

阻燃 ABS 有色工程塑料合金的 制备及其性能的研究

权 英¹ 杨明山² 严 庆² 李瑞俊³

(1. 清华大学化学工程系, 北京 100084; 2. 中国科学院物理化学技术研究所, 北京 100080;

3. 青岛海尔新材料研发有限公司, 山东 青岛 266101)

摘要:以丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三元共聚物 ABS 757 为基体树脂, 通过添加高效阻燃复合体系, 研究了这一体系的阻燃性能, 同时研究了采用抗冲击改性剂与氯化聚乙烯 (CPE) 复合增韧阻燃 ABS 体系的增韧效果, 制备了阻燃 ABS 有色工程塑料。测试结果表明, 此阻燃 ABS 有色工程塑料的悬臂梁缺口冲击强度可达 155 J/m, 且阻燃性能达到 UL94 V-0 级, 具有优良的综合性能。

关键词: ABS; 阻燃; 抗冲; 合金

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)07-0030-04

Preparation of flame retardant ABS for special engineering appliances and studies on its properties

QUAN Ying¹, YANG Ming-shan², YAN Qing², LI Rui-jun³

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. National Engineering Research

Center of Engineering Plastics, Institute of Physical and Chemical Technology, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100080, China; 3. Haier New Materials Research and Development Co., LTD, Qingdao 266101, China)

Abstract: Flame-retardant ABS toughened by the impact modifier and CPE for specially-used engineering plastics was prepared from ABS757 matrix and BA-59P/Sb₂O₃ with the addition of the high-efficiently synergistic flame retardant system, and its retardant property was examined. The experimental results show that the Izod impact strength and flammability of this flame retardant ABS alloy obtained currently could be up to 155 J/m and UL94 V-0, respectively.

Key words: ABS; flame retardant; impact; alloy

丙烯腈、丁二烯、苯乙烯的三元共聚物 (ABS) 兼具三者的优点, 具有良好的综合性能^[1], 是工程塑料中用量最大的品种。但 ABS 也有其致命的弱点, 即易燃烧, 燃烧时释放出黑烟和有毒气体, 其发烟量是各种塑料中最大的^[2], 对其进行阻燃改性, 已成为国际上各大 ABS 树脂生产厂商的重要课题^[3]。阻燃型 ABS 树脂主要用于计算机显示器的外壳、汽车箱体及各种电器组件、设备^[4]。

笔者以台湾奇美实业公司生产的 ABS757 为基体树脂, 利用复合阻燃体系的协同作用, 制得了阻燃 ABS 材料。但大量阻燃剂的加入, 会导致体系的力学性能尤其是冲击性能大幅降低, 因此同时还应进行增韧处理, 材料才具有实用价值。近年来, 用 2 种

弹性体复合增韧脆性聚合物的研究已取得进展^[5-8]。笔者采用抗冲改性剂和氯化聚乙烯 (CPE) 作为复合增韧体系考察了两者对阻燃 ABS 体系的协同增韧效果。

1 实验

1.1 主要原料及设备

ABS, PA-757, 台湾奇美实业公司; 聚烯烃弹性体 (POE), Du Pont Dow Elastomers; 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (EVA), 4055, Elf atochem; CPE, 140B, 潍坊亚星化学股份有限公司; 抗冲改性剂 1, 抗冲改性剂 2, 市售; 四溴双酚 A, 美国大湖远东公司; Sb₂O₃, 湖南益阳铝业; 亚乙基双硬脂酰胺 (EBS), JHE-341, 吉化

集团公司研究院;TiO₂, R-902, DoPont White Pigment & Mineral Products; 酞菁蓝、荧光增白剂(OB)、颜料 2BP, 瑞士汽巴。

注射机, HD-90, 大连华大机械有限公司; 高速混合机, SHR-10A, SHR-100A, 江苏白熊机械有限公司; 双螺杆配混挤出机, SJS-30, 南京橡塑机械厂; 双螺杆配混挤出机, TE-65, 江苏科亚化工装备有限公司。

熔体流动速率仪, XNR-400; 简支梁冲击试验机, XJJ-50; 悬臂梁冲击试验机, XJU-5.5; 缺口制样机, XQZ-1; 维卡、热变形温度测定仪, XRW-300, 以上均产自承德市金建检测仪器有限公司。电子拉力试验机, DXLL-10000, 上海化工机械四厂; 水平垂直燃烧仪(Horizontal Vertical Flame Chamber), 美国 Atlas 公司。

1.2 工艺

将 Sb₂O₃ 在 120℃ 鼓风烘箱中干燥 4~6 h, ABS 在 80℃ 鼓风烘箱中干燥 4~6 h, 料层厚度不超过 50 mm。经高速混合后送入双螺杆挤出机, 在 165~205℃ 下熔融共混挤出造粒。所得粒料在 80℃ 鼓风烘箱中干燥 4 h 后, 在 185~205℃ 下由注塑机注塑成型, 制成供各种力学性能测试使用的标准试样。

1.3 测试

将注射好的样条在 23℃、相对湿度 50% 条件下放置 48 h 后, 分别测试拉伸强度(GB/T1040-92)、断裂伸长率(GB/T1040-92)、弯曲强度(GB/

T9341-2000)、弯曲弹性模量(GB/T9341-2000)、简支梁缺口冲击强度(GB/T1043-1993)、悬臂梁缺口冲击强度(GB/T1843-1996)、阻燃性能(UL-94)、熔体流动速率(GB/T3682-2000)、维卡软化点(GB1633-2000)等。

2 结果与讨论

2.1 复合阻燃体系的选择

普通 ABS 树脂的氧指数(指在规定的试验条件下, 室温下材料在 O₂、N₂ 混合气体中刚好维持燃烧时的最小氧浓度, 以体积的百分率表示) 仅为 18.3%~20.0%, 在普通 ABS 中添加阻燃剂和阻燃增效剂是生产阻燃型 ABS 树脂的主要方法。有机含溴阻燃剂与无机阻燃剂锑化物等复合使用存在着协同效应^[5-12]。含溴阻燃剂常用的有四溴双酚 A (BA-59P) 和十溴联苯醚, 由于后者在燃烧时产生二羟基喹啉而使之应用受到限制。笔者则采用四溴双酚 A 和 Sb₂O₃ 作为复配阻燃体系。

2.2 复合阻燃体系对 ABS 性能的影响

根据前人所做的研究^[10, 13-15], 添加型阻燃剂的加入对阻燃复合物的机械力学性能将会造成很大影响, 在满足阻燃要求的前提下, 应尽可能地减少复合阻燃剂的加入量。笔者按以下配方进行实验: ABS, 100 份(以质量份计, 以下同); BA-59P, 15 份; Sb₂O₃, 10 份。实验结果如表 1 所示。

表 1 复合阻燃体系对 ABS 性能的影响

拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa	常温悬臂梁冲击 强度/J·m ⁻¹	常温简支梁冲击 强度/kJ·m ⁻²	熔融指数/ g·(10min) ⁻¹	维卡软化点/ ℃	阻燃性能 UL94
53.0	10.8	76.1	2412	60.0	8.11	4.8	93.8	V-0

注: 熔融指数测试条件为负荷 2.16 kg, 温度 230℃。

从表 1 可以看出, 按以上配方加入的复合阻燃体系能使 ABS 的阻燃性能达到要求, 强度和模量有所提高, 但同时由于复合阻燃剂加入后增加了相界面, 减少了树脂基体的相对含量, 相对终止和歧化银纹的能力降低, 因此使体系的冲击强度、断裂伸长率及维卡软化点都有所降低, 尤其是冲击强度下降太大, 不具有实用价值。

2.3 增韧体系的选择

由于阻燃剂的加入造成了体系韧性的大幅下降, 因此需要加入抗冲击改性剂来改进。分别加入 8 份抗冲击改性剂 1 和 8 份抗冲击改性剂 2 到上述阻燃 ABS 体系中, 记为配方 2 和配方 3, 按以上配方经过共混、挤出、造粒、注射制样后测得的材料性能如表 2。

表 2 增韧实验配方性能

样号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa	常温悬臂梁冲击 强度/J·m ⁻¹	常温简支梁冲击 强度/kJ·m ⁻²	熔融指数/ g·(10min) ⁻¹	维卡软化点/ ℃
配方 2	47.1	5.06	71.0	2343	68.9	10.2	3.7	94.8
配方 3	46.7	6.86	70.4	2260	91.9	13.0	3.6	94.3

注: 熔融指数测试条件为负荷 2.16 kg, 温度 230℃。

从表 2 可以看出,两者均对阻燃 ABS 体系有增韧作用,这主要是由于弹性体通过自身破裂、延伸或形成空穴作用吸收能量,采用的这两类抗冲击改性剂在此过程中可以桥连裂纹阻止裂纹增长,高延伸性可使界面不易完全断裂,空穴作用更是一种应力集中点而引发剪切带,从而达到增韧的目的。但相比较而言,抗冲击改性剂 2 的增韧效果要明显优于抗冲击改性剂 1,这主要是由于两者与阻燃 ABS 体系相容性不同造成的,前者要好于后者。

通过这两组实验,可看出,增韧的效果远没有达到性能要求,从成本角度考虑以及根据近年来,用两

种弹性体复合增韧脆性聚合物的研究所取得的进展^[6-9],笔者拟加入不同的弹性体作为复合增韧体系组分之一对阻燃 ABS 体系进行增韧。具体实验配方和实验结果分别如表 3 和表 4。

表 3 复合增韧探索实验配方

材料名称	配方 4	配方 5	配方 6
抗冲击改性剂 2	8	8	8
CPE	8	0	0
POE	0	8	0
EVA	0	0	8

注:ABS、复合阻燃剂和其他组分的添加量不变。

表 4 复合增韧探索实验配方性能

样号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa	常温悬臂梁冲击 强度/ $J \cdot m^{-1}$	常温简支梁冲击 强度/ $kJ \cdot m^{-2}$	熔融指数/ $g \cdot (10min)^{-1}$	维卡软化点/ $^{\circ}C$
配方 4	42.3	17.2	64.0	2013	134	19.5	1.4	97.5
配方 5	37.2	4.51	60.3	1694	75.2	10.5	3.3	96.2
配方 6	42.6	7.75	65.6	1846	91.8	9.76	3.5	98.7

注:熔融指数测试条件为负荷 2.16 kg,温度 230 $^{\circ}C$ 。

从表 4 中不难看出,CPE 与抗冲击改性剂 2 复含有显著的协同增韧效果,而 EVA 和 POE 则没有显示出与抗冲击改性剂 2 的协同增韧作用,POE 甚至起到了相反作用,这说明两者不仅与抗冲击改性剂 2 相容性差,而且与体系中的其他组分相容性也差。这可以从它们之间的化学结构上解释,在这三者中,由于 CPE 极性最大,EVA 次之,POE 最小,因此也具有极性的抗冲击改性剂 2 和基体树脂 ABS 作用,CPE 的作用最大,相容性最好,破坏这一体系所需的能量也就最大。从本次实验也看到,采用 CPE 与抗冲击改性剂 2 复合作为增韧体系后,虽然冲击性能

提高显著,但加工性却很差,所以,应进一步改进实验配方。具体改进实验配方和实验结果分别如表 5 和表 6。

表 5 改进复合增韧体系实验配方

材料名称	配方 7	配方 8	配方 9
CPE	8	8	8
抗冲击改性剂 2	10	0	0
抗冲击改性剂 1	0	10	0
聚苯弹性体	0	0	10

注:ABS、复合阻燃剂和其他组分的添加量不变。

表 6 改进复合增韧体系实验配方性能

样号	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa	常温悬臂梁冲击 强度/ $J \cdot m^{-1}$	常温简支梁冲击 强度/ $kJ \cdot m^{-2}$	熔融指数/ $g \cdot (10min)^{-1}$	维卡软化点/ $^{\circ}C$
配方 7	37.0	25.4	60.0	2217	153	21.6	1.6	95.4
配方 8	41.0	6.26	57.8	1125	89.9	17.4	1.3	96.4
配方 9	42.1	12.2	58.9	1771	74.6	9.05	2.9	94.8

注:熔融指数测试条件为负荷 2.16 kg,温度 230 $^{\circ}C$ 。

正如表 6 中所显示的,通过增加抗冲击改性剂 2 的用量,体系的抗冲击性能在配方 4 的基础上又有所提高,同时强度、模量和耐热性再次降低,熔融指数稍有提高,但提高幅度不大。而对于其他 2 种复配弹性体,改性效果不好。综合各项性能指标,配

方 7 是较合理的。

2.4 配色实验

根据市场对阻燃 ABS 工程塑料合金颜色的要求,进行了一系列的配色试验,满足颜色要求后,进一步进行了放大实验。具体配色放大实验配方如

下:ABS 8 100 g, BA-59P 1 215 g, Sb₂O₃ 801 g, EBS TiO₂ 440 g, 酞菁蓝 0.17 g, OB 1.8 g, 2BP 红 0.07 g。
65 g, 硅油 81 g, 抗冲击改性剂 2 801 g, CPE 648 g, 按此配方挤出造粒制样后, 实验结果如表 7。

表 7 配色放大实验配方性能

拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	弯曲强度/ MPa	弯曲弹性模量/ MPa	常温悬臂梁冲击 强度/J·m ⁻¹	常温简支梁冲击 强度/kJ·m ⁻²	熔融指数/ g·(10min) ⁻¹	维卡软化点/ ℃	阻燃性能 UL94	成型收缩率/ %
33.5	22.5	51.9	1931	155	17.8	9.8	91.4	V-0	0.18

注:熔融指数测试条件为负荷 2.16 kg, 温度 230℃。

配色实验制得了浅绿色阻燃 ABS 改性工程塑料。从表 7 可看出, 所制塑料阻燃性能达到了 UL94 V-0 级, 同时冲击性能远超过海尔集团对阻燃 ABS 专用料所制定的企业标准的要求, 后者要求达到 140 J/m。从综合性能角度, 按此配方所制得的产品无论从性能上, 还是从颜色方面都满足了用户的要求, 经过成本核算, 比同类产品价格低, 故有很好的经济价值。

3 结论

(1) BA-59P/Sb₂O₃ 具有良好的协同阻燃作用, 用量在 25 份, 比例为 3:2 时可制得达到 UL94 V-0 级的阻燃 ABS 工程塑料。

(2) 抗冲击改性剂 2 和 CPE 具有协同增韧阻燃 ABS 体系的作用, 用量在 18 份, 质量比为 5:4 时具有良好的提高冲击韧性的效果, 悬臂梁冲击强度达到 155 J/m, 获得了综合性能优良的阻燃 ABS 工程塑料合金。

(3) 通过配色实验, 采用 TiO₂、酞菁蓝、OB 和 2BP 红作为染色体系对阻燃 ABS 体系进行染色, 制得了颜色符合用户要求的淡绿色阻燃 ABS 专用工程塑料。

(致谢: 本项目得到了中科院物理化学技术研究所海尔

工程塑料国家工程研究中心的资助。)

参考文献

- [1] 朱伟平, 韩强, 戴惠茹. [J]. 弹性体, 1998, 8(2): 57-67.
- [2] 于永忠, 阻燃材料手册[M]. 北京: 群众出版社, 1997, 438-440.
- [3] 洪重奎. [J]. 弹性体, 1999, 9(2): 53-59.
- [4] 黄立本, 张立基, 赵旭涛. ABS 树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 183.
- [5] Hwang I J, Lee M H, Kim B K. [J]. Eur Polym J, 1998, 34(5-6): 671-675.
- [6] 李为民, 李松. [J]. 工程塑料应用, 1994, 22(5): 8-12.
- [7] 李为民, 李松. [J]. 中国塑料, 1995, 9(1): 36-42.
- [8] 沈经纬, 彭晓翊, 陈军, 等. [J]. 中国塑料, 1998, 12(2): 53-57.
- [9] Quan Y, Yang M S, Yan Q. [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 19(2): 183-187.
- [10] Frank L. Fire, Combustibility of Plastics[M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1991: 122.
- [11] 薛恩钰, 曾敏修. 阻燃科学及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988: 89.
- [12] 涂永杰, 周达飞. [J]. 功能高分子学报, 1998, 11(1): 121-127.
- [13] Improved Bayer Grades of ABS[N]. European Plastics News, 1986, 13(5): 54.
- [14] Monks R, Naitove M H. [J]. Plastics Technology, 1993, 39(3): 22-27: 71.
- [15] [德] 根赫特 R, 米勒 H. 塑料添加剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 566-567. ■

订阅《精细与专用化学品》(半月刊) 免费赠送 《中国精细化工产品购销指南——原料中间体分册》

《精细与专用化学品》是由中国化工信息中心主办的专业科技类期刊, 主要报道国内外精细化工领域的技术进展、新产品介绍、热点产品市场分析、新建及扩建项目、市场供求, 以及终产品的消费态势及对其原料的需求。凡在 2003 年 4 月 15 日~7 月 31 日期间汇款, 在该刊发行部订阅《精细与专用化学品》全年期刊(可跨年订阅, 240 元/年)或合订本(245 元/年)者均可免费获赠 1 册 2002 年 9 月出版的精装《中国精细化工产品购销指南——原料中间体分册》(大 16 开, 192 页), 数量有限, 送完为止!

订阅办法:

银行汇款

开户行: 农行亚运村支行营业室 户名: 北京中化信深达信息技术有限责任公司 帐号: 230101040001610

邮局汇款

单位: 中国化工信息中心深达公司发行部 地址: 北京安外小关街 53 号 收款人: 许 俭

联系电话: 010-64444086