

聚碳酸酯用无卤阻燃剂研究进展

董全霄 杨 伟 杨鸣波

(四川大学高分子材料科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 综述了近年来国内外有关聚碳酸酯及其合金用无卤阻燃剂研究进展, 包括磷系、芳香磺酸盐系、硅系、硼系及其它阻燃体系, 简要介绍了它们的阻燃机理, 并评价其优缺点; 指出了阻燃剂的研究发展趋势。

关键词 聚碳酸酯 无卤阻燃剂 研究进展

聚碳酸酯(PC)具有突出的冲击性能、透明性、尺寸稳定性, 优良的力学性能和电性能, 较高的玻璃化转变温度(140~150℃)、热变形温度(132~138℃), 以及较宽的使用温度范围(-60~120℃), 广泛应用于电子电气、建筑、包装、医疗器械、光学仪器、交通运输等领域, 并迅速向航空、航天、计算机等领域发展。据业内人士估计, 全球市场对PC的需求量以年均8%~10%的速度增长, DVD用光学级PC将成为PC的主要增长领域。2002~2008年我国市场对PC的需求年均增长率为10.4%。PC的阻燃性(氧指数为21%~24%, 阻燃性能达到UL94V-2级)虽然优于普通的热塑性聚合物(如聚乙烯、聚丙烯等), 但仍难以满足某些应用领域对阻燃性能的要求, 因此须对PC进行阻燃改性^[1~7]。

一般, 通过向聚合物中添加阻燃剂或在聚合物合成过程中引入溴、磷、硅等元素可达到阻燃改性的目的。目前PC用阻燃剂有四溴双酚A(TBBPA)、十溴二苯醚(DBDPO)、聚二溴苯醚(PDBPO)、十四溴二苯氧基苯(DBDPOB)等^[2]。德国等欧洲国家与美国在多溴二苯醚等卤系阻燃剂的毒性与环境问题上存在争议, 且卤系阻燃剂裂解时产生的腐蚀性气体易导致电子电气设备关键部件的失灵^[8], 因此, 非卤或低卤、抑烟、低毒、高效化、多功能复合化已成为阻燃剂开发及应用研究领域的热点^[9], 笔者现综述PC用磷系、芳香磺酸盐系、硅系、硼系等阻燃剂的研究进展。

1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是一类除对聚苯乙烯和聚烯烃等以外的聚合物都非常有效的阻燃剂, 具有低毒、持久、价廉、热稳定性好等特点, 目前已经得到广泛应用, 美国磷系阻燃剂的消费量已经超过溴系阻燃剂。近10年磷系阻燃剂也已成为国内阻燃剂研究与开发的热点, 目前已开发出30多个品种。磷系阻燃剂与卤系阻燃剂并用, 其协同阻燃效果更佳。磷系阻燃剂分为磷酸酯类、氧化磷类、盐类、杂环类等系列。但磷系阻燃剂易腐蚀模具, 降低聚合物的加工性能, 并且有毒性物质易从塑料中渗出, 造成二次污染^[10]。

Wang C. S. 等^[11]以双苯基碳酸酯(DBP)、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, 当磷的质量分数仅为0.75%时, 材料的氧指数达31%, 且随磷含量的增加而增大。其阻燃机理为: 当材料燃烧时ODOPB吸热脱水, 放出

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, 提高了聚合物的热分解温度。

B. M. Alexander 等^[12]合成了含炔、磷的阻燃剂, 研究了其对PC阻燃性能的影响。当阻燃剂质量分数为10%时, 材料的阻燃性能达UL94V-0级。V. L. Sergei 等^[13, 14]研究了DBP、磷酸三苯酯(TPP)及间苯二酚双(二苯基)磷酸酯(RDP)对ABS/PC合金阻燃性能的影响。结果表明, 这3种阻燃剂主要是固相阻燃, 并且DBP的热稳定性、阻燃性、耐水解性优于RDP和TPP, 添加DBP至磷质量分数为1%时, ABS/PC(3/1)合金的阻燃性能达UL94V-0级。一般情况下, 添加0.5%的聚四氟乙烯可以防止材料的熔滴滴落^[5], 降低阻燃剂用量。

2 芳香磺酸盐系阻燃剂

早在20世纪70年代, 就有人发现无机和有机芳香族磺酸盐(酯)是PC极有效的阻燃剂^[5], 见表1。例如, 当2, 4, 5-三氯苯磺酸钠(钾)的质量分数为0.1%时, PC的阻燃性能可达UL94V-0级^[15]。但磺酸盐阻燃PC存在水解稳定性欠佳、价格偏高等缺陷, 从而限制了其广泛应用。

表1 磺酸盐高效阻燃剂

阻 燃 剂	质量分数 / %	氧指数 / %
芳香族磺酰胺的金属盐	0.05 ~0.20	29 ~40
全氟硼酸盐金属盐 + 有机硅	0.01 ~0.03	27 ~38
全氟钛酸酯	0.01 ~0.10	29 ~41
芳香族磺酰胺金属盐 + 全氟金属盐 + 含卤有机化合物	0.01 ~0.10	26 ~39

N. Akio 等^[16]研究了全氟丁基磺酸锂(LiFBS)、全氟丁基磺酸钠(NaFBS)、全氟丁基磺酸钾(KFBS)等对PC阻燃性能的影响。结果表明, 少量的阻燃剂即可显著提高PC的氧指数; 当阻燃剂的分解温度和阻燃改性PC的最高分解温度相近时, 阻燃剂的阻燃效率最高。其阻燃机理为: 在燃烧过程中, 有机金属盐加速了PC的分解速率, 迅速形成的炭层结构阻止了氧气和热量向材料内部传递。

Huang X. B. 等^[17]采用KFBS作为PC的阻燃剂并对其阻燃机理进行了研究。当KFBS质量分数为0.1%时, 材料的阻燃性能达UL94V-0级, 并能防止熔滴滴落。其阻燃机理主要为: 阻燃剂在受热或火焰作用下放出的三氧化硫使

PC 膨胀并迅速分解而形成炭层^[5],从而阻止热量和氧气向材料内部扩散。

Wang Y. Z. 等^[18]研究了对二苯砷磺酸钾(SSK)、聚苯基磷酸二苯砷酯(PSPPP)对PC阻燃性能的影响。当SSK的质量分数为1%时,材料的阻燃性能最佳,氧指数为34.8%,阻燃性能达到UL 94 V-0级;0.5%的SSK与4.5%的PSPPP并用时,材料的氧指数达36.8%。

3 硅系阻燃剂

硅氧烷化合物与有机金属盐具有协同阻燃效应。支化的聚甲基硅氧烷不仅能够提高材料的氧指数,而且还可以降低热量释放速率,抑制烟的生成,当硅系阻燃剂与卤系阻燃剂并用时的阻燃效率更高^[4]。

M. Iji 等^[10]发现,分子链中含有甲基和苯基,并且端基为甲基的支化硅氧烷对PC的阻燃效果最好。当硅氧烷的质量分数为6%时,材料的氧指数高达40.6%。由于硅系阻燃剂与PC相容性好,其加入不但不会降低材料的其它主要性能,而且还可以提高材料的缺口冲击强度、拉伸屈服强度及拉伸断裂强度^[19]。硅系阻燃剂的阻燃机理为:当材料被引燃时,硅氧烷迅速迁移到PC表面形成保护层隔氧、隔热,阻止下层继续燃烧。低分子量阻燃剂的分子迁移速率快,可使材料的氧指数提高。通过调整芳香基的含量、主链支化度、分子量等可控制其在加工和燃烧时向材料表面的迁移。但硅系阻燃剂的昂贵价格,限制了其广泛应用。

N. Akio 等^[20]发现,当聚二甲基硅氧烷(PDMS)的质量分数为1%时,PC/PDMS共聚物的氧指数最高,达37%。

据报道^[21],GE公司于2003年5月推出的透明PC/硅氧烷共聚物(Clear L EXAN EXL)具有优良的低温韧性、加工性及耐化学药品性,阻燃性能达UL 94 V-0级。

4 硼系阻燃剂

硼系阻燃剂对PC的阻燃效率不高,通常和聚硅氧烷并用才能达到较好的效果^[4]。B. M. Alexander 等^[22]研究了含硼阻燃剂对PC阻燃性能的影响。当含硼阻燃剂的质量分数为5%时,材料的阻燃性能达UL 94 V-0级,当其与氢氧化镁并用时效果更佳。

5 其它阻燃体系

氢氧化镁和氢氧化铝是无卤阻燃的主力军。但由于无卤阻燃剂的添加量过大有时甚至超过聚合物本身的用量,通常要经过表面活化处理以提高无机粒子与聚合物的相容性,从而降低其对材料力学性能的影响。

此外,纳米级助剂微小的添加量即可达到或优于高添加量普通级助剂所达到的效果,因此已普遍地应用于各种塑性制品^[20,23]。但是由于纳米粒子存在团簇效应,目前很少有研究者将纳米阻燃剂用于PC。S. Nazare 等^[24]认为纳米阻

燃剂阻燃性能的好坏取决于其性质,在燃烧过程中纳米阻燃剂能够加速炭层形成,降低热释放速率,但不能降低热量的释放量,可使材料缓慢燃烧,但难以自熄。添加纳米阻燃剂的材料,其阻燃性能达不到UL 94 V-0级,因而未被商品化。纳米阻燃剂可与其它阻燃剂并用,可降低阻燃剂的用量,降低对材料其它性能的影响。

6 结语

PC是一种综合性能很好的热塑性工程塑料,其阻燃性能日益受到关注。磷系阻燃剂容易腐蚀模具,降低PC的加工性能,一般用于PC合金,很少单独用于PC;芳香磺酸盐系阻燃剂是阻燃效率最高的一种,但其价格昂贵,未被广泛应用;硅系阻燃剂良好的综合性能被GE、Bayer等大公司关注,成为目前阻燃家族的焦点;新兴的纳米阻燃剂只能降低热释放速率,而不能降低热量的释放量,很少单独用于阻燃,常与其它阻燃剂并用。一般硼系阻燃剂的效率很低,很少应用于PC。

纵观近年来的阻燃剂研究开发与发展状况,可看出其发展趋势为环保化、低毒化、高效化、多功能化、纳米化、微胶囊化及复配技术的应用。如何通过复配技术开发出性能优异的新型阻燃剂,是阻燃剂研究的重要课题,也应该是阻燃剂发展非常重要的方向。

参考文献

- 1 王永强. 阻燃材料及应用技术. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 2 张军, 等. 聚合物燃烧与阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- 3 钱知勉. 广东塑料, 2005(8): 37
- 4 Sergei V L, et al. Polym Int, 2005, 54(1): 981
- 5 Innes J, et al. Plast Addit Compou, 2006, 8(1): 26
- 6 曹文鑫. 新材料产业, 2001, 9(26): 22
- 7 《塑料工业》编辑部. 塑料工业, 2005, 33(3): 13
- 8 欧育湘. 塑料科技, 2003, 31(1): 1
- 9 彭治汉. 合成树脂及塑料, 1999, 16(5): 48
- 10 Iji M, et al. Adv Polym Technol, 1998, 9(10/11): 593
- 11 Wang C S, et al. J Polym Res, 1999, 6(3): 153
- 12 Alexander B M, et al. Appl Polym Sci, 1999, 73(5): 718
- 13 Sergei V L, et al. J Vinyl Addit Technol, 2000, 6(3): 123
- 14 Sergei V L, et al. J Vinyl Addit Technol, 2001, 7(2): 98
- 15 欧育湘. 科技进展, 2000, 28(2,3): 27
- 16 Akio N, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(5): 2139
- 17 Huang X B, et al. Polym Deg Stab, 2006, 91(3): 613
- 18 Wang Y Z, et al. J Polym Sci, 2003, 89(4): 882
- 19 李晓俊, 等. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 18
- 20 Akio N, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 101(6): 567
- 21 吕彦杰. 国外化工信息, 2004, 22(8): 80
- 22 Alexander B M, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 76(8): 1268
- 23 Alexander B M. Polym Adv Technol, 2006, 17(4): 206
- 24 Nazare S, et al. Polym Adv Technol, 2006, 17(4): 294

PROGRESS IN HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT USING FOR POLYCARBONATE

Dong Quanxiao, Yang Wei, Yang Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The development on flame retardant using for polycarbonate and polycarbonate-based blends, including phosphorus-containing, sulfur-containing, siloxanes-containing, boron-containing and other flame-retardant systems is reviewed. The flame retardant mechanisms of these systems are briefly introduced, and their advantages and disadvantages are also evaluated. Finally, the development trend for flame retardant is presented.

KEYWORDS polycarbonate, halogen-free flame retardant, progress

UHMWPE 管材加工技术研制成功

由北京化工大学开发成功的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)连续挤出成型管材(棒材)生产技术,日前成功解决了UHMWPE难以连续成型加工的难题。

UHMWPE具有无毒、轻质、价廉、吸水率低及较好的超低温使用性能,特别是它的耐冲击性、耐磨损性、耐化学药品性、自润滑性及吸收冲击这五个特性是目前所有塑料中最好的。采用该材料制成的管材可替代钢管、铸铁管、不锈钢管、尼龙管、聚四氟乙烯管、石棉水泥管等广泛用于冶金、矿山、电力、煤炭、建筑等行业的物料输送。(卓创资讯)

德国赛在上海投资兴建聚合及改性工厂

德国赛公司将于2007年在上海的多用户基地建造一家特种尼龙聚合工厂和一家改性工厂。一旦获得相关许可,两家工厂将分别于2007年3月和7月份开始施工,并计划于2008年1月投入运营。这一数百万欧元的本土生产投资项目将显著扩大其高性能聚合物业务部在亚洲市场特别是在快速发展的中国市场的业务。

全球市场特种尼龙的年均增长率为5%,而亚洲市场的年均增长率则超过了10%。新建尼龙聚合工厂将采用中国本土原材料,改性工厂可生产适应当地需求的模塑混合料。为了开拓市场,高性能聚合物业务部正在上海基地筹建新的技术中心,该中心预计将于2007年中旬正式投入运营。

总部设在德国马尔市的高性能聚合物业务部,主要生产特种高性能聚合物的产品,产品包括尼龙12、尼龙612、透明特种尼龙及聚醚醚酮等。此次在上海筹建的改性工厂将可改性生产该部门产品系列中的多种高性能产品。(工塑)

欢迎订阅《化学建材》(双月刊)

《化学建材》是全国化学建材协调组指定刊物,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊。刊号:ISSN 1004-1672;CN 31-1603/TU。

《化学建材》由上海市建筑科学研究院(集团)有限公司主办,1985年创刊。本刊积极宣传国家推进化学建材产业发展的各项方针政策,及时报道化学建材行业发展的技术信息。主要报道内容:专题综述、建筑塑料(塑料门窗、建筑塑料管)、建筑涂料、建筑胶粘剂、建筑防水材料、混凝土外加剂、建筑保温材料等。

各地邮局均可订阅,邮发代号:4-638,读者也可直接汇款至本刊编辑部订阅。定价:每期7元,全年定价42元。欢迎刊登广告,本刊广告经营许可证号:3101044000022

地址:上海市市南宛平南路75号 邮编:200032
电话:(021) 64687232、64390809 转 343 传真:(021)

64687232 E-mail: hxjc@sribs.jk.sh.cn hxjcjb@online.sh.cn
http://hxjc.chinajournal.net.cn

欢迎订阅2007年《化工新型材料》

《化工新型材料》创刊于1973年,系中国化工信息中心主办的化工科技类刊物。《化工新型材料》为中文核心期刊,《美国化学文摘(CA)》收录期刊,《中国化学化工文摘》来源刊物,中国学术期刊综合评价数据库来源期刊,《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊。

《化工新型材料》主要报道国内外新近发展和正在开发的具有某些优异性能或特种功能的先进化工材料的研究开发、技术创新、生产制造、加工应用、市场动向及产品发展趋势。《化工新型材料》为月刊,大16开。全国各地邮局均可订阅或通过编辑部直接订阅。国际刊号:ISSN 1006-3536;

国内刊号:CN 11-2357/TQ,国内定价:10元/期,120元/年。邮发代号:82-816

地址:北京安定门外小关街53号 邮编:100029 电话:(010) 64437113 64444093-843,844 传真:(010) 64437113 E-mail: hgxx@cheminfo.gov.cn 开户行:北京农业银行亚运村支行营业室 户名:北京中化信深达信息技术有限公司 帐号:230101040001610

欢迎订阅《塑料制造》杂志

《塑料制造》(月刊)创刊于1976年,由广东省塑料工业协会主办,每月1日出版,面向全国发行。《广东塑料》于2006年4月正式更名为《塑料制造》。

《塑料制造》以“汇行业信息,推高科技,办精品刊物,促产业兴盛”为办刊宗旨,及时准确地报道国内外塑料工业的发展趋势。介绍塑料行业科学研究、加工生产、实际应用的新技术、新产品;关注塑料工业的最新动态,发布国内外最新行业信息,是塑料行业从业人员的良师益友。

主要栏目:加工应用、新技术新产品、综述、机械与模具、试验研究、粤港快递、产业资讯、专家视点、现场聚焦、国际传真、展会速递等。读者对象:从事塑料加工企业的管理、营销、生产、科研人员及高等院校的师生等。

本刊为大16开,定价10元/本,全年共12期,共计120元。国际标准刊号:ISSN1727-2890,原国内统一刊号:CN44-1256/TQ。需订阅者可直接与本刊发行部联系。

地址:广东省深圳市福田区梅华路东方富苑南座1204室《塑料制造》发行部 联系人:张献 邮编:518049 电话:0755-83127811 83127911 传真:0755-83106852
Http://www.cn-plastics.net E-mail: szpfc@126.com