

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.003

无卤阻燃 ACS/PC 合金的制备及性能

王振,邱琪浩,方义红,周文斌

(宁波镇洋化工发展有限公司,浙江宁波 315204)

摘要:以聚碳酸酯(PC)为耐热树脂,磷酸酯为阻燃剂制备无卤阻燃丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)/PC合金,研究了ACS与PC的质量比、磷酸酯用量、增容剂用量等因素对阻燃ACS/PC合金综合性能的影响。结果表明,当ACS与PC的质量比为75:25时综合性能最优;增容剂马来酸酐接枝(丙烯腈/苯乙烯)共聚物(AS-g-MAH)可以有效提高缺口冲击强度;磷酸酯与ACS存在协同增效作用,相对于阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料/PC合金,阻燃ACS/PC合金的磷酸酯用量大幅下降。

关键词:丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料;聚碳酸酯;无卤阻燃;固体磷酸酯

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0012-04

Preparation and Properties of Halogen-free Flame-resistant ACS/Alloy

Wang Zhen, Qiu Qihao, Fang Yihong, Zhou Wenbin

(Ningbo Oceanbank Chemical Development Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

Abstracts : The halogen-free flame-resistant acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene (ACS) / polycarbonate (PC) alloy was prepared with polycarbonate as heat-resistant modifier and tris (2,4-dibromophenyl) phosphate as flame retardant, and the effects of the ratio of ACS to PC, the dosage of tris (2,4-dibromophenyl) phosphate and compatibilizer on the complex properties of ACS/PC were investigated respectively. The results showed that the resulting ACS/PC exhibited best comprehensive performance when the ratio of ACS to PC was equal to 75 to 25. AS-g-MAH could improve the mechanical performance especially the notched impact strength. Further, when aromatic phosphate used as flame retardant, the aromatic phosphate with ACS had one synergism. As a result, the dosage of aromatic phosphate in ACS/PC was decreased obviously when compared with ABS/PC.

Keywords : acrylonitrile-chlorinated polyethylene-styrene ; polycarbonate ; halogen-free flame retardance ; solid aromatic phosphate

磷酸酯阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)/聚碳酸酯(PC)合金兼具PC,ABS两者的优良性能,综合性能良好,价格适中,在家电、通讯设备、汽车、照明用具等领域获得推广应用^[1]。但由于ABS中的聚丁二烯橡胶含不饱和碳碳双键,受紫外光辐照后容易断键,耐候性较差,长期暴露于户外易引起力学强度大幅下降,黄变、开裂现象较为严重。丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)由于采用耐老化的氯化聚乙烯橡胶(CPE)代替ABS中的聚丁二烯橡胶,其耐候性、阻燃性、抗静电性能较ABS优异^[2-4]。有文献报道^[5-9],卤代烷基磷酸酯型阻燃剂通过磷-卤协同作用而具有更好的阻燃效能,阻燃剂总添加量明显下降。如采用磷酸酯作为阻燃剂,并辅以少量PC用以缓解磷酸酯引起的增塑作用,则有望制备综合性能良好、成本适中的环保阻燃ACS。鉴于主流磷系阻燃剂多为高粘液体,生产操

作不易,且添加量较大,笔者采用固体磷酸酯制备阻燃ACS/PC合金,研究了PC用量、磷-氯协同等因素对阻燃ACS/PC合金综合性能的影响,优化了配方工艺。

1 实验部分

1.1 主要原料

ACS:通用料,宁波镇洋新材料股份有限公司;

PC:201-10,美国道化学公司;

阻燃剂:Doher-7000,东莞市道尔化工有限公司;

马来酸酐接枝丙烯腈-苯乙烯塑料(AS-g-MAH):南京德巴化工有限公司;

抗氧剂1076、抗氧剂626:宁波金海雅宝化工

联系人:王振

收稿日期:2012-09-07

有限公司;

聚四氟乙烯(PTFE):FA500B,大金氟化工(中国)有限公司;

其他助剂均为市售工业级。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:MT-36 型,江苏美芝隆机械有限公司;

注塑机:BT80V-Ⅱ型,广州博创机械有限公司;

高混机:SHR-10C 型,张家港日新机械有限公司;

万能试验机:CMT6104 型,美特斯工业系统有限公司;

热变形/维卡软化点试验机:ZWK1302-1 型,美特斯工业系统有限公司;

数字摆锤冲击试验机:ZBC1400-2 型,美特斯工业系统有限公司;

熔体流动速率试验机:ZRZ1452 型,美特斯工业系统有限公司;

紫外老化箱:ZN-P 型,江苏艾默生试验仪器科技有限公司;

测色色差仪:SC-80C 型,北京康光仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PC 于 120℃ 干燥 6 h, ACS 和增容剂 AS-g-MAH 于 80℃ 干燥 4 h,将 ACS、PC、增容剂、阻燃剂等按表 1 配方加入高混机,于 1000 r/min 混合 10 min 出料,用双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机温度为 180~205℃,螺杆转速为 150~200 r/min。采用注塑机制样,注塑温度为 150~215℃。

表 1 实验配方

材料	用量/质量份
ACS	70~90
PC	10~30
AS-g-MAH	变量
阻燃剂	变量
PTFE	0~0.5
抗氧剂	0.3

1.4 性能测试

紫外光老化试验按 GB/T 16422.3-1997 进行,试验条件:光源 UV-B 紫外光灯(波长为 313 nm),辐照强度为 0.55 W/m²,辐照温度为 60℃,无辐照冷凝温度为 50℃,辐照/冷凝切换时间为 4 h,试验总时间为 120 h。按 GB/T 15596-2009 测试老化后样品的色差。

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D 256-2006 测定。

拉伸性能按 ASTM D 638-2008 测定,加载速度为 50 mm/min。

弯曲性能按 ASTM D 638-2008 测定,加载速度为 2 mm/min。

热变形温度(HDT)按 ASTM D 648-2006 测定,压力为 1.82 MPa。

熔体流动速率按 ASTM D 1238-2004 测定,测试条件为 200℃,5 kg。

阻燃性能按 GB/T 2408-2008 测定。

2 结果与讨论

2.1 ACS/PC 配比的选择

磷酸酯阻燃剂通常具有一定的增塑作用,随其用量的增加,阻燃 ACS 的抗高温蠕变性能将快速下降。一般认为,PC 与 ABS 在一定比例范围内共混会产生协同效应^[10]。为此,笔者选用中黏度 PC 作为耐热树脂改性 ACS,以弥补磷酸酯的引入导致的阻燃 ACS 热变形温度下降的缺陷,结果见图 1。

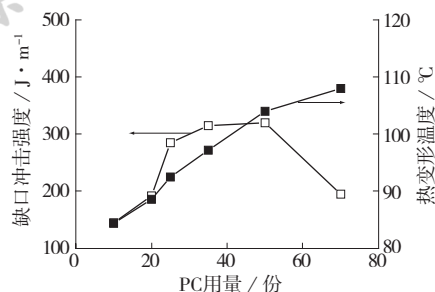


图 1 PC 用量对阻燃 ACS/PC 性能的影响

从图 1 可以看出,当 PC 用量为 25~50 份时,阻燃 ACS/PC 的冲击强度普遍较高,大幅高于纯 ACS (130 J/m)。但随着 PC 用量超过 50 份,阻燃 ACS/PC 的缺口冲击强度大幅下降。阻燃 ACS/PC 的热变形温度则随着 PC 用量的提高而持续上升。在设定挤出造粒温度下,随着 PC 用量的增加,过量的 PC 难以充分塑化,剪切放热可能加速 ACS 的分解,最终导致 ACS/PC 的缺口冲击强度大幅下降。综合考虑,PC 用量在 25 份以内较为适宜。

2.2 增容剂用量对 ACS/PC 合金力学性能的影响

采用 AS-g-MAH 作为 ACS/PC 的增容剂,ACS 与 PC 的质量比保持 75:25 恒定不变,实验结果见图 2。

根据文献报道^[11],PC 的溶解度参数为 19.44 (J/cm³)^{1/2},CPE 的溶解度参数为 17.86 (J/cm³)^{1/2},聚丁二烯橡胶的溶解度参数为 16.57 (J/cm³)^{1/2}。相对

ABS, ACS 与 PC 的相容性更好,但 CPE 相与 PC 相之间的相容性较差,有必要添加增容剂以进一步提高阻燃 ACS/PC 的综合性能。从图 2 可知,当加入 AS-g-MAH 之后,ACS/PC 的力学性能均有所提高,但总体增幅不大。当 AS-g-MAH 的用量为 5 份时,试样的缺口冲击强度和拉伸强度均达到最大值。AS-g-MAH 可使共混物两相界面张力减小,促使两相均匀分散,并保持较稳定的亚微观形态,有利于合金材料力学性能的改善^[12]。当 AS-g-MAH 的用量进一步增加之后,试样的缺口冲击强度和拉伸强度反而快速下降,由于 AS-g-MAH 本身的强度较低,而且过多的马来酸酐基团在高温剪切作用下可引起 PC 的热降解^[13],从而导致材料的性能下降。综合考虑,AS-g-MAH 用量以 3~5 份为宜。

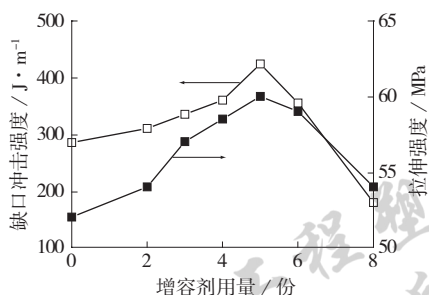


图 2 AS-g-MAH 用量对阻燃 ACS/PC 力学性能的影响

2.3 阻燃剂用量对 ACS/PC 合金性能的影响

固定 ACS, PC, AS-g-MAH 的质量比为 75:25:5, 考察磷系阻燃剂对阻燃 ACS/PC 阻燃性能和力学性能的影响, 结果见表 2。

表 2 阻燃剂用量对阻燃 ACS/PC 综合性能的影响

阻燃剂用量 / 份	阻燃等级	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / J·m ⁻¹	MFR / g·(10 min) ⁻¹	HDT / °C
0	V-2	60.4	424	2.0	88.6
6	V-2	56.6	315	3.6	84.8
8	V-2	57.5	284	4.1	83.5
10	V-1	57.6	258	5.7	81.2
12	V-1	55.4	224	7.9	79.3
14	V-0	56.8	215	10.2	77.5
16	V-0	57.2	176	12.6	75.4

从表 2 可知,随着阻燃剂用量的增加,ACS/PC 的阻燃性能和加工流动性逐渐提高,但缺口冲击强度和 HDT 则快速下降,拉伸强度略有下降。由于 Doher-7000 属于较低分子量的固体磷酸酯,与 CPE 的相容性不佳,影响微观结构,导致材料的缺口冲击强度大幅下降。此外,Doher-7000 具有一定的增塑作用,但由于熔点相对较高,相对间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)和双酚 A 双(二苯基磷酸酯)(BDP),Doher-7000 对产品力学性能和热性能的影响程度相对较小。

响程度相对较小。

2.4 阻燃 ACS/PC 及阻燃 ABS/PC 的性能对比

以阻燃 ABS/PC 作为对比,考察 Doher-7000 固体磷酸酯对两者阻燃性能的影响,结果见表 3。

从表 3 数据可知,在相同基础配方条件下,阻燃 ACS 中添加少量的磷酸酯即可达到 V-0 阻燃等级,而阻燃 ABS/PC 中磷酸酯的添加量则明显偏高。磷酸酯阻燃 ACS/PC 既含磷元素,又含氯元素,受热燃烧时,磷酸酯生成聚偏磷酸保护膜,ACS 可放出难燃性 HCl 气体, HCl 能与火焰中活性自由基·OH、·O·和·H 发生反应,从而切断火焰的自由基反应。磷酸酯阻燃 ACS/PC 存在磷-氯协同效应,进一步提高了阻燃效果。此外,经人工紫外老化 120 h 后,阻燃 ACS/PC 的色差大幅低于阻燃 ABS/PC,这也验证了线性饱和 CPE 橡胶的耐候性能显著优于聚丁二烯橡胶。

表 3 磷酸酯阻燃 ACS/PC, ABS/PC 性能对比

项目	ACS/PC	ABS/PC	ABS/PC
Doher-7000 用量 / 份	14	14	20
阻燃等级	V-0	V-2	V-0
拉伸强度 / MPa	54	56	54
缺口冲击强度 / J·m ⁻¹	220	285	186
MFR / g·(10 min) ⁻¹	10	12	19
HDT / °C	77.5	78.7	74.1
色差	5.2	9.6	10.4

注:ACS/PC 中 ACS 与 PC 的质量比为 75:25, ABS/PC 中 ABS 与 PC 的质量比为 75:25。

3 结论

(1) 适量添加 PC 可改善 ACS 的力学性能和 HDT, PC 用量过高会引起 ACS 热降解从而导致性能恶化。

(2) 增容剂 AS-g-MAH 可在一定程度上改善阻燃 ACS/PC 的冲击性能,但不宜添加过量,否则易导致材料的性能下降。

(3) 固体磷酸酯与 ACS 存在磷-氯协同效应,磷酸酯阻燃 ACS/PC 生产成本相对较低,相对磷酸酯阻燃 ABS/PC,耐候性更好,综合性能较优。

参考文献

- [1] 戈明亮. 阻燃 PC/ABS 合金的研究与应用进展[J]. 塑料科技, 2005(6): 57-61.
- [2] 宫瑞英. 新型 ACS 材料老化性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(4): 46-48.
- [3] 徐昊. 丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯悬浮溶胀接枝共聚——复合分散体系的作用[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39(12): 1857-1861.
- [4] Gao Jungang. Synthesis rheological behavior and mechanical properties of graft-type ACS resin[J]. Polym-Plast Technol Eng,

- 2002 (5): 863-876.
- [5] 辛敏琦,刘春艳.磷、溴阻燃剂在 PC/ABS 合金中的应用[J].塑料助剂,2006 (2): 32-34.
- [6] 刘治国,钟柳,欧育湘.新型含卤磷-膦酸酯阻燃剂的合成与表征[J].阻燃材料与技术,2008 (3): 5-7.
- [7] 张俊杰,许红英.新型氯溴代烷基磷酸酯阻燃剂制备条件的优化[J].河北理工大学学报(自然科学版),2009,32 (1): 68-71.
- [8] 樊真,江国顺.阻燃剂磷酸三(2,4-二溴苯基)酯的性能及其应用[J].中国塑料,2002,11 (3): 60-62.
- [9] 吴胜琨.新型阻燃剂BPP的应用研究[J].安徽化工,2009,35(4): 42-44.
- [10] 葛腾杰.无卤阻燃 PC/ABS 合金的研究[J].塑料工业,2011,39 (4): 69-71.
- [11] 君轩.溶解度参数[J].世界橡胶工业,2007,34 (7): 47.
- [12] 陈可娟,于森邈.AS-g-MAH 增容 PC/ABS 合金的研究及应用[J].工程塑料应用,2008,36 (3): 49-52.
- [13] 王久芬,周海骏,姜丽萍.相容剂对 PC/ABS 合金性能的影响[J].工程塑料应用,2001,29 (6): 1-4.

2012 年 10 月份塑料市场点评

9 月份,我国进出口总值为 3248.3 亿美元,增长 18.9%。其中出口 1696.7 亿美元,增长 17.1%;进口 1551.6 亿美元,增长 20.9%。9 月份贸易顺差 145.1 亿美元,进出口增速放缓明显。统计局公布的三季度宏观经济数据传递出积极信号:投资、消费、进出口——影响宏观经济面的“三驾马车”均出现了“发力”的迹象。一系列变化似乎证明,国家“稳增长”的宏观调控政策正逐渐起效,宏观经济筑底趋稳的走势日趋明朗。基于 9 月份较乐观的宏观数据,市场对于我国经济硬着陆的担忧逐步消除,对于四季度经济反弹的趋势逐步形成一致判断,只是反弹的幅度还较为谨慎乐观。市场认为,我国经济在三季度已呈现筑底态势,四季度反弹概率较大,全年实现政府年初制定的 7.5% 的经济增速的概率大。市场对于中国经济增长的信心恢复非常重要,这有利于吸引资金增加投资,促进经济自主增长动能不断得到恢复。

表 1 2012 年 10 月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / 元 · t ⁻¹	月末价格 / 元 · t ⁻¹	涨跌幅 / %	
通用塑料	薄膜级 PE-LD	11 250	10 650	-5.33
	拉丝级 PP	11 750	11 350	-3.40
	注塑级 PP	12 300	11 550	-6.10
	注塑级 PE-HD	10 850	10 900	0.46
	拉丝级 PE-HD	11 200	10 850	-3.13
	薄膜级 PE-LLD	10 900	10 650	-2.29
	电石法 5 型 PVC	6 550	6 450	-1.53
	ABS	15 450	15 050	-2.59
	PS	13 200	13 500	2.27
工程塑料	PA66	24 500	24 150	-1.02
	PMMA CM205	17 400	17 400	0
	PA6	20 900	20 300	-2.87
	PC1100	18 950	18 650	-1.58
	POM M90	9 750	9 750	0
	PET	10 400	10 300	-0.96

(1) 通用塑料

自节后开盘以来,随着基本面的支撑弱化,国内 PVC 市场延续阴跌的格局,幅度在 100 元/t 左右。参与者悲观心态不断加重,出货意向明显增高,但下游采购积极性欠佳,整体成交情况亦难有突破。当前商家多数以快进快出为原则,库存多保持在中低水平,在行情持续走跌的同时,有贸易商因前期进货成本较高,出现了微亏或保本的现象。中秋、国庆双节期间运输无碍,电石到货顺畅, PVC 生产企业电石压

车现象显现,但 PVC 市场持续低迷致使 PVC 生产企业对高价电石难以承受,因此多降价以控制到货,本月电石市场跌幅 100~150 元/t, PVC 成本面支撑力度大幅减弱。四季度 PVC 新装置增加的消息层出不穷,供应压力剧增更是打压市场商家心态。长期来看,随着西北地区 PVC 装置新增产能不断扩大,疲弱的需求下货源更是难以消化,且原料电石市场与之呼应下滑,更对 PVC 市场雪上加霜,短线市场疲弱难改。

本月国内聚烯烃市场走势中上旬延续震荡走软态势,下旬市场略有企稳。国庆节后,世界银行及 IMF 发布针对全球经济增长前景悲观报告,加剧全球增长放缓担忧。鉴于此,欧佩克和美国能源信息署这两大机构也分别下调了石油需求预测,国际油价跟随下跌,加重了业者的谨慎观望心态。本月国内前期停车的石化企业陆续开车,市场货源供应压力逐步加大。而终端需求迟迟不见起色,目前下游工厂开工率维持在 60%~80% 左右,因对后市缺乏信心,多数随用随拿,不敢贸然囤货。这使得多数石化库存渐增,为了缓解库存压力,石化企业节后频繁下调出厂价,价格的快速下调加重了市场的恐慌情绪,多数商家积极让利出货,但实盘成交并不乐观。随着前期价格的走跌,下旬市场逐步企稳,并且部分地区出现了小幅反弹的迹象,然而低迷的需求未能给予强力支撑,加上国际油价月底持续下行,聚烯烃市场在偏空因素主导下,再次震荡走软。

(2) 工程塑料

国庆节后 PC 市场并未延续节前拉涨行情,10 月份整体以震荡下行为主,市场交投气氛较差,贸易商信心受挫明显。整体来看,上旬基本在假期中度过,中旬市场气氛整体偏弱,但因供应暂未得到补充加之节后单体的强劲上扬,虽终端需求较差,但整体暂无明显下行走势。临近下旬,市场集中到货,特别是低端料大量涌入,在廉价料充斥的流通领域,中高档受到拖累,商谈重心出现了大幅的下探。期间单体的下行也为市场走软埋下伏笔。本月来看美金市场暂未出现明显的下调,中高档报价维持坚持,低端小幅走软,但成交情况较差,多数 PC 生产企业被迫将装置开工率大幅的下调。本月下游需求面更是乏善可陈,前期相对稳定的水桶市场转入淡季,改性以及板材市场表现更是不尽人意,本月中旬举行的广交会听闻也鲜有订单达成,市场整体在下行通道中运行,成交寡淡。

(卓创资讯)