

分子筛对无卤阻燃 PC /ABS 合金性能的影响

翟 森 张胜炆 针 锐

(广州科苑新型材料有限公司, 广州 510860)

摘要 采用分子筛与磷酸酯类阻燃剂(P-2)复配制备了高耐热、无卤阻燃聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金。研究了4A分子筛、13X分子筛与P-2复配对PC/ABS合金阻燃性能、力学性能、热稳定性的影响。结果表明,分子筛与P-2的复配能有效地缩短PC/ABS合金余焰燃烧时间;分子筛使PC/ABS合金体系的韧性降低,刚性提高,耐热性能提高;P-2与经偶联剂处理的4A分子筛复配而成的阻燃剂的性能较好。

关键词 聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料合金 分子筛 磷酸酯类阻燃剂 阻燃性 热稳定性

聚碳酸酯(PC)具有冲击强度高、抗蠕变、尺寸稳定性好、耐热、透明、介电性能优良等优点,但同时也存在加工流动性差、容易发生应力开裂、缺口敏感等缺点。而丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)能够降低PC的内应力和熔体粘度,改善PC对制品厚度的敏感性及其加工性能^[1]。

随着电子电器行业的发展,各类电子元件的发热量急剧上升,这就对家用电器行业所用外壳材料的耐热性提出了更高要求^[2]。如何提高无卤阻燃PC/ABS合金的耐热性及阻燃性是目前该合金材料研究的热点之一。磷系阻燃剂因具有无卤、低毒、对PC/ABS阻燃效果好的特点而成为研究热点,但磷系阻燃剂的引入会降低PC/ABS合金的耐热性。

分子筛由于其具有独特的孔道结构,多被应用于石油催化、吸附等领域,而应用于无卤阻燃PC/ABS合金中的报道却很少。笔者首次将分子筛引入磷系阻燃剂中与其复配,研究了复配阻燃剂阻燃PC/ABS合金的燃烧性能、力学性能及热稳定性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 201-10, 美国陶氏化学有限公司;
ABS: 8391, 上海高桥石化有限公司;
磷酸酯类阻燃剂(P-2): 工业品, 市售;
4A分子筛: 工业品, 广州市恒邦精细化工有限公司;
13X分子筛: 工业品, 汇盈化学产品实业(泉州)有限公司;
其它助剂: 市售。

1.2 仪器和设备

同向双螺杆挤出机: MM型, 江苏美芝隆机械有限公司;
注塑机: HQT-980型, 震雄塑料机械有限公司;

司;
熔体流动速率(MFR)仪: ZR11452型, 深圳市新三思材料检测有限公司;
热变形温度试验机: ZWK1302-3型, 深圳市新三思材料检测有限公司;
万能拉伸机: CMT6104型, 深圳市新三思材料检测有限公司;
简支梁冲击试验机: XJJ-55型, 济南天辰机器有限公司。

1.3 试样制备

将PC在120℃下真空干燥4~6h, ABS、增容剂在90℃下真空干燥2~4h。然后将PC、ABS、增容剂、阻燃剂及助剂按照表1的质量比混合均匀, 用双螺杆挤出机在机筒温度为205~240℃下挤出造粒, 得PC/ABS合金粒料。根据前期实验结果, 笔者固定PC、ABS的质量比为3/1。将PC/ABS合金粒料在120℃下真空干燥2~4h; 然后在注塑机上制成标准试样。

表1 PC/ABS合金配方

试样编号	各组分质量比
1 [#]	PC: ABS: P-2 = 60: 20: 12
2 [#]	PC: ABS: P-2: 4A = 60: 20: 12: 1
3 [#]	PC: ABS: P-2: 4A 处理 = 60: 20: 12: 1
4 [#]	PC: ABS: P-2: 13X = 60: 20: 12: 1

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 测试速率 50 mm/min;
弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率 2 mm/min;
冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试;
MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 230℃/50 kN;

热变形温度按 GB/T 1634 - 2004 测试, 压力 1.82 MPa。

2 结果与讨论

2.1 不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的阻燃性能

图 1 示出不同 P-2/分子筛复配阻燃剂对 PC/ABS 合金燃烧性能的影响。从图 1 可以看出, 在阻燃体系中加入 4A、13X 分子筛可以有效缩短离火后的余焰燃烧时间, 2[#] 试样的第一余焰时间比 1[#] 试样缩短 0.2 s, 4[#] 试样的第一余焰时间比 1[#] 试样缩短 0.1 s, 2[#] 试样的第二余焰时间比 1[#] 试样缩短 4 s, 4[#] 试样的第二余焰时间比 1[#] 试样缩短 4.6 s, 在此体系中, 4A 及 13X 分子筛与 P-2 具有一定的阻燃协同作用。这可能是因为在高温下, 分子筛分解产生的 SiO₂、Al₂O₃ 与 P-2 反应, 形成了高反应活性的磷酸盐物质(铝-磷酸盐、硅-磷酸盐), 增加了膨胀炭层的稳定性, 从而使成炭量提高^[3]。

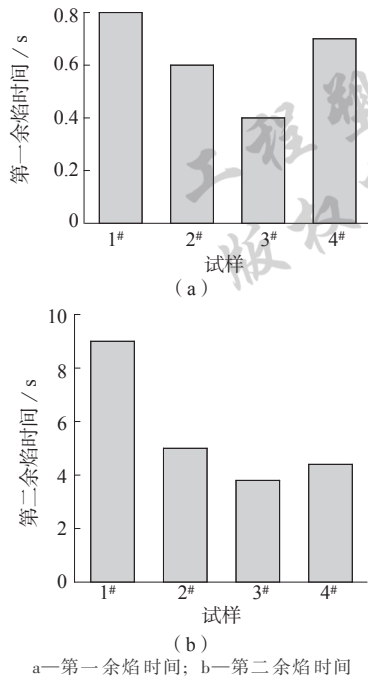


图 1 不同 P-2/分子筛复配阻燃剂对 PC/ABS 合金燃烧时间的影响

4A 分子筛与 13X 分子筛对 PC/ABS/P-2 合金阻燃性能影响的不同主要由于两者结构及硅铝比的不同。分子筛是一类由硅氧四面体和铝氧四面体通过共用氧原子相互连接成骨架结构的三维多孔无机材料, 由 SiO₂、Al₂O₃ 及碱土金属组成。根据组成中的 SiO₂、Al₂O₃ 含量的不同, 即硅铝比的不同, 可得到耐酸性及热稳定性不同的分子筛^[4]。由图 1 可知,

硅铝比小的 4A 分子筛更有利于 PC/ABS/P-2 合金阻燃性能的提高, 这一结果与分子筛在聚烯烃协同阻燃中的结果一致^[5]。

由图 1 还可看出, 加入经偶联剂处理的 4A 分子筛的 PC/ABS/P-2 合金比未经偶联剂处理的 4A 分子筛 PC/ABS/P-2 合金的第一余焰及第二余焰时间分别缩短 0.2 s 及 1.2 s, 这说明经偶联剂处理的 4A 分子筛与 P-2 的协同阻燃效果好于未处理的 4A 及 13X 分子筛, 是因为偶联剂处理增加了 4A 分子筛与 PC/ABS 合金基体界面相容性。

2.2 不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的耐热性能

图 2 示出不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的热变形温度。由图 2 可知, PC/ABS/P-2 合金中加入 4A 及 13X 分子筛, 热变形温度由 76.3℃ 分别提高至 80.1℃ 及 80.3℃, 加入经偶联剂处理的 4A 分子筛后, PC/ABS/P-2 合金的热变形温度提高至 83.5℃。这是因为合金的热变形温度受基体聚合物的熔点所支配, 加入无机粉体分子筛后, 熔点上升, 耐热性提高^[6]。另外, 经偶联剂处理后的 4A 分子筛与 PC/ABS 合金基体的相容性较未经偶联剂处理的 4A 分子筛要更好, 从而其耐热性更好。

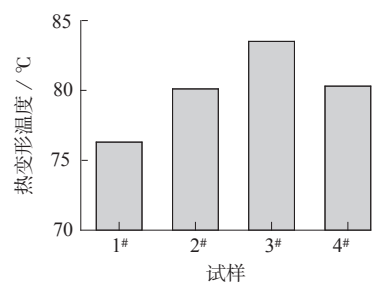


图 2 不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的热变形温度

2.3 不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的力学性能

表 2 列出不同复配阻燃剂阻燃 PC/ABS 合金的力学性能。由表 2 可以看出, 加入分子筛后, PC/ABS/P-2 合金的韧性大幅度下降, 这可能是因为分子筛的加入破坏了原来 PC/ABS/P-2 合金中的

项 目	试 样			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
拉伸强度 /MPa	55.15	56.64	59.22	59.03
断裂伸长率 /%	18.14	25.79	29.75	21.68
弯曲强度 /MPa	71.95	74.80	77.21	77.08
弯曲弹性模量 /GPa	2.46	2.56	2.60	2.61
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	48.11	19.05	21.04	12.09
MFR/g · (10 min) ⁻¹	11.4	14.40	15.60	16.80

相分布,降低了相界面能^[7]。

2[#]试样的韧性较 4[#]试样好,这可能是因为表面活性性较强的 4A 分子筛^[8]与 PC/ABS 合金基体间具有良好的相容性和较高的界面相互作用力,而表面活性性较弱的 13X 分子筛与 PC/ABS 合金基体的亲和性较差所致。

虽然 4A、13X 分子筛使合金材料的韧性降低,但由于两者同属结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐,具有较高的强度,使合金的拉伸强度分别提高了 1.49、3.88 MPa,弯曲强度分别提高了 2.85、5.13 MPa。

从表 2 还可看出,在合金材料的加工性能方面也体现出分子筛与 P-2 的协同作用。加入 4A、13X 分子筛后,合金材料的 MFR 由未加时的 11.4 g/(10 min) 分别提高至 14.4、16.8 g/(10 min)。合金材料 MFR 的提高主要是由于分子筛在高温时的强润滑作用所致^[9]。

3 结论

(1) 分子筛与 P-2 具有良好的阻燃协同效应,4A 分子筛与 P-2 的阻燃协同效果要好于 13X 分子筛。

(2) PC/ABS/P-2 合金中加入 4A 分子筛,热变形温度可提高约 4℃,加入经偶联剂处理的 4A 分

子筛热变形温度可提高约 7℃。

(3) 加入分子筛后,PC/ABS/P-2 合金的韧性降低,刚性提高,加工性能得到改善。

参考文献

- [1] 王彦飞,刘颖,吴大鸣.无卤阻燃 PC/ABS 合金[J].塑料,2010,39(1):72-74.
- [2] 彭乔华,夏祖西,于新华,等.无卤阻燃 PC 及 PC/ABS 合金研究进展[J].工程塑料应用,2008,36(8):75-77.
- [3] 夏英.新型无卤阻燃 ABS 复合材料的研究[D].大连:大连理工大学,2008.
- [4] 陈连璋.沸石分子筛催化[M].大连:大连理工大学出版社,1990.
- [5] Bourbigot S, Le B M. Zeolites: New synergistic agents for intumescent fire retardant thermoplastic formulations—criteria for the choice of the Zeolite[J]. Fire Mater, 1996, 20(3): 145-154.
- [6] 方晨鹏,陈日新,杨辉.高强度耐热阻燃 PC/ABS 塑料合金研究[J].材料科学与工程学报,2004,22(6):875-877.
- [7] 项赛飞,钟明强,徐斌.PC/ABS 多相体系的制备及性能研究[J].塑料工业,2006,34(6):23-25.
- [8] 吕志平,范新素,胡彩霞.分子筛对聚丙烯/成核剂体系结晶行为的影响[J].高分子材料科学与工程,2005,21(6):165-169.
- [9] 韦平.分子筛对 APP-PER 与 PP/APP-PER 膨胀阻燃体系热行为与催化作用的 XPS/TGA 研究[D].北京:北京理工大学,2001.

INFLUENCES OF ZEOLITES ON THE PROPERTIES OF HALOGEN-FREE PC/ABS ALLOY

Zhai Sen, Zhang Shengyang, Zhen Rui

(Guangzhou Keyuan Innovative Materials Co. Ltd., Guangzhou 510860, China)

ABSTRACT Halogen-free flame retardant Polycarbonate (PC) / Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) alloy was prepared by using zeolites and phosphates flame retardant (P-2). Influences of P-2 and zeolites (including 4A and 13X) on behavior of flame resistance, mechanical properties and heat resistance of PC/ABS alloy were studied. Flame resistance test showed that the P-2/zeolites composite flame retardant shortened the burning time of PC/ABS alloy effectively. Compared with PC/ABS/P-2, the toughness of PC/ABS/P-2/zeolites was worse, stiffness and heat resistance was better. The flame retardancy of P-2/modified 4A composite flame retardant was superior.

KEYWORDS PC/ABS alloy, zeolites, phosphates flame retardant, flame retardant, heat stability

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市 108 信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878057 E-mail:epa@epa1973.com