

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.008

无卤阻燃 PC/ABS 合金的研制

黎敏,龙光宝,陈如意,黄安民,邓如生

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412001)

摘要:研究了增容剂苯乙烯-丁二烯-马来酸酐共聚物(MPC 1545R)、四苯基双酚 A 二磷酸酯(BDP)与磷酸三苯酯(TPP)复配阻燃剂及不同螺杆组合工艺对聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金性能的影响。通过扫描电子显微镜分析了 PC/ABS 合金的微观结构。结果表明, MPC 1545R 对 PC/ABS 合金起到了较好的增容效果,单一 BDP 阻燃剂, BDP 与 TPP 复配阻燃剂均可显著提高 PC/ABS 合金的阻燃性能, BDP 与 TPP 复配阻燃剂的阻燃效果比单一阻燃剂 BDP 好,当 PC, ABS, MPC 1545R, BDP 和 TPP 用量分别为 70,30,5,10,3.5 份时,制备的无卤阻燃 PC/ABS 合金的极限氧指数为 27.9%、阻燃等级为 UL94 V-0 级,综合力学性能最好。适当地降低螺杆的剪切强度,提高螺杆的分散能力,可以获得力学、阻燃性能及外观较好的阻燃 PC/ABS 合金。

关键词:PC/ABS 合金;无卤阻燃;增容剂;四苯基双酚 A 二磷酸酯;磷酸三苯酯;螺杆组合

中图分类号:TQ327.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)11-0038-05

Preparation of Non-Halogen Flame Retardant PC/ABS Alloys

Li Min, Long Guangbao, Chen Ruyi, Huang Anmin, Deng Rusheng

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412001, China)

Abstract: The effects of different screw combinations and various additives, such as styrene-butadiene-g-maleic anhydride styrene-butadiene-maleic anhydride copolymer(MPC 1545R), four phenyl bisphenol A phosphate(BDP) and phosphate three phenyl ester(TPP) composite flame retardant on the properties of polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene plastic(ABS) alloys were investigated, the microstructures of the alloys were researched by scanning electron microscopy. The results indicate that MPC 1545R plays a better compatibilization effect for PC/ABS alloy, the properties of PC/ABS alloys are significantly improved by adding single flame retardant BDP or BDP and TPP compound flame retardant. The retardant properties of PC/ABS alloys with BDP and TPP composite flame retardant is better than that with a single flame retardant BDP. When the contents of PC, ABS, MPC 1545R, BDP and TPP are 70,30,5,10,3.5 phr, the oxygen index attained of the alloy is 27.9%, the flame retardant grade is UL94 V-0 level and the alloy has the best comprehensive mechanical properties. The relatively good mechanical properties, flame retardant properties and appearance of PC/ABS alloy can be obtained by reducing the shear strength of the screws and enhancing the dispersibility of the screws.

Keywords: PC/ABS alloy; non-halogen flame retardant; compatibilizer; four phenyl bisphenol A phosphate; phosphate three phenyl ester; screw combination

聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金作为一种重要的工程塑料,具有优良的成型加工性能和力学性能,在电子、通讯设备等领域获得广泛的应用^[1-2]。近年来,为了满足在某些应用领域防火安全的要求,要求 PC/ABS 合金须具有良好的阻燃性能。随着环保呼声的日益高涨,常用的卤系阻燃材料由于其对环境不友好,使其在全球范围内受限。欧盟 RoHS 和 WEEE 两个指令的颁布更是限制了传统卤系阻燃 PC/ABS 合金在很多行业中的应用。因此,研究开发环保型无卤阻燃材料已日渐成为阻燃材料领域的热点^[3-5]。区别于传

统的单一有机阻燃剂或有机与无机阻燃剂复配的阻燃改性方法^[6-8],笔者用单双磷酸酯类阻燃剂复配技术,辅以苯乙烯-丁二烯-马来酸酐共聚物(MPC 1545R)增容改性,在一定螺杆组合下研制出综合性能优良、性价比高的高效环保无卤阻燃 PC/ABS 合金,可广泛应用于汽车、电子电器等领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 2805, 德国拜耳材料科技公司;

联系人: 黎敏, 工程师, 主要从事高分子材料改性方面的研究

收稿日期: 2014-09-11

ABS: 757, 台湾奇美实业股份有限公司;

苯乙烯-丁二烯-马来酸酐共聚物: MPC 1545R, 上海日之升新技术发展有限公司;

四苯基双酚 A 二磷酸酯 (BDP)、磷酸三苯酯 (TPP): 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TDS-75 型, 南京诺达挤出装备有限公司;

电热鼓风恒温干燥箱: 101-4 型, 上海康路仪器设备有限公司;

注塑机: W-80C 型, 无锡格兰塑机制造有限公司;

水平-垂直燃烧试验仪: HV UL-2 型, 深圳市德迈盛科技发展有限公司;

万能电子拉力试验机: CMT-10000N 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

塑料摆锤冲击试验机: ZBC1251-2 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA/DSC1 1100SF 标准型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 仪: PDF-60 型, 承德精密试验机有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: μ PXRZ-400A 型, 吉林大学科教仪器厂;

场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM): Sirion-200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

实验前, 将 PC 在 100℃ 干燥 24 h, 将 ABS、增容剂 MPC 1545R、阻燃剂 BDP, TPP 等在 80℃ 干燥 2 h, 然后按配方比例称量后, 加入高速混料锅中, 高速混合 3~4 min, 出料, 将上述预混料于 245~270℃ 经双螺杆挤出机挤出造粒, 制得相应 PC/ABS 合金, 粒料烘干后经注塑机注塑标准试样。双螺杆挤出机的共混挤出温度为: 一区 220℃, 二~四区 230℃, 五~七区 225℃, 机头 230℃; 螺杆转速 180 r/min; 注塑温度 240~260℃; 注塑压力 75 MPa 左右。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min。

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试。

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试。

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 温度为

260℃, 负荷为 2.16 kg。

LOI 按 GB/T 2406.1-2008 测试, 采用丁烷点火。

燃烧性能按 ANSI/UL 94-2010 测试。

热稳定性: 在 N_2 气氛条件下, 采用 10 K/min 的升温速度, 从室温加热到 700℃ 进行样品 TG 分析, 测定样品的 TG 曲线。

FE-SEM 分析: 观察试样断面燃烧形貌。

2 结果与讨论

2.1 PC 与 ABS 配比对 PC/ABS 合金性能的影响

表 1 列出了 PC 与 ABS 配比对 PC/ABS 合金力学性能和 MFR 的影响。

表 1 PC 与 ABS 配比对 PC/ABS 合金力学性能和 MFR 的影响

PC 用 量/份	ABS 用 量/份	拉伸强 度/MPa	弯曲强 度/MPa	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]
80	20	62.3	86.5	47.1	6.8
70	30	61.6	83.0	46.0	7.0
65	35	60.8	79	43.9	7.2
60	40	60.3	78.4	39.7	7.5
50	50	58.8	75.2	38.4	8.1

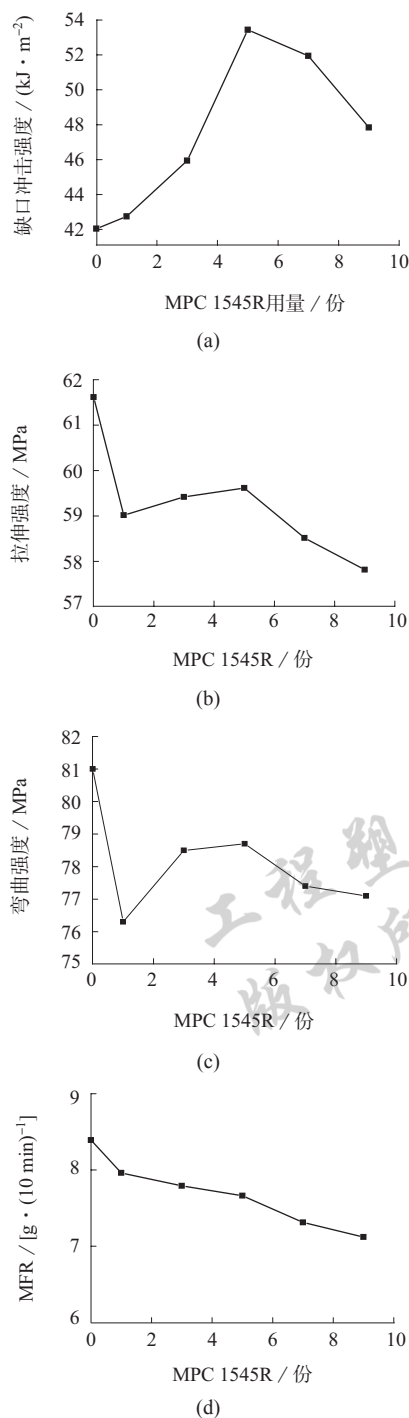
从表 1 可看出, 随着 ABS 含量的增加, MFR 逐渐增大, 而缺口冲击强度、拉伸强度与弯曲强度逐渐降低。这是因为纯 PC 抗冲击性、刚性、耐热性和尺寸稳定性好, 但流动性差, 加工成型困难, 而纯 ABS 加工性能、光泽度好, 成本低; PC/ABS 属于部分相容的混合物, 将 PC 与 ABS 共混, 两相界面之间的粘结力弱, 使得简单共混的 PC/ABS 合金性能介于纯 PC 与纯 ABS 之间。说明简单的共混不能体现共混物各自的优点。

综合材料性能及成本两方面因素考虑, 当 PC 与 ABS 的质量比为 7:3 时, PC/ABS 合金的性价比最高。因而本实验以此作基础配比进行 PC/ABS 合金的增容及阻燃改性研究。

2.2 增容剂用量对 PC/ABS 合金性能的影响

为了解决 PC 与 ABS 部分相容的情况, 最好的方法是加入增容剂。适合 PC/ABS 合金的增容剂有: MPC 1545R、马来酸酐接枝丙烯-苯乙烯-丁二烯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物等等^[9-11], 笔者选择 MPC 1545R 进行研究。图 1 为 PC 与 ABS 的质量比为 7:3 时, 不同用量 MPC 1545R 对 PC/ABS 合金力学性能和 MFR 的影响。

由图 1a 可看出, PC/ABS 合金的缺口冲击强度呈现先增大后减小的变化趋势。这是因为 MPC 1545R 的酸酐官能团能与 PC 的端基反应, 在共混过程中形成 PC-g-MPC 1545R, 起到增容作用, 而其



a—缺口冲击强度; b—拉伸强度; c—弯曲强度; d—MFR

图1 MPC 1545R用量对PC/ABS合金力学性能和MFR的影响

苯乙烯链段与ABS具有较好的相容性,从而提高了ABS相在PC相中的均匀分散程度,增大了两相间的界面粘接力,提高冲击性能;但当MPC 1545R添加过量时,过多的MAH发生自聚,形成第三相,影响合金的整体性能,因而增容剂添加到一定量后,继续增加增容剂的用量,冲击性能反而下降。

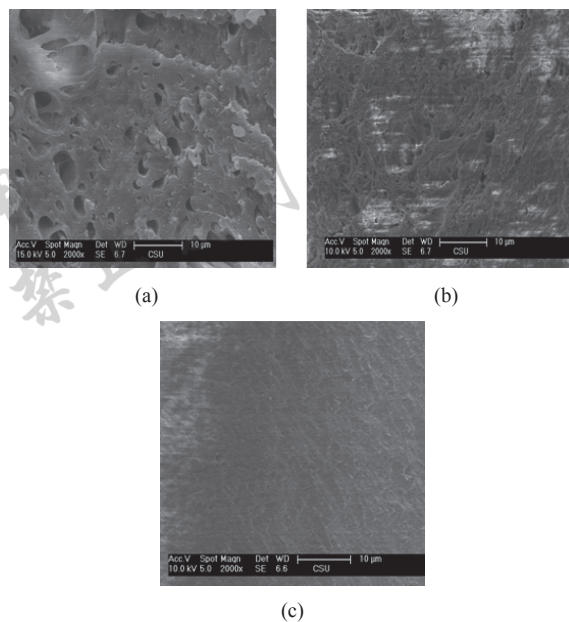
由图1b、图1c可以看出,相比纯PC/ABS合

金,添加MPC 1545R后,PC/ABS合金的拉伸强度和弯曲强度均减小,但MPC 1545R用量存在最佳值(MPC 1545R用量为5份),表明MPC 1545R能够改善PC与ABS两相间的界面粘接力,从而改善合金的拉伸、弯曲性能。

由图1d可看出,随着MPC 1545R用量的增加,MFR下降。这是因为加入MPC 1545R后,PC和ABS两相界面粘接力增强,使得分子链的相对运动能力降低,体系的黏度增大,从而使MFR降低。

综上所述,当MPC 1545R用量为5份时,PC/ABS合金的综合性能最佳。

图2为MPC 1545R用量分别为0,1和5份时,PC/ABS合金断面的FE-SEM照片。



MPC 1545R 份数: a—0; b—1; c—5

图2 不同增容剂含量的PC/ABS合金断面的FE-SEM照片($\times 2000$)

由图2可看出,随着MPC 1545R用量的增加,PC/ABS合金的微观形貌发生渐变。未加MPC 1545R时,PC/ABS合金断面明显地出现两相分离状态,孔洞尺寸较大、数量较多。这是由于PC和ABS两相界面作用差,合金受到冲击时从两相界面断裂。添加MPC 1545R后,合金断面的孔洞明显变小、变模糊,相结构也变得相对均匀,当MPC 1545R用量为5份时,合金断面已看不到明显的孔洞,而且质地非常均匀,表明增容剂MPC 1545R的加入对PC/ABS合金起到了增容效果。

2.3 阻燃剂用量对PC/ABS合金性能的影响

表2为PC与ABS质量比为7:3, MPC 1545R用量为5份时,不同用量的BDP, BDP与TPP复配

阻燃剂 (其质量比为 3 : 1) 对 PC/ABS 合金性能的影响。

表 2 阻燃剂用量对 PC/ABS 合金性能的影响

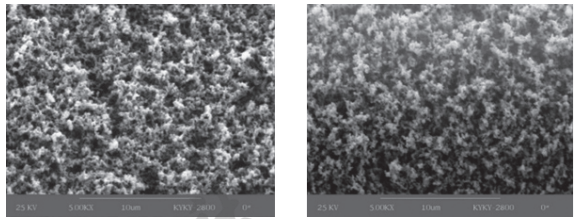
BDP 用量 / 份	TPP 用量 / 份	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	LOI / %	UL94 阻燃等级
0	0	59.5	78.2	51.4	8.2	20.4	HB
10	0	58.4	87.8	19.1	22.7	23.9	V-2
12	0	57.7	90.9	14.6	26.6	25.5	V-1
13.5	0	57.5	82.4	14.1	31.5	26.2	V-1
15	0	57.4	81.7	13.2	34.4	27.1	V-0
7.5	2.5	58.5	84.5	17.6	26.6	25.5	V-1
9	3	58.4	84.2	17.6	26.6	26.0	V-1
10	3.5	57.7	83.1	15.2	35.7	27.9	V-0
11	4	57.1	82.5	14.8	41.4	29.2	V-0

由表 2 可看出,加入 BDP 或 BDP 与 TPP 复配阻燃剂后,PC/ABS 合金的 LOI 及阻燃等级显著提高。这是因为 BDP 与 TPP 为磷系阻燃剂,受热分解生成磷的含氧酸,这类酸能促进含羟基化合物的吸热脱水成炭反应,在 PC/ABS 合金表面生成石墨状的焦炭层。此外,由于 PC/ABS 合金中羟基化合物脱水形成的水蒸气能稀释大气中的氧及可燃气体的浓度,有助于使燃烧中断。再者,磷的含氧酸多系粘稠状的半固态物质,可在材料表面形成一层覆盖于焦炭层的液膜,它能降低焦炭层的透气性并保护焦炭层不被继续氧化,有利于提高材料的阻燃性。但加入阻燃剂后,PC/ABS 合金的缺口冲击强度下降幅度较大,拉伸强度逐渐下降。这是因为阻燃剂的热稳定性欠佳,在加工过程中易分解,与合金体系的相容性差。

由表 2 还可以看出,相比单一阻燃剂 BDP,采用 BDP 与 TPP 复配阻燃剂的阻燃效果更好。当复配阻燃剂总份数为 13.5 份 (BDP 为 10 份,TPP 为 3.5 份) 时,PC/ABS 合金的 LOI 达到 27.9%,阻燃等级达到 UL94 V-0 级。这是由于 TPP 与 BDP 发生了阻燃协效作用,从而改善了合金的阻燃性能。同时也可以看出,当复配阻燃剂总份数为 13.5 时,PC/ABS 合金的拉伸、弯曲、冲击强度及 MFR 均好于仅加入相同用量 BDP 的合金。

BDP 为 13.5 份的阻燃 PC/ABS 合金及 BDP 与 TPP 复配阻燃剂为 13.5 份 (BDP 为 10 份,TPP 为 3.5 份) 的阻燃 PC/ABS 合金燃烧后,用 SEM 观察微观组织结构,其 SEM 照片如图 3 所示。

由图 3 可以看出,相比 BDP 阻燃的 PC/ABS 合金表面,BDP 与 TPP 复配阻燃的 PC/ABS 合金表面的炭层质地更均匀,说明添加 TPP 与 BDP 复配阻燃后,可进一步提高 PC/ABS 合金的阻燃性能。



(a) (b)

a—BDP 为 13.5 份;b—BDP 与 TPP 为 13.5 份

图 3 BDP, BDP 与 TPP 阻燃 PC/ABS 合金燃烧后的形貌 (× 5 000)

2.4 螺杆组合对阻燃 PC/ABS 合金性能的影响

由于 ABS 的分子结构及加工过程中螺杆组合、工艺控制不合理会造成物料降解,从而严重影响 PC/ABS 合金的力学性能 (尤其是冲击强度) 及外观。为比较螺杆剪切强度及剪切分布对合金材料的性能影响,分别组装了 3 套不同的螺杆组合 (长径比为 40 : 1),1[#] 螺杆组合的剪切强度强,分散能力好,捏合块设置为 45°/5/56 为 11 组,60°/4/56 为 3 组,90°/5/56 为 5 组,集中于螺杆前半段;2[#] 螺杆组合的剪切强度适中,分散能力一般,捏合块设置为 45°/5/56 为 10 组,60°/4/56 为 2 组,90°/5/56 为 2 组,集中于螺杆前半段;3[#] 螺杆组合的剪切强度较弱,分散能力好,捏合块设置为 45°/5/56 为 10 组,60°/4/56 为 1 组,分布均匀。当 PC 与 ABS 的质量比为 7 : 3, MPC 1545R, BDP 及 TPP 分别为 5, 10, 3.5 份时,在 3 套不同螺杆组合下,用双螺杆挤出机熔融共混挤出切粒,并测试其性能,结果见表 3。

表 3 不同螺杆组合工艺下阻燃 PC/ABS 合金的力学及阻燃性能

螺杆组合	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	UL94 阻燃等级
1 [#]	58.3	70.1	7.3	V-0
2 [#]	59.2	84.2	18.8	V-0
3 [#]	60.7	86.9	25.2	V-0

从表 3 可看出,螺杆组合对阻燃 PC/ABS 合金的力学性能影响明显,随着螺杆剪切强度的增加,材

料的力学性能下降,特别是冲击强度表现尤为突出,下降幅度较大。这是因为螺杆的剪切强度越强,加工时物料与螺杆间的摩擦力越大,相互间的强摩擦致使物料局部出现高温导致降解,致使性能下降。从挤出料条及产品外观效果来看:1[#]的拉条不顺畅,料条表面无光泽,时有断条;2[#]的料条表面呈现光泽,无断条,但产品成型后表面存在花纹,3[#]的生产稳定,料条表面光滑,切出来的粒料均匀光亮,产品呈象牙白,光泽度好。因此,对于阻燃 PC/ABS 合金,最佳的螺杆组合为剪切强度较弱、剪切块分布均匀、分散能力高的 3[#] 螺杆组合。

3 结论

(1) 加入 MPC 1545R,能有效改善在 PC/ABS 体系的相容性,可提高 PC/ABS 合金的力学性能。当 PC 与 ABS 的质量比为 7:3、MPC 1545R 用量为 5 份时,PC/ABS 合金的综合力学性能最佳。

(2) 单一 BDP 阻燃剂及 BDP 与 TPP 复配阻燃剂均能显著提高,PC/ABS 合金的阻燃性能,BDP 与 TPP 复配阻燃剂比单一 BDP 阻燃剂的阻燃效果好。当 BDP 与 TPP 复配阻燃剂为 13.5 份(BDP 为 10 份,TPP 为 3.5 份)时,LOI 达到 27.9%,UL94 阻燃等级达到 V-0 级。

(3) 不同的螺杆组合对阻燃 PC/ABS 合金的力学性能有显著影响,适当地降低螺杆的剪切强度,提高螺杆的分散能力,可以获得性能及外观较好的阻燃 PC/ABS 合金。

参考文献

- [1] 邓如生. 共混改性工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
Deng Rusheng. Blending modification of engineering plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 陆丽浓, 欧宗和. 无卤阻燃 PC/ABS 合金的研究进展 [J]. 弹性体, 2008, 18(4): 67-72.
Lu Linong, Ou Zonghe. Research progress of halogen-free flame retardant PC/ABS alloy[J]. China Elastomerics, 2008, 18(4): 67-72.
- [3] 石建江, 陈宪宏, 肖鹏. 无卤阻燃 PC/ABS 合金的研制及应用 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(8): 57-59.
Shi Jianjiang, Chen Xianhong, Xiao Peng. Development and application of non-halogen flame-retardant PC/ABS blend[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 38(8): 57-59.
- [4] 陆丽浓, 欧宗和. 无卤阻燃 PC/ABS 共混合金的研制 [J]. 塑料工业, 2008, 36(8): 26-29.
Lu Linong, Ou Zonghe. Preparation of non-halogen flame-retardant PC/ABS blend [J]. China Plastics Industry, 2008, 36(8): 26-29.
- [5] 程从亮, 李萍, 张伟. 无卤阻燃 PC/ABS 合金性能及应用 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(4): 51-54.
Cheng Congliang, Li Ping, Zhang Wei. Properties and applications of non-halogen flame-retardant PC/ABS alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(4): 51-54.
- [6] Pawlowski K H, Schartel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(dipheyl phosphate) and bisphenol A bis(dipheyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Polymer International, 2007, 56(11): 1404-1414.
- [7] 陶宇, 胡伟波, 俞进见, 等. 无卤阻燃 PC/ABS 合金的研制及应用 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(12): 50-53.
Tao Yu, Hu Weibo, Yu Jinjian, et al. Preparation study and application of non-halogen flame-retardant PC/ABS alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(12): 50-53.
- [8] 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.
- [9] 郝妮娜, 刘俊龙. 相容剂及其在 PC/ABS 合金中的应用 [J]. 塑料科技, 2007 年, 35(5): 70-75.
Hao Nina, Liu Junlong. Application of compatibilizers in PC/ABS alloy [J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(7): 70-75.
- [10] 何晓红, 廖正福. PC/ABS 合金形态结构与性能研究新进展 [J]. 塑料工业, 2008, 36(z1): 18-21.
He Xiaohong, Liao Zhengfu. Recent advance in study of phase morphology and property of PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(z1): 18-21.
- [11] 葛腾杰. 无卤阻燃 PC/ABS 合金的研究 [J]. 塑料工业, 2011, 39(z1): 69-71.
Ge Tengjie. Research flame retardant PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(z1): 69-71.

透光塑料太阳能收集器问世

目前的太阳能电池的缺陷就是挡光。不久前,美国密歇根州立大学的研究人员开发了一种塑料太阳能收集器,其原理是利用荧光材料吸收光源——中不可见光谱系的光波,这些荧光材料吸收光波后将光波转化为红外光,并被位于材料边缘的光电转换元件转化为电能。

这种材料可以作为窗户玻璃,其透光效果与普通玻璃一样,人的视野不会受到任何阻挡。这种材料也可用于其它玻璃被应用的途径,例如手机屏幕等。但目前光电转换效率不高,只有 1% 的不可见光能被转换成电能。他们将在未来的研发中继续优化,希望能够提高到 5% 以上。目前商业化的光电池转化效率为 15%~20%。(中国聚合物网)