

透明 PC 用阻燃剂的研究与应用进展

刘丹丹 郭庆时

(长江大学机械工程学院,荆州 434023)

摘要 综述了目前国内外能保持聚碳酸酯(PC)透明性的环保阻燃剂的研究进展,具体包括芳香族磺酸盐、磷酸酯、含溴聚碳酸酯齐聚物及硅酮化合物等。概述了各类阻燃剂的阻燃机理、制备方法及透明阻燃 PC 的市场应用情况,介绍了各类阻燃剂在使用过程中存在的优缺点并提出今后的发展方向。

关键词 聚碳酸酯 透明度 环保阻燃剂

聚碳酸酯(PC)是通用工程塑料中唯一具有良好透明性的热塑性工程塑料,其折射率为 1.584,对可见光的透过率达 90% 以上。它以冲击强度高而著称,具有优良的电绝缘性、较高的耐热性和尺寸稳定性,本身还具有一定的阻燃性,属于自熄型工程塑料。由于 PC 具有上述优异的综合性能,故被广泛应用于电子、电气、航空航天、汽车、纺织、轻工及照明系统等领域。PC 用量的增长速度是 5 大通用工程塑料中最快的,近几年来其用量仅次于尼龙,而跃居第二位^[1-3]。随着汽车和电子通讯等行业的日益发展,对产品塑料部件的阻燃性能要求越来越高,许多厂家对其塑料部件的阻燃等级明确要求必须达到 UL 94 V-0 级,并且很多使用场合还要求 PC 保持良好的透光性,这就需要在不影响 PC 原有透明度的同时对其进行阻燃改性。目前适用于 PC 的阻燃体系有溴系、磷酸酯系、磺酸盐系、磷-氮系、硼系、有机硅及含溴聚碳酸酯齐聚物等。溴系阻燃剂主要有十溴二苯醚和十溴二苯乙烷,但由于需要与锑类复配使用而使 PC 变得完全不透明,而且十溴二苯醚不符合欧盟 RoHS 指令的环保要求;磷-氮系阻燃剂由于用量大也使 PC 不透明,而且对材料的力学性能影响较大;硼类化合物由于在加工过程中会形成三维网状结构^[4],也会影响 PC 的透明性,且阻燃效率不高,通常只有与聚硅氧烷并用才能达到较好的效果^[5]。所以能使 PC 保持良好透明性的环保阻燃剂有磺酸盐、磷酸酯、含溴聚碳酸酯齐聚物和硅酮化合物等。笔者现分别对其阻燃机理、性能特征和使用情况进行论述。

1 透明 PC 用阻燃剂及其阻燃机理

1.1 磺酸盐类阻燃剂

磺酸盐类阻燃剂的阻燃机理与普通阻燃剂不同,主要是通过燃烧时提高 PC 的成炭速率,阻止氧气和热量向材料内部传递,同时促进聚合物分子交联从而达到阻燃效果^[6]。

目前工业中常用的磺酸盐类阻燃剂主要有 2,4,5-三氯苯磺酸钠(STB)、全氟丁基磺酸钾(PFBFS)及苯磺酰基苯磺酸钾(KSS)三大类。其中,STB 常用于阻燃不透明 PC 材料,其阻燃效果好,在 PC 中添加质量分数 0.1% 的 STB,可使 PC 的氧指数达到 25%~35%,阻燃性可达 UL 94 V-0 级^[7]。PFBFS 是 PC 的高效阻燃剂,添加质量分数 0.06%~0.10% 的 PFBFS 可使 PC 材料的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级(3.2

mm 厚),而且仍能保持 PC 良好的透光率^[8],但其用量不宜过大,如果质量分数超过 0.1%,则使 PC 材料的阻燃性降低且会影响 PC 的透明性。在 PC 用的磺酸盐阻燃剂中,KSS 使用较广泛,它不含卤素,既环保又经济。添加质量分数 0.05%~0.10% 即可使 PC 的氧指数从 27% 提高到 37% 左右,且不会影响 PC 的透明性^[9],其缺点是单独使用时不能满足更高的阻燃要求,比如,不能使薄壁(厚度小于等于 2.5 mm)制件的阻燃性达到 UL 94 V-0 级。目前磺酸盐类阻燃剂工业化生产的商品主要以进口为主,如美国 3M 公司的 FR-2025,日本三菱公司的 FR-114 和美国 SLoss 公司的 FR-KSS 等。

磺酸盐类阻燃剂用作 PC 阻燃剂存在的问题是:(1)加工温度较高(280℃以上),如果 PC 未充分干燥,或选用的抗氧剂体系不当,均会使制品出现发黄现象;(2)添加量极少,使得阻燃剂在 PC 体系中均匀分散存在一定困难,通常需要先制成母粒才能得以改善;(3)阻燃制品的水解稳定性欠佳,通常不用于制造薄壁元器件^[10];(4)价格昂贵,比普通阻燃剂要贵几十倍以上。

1.2 磷酸酯类阻燃剂

磷酸酯类阻燃剂的阻燃机理为:当材料燃烧时阻燃剂吸热脱水、释出水蒸气并形成玻璃层覆盖在材料表面,阻止氧气和热量向材料内部传递,提高聚合物的热分解温度。Wang Chunshan 等^[11]以双苯基磷酸酯(BDP)、双酚 A(BAP)和含磷杂非结构磷酸酯类(ODOPB)阻燃剂为原料,通过酯交换反应合成了含磷共聚 PC。研究表明,当磷的质量分数为 0.75% 时,PC 材料的氧指数即达 31%,且随着磷含量的增加而增加,但磷含量过高会影响材料的透明性。Bayer 公司^[12]用含磷的二酚衍生物代替一部分双酚 A,从而在芳香族 PC 的侧链上引入阻燃元素磷,所得的聚合物材料具有良好的阻燃性、水解稳定性、流动性和透明性。研究还发现,在 PC 加工过程中加入一定量的磷酸酯低聚物也有良好的阻燃效果。如荷兰 Akzo Nobel 公司开发的间苯二酚(双二苯基磷酸酯)齐聚物(商品牌号 RDP)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯)齐聚物(BDP),在 PC 中添加 10~15 份时,可使材料达到 UL

94 V-0 级, 而且还可使材料保持良好的透明度, 同时材料还具有热稳定性好、水解稳定、迁移率和挥发度低等优点。

樊真等^[13]研究了磷酸三(2,4-二溴苯基)酯(BPP)的性能和应用, 刘思扬等^[14]将其用于高透明阻燃 PC。

磷酸酯类阻燃剂用于阻燃透明 PC 时存在的缺点是: (1) 大多为液体阻燃剂, 且粘度非常大(如 BDP 的粘度在 25℃ 时达 10000 mPa·s 以上), 对混料和加工造成一定的难度, 通常需要使用计量泵从料筒中间部位通过外加压力注入^[15]; (2) 对 PC 改性料的热变形温度有较大影响, 通常会使材料的使用温度下降至少 10~20℃; (3) 易腐蚀模具, 降低材料的加工性能, 并且部分存在有害物质渗出现象, 造成二次污染^[5]。

1.3 含溴聚碳酸酯齐聚物阻燃剂

含溴聚碳酸酯齐聚物(溴代 PC) 类阻燃剂是完全用四溴双酚 A 替代双酚 A 制成的纯溴代 PC 齐聚物。作为一种溴系阻燃剂, 溴代 PC 阻燃剂属于溴含量较低(<60%) 的一类, 它具有热稳定性高、渗出量少、加工性能优异、对树脂的物理性能影响较小、不腐蚀等优点^[16]。此外, 溴代 PC 类阻燃剂在燃烧时不会产生有毒有害物质, 完全符合欧盟 RoHS 指令的环保要求。

目前常见的制备溴代 PC 的方法有光气法、酯交换法和 BTC 法 3 种^[17]。光气法是用四溴双酚 A 与光气直接缩合制得产物; 酯交换法主要是采用四溴双酚 A 与碳酸二苯酯先进行酯交换, 然后再缩聚制得产品; BTC 法则是用二(三氯甲基)碳酸酯(BTC) 代替光气与四溴双酚 A 反应制得产物。其中 BTC 法反应条件易于控制, 无需特殊的设备装置。反应时, 投料计量准确, 便于合成不同相对分子质量的产品, 并具有原料易得、产率和纯度高、生产成本低、操作安全易行等优点, 是目前国内外普遍推广的工业化生产方法。目前该类阻燃剂的生产厂家主要有美国大湖公司和日本帝人化成公司, 其中美国大湖公司的主要产品商品牌号分别为 BC-52(即溴质量分数约 52%, 相对分子质量 2500, 苯酚封端) 和 BC-58(即溴质量分数为 58%, 相对分子质量 3500, 三溴苯酚封端); 日本帝人化成公司则生产商品牌号为 Fire Guard7000(异丙基苯酚封端)、Fire Guard 7500(异丙基苯酚封端)、Fire Guard 8500(三溴苯酚封端) 3 种产品, 并开始在国内市场进行产品宣传。

含溴聚碳酸酯齐聚物类阻燃剂用于透明阻燃 PC 时存在的缺点是: (1) 虽然符合环保要求, 但由于含有溴元素, 是含卤阻燃剂, 不属于环保型^[18]; (2) 溴含量过高、用量较大时会严重影响阻燃 PC 的透明性^[19]。

1.4 硅酮类阻燃剂

利用硅酮化合物进行阻燃的高分子材料, 其中的硅酮系阻燃剂往往会迁移到材料表面, 形成表面为硅酮富集层的高分子梯度材料。燃烧时就会生成硅酮特有的含有一Si—O—键和(或)—Si—C—键的无机隔氧绝热保护层, 既可阻止燃烧生成的分解产物外逸, 又可抑制高分子材料的热分解, 达

到高阻燃化、低发烟量、低有害性的目的^[20]。

用于阻燃 PC 的含硅化合物的研究始于 20 世纪 80 年代, 主要包括聚硅烷、聚硅氧烷、聚有机硅倍半硅氧烷等。美国 GE 公司^[21] 2003 年开发了一系列硅系阻燃剂: 如苯基聚有机硅倍半硅氧烷同二甲基硅氧烷的共聚物及聚苯基乙烯基有机硅倍半硅氧烷等, 以此来开发非卤阻燃 PC 材料。使用质量分数约 5% 的此类阻燃剂, 能使其阻燃性达到 UL 94 V-0 级。李晓俊等^[22] 等选用日本信越公司的硅树脂“X-40-9805”与 PC 均匀混合, 当硅树脂用量为 6% 时, PC 材料的氧指数从 28.0% 提高到 40.6%, 阻燃性由 UL 94 V-2 级提高到 V-0 级。由于苯基甲基硅树脂与 PC 具有很好的相容性, 两者共混后可显著提高 PC 的缺口冲击强度、拉伸屈服强度和拉伸断裂强度, 热变形温度也随着硅树脂的用量增加而显著上升, 且硅树脂对电性能的影响很小。周文君等^[23] 以苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷为原料, 采用水解缩合法合成了一种具有良好的热稳定性的甲基苯基硅树脂阻燃剂, 在 PC 中添加质量分数 5% 的此种硅树脂时, 可使 PC 的氧指数由 26% 提高到 34%。硅树脂阻燃剂具有良好的热稳定性并能在燃烧过程中促使体系成炭, 这是阻燃的关键。美国 GE 公司^[24] 开发了一种以双酚 F 聚合的 PC(BPF-PC) 与聚二甲基硅氧烷(PDMS) 共聚而成的嵌段共聚物, 在 PDMS 质量分数为 15%、聚合度为 10~40 时, 共聚物的氧指数高达 51%, 可获得高刚性、透明阻燃的工程塑料。美国 GE 公司^[25] 用质量分数约 5% 含反应基的硅氧烷单体代替部分双酚 A(BPA), 同时加入 0.25% 的三羟基苯乙烷作为支化剂, 通过界面缩聚的方法得到一种(PC/硅氧烷) 共聚物, 其阻燃性可达到 UL 94 V-0 级, 并有优良的流动性, 可用于制造薄壁制品。日本钟渊化学工业公司^[26] 也合成了一系列类似的(碳酸酯/硅氧烷) 无规共聚物, 当摩尔质量为 5000~40000 g/mol、硅含量为 1%~5% 时, 共聚物的阻燃性能可达到 UL 94 V-0 级, 这种材料还具有良好的透明性和易脱模性, 可广泛应用于汽车、电器及照明领域。

这类阻燃剂目前存在的问题是价格昂贵, 技术还不够成熟, 已经工业化生产的产品性能稳定性有待进一步提高。

将上述几类阻燃剂用于透明 PC 阻燃时对 PC 耐热性、力学性能、透明性及加工性能的影响如表 1 所示。

表 1 各类阻燃剂对 PC 材料性能的影响及价格对比

材料	力学性能	热变形温度	加工性能	透明性	价格
磺酸盐类阻燃剂	很小	小	加工温度高	很小	较贵
磷酸酯类阻燃剂	较大	较大	难以加工	较小	便宜
含溴聚碳酸酯齐聚物阻燃剂	较小	较小	很好	含溴量高的影响较大	较便宜
硅酮类阻燃剂	小	很小	较好	小	昂贵

2 透明阻燃 PC 的应用前景

透明阻燃 PC 由于具有透明、阻燃双重功能, 同时还保持 PC 良好的综合力学性能, 故其在照明系统、电子通讯、汽

车以及航空航天领域中的应用越来越广泛。

(1) 照明系统

近年来,随着人们安全防火意识的不断提高,照明系统中以前没要求具有阻燃效果的零部件逐渐改用阻燃材料制备,这使得透明阻燃 PC 在照明系统中的应用将日益广泛。其中,用量最大的为各类透明灯罩、隔窗等。这些部件不但需要保持良好的透明性,而且还要求达到一定的阻燃级别。

(2) 电子通讯

透明阻燃 PC 在电子通讯和计算机方面的应用也日益广泛,主要是各类电子产品的透明外壳。如美国 NEC 公司和 Dow-住友公司合作开发的透明阻燃 PC 材料——新一代 Nucycle,可以满足现代个人计算机和其它新型电子产品透明、漂亮及日益提高的安全性和环保的要求。

(3) 汽车

由于 PC 综合性能优异,汽车用透明材料不再是传统石英玻璃和有机玻璃,随着汽车性能的提高,对透明材料的要求也变得越来越苛刻,透明阻燃 PC 材料将逐渐成为汽车车窗玻璃的主要材料。据专家估计,未来 10 年内新型的 PC 汽车玻璃和透明汽车灯罩将形成 50~60 亿美元的市场^[27]。

(4) 航空航天

由于透明阻燃 PC 具有与其它材料组合后耐冲击性优异而透明度不受影响的优点而被广泛用于航空航天领域。在该领域,PC 最初只是用于飞机的座舱罩和挡风玻璃。随着航空航天技术的发展,对飞机和航天器中各部件的要求不断提高,使得 PC 在该领域的应用日趋增加。仅 1 架波音 747 型飞机所用透明 PC 部件就多达 2500 个,单机消耗 PC 近 2 t。

3 结语

纵观近年来 PC 阻燃化改性的研究开发与发展状况,研究重点均放在如何实现无卤阻燃这一方面。但 PC 作为一种综合性能优良的透明工程塑料,在达到规定的阻燃级别和不影响其优异力学性能的前提下,如果能继续保持良好的透明性,将会进一步拓宽改性 PC 的应用领域。在透明阻燃 PC 所使用的阻燃剂中,硅酮化合物类由于对 PC 的力学性能和透明性影响很小,而且不含任何卤素,将成为今后透明阻燃 PC 的研究重点,同时也是 PC 专用阻燃剂的重要发展方向。

参考文献

[1] Zhou Wenjun, et al. *Thermochimica Acta*, 2007, 425: 43-48.

- [2] 申欣,等. *工程塑料应用*, 2006, 34(10): 7-10.
- [3] 李玉芳,等. *中国石油和化工经济分析*, 2006, 19: 32-34.
- [4] 董全霄,等. *工程塑料应用*, 2006, 34(10): 66-68.
- [5] 王永强. *阻燃材料及应用技术* [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [6] 肖元琴,等. *塑料助剂*, 2007(4): 1-4.
- [7] 丁涛,等. *现代化工*, 2004(10): 11-14.
- [8] Huang Xianbo, et al. *Polym Deg Stab*, 2006, 91(3): 606-613.
- [9] Hong S H, et al. *Flame Retardant Polycarbonate Resin Composition: EP, 1838785* [P]. 2007-10-03.
- [10] Liu Shumei, et al. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 1808-1814.
- [11] Wang Chunshan, et al. *J Polym Res*, 1999, 6(3): 149-154.
- [12] Bayer A G. Phosphorhaltige dihydroxydiphenylverbindungen, ihre herstellung und ihre verwendung zur Herstellung von hochmolekularen polycarbonate(New phosphorus contg, bisphenol cpds used as intermediates for new polycarbonate(s) with good flame resistance): DE, 4032150A1 [P]. 1992-04-16.
- [13] 樊真,等. *中国塑料*, 2002, 16(3): 60-62.
- [14] 刘思扬,等. *高透明阻燃聚碳酸酯和聚碳酸酯/聚苯乙烯合金: 中国, 1121451C* [P]. 2003-09-17.
- [15] 黄锐. *塑料工程手册* (上册) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 268.
- [16] 杨军. *塑料助剂*, 2006(1): 55-56.
- [17] 房晓敏,等. *精细化工*, 2007, 24(4): 401-403.
- [18] 欧育湘,等. *塑料*, 2007, 36(1): 17-21.
- [19] 彭治汉. *合成树脂及塑料*, 1999(5): 48-50.
- [20] 吴金坤. *化工新型材料*, 2000, 28(9): 12-15.
- [21] Rajagopalan P, et al. *Flame retardant polycarbonate-silsesquioxane compositions, method for making and articles made thereby: US, 6518357* [P]. 2003-02-11.
- [22] 李晓俊,等. *工程塑料应用*, 2005, 33(2): 16-18.
- [23] 周文君,等. *化工学报*, 2006, 57(9): 2218-2222.
- [24] Hoover J F, et al. *Compositions of siloxane polycarbonate block copolymers and high heat polycarbonates: US, 5455310* [P]. 1995-10-03.
- [25] Hawkins C M, et al. *Polycarbonate-silicone block copolymer compositions: US, 4994532* [P]. 1991-02-19.
- [26] Kanegafuchi K K, et al. *Random siloxane copolymer, process for production thereof, and resin composition containing the copolymer: EP, 0832913 A1* [P]. 1998-04-01.
- [27] 陈乐怡. *合成树脂及塑料牌号手册* [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.

PROGRESS IN RESEARCH AND APPLICATION OF FLAME RETARDANT FOR TRANSPARENT POLYCARBONATE

Liu Dandan, Guo Qingshi

(College of Mechanical Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

ABSTRACT The progresses in environment-friendly flame retardants which could keep transparence of polycarbonate including aromatic sulphonates, phosphates, bromic polycarbonate oligomers and silicone compound are introduced. The flame retardant mechanisms, preparation methods of these systems and market application of transparent flame retardant polycarbonate are summarized. The advantages and disadvantages of these systems and direction development in the future are pointed out.

KEYWORDS polycarbonate, transparence, environment-friendly flame retardant