

科研与开发

高抗冲阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物专用料的研制

夏英^{1,2} 蹇锡高¹ 许岩炎² 赖逸云¹

(1. 大连理工大学高分子材料系, 辽宁 大连 116021;

2. 大连轻工业学院材料系, 辽宁 大连 116034)

摘要:研究了不同的阻燃方法对丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂燃烧性能、力学性能及加工性能的影响。单独添加低分子阻燃剂或自熄性聚合物无法使 ABS 在获得阻燃性的同时具有良好的力学、加工性能。当 Sb_2O_3 与聚氯乙烯(PVC)复配使用, $H. m(ABS): m(PVC) = (70:30) \sim (30:70)$ 时, 在氯化聚乙烯(CPE)及自制相容剂等的配合使用下, 合金材料获得了优良的综合性能, 阻燃级别达 FV-0 级, 熔融指数为 0.19 g/min , 冲击强度达 23 kJ/m^2 。

关键词: ABS 树脂; 阻燃; 高抗冲

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0026-04

Preparation of high-impact ABS with flame retardance

XIA Ying^{1,2}, JIAN Xi-gao¹, XU Yan-yan², LAI Yi-yun¹

(1. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Department of Material Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

Abstract: The influences of the different flame retarding methods on flammability, mechanical properties and fluidity in acrylonitrile butadiene styrene (ABS) preparation were studied. ABS could not have good mechanical properties, fluidity and flame resistance at the same time when flame retardant with low molecular weight or self-extinguished polymer was added alone to ABS. In coordination with chlorinated polyethylene and compatibilizer prepared, when Sb_2O_3 and poly(vinyl chloride), i. e. PVC were added to ABS after they were compounded together and the mass ratio of ABS and PVC was from 70:30 to 30:70, the composites possessed excellent comprehensive properties: the flame resistance reached up to FV-0 grade, the melt index was 0.19 g/min and the impact strength was 23 kJ/m^2 .

Key words: ABS resin; flame retardance; high-impact

ABS 树脂广泛应用于家用电器、建材、汽车工业、工业结构材料等领域^[1], 虽然该树脂拥有优良的综合性能, 但也存在易燃烧的缺点。目前 ABS 树脂的阻燃改性方法主要有 3 种^[1]: ①加入第四组分得到反应型阻燃共聚物; ②直接添加低分子阻燃剂得到添加型阻燃 ABS 树脂; ③与阻燃性好的自熄性高聚物共混制得共混阻燃合金材料。鉴于第一种方法实施起来困难, 工艺复杂, 成本高, 笔者对后 2 种方法进行了研究, 并运用实验设计的方法, 将这 2 种方法结合使用, 在改性剂及自制相容剂等助剂的配合使用下, 研制出一种集阻燃与高抗冲于一体的高性能 ABS 专用料, 解决了阻燃 ABS 冲击强度低、高抗

冲 ABS 不阻燃这一矛盾, 拓宽了 ABS 的应用范围。

1 实验部分

1.1 实验用主要原料和设备

ABS 树脂, PA-757, 台湾奇美实业公司; 聚氯乙烯(PVC), SG-6, 齐鲁石化公司; 氯化聚乙烯(CPE), Cl36, 山东芜湖化工厂; Sb_2O_3 , 工业级, 沈阳永新阻燃材料厂; 十溴联苯醚(DBDPO), 工业级, 济南泰星精细化工有限公司; 相容剂 GR(ABS 与某极性单体的接枝共聚物)及烃类加工改性剂 TR(某聚烯烃化合物), 实验室自制。

双辊开炼机, SK-160B $160 \times 320 \text{ mm}$, 上海橡塑

收稿日期: 2004-02-15

基金项目: 大连市青年科技基金项目(2002214)

作者简介: 夏英(1966-)女, 博士生; 蹇锡高(1946-)男, 教授, 博士生导师, 主要从事耐高分子材料及高性能工程塑料的研究, 通讯联系人, 0411-3639223, jian4616@mail.dlpt.ln.cn。

机械厂;高混机, GH-10, 北京塑料机械厂;万能制样机, NHY-W 300×20, 河北承德市试验机厂;压力成型机, Y71-100 100 t, 大连锻压机械厂;悬臂梁冲击试验机, UJ-40 kg·cm, 河北承德市试验机厂, 拉力试验机, LJ-500A 型, 广州试验仪器厂;熔体指数测定仪, XRZ-400, 吉林大学科教仪器厂;维卡软化温度测试仪, SRX-I, 承德试验机厂;氧指数测定仪, HC-2, 南京江宁县分析仪器厂;双螺杆挤出造粒机, SJS120, 南京橡塑机械有限公司。

1.2 制样

物料在双辊炼胶机上于 170℃ 熔融混炼后拉片、裁切, 然后在 180℃ 下模压制样供性能测试。

1.3 性能测试

缺口冲击强度使用悬臂梁冲击实验方法, 按

ISO180—1982(E) 进行;拉伸性能测试按 GB1040—79 进行, 拉伸速度 50 mm/min;熔体指数按 GB3682—83 进行, 温度 200℃, 压力 49 N(5 千克力);垂直燃烧测试, 按 GB4609—84 进行, 记录有焰、无焰燃烧时间及滴落物引燃脱脂棉现象;水平燃烧按测试 GB2408—80 进行;氧指数按 GB3682—83 测试;维卡软化温度测试按 GB1633—89 测定, 升温速度为 10℃/5 min, 负载 1 kg。

2 结果与讨论

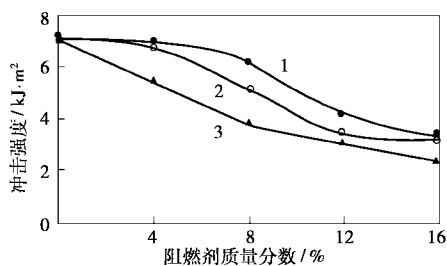
2.1 低分子阻燃剂对 ABS 性能的影响

从表 1 可知, DBDPO 对 ABS 的阻燃作用大于 Sb_2O_3 , 而且单独使用低分子阻燃剂 Sb_2O_3 和 DBDPO 对 ABS 树脂的阻燃性改善都不大, 在添加量较大的情况下, 阻燃要求仍达不到水平燃烧 I 级标准。

表 1 低分子阻燃剂对 ABS 燃烧性能的影响

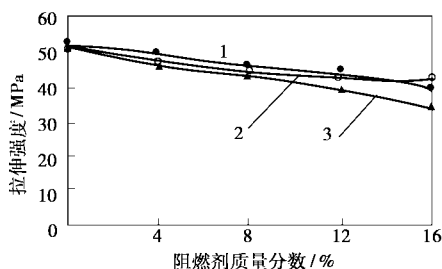
阻燃剂种类	$m(\text{ABS}):m(\text{阻燃剂})$				
	100:0	100:4	100:8	100:12	100:16
Sb_2O_3	不熄, 火势大, 烟大 64 s 烧断, 有滴落及引燃	不熄, 烟大弯曲	不熄, 烟大弯曲	不熄, 烟大弯曲	水平 III-44 mm/min 熄灭
DBDPO	不熄, 火势大, 烟大 64 s 烧断, 有滴落及引燃	不熄, 有火焰	不熄, 有火焰	不熄, 有火焰弯曲	水平 II-68 mm 148 s 熄灭, 飘黑灰
$Sb_2O_3 + \text{DBDPO}$	不熄, 火势大, 烟大 64 s 烧断, 有滴落及引燃	不熄	水平 I 级, 离火 2 s 熄即灭	水平 I 级, 离火即灭	水平 I 级, 离火即灭

注: Sb_2O_3 和 DBDPO 复配时按 Br/Sb 摩尔比 3:1。



1—DBDPO; 2— Sb_2O_3 ; 3— $Sb_2O_3 + \text{DBDPO}$

图 1 阻燃剂用量对冲击强度的影响



1— Sb_2O_3 ; 2—DBDPO; 3— $Sb_2O_3 + \text{DBDPO}$

图 2 阻燃剂用量对拉伸强度的影响

而当 Sb_2O_3 与 DBDPO 按一定比例 (Br/Sb 摩尔比 3:1) 复配使用时, 复合阻燃剂用量为 8% 时 (针对

ABS 的质量), 共混材料的燃烧性能就可达水平燃烧 I 级标准。这表明卤-锑阻燃剂间存在着协同效应: Sb_2O_3 在高温下与卤化物 DBDPO 生成了卤化锑, 卤化锑沸点高、难燃且密度较大, 能够较长时间地滞留在燃烧区域中, 影响热氧化分解产生的可燃气体的正常交换, 从而起到隔离、窒息火焰的阻燃作用^[2]。不仅如此, 两者复配时共混材料的力学性能也好于两者分别单独添加时的情况, 见图 1 和图 2。

从图 1 和图 2 可知, 加有复合阻燃剂的共混材料, 当其阻燃级别达水平燃烧 I 级时, 共混材料的冲击强度和拉伸强度分别为 3.7 kJ/m² 和 44 MPa; 而单独加有 Sb_2O_3 与 DBDPO 的共混材料, 当阻燃级别仅为水平燃烧 III 级和 II 级时, 共混材料的冲击强度和拉伸强度就已低于加有复合阻燃剂的共混材料, 说明复合阻燃剂可因其较好的阻燃效果, 使 ABS 在阻燃剂添加量较少的情况下达到一定的阻燃要求。

然而, 在 ABS 中无论是单独添加 Sb_2O_3 或 DBDPO, 还是添加 Sb_2O_3 与 DBDPO 的复合阻燃剂, 由于这些低分子阻燃剂与 ABS 的相容性太差, 使得共混材料的力学性能特别是冲击强度随阻燃剂用量的增加而呈下降趋势。即使是加有复合阻燃剂的共混材

料,在其阻燃性达到水平燃烧 I 级时,共混材料的冲击强度与未阻燃的 ABS 相比也下降了 33%,力学性能损失严重。

2.2 自熄性高聚物对 ABS 性能的影响

PVC 树脂具有优异的自熄性,且价格低、刚性强、耐腐蚀,为此实验中选用了 PVC 树脂来改善 ABS 的阻燃性。由表 2 可知,随着 PVC 树脂含量的

表 2 PVC 含量对 ABS 燃烧性能、力学及流动性能的影响

PVC 质量分数/%	0	10	20	30	40	50	60	70
水平燃烧	—	—	—	Ⅲ-21 mm/min	Ⅱ-16 mm/min	I	I	I
燃烧现象	不熄,64 s 烧 断滴落,且引燃	不熄,熔融弯 曲,滴落且引燃	不熄,熔融弯 曲,滴落且引燃	不熄,熔融弯 曲,滴落且引燃	38 s 熄火 烟大,略变曲	离火 2 s 熄	离火即熄	离火即熄
氧指数	17.8	18.5	19.6	20.2	22.3	24.9	27.8	29.4
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	7.1	8.8	9.6	6.2	4.7	4.3	4.1	4.0
拉伸强度/MPa	52	51	51	50	50	51	49	47
熔融指数/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	0.150	0.042	0.032	0.025	0.021	0.019	0.011	0.008

表 2 数据表明用 PVC 树脂阻燃 ABS 时,随 PVC 含量的增加,共混材料的拉伸强度基本不受影响。当 PVC 质量分数为 10%~20% 时,共混材料的冲击强度得到了改善和提高,这主要是由于 PVC 树脂与 ABS 树脂间有着较好的相容性,两者共混形成了部分相容的两相共混材料。当受到冲击时,共混材料的相界面及 ABS 中的丁二烯橡胶组分诱发大量的银纹。银纹不仅会吸收冲击能,而且会相互干扰而导致银纹终止。因此,在 PVC 含量较低、ABS 含量较高的情况下,共混材料的冲击强度得以提高。但随着 PVC 树脂含量的逐渐增加,ABS 含量相对减少,致使丁二烯橡胶组分诱发的银纹量随之减少,加之 PVC 自身的脆性,使得共混材料的冲击强度又降了下来。这不利于 ABS 阻燃性的提高,因为只有当 PVC 质量分数大于 60% 时,共混材料的氧指数才能达到 27,而此时共混材料的冲击强度相对未阻燃的 ABS 损失了 42%。与此同时,大添加量地加入 PVC 树脂给共混体系的加工性能也带来了严重影响。由于 PVC 树脂自身熔融黏度较大,使得共混材料的熔融指数由原来未阻燃 ABS 的 0.15 g/min 急降至 0.019 g/min,极大地损害了 ABS 原有的优良加工性能。

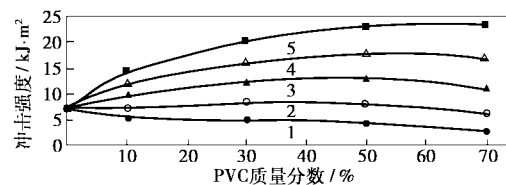
可以得出结论,仅用 PVC 一种材料无法实现在赋予 ABS 一定阻燃性的同时,保持或改善 ABS 原有力学和加工性能的目的。

2.3 卤-锶复配阻燃剂对 ABS 性能的影响

依据卤-锶阻燃协同机理,兼顾原料价格及共

不断增加,试样离开火源后的燃烧时间逐渐减少,氧指数不断增大。在 PVC 含量为 50% 时,共混材料可达水平燃烧 I 级,但此时氧指数还未达到 27。要想使共混材料达到较高的阻燃级别(氧指数大于 27),还需继续增大 PVC 树脂的加入量,而大添加量的加入 PVC 树脂,势必又会导致 ABS 树脂力学性能的下降、加工性能的恶化。

混材料的相容性,实验中选择 PVC 作为 Sb_2O_3 的协同阻燃剂。为了保持和改善 ABS 原有的力学和加工性能,共混材料中又引入了既可作为 Sb_2O_3 的协同阻燃剂、又可起增韧作用的氯化聚乙烯,组成了多因子共混材料,力图使共混材料具有良好的综合性能^[3]。



CPE 添加量(针对 PVC 和 ABS 的总质量):
1—0%; 2—3%; 3—6%; 4—9%; 5—12%

图 3 PVC 和 CPE 含量对 ABS 性能的影响

从图 3 可知,当固定 Sb_2O_3 的用量为一恒定值时,共混材料中是否有 CPE 对冲击强度的影响巨大。不加 CPE 时,共混材料的冲击强度变化趋势同单独添加 Sb_2O_3 时类同,即随 PVC 含量的增加,冲击强度呈直线下降。而当共混材料中加入 CPE 后,共混材料的冲击强度随 CPE 用量的小幅度增加而大幅度地提高,共混材料的最大冲击强度值是未加 CPE 时的 4.7 倍。更值得注意的是,当 CPE 用量在 6% 至 12% (针对 PVC 与 ABS 的总质量) 时,共混材料可在 PVC 大添加量、大范围内(PVC 质量分数从 30%~70%)拥有较高的冲击强度值,这对提高 ABS 的阻燃性、降低产品成本非常有利。

表3 卤-锑复合阻燃剂对 ABS 力学性能的影响

测试项目	$m(\text{ABS}):m(\text{PVC}):m(\text{CPE})$								
	100:0:0	90:10:6	80:20:6	70:30:6	60:40:6	50:50:3	50:50:6	50:50:9	50:50:12
拉伸强度/PMa	52	41.6	44.2	46.7	47.3	48.5	48.5	44.9	384
熔融指数/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	0.15	0.045	0.043	0.037	0.029	0.024	0.022	0.019	0.017
水平燃烧	—	II-22 mm	I	I	I	I	I	I	I
垂直燃烧	—	—	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0
氧指数	17.8	21.9	27.2	28.3	30.1	31.2	31.6	31.9	32.1

注: Sb_2O_3 的用量为一恒定值。

表4 实验材料与国内外 ABS 产品性能的比较

项目	美国	台湾	台湾	LG	LG	实验 配方
	CYGLR- KJW	奇美 757	奇美 769	甬兴 121H	甬兴 855	
拉伸强度/Pa	41.2	50	48	44	41	40
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	—	13	21	15	15	23
弯曲强度/MPa	66.0	75	58	77.4	70.5	54
弯曲模量/MPa	—	2500	2400	2254	2254	2167
维卡软化点/ $^{\circ}\text{C}$	—	104	98	92	88	91
熔融指数(200°C , 5 kg)/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	—	0.15	0.13	3.5	6.0	0.19
燃烧性能	V-0	HB	HB	V-0	V-0	V-0
密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	—	1.05	1.04	1.21	1.21	1.17

注:表中 LG 甬兴 121H 和 855 的熔融指数为 220°C , 10 kg 条件下的测定值。

从表3所列数据可得到进一步说明, CPE 不仅对共混材料有很好的增韧作用, 而且当其与 Sb_2O_3 、PVC 复配使用时, 对共混材料阻燃性的提高也有很大裨益。随着 CPE 及复合阻燃剂用量的增加, 氧指数持续上升。但 CPE 用量不可太大, 否则会对共混材料的拉伸强度和加工流动性带来不利影响。另外与在 ABS 中单独添加 PVC 树脂的情况相比(见表2), 熔融指数虽在整体上有所提高, 但提高幅度不大, 且随复合阻燃剂用量的增加, 流动性仍越来

越差。

综合上述实验结果, 将 $m(\text{ABS}):m(\text{PVC})$ 确定为 70:30 到 30:70 之间, 且在此基础上, 又加入了实验室自制的相容剂 GR 及烃类加工改性剂 TR, 最终制备了阻燃性能及加工性能均优的高抗冲阻燃 ABS 专用料。用该实验配方挤出造粒, 通过注射机制备了所需测试样品, 其主要性能与目前国内外市场上的 ABS 性能比较见表4^[4]。

3 结语

在 ABS 树脂中单独添加低分子阻燃剂或自熄性聚合物无法使 ABS 在获得阻燃性的同时具有良好的力学、加工性能。而 DBDPO 与 ABS 间以及 PVC、CPE 与 Sb_2O_3 间存在着良好的卤-锑协同作用。CPE 可有效地改善 ABS/PVC/ Sb_2O_3 共混材料的阻燃性性能和抗冲击性能。当 $m(\text{ABS}):m(\text{PVC})$ 的比例定为 70:30 到 30:70 之间, 在自制相容剂 GR 及烃类加工改性剂 TR 配合使用下, 共混材料拥有良好的综合性能。

参考文献

- [1] 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. 10.
- [2] 薛恩钰, 增敏修. 阻燃科学及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 1988. 11.
- [3] 夏英, 赖逸云, 刘俊龙. [J]. 中国塑料, 2000, (1): 33-37.
- [4] 陈桂兰, 刘波, 汪凌. [J]. 中国塑料, 2000, (7): 34-38. ■

你了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 贮存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室