型时,它可以减少 3% 的顶出力。

用扫描电子显微镜观察含有 INT-35CPD 添加剂和不该添加剂的两种 TPO 树脂,结果表明,含有新型 MoldWiz 添加剂的树脂中聚丙烯(PP)、橡胶和填料具有更好的分散性。

INT-35CPD 与改性聚合物和有机脂肪酰胺混合,产生协同效应。这种添加剂可以制成 100% 的活性颗粒或者为自由流动的粉末。艾克塞尔推荐将这款新型添加剂用于 TPO、PP 和其它聚烯烃。(Specialchem)

### 密胺餐具标准将推动氨基模塑料发展

从“首届中国密胺行业发展峰会”上获悉,到 2008 年我国氨基模塑料年产量达到 40 万 t,已位居世界第一。其中密胺餐具出口额突破 10 亿美元,占国际市场份额 80% 以上。

据悉,下一步,国内密胺产品生产企业将从以下 3 个方面加大创新力度。一是着力开发氨基模塑料高性能品种,逐步实现产品系列化。二是研发注塑型品种,稳定和产品质量。三是加强对氨基模塑料市场的研究,不断拓宽应用领

域,如餐具、日用电器、电子电气、泡沫塑料等,加大低游离醛氨基模塑料的开发。

氨基模塑料是化工合成热固性材料之一,以密胺(三聚氰胺)、甲醛、尿素为主要原料,加入适量的木浆纤维素填料及着色剂等辅助材料制成。其产品具有逼真的陶瓷风格,表面光滑、色泽鲜艳、无毒、无味。因氨基模塑料产品同时具有不易破碎、耐腐蚀、抗老化、耐摩擦等优势,近年来被广泛应用于餐具、洁具、日用电器配件、汽车配件、工业电气配件、电脑配件等领域。

中国石油与化工行业协会信息与市场部主任祝昉说,经过多年的发展,中国密胺行业无论是产品数量还是质量都有了很大的发展,并跻身国内大行业领域。如何科学认识当今全球金融危机下密胺行业的发展,消除大众对密胺树脂可能存在的认识,正确引导舆论导向,对如何扩大内需,巩固和扩大出口具有特殊的意义。

据介绍,目前发达国家企业仍在不断开发氨基模塑料生产技术,产品发展潜力巨大。如日本现已开发出不用木浆的餐具料,用一年生的草本纤维素代替消耗森林资源的木本纤维素作填料,并已实现商品化。

最近,美国又研究出了氨基模塑料的处理方法和用途,从根本上解决了氨基模塑料固化后不能再熔融重复使用带来的环保问题。这些创新技术也将是国内氨基模塑料生产企业的发展方向。(阿巴)

### 加拿大生产商推出高阻隔性 HDPE 新品

加拿大材料生产商 Nov aChemicals 公司近日推出了 Surpass HPs167-AB 新品。这是一款新型高密度聚乙烯(HDPE)薄膜,表现出高阻隔性能。据公司介绍,这款新产品提供无可比拟的高耐湿性能(比普通树脂要提高约 50%)以及帮助包装设计师们在实现他们可持续性产品目标的同时能够在不影响性能的前提下减小产品规格。这种新型薄膜具有生物学和化学惰性,可以提供高硬度和低凝胶含量。它完美地应用于多层膜包装产品,在这些应用中产品需要具有优异的耐湿性能和刚性。(阿巴)