

无卤阻燃 PC 及 PC/ABS 合金研究进展^{*}

彭华乔 夏祖西 于新华 苏正良

(中国民航总局第二研究所,成都 610041)

摘要 结合飞机使用的聚碳酸酯(PC)及 PC/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金,综述了 2000 年以来国内外有关 PC/PC/ABS 合金用无卤阻燃剂的研究进展,包括含磷阻燃剂、含硅阻燃剂、含硫阻燃剂和纳米阻燃技术等,介绍了它们的阻燃效果和阻燃机理等。指出采用含硅阻燃剂阻燃飞机部件用 PC 及 PC/ABS 合金是必然趋势。

关键词 聚碳酸酯 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 飞机 无卤阻燃剂 进展

众所周知,聚碳酸酯(PC)是一种分子主链中含有 $\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}$ 链节的热塑性工程塑料。它无臭、无毒、高度透明,呈无色或微黄色,具有优良的力学性能、良好的耐热性和耐低温性,在较宽的温度范围内力学性能、电性能稳定,尺寸稳定性好。PC/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金中,PC 主要贡献高耐热性、较好的韧性、高强度及阻燃性;而 ABS 价格低廉,性能优良,制品表面光泽性好,易于加工成型,因而它们在飞机上获得了广泛应用。据统计,仅一架波音型飞机上所用 PC 部件就达 2500 个,比如灯罩、飞机座舱玻璃和仪表板等,单机耗用 PC 约 2 t。但根据中国民用航空规章第 25 部的相关规定,舱内材料必须达到一定的阻燃性能,因而必须对飞机舱内 PC 及 PC/ABS 合金进行阻燃处理以保证航空安全。在“十一五”期间,我国将努力进一步提高航空安全水平,大力促进航空运输和通用航空的发展。预计“十一五”末全行业运输飞机将达到 1550 架,年均增长 13%,这给阻燃 PC 及 PC/ABS 合金的研究和应用带来良好的发展机遇。

由于 PC 主链上含有苯环,燃烧时可缩合成芳香型炭,成炭率较高,能自熄,阻燃等级为 UL94 V-2 级,但其燃烧时会滴下热熔体,易引起附近的材料着火。尽管含卤阻燃剂具有添加量少、阻燃效率高等优点,有关其对 PC 及 PC/ABS 合金的阻燃研究也有很多报道^[1-5],但由于含卤阻燃剂在燃烧过程中发烟量大,且释放出有毒、腐蚀性的气体,腐蚀设备^[6],若飞机一旦着火,则会给人员逃生和营救工作带来困难。而无卤阻燃剂具有阻燃效果好、污染小等特点。因此,笔者主要介绍 PC 及 PC/ABS 合金的无卤阻燃研究进展。

1 各类阻燃剂及纳米阻燃技术

1.1 含磷阻燃剂

含磷阻燃剂作为一种重要的无卤阻燃剂具有高效、低毒的优点,在阻燃 PC 及 PC/ABS 合金中有重要的应用价值。最具代表性的就是磷酸三苯酯(TPP)、间苯二酚-双(磷酸二甲酯)(RDP)和双酚 A-双(磷酸二甲酯)(BDP)。S. V. Levchik 等^[7]比较了它们三者对 PC/ABS 合金阻燃性能、热稳定性、水解稳定性和力学性能的影响,研究表明 TPP 的效果最差,BDP 的效果最优。而 K. H. Pawlowski 等^[8]的研究认为,对 PC/ABS 合金而言,TPP 在气相发挥阻燃作用,RDP 主

要在气相发挥阻燃作用并也有凝固相阻燃,而 BDP 主要在凝固相起到阻燃作用同时也有气相阻燃。从极限氧指数(LOI)测试来看,TPP 和 RDP 的阻燃效果略好于 BDP,而锥形量热测试的结果却是 BDP 最好。石建江等^[9]采用聚磷酸铵(APP)对 PC/ABS 合金进行阻燃改性,当 APP 添加量为 30 份时阻燃效果仍不理想;但若采用 22 份 APP 与 8 份季戊四醇(PER)复配阻燃则能使 LOI 达 33%,达到 UL94 V-0 级。S. Costanzi 等^[10]研究了次磷酸钙和次磷酸铝对 PC 阻燃性能的影响,结果表明添加 8% 的次磷酸钙能使 PC 达到 UL94 V-0 级,降低次磷酸钙的质量分数至 5%,并辅以 2% 的 TPP 也能使 PC 达到 UL94 V-0 级。B. Christine^[11]采用一种新型磷酸钠盐作为阻燃剂,其结构如图 1 所示。它在 PC 中的阻燃效率极高,仅需添加 0.1% 的该阻燃剂和 0.08% 的稳定剂,无需添加聚四氟乙烯作为抗熔滴剂就能使 PC 达到 UL94 V-0 级。

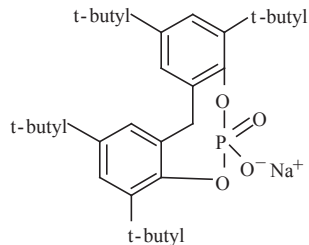


图 1 一种磷酸钠盐的结构示意图

红磷由于颜色问题,有关其对 PC 及 PC/ABS 合金的阻燃改性方面的研究较少^[12]。王勇等^[13]采用锥形量热仪研究了红磷阻燃 PC/ABS 合金的燃烧行为,结果表明红磷的加入能使 PC/ABS 合金的平均热释放速率和平均有效燃烧热降低,但效果不甚理想。

1.2 含硅阻燃剂

尽管含磷阻燃剂被认为是 PC 及 PC/ABS 合金无卤化阻燃的重要途径之一,也是应用较成熟和广泛的一种,但其易水解、加工和回收困难,因而促使人们寻找其它的无卤阻燃剂。含硅化合物作为新一代的环保型阻燃剂,以其高效阻

^{*} 中国民用航空总局基金资助项目(MHRD0624)

燃、低烟、低毒、无污染、对塑料的加工性能和物理力学性能影响小等优点而引人注目。

Zhong Hanfang 等^[14-15]合成了一种新型含硅阻燃剂 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物/乙烯基甲基二甲氧基硅烷/ N - β (氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(DVN)。当该阻燃剂的质量分数为30%时,能使PC/ABS合金的LOI从21.2%提高至27.2%。锥形量热测试结果表明,添加DVN后PC/ABS合金的热释放速率的峰值、平均热释放速率、总热释放、有效燃烧热都有所降低。扫描电子显微镜分析表明,阻燃PC/ABS合金燃烧后形成的炭层外表面较光滑而内表面蓬松,这为提高树脂的阻燃性能起到积极的作用。A. Nodera 等^[16-18]在PC/聚二甲氧基硅烷(PDMS)的结构性能方面做了大量的工作。研究表明,当PDMS的质量分数为1%时,PC/PDMS的LOI最高,达37%。Zhou Wenjun 等^[19]采用一种含甲基和苯基的硅树脂与PC均匀混合,当硅树脂的质量分数为5%时,材料的LOI达34%。热分析表明,硅树脂的加入提高了分解活化能和热稳定性。李晓俊等^[20]采用苯基甲基硅树脂对PC进行阻燃改性。试验结果表明,当苯基甲基硅树脂的质量分数为6%时,材料的LOI从28.0%提高到40.6%,阻燃等级由UL94 V-2级提高到UL94 V-0级,且能有效提高PC的缺口冲击强度、拉伸屈服强度及拉伸断裂强度。周文君等^[21]以苯基甲基硅烷和甲基甲基硅烷为原料,合成了一种甲基苯基硅树脂阻燃剂,它具有良好的热稳定性,对PC的阻燃效果佳。在PC中添加质量分数为5%的硅树脂能使其LOI达34.0%。硅树脂阻燃剂良好的热稳定性和在燃烧过程中促使体系成炭是阻燃的关键。王瑜润等^[22]以苯基三乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷和二甲基二乙氧基硅烷为单体合成了高苯基含量的硅树脂,当硅树脂中的苯基物质的量分数为90.0%时阻燃性能最好,LOI为34.5%,达到UL94 V-0级。当硅树脂中二官能度单体/三官能度单体的物质的量之比为1/3时,其柔顺性好,在PC中易分散,阻燃性好。M. Soyama 等^[23]采用飞灰(煤燃烧过程中排出的微小灰粒,SiO₂质量分数为67.89%)阻燃PC,当飞灰的质量分数为25%时,能使PC达到UL94 V-0级。阻燃机理研究表明,飞灰表面的羟基和PC上的羰基形成的氢键提高了PC的热稳定性及阻燃性能。许多专利也有将含硅阻燃剂用于PC阻燃改性的报道。H. J. Jung 等^[24]将1份甲基苯基硅氧烷及13份其它助剂加入到100份PC中,可使PC的阻燃等级达到UL94 V-0级。Ma Shiping 等^[25]采用PC/聚硅氧烷共聚物阻燃PC/ABS合金,当该阻燃剂的质量分数为2%时,合金的阻燃等级达到UL94 V-0级,缺口冲击强度有所提高。I. Akinari 等^[26]采用2份含苯基、甲基及甲氧基的聚硅氧烷和1份含甲基的聚硅氧烷阻燃PC/ABS合金,材料的阻燃等级达到UL94 V-0级。

1.3 含硫阻燃剂

一系列含硫化合物也被发现是PC及PC/ABS合金极有效的阻燃剂,所需用量甚低。Wang Yuzhong 等^[27]研究了对

二苯砷磺酸钾(SSK)、聚苯基膦酸二苯砷酯(PSPPP)对PC阻燃性能的影响。将0.5%的SSK和4.5%的PSPPP并用时,PC的LOI达36.8%,可达到UL94 V-0级,这两种阻燃剂之间存在着协同作用。Kissinger方法计算表明,在早期阶段阻燃剂的加入使活化能降低,加速了PC的热降解。

王玉忠等^[28]在专利中报道了SSK、二苯砷磺酸钠(SS-Na)分别与PSPPP、聚苯基膦酸双酚A酯(PDPPP)复合用于阻燃PC。该发明能大大提高PC的阻燃性能,增强芳砷磺酸盐与PC的相容性,解决了其易在PC中达到饱和添加量的问题,且能保持PC原有的透明性。陈国南^[29]发现采用0.1%的SSK就能使PC的LOI达到37.1%,阻燃等级达到UL94 V-0级,但用量进一步增加到0.5%时,阻燃作用反而降低。K. J. Blackburn 等^[30]添加0.08%的双(十二烷基苯磺酸酯)二钠盐及少量的增塑剂于PC中,所得材料的阻燃等级可达UL94 V-0级。Liu Shumei 等^[31]对SSK阻燃PC的热性能进行了研究。结果表明,当温度低于350℃时,SSK对PC的热稳定性影响不大,但初始分解温度和最大质量损失速率温度随着SSK含量的增加而降低。这可能是因为SSK分解产生的SO₂和H₂O使PC降解造成的。阻燃PC经LOI测试后的红外分析表明,生成了含高度交联的芳香酯和醚的残炭,其可抑制可燃气体和热量在PC体系中传递,从而提高阻燃性能。H. Nishihara^[32]采用聚苯乙烯磺酸钠盐作为阻燃剂,添加10%的该阻燃剂能得到较好的阻燃效果,且材料力学性能较好。J. M. D. Goossens 等^[33]采用亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯酯)为热稳定剂,四硬脂酸季戊四醇为脱模剂,添加0.25%的SSK就能使PC的阻燃等级达到UL94 V-0级。

1.4 纳米阻燃技术

20世纪80年代末兴起的聚合物/无机物纳米复合材料开辟了阻燃高分子材料的新途径,它不仅有可能达到很多使用场所要求的阻燃等级,而且能够保持甚至改善聚合物原有的性能,使得这类材料具有广阔的发展前景。近年来将纳米阻燃技术用于PC也有报道。

Yang Feng 等^[34]采用共混挤出方式制备了PC/Si纳米复合材料,锥形量热测试表明,添加3%的Si能使PC的热释放速率峰值和总热释放量分别下降14.6%和26.5%,这是由于硅纳米粒子的加入促进了炭的形成,从而形成隔绝层保护PC。B. Schartel 等^[35]指出纳米复合材料的两种阻燃机理,即隔绝层的形成和熔体粘度的增加,并分析了多壁碳纳米管对PC阻燃性能的影响。Zong Ruowen 等^[36-37]利用直接熔融插层技术制备PC/ABS/蒙脱土(MMT)纳米复合材料,用热重分析(TGA)法研究了PC/ABS合金和PC/ABS/MMT的热氧化降解行为。结果表明,MMT降低了材料的活化能,这说明PC/ABS/MMT纳米复合材料具有较高的热稳定性和阻燃性。

1.5 其它阻燃剂

PC及PC/ABS合金用其它无卤阻燃剂主要包括含硼阻燃剂、膨胀型阻燃剂等。A. B. Morgan 等^[38]合成了含苯基的

二硼酸(BDA),研究了其对 PC 阻燃性能的影响。当添加 5% 的该阻燃剂时,材料的残炭量为 30.0%,阻燃等级达到 UL94 V-0 级。阻燃机理研究表明,该化合物可能在 PC 加工过程中生成环硼氧烷的网状结构(BGN)(见图 2),它能起到隔热隔氧的作用。杨辉等^[39]采用 10% 的 2,4,8,10-四氧-3,9-二磷螺环[5,5]十一烷-3,9-二氧-3,9-二聚氰胺盐(IFR)(结构见图 3)阻燃 PC/ABS 合金,LOI 可达 32.7%,阻燃等级可达 UL94 V-0 级,拉伸强度为 42.0 MPa。

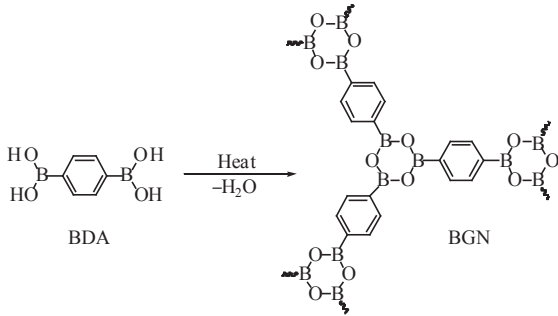


图 2 生成网状结构的环硼氧烷的路线图

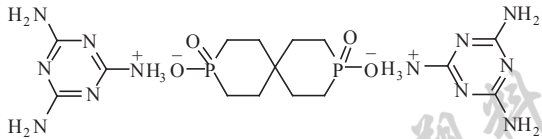


图 3 IFR 的结构示意图

2 结语

PC 及 PC/ABS 合金性能优良、加工容易、物美价廉,它们在飞机上的应用十分广泛,而且随着我国民航事业的飞速发展,对飞机舱内各部件用 PC 及 PC/ABS 合金的需求量将越来越大,因而对其进行阻燃化处理以保证飞行安全显得尤为重要。同时,大型飞机工程已被列入国家中长期科学和技术发展规划纲要和“十一五”规划纲要,这也给 PC 及 PC/ABS 合金的阻燃带来了新的机遇和挑战。纵观近年来 PC 及 PC/ABS 合金的阻燃剂研究开发与发展状况,含硅阻燃剂和含硫阻燃剂由于阻燃效率较高、环保而备受关注。但是由于含硫阻燃剂在燃烧过程中可能产生酸性气体而具有腐蚀作用,因此笔者认为采用含硅阻燃剂阻燃飞机上的 PC 及 PC/ABS 合金材料是必然趋势。

参考文献

- [1] 方晨鹏,等.材料科学与工程学报,2004,22(6):875-877.
- [2] Liu Changfeng, et al. Thin-wall housing: US, 6632870 [P]. 2000-03-28.
- [3] 孙清,等.塑料工业,2000,28(6):45-46.
- [4] Choi H J, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 75(3): 417-423.
- [5] 蒋智杰,等.塑料工业,2007,35(1):59-61,65.
- [6] 赫玉欣,等.化工新型材料,2007,35(4):16-19.
- [7] Levchik S V, et al. J Vinyl Addit Technol, 2001, 7(2): 98-103.
- [8] Pawlowski K H, et al. Polym Int, 2007, 56(11): 1404-1414.
- [9] 石建江,等.工程塑料应用,2006,34(8):57-59.
- [10] Costanzi S, et al. Halogen-free flame retardant polycarbonate compositions: US, 0082995 [P]. 2007-04-12.
- [11] Christine B. Aromatic phosphate acid ester flame retardant compositions: WO, 2007096260 [P]. 2007-08-30.
- [12] Kazuaki M, et al. Flame retardant plastic resin composition: US, 6329451 [P]. 2001-08-09.
- [13] 王勇,等.云南大学学报:自然科学版,2005,27(5A):484-487.
- [14] Zhong Hanfang, et al. Fire Mater, 2007, 31(6): 411-423.
- [15] Zhong Hanfang, et al. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45(13): 1542-1551.
- [16] Nodera A, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102(2): 1697-1705.
- [17] Nodera A, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 101(6): 3862-3868.
- [18] Nodera A, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 100(1): 565-575.
- [19] Zhou Wenjun, et al. Thermochim Acta, 2007, 31(6): 411-423.
- [20] 李晓俊,等.工程塑料应用,2005,33(2):16-18.
- [21] 周文君,等.化工学报,2006,57(9):2218-2222.
- [22] 王瑜润,等.化工新型材料,2007,35(4):55-56,62.
- [23] Soyama M, et al. Polym Adv Technol, 2007, 18(5): 386-391.
- [24] Jung H J, et al. Polycarbonate resin composition with improved light reflectance and flame retardancy: US, 0208128 [P]. 2007-09-06.
- [25] Ma Shiping, et al. Flame retardant thermoplastic polycarbonate compositions, method of manufacture, and method of use thereof: US, 0093591 [P]. 2007-04-26.
- [26] Akinari I, et al. Flame retardant resins compositions and molded articles: EP, 1342753 [P]. 2003-10-09.
- [27] Wang Yuzhong, et al. J Appl Polym Sci, 2003, 89(4): 882-889.
- [28] 王玉忠,等.高效无卤阻燃聚碳酸酯:中国,1435446 [P]. 2003-08-13.
- [29] 陈国南.广州化工,2006,34(4):55-57.
- [30] Blackburn K J, et al. Flame retardant polycarbonate resin/ABS graft copolymer blends: US, 6605659 [P]. 2003-08-29.
- [31] Liu Shumei, et al. Polym Degrad Stab, 2006, 91(8): 1808-1814.
- [32] Nishihara H. Fire retardance-imparting additive: US, 6346574 [P]. 2002-02-12.
- [33] Goossens J M D, et al. Transparent, fire-resistant polycarbonate composition: WO, 02081566 [P]. 2002-10-17.
- [34] Yang Feng, et al. Polym Adv Technol, 2006, 17(4): 320-326.
- [35] Schartel B, et al. Polym Adv Technol, 2006, 17(9/10): 772-777.
- [36] Zong Ruowen, et al. Fire Safe Sci, 2004, 13(2): 116-122.
- [37] Zong Ruowen, et al. Polym Degrad Stab, 2004, 83(3): 423-428.
- [38] Morgan A B, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 76(8): 1257-1268.
- [39] 杨辉,等.自熄型无卤阻燃 PC/ABS 合金及其制备工艺:中国,1807506 [P]. 2006-07-26.

DEVELOPMENT OF HALOGEN-FREE FLAME-RETARDANT PC AND PC/ABS

Peng Huaqiao, Xia Zuxi, Yu Xinhua, Su Zhengliang

(The Second Research Institute of General Administration of Civil Aviation of China, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT Concerning PC and PC/ABS alloy used in airplane, the development of halogen-free flame retardants for PC and PC/ABS was reviewed, which included phosphorus-containing flame retardant, silicon-containing flame retardant, sulfur-containing flame retardant, nanotechnology and so on. Furthermore, the effect and mechanism of flame retardancy were introduced. It was pointed out that using silicon-containing flame retardant in PC and PC/ABS alloy which was used for making airplane parts was certain trend.

KEYWORDS polycarbonate, ABS, airplane, halogen-free flame retardant, development

欢迎订阅 2008 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明
订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 23 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA)千种表。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 120 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获 5 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA)收录。2008 年定价 10.0 元/期, 全年 60 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片)免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2007 年底共 35 卷 218 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2007 年底共 16 卷 59 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 150 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878224
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	19
1990 ~1992	12	1.4	16.8	23
1993、1994	10	2.4	24	30
1995	6	2.8	16.8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3.5	21	27
1998	12	3.5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5.5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6.5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7.5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
合 计	189		800(优惠)	900(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999	4	3.5	14	60
2000	4	4	16	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7.5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	60(单册)
合 计	65		350(优惠)	380(优惠)