

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200311.002

纳米 SiO₂ 与间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯) 对
聚碳酸酯-ABS 合金的协同阻燃机制

高顺, 郭正虹*

(浙大宁波理工学院 高分子材料与共混实验室, 宁波 315100)

摘 要: 选用以凝聚相阻燃机制为主的间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯)(RDP) 作为阻燃剂, 纳米 SiO₂ 为协效剂, 以熔融共混法制备了聚碳酸酯 (PC)-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 阻燃合金。通过垂直燃烧 (UL94) 和锥形量热测试 (Cone) 探究了纳米 SiO₂ 与 RDP 复配对 PC-ABS 合金阻燃性能和燃烧行为的影响。采用 SEM 观察燃烧残炭的微观形貌, 用 EDS 分析炭层表面元素含量的变化, 进一步探究了纳米 SiO₂ 与 RDP 在 PC-ABS 凝聚相中的协效阻燃机制。通过拉伸性能和冲击性能测试研究纳米 SiO₂ 与 RDP 复配对 PC-ABS 合金力学性能的影响及甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS) 对 PC-ABS 合金的增韧增容作用。结果表明, 纳米 SiO₂ 与 RDP 可以在凝聚相中形成 Si—O—P 化合物, 对 PC-ABS 合金的燃烧炭层起到增强作用, 从而改善 PC-ABS 合金的阻燃性能; 适量 MBS 的加入可以提高 PC-ABS 合金的冲击强度和断裂伸长率, 但会降低其阻燃性能。
关键词: 聚碳酸酯 (PC); 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS); 纳米 SiO₂; 阻燃; 凝聚相; 力学性能
中图分类号: TB324 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)11-2897-11

Synergistic flame retardant mechanism of nano SiO₂ and resorcinol
bis(diphenylphosphate) on polycarbonate-ABS blends

GAO Shun, GUO Zhenghong*

(Lab of Polymer Material and Engineering, NingboTech, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: The flame retardant polycarbonate (PC)-acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends was prepared by melt blending with resorcinol bis(diphenylphosphate) (RDP) (mainly based on condensed phase flame retardant mechanism) and nano SiO₂ as the synergist. The effects of nano SiO₂ and RDP on the flame retardancy and combustion behavior of PC-ABS blends were investigated by vertical combustion (UL94) and cone calorimetry (Cone). SEM was used to observe the micro morphology of burning carbon residue, and EDS was used to analyze the change of element content on the surface of carbon layer, so as to further explore the synergistic flame retardant mechanism of nano SiO₂ and RDP in the condensed phase of PC-ABS. The effects of nano SiO₂ and RDP on the mechanical properties of PC-ABS blends and the toughening and compatibilizing effects of methyl methacrylate-butadiene-styrene (MBS) on the blends were studied by tensile and impact tests. The results show that nano SiO₂ and RDP can form Si—O—P compound in the condensed phase, which can enhance the combustion carbon layer, thus improving the flame retardancy of PC-ABS blends; The impact strength and elongation at break of the PC-ABS blends can be increased with the addition of MBS, but the flame retardancy can be decreased.
Keywords: polycarbonate (PC); acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS); nano SiO₂; flame retardant; condensed phase; mechanical property

聚碳酸酯 (PC)-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 合金性能优良, 被广泛应用于机械、汽车制造、电子电气等领域^[1]。而 ABS 中易燃的聚丁二烯 (PB) 橡胶相及可燃的苯乙烯-丙烯腈共聚物

收稿日期: 2019-12-28; 录用日期: 2020-02-02; 网络首发时间: 2020-03-12 10:32:48
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200311.002>
基金项目: 国家自然科学基金 (51991355)
通信作者: 郭正虹, 博士, 副教授, 研究方向为阻燃高分子复合材料 E-mail: guozhenghong@nit.zju.edu.cn
引用格式: 高顺, 郭正虹. 纳米 SiO₂ 与间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯) 对聚碳酸酯-ABS 合金的协同阻燃机制 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(11): 2897-2907.
GAO Shun, GUO Zhenghong. Synergistic flame retardant mechanism of nano SiO₂ and resorcinol bis(diphenylphosphate) on polycarbonate-ABS blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(11): 2897-2907(in Chinese).

(SAN) 相降低了 PC-ABS 合金的阻燃性能, 为满足各行业使用的高要求, 需要对合金进行阻燃改性。

磷酸酯阻燃剂效率较高, 低烟低毒, 但由于其具有增塑作用^[1], 会对材料的力学性能产生不利影响, 采用无机填料与其复配, 可以有效改善这种情况^[2-3]。纳米 SiO₂ 俗称白炭黑, 其粒径小、比表面积大, 具有耐高温、化学稳定性好和无毒无污染的优点^[4]。由于纳米粒子周围基体的应力集中会产生微开裂而消耗掉一部分外界冲击能, 可以阻止裂纹拓展成破坏性开裂^[5], 因此纳米 SiO₂ 添加到聚合物中可以起到增强增韧的作用。

Wei 等^[6]将掺杂杂化介孔 SiO₂ 和磷酸三苯酯 (TPP) 用于阻燃 PC-ABS, 结果发现, 2wt% SiO₂ 和 6wt% TPP 可使 PC-ABS 合金的极限氧指数 (LOI) 达 28%, 同时也提高了 PC-ABS 体系的热稳定性。Zheng 等^[7]自制了纳米 SiO₂ 接枝 ABS, 结果表明, 随纳米 SiO₂ 接枝量的增加, ABS 的玻璃化转变温度 (T_g) 向高温方向移动。徐晓楠等^[8]选用双酚 A-双 (二苯基磷酸酯) (BDP) 阻燃 PC-ABS, 发现纳米 SiO₂ 的加入增加了残炭量, PC-ABS 合金的阻燃性能得到提高。钟柳等^[9]发现, 纳米 SiO₂ 可以提高 BDP 阻燃 PC-ABS 合金的 LOI, 降低其热降解速率, 同时烟的释放也得到抑制。

本文选用无卤磷系间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯) (RDP) 为主阻燃剂, 纳米 SiO₂ 为协效剂, 探究纳米 SiO₂ 对 RDP 的促进作用, 并在此基础上, 对阻燃 PC-ABS 合金的燃烧行为、力学性能等进行深入分析。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚碳酸酯 (PC), FIN-5000R, 熔体流动速率 (MFR) 为 10 g/10 min (220℃×10 kg), 日本三菱株式会社; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS), AG10NP, 丁二烯含量为 18.7wt%, MFR 为 6.5 g/10 min (220℃×10 kg), 台化塑胶有限公司; 聚四氟乙烯 (PTFE), FC-2060, 昆山天驰塑料制品有限公司; 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯 (MBS), EXL2620, 美国罗门哈斯; 纳米 SiO₂, 粒径为 30 nm±5 nm, 纯度≥99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯) (RDP), 磷含量为 10.9%, 纯度≥98.0%, 深圳市点石坊科技有限公司。

1.2 复合材料制备

PC 放在 120℃ 电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-

9145A, 上海一恒科技有限公司) 中干燥 6 h, ABS、纳米 SiO₂ 及 MBS 在 80℃ 电热恒温鼓风干燥箱中干燥 4 h。将干燥后的原材料混合后加入哈克转矩流变仪 (Thermohaake rheomixer 600, 德国) 熔融共混 8 min, 转速为 60 r/min, 温度为 220℃。熔融共混物在 230℃ 的平板硫化机上预热 5 min 后, 在 20 MPa 压力下热压 5 min, 再在 15 MPa 下冷压 3 min, 脱模成型, 制成的样条用于测试分析。

1.3 测试与表征

采用水平垂直燃烧测定仪 (CZF-3, 标卓科学仪器有限公司) 对样品进行垂直燃烧测试 (参照 ASTM D2863—19^[10]), 每组样品测试 5 根, 样品尺寸为 130 mm×3 mm×3.2 mm。采用塑料摆锤冲击试验机 (ZBC 1400-2, 深圳新三思) 对样品进行冲击性能测试 (参照 GB/T 1843—2008^[11]), 每组样品测试 8 根, 取其平均值。采用万能电子试验机 (ED 26.104, 毅测) 对样品进行拉伸性能测试 (参照 GB/T 1040.2—2006^[12]), 每组样品测试 8 根, 取其平均值。采用 SEM (Hitachi S-4800, 日本日立) 对样品的冲击断面形貌进行分析, 电子加速电压为 3 kV, 样品测试前表面喷金处理。采用 FTT 0242 锥形量热仪 (FTTLtd, 英国) 按照 ISO 5660—1:2015^[13], 将样品的底部及边缘用铝箔包裹后, 在 50 kW/m² 的热辐射功率下引燃进行燃烧性能测试, 样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm, 每组样品测试 3 块, 取其平均值。

不同组分阻燃 PC-ABS 合金的配方如表 1 所示, 其中 PC 与 ABS 的质量比保持 70:30 不变。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的阻燃性能

表 2 为 SiO₂-RDP-MBS/PC-ABS 阻燃合金的垂直燃烧 (UL94) 测试结果。可知, 当加入 10wt% RDP 后, RDP/(PC-ABS) 阻燃合金只能达到 UL94 的 V-1 级, 再加入 1wt% 纳米 SiO₂ 后, SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金点燃后的自熄时间大大缩短, 且可以通过 UL 94 的 V-0 级, 说明纳米 SiO₂ 对 RDP 具有一定的协效阻燃作用。

RDP 以凝聚相阻燃机制为主, 兼具一定的气相阻燃机制, 其受热可以分解成磷的含氧酸, 促使 PC 热解产物烷基酚及双酚 A 脱水炭化生成含磷焦炭层^[14]。由于 ABS 热降解时丁二烯中的双键产物是交联成炭的前驱体^[15-16], 另有相关文献指出, 磷酸酯阻燃剂对含氧或含氮聚合物的凝聚相

表 1 SiO₂-间苯二酚-双 (二苯基磷酸酯)-甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯/(聚碳酸酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)
(SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS)) 阻燃合金配比

Table 1 Formulations of SiO₂-resorcinol bis(diphenylphosphate)-methyl methacrylate-butadiene-styrene/(polycarbonate-acrylonitrile-butadiene-styrene)(SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS)) flame retardant blends

	wt%					
Sample	PC	ABS	RDP	SiO ₂	PTFE	MBS
10RDP/(PC-ABS)	62.7	26.9	10	—	0.4	—
0.5SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	62.4	26.7	10	0.5	0.4	—
1SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	62.0	26.6	10	1	0.4	—
2SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	61.3	26.3	10	2	0.4	—
3SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	60.6	26.0	10	3	0.4	—
4SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	59.9	25.7	10	4	0.4	—
5SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	58.9	25.2	10	5	0.4	—
6SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	58.5	25.1	10	6	0.4	—
7SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	57.8	24.8	10	7	0.4	—
1SiO ₂ /(PC-ABS)	69.0	29.6	—	1	0.4	—
1SiO ₂ -10RDP-5MBS/(PC-ABS)	58.5	25.1	10	1	0.4	5
1SiO ₂ -10RDP-10MBS/(PC-ABS)	55.0	23.6	10	1	0.4	10
1SiO ₂ -10RDP-15MBS/(PC-ABS)	51.5	22.1	10	1	0.4	15
1SiO ₂ -10RDP-20MBS/(PC-ABS)	48.0	20.6	10	1	0.4	20
1SiO ₂ -10RDP-25MBS/(PC-ABS)	44.5	19.1	10	1	0.4	25

Note: PTFE—Polytetrafluoroethylene.

表 2 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的垂直燃烧 (UL94) 测试结果

Table 2 Vertical combustion (UL94) results of SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) flame retardant blends

Sample	t ₁ /s	t ₂ /s	t ₁ +t ₂ /s	Dripping	UL94
10RDP/(PC-ABS)	12.1	20.3	32.4	N	V-1
0.5SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	21.4	24.5	45.9	N	V-1
1SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	3.1	8.9	12.0	N	V-0
2SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	11.3	31.4	42.7	N	V-1
3SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	16.8	26.1	42.9	N	V-1
4SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	25.7	38.7	64.4	N	V-1
5SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating
6SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating
7SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating
1SiO ₂ /(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	N	No-rating
1SiO ₂ -10RDP-5MBS/(PC-ABS)	16.2	24.5	40.7	N	V-1
1SiO ₂ -10RDP-10MBS/(PC-ABS)	31.3	50.4	81.7	N	V-2
1SiO ₂ -10RDP-15MBS/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating
1SiO ₂ -10RDP-20MBS/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating
1SiO ₂ -10RDP-25MBS/(PC-ABS)	>30.0	>60.0	>60.0	Y	No-rating

Notes: t₁—Self-extinguishing time after the first ignition; t₂—Self-extinguishing time after the second ignition;Y—Yes; N—No.

阻燃效果更为突出^[17]，因此 RDP 对 ABS 也具有一定的凝聚相阻燃作用。纳米 SiO₂ 中的 Si—O 键耐高温，可以限制聚合物受热时的链段运动^[18]，有利于改善材料的热稳定性。且纳米 SiO₂ 难挥发，可以形成密封的 SiO₂ 阻隔层，阻挡热量向材料内部交换，保护材料不被氧化降解，增加炭层的稳定性^[19]。当在 RDP 中加入适量的 SiO₂ 后，含硅阻隔层可以增强含磷阻隔层，提高 RDP 的凝聚相阻燃作用。但从表 2 可见，当加入 0.5wt% 纳米 SiO₂ 后，SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金的第一次点火后的自熄灭时间与第二次点火后的自熄灭时间总和

(t₁+t₂) 比未添加纳米 SiO₂ 的 RDP/(PC-ABS) 阻燃合金延长了 13.5 s，说明不足量的纳米 SiO₂ 难以形成连续密封的硅阻隔层，无法与 RDP 起到阻燃协同作用；另外，零星分布的 SiO₂ 还可能导致灯芯效应^[20-21]，加剧材料的燃烧。

当纳米 SiO₂ 添加量超过 2wt% 后，SiO₂-RDP/(PC-ABS) 合金的阻燃等级开始降低；当纳米 SiO₂ 添加量超过 5wt% 后，SiO₂-RDP/(PC-ABS) 合金甚至达不到阻燃等级。这是由于过量的纳米 SiO₂ 在基体中容易团聚，导致纳米粒子聚集体形成，燃烧时熔融的树脂会沿着聚集体向火源流去，伴随

着大量的热量产生，进而加快材料的燃烧^[22]。另外，纳米 SiO₂ 聚集体也会影响炭层的致密性，使炭层变的脆弱，容易被聚合物燃烧产生的可燃性气体和水蒸气冲破形成疏松的孔洞，降低隔氧绝热效果，使 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 合金阻燃性能下降。

2.2 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金的燃烧行为

图 1 为 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金的热释放速率、质量损失、总热释放量、总生烟量、烟释放速率、CO 生成率和 CO₂ 生成率，详细数据如

表 3 所示。由图 1(a) 可知，1SiO₂/(PC-ABS)、10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金热释放速率 (HRR) 随时间的变化曲线均呈双峰形，第一个峰出现在~100 s，是材料燃烧释放出的热量；第二个峰出现在~180 s，是由于材料表面形成的炭层不够牢固，被聚合物燃烧释放的气体冲破所致。但 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的两个峰值均明显低于 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金，说明纳米 SiO₂ 的加入可以增强 RDP 的凝聚相阻燃作

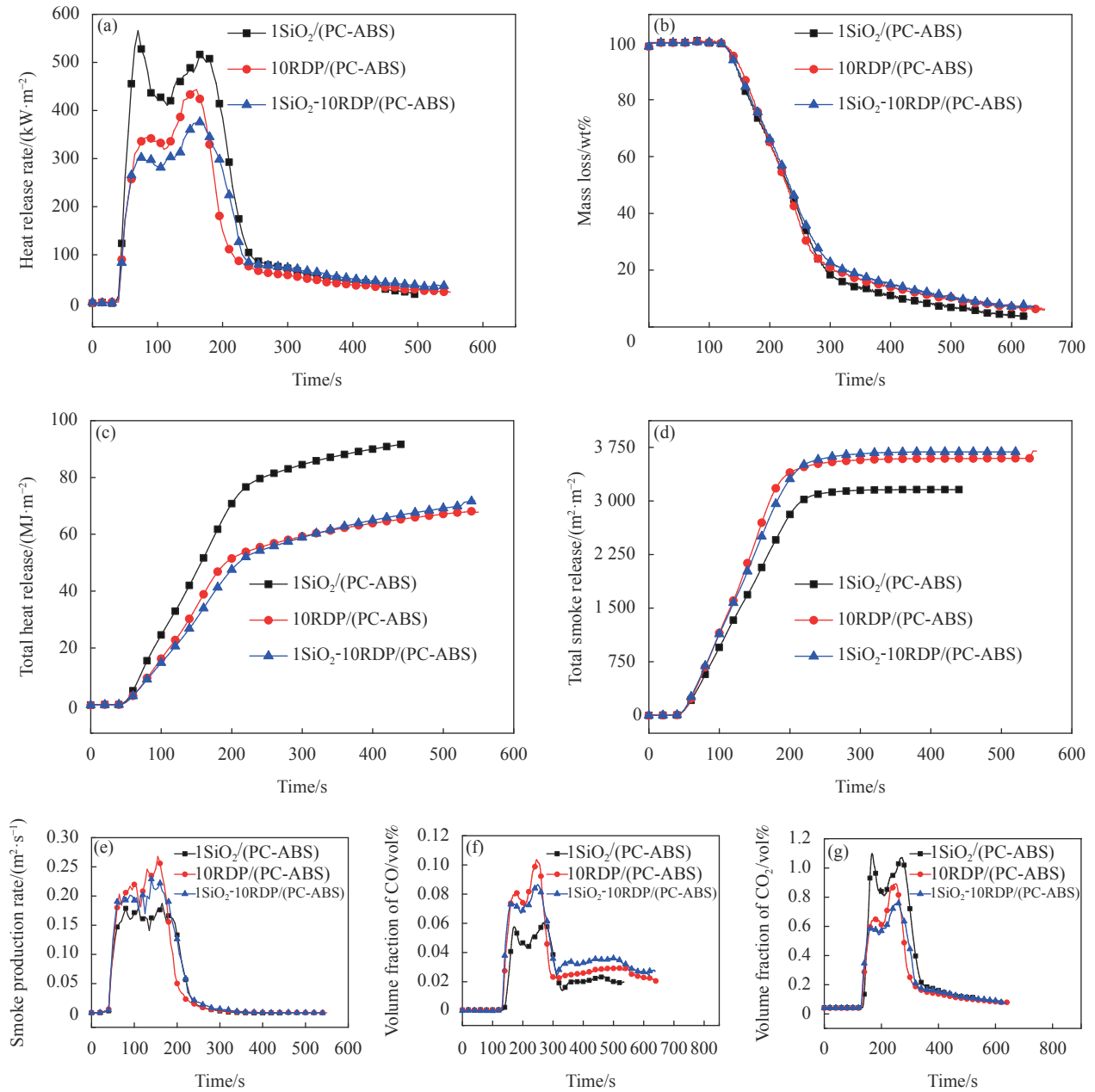


图 1 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金的热释放速率、质量损失、总热释放量、总生烟量、烟释放速率、CO 生成率和 CO₂ 生成率的曲线

Fig. 1 Heat release rate, mass loss, total heat release, total smoke release, smoke production rate, volume fraction of CO and volume fraction of CO₂ curves of SiO₂-RDP/PC-ABS flame retardant blends

表 3 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 阻燃合金的锥形量热测试结果

Table 3 Cone data for SiO₂-RDP/(PC-ABS) flame retardant blends

Sample	10RDP/(PC-ABS)	1SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	1SiO ₂ /(PC-ABS)
<i>t</i> _{ign} /s	41.5±0.5	42.0±1.0	38.5±0.5
<i>t</i> _{PHRR} /s	155.0±5.0	167.5±2.5	70±0.1
PHRR/(kW·m ⁻²)	444.8±22.3	379.1±5.4	566.1±16.8
THR/(MJ·m ⁻²)	68.2±0.4	70.4±1.5	92.0±1.3
AHRR/(kW·m ⁻²)	135.9±2.1	142.7±0.6	224.3±2.3
AMLR/(g·s ⁻¹)	0.060±0.001	0.062±0.002	0.082±0.002
AEHC/(MJ·kg ⁻¹)	19.9±0.1	20.4±0.6	24.5±0.4
ASEA/(m ² ·kg ⁻¹)	1 048.1±35.8	1 068.0±15.1	838.2±45.4
ACOEY/(kg·kg ⁻¹)	0.146±0.001	0.156±0.002	0.083±0.001
ACO ₂ Y/(kg·kg ⁻¹)	1.383±0.001	1.382±0.014	1.738±0.041
TSR/(m ² ·m ⁻²)	3 592.1±102.9	3 682.1±85.3	3 156.6±182.8
CHR/%	6.86±0.03	6.94±0.53	5.76±0.98
FGI/(kW·m ⁻² ·s ⁻¹)	2.87	2.26	8.09
FPI/(m ² ·s·kW ⁻¹)	0.093	0.110	0.068

Notes: PHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release at 600 s; AHRR—Average heat release rate; AMLR—Average mass loss rate; AEHC—Average effective heat of combustion; ASEA—Average specific extinction area; ACOY—Average yield of CO; ACO₂Y—Average yield of CO₂; TSR—Total smoke release; CHR—Char residue; FGI—Fire spread index; FPI—Fire performance index; *t*_{ign}—Time to ignition; *t*_{PHRR}—Time to PHRR.

用, 促进体系形成强度更高的炭层, 改善材料在燃烧过程中的热量释放行为。

1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金到达热释放速率峰值的时间 (*t*_{PHRR}) 较 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金明显延后, 热释放速率峰值 (PHRR) 也有所减小。*t*_{PHRR} 的延后及 PHRR 的减小表明 PC-ABS 合金的燃烧行为被推迟, 燃烧时的热释放强度得到抑制。可见, 纳米 SiO₂ 的加入提高了 RDP 焦炭层的屏蔽作用。1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金点燃时间 (*t*_{ign}) 较 10RDP/(PC-ABS) 合金没有太大变化, 这是由于纳米 SiO₂ 的加入虽然可以提高炭层的质量, 但形成的 SiO₂ 阻隔层也加剧了热量的积累, 导致 *t*_{ign} 没有显著延后。

但在 10RDP/(PC-ABS) 合金中加入 SiO₂ 后, 其总热释放量 (THR)、平均热释放速率 (AHRR)、平均质量损失速率 (AMLR)、平均有效燃烧焓 (AEHC) 和平均比消光面积 (ASEA) 均提高。虽然纳米 SiO₂ 热稳定性好, 可将热量阻挡在材料的表面, 防止向材料内部传递, 但同时也加快了热量的积累, 材料表面温度升高, 导致更多可燃性挥发物的生成, 因此 THR 和 AHRR 增大。另一方面, AEHC 是 HRR 和质量损失速率之比, 反应材料受热产生的挥发性气体在气相火焰中的燃烧程度^[23], AEHC 越大, 表明挥发物燃烧越完全。1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金 (20.4 MJ·kg⁻¹) 和 10RDP/(PC-ABS) 合金 (19.9 MJ·kg⁻¹) 的 AEHC 较 1SiO₂/(PC-ABS) 合金 (24.5

MJ·kg⁻¹) 显著偏小, 说明 RDP 同时发挥着气相阻燃作用, 其分解释放的 PO·捕捉聚合物燃烧产生的高活性 H·和 HO·生成活性较低的自由基, 中断燃烧链式反应的进行, 导致气相的不完全燃烧, 使 AEHC 减小。

由图 1(f) 可见, 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的 CO 生成量较 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金均增加。CO 是阴燃阶段生成, 说明纳米 SiO₂ 增强了 RDP 炭层强度, 导致材料的不完全燃烧, 因此 CO 释放量增加。

由图 1(g) 可见, CO₂ 生成率曲线和 HRR 曲线 (如图 1(a) 所示) 相似, 即热量释放的同时伴随着 CO₂ 的生成, 表明 CO₂ 是在有焰燃烧阶段产生。1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的 CO₂ 生成率曲线的两个峰值均远远低于 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金, 说明纳米 SiO₂ 的加入促进了连续致密炭层的形成, 有焰燃烧被抑制, CO₂ 的释放减少。

考虑到误差的范围及扣除不易挥发的纳米 SiO₂, 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的残炭率较 10RDP/(PC-ABS) 合金没有太大变化, 这是由于形成的硅阻隔层将热量阻挡在材料表面, 一定程度上也加剧了炭层外部物质燃烧, 同时 P—Si 协效作用提高了阻隔炭层的质量, 虽然燃烧导致表面挥发性产物增加, 但没有破坏内部炭层的形成, 说明残炭率高低并不是决定阻燃性能好坏的唯一因素, 炭层

的致密度和强度等也有影响。

火灾蔓延指数 (FGI) 是 PHRR 和 t_{PHRR} 之比, 表示材料对热的反应能力。火灾性能指数 (FPI) 是 t_{ign} 和 PHRR 之比, 表示材料点燃后发生燃烧的快慢程度。从表 3 可知, 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的 FGI 较 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金均高, FPI 却比 10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金都低, 说明在 RDP 阻燃剂的存在下, 纳米 SiO₂ 的加入可以降低火势的燃烧和蔓延, 减小材料发生火灾的危险性。

2.3 SiO₂-RDP/(PC-ABS) 合金的残炭形貌及元素组成

图 2 是 10RDP/(PC-ABS)、1SiO₂-10RDP/(PC-

ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 合金燃烧后残炭的形貌图片。由图 2(a)~2(f) 可以看到, 与 10RDP/(PC-ABS) 合金相比, 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的残炭更加连续且厚实致密, 具有更强的阻隔屏蔽作用, 说明纳米 SiO₂ 增加了炭层的致密度, 抑制了其热氧化降解^[24], 进而提高 RDP 在凝聚相的阻燃作用。由图 2(g)~2(i) 可见, 1SiO₂/(PC-ABS) 合金的残炭表面可以明显看到附着大量的白色物质, 即不燃物纳米 SiO₂, 一方面证明纳米 SiO₂ 在燃烧时会克服熔体的黏度往材料表面聚集, 另一方面也说明纳米 SiO₂ 作为游离态存在于 PC-ABS 合金炭层的表面。而 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的残炭表面



图 2 10RDP/(PC-ABS)((a)~(c))、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS)((d)~(f)) 和 1SiO₂/(PC-ABS)((g)~(i)) 阻燃合金的燃烧残炭形貌

Fig. 2 Morphologies of char residues of 10RDP/(PC-ABS)((a)~(c)), 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS)((d)~(f)) and 1SiO₂/(PC-ABS)((g)~(i)) flame retardant blends

没有出现白色物质,说明纳米 SiO₂ 参与了 RDP 阻燃 PC-ABS 合金炭层的形成,成为凝聚相炭层内的一部分,而不再是游离的纳米 SiO₂。

图 3 为 10RDP/(PC-ABS)、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 阻燃合金燃烧后残炭的 SEM 图像。可见,10RDP/(PC-ABS) 合金燃烧后炭层看起来很脆很薄,有许多空隙和漏洞,炭层结构也不连续,这是由于受热分解产生的气体在基体中扩散导致疏松的炭层破碎所致。1SiO₂/(PC-ABS)

合金炭层表面也存在很多大大小小的孔洞,可燃气体和空气可通过这些孔洞进出,同时伴随着热量交换。而 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金燃烧后的炭层是连续厚实的,可为下方的基体提供良好的屏障保护,阻止可燃性气体和热量的传递。由此可见,在 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金燃烧过程中,RDP 与纳米 SiO₂ 之间的协效作用增加了阻隔炭层的连续性和致密度,进一步提高了合金的阻燃性能。

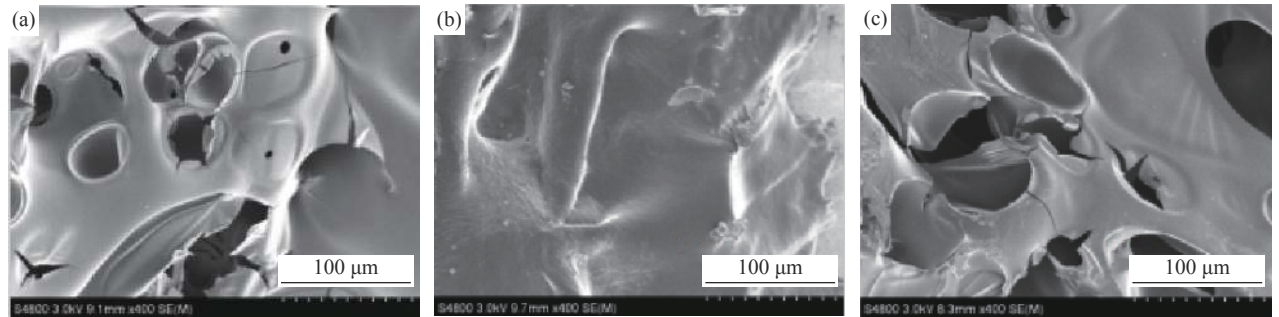


图 3 10RDP/(PC-ABS)(a)、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS)(b) 和 1SiO₂/(PC-ABS)(c) 阻燃合金燃烧残炭的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of char residues of 10RDP/(PC-ABS)(a), 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS)(b) and 1SiO₂/(PC-ABS)(c) flame retardant blends

表 4 为 10RDP/(PC-ABS)、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 阻燃合金锥形量热测试后残炭的 EDS 分析。可知,1SiO₂/(PC-ABS) 合金的残炭表面 Si 元素含量只有 0.03at%,结合 SEM 图像进一步证明单独添加的纳米 SiO₂ 几乎不参与 PC-ABS 合金炭层的形成,最后部分以游离态分散在炭层表面。与 10RDP/(PC-ABS) 合金相比,1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金残炭表面的 P 元素和 O 元素含量均明显增加,说明 RDP 和纳米 SiO₂ 在凝聚相中形成 P 和 Si 的含氧化合物。

表 4 10RDP/(PC-ABS)、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 和 1SiO₂/(PC-ABS) 阻燃合金锥形量热测试后残炭的 EDS 分析
Table 4 EDS analysis of char residues of 10RDP/(PC-ABS), 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) and 1SiO₂/(PC-ABS) flame retardant blends after Cone tests

Sample	Element/at%			
	C	O	P	Si
1SiO ₂ /(PC-ABS)	83.89	16.09	—	0.03
10RDP/(PC-ABS)	79.44	18.02	2.54	—
1SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	54.17	36.71	7.24	1.88

鉴于纳米 SiO₂ 比表面积大,密度小,表面自由能低,燃烧时不会沉于熔体中,而是迁移到材料表面,进而推测纳米 SiO₂ 表面的羟基在凝聚相

中会与 RDP 的分解产物发生反应生成交联的含有 Si 和 O 元素的磷化物,如聚磷酸硅^[25]等,导致 Si—O—P 交联网络结构的形成,增加了炭层的致密度和强度^[26],保留了更多的 P 元素,减少了燃烧过程中阻燃元素的损失,提高了材料的阻燃性能。磷促进炭层的形成,而硅又增加了炭层的稳定性,即磷硅协同阻燃作用^[27]。

图 4 是 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 阻燃合金燃烧残炭表面 P 元素和 Si 元素的分布。可知,P 与 Si 元素的位置分布基本吻合,说明 RDP 与纳米 SiO₂ 在凝聚相中的协效阻燃作用是由于 P 和 Si 反应生成了 Si—O—P 交联网络结构,纳米 SiO₂ 以骨架形式存在于炭层中,使炭层的质量得到稳定和加强^[28-29]。

2.4 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 合金的力学性能

图 5 为 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的力学性能。表 5 为 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量。可知,加入 1wt% 纳米 SiO₂ 后,虽然提高了 RDP/(PC-ABS) 合金的阻燃效率,但对力学性能产生了不利影响,合金的缺口冲击强度从 8.6 kJ·m⁻² 减小为 6.0 kJ·m⁻²,减小了 30.2%。这是由于纳米 SiO₂ 粒子表面亲水疏油,与基体的界面黏结力差,容易形成应力集中缺陷,造成冲击强

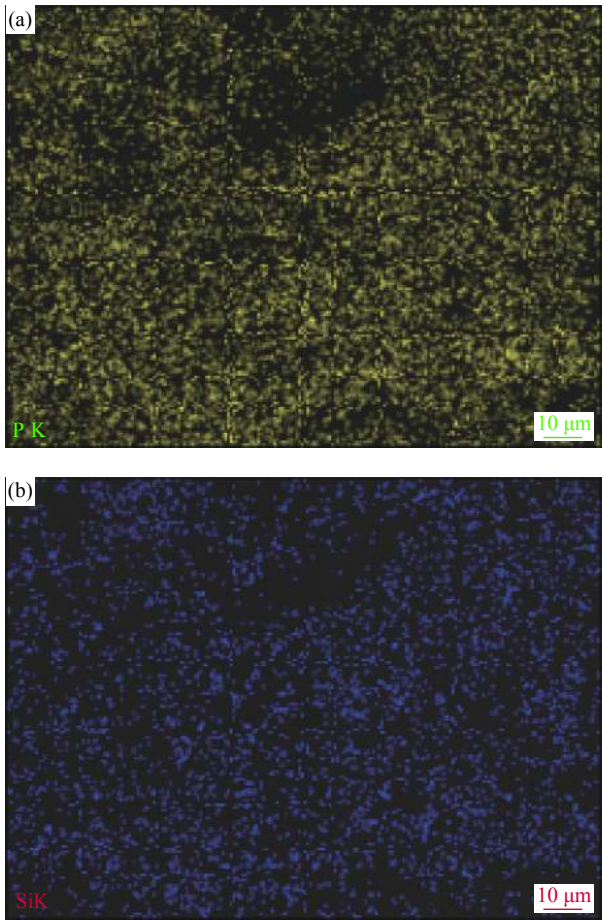


图4 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 阻燃合金燃烧残炭表面的
P 元素 (a) 和 Si 元素 (b) 分布
Fig. 4 P distribution(a) and Si distribution(b) of char residues of 1SiO₂-
10RDP/(PC-ABS) flame retardant blends

度下降^[30]。而纳米 SiO₂ 对 RDP/(PC-ABS) 合金拉伸强度的影响较小, 这是由于无机纳米粒子镶嵌在基体中会阻碍分子链的滑动^[31]。SiO₂-RDP/(PC-ABS) 合金的拉伸强度仍略微减小, 可能是由于合金过低的韧性使其在测试过程中发生断裂所致。MBS 是以甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯接枝共聚物为壳、丁苯橡胶为核的增容剂, 为了改善材料的冲击性能, 在 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金中加入 MBS, MBS 外层的甲基丙烯酸甲酯与 PC 相容, 内层的橡胶相与 ABS 相容, 可以改善 PC 和 ABS 两相界面的相容性, 且 MBS 中的 PB 橡胶相具有一定的增韧效果。

从表 5 可以看出, 随着 MBS 含量的增加, SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的缺口冲击强度和断裂伸长率不断增加, 而拉伸强度和拉伸模量却逐渐减小。当 MBS 为 15wt%~20wt% 时, SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的缺口冲击强度和

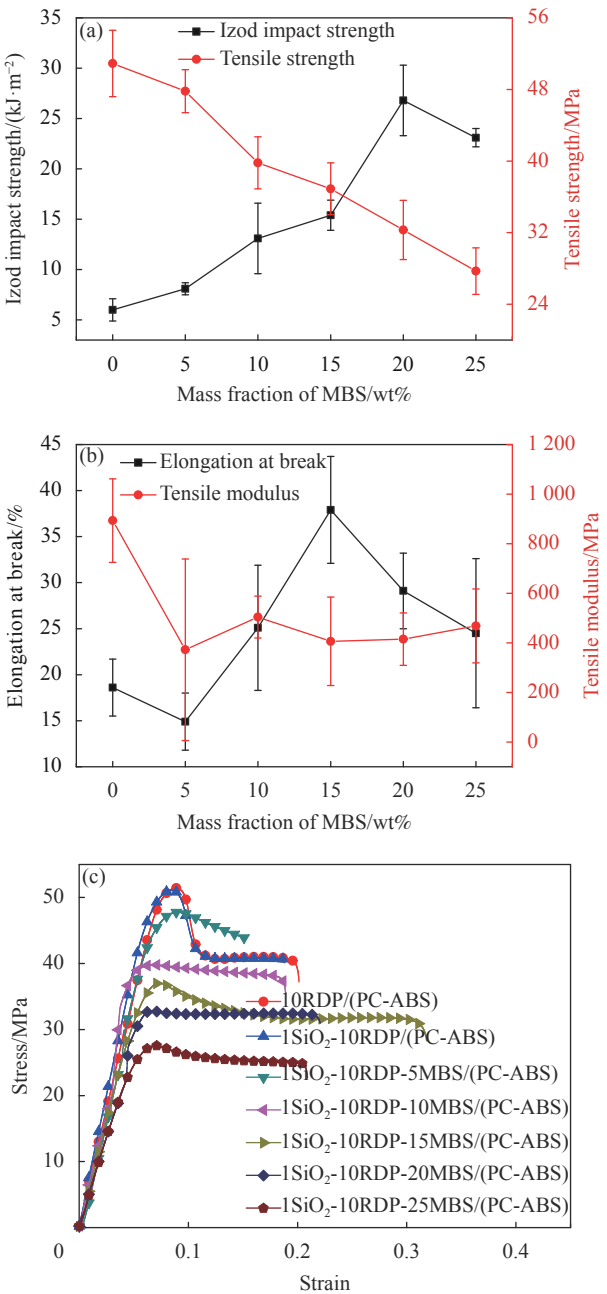


图5 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的力学性能
Fig. 5 Mechanical properties of SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) flame
retardant blends

断裂伸长率达到最优; 继续增加 MBS, SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的冲击强度和断裂伸长率反而减小, 这是由于过多的 MBS 会从两相间析出, 形成第三相, 破坏原有合金的连续性。同时, MBS 中易燃橡胶相的引入也降低了 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 合金的阻燃性能 (如表 2 所示)。

2.5 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 合金的冲击断面形貌

图6 是PC-ABS、10RDP/(PC-ABS)、1SiO₂-10RDP/

表 5 SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) 阻燃合金的缺口冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量

Table 5 Izod impact strength、tensile strength、elongation at break and tensile modulus of SiO₂-RDP-MBS/(PC-ABS) flame retardant blends

Sample	Izod impact strength/(kJ·m ⁻²)	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
10RDP/(PC-ABS)	8.6±2.4	51.4±2.8	19.2±5.1	838.7±146.2
1SiO ₂ -10RDP/(PC-ABS)	6.0±1.1	50.9±3.7	18.6±3.1	893.2±168.4
1SiO ₂ -10RDP-5MBS/(PC-ABS)	8.1±0.6	47.8±2.4	14.9±3.1	372.2±366.1
1SiO ₂ -10RDP-10MBS/(PC-ABS)	13.1±3.5	39.8±2.9	25.1±6.8	504.1±84.6
1SiO ₂ -10RDP-15MBS/(PC-ABS)	15.4±1.5	36.9±2.9	37.9±5.8	406.2±178.5
1SiO ₂ -10RDP-20MBS/(PC-ABS)	26.8±3.5	32.3±3.3	29.1±4.1	414.9±105.9
1SiO ₂ -10RDP-25MBS/(PC-ABS)	23.1±0.9	27.7±2.6	24.5±8.1	468.1±149.1

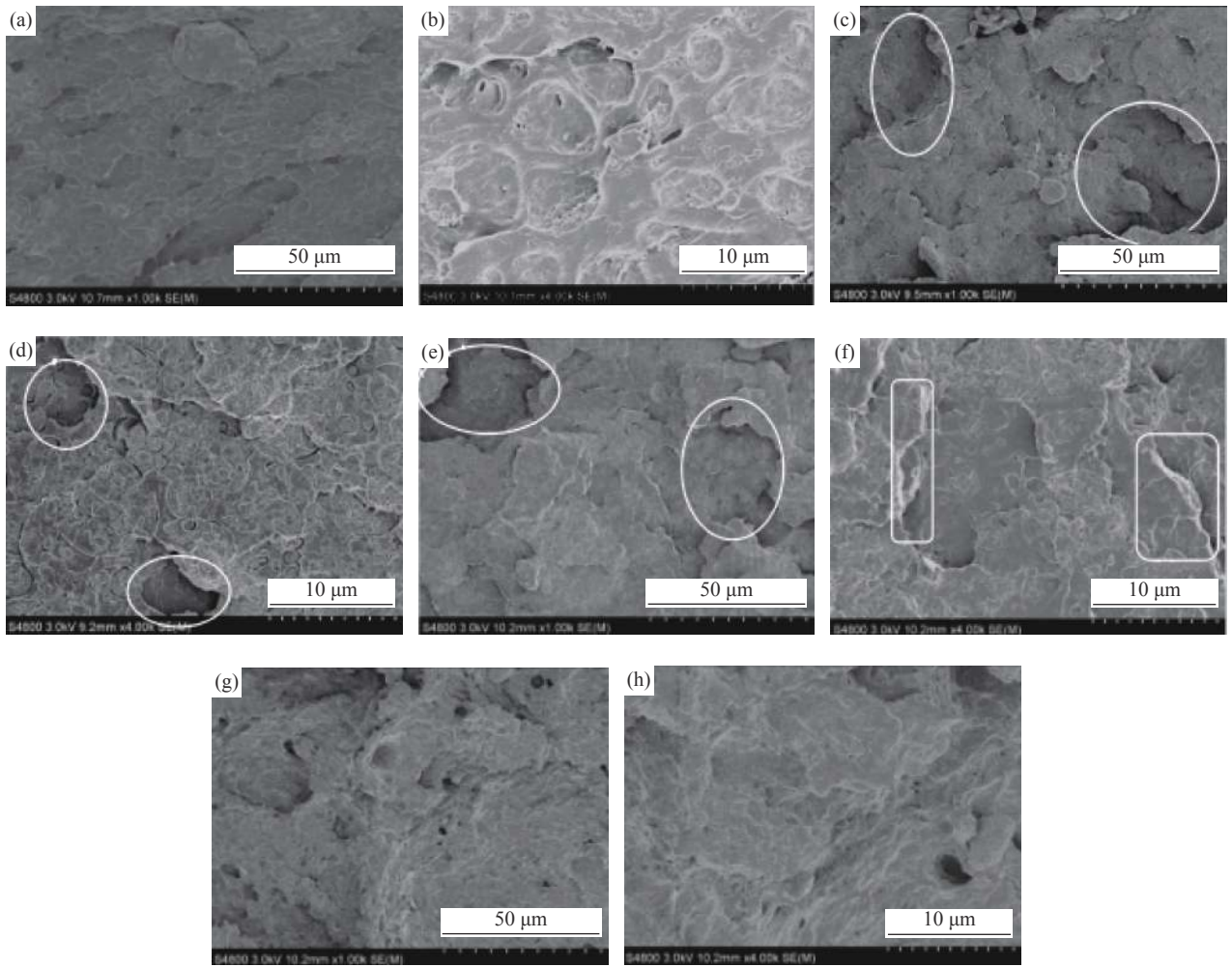


图 6 PC-ABS ((a)、(b))、10RDP/(PC-ABS) ((c)、(d))、1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) ((e)、(f)) 和 1SiO₂-10RDP-20MBS/(PC-ABS) ((g)、(h)) 阻燃合金缺口冲击断面的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of notched impact cross section of PC-ABS ((a),(b)), 10RDP/(PC-ABS) ((c),(d)), 1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) ((e),(f)) and 1SiO₂-10RDP-20MBS/(PC-ABS) ((g),(h)) flame retardant blends

(PC-ABS) 和 1SiO₂-10RDP-20MBS/(PC-ABS) 合金冲击断面的 SEM 图像。由图 6(a)~6(d) 可见，纯 PC-ABS 合金呈“海-岛”两相结构，RDP 的加入破坏了合金的连续性，由于其与树脂基体的黏结力差，

使两相界面间出现明显的缝隙和分层，不利于应力的传递，造成合金缺口冲击强度的减小。由图 6(e) 和图 6(f) 可见，1SiO₂-10RDP/(PC-ABS) 合金的相界面出现泛白的痕迹，这些是与 PC-ABS 树脂基

体间相容性较差的纳米 SiO_2 , 其存在更加降低了 PB 橡胶相和周围基体间的界面黏结力, 使断面容易出现大块脱落现象, 导致合金的力学性能进一步下降。由图 6(g) 和图 6(h) 可见, 当加入 20wt% MBS 后, 1 SiO_2 -10RDP-20MBS/(PC-ABS) 合金断面变粗糙, 相界面变模糊, 没有大块脱落现象, 只留下数量稀少的 PB 粒子被拔出而留下的小孔洞, 说明合金的相容性得到一定程度改善。

3 结论

选用以凝聚相阻燃机制为主的间苯二酚-双(二苯基磷酸酯)(RDP)为阻燃剂, 纳米 SiO_2 为协效剂, 探究了 RDP 与纳米 SiO_2 复配对聚碳酸酯(PC)-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)合金阻燃性能和力学性能的影响。

(1) RDP 和纳米 SiO_2 具有协同阻燃作用, 当 10wt% RDP 和 1wt% 纳米 SiO_2 复配时, 可以使 PC-ABS 合金通过垂直燃烧(UL94)的 V-0 级。

(2) 纳米 SiO_2 的加入使 RDP/(PC-ABS) 合金燃烧残炭中生成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ 交联网络结构, 增加炭层的连续性和致密度, 使其更好地发挥隔氧隔热效果, 从而提高合金的阻燃性能。

(3) 纳米 SiO_2 对 RDP/(PC-ABS) 合金的缺口冲击强度和断裂伸长率有不利影响, 加入适量甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)后, 由于 MBS 的增韧和增容作用, 合金的缺口冲击强度和断裂伸长率明显改善, 但阻燃性能降低。

参考文献:

- [1] LEE E J, PARK H J, KIM S M, et al. Effects of molecular weight of PC on mechanical properties of PC/ABS blends using high-shear rate processing[J]. *Korean Chemical Engineering Research*, 2018, 56(3): 343-348.
- [2] PAWLOWSKI K H, SCHARTEL B. Flame retardancy mechanisms of aryl phosphates in combination with boehmite in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(3): 657-667.
- [3] 朱世东, 徐自强, 白真权, 等. 纳米材料国内外研究进展 II: 纳米材料的应用与制备方法[J]. *热处理技术与装备*, 2010, 31(4): 1-8.
ZHU Shidong, XU Ziqiang, BAI Zhenquan, et al. Research of the nano-materials at home and abroad II: The applications and preparation of the nano-material[J]. *Heat Treatment Technology and Equipment*, 2010, 31(4): 1-8(in Chinese).
- [4] BEE S T, LIM K S, SIN L T, et al. Interactive effect of ammonium polyphosphate and montmorillonite on enhancing flame retardancy of PC/ABS composites[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2018, 27(11): 899-911.
- [5] ZHANG W, LI Y G, MA H J, et al. Novel phosphorus-nitrogen-silicon copolymers with double-decker silsesquioxane in the main chain and their flame retardancy application in PC/ABS[J]. *Fire and Materials*, 2018, 42(8): 946-957.
- [6] WEI P, TIAN G H, YU H Z, et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(5): 1022-1029.
- [7] ZHENG K, CHEN L, LI Y, et al. Preparation and thermal properties of silica-graft acrylonitrile-butadiene-styrene nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(6): 1077-1082.
- [8] 徐晓楠, 卢林刚, 殷全明, 等. 四苯基双酚 A 二磷酸酯及复配纳米 SiO_2 体系阻燃 PC/ABS 合金的热力学分析[J]. *火灾科学*, 2009, 18(2): 95-100.
XU Xiaonan, LU Lingang, YIN Quanming, et al. Kinetic study on pyrolysis of pyrolysis of bisphenol A diphosphate flame-retarded PC/ABS[J]. *Fire Science*, 2009, 18(2): 95-100(in Chinese).
- [9] 钟柳, 刘治国, 欧育湘. BDP 阻燃 PC/ABS 及其复合材料的阻燃性和热降解动力学[J]. *中国塑料*, 2008, 22(5): 25-29.
ZHONG Liu, LIU Zhiguo, OU Yuxiang. Flame retardancy and kinetics of thermal degradation of flame retardant PC/ABS and its nanocomposites[J]. *China Plastics*, 2008, 22(5): 25-29(in Chinese).
- [10] ASTM International. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index): ASTM D2863—19[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2019.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 悬臂梁冲击强度的测定: GB/T 1843—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008[S]. Beijing: China Standards Press, 2009(in Chinese).
- [12] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件: GB/T 1040.2—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics: Determination of tensile properties Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics: GB/T 1040.2—2006[S]. Beijing: China Standards Press, 2007(in Chinese).
- [13] International Organization for Standardization. Reaction-to-fire tests: Heat release, smoke production and mass loss

- rate Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement): ISO 5660—1 : 2015[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2015.
- [14] JANG B N, WILKIE C A. The thermal degradation of bisphenol A polycarbonate in air[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 426(1-2): 73-84.
- [15] REALINHO V, HAURIE L, FORMOSA J, et al. Flame retardancy effect of combined ammonium polyphosphate and aluminium diethyl phosphinate in acrylonitrile-butadiene-styrene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, 155: 208-219.
- [16] FENG J, CARPANESE C, FINA A. Thermal decomposition investigation of ABS containing Lewis-acid type metal salts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 129: 319-327.
- [17] PAPASPYRIDES C D, KILIARIS P. Polymer green flame retardants[M]. Elsevier, 2014.
- [18] QI Z, ZHANG W, HE X, et al. High-efficiency flame retardancy of epoxy resin composites with perfect T₈ caged phosphorus containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (P-POSSs)[J]. *Composites Science and Technology*, 2016, 127: 8-19.
- [19] MONTERO B, RAMIREZ C, RICO M, et al. Effect of an epoxy octasilsesquioxane on the thermodegradation of an epoxy/amine system[J]. *Polymer International*, 2010, 59(1): 112-118.
- [20] LIU Y L, CHOU C I. The effect of silicon sources on the mechanism of phosphorus-silicon synergism of flame retardation of epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90(3): 515-522.
- [21] 王德义. 含磷共聚酯/无机纳米复合材料的制备、性能与阻燃机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- WANG Deyi. Preparation, properties and flame retardant mechanism of phosphorus containing copolyester/inorganic nanocomposites[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007(in Chinese).
- [22] YANG F, NELSON G L. PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91(6): 3844-3850.
- [23] 李斌, 王建祺. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的评价: 锥形量热仪(CONE)法[J]. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(5): 15-19.
- LI Bin, WANG Jianqi. Utilization of CONE calorimeter for the appraisal of the flammability and flame retardancy of polymeric materials[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 1998, 14(5): 15-19(in Chinese).
- [24] KASHIWAGI T, GILMAN J W, BUTLER K M, et al. Flame retardant mechanism of silica gel/silica[J]. *Fire and Materials*, 2000, 24(6): 277-289.
- [25] CHIANG C L, MA C C M. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(2): 207-214.
- [26] SONG R J, ZHANG B Y, HUANG B T, et al. Synergistic effect of supported nickel catalyst with intumescent flame-retardants on flame retardancy and thermal stability of polypropylene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(6): 5988-5993.
- [27] SPONTÓN M, MERCADO L A, RONGDA J C, et al. Preparation, thermal properties and flame retardancy of phosphorus and silicon containing epoxy resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93(11): 2025-2031.
- [28] LI J, WEI P, LI L K, et al. Synergistic effect of mesoporous silica SBA-15 on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. *Fire and Materials*, 2011, 35(2): 83-91.
- [29] 徐晓楠, 张健. 二氧化硅对膨胀型阻燃聚乙烯的性能影响研究[J]. *火灾科学*, 2004, 13(3): 168-172.
- XU Xiaonan, ZHANG Jian. Experimental study of the effect of SiO₂ on performance of intumescent fire retardant PE[J]. *Fire Safety Science*, 2004, 13(3): 168-172(in Chinese).
- [30] DEMIR H, ARKIŞ E, BALKÖSE D, et al. Synergistic effect of natural zeolites on flame retardant additives[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 89(3): 478-483.
- [31] PICOUE T P A, FERNANDEZ A, REALINI C E, et al. Influence of PA6 nanocomposite films on the stability of vacuum-aged beef loins during storage in modified atmospheres[J]. *Meat Science*, 2014, 96(1): 574-580.