

上海交通大学学术出版基金资助

无卤含硅阻燃剂的 合成及作用机理

韦 平 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

无卤含硅阻燃剂的合成及作用机理

韦 平 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

以新型的无卤含硅阻燃剂的合成及作用机理为主线,系统论述8种新型的含硅、磷、氮或硅磷无卤阻燃剂的设计、合成并首次应用在PC、PC/ABS上的应用。讨论了PC和PC/AES的相形态发展,断裂韧性及阻燃性能,研究了蒙特土纳米粒子对PC/ABS及PC/AES的流变性、热稳定性和阻燃性的影响。本书是一部原创性阻燃PC/ABS的学术专著,内容新颖,系统,具有前沿实用性。本书共分为8章,第1章综述了各类阻燃剂,第2章~第7章阐述了无卤含硅阻燃剂的研究成果,第8章探讨了含硅无卤阻燃剂及阻燃PC/ABS复合材料的热降解机理。本书可供相关的工程技术人员使用,可供大学生和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

无卤含硅阻燃剂的合成及作用机理/韦平编著.

—上海:上海交通大学出版社,2013

ISBN 978-7-313-09072-0

I. 无... II. 韦... III. 阻燃剂—研究
IV. TQ569

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第116223号

无卤含硅阻燃剂的合成及作用机理

韦 平 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路951号 邮政编码200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

上海万卷印刷有限公司印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×960mm 1/16 印张:11.25 字数:212千字

2013年8月第1版 2013年8月第1次印刷

ISBN 978-7-313-09072-0/TQ 定价:49.00元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:021-56928211

前 言

随着我国经济发展的需要和各类塑料制品的应用普及,高分子材料的广泛应用正带动着阻燃剂的迅速发展。阻燃剂作为塑料助剂中的重要品种,其应用也日益广泛,需求品种和产量不断增加。阻燃剂在化学建材、电子电器、交通运输、航空航天、日用家具、室内装饰、衣食住行等各个领域中具有广阔的市场前景。此外,煤田、油田、森林灭火等领域也促进了中国阻燃、灭火剂研究生产较快的发展。近几年来,中国阻燃剂的生产和消费形势持续发展,阻燃剂已发展成为仅次于增塑剂的第二大高分子材料改性添加剂。

随着人们环保意识的增强,国际上禁止使用卤素的呼声越来越高,开发新型无卤阻燃剂已成为当前阻燃剂发展的热点。硅是一种无毒的元素,含硅化合物可通过在固相中成炭或在气相中捕捉活性自由基或两者同时发挥作用来提高材料的阻燃性能和热稳定性能。研究发现,聚合物主链中的硅氧链能促进体系在高温下成炭,而炭层中的硅氧链又有助于形成连续的、抗氧化的硅酸盐保护层,因而可显著提高材料的抗高温氧化性能并保护炭层下的基材免遭破坏。与现存的阻燃材料相比,硅化物使材料燃烧时生成的烟量和腐蚀性气体量大为降低。它们对环境的压力小,这是人们对当代阻燃材料所特别期望的。有机硅作为阻燃剂已逐渐引起人们的注意,研究表明硅化物与磷化物有协同阻燃作用。

PC/ABS 合金作为迄今为止最成功的高分子合金,具有 PC、ABS 两者的优良性能,并弥补了各自的不足,被广泛应用于很多领域。然而 ABS 树脂是一种易燃的高分子,其燃烧速度很快,燃烧时产生大量黑烟,离火后仍然继续燃烧,这就导致了 PC/ABS 合金的阻燃性能相比于 PC 较差,在空气中燃烧且不能自熄,限制了材料的应用范围。PC/ABS 阻燃合金的开发已成为当今世界各大公司研究的一个热点,目前 PC/ABS 的无卤阻燃仍以磷酸酯为主。而大部分的磷酸酯阻燃剂呈液态会严重影响其加工。

硅系阻燃剂是阻燃剂家族中的新秀,它的开发相对于卤系和磷系阻燃剂来说要晚很多,开始于 20 世纪 80 年代初期,但它正以其优异的阻燃性(低燃速、低释热、防滴落)、良好的加工性(高流动性)以及满意的力学性能(尤其是低温冲击强度),特别是对环境友好(低烟、低 CO 生成量)而备受人们重视,有着广阔的发展前景。

本书主要是针对 PC/ABS 合金成炭性能差的特点,分别以价廉的季戊四醇,三氯氧磷和常见硅氧烷等为原料,从分子设计和合成着手,将多种阻燃官能团结合到单分子阻燃剂中,合成了一系列高效无卤的含硅、磷、氮于一体的阻燃剂并对其结构做了表征。将一定量的磷硅氮阻燃剂和 PC/ABS 混合,通过 LOI, TGA, SEM, FTIR, XPS 等对其燃烧性能、热性能、成炭的相形态进行系统研究,并对其阻燃机理进行探讨。同时与商品化阻燃剂效果做对比分析。

本书是作者结合自己长期在无卤阻燃剂的合成及阻燃聚合物材料方面的研究工作及与国内外同行技术交流的心得,以新型的含硅无卤阻燃剂的合成及作用机理为主线,对阻燃 PC, PC/ABS 材料做了较全面和系统的论述,汇集了首次合成的 8 种阻燃剂及其首次在 PC, PC/ABS 的应用。用共混的方法研究了 PC 和 PC/AES 的相形态发展,断裂韧性及阻燃性能,研究了蒙特土纳米粒子对 PC/ABS 及 PC/AES 的流变性,热稳定性及阻燃性的作用。本书内容新颖、系统,具有前沿实用性。本书共分为 8 章,第 1 章综述了各类阻燃剂,第 2 章~第 7 章阐述了无卤含硅阻燃剂的研究成果,第 8 章探讨了含硅无卤阻燃剂及阻燃 PC/ABS 复合材料的热降解机理。该书部分内容已发表在国际刊物 SCI 源刊物,部分已授权或申请了国际专利及中国发明专利。感谢张勇教授、江平开教授、田国华副教授、仲含芳、刘波、吴丹、疏引、闵峰、钱勇、李林科、俞海州等博、硕士研究生以及卓景德博士(Jinder Zhuo)对本书工作所做的贡献。

尽管作者作了很大的努力,力图使本书令人满意,但限于作者的水平和能力,书中如有不妥和错误之处,期望读者提出意见并指正。

编者 韦 平

2012 年 10 月 10 日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 卤素阻燃 PC/ABS	3
1.3 卤磷阻燃 PC/ABS	4
1.4 磷类阻燃 PC/ABS	4
1.5 磺酸盐类阻燃 PC/ABS	7
1.6 纳米阻燃 PC/ABS	8
1.7 参考文献	10
第 2 章 间苯二酚螺环磷酸酯(BPSPBP)的合成及对 PC 的 阻燃研究	13
2.1 阻燃剂 PSBPBP 的合成	13
2.1.1 氯化螺环磷酸酯烷(SPDPC)的合成	13
2.1.2 间苯二酚螺环磷酸酯(BPSPBP)的合成	14
2.1.3 阻燃剂 PSBPBP 的合成	14
2.1.4 BPSPBP 的合成工艺研究	15
2.1.5 BPSPBP 的结构表征	17
2.1.6 PSBPBP 的结构表征	18
2.2 PC/BPSPBP 和 PC/PSBPBP 阻燃复合材料	20
2.2.1 PC/BPSPBP 和 PC/PSBPBP 复合物的制备	20
2.2.2 PSBPBP 对 PC 阻燃性能的影响	20
2.2.3 PSBPBP 对 PC 热降解性能的影响	21
2.2.4 PSBPBP 对 PC 力学性能的影响	24
2.2.5 PSBPBP 对 PC 成炭过程的影响	26
2.2.6 PSBPBP 对 PC 残炭形貌的影响	27
2.2.7 PSBPBP 对成炭结构的影响	28
2.3 滑石粉对 PC/PSBPBP 的阻燃协效作用	31

2 无卤含硅阻燃剂的合成及作用机理

2.3.1 PC/PSBPBP/滑石粉复合物的制备	32
2.3.2 滑石粉对 PC/PSBPBP 的协效阻燃作用	32
2.3.3 滑石粉对 PC/PSBPBP 热稳定性的影响	33
2.3.4 滑石粉对 PC/PSBPBP 残炭形貌的影响	35
2.3.5 滑石粉对 PC/PSBPBP 成炭过程的影响	37
2.4 本章小结	38
2.5 参考文献	38

第3章 新型 DOPO 含硅阻燃剂的合成及阻燃 PC/ABS 热降解动力学的研究

3.1 引言	41
3.2 DOPO 衍生物 DPWDF 的合成及在 PC/ABS 中的应用	44
3.2.1 DOPO 衍生物 DPWDF 阻燃剂的合成	44
3.2.2 DPWDF 的结构表征	44
3.2.3 DPWDF 的热性能分析	45
3.2.4 PC/ABS/DPWDF 的阻燃性能	47
3.2.5 PC/ABS/DPWDF 的热降解动力学研究	47
3.3 DOPO 衍生物 DPA-SiN 的合成及在 PC/ABS 中的应用	51
3.3.1 DOPO 衍生物 DPA-SiN 的合成	51
3.3.2 阻燃元素含量对阻燃性能的影响	54
3.3.3 DPA-SiN 的热性能	54
3.3.4 DOPO 衍生物 DPA-SiN 对 PC/ABS 阻燃性能的影响	56
3.3.5 PC/ABS/DPA-SiN 的燃烧性能分析	57
3.3.6 DPA-SiN 阻燃 PC/ABS 的 TGA 分析	59
3.3.7 阻燃性能与燃烧形成炭层的关系	62
3.3.8 PC/ABS/DPA-SiN 在 400℃ 下的 FTIR 分析	63
3.4 本章小结	65
3.5 参考文献	65

第4章 DOPO 衍生物含磷聚硅氧烷阻燃剂(DVP)的合成及对 PC/ABS 的阻燃性能研究

4.1 引言	67
4.2 中间产物 DOPO-VMDMS 的合成	67
4.3 含磷聚硅氧烷阻燃剂(DVP)的合成	68

4.4 中间体 DOPO-VMDMS 的结构表征	69
4.4.1 红外光谱分析	69
4.4.2 中间产物的核磁共振 ^1H 和 ^{31}P 核磁谱	70
4.5 DVP 的结构表征	71
4.5.1 DVP 分子量测定	71
4.5.2 FTIR 分析	71
4.5.3 DVP 的 ^1H 和 ^{31}P 核磁谱	72
4.5.4 热重分析	73
4.6 DVP 在 PC/ABS 中的应用	74
4.6.1 DVP 对 PC/ABS 阻燃性能的影响	74
4.6.2 DVP-III 对 PC/ABS 热性能的影响	77
4.6.3 动态力学性能	80
4.6.4 DSC 测试	81
4.6.5 DVP-III 对 PC/ABS 残炭形貌的影响	82
4.7 本章小结	84
4.8 参考文献	85
第 5 章 纳米 OMT 在 PC/ABS 中的应用	88
5.1 引言	88
5.2 PC/ABS 纳米复合物的制备	88
5.3 纳米蒙脱土在 PC/ABS 中的分散	89
5.4 PC/ABS 纳米复合材料的热重分析	93
5.5 纳米复合材料的阻燃性能	96
5.6 纳米复合材料的炭层结构	98
5.7 本章小结	99
5.8 参考文献	100
第 6 章 基于双螺环的磷硅阻燃剂 PSN 的合成及对 PC/ABS 的 阻燃作用	102
6.1 引言	102
6.2 磷硅氮阻燃剂 PSN 的合成与表征	102
6.2.1 磷硅氮阻燃剂 PSN 的合成	102
6.2.2 季戊四醇双磷酸酯二磷酰氯和磷硅氮阻燃剂 PSN 的结构表征	103

6.2.3 磷硅氮阻燃剂 PSN 的热性能	107
6.3 阻燃剂 PSN 对 PC/ABS 阻燃性能及热性能的影响	109
6.3.1 阻燃剂添加量变化对 PC/ABS 阻燃性能的影响	109
6.3.2 磷硅氮阻燃剂 PSN 对 PC/ABS 热降解性能的作用	111
6.3.3 磷硅氮阻燃剂 PSN 对 PC/ABS 成炭过程的影响	121
6.3.4 磷硅氮阻燃剂 PSN 的添加对 PC/ABS 残炭形貌的作用	123
6.4 本章小结	124
6.5 参考文献	125
第 7 章 PC/AES 及其共混物的力学性能、热稳定性和阻燃性能 ..	127
7.1 引言	127
7.2 PC/AES 共混物的应力-应变曲线	128
7.3 PC/AES 共混物的力学性能	129
7.4 PC/AES 共混物的稳态流变行为	130
7.5 PC/AES 复合材料的性能	131
7.5.1 PC/KSS 复合材料阻燃性能	131
7.5.2 KSS 对 PC 热稳定性能的影响	132
7.5.3 PC/KSS 的动态热降解动力学	133
7.5.4 BDP 对 AES 阻燃性能的影响	134
7.5.5 BDP 对 AES 热稳定性能的影响	135
7.5.6 BDP 对 AES 热降解动力学的影响	136
7.6 PC/AES 纳米复合材料	139
7.6.1 XRD 结果	139
7.6.2 纳米 PC/AES 复合材料的热稳定性	141
7.6.3 纳米 PC/AES 复合材料动态热降解动力学分析	142
7.6.4 纳米 PC/AES 复合材料相形态研究	145
7.7 本章小结	147
7.8 参考文献	147
第 8 章 无卤含硅磷酸酯阻燃 PC/ABS 复合材料的降解过程研究	149
8.1 引言	149
8.2 阻燃复合材料的制备	149
8.3 阻燃复合材料的降解动力学研究	149

8.4	TG-FTIR 联用结果分析	156
8.5	残炭组分分析	162
8.6	本章小结	163
8.7	参考文献	164
索引		165

第1章 绪 论

1.1 引 言

当今,合成高分子材料正在迅速取代传统的金属材料,但其易燃的特点,使大多数聚合物材料必须要有令人满意的抗火能力,才能确保使用的安全。含卤阻燃体系因在高温燃烧时放出有毒气体而被禁用。欧盟自 2006 年 7 月已实施电子产品无卤化,我国也于 2007 年 7 月 1 日推出了相应的法规并从 2008 年 7 月开始实施,但目前我国含卤阻燃材料仍占多数,无卤化面临着极大的机遇和挑战。实现无卤阻燃的途径主要是在基材中添加氢氧化镁、氢氧化铝、硼酸锌和膨胀石墨等,但因其阻燃效能低,需要高的填充量才能达到较好的阻燃效果,往往会使基材的力学性能降低。此外,虽然磷氮类的膨胀型阻燃剂的阻燃效能较高,但易迁出、潮解等问题限制了实际应用^[1~9]。如何实现材料的阻燃,但不严重恶化材料的力学、电学等性能是阻燃界努力追求的方向,也是材料研究的难点之一。

高分子材料具有质量轻、韧性好、易于加工成型、生产过程耗能低等优点,在许多领域已经大量取代了其他材料,如陶瓷、金属、玻璃和木材。随着汽车、家电、电子、机械和其他高科技行业的快速发展,对高分子材料尤其是塑料的需用量不断增长。相对于通用塑料而言,工程塑料性能优良,具有更高的附加值和科技提升空间,可以替代金属用作结构材料,被广泛用于电子电气、交通运输、机械设备及日常生活用品等领域,在国民经济中具有显著的地位。在塑料工业 100 多年的发展历史中,人们对于通过聚合反应而制得高分子的各种单体已进行了详细而充分的研究,世界各国对工程塑料的开发、生产和应用都投入了大量的人力和物力。然而,塑料新品种的开发,特别是工程塑料的新品种开发,其难度越来越大,费用也越来越高。自 20 世纪 70 年代以来,聚合物、共混物就成为高分子材料领域工业开发和学术研究的热点,通过共混可以获得单一聚合物所不具备的特殊性能,为高性能高分子材料的开发提供快速、简单且经济可行的途径。人们对现有的各类工程塑料进行了大量的共混研究,做了各种各样的共混改性实验。工程塑料共混可以综合均衡各聚合物组分的性能,取长补短,消除各单一聚合物组分性能上的不足,改善工程塑料的某些力学性能、物理性能,弥补不足。获得综合性能较为理想的新型材

料。使用少量某一聚合物可以作为另一聚合物的改性剂,改性效果显著。例如,在尼龙(PA)或聚甲醛(POM)中加入少量弹性体,可使其抗冲击性能大幅度提高,制得增韧尼龙或增韧聚甲醛。用少量高密度聚乙烯(HDPE)等改性聚碳酸酯(PC),可以使PC的缺口冲击强度大幅度提高,熔体黏度下降。共混改性可以改善工程塑料的加工性能,如在航空航天、军工、油田、电子电气等要求苛刻的领域常常需要使用耐高温的聚合物材料,然而,许多耐高温的聚合物材料因熔点高、熔体流动性差或者缺乏适宜的溶剂而难以加工成型。聚合物共混技术在这方面显示了重要的作用。改善工程塑料成型加工性,最成功的例子是聚苯醚(PPO)/聚苯乙烯(PS)共混物^[9~12],用ABS与PC共混,可以明显改善PC的流动性。共混改性还可以满足某些特殊需要,制备一系列具有崭新性能的材料。如在工程塑料中加入丙烯腈、苯乙烯共聚物可以有效改善涂装、电镀性能。共混改性还可以降低成本,对于价格昂贵的工程塑料,在满足使用要求的前提下,可以通过与廉价的通用塑料共混而降低成本。例如PC,PA,PPO等工程塑料与PP,PE,ABS等通用塑料共混。此外,单一聚合物材料有时无法满足人们日益苛刻的要求,解决这类矛盾的方法之一就是设计新型复合材料,在组成上含有两种或多种性质不同的材料,实现性能上的互补。在聚合物或聚合物共混物中添加无机材料,制备成具有特定性能的聚合物复合材料,不仅可以降低成本,而且可以改善尺寸稳定性、提高模量,甚至可以改善某些力学性能。聚合物复合材料不仅在学术界获得了广泛的研究,而且在工业界已经得到了大量的实际应用。

聚碳酸酯(PC)是一种性能优良的工程塑料,具有冲击强度高、抗蠕变、尺寸稳定性好、耐热、透明、介电性能优良等优点,用途广泛。但PC也存在着加工流动性差、容易发生应力开裂、对缺口敏感、耐磨性差等缺点,使其在许多领域的应用受到限制。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)是三组分两相高分子共混体系,介于工程塑料和通用塑料之间的一种需求量很大的高分子材料,具有良好的机械性能、电绝缘性能和具有较好成型加工性以及较高的性能/价格比,被广泛应用于家用电器和电信制品的外壳、电器元件、家具、家庭办公装饰、建筑及交通等领域。但是,ABS树脂是一种易燃的高分子材料,以ABS树脂制造的电子、电器配件等会因短路而引起火灾,燃烧速度快,且产生大量的烟,这一缺点限制了其进一步的应用。

丙烯腈-三元乙丙橡胶-苯乙烯(AES)作为一种新型树脂,是一种性能优良的弹性体。AES不仅克服了ABS耐候性差的缺陷,而且还具有优越的力学性能。具有优良的耐光老化和耐热老化性能,可以有效避免ABS的不足,其应用前景广阔。但AES树脂属易燃材料,阻燃级别只能达到UL94-HB级,用于电子产品外壳或户外用品时,有安全隐患。

聚碳酸酯/苯乙烯类共混物兼有 PC 的综合力学性能和 ABS 的加工性能,在很宽的温度范围内具有优良的耐热冲击性、刚性、尺寸稳定性和耐蠕变性。聚碳酸酯与 ABS 树脂共混所得到的 PC/ABS 合金在性能上可形成互补,即合金可具有 PC 和 ABS 两者的优良性能。一方面共混合金的耐热性、冲击强度以及拉伸强度优于 ABS;另一方面其加工性能比 PC 好,制品内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性都大大降低。PC/ABS 阻燃合金的开发已成为当今世界各大公司研究的一个热点。PC 为温度敏感性材料,而 AES 为剪切敏感性材料。共混物的稳态剪切黏度曲线在低剪切速率时随着 AES 含量的增加而增加,在高剪切速率时则随着 AES 含量的增加而减小,AES 的添加可以明显改善 PC 的加工性能。PC/AES 共混物可以综合两者的优点,以低成本、低熔点、高流动性的 AES 改性 PC,可降低 PC 的熔体黏度,改善成型加工性能及耐应力开裂性,减小 PC 的缺口敏感性,提高冲击强度,降低产品成本。但 PC 是易燃物,聚碳酸酯本身具有一定的阻燃性,在没有添加任何阻燃剂时其氧指数可达 25%左右,能通过 UL94 V-2 试验,但若为获得 V-0 阻燃级,则必须进行阻燃处理。苯乙烯类聚合物的氧指数仅为 18%左右,在空气中非常容易被点燃并且产生大量的浓烟和有毒气体,其发烟量是各种塑料中最大的。因此该共混物需经阻燃后才能得到广泛的应用。苯乙烯类聚合物是影响 PC 和苯乙烯聚合物共混物阻燃性能的关键。其阻燃剂的开发主要有下述的几个体系。

1.2 卤素阻燃 PC/ABS

卤素阻燃剂由于其阻燃效率高、原料来源丰富、价格适宜而在阻燃剂研究和使用中长期处于主导地位。PC/ABS 合金的阻燃最初采用含溴、氯的卤素阻燃剂与三氧化二锑复合的阻燃体系,该类阻燃剂主要是在气相发挥作用。当三氧化二锑和四溴双酚 A 以一定的比例加入 PC/ABS 合金中后,阻燃效果较好。氧指数达到 30%(体积分数),这是由于卤/锑之间的协同效应,三氧化二锑和卤素反应生成的锑卤化物挥发捕捉气相中的自由基,并有隔绝氧气的作用;Kitahara 等人发现以四溴双酚 A 合成的 PC 低聚物(见图 1-1)可以作为 PC/ABS 合金的阻燃剂,但是这种低聚物种溴的含量达到了 58%,当添加到 PC/ABS(80/20)时相容性很差,于是 Chiang W-Y 等人通过添加一定量的 MBS 或者 EVA 改善了物理机械性能;Sohn 等人发现溴化环氧树脂的低聚物也可以作为一种 PC/ABS 合金的阻燃剂,同时还可以提高材料的拉伸和弯曲性能,但是由于环氧树脂中残余的活性基团的存在,材料的抗冲击性能有所下降。

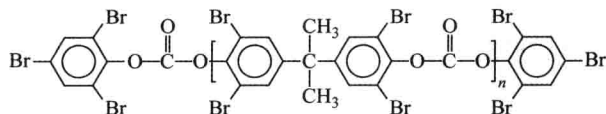


图 1-1 以四溴双酚 A 合成的 PC 低聚物

1.3 卤磷阻燃 PC/ABS

为了解决体系中的锑化合物会降低熔体的热稳定性问题,19 世纪 80 年代,美国 FMC 公司开发出用于 PC 系列合金的阻燃剂 KroitexPB-460,该阻燃剂三溴苯基磷酸酯,其中含溴约 60%,含磷约 4%,为白色固体,能非常容易地分散于工程塑料中,同时具有极佳的高温颜色稳定性。PB-460 分子中的溴和磷具有协同效应,不必采用锑化合物作为协效剂。结果表明,在 PC/ABS(3/1)中添加 6% 的 PB-460 即可通过 UL-94 V-0 级测试,而在 PC/ABS(1/1)中添加 14% 的 PB-460 即可通过 UL-94 V-0 级测试;Rinehart 等人将磷-卤类复合阻燃剂添加到 PC/ABS 合金体系中后研究发现,该阻燃剂不仅有较好的阻燃效果,而且合金的其他力学性能如冲击强度、模量等均有所提高,加工流动性也较好;Eckel 等人将磷-卤体系阻燃剂中常用的卤素溴、氯元素换成氟之后研究发现,用这种体系阻燃的 PC/ABS 合金其阻燃性能不仅达到了 UL-94 V-0 级,而且还可以改进其他力学性能,如耐应力开裂等。

1.4 磷类阻燃 PC/ABS

卤素阻燃剂通过降解产生卤化氢或金属卤化物而发挥阻燃作用,这些化合物同时也增大了火灾中有毒、遮蔽性以及腐蚀性气体的生成量,含有多溴联苯醚类的溴类阻燃剂被欧盟禁止使用。随着社会的进步,在世界范围内人们对高分子材料的阻燃要求越来越严格,人们在不断追求更高品质和安全性的新型阻燃材料。无卤素阻燃技术的研究和应用日趋活跃。第三代阻燃体系中彻底除去了配方中含卤化合物,真正成为无卤阻燃体系。第三代阻燃体系主要是以磷酸酯为主,其阻燃机理包括凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理。目前用在 PC/ABS 合金阻燃的商品化的芳基磷酸酯不少于五种,其中价格最低的就是磷酸三苯酯(TPP),结构式如图 1-2 所示。合金 PC 和 ABS 比例的不同,TPP 添加量为 12%~18% 的效果最显著,当同时添加高碳源组分时效果更好。但是 TPP 的熔点低、挥发性大给加工带来很多问题。

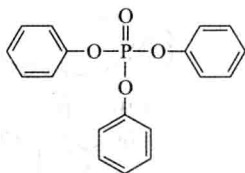


图 1-2 磷酸三苯酯

通过芳香基团桥接的双磷酸苯酯有着更好的热稳定性和低挥发性。间苯二酚苯基磷酸酯(RDP)就是其中商品化的一种。RDP 是一种以双磷酸酯为主的低聚物混合物,结构式如图 1-3 所示。当合金中 ABS 含量少于 25%时,8%~12%的添加量的 RDP 可以使材料通过 UL-94 V-0 级测试。同时需要添加少量的聚四氟乙烯 PTFE 用于抗熔滴。然而 RDP 的水解稳定性很差,这会导致 PC/ABS 合金的材料老化降解,因为 PC 对酸很敏感。通过添加酸捕捉剂可以提高这方面的性能,如加入环氧基团等。

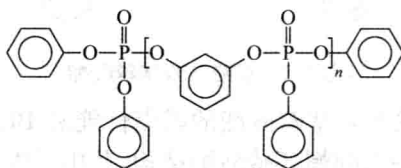


图 1-3 间苯二酚苯基磷酸酯

另一种商品化的阻燃剂双酚 A 苯基磷酸酯(BDP),结构式如图 1-4 所示。它比 RDP 有更好的热性能和水解稳定性,但是 BDP 的阻燃效果弱于 RDP,同样的合金材料,BDP 的添加量要高于 12%,而 RDP 只要 8%~12%。

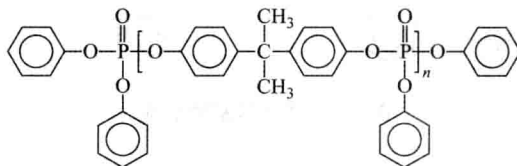


图 1-4 双酚 A 苯基磷酸酯

Katayama 等人合成的二甲苯基磷酸酯也是一种商品化的阻燃剂,结构式如图 1-5 所示。这种磷酸酯相对于其他芳基磷酸酯效果稍弱一点,需要添加 12%~16%才能通过 UL-94 V-0 级测试。由于甲基的位阻作用,它的水解稳定性和热稳定性很好。

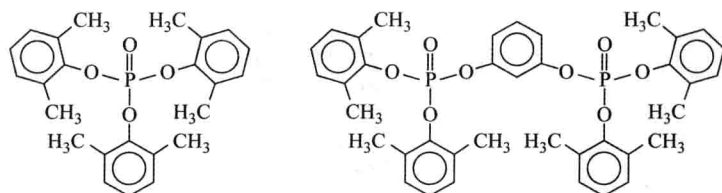


图 1-5 二甲基苯基磷酸酯

除了这些商品化的磷类阻燃剂之外,还有很多来自学术文献的报道,这些研究还停留在实验室阶段。如 Weber 等人合成的双酚 S 苯基磷酸酯,结构式如图 1-6 所示,其阻燃效果比 RDP 和 BDP 要好,但是耐水解性很差,限制了它的应用。

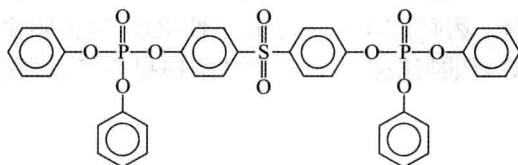


图 1-6 双酚 S 苯基磷酸酯

Eckel 等人合成的联苯苯基磷酸酯的阻燃性能和 BDP 相近,如图 1-7 所示。拜尔公司最近还开发出一系列螺环磷酸酯结构,其中季戊四醇螺环磷酸酯对 PC/ABS 合金效果最好,结构式如图 1-8 所示。研究表明,3.8%的季戊四醇螺环磷酸酯和 3.5%的 TPP 共同添加到 PC/ABS 合金中可以通过 UL-94 V-0 级测试。

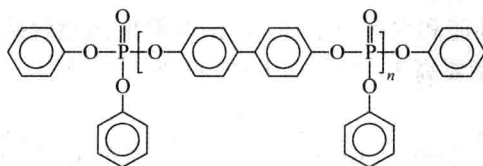


图 1-7 联苯苯基磷酸酯

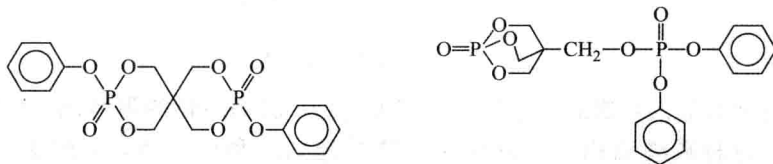


图 1-8 季戊四醇螺环磷酸酯

此外文献还报道了一些烷基磷酸酯的阻燃应用。如叔丁基的引入和分子结构的支化都可以提高阻燃剂的耐水解性能,如图 1-9 所示。

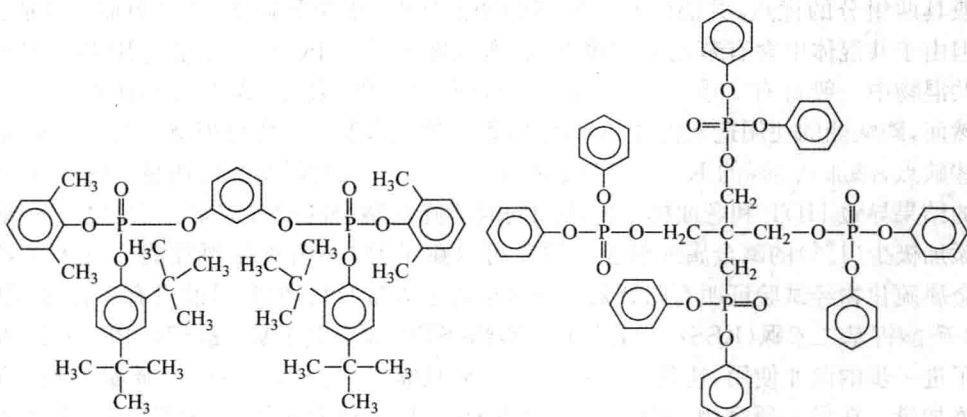


图 1-9 引入叔丁基的磷酸酯和季戊四醇四(二苯基磷酸酯)

1.5 磺酸盐类阻燃 PC/ABS

目前,用于 PC 阻燃的环保型无卤阻燃剂主要有磺酸盐类和有机硅类化合物。因为单独采用有机硅类物质无法达到阻燃要求,所以有机磺酸盐类阻燃剂得到了更多的应用。有机磺酸盐类阻燃剂中主要有两类化合物:一是芳香族磺酸盐;二是含氟磺酸盐。芳香族磺酸钾盐的主要品种为 3-磺酸钾基二苯砜(KSS)。当添加量为 0.1%~0.5% 时即可赋予 PC 优异的阻燃性能。KSS 的化学结构如图 1-10 所示。

含氟磺酸盐的主要品种为全氟丁基磺酸盐(Potassium Perfluorobutane Sulfonate, PPFBS),结构式如图 1-11 所示。

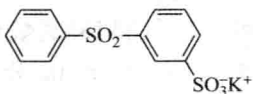


图 1-10 KSS 的结构示意图



图 1-11 全氟丁基磺酸钾的分子结构^[69]

由于氟碳链的结构特点,PPFBS 具有优异的化学和热稳定性能,其分解温度在 450℃ 以上,完全满足 PC 等加工要求。此外,虽然 PPFBS 含氟元素,但因氟碳链优异的热稳定性而不会在通常的燃烧过程中产生氟化氢,因此对环境几乎没有