

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.006

阻燃 ABS/PC/PBT 合金的制备与性能

王亮,付锦锋,叶南彪,邹声文,杨霄云,刘凯

(金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为基体,并添加阻燃剂和增韧剂,采用熔融共混法制备了阻燃 ABS/PC/PBT 合金,研究了 ABS 添加量、聚酯比例、阻燃剂种类以及增韧剂含量对合金力学性能、流动性以及阻燃性的影响。结果表明,当合金中 ABS 添加量增加时,材料的拉伸强度逐渐降低,流动性显著增大,缺口冲击强度则先提高后降低,在添加量为 25% 时达到峰值;PC 与 PBT 总添加量保持 60% 不变时,随着 PBT 含量的增加,合金的韧性和流动性显著下降,当 PC/PBT 比例大于等于 2/1 时,合金的缺口冲击强度可保持在 40 kJ/m² 以上;相对于其它溴系阻燃剂,三(三溴苯氧基)三嗪作为主阻燃剂添加到该合金体系中的综合性能最好;当自制的增韧剂甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝苯乙烯-丁二烯聚合物(SBG)添加量在 4% 以上时,合金缺口冲击强度可达 40 kJ/m² 以上,扫描电子显微镜照片显示,SBG 起到了增容作用,改善了合金各相的分散效果。

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;聚碳酸酯;聚对苯二甲酸丁二酯;合金;性能;阻燃

中图分类号: TQ325.2; TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0027-05

Preparation and Properties of Flame Retardant ABS/PC/PBT Alloy

Wang Liang, Fu Jinfeng, Ye Nanbiao, Zou Shengwen, Yang Xiaoyun, Liu Kai

(Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., National Engineering Laboratory for Plastics Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract: With acrylonitrile butadiene styrene (ABS), polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBT) as the matrix, adding flame retardant and toughener, the flame retardant ABS/PC/PBT alloy was prepared by melt blending. The effects of ABS, polyester ratio, flame retardant and toughener on the mechanical properties, fluidity and flame retardancy of the alloy were studied. The results show that with the increase of ABS content in the alloy, the tensile strength decreases gradually, the fluidity increases significantly, and the notch impact strength increases first and then decreases, reaching its peak value at 25% content of ABS. When the total content of PC and PBT remains unchanged at 60%, the higher the content of PBT, the lower the toughness and fluidity. When the ratio of PC/PBT is equal or greater than 2/1, the impact strength of the alloy exceeds 40 kJ/m². Compared with other commonly used bromine flame retardants, triazine (tribromophenoxy) has the best comprehensive effect on the mechanical properties of the alloy. When the content of self-made SBG is more than 4%, the notch impact of the alloy can reach over 40 kJ/m². Scanning electron microscopy photos show that SBG can improve the compatibility of different phases and promote the dispersion of each phase.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene; polycarbonate; polybutylene terephthalate; alloy; property; flame retardancy

聚碳酸酯(PC)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是目前应用非常广泛的两种工程塑料。PC 的韧性优异,弹性模量高,热稳定性好,蠕变小,制品尺寸稳定^[1]。PBT 的耐有机溶剂性好,强度高,耐疲劳性能好,制品吸湿性小、电绝缘性能优良、价格低廉^[2]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)作为五大通用塑料之一,其耐化学性、耐热性、韧性、加工性等综合性能优良^[3]。PC、PBT 和 ABS 的性能有一定互补性,因此,研究这几种材料的合金具有很强的实际应用意义。ABS/PC 是目前研究和应用广泛的合

基金项目: 广州市科技计划项目(201710010176),广州开发区国际科技合作项目(2017GH32)

通讯作者: 王亮,硕士,主要从事塑料改性技术研究 E-mail: wyld666@163.com

收稿日期: 2019-02-18

引用格式: 王亮,付锦锋,叶南彪,等. 阻燃 ABS/PC/PBT 合金的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):27-31.

Wang Liang, Fu Jinfeng, Ye Nanbiao, et al. Preparation and properties of flame retardant ABS/PC/PBT alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):27-31.

金之一,它综合了ABS和PC两者的优点,相对于PC树脂,可降低材料的成本和熔体黏度,改善其加工性能,提高材料的耐应力开裂性,降低冲击对厚度和缺口的敏感性;相对于ABS,又可大幅提高材料的强度、韧性及阻燃性^[4]。PC/PBT合金则综合了PBT和PC各自的优异性能,使其具有优良的耐溶剂性、耐磨性、尺寸稳定性和耐应力开裂性,且易成型加工,具有较高的热变形温度,可用于汽车、电子、机械等领域^[5]。然而,由于PC和PBT均属于缺口敏感型材料,共混物的缺口冲击强度较低,并且两者之间酯交换反应难以完全抑制,导致共混物耐热性和耐化学药品腐蚀性降低^[6-7]。ABS/PBT合金充分利用了ABS的非结晶性和PBT的结晶性,具有优良的成型性、尺寸稳定性和耐化学药品性,同时韧性也能满足大部分制件在室温下的需求,该材料在通信、汽车、家用电器、电子电气等行业都有应用^[8]。

ABS/PC/PBT合金理论上可以综合三种材料的优点,综合性能比现有的ABS/PC、PC/PBT、ABS/PBT合金更有优势,但由于该体系中ABS和PC均为无定形,而PBT为半结晶形材料,同时,PBT质脆,且易与PC在加工过程中出现酯交换反应,这些都导致了该合金的耐缺口冲击性较差,需要增韧改性^[9]。相关增韧的理论^[10]及应用研究主要包含三种方式,一是采用马来酸酐或甲基丙烯酸缩水甘油酯基团实现反应性增容、增韧^[11-12],二是通过丙烯酸酯等基团与聚酯相似相容实现增容^[13],三是直接添加橡胶组分实现增韧^[14]。另外,该类合金的主要目标应用行业,如家用电器、电子电气、通信等,均有较高的安全性要求,大部分制件需要防火,因此,其阻燃改性也很重要。

笔者系统研究了ABS树脂含量、聚酯比例、阻燃剂种类以及增韧剂添加量对ABS/PC/PBT合金力学性能、流动性以及阻燃性的影响,制备出综合性能优异的多相合金。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: PA-727, 台湾奇美事业股份有限公司;

PC: 3020PJ, 韩国三养公司;

PBT: 1100-211M, 长春人造树脂厂股份有限公司;

三(三溴苯氧基)三嗪(TBM): FR-245, 溴含量约67%, 以色列化工集团;

甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝苯乙烯-丁二烯聚

合物(SBG): 自制;

EC型四溴双酚A型环氧树脂(BEO-C): F-3014, 溴含量约59%, 以色列化工集团;

EP型四溴双酚A型环氧树脂(BEO-P): F-2400E, 溴含量约52%, 以色列化工集团;

十溴二苯乙烷(DBDPE): FR-1410, 溴含量约82.3%, 以色列化工集团;

溴化聚苯乙烯(BPS): 621, 溴含量约69%, 美国雅宝公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆混炼挤出造粒机: TSE240A型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: CJ80MZ2NC II型, 震德塑料机械有限公司;

冲击试验机: T92型, 美国Tinius Olsen公司;

万能试验机: H10K-S型, 英国Hounsfield公司;

熔体流动速率(MFR)仪: ZR21452型, 美斯特工业系统(中国)有限公司;

水平垂直燃烧试验箱: HVUL2型, 美国Atlas公司;

极限氧指数(LOI)仪: HC-2型, 宁波市鄞州瑾瑞仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400N型, 日本Hitachi公司。

1.3 样品制备

将PC和PBT分别在热风烘箱中于120℃干燥4 h, ABS于85℃干燥6 h, 按一定配比称取物料在高速混合机中混合均匀, 然后在同向双螺杆挤出机上挤出造粒, 主机螺杆转速为180 r/min, 挤出机各段温度依次为210, 230, 240, 240, 240, 240, 250℃。共混物粒料在90℃下鼓风干燥6 h后由注塑机在240℃下注塑成标准样条待用。

1.4 性能测试与表征

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-2008测定, 缺口为45°角V型缺口;

拉伸性能按GB/T 1040-2006测定, 拉伸速率为50 mm/min;

MFR按GB/T 3682-2000测定, 测试条件为220℃, 10 kg;

垂直燃烧性能按UL94-2000测定, 厚度1.6 mm;

LOI按GB/T 2406.2-2009测定;

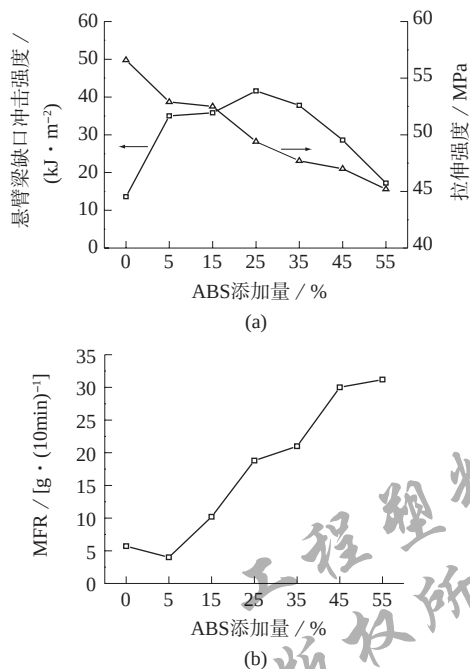
SEM分析: 缺口冲击样条用液氮淬断, 并以重

铬酸在 75 ℃ 刻蚀 15 min, 样条断面喷金处理, 用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 ABS 添加量对合金性能的影响

固定阻燃剂 TBM、增韧剂 SBG、其它添加剂的添加量分别为 10.5%、5%、4.5%, 保持 PC/PBT 质量比为 2/1, ABS、PC、PBT 总量为 80%, 研究不同 ABS 添加量对合金性能的影响, 结果见图 1。



a—冲击强度和拉伸强度; b—MFR

图 1 不同 ABS 添加量合金的性能

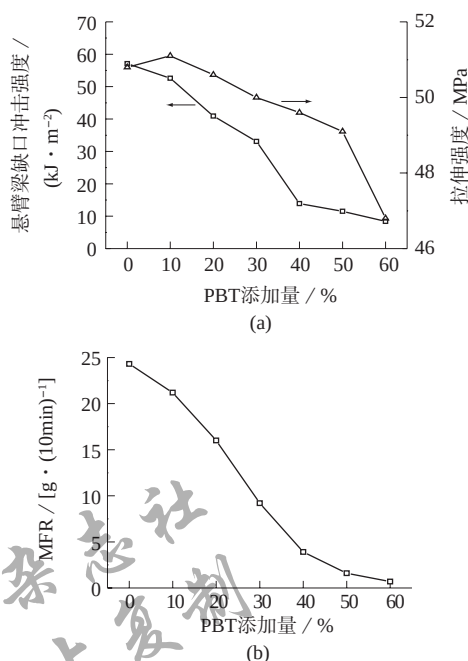
由图 1 可看出, 当 ABS 添加量增加时, 合金的拉伸强度逐渐降低; 流动性显著增大; 缺口冲击强度则先提高后降低, 在 ABS 添加量为 25% 时达到峰值, 为 41.6 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

ABS 树脂相对于 PC 和 PBT, 强度较差, 流动性较好, 所以随着 ABS 比例增加, 合金的强度下降, 流动性提升。当 ABS 添加量小于 25% 时, ABS 为分散相, 聚酯为连续相, ABS 添加量增多, 意味着丁二烯橡胶增多, 合金的韧性随之提升。当 ABS 添加量继续增加, 超过 25% 时, 合金相反转, ABS 有逐渐形成连续相的趋势, 黏度相对较高的 PC 和 PBT 在体系中形成高刚性的分散相, 形成应力集中点, 受外力作用时, 仅靠丁二烯橡胶和 SBG 增韧, 不能维持原来的高冲击强度, 所以合金的韧性又逐渐降低。

2.2 聚酯组成对合金性能的影响

固定 ABS、阻燃剂 TBM、增韧剂 SBG、其它添

加剂的添加量分别为 20%、10.5%、5%、4.5%, PC 与 PBT 总添加量保持 60% 不变, 研究不同 PC/PBT 比例对合金性能的影响, 结果见图 2。



a—冲击强度和拉伸强度; b—MFR

图 2 不同 PC/PBT 比例合金的性能

由图 2 可看出, 随着 PBT 添加量增加, 合金的韧性和流动性显著下降, 拉伸强度则变化不大。当 PBT 添加量不超过 20%, 即 PC/PBT 比例大于等于 2/1 时, 合金的综合性能较好, 缺口冲击强度可保持在 40 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上。该结果主要是因为 PBT 相对较脆, 且熔融温度较高, 流动性较低所致。

2.3 阻燃剂种类对合金性能的影响

聚酯及 ABS/ 聚酯合金常用的溴系阻燃剂包括 TBM, BEO-C, BEO-P, DBDPE, BPS 等^[15]。由于溴系阻燃剂的有效成分是溴, 为了对比同等阻燃等级下的性能, 需要保持材料中的总溴含量一致。

固定 ABS, PC, PBT, SBG, 其它添加剂的比例为 20/40/20/5/4.5, 根据各阻燃剂的溴含量, 调整其添加量, 使得合金中的溴含量保持在 7%, 研究不同种类阻燃剂对合金性能的影响, 结果见表 1。

表 1 不同种类溴系阻燃剂对合金性能的影响

项目	TBM	BEO-C	BEO-P	DBDPE	BPS
悬臂梁缺口冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	40.9	11.3	3.8	38.9	12.1
拉伸强度 / MPa	50.6	51.2	49.2	48.8	53.3
MFR / $[\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}]$	16	54	1	11	6
UL94 阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
LOI / %	28	27	27	28	26

由表1可看出,在溴含量相同的情况下,材料的阻燃等级和LOI差异不大。力学性能方面,TBM和DBDPE阻燃合金的韧性较高,其它几种阻燃合金较脆,各配方材料间的拉伸强度则差异较小。流动性方面,BEO-C阻燃合金的流动性最好,TBM和DBDPE阻燃合金次之,BPS和BEO-P阻燃合金最差。

几组配方的阻燃效果接近,这与前述的推测一致,即溴系阻燃材料的总溴含量是材料阻燃等级的重要决定性因素。几组配方的缺口冲击强度差异则可解释为,阻燃剂分子量不同导致其在合金体系中的分散程度不同,进而影响其韧性。ABS/PC/PBT合金的相态较复杂,有丁二烯橡胶分散相、SAN相、PC相以及分散于PC或SAN中的PBT相^[16]。BEO和BPS均为高分子聚合物,BEO的四溴双酚A以及 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 基团与SAN及PC相的相容性较差,BPS的溴代苯乙烯单体单元与SAN以及丁二烯橡胶的相容性较差,这导致了这两类高分子树脂阻燃剂在ABS/PC/PBT合金体系中分散不佳,容易富积,从而导致材料的韧性急剧下降。而TBM和DBDPE则属于大分子阻燃剂,分子量仅为1000左右,在挤出机的高温高剪切作用下容易分散,因此对合金的性能影响较小。几组配方的流动性差异则与各阻燃剂自身的流动性相关,BEO-C分子链柔顺性较大,熔融温度范围低,因而BEO-C阻燃合金流动性最好,TBM和DBDPE次之,超高分子量的BPS和BEO-P最差。

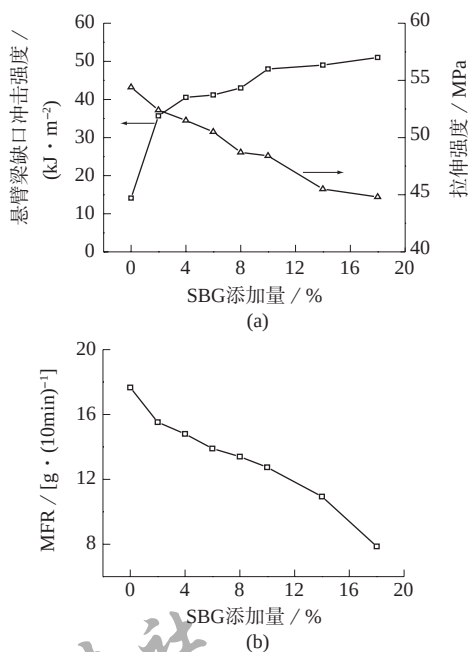
2.4 增韧剂 SBG 添加量对合金性能的影响

固定ABS,PC,PBT,阻燃剂TBM,其它添加剂的比例为21/42.1/21.1/11.1/4.7,研究增韧剂SBG添加量对合金性能的影响,结果见图3。

由图3可以看出,随着SBG添加量的增加,材料的冲击强度逐渐增大,超过4%后增幅减小,材料的拉伸强度和MFR则逐渐降低。

SBG为含有环氧功能团的丁二烯-苯乙烯共聚物,其环氧基能与聚酯的羧基、羟基等基团发生化学反应形成牢固的共价键,提高与聚酯的相容性,同时它又含有高效的橡胶增韧成分,因此能明显提高合金材料的韧性。但由于丁二烯橡胶的强度和流动性较差,SBG添加量较多时,合金的拉伸强度和MFR会有一定程度下降。

综合而言,SBG添加量在6%,ABS,PC,PBT,阻燃剂TBM以及其它添加剂的添加量分别

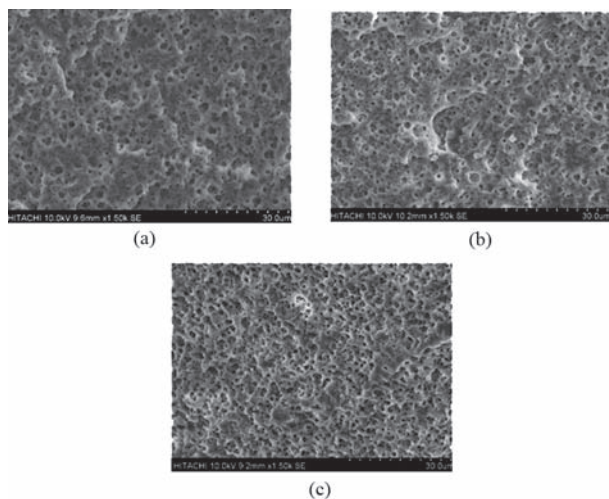


a—冲击强度和拉伸强度;b—MFR

图3 不同SBG添加量合金的性能

为19.8%,39.5%,19.8%,10.5%,4.4%时,合金的悬臂梁缺口冲击强度为 41.2 kJ/m^2 ,拉伸强度为50.5 MPa,MFR为 13.9 g/10 min ,阻燃等级可达到V-0级别,综合性能最优。

分别将SBG添加量为0,2%,4%的合金材料的缺口冲击样条断面刻蚀、喷金后通过SEM观察微观形貌,见图4。



SBG添加量:a—0;b—2%;c—4%

图4 不同SBG添加量的合金刻蚀后的SEM照片

实验中使用的刻蚀剂重铬酸是一种强氧化性的酸溶液,它易于将含双键的丁二烯成分氧化掉,而短时间内对基体的影响则较小。图4的SEM照片显示,未添加SBG时,被氧化刻蚀的橡胶相粒径较

大,大部分在 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,远超过了 ABS 中丁二烯橡胶粒径,且分布不均匀,说明材料各相分散不好,相间结合力差,有团聚趋势。图 4b 中被刻蚀的橡胶尺寸相对减小,而图 4c 中橡胶尺寸进一步减小到 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$,且分布较均匀,说明 SBG 的添加改善了 ABS 与聚酯的相容性,起到了增容作用,验证了图 3 的试验结果和相关分析结论。

3 结论

(1) 当合金中 ABS 添加量增加时,材料的拉伸强度逐渐降低,流动性显著增大,缺口冲击强度则先提高后降低,在添加量为 25% 时达到峰值,为 41.6 kJ/m^2 ;

(2) 当 PC 与 PBT 总添加量保持 60% 不变时,随着 PBT 含量的增加,合金的韧性和流动性显著下降,当 PC/PBT 大于等于 2/1 时,合金的缺口冲击强度可保持在 40 kJ/m^2 以上;

(3) 相对于其它溴系阻燃剂, TBM 作为主阻燃剂添加到合金体系中的综合性能最好;

(4) 采用自制的 SBG 作增韧剂,其添加量不低于 4% 时,合金的缺口冲击强度可达 40 kJ/m^2 以上。SEM 照片显示, SBG 起到了增容作用,改善了合金各相的分散效果。

参考文献

- [1] 崔晋恺,王明义,王晶. PC/ABS 合金研究现状及进展[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):122-126.
Cui Jinkai, Wang Mingyi, Wang Jing. Research status and development of PC/ABS alloys[J]. Engineering Plastics Application,2018,46(7):122-126.
- [2] 臧国强. 我国 PBT 的发展现状及展望[J]. 聚酯工业,2015,28(6):1-4.
Zang Guoqiang. The present developing situation and prospects of PBT in China[J]. Polyester Industry,2015,28(6):1-4.
- [3] 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,2001:1-12.
Huang Liben, Zhang Liji, Zhao Xutao. ABS resin and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2001:1-12.
- [4] 尹晓刚,王琳琳,王野,等. 增韧聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的研究进展[J]. 化工新型材料,2017,45(11):9-12.
Yin Xiaogang, Wang Linlin, Wang Ye, et al. Recent advances of toughened PC/ABS alloy[J]. New Chemical Materials,2017,45(11):9-12.
- [5] 刘旭,田小艳,汤粤豫,等. 我国 PC/PBT 合金材料的市场需求及制备技术现状[J]. 广东化工,2015,42:94,117.
Liu Xu, Tian Xiaoyan, Tang Yueyu, et al. Market demand and the preparation technology of PC/PBT alloy materials in China[J]. Guangdong Chemical Industry,2015,42:94,117.
- [6] Bai Huiyu, Zhang Yong, Zhang Yinxi, et al. Toughening modification of PBT/PC blends by PTW[J]. Polymer Testing, 2005,24(2):235-240.
- [7] 姚君,薛东升,顾春辉,等. 新型增韧剂增韧 PC/PBT 合金的研究[J]. 塑料工业,2008,36(1):63-65.
Yao Jun, Xue Dongsheng, Gu Chunhui, et al. Study of toughening of PC/PBT by novel toughener[J]. China Plastics Industry,2008,36(1):63-65.
- [8] 付锦锋,麦堪成,程庆,等. ABS/PBT 合金的制备与性能研究[J]. 塑料工业,2015,43(11):35-38.
Fu Jinfeng, Mai Kancheng, Cheng Qing, et al. Study on preparation and properties of ABS/PBT alloys[J]. China Plastics Industry,2015,43(11):35-38.
- [9] 孙树林,童艳玲,邹德音,等. 核壳结构改性剂对 PBT/PC 共混物的增韧作用[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(12):52-55.
Sun Shulin, Tong Yanling, Zou Deyin, et al. Toughening of PBT/PC blends with core-shell modifier[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2011,27(12):52-55.
- [10] Serge Z, Edith M, Christina S, et al. Investigation of interfacial strength parameters in polymer matrix composites:compatibility and reproducibility[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,2018(1):82-92.
- [11] 汤俊杰,史鹏伟,李心良. GMA 官能化改性剂对 PC/PBT 合金材料性能的影响[J]. 塑料工业,2018,46(6):13-17,22.
Tang Junjie, Shi Pengwei, Li Xinliang. Effect of modifier containing GMA functional group on the properties of PC/PBT alloy[J]. China Plastics Industry,2018,46(6):13-17,22.
- [12] Bai Huiyu, Zhang Yong, Zhang Yinxi, et al. Toughening modification of PBT/PC blends with PTW and POE[J]. Journal of Applied Polymer Science,2006,101(1):54-62.
- [13] 初立秋,刘建叶,张师军. 增韧剂 MBS 对 PC/PBT 合金性能的影响[J]. 塑料工业,2016,44(5):43-47.
Chu Liqiu, Liu Jianye, Zhang Shijun. Effects of toughening agent MBS on the properties of PC/PBT alloy[J]. China Plastics Industry,2016,44(5):43-47.
- [14] 麦伟宗,李景,黄李胜,等. 高性能 PC/ABS 合金的研制[J]. 合成材料老化与应用,2013,42(6):12-13,53.
Mai Weizong, Li Jing, Huang Lisheng, et al. Research on high quality PC/ABS alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application,2013,42(6):12-13,53.
- [15] 钱立军. 新型阻燃剂制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2001:13-63.
Qian Lijun. Manufacture and application of novel flame retardants[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2001:13-63.
- [16] 吴承旭,周健,李雪飞,等. PBT/PC 合金塑料的性能与微观结构[J]. 化工学报,2010,61(6):1571-1576.
Wu Chengxu, Zhou Jian, Li Xuefei, et al. Properties and microstructure of polybutylene terephthalate/polycarbonate alloy plastics[J]. CIESC Journal,2010,61(6):1571-1576.