

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.002

无卤阻燃 ABS 复合材料的制备与阻燃性能研究^{*}

周健,李磊,吴成旭,朱雯,杨雁玲

(江苏理工学院材料工程学院,江苏常州 213001)

摘要:采用酚醛树脂、磷酸酯、硼酸锌或聚硅氧烷组成复合阻燃剂,与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂通过熔融挤出混合制备无卤阻燃 ABS 复合材料。分别研究磷酸酯、聚硅氧烷、硼酸锌用量对无卤阻燃 ABS 复合材料阻燃性能的影响,考察了阻燃 ABS 复合材料的热分解行为,观察了无卤阻燃 ABS 复合材料燃烧产物表面的炭层形貌。实验结果表明,酚醛树脂/磷酸酯复合成炭阻燃体系能有效提高 ABS 的阻燃性能;硼酸锌和聚硅氧烷对 ABS/酚醛树脂/磷酸酯体系阻燃存在阻燃协同效应,提高成炭量;与聚硅氧烷相比,硼酸锌阻燃协同效果较好。

关键词:无卤阻燃;复合材料;协同效应;炭层

中图分类号:TQ327.5

文献标识码:A

文章编号:1001-3539(2013)01-0009-04

Preparation and Flame Retardancy of No-halogen Flame-retardant ABS Composite

Zhou Jian, Li Lei, Wu Chengxu, Zhu Wen, Yang Yanling

(School of Materials Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract : The composite flame retardant consisted of phenol aldehyde resin(PF), phosphate, zinc borate or polysiloxane with acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) resin was melted extrusion blending to prepare the no-halogen flame-retardant ABS composite. The influence of content of phosphate, polysiloxane and zinc borate on flame retardancy of flame-retardant ABS composite was studied respectively. The thermal decomposition behavior of flame-retardant ABS composite was studied and combustible surface carbon layer was observed. The results show that PF / phosphate composite charred system can elevate flame retardancy of ABS composite effectively. Zinc borate and polysiloxane have flame-retardant synergistic effects and increase charred content for flame-retardant ABS composite. Compared with polysiloxane, zinc borate has better flame retardant synergy effects.

Keywords : no-halogen flame retardant ; composite ; synergy effects ; carbon layer

ABS 树脂是由苯乙烯、丁二烯、丙烯腈组成的三元共聚物。由于 ABS 树脂具有优良的加工性能、综合力学性能,以及高光泽、优异的电镀性能和价格适中等优点,被广泛用于汽车工业、机械工业、电子电器等领域中。ABS 树脂的极限氧指数 (LOI) 只有 18%,易燃烧,难以满足安全防火的使用要求。目前国内阻燃 ABS 材料主要采用卤系阻燃剂(如四溴双酚 A、溴化环氧齐聚物、十溴联苯醚等)与氧化锑组成的协效系统,赋予 ABS 很高的阻燃性,但其存在生烟量大、环保、耐光性差等问题,因此研究和开发无卤阻燃材料是 ABS 复合材料未来发展的必然趋势。目前以采用磷阻燃剂、氮磷阻燃剂、硅系阻燃剂的无卤阻燃 ABS 复合材料研究报道较多^[1-7]。笔者采用磷酸酯、硼酸锌 (ZB)、酚醛树脂 (PF) 和聚硅氧烷组成高效复合阻燃剂,制备无卤阻燃 ABS 复合材料,同时研究了该复合阻燃剂在阻燃 ABS 中的阻燃机理,这对研制与开发无卤环保阻燃 ABS 复合材

料具有重要的应用意义。

1 实验部分

1.1 原材料

ABS 树脂: 747S, 台湾奇美实业有限公司;
热塑性 PF: 2123, 太仓市康盛化工原料有限公司;
磷酸酯: PX-220, 浙江万盛化学有限公司;
聚硅氧烷: L5-4, 德国瓦克公司;
ZB: 济南泰星精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: SHR-10A 型, 江苏白熊机械集团
张家港市万塑机械有限公司;
双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 中国广达橡塑机械
厂;

^{*} 国家自然科学基金项目 (40973046)

联系人: 周健, 教授, 主要从事高分子材料改性加工

收稿日期: 2012-11-07

注塑机:HYF-600型,宁波海鹰塑料机械有限公司;

平板硫化机:XLB-D型,常州市第一橡塑设备厂;

热重(TG)分析仪:SDT-Q600型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400 NII型,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将ABS树脂和PF分别于80,50℃下鼓风干燥4h,然后与阻燃剂按照一定比例添加到高速混合机中混合均匀,采用双螺杆挤出机挤出造粒,获得无卤阻燃ABS复合材料颗粒,挤出温度为150~195℃。将挤出颗粒在80℃干燥4h,使用注塑机注射成型标准试样。注塑温度150~190℃,注塑压力80MPa。

1.4 性能测试与表征

LOI按GB/T 2406.2-2009测试;

TG分析:空气气氛,气流量为50 cm³/min,温度范围从室温到700℃,升温速率为10℃/min;

碳层形貌分析:将氧指数试验后得到的炭层经表面喷金后采用SEM观察。

2 结果与讨论

2.1 磷酸酯含量对ABS/PF复合材料阻燃性能的影响

复合材料中PF作为成炭剂,其质量分数固定为9%。图1示出磷酸酯含量对ABS/PF复合材料的LOI的影响。由图1可见,未添加磷酸酯的复合材料的LOI为18.9%,阻燃效果差。其主要原因是在ABS中单独添加PF时,虽然PF富含炭,但是缺乏酸源,难以形成致密的炭层,不能产生阻燃效果。随着磷酸酯含量增加,复合材料的LOI明显增加,当磷酸酯质量分数增加到15%时,其LOI达到28%。其主要原因是磷酸酯在该复合材料燃烧过程中分

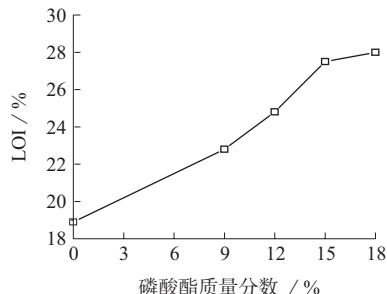


图1 磷酸酯含量对ABS/PF复合材料LOI的影响

解产生了足够的酸源,与PF炭源结合,在其表层产生了大量致密的炭层,有效阻隔空气,导致了其LOI较大幅度地提高。这表明磷酸酯和PF在ABS复合材料中有显著的阻燃协同效应。

图2和图3分别是纯ABS和ABS/PF/磷酸酯(76/9/15)在空气中的TG和微分热重(DTG)曲线。由图可见,当热分解温度达到近600℃时,纯ABS燃烧物残留率为0,而阻燃ABS复合材料的燃烧物残留率达到10%。表明加入PF和磷酸酯后,ABS复合材料的成炭率明显提高,其原因可能是加入阻燃剂后增加了成炭化学反应,而炭层作为传热介质的屏障,可以阻挡外部氧气和热量向内部扩散,从而延缓内层聚合物的热分解,提高了阻燃性能^[8],使最大热分解速率温度由430℃升高到450℃。

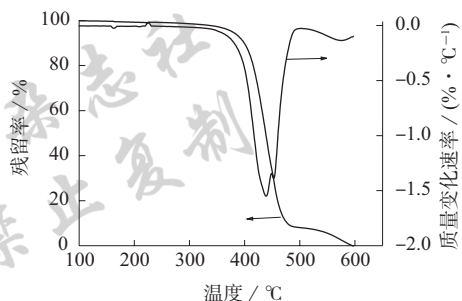


图2 ABS的TG和DTG曲线

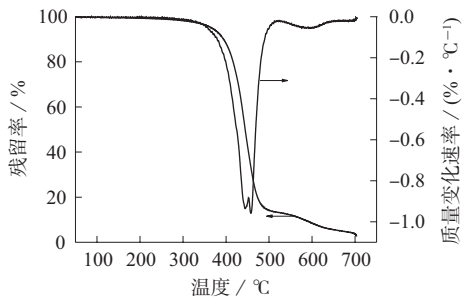


图3 ABS/PF/磷酸酯复合材料的TG和DTG曲线

2.2 ZB含量对ABS/PF/磷酸酯复合材料阻燃性能的影响

图4示出PF质量分数9%,磷酸酯质量分数15%时,ZB含量对ABS/PF/磷酸酯复合材料LOI的影响。由图4可见,当ZB质量分数为2%时体系LOI出现最大值28.6%。说明该阻燃体系添加少量ZB与PF/磷酸酯并用可取得较PF/磷酸酯单独使用时更好的阻燃效果。其原因是ZB与磷酸酯分解产生的酸作用生成了氧化硼(一种棕色玻璃状物质),填补了炭层一些缝隙,减少了挥发成分的逸出,抑制了材料的阻燃,提高了材料阻燃性能。

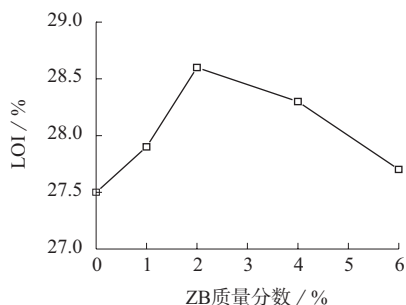


图4 ZB 含量对 ABS/PF/磷酸酯复合材料 LOI 的影响

图5和图6分别是ABS/PF/磷酸酯(76/9/15)和ABS/PF/磷酸酯/ZB(75/9/15/1)体系在空气中的TG和DTG曲线。对比发现,在超过460℃时,含ZB体系各温度下残余量高于未含ZB体系,表明ZB主要是在高温阶段分解促进体系成炭。由DTG曲线可见,添加ZB后,体系热分解最大速率温度变小,峰形变窄,也表明ZB改变了成炭体系的成炭途径。

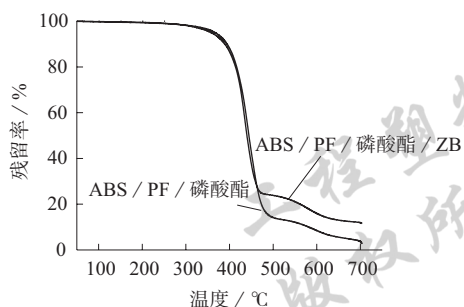


图5 ABS/PF/磷酸酯和ABS/PF/磷酸酯/ZB的TG曲线

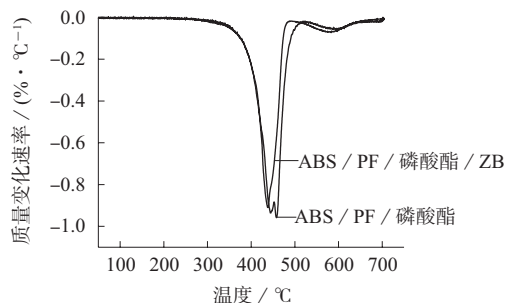


图6 ABS/PF/磷酸酯和ABS/PF/磷酸酯/ZB的DTG曲线

2.3 聚硅氧烷含量对 ABS/PF/磷酸酯复合材料阻燃性能的影响

图7为PF质量分数9%,磷酸酯质量分数15%时,聚硅氧烷含量对ABS/PF/磷酸酯复合材料LOI的影响。由图7可见,随着聚硅氧烷用量增加,复合材料的LOI有所增大,表明聚硅氧烷对阻燃ABS具有一定的协效阻燃作用。其主要原因是聚硅氧烷主链含硅氧链节,在高温下形成的炭层中硅

氧链节有助于形成连续的、抗氧化的硅酸盐或氧化硅保护层,该硅酸盐层或氧化硅,具有较高的网络分数值,呈链层状网络,可提高炭层的抗高温氧化性能^[9],从而改善了材料的阻燃性能。

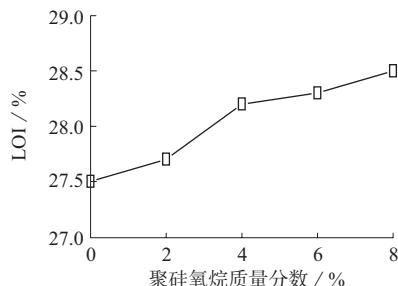


图7 聚硅氧烷含量对 ABS/PF/磷酸酯复合材料 LOI 的影响

图8和图9分别是ABS/PF/磷酸酯(76/9/15)和ABS/PF/磷酸酯/聚硅氧烷(72/9/15/4)体系在空气中的TG和DTG曲线。从图8可见,添加聚硅氧烷后在炭层容易氧化分解的温度区间残余量略高,但总的来说添加聚硅氧烷对阻燃体系热分解曲线影响较小。从图9可见,聚硅氧烷的加入不影响阻燃体系的最大热分解速率峰值。这主要是因为聚硅氧烷在热分解过程中,只是自身分解成键能较高的Si—C键,增加炭层的抗热氧稳定性。

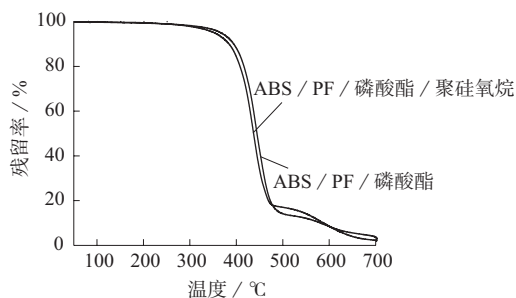


图8 ABS/PF/磷酸酯和ABS/PF/磷酸酯/聚硅氧烷的TG曲线

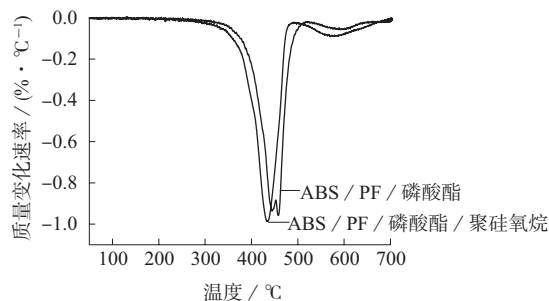
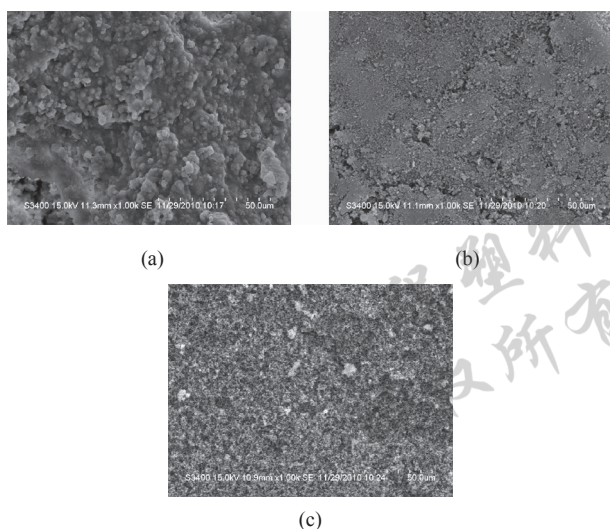


图9 ABS/PF/磷酸酯和ABS/PF/磷酸酯/聚硅氧烷的DTG曲线

2.4 不同阻燃体系燃烧残余物 SEM 分析

图10为ABS/PF/磷酸酯(76/9/15), ABS/PF/磷酸酯/ZB(75/9/15/1)和ABS/PF/

磷酸酯/聚硅氧烷(72/9/15/4)三种体系燃烧残余物的 SEM 照片。成炭型阻燃体系关键在于短时间内在燃烧表面形成连续致密且均匀的有效耐热层,隔断燃烧传热和传质途径。从图 10a 可明显看到该体系表面产生炭层,但不够致密,存在较大孔洞,这是由于 PF 在 ABS 中分散不均匀,燃烧时形成的炭层不均匀,不能完全阻止阻燃 ABS 内部与外界进行热和质的交换,不利于切断燃烧途径,因而不易自熄。图 10b 与图 10a 相比,阻燃 ABS 炭层形貌产生明显变化,炭层空隙变小。这与 ZB 的阻燃机理有关,ZB 通过改变聚合物的热降解行为,促进了成炭剂 PF 在酸作用下成炭。图 10c 与图 10a 相比,阻燃 ABS 炭层形貌产生较大变化,炭层变得均匀,孔洞缝隙减少。



a—ABS/PF/磷酸酯;b—ABS/PF/磷酸酯/ZB;
c—ABS/PF/磷酸酯/聚硅氧烷

图1 不同ABS复合材料燃烧残余物的SEM照片

3 结论

(1) 磷酸酯阻燃剂对 ABS 具有较好的阻燃作用,但对成炭作用效果不佳。

(2) 少量的 ZB 与磷酸酯在 ABS 中能产生良好的阻燃协同作用,而且明显降低发烟量。

(3) 聚硅氧烷与磷酸酯在 ABS 中具有一定阻燃协同作用,但阻燃效率低于 ZB 与磷酸酯体系。

参考文献

- [1] 陈力,蔡绪福,任显诚. 苯乙烯树脂的无卤阻燃研究进展[J]. 塑料,2005,34(2):18-25.
Chen Li, Cai Xufu, Ren Xiancheng. Recent development in halogen-free flame retardant styrene resin[J]. Plastics, 2005, 34(2):18-25.
- [2] 韩建竹,夏英,蹇锡高,等. 膨胀型无卤阻燃 ABS 的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用,2007,35(1):8-11.
Han Jianzhu, Xia Ying, Jian Xigao, et al. Preparation and property of intumescent halogen-free flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(1):8-11.
- [3] Ying X, Xi G J, Jian F L, et al. Synergistic effect of montmorillonite and intumescent flame retardant on flame retardance enhancement of ABS[J]. Polymer Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(3):227-232.
- [4] Dongquy H, Jinwan K, Bok N J. Synthesis and performance of cyclic phosphorus-containing flame retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93:2 042-2 047.
- [5] Dongquy H, Jinwan K. Synthesis and application of bicyclic phosphorus flame retardants[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93:36-42.
- [6] 张敏,李如钢. 有机硅阻燃剂的研究进展[J]. 有机硅材料,2009, 23(1):51-54.
Zhang Min, Li Rugang. Research process on silicone flame retardants[J]. Silicone Material, 2009, 23(1):51-54.
- [7] 李永华,曾幸荣,刘波,等. 有机硅树脂与溴系阻燃剂协同阻燃 ABS 的研究[J]. 塑料工业,2004,32(1):13-16.
Li Yonghua, Zeng Xingrong, Liu Bo, et al. Study on synergistic effect of silicone resin and tetrabrom-bisphenol A dis(2, 3-dibromopyl)ether on flame retardant ABS[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(1):13-16.
- [8] Kangjun S, Jinhwan K J, Young B. Towards the development of thermally latent novolac-based char formers for ABS resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91:1 513-1 521.
- [9] 徐培苍,李如璧,孙建华,等. 硅酸盐熔体分子网络分数值的高温拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2003,23(4):721-725.
Xu Peicang, Li Rubi, Sun Jianhua, et al. High temperature Raman spectroscopic study of molecular network fractional dimension value in the silicate melts[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, 23(4):721-725.

福建省改性塑料技术基地开发驱虫农膜母粒

日前,福建省改性塑料技术开发基地制备出具有驱虫功能的母粒。据悉,该母粒是以高效低毒驱虫剂(氟虫隆、乙虫脒、双甲脒三种复配)、PE 蜡分散剂、硅酸钙保温剂、硅烷偶联剂、紫外光吸收剂、E/VAC 树脂为原料,采用包覆分散、偶联处理、密炼共混、挤出切粒工艺,制备出具有驱虫功能的

母粒。此外,该母粒可以 3%~4% 的比例添加到 PE-LD 树脂中,通过吹塑工艺制成薄膜,用于农田覆盖种植蔬菜瓜果类作物,由于薄膜中驱虫剂的缓慢释放,可有效地驱杀害虫,减少农业生产成本,避免农药与蔬菜瓜果直接接触,大幅度减少作物农药使用量及残留,有利于提高作物产量和质量。目前,该技术已获得专利授权。(塑橡网)