

# 阻燃改性聚碳酸酯生产技术发展探讨

周国平 郭克军 杨涛

四川天华化工集团股份有限公司

DOI:10.12238/etd.v6i1.11718

**[摘要]** 本文简要介绍聚碳酸酯阻燃性能的评价方法、常用阻燃剂、抗滴落剂,并对阻燃改性聚碳酸酯发展前沿的低烟低热释放型阻燃聚碳酸酯开发、多阻燃元素多阻燃基团新型阻燃剂开发等技术进行了探讨。

**[关键词]** 聚碳酸酯; 阻燃改性; 低烟; 低热释放

**中图分类号:** TM925.57 **文献标识码:** A

## Exploration into the Development of Production Technology for Flame Retardant Modified Polycarbonate

Guoping Zhou Kejun Guo Tao Yang

Sichuan Tianhua Chemical Group Co.,Ltd.

**[Abstract]** This article briefly introduces the evaluation methods of flame retardant properties of polycarbonate, commonly used flame retardants, anti drip agents, and explores the cutting-edge technologies of flame retardant modified polycarbonate development.

**[Key words]** polycarbonate; flame retardant modified; low smoke; low heat release

### 引言

聚碳酸酯(简称PC, Polycarbonate)是一种热塑性工程塑料,因其结构特性,具备优秀的综合性能:在加工性、透光性、冲击韧性、耐候性等方面尤为突出。常被用于汽车、建筑装饰、电气照明、航空航天等领域。PC具有一定自熄性,其极限氧指数可达26%,阻燃级别达UL94 V-2级,但PC在阻燃领域应用仍然存在缺陷:(一)、PC在燃烧过程中,短时间内会释放较多热量,加剧其传热过程;(二)、PC在燃烧过程中,因出现熔滴现象,熔滴物的火焰导致燃烧加剧;(三)、PC在燃烧过程中释放的CO和CO<sub>2</sub>会引起中毒和窒息。针对以上材料缺陷,通过阻燃改性使PC复合材料得到改善,提高防火安全性。

### 1 阻燃性能评价方法

材料阻燃性能可采用灼热丝试验、锥形量热仪、极限氧指数等试验指标进行评价。灼热丝试验用来模拟过载电阻之类的热源短时间所造成的热应力,其中灼热丝起燃温度(GWIT)用于评估材料的起燃特性,与垂直燃烧试验、针焰试验类似,用于评估材料起燃后的燃烧和熄灭特性<sup>[1]</sup>。锥形量热仪是通过测定消耗氧的变化来测定聚合物燃烧性能的测定仪,可获得可燃物在燃烧时的多种数据,包括释热率(HRR)、总放热(THR)、有效燃烧放热(EHC)、烟及毒性数据、质量变化(MLR)等。极限氧指数是在一定条件下,可燃物在氧-氮混合流动气体中进行有焰燃烧所需的最低氧浓度,是相对燃烧性的一种表示方法。

GWIT测试标准: GB/T 5169.13-2013

GWFI测试标准: GB/T 5169.12-2013

垂直燃烧(VBT)测试标准: UL94、ASTM D 3801-2019、GB / T 5169.16-2017、GB / T 2408-2021

针焰试验标准: GB / T 5169.5-2020

锥型量热仪(CCT)测试标准: ISO 5660-1: 2015、GB/T 16172-2007

极氧指数(LOI)测试标准: ASTM D2863-2013、ISO 4589-2:1996、GB/T 2406.2-2009

### 2 常用PC阻燃剂

用于PC阻燃改性的阻燃剂目前主要有含卤阻燃剂、含氮阻燃剂、含磷阻燃剂、磷酸盐阻燃剂和含硅阻燃剂等。

含卤阻燃剂在PC中的阻燃机理是,PC燃烧过程中生成的气相卤化氢会与聚合物产生的H·和HO·自由基发生反应,消耗掉促进燃烧的H·和HO·,从而实现阻燃效果。代表物为多溴二苯醚、四溴双酚A。卤系阻燃剂具有良好的相容性,阻燃效果好,但高温下易分解,易腐蚀。同时会产生有毒的卤化氢气体,威胁人身安全并污染环境,随着各项法律法规的出台,含卤阻燃剂逐步退出市场,开发环境友好型的无卤阻燃剂符合社会发展需求<sup>[2]</sup>。

含磷阻燃剂在PC中的阻燃机理是,PC燃烧时促使其提前分解成水和二氧化碳,在表面形成含磷的炭化层;同时生产

PO<sub>4</sub>、PO<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等基团消耗掉H·和HO·实现阻燃效果。含磷阻燃剂代表物有磷酸三苯酯(TPP)、双酚A双磷酸二苯酯(BDP)和间苯二酚双磷酸二苯酯(RDP)。含磷阻燃剂可单独添加,也可与聚甲基苯基硅氧烷复配,发挥协同作用,还可BDP、TPP共同作用,实现“磷-磷协同”的阻燃效果<sup>[3]</sup>。但其添加量较大,对PC的力学、光学性能影响较大。

含氮阻燃剂在PC中的阻燃机理是,PC燃烧时释放出惰性气体抑制燃烧反应,如N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等,或充当含磷膨胀型阻燃剂的成炭剂和发泡剂,形成保护性炭层。Chen等研制了一种含有磷-氮的磷腈三嗪双族阻燃剂(A3),当A3达到13.5wt%时,PC的燃烧等级为V-0级。

磺酸盐阻燃剂阻燃机理是磺酸盐基团受热分解后使PC发生重排,产生交联的炭层隔离氧气和热量。代表物有二苯砷磺酸钾(KSS)、全氟丁基磺酸钾(KPFBS)、氟烷基磺酰胺盐等。磺酸盐系阻燃剂最大优点是同等阻燃效果下的添加量少,对PC的光学、机械性能影响较小。其缺点是满足高阻燃要求时须与其它阻燃剂配合使用,且价格昂贵、量小分散困难。

含硅阻燃剂在PC中的阻燃机理是,PC燃烧时具有低表面能的硅原子从基体内部向表面运动,形成一个硅保护层阻隔热量传递,实现阻燃效果。目前关注度高的是有机硅系阻燃剂中的聚硅氧烷,因结构中有苯环的存在,使其具有良好的相容性、分散性和流动性,且还具备抑烟的效果,对PC机械性能影响较小对环境友好,易加工。但单独添加量较大成本高,需与其他阻燃剂复配使用。

### 3 抗滴落剂

以氯化聚乙烯、硅橡胶为代表的早期抗滴落剂因存在环保、可操作性及迁移等问题,逐渐被淘汰。目前经过特殊改性的包覆型聚四氟乙烯(PTFE)成为市场主流,在阻燃材料中添加PTFE起到抗滴落作用,使PC满足更高的阻燃标准。PTFE常温下不结团,注塑品不起皱无晶点,能改善制品表面的光泽度,具有良好的分散性和易操作性<sup>[4]</sup>。但添加PTFE后会使“黏稠度”上升,体系MFR降低,过量可能影响加工。

### 4 阻燃PC技术进展

随着新阻燃技术的发展及新型阻燃剂的涌现,阻燃PC发展迎来新方向:采用多种阻燃剂复配提升阻燃等级降低生产成本;采用多种阻燃元素、阻燃基团合成新型阻燃剂提升阻燃等级降低生产成本;多种助剂复配制阻燃、透明、耐候、增韧等功能PC;开发低烟、低热释放、高阻燃性的特殊PC。

#### 4.1 低烟低热释放阻燃

列车、汽车、航空航天飞行器等交通工具以及人员密集场所,内部装饰材料都要阻燃性能高,低烟、低热释放,以便发生火灾险情后有足够的时间供人员逃生,低烟低热释放阻燃PC是众多阻燃材料中的最佳选择。

为保障航空安全,1984年美国联邦航空局(FAA)确立了航空材料阻燃性能的适航标准FAR25.853,欧洲航空安全局(EASA)和中国民用航空局(CAAC)也制定了相应的EASA25.853

和CCAR25.853标准。FAA采用OSU量热仪作为FAR25.853(d)的标准测试方法,热流密度为35kW/m<sup>2</sup>,热辐射下客舱材料2min总放热的均值<65(kW·min)/m<sup>2</sup>,5min内峰值热释放速率均值<65kW/m<sup>2</sup>。

目前,符合FAR25.853(d)的商用PC牌号有SABIC的LEXANFST9705、3403等,以及聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/聚氯乙烯(PVC)合金、聚醚酰亚胺(PEI)等。这些材料中,PEI具有无卤、热稳定性好、强度高优点,但颜色较黄且价格昂贵,不适合表面装饰。PMMA/PVC合金成本低易配色成型,但性能一般且含有卤素。LEXANFST9705综合性能好,但含卤素;LEXANFST3403是共聚无卤产品,但其热变形温度比9705低了约20℃。PMMA/PVC合金和PEI的缺陷是材料本身决定的,而PC可通过共混、共聚等多种途径实现改性,所以它的应用潜力最大<sup>[5]</sup>。

GE公司P·D·赛伯特等人发明了阻燃、可热成型的PC/PEI类树脂的共混物,用PC和PEI与硅氧烷-PEI的共聚物混合,制备可在较低温度下热成型的热塑性工程塑料,该材料满足飞机部件所需的阻燃性。

中国科技大学何庆亮等开展了PC/倍半硅氧烷复合材料热解及阻燃性能的研究。采用熔融共混法制备含四苯基双酚A二磷酸酯(BDP)、缺角苯基倍半硅氧烷(TPOSS)、PC的复合材料。当BDP和TPOSS同时引入PC基体时,BDP抑制了TPOSS对PC热稳定性的降低,使材料的HRR降低,具有阻燃协效性。

中国民用航空总局第二研究所谢飞等发明了一种低热释放PC材料及其制备方法。该发明将溴系阻燃剂、半芳香族聚酯和硅氧烷PC组合物通过机械熔融共混,得到2min热释放量<65kW·min/m<sup>2</sup>,5min峰值热释放速率<65kW/m<sup>2</sup>的低热释放PC,满足了FAR25.853对舱内材料热释放的要求。

宁波力达得为高分子科技有限公司王鑫发明了一种低热释放、低烟PC复合材料。通过选择特定结构的单体并优选其比例,使用特定结构、特定支化程度的聚硅硼氧烷对PC材料进行改性,所制得PC复合材料阻燃性能达到UL94@3mm的V-0级别,烟雾密度(Ds-4)<120,热释放速率<60kW/m<sup>2</sup>。

万华化学的李万庆等发明了一种低烟密度、低热释放速率的透明PC组合物及其制备方法。按PC 58%~90%、磷酸酯-碳酸酯共聚物5%~15%、接枝PC1%~12%和有机磷化合物3%~15%组合物制备的PC能够兼顾冲击性能和透明性,符合EN-45545的R1的HL2或HL3要求。

宁波华腾首研新材料有限公司的严欢焕、贾义军等研究发现溴代三嗪、多聚芳基磷酸酯PX-220及全氟丁基磺酸钾复配阻燃PC材料,可满足垂直燃烧达到UL94V-0@0.8mm和GWIT≥875℃的要求,具有较好的冲击强度和较好的耐温性,并能降低阻燃剂添加量,节约成本,具有良好的经济效益。

#### 4.2 新型阻燃剂

中北大学何吉来等开展N、S、Si协效阻燃剂的合成及在PC中的应用研究,用对氨基苯酚和1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、氨基乙磺酸、三聚氯氰为原料,制成一种含Si、N、S

元素的阻燃剂: 2, 2-(1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷-1, 3-二基)双(丙烷-3, 1-二基)-双(4-氨基乙磺酸钾-6-(4-(羟基苯基)氨基)-1, 3, 5-均三嗪) (KTS), 当KTS的含量为0.5%时, LOI提高到34.6%, 并通过了UL94V-0级; 热释放峰值和烟释放峰值分别降低了41.3%和35.3%。

上海交通大学李涛、王明航、张勇健等开展了新型磷盐阻燃剂的设计合成及其在PC中的应用研究。通过三羟乙基异氰脲酸酯 (THEIC) 与磺酸酯的成盐反应, 合成含有N、P、S元素的磺酸盐磷化合物 (SPSs)。当SPSs添加量2.0%时, 极限氧指数可达到30%以上, 垂直燃烧测试等级也提升至V-0或V-1。

北京工商大学钱立军等跳出传统的元素协同阻燃的思维模式, 提出“阻燃基团协同效应”理论, 以阻燃元素所在的基团作为一个整体进行应用, 利用不同阻燃基团间阻燃行为的互补协同的原理, 通过磷杂菲、磷腈、三嗪三酮、硼酸酯、烷基次磷酸盐、三嗪三酮基团相互组合, 形成六种双基阻燃分子。双基阻燃分子以较低的添加量, 即可使改性PC获得了更高的阻燃级别和更高的极限氧指数, 同时热释放速率更优。

华北理工大学高纳川等开展多功能增韧阻燃剂对PC的力学性能和阻燃影响研究。采用由种子乳液聚合的有机硅-含磷丙烯酸酯核壳结构的增韧阻燃剂 (ACR), 当ACR添加量达到4wt%时, LOI可达31.7%, VBT达到UL-94V-0级, 燃烧释热和烟密度分别降低了43.2%和20.5%, 冲击强度提高了9.4%, 拉伸强度保持不变。

随着碳纳米材料的发展, 研究发现碳基纳米材料用于PC阻燃材料性能优异, 其具备抗氧化效应, 能捕捉促进燃烧的自由基, 为阻燃材料提供了一个新方向。PC阻燃材料常用的有石墨烯 (GR)、纳米炭黑 (CB)、碳纳米管 (CNT) 等, 其阻燃性能、热稳定性和机械性能等方面优异<sup>[6]</sup>, 未来将在阻燃PC领域进行应用拓展。

## 5 结论与展望

随着材料技术的进步和全社会消防安全意识的提升, 阻燃型PC作为PC应用的重要分支, 将在电子电器、建筑、交通运输等领域应用愈加广泛, 对低烟、低热释放等要求会愈加严格, 以保证人员密集场所和空间狭小场所遭遇火灾时能提供更长的逃生时间。在新型阻燃PC开发过程中, 多阻燃元素、多阻燃基团、环境友好型的新型阻燃剂占据重要地位, 碳基纳米材料在阻燃PC领域的应用也将愈加广泛。同时通过共混或共聚改性PC达到透明、阻燃、耐候、增韧等多功能化目的以满足更广泛的应用场景, 也会是未来的研究热点和企业创新发展的方向。

## 参考文献

- [1] da Silva Ribeiro S P, de Moura Estevão L R, Veiga Nascimento R S. Glow-wire evaluation of polymeric materials for the electric sector: Effect of the interlayer spacing of montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2017, 143: 399-407.
- [2] 占诚. 改性纳米炭黑阻燃聚碳酸酯研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2023.
- [3] 蒋青. 含多阻燃元素化合物的合成及其阻燃聚碳酸酯的机制研究 [D]. 常州: 常州大学, 2022.
- [4] 李纯婷, 范文彬, 杜丽君. 较低分子质量SAN包裹的PTFE抗滴落剂研究 [J]. 有机氟工业, 2020(4): 1-5, 16.
- [5] 谢飞, 苏正良, 文彦飞. 低热释放聚碳酸酯材料的开发进展 [J]. 塑料工业, 2013, 41(6): 1-4, 9.
- [6] 魏丽菲, 王锐. 碳基纳米材料在聚合物阻燃中的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(9): 169-176.

## 作者简介:

周国平 (1976--), 男, 汉族, 四川泸州人, 本科, 工程师 (中级), 研究方向: 化工工艺、化工工程。