

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.025

三氧化二锑替代物对阻燃ABS性能的影响及其阻燃机理

刘全中, 樊明帅, 郝春波, 李春晖, 姚秀超, 宁兴洋, 王岩, 李耀波, 郑树松

(北方华锦化学工业股份有限公司, 辽宁盘锦 124000)

摘要: 为缓解因三氧化二锑(Sb_2O_3)价格上涨导致阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)成本增加的压力, 选用7种不同的 Sb_2O_3 替代物与溴代三嗪(BrN), Sb_2O_3 等阻燃体系复配, 与ABS通过熔融共混挤出制备阻燃ABS材料。研究了不同 Sb_2O_3 替代物对阻燃ABS流动性能、力学性能、热性能、阻燃性能、耐候性能等的影响, 并探讨了其可能的阻燃机理。结果表明, 与传统溴锑阻燃ABS相比, 使用部分 Sb_2O_3 替代物HJ-01(改性滑石粉和硅系阻燃剂的混合物)制备的阻燃ABS具有较为优异的综合性能, 在UL 94阻燃等级达到V-0(1.5 mm厚度)的同时, 阻燃ABS的熔体流动速率、拉伸强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别可以达到38.7 g/10 min, 43.6 MPa, 2 350 MPa和24.3 kJ/m²。加入替代物的阻燃ABS仍具有良好的耐候性, 经氙灯老化和水煮后, 各项性能均满足F1耐候等级标准, 可以满足户外使用要求。热重、锥形量热和炭层分析表明, 相比于传统溴锑阻燃体系, 替代物的加入改变了燃烧行为, 产生了更多的气相产物, 通过气相阻燃机制来实现阻燃。更为重要的是, 随着 Sb_2O_3 的价格不断上涨, 使用替代物HJ-01制备的阻燃ABS的每吨成本将降低超2 400元, 可以有效缓解行业成本压力。

关键词: 阻燃; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料; 三氧化二锑; 替代物; 阻燃机理

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0198-08

Effects of antimony trioxide substitutes on performances and flame-retardant mechanism of flame-retardant ABS

LIU Quanzhong, FAN Mingshuai, HAO Chunbo, LI Chunhui, YAO Xiuchao, NING Xingyang,

WANG Yan, LI Yaobo, ZHENG Shusong

(North Huajin Chemical Industries Group Corporation, Panjin 124000, China)

Abstract : To mitigate the cost pressure of flame-retardant acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS) caused by the rising price of antimony trioxide (Sb_2O_3), Seven Sb_2O_3 substitutes were selected to compound with flame retardant systems such as bromotriazine (BrN) and Sb_2O_3 , which were then melt-blended and extruded with ABS to produce flame-retardant ABS composites. The effects of different Sb_2O_3 substitutes on the flow properties, mechanical properties, thermal properties, flame-retardant properties, weather resistance, and other characteristics of flame-retardant ABS were studied, and their possible flame retardant mechanisms were discussed. The results demonstrate that the flame-retardant ABS prepared by using HJ-01 which is a mixture of modified talcum powder and silicon-based flame retardants to replace part of Sb_2O_3 has relatively excellent comprehensive performance compared to conventional bromine-antimony flame-retardant ABS, reaching the UL 94 V-0 with the thickness of 1.5 mm, it also maintains melt flow rate of 38.7 g/10 min, tensile strength of 43.6 MPa, flexural modulus of 2 350 MPa, and notched impact strength of 24.3 kJ/m². The flame-retardant ABS with substitutes still maintains excellent weather resistance. After xenon arc aging and boiling tests, all performance metrics meet the F1 weather resistance standard, fulfilling the requirements for outdoor applications. Thermogravimetric analysis, cone calorimetry, and char residue analysis indicate that, compared with the traditional bromine-antimony flame retardant system, the addition of substitutes changed the combustion behavior, generated more gas-phase products, and achieved flame retardancy through the gas-phase flame retardant mechanism. More importantly, as Sb_2O_3 prices continue to rise, the use of HJ-01 reduces the production cost of flame-retardant ABS by over 2 400 RMB per ton, effectively alleviating cost pressures in the industry.

Keywords : flame retardant ; acrylonitrile-butadiene-styrene ; antimony trioxide ; substitute ; flame-retardant mechanism

通信作者: 樊明帅, 工学博士, 主要从事高分子材料合成、改性及加工方面的研究

收稿日期: 2025-06-14

引用格式: 刘全中, 樊明帅, 郝春波, 等. 三氧化二锑替代物对阻燃ABS性能的影响及其阻燃机理[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 198-205.

LIU Quanzhong, FAN Mingshuai, HAO Chunbo, et al. Effects of antimony trioxide substitutes on performances and flame-retardant mechanism of flame-retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 198-205.

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)作为一种典型的通用工程塑料,因其优异的力学性能、耐化学性能和加工性能,在汽车、家电和电子等领域得到了广泛应用^[1-3]。然而,ABS材料极易燃烧,严重制约了其在防火安全要求较高领域的应用。因此,开展ABS材料阻燃性能的研究具有重要意义。目前,ABS阻燃改性仍以添加型阻燃剂为主导,主要包括卤系阻燃剂、有机磷-氮系阻燃剂、硅系阻燃剂和无机阻燃剂等。各类阻燃体系在阻燃机理、应用效果及环保特性上各有优劣,其中溴代三嗪(BrN)和三氧化二锑(Sb_2O_3)组成的溴-锑阻燃体系因阻燃效率高、与ABS树脂相容性较好,被广泛应用于阻燃ABS产品中^[4-11]。但近年来,受环保政策、原材料成本上升以及市场供需失衡等多重因素的影响, Sb_2O_3 价格不断上涨,目前已经超过18万元/t,给阻燃ABS行业带来了巨大压力,因此,开发使用性价比高、性能优异的 Sb_2O_3 替代物来减少对 Sb_2O_3 的依赖、降低生产成本具有重要意义。

目前,市场上热门的 Sb_2O_3 替代物主要包括有机硅系、硅酸盐系、磷酸盐系等。笔者使用7种认可度较高的 Sb_2O_3 替代物与BrN、 Sb_2O_3 等阻燃体系复配,与ABS通过熔融共混挤出制备阻燃ABS。研究了不同 Sb_2O_3 替代物对阻燃ABS力学性能、阻燃性能、老化性能、热降解行为、燃烧行为和生产成本等的影响,以期阻燃ABS的应用及成本优化提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: 8391A, 北方华锦化学工业集团有限公司;

高胶粉: HR-181, 韩国锦湖石油化学株式会社;

BrN: RDT-8, 寿光卫东化工有限公司;

Sb_2O_3 : 纯度 $\geq 99.8\%$, 郑州惠喜化工产品有限公司;

Sb_2O_3 替代物1: HJ-01 (主要成分为改性滑石粉和硅系阻燃剂的混合物), 北方华锦化学工业集团有限公司;

Sb_2O_3 替代物2: LXF-C2110 (主要成分为化学改性环保无卤阻燃剂), 苏州联雄精细化工科技有限公司;

Sb_2O_3 替代物3: LC5802 (主要成分为硅系阻燃剂), 广州力超高分子材料有限公司;

Sb_2O_3 替代物4: CZ-103M2 (主要成分为环保型

有机物和无机物的混合物), 江苏聚千新材料科技有限公司;

Sb_2O_3 替代物5: ST3218 (主要成分为磷酸盐阻燃剂), 东莞市华顺阻燃材料有限公司;

Sb_2O_3 替代物6: RH-03W102 (主要成分为磷酸复合型阻燃协效剂), 深圳市瑞鸿化工材料有限公司;

Sb_2O_3 替代物7: SY-605 (主要成分为磷酸二锑阻燃剂), 广州利弘基化工有限公司;

苯乙烯-丙烯腈共聚物包覆聚四氟乙烯抗滴落剂: SN3300B7 (聚四氟乙烯质量分数约为50%), 广州熵能创新材料股份有限公司;

乙烯基双硬脂酰胺(EBS): 青岛赛诺新材料有限公司;

抗氧剂: 1076和168, BASF股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: SHJ-35, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: CJ90M5CPC, 广东震雄机械有限公司;

恒温恒湿箱: SS-7123, 松恕(重庆)仪器有限公司;

缺口制样机: GT-7016-A3, 青岛高铁科技股份有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: 7026, 意大利CEAST公司;

电子万能试验机: AT-7000M-HC3, 青岛高铁科技股份有限公司;

数字型冲击试验机: GT-7045-NDLP, 青岛高铁科技股份有限公司;

热变形、维卡软化点温度测定仪: RBWK-300C, 北京精凯达科技有限公司;

极限氧指数(LOI)仪: PX-01-005, 江苏费尔曼公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-5CD, 南京江宁分析仪器有限公司;

光泽度仪: CS-380, 彩谱科技(浙江)有限公司;

色差仪: C17800, 美国X-rite公司;

热重(TG)分析仪: STARe, 瑞士梅特勒-托利多集团有限公司;

锥形量热(CCT)仪: FTT0007, 英国FTT公司;

氙灯老化试验箱: Ci5000, 美国亚太拉斯材料测试技术公司;

扫描电子显微镜(SEM):FE-1050T,钢研纳克检测技术股份有限公司。

1.3 试样制备

将ABS、高胶粉、阻燃剂等按表1的比例进行称重,并用高速混合机混合均匀,然后投入到双螺杆挤出机中进行挤出造粒,得到阻燃ABS改性料,加

工过程中螺杆温度设置在170~190℃,螺杆转速为200 r/min。

将制备的阻燃ABS在80℃烘箱中干燥4 h后,使用注塑机进行注塑制样,注塑温度为210℃,注塑时间为30 s,冷却时间为60 s,注塑好的样条按照GB/T 2918—2018标准进行状态调节。

表1 阻燃ABS的配方(质量分数)

Tab.1 Formulations of flame retardant ABS (mass fraction)

Samples	ABS	ABS high rubber power	BrN	Sb ₂ O ₃	HJ-01	LXF-C2110	LC5802	CZ-103M2	ST3218	RH-03 W102	SY-605	Anti-drip-ping agent	EBS	Antioxidant
1 [#]	73	6	16.5	3	0	0	0	0	0	0	0	0.2	1	0.3
2 [#]	73	6	16.5	1.5	1.5	0	0	0	0	0	0	0.2	1	0.3
3 [#]	73	6	16.5	1.5	0	1.5	0	0	0	0	0	0.2	1	0.3
4 [#]	73	6	16.5	1.5	0	0	1.5	0	0	0	0	0.2	1	0.3
5 [#]	73	6	16.5	1.5	0	0	0	1.5	0	0	0	0.2	1	0.3
6 [#]	73	6	16.5	1.5	0	0	0	0	1.5	0	0	0.2	1	0.3
7 [#]	73	6	16.5	1.5	0	0	0	0	0	1.5	0	0.2	1	0.3
8 [#]	73	6	16.5	1.5	0	0	0	0	0	0	1.5	0.2	1	0.3

1.4 测试与表征

(1) MFR测试:采用MFR仪进行测试,测试标准为GB/T 3682.1—2018,测试条件为220℃,10 kg。

(2)拉伸性能测试:采用电子万能试验机按GB/T 1040.2—2022进行测试,拉伸速度为50 mm/min。

(3)弯曲性能测试:采用电子万能试验机按GB/T 9341—2008进行测试,试验速度为2 mm/min。

(4)悬臂梁缺口冲击强度测试:采用数字型冲击试验机按GB/T 1843—2008进行测试,测试环境温度为23℃,按照ISO 2818:1994机加工方法制备缺口,缺口类型为A型缺口。

(5)热性能测试:热变形温度采用热变形、维卡软化温度测定仪按GB/T 1634.2—2019测试,试验条件采用A法。

(6) LOI测试:采用LOI仪按GB/T 2406.2—2009测试,样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

(7)垂直燃烧测试:采用垂直燃烧测试仪按GB/T 2408—2021进行测试,样品尺寸分别为127 mm×12.7 mm×3.0 mm和127 mm×12.7 mm×1.5 mm。

(8)水煮试验:将样条浸没于去离子水中,在水温(70±2)℃条件下浸泡7 d。水煮试验结束后,将样条在23℃,50%湿度环境下晾晒7 d,再进行性能测试。

(9)氙灯老化测试:采用氙灯老化试验箱按GB/T 16422.2—2022进行测试,分别测试氙灯老化前和1 000 h后的色差。

(10)光泽度测试:按GB 8807—1988进行测试,试验角度采用60°。

(11)色差测试:按GB/T 7921—2008进行测试。

(12) TG分析:在氮气氛围下测试,升温速率为5℃/min,升温区间为30~800℃;

(13) CCT测试:采用CCT仪进行测试,按ISO 5660-1:2021进行测试,热辐射功率为35 kW/m²,样条尺寸为100 mm×100 mm×1.5 mm。

(14) SEM表征:将残炭表面镀金后,采用SEM观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同Sb₂O₃替代物对阻燃ABS性能的影响

表2为不同Sb₂O₃替代物对阻燃ABS性能的影响。从表2可以看出,1[#]样品(使用常规溴锑阻燃剂的阻燃ABS)的MFR为41.3 g/10 min、拉伸强度为38.2 MPa、断裂伸长率为31%、弯曲强度为63.1 MPa、弯曲模量为2 200 MPa、缺口冲击强度为19.6 kJ/m²、热变形温度为86℃,LOI为30.5%。在样条厚度为3.0 mm和1.5 mm时,1[#]样品的UL 94阻燃等级均能达到V-0级。综合其优异的阻燃性能和力学性能,可以满足该样品在汽车、家电等领域的应用。

2[#]~8[#]使用不同替代物替换50%的Sb₂O₃,阻燃ABS的MFR、力学性能、热变形温度变化不大,仍然具有良好的加工流动性、力学性能和热性能。而使用不同替代物制备的阻燃ABS的阻燃性能区别较大,3[#]~8[#]样品的LOI值明显降低,在样条厚度为3.0 mm

表2 不同Sb₂O₃替代物对阻燃ABS性能的影响Tab. 2 Effect of different Sb₂O₃ substitutes on properties of flame retardant ABS

Samples	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/ MPa	Notched impact strength/(kJ· m ⁻²)	Load deformation temperature/°C	LOI/%	UL 94 (3.0 mm)	UL 94 (1.5 mm)
1 [#]	41.3	38.2	31	63.1	2 200	19.6	86	30.5	V-0	V-0
2 [#]	38.7	43.6	32	63.5	2 350	24.3	86	29.4	V-0	V-0
3 [#]	38.8	40.5	17	63.8	2 250	17.0	86	28.6	V-1	V-1
4 [#]	38.0	41.7	24	64.5	2 430	23.2	86	27.1	V-1	V-2
5 [#]	41.2	41.3	10	63.0	2 300	21.1	85	28.2	V-1	V-1
6 [#]	39.1	37.5	29	63.8	2 420	17.8	85	27.5	V-1	V-2
7 [#]	40.0	38.3	20	63.5	2 330	16.2	87	28.6	V-1	V-1
8 [#]	39.1	40.2	31	62.2	2 270	17.1	86	28.4	V-1	V-1

和1.5 mm时,UL 94阻燃等级未达到V-0级。综合力学性能和阻燃性能等考虑,使用替代物HJ-01替代部分Sb₂O₃的2[#]阻燃ABS具有较好的综合性能,其MFR为38.7 g/10 min、拉伸强度为43.6 MPa、断裂伸长率为32%、弯曲强度为63.5 MPa、弯曲模量为2 350 MPa、冲击强度为24.3 kJ/m²、热变形温度为86 °C, LOI为29.4%,在样条厚度为3.0 mm和1.5 mm时,UL 94阻燃等级仍可以达到V-0级。这说明替代物HJ-01可以有效替代部分的Sb₂O₃,在保证阻燃性能的同时,使阻燃ABS仍具有良好的力学性能。

2.2 老化、水煮前后阻燃ABS性能的变化

由于阻燃ABS材料广泛应用于壳体类外观件,因此研究该类材料的长期耐候性能非常重要^[12]。通常情况下,材料若能满足耐候等级F1标准,即经1 000 h氙灯老化后,性能保持率不低于70%且阻燃等级不变;同时经70 °C水煮7 d后,性能保持率不低于50%且阻燃等级不变,即可满足

实际应用需求。因此对使用替代物HJ-01的2[#]阻燃ABS材料进行了氙灯老化和水煮试验,结果见表3。从表3可以看出,氙灯老化1 000 h后,2[#]阻燃ABS的拉伸强度为37.8 MPa、断裂伸长率为33%、弯曲强度为61.8 MPa、弯曲模量为2 110 MPa、缺口冲击强度为20.5 kJ/m²、光泽度为39.1%、色差为0.57,在样条厚度为3.0 mm和1.5 mm时,UL 94阻燃等级均可达到V-0级。在70 °C下,将材料水煮7 d后,2[#]阻燃ABS的拉伸强度为43.2 MPa、断裂伸长率为34%、弯曲强度为62.1 MPa、弯曲模量为2 250 MPa、缺口冲击强度为25.5 kJ/m²、光泽度为44.2%、色差为0.61、在样条厚度为3.0 mm和1.5 mm时,UL 94阻燃等级均可达到V-0级。从以上结果可知,使用替代物HJ-01的2[#]阻燃ABS在老化和水煮后,相应地性能保持率均在指标范围内,满足耐候等级F1标准,仍具有良好的耐候性,可以满足户外的使用要求^[13]。

表3 老化、水煮前后2[#]阻燃ABS的性能Tab. 3 Performance of 2[#] flame retardant ABS before and after aging and boiling in water

Samples	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/ MPa	Flexural modulus/ MPa	Notched impact strength/ (kJ·m ⁻²)	Gloss/%	ΔE	UL 94 (3.0 mm)	UL 94 (1.5 mm)
2 [#]	43.6	32	63.5	2 35	24.3	43.6		V-0	V-0
2 [#] after aging (Performance retention rate)	37.8 (86.7%)	33 (103.1%)	61.8 (97.3%)	2 11 (89.8%)	20.5 (84.4%)	39.1 (89.7%)	0.57	V-0	V-0
2 [#] after boiling (Performance retention rate)	43.2 (99.1%)	34 (106.3%)	62.1 (97.8%)	2 25 (95.7%)	25.5 (104.9%)	44.2 (101.4%)	0.61	V-0	V-0

Note:ΔE is chromatic aberration.

2.3 阻燃ABS的热降解行为分析

为了进一步探究替代物HJ-01与溴锑复配对阻燃ABS材料热稳定性的影响,对纯ABS、溴锑阻燃ABS (1[#])和含有替代物的阻燃ABS (2[#])进行TG和DTG测试,结果如图1所示,相关数据见表4。可以发现,纯ABS材料的初始热分解温度为385.4 °C,随着ABS链段的降解,在473.8 °C出现热降解峰,最大

热降解速率为2.02%/min,800 °C时的残炭率仅为0.99%^[14]。加入溴锑阻燃剂的1[#]阻燃ABS热降解行为发生明显变化,初始热降解温度降为315.2 °C,呈现两个热降解峰,第一个热降解峰对应的最大热降解温度为363.1 °C,最大热降解速率为0.47%/min;第二个主降解峰对应的最大热降解温度由纯ABS的473.8 °C降低为440.7 °C,最大热降解速率由纯

ABS的2.02%/min降低为0.47%/min;同时800℃时的残炭率增加到6.86%。这是由于溴锑阻燃剂在受热过程中提前反应,对ABS的热降解速率产生抑制作用。加入替代物的2[#]阻燃ABS与1[#]阻燃ABS的热降解曲线基本一致,但第一个热降解峰峰值温度明显下降,降解速率也有所降低;第二个热降解峰峰值温度略有提高,降解速率略有降低;在800℃时的残炭率降低为5.95%,残炭率降低说明其阻燃机制可能主要是气相阻燃,因为凝聚相阻燃通常会出现残炭率增加的现象,气相阻燃通常会出现残炭率降低的现象^[15-17]。

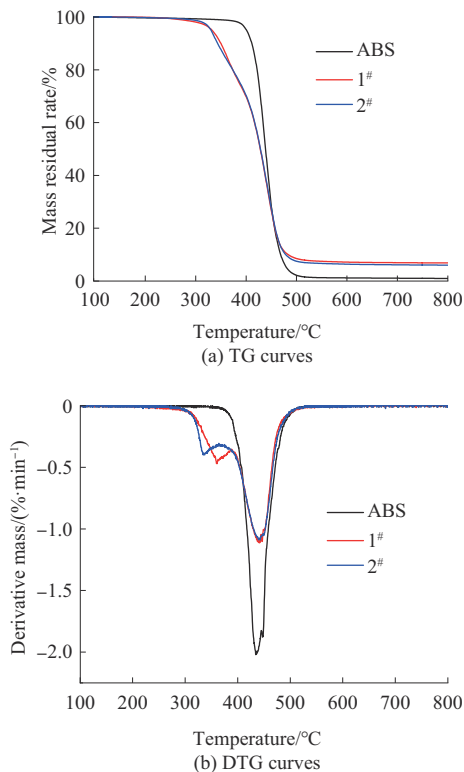


图1 阻燃ABS在N₂气氛下的TG和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of flame retardant ABS under nitrogen

表4 阻燃ABS在N₂气氛下的TG和DTG数据

Tab. 4 TG and DTG data of flame retardant ABS under nitrogen

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$[R_{m1}/(\% \cdot \text{min}^{-1})]/(T_{m1}/^{\circ}\text{C})$	$[R_{m2}/(\% \cdot \text{min}^{-1})]/(T_{m2}/^{\circ}\text{C})$	$W_{800^{\circ}\text{C}}/\%$
ABS	385.4		2.02/473.8	0.99
1 [#]	315.2	0.47/363.1	1.12/440.7	6.86
2 [#]	314.8	0.39/337.9	1.08/442.8	5.95

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; R_m is maximum thermal degradation rate; T_m is temperature at maximum degradation rate; $W_{800^{\circ}\text{C}}$ is char yield at 800℃.

2.4 阻燃ABS的燃烧行为分析

图2a和图2b分别为阻燃ABS的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线,表5为阻燃ABS的

CCT数据。由图2和表5可知,纯ABS的点燃时间(TTI)为40.6 s,点燃后ABS燃烧剧烈,HRR值迅速增加,最大热释放速率(PHRR)为1 103.75 kW/m²,燃烧过程的THR为68.47 MJ/m²。加入溴锑阻燃剂的1[#]阻燃ABS的TTI缩短为28.4 s,HRR曲线高度明显降低,PHRR和THR分别降低为493.12 kW/m²和32.84 MJ/m²,较纯ABS分别降低了55.3%和52.0%,这是由于在受热过程中溴锑阻燃剂提前开始发生热分解,使TTI缩短;随后通过气相阻燃等机制抑制ABS的燃烧反应,使热释放值明显降低。加入替代物HJ-01后,HJ-01和溴锑阻燃剂具有协同阻燃作用,使2[#]阻燃ABS的TTI进一步缩短为27.7 s,PHRR和THR进一步降低为396.49 kW/m²和32.09 MJ/m²,阻燃性能进一步提高。

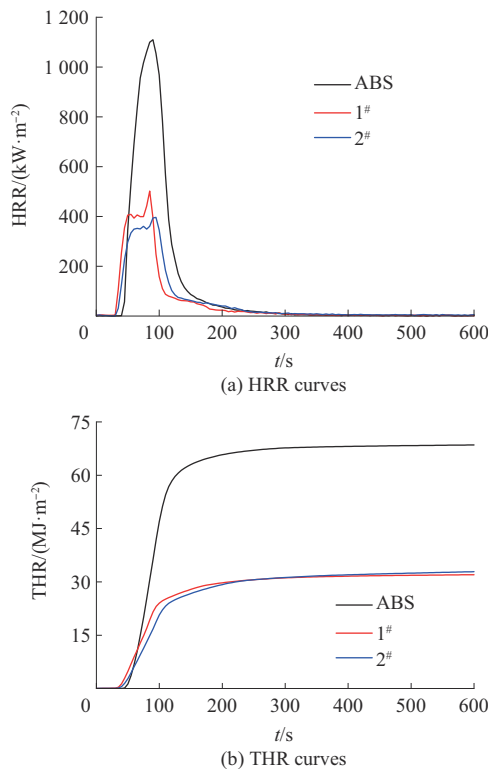


图2 阻燃ABS的HRR和THR曲线

Fig. 2 HRR and THR curves of flame retardant ABS

表5 阻燃ABS的CCT数据

Tab. 5 CCT data of flame retardant ABS

Samples	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	PSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²	av-SEA/(m ² ·kg ⁻¹)
ABS	40.6	1 103.75	68.47	0.143 9	1 130.23	302.30
1 [#]	28.4	493.12	32.84	0.274 3	1 730.61	431.65
2 [#]	27.7	396.49	32.09	0.320 9	2 157.16	458.84

Notes: TTI is ignition time; PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; PSPR is maximum smoke production rate; TSP is total smoke production; av-SEA is average specific extinction area.

图3a和图3b分别为阻燃ABS的生烟速率(PSR)和总生烟量(TSP)曲线。由图3和表5可知,纯ABS的最大生烟速率(PSPR)为 $0.1439\text{ m}^2/\text{s}$,TSP为 1130.23 m^2 ,平均比消光面积(av-SEA)为 $302.30\text{ m}^2/\text{kg}$ 。加入溴锑阻燃剂的1[#]阻燃ABS的PSPR增加到 $0.2743\text{ m}^2/\text{s}$,TSP增加到 1730.61 m^2 ,av-SEA增加到 $431.65\text{ m}^2/\text{kg}$,这是由于溴锑阻燃体系以气相阻燃机制为主导,在燃烧受热过程中会释放出溴自由基并释放大量难燃气体,从而有效抑制材料的燃烧反应,达到阻燃的效果。加入替代物的2[#]阻燃ABS的PSPR,TSP和av-SEA进一步增加,分别达到 $0.3209\text{ m}^2/\text{s}$, 2157.16 m^2 和 $458.84\text{ m}^2/\text{kg}$,这说明替代物的加入产生了更多的气相产物,气相产物通过淬灭自由基发挥作用,强化了气相阻燃机制,从而达到优异的阻燃效果^[18-20]。

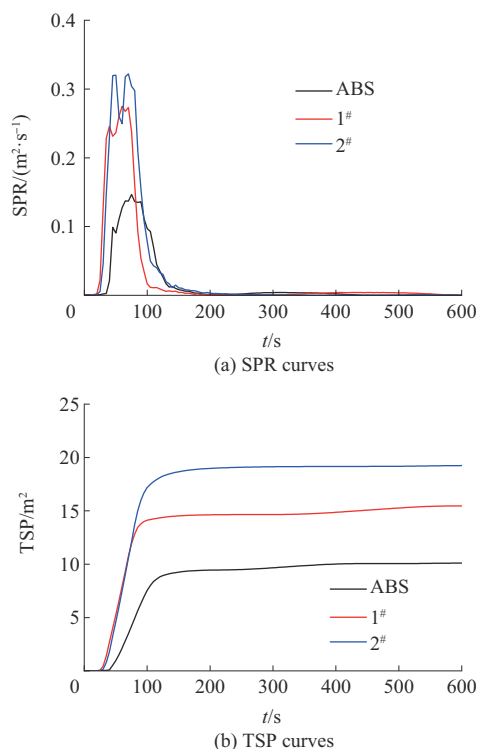
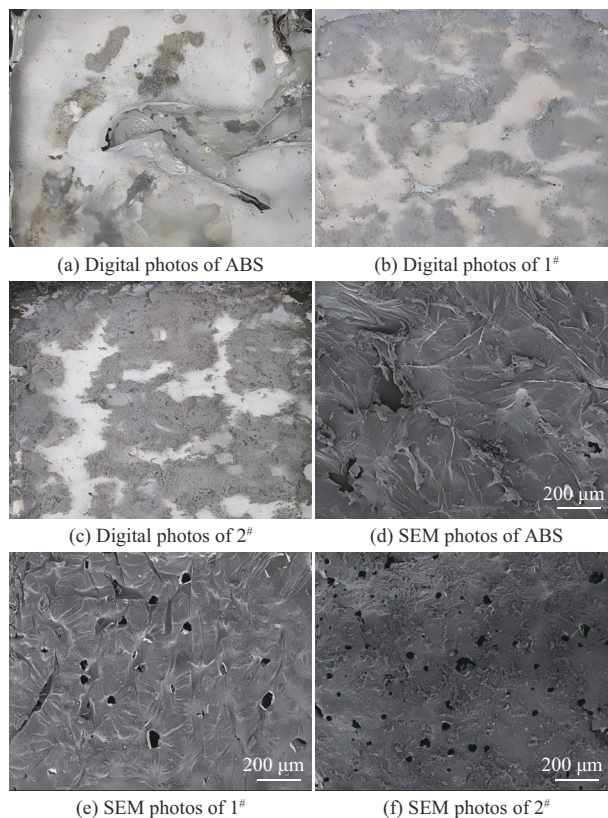


图3 阻燃ABS的SPR和TSP曲线

Fig. 3 SPR and TSP curves of flame retardant ABS

2.5 阻燃ABS的残炭形貌分析

图4a、图4b和图4c分别为ABS,1[#]和2[#]阻燃ABS在CCT测试后残炭的数码照片,图4d、图4e和图4f分别为相应残炭的SEM照片。结合TG数据,由图4a和图4d可以发现,纯ABS极易燃烧,其燃烧后残炭率极低,且炭层表面具有较大孔洞。由图4b和图4e可以发现,加入溴锑阻燃剂的1[#]阻燃ABS在燃烧后残炭率明显增加,同时炭层表面呈现孔径较小但数量增多的孔洞结构。这可能是由于阻燃剂

图4 ABS,1[#]和2[#]样品在CCT后的残炭数码照片和SEM照片Fig. 4 Digital photos and SEM photos of char residues after CCT for ABS,1[#] and 2[#]

诱导成炭作用有效提高了残炭率,阻燃体系在受热过程中发生分解反应释放了大量的难燃气体来起到气相阻燃的作用,但这些气体在溢出炭层时形成了多孔结构。由图4c和图4f可以发现,当替代物HJ-01与溴锑复配使用时,2[#]阻燃ABS的残炭率略有降低,但残炭表面孔洞数量进一步增加且孔径更为微小,这可能是复配体系通过协同作用强化了气相阻燃机制,同时过多的气体促使炭层在气体释放过程中形成孔径细化的多孔结构^[15,20-21]。

2.6 替代物HJ-01阻燃ABS的展望

目前,高效的溴锑阻燃剂仍是制备阻燃ABS的首选,但近年来,受环保政策、原材料成本上升以及市场供需失衡等多重因素的影响, Sb_2O_3 价格不断上涨(目前已经超过18万元/t),给阻燃行业带来了巨大压力。现阶段,可以使用价格较低的替代物HJ-01(2万元/t)来制备阻燃ABS,例如,使用替代物HJ-01制备的阻燃ABS的每吨成本将降低超2400元,在维持材料综合性能的前提下,显著降低阻燃ABS的成本,暂时缓解了行业的压力。未来,需要开发更为环保、高效、低廉的新型阻燃剂/阻燃体系,促进

阻燃ABS行业绿色健康的发展。

3 结论

(1)与传统溴锑阻燃ABS相比,使用部分 Sb_2O_3 替代物HJ-01制备的阻燃ABS具有较为优异的综合性能,在样条厚度为3.0 mm和1.5 mm时,UL 94阻燃等级均可达到V-0级;同时其MFR、拉伸强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别可以达到38.7 g/10 min,43.6 MPa,2 350 MPa和24.3 kJ/m²,可以满足应用需求。

(2)使用替代物HJ-01制备的阻燃ABS在老化和水煮前后,基本性能指标没有明显下降,性能保持率均在指标范围内,满足耐候等级F1标准,仍具有良好的耐候性,可以满足户外的使用要求。

(3)TG、CCT和炭层分析表明,相比于传统溴锑阻燃,替代物的加入改变了燃烧行为,产生了更多的气相产物,通过气相阻燃机制来实现阻燃。

(4)现阶段 Sb_2O_3 的价格不断上涨,使用替代物HJ-01制备的阻燃ABS的每吨成本将降低超2 400元,可以有效缓解行业成本压力。

参考文献

- [1] 高瑞.高性能ABS树脂的研究进展[J].山东化工,2024,53(8):108-110.
GAO Rui. Research progress on high performance ABS resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(8):108-110.
- [2] 张宝忠. ABS树脂生产技术与市场现状[J].广东化工,2023,50(7):122-124.
ZHANG Baozhong. Production technology and market status of ABS resin[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023, 50(7):122-124.
- [3] 郑秀云,熊晓松. ABS复合材料在汽车领域的应用研究进展[J].合成树脂及塑料,2022,39(5):82-86.
ZHENG Xiuyun, XIONG Xiaosong. Research progress of ABS composite materials in automobile manufacturing[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(5):82-86.
- [4] 赵卫哲. ABS阻燃改性的研究进展[J].上海塑料,2023,51(3):21-26.
ZHAO Weizhe. Research progress of flame retardant modification of ABS[J]. Shanghai Plastics, 2023, 51(3):21-26.
- [5] LUDA DI CORTEMIGLIA M P, CAMINO G, COSTA L, et al. Mechanism of action and pyrolysis of brominated fire retardants in acrylonitrile-butadiene-styrene polymers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1987, 11:511-526.
- [6] WU N J, LI X T. Flame retardancy and synergistic flame retardant mechanisms of acrylonitrile-butadiene-styrene composites based on aluminum hypophosphite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 105:265-276.
- [7] 武本泽,李滨,雷园,等.表面改性 Sb_2O_3 对阻燃ABS/DBDPE/ Sb_2O_3 复合材料性能的影响[J].中国塑料,2025,39(3):81-85.
WU Benze, LI Bin, LEI Yuan, et al. Effect of surface modified Sb_2O_3 on properties of flame-retardant ABS/DBDPE/ Sb_2O_3 composites[J]. China Plastics, 2025, 39(3):81-85.
- [8] 覃德清,马殿普,郎丽君,等.焦磷酸哌嗪/三聚氰胺聚磷酸盐协同阻燃ABS应用研究[J].化工新型材料,2024,52(增刊1):432-435.
QIN Deqing, MA Dianpu, LANG Lijun, et al. Research on the application of piperazine pyrophosphate/melamine polyphosphate synergistic flame retardant ABS[J]. New Chemical Materials, 2024, 52(Suppl 1):432-435.
- [9] 谢桂容,李崇裔,李雄武,等.抗菌阻燃ABS材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2023,51(8):39-43.
XIE Guirong, LI Chongyi, LI Xiongwu, et al. Preparation and properties of antibacterial and flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8):39-43.
- [10] 李欣月.膨胀型无卤阻燃ABS的制备与性能研究[D].北京:北京化工大学,2020.
LI Xinyue. Preparation and properties of intumescent halogen-free flame retardant ABS[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [11] 方武. ABS的增效阻燃研究[D].合肥:合肥工业大学,2018.
FANG Wu. Study on flame retardant ABS composites[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [12] 汪炉林,王林,程庆,等.铅酸蓄电池专用环保耐候溴系阻燃ABS材料研制[J].广州化工,2013,41(5):100-103.
WANG Lulin, WANG Lin, CHENG Qing, et al. Study on environment friendly and weather-resistant bromide flame retardant ABS material used for lead-acid battery casings[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(5):100-103.
- [13] 赵卫哲,陈聪,何书珩.溴系阻燃剂与CPE对阻燃ABS的水煮老化性能的影响[J].上海塑料,2023,51(4):53-57.
ZHAO Weizhe, CHEN Cong, HE Shuheng. The effect of brominated flame retardants and CPE on the water boiling aging performance of flame retardant ABS[J]. Shanghai Plastics, 2023, 51(4):53-57.
- [14] 刘鑫鑫,叶南飏,郑一泉,等.不同环保溴系阻燃剂对ABS阻燃性能和力学性能的影响[J].塑料工业,2021,49(10):115-119.
LIU Xinxin, YE Nanbiao, ZHENG Yiquan, et al. Influence of environment friendly bromine flame retardants on flame retardancy and mechanical property of ABS[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(10):115-119.
- [15] HU D T, ZHOU Q Q, ZHOU K Q. Combined effects of layered nanofillers and intumescent flame retardant on thermal and fire behavior of ABS resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(46). DOI:10.1002/app.48220.
- [16] OZKARACA A C, KAYNAK C. Contribution of nanoclays to the performance of traditional flame retardants in ABS[J]. Polymer

- Composites, 2012, 33(3):420–429.
- [17] 陈磊, 陈力, 郭红, 等. TPP/TPPFR 对 ABS 树脂成炭阻燃机理研究[J]. 塑料, 2009, 38(2):1–4.
- CHEN Lei, CHEN Li, GUO Hong, et al. The charring flame-retardant mechanism of TPP/TPPFR on ABS resin[J]. *Plastics*, 2009, 38(2):1–4.
- [18] 刘鑫鑫, 叶南彪, 郑一泉, 等. 不同溴系阻燃剂在阻燃 ABS 中燃烧行为与热行为[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8):145–149, 163.
- LIU Xinxin, YE Nanbiao, ZHENG Yiquan, et al. Combustion behaviors and thermal behaviors of different bromine flame retardants in flame retardant ABS[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(8):145–149, 163.
- [19] ZHOU F S, TANG W, XI W, et al. Improving the fracture toughness, flame retardancy and smoke suppression of ABS by core-shell elastic flame retardant particles with P/Si synergistic effect [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 228. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110893.
- [20] HUANG G B, CHEN W, WU T, et al. Multifunctional graphene-based nano-additives toward high-performance polymer nanocomposites with enhanced mechanical, thermal, flame retardancy and smoke suppressive properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410. DOI:10.1016/j.cej.2020.127590.
- [21] 樊明帅, 冯钠, 曲敏杰, 等. 三嗪成炭剂和聚磷酸铵协同阻燃动态硫化热塑性弹性体阻燃性能及成炭机制[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(10):77–83.
- FAN Mingshuai, FENG Na, QU Minjie, et al. Flame retardant properties and char-forming mechanism of synergistic flame retardant thermoplastic vulcanizates between the triazine charring agent and ammonium polyphosphate[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(10):77–83.