

无卤阻燃 PC/ABS 合金性能及应用

程从亮^{1,2} 李 萍^{1,2}

(1.安徽建筑工业学院材料与化学工程学院,合肥 230022; 2.安徽建筑工业学院先进建筑材料安徽省省级重点实验室,合肥 230022)

张 伟

(南京立汉化学有限公司,南京 211100)

摘要 通过非等温热失重方法对无卤阻燃剂双酚 A 双磷酸二苯酯(BDP)和 Sb_2O_3 及其复配体系,以及采用该类阻燃剂的聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金的热分解行为进行了研究;同时,对采用该类阻燃剂的 PC/ABS 合金的力学性能、阻燃性能进行了研究,并通过扫描电镜对加入 BDP 的 PC/ABS 合金的微观结构进行了研究。结果表明,BDP/ Sb_2O_3 为 7/3、质量分数为 10% 时,合金的综合性能优良,氧指数达到 29.5%,缺口冲击强度达到 84.23 kJ/m^2 ;BDP 对 PC/ABS 合金具有一定的增容效果。合金可用于汽车行业、电子电器等行业。

关键词 聚碳酸酯/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物合金 双酚 A 双磷酸二苯酯 Sb_2O_3 无卤 阻燃

聚碳酸酯(PC)具有突出的冲击韧性、宽的使用温度、良好的电绝缘性能和尺寸稳定性等优点,但是其不足之处为熔体粘度大、加工成型困难(特别是加工大型制品),容易产生应力开裂、缺口敏感性大、不耐溶剂,且价格昂贵。(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有良好的耐冲击性和加工流动性,价格也比较便宜,因而得到广泛的应用,但是因耐热性、耐候性能差,力学性能不够理想而限制了它的应用。PC 与 ABS 树脂共混所得到的 PC/ABS 合金在性能上可形成互补,即合金可具有 PC 和 ABS 二者的优良性能。一方面共混合金的耐热性、冲击强度及拉伸强度优于 ABS;另一方面其熔体粘度比 PC 低,加工性能比 PC 好,制品内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性也大大降低。

随着 PC/ABS 合金的发展和环境对材料的生态要求,开发无卤阻燃 PC/ABS 合金越来越受到重视^[1]。笔者主要通过热失重方法对无卤阻燃剂双酚 A 双磷酸二苯酯(BDP)^[2-3]和 Sb_2O_3 及其复配体系,以及采用该类阻燃剂的 PC/ABS 合金的热分解行为进行了研究;在此基础上,通过对采用该类阻燃剂的 PC/ABS 合金力学性能的研究,并通过扫描电镜(SEM)进行分析,得到一种性能优良的无卤阻燃 PC/ABS 合金材料,可用于汽车、机械、家电、计算机、通讯器材、办公设备等方面。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: K-75E, 日本 KOTETSU 株式会社;

ABS: 0215A, 中国石油股份有限公司吉林石化分公司;

BDP: 工业品, 广州宇青化工有限公司;

Sb_2O_3 : 化学纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

真空干燥箱: 2K-82A 型, 上海实验仪器总厂;

双螺杆混炼挤出机: TE-30 型, 科亚挤出机械研究所;

双辊混炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

注塑机: 67-100/80 型, 上海橡胶机械厂;

热重分析(TG)仪: SDT-Q600 型, 美国 TA 公司;

氧指数测试仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂;

冲击试验机: XJJ-500 型, 承德机械有限责任公司;

电子拉力试验机: RG3010 型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

热变形维卡温度(HDT)测定仪: XRW-300HB 型, 承德市考思科学检测有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400A 型, 承德普惠检测设备制造有限责任公司。

1.3 试样制备

在一定温度下,将 ABS 树脂与阻燃剂在双辊混炼机上进行充分混合。然后将制得的 ABS/阻燃剂母料与 PC 均匀混合,在双螺杆挤出机上进行熔融共混挤出、冷却、造粒,得到阻燃 PC/ABS 合金粒料。双螺杆挤出机的共混挤出温度为:一区 200℃,二区 220℃,三区 230℃,四区 230℃,五区 230℃,机头 230℃;螺杆转速 180 r/min。PC 和 ABS 在共混前必

须充分干燥,干燥条件为: PC 120℃ /8 h; ABS 80℃ /8 h; ABS/阻燃剂母料 80℃ /8 h。将粒料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

(1) 热稳定性 以 10℃ /min 的升温速度对样品进行扫描,测定样品的 TG 曲线。工作气氛为氮气,流量为 100 mL/min;

(2) 阻燃性能 氧指数按 GB/T 2406 - 1993 进行测试,试样为 50 mm ×10 mm ×4 mm;测试条件为常温、常压;

(3) 力学性能 拉伸性能按照 GB/T 1040 - 1992 进行测试,拉伸速度为 50 mm/min;冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 进行测试;

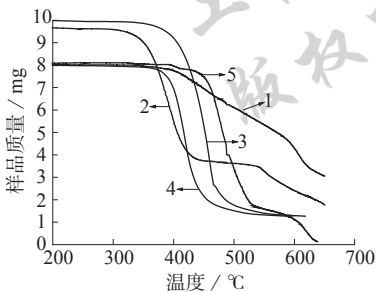
(4) HDT 按照 GB/T 1634 - 1979 进行测试,加热速率 120℃ /h;

(5) MFR 测试前合金的干燥条件为 80℃ /8 h,测试条件为 2.16 kg,210℃。

2. 结果与讨论

2.1 不同阻燃体系的 TG 分析^[4]

Sb₂O₃、BDP、BDP/Sb₂O₃、PC/ABS、PC/ABS/BDP/Sb₂O₃ 的 TG 试验结果见图 1。



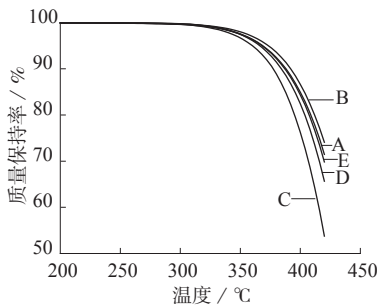
1—Sb₂O₃; 2—BDP; 3—BDP/Sb₂O₃ (7/3);
4—PC/ABS 合金 (70/30); 5—PC/ABS/BDP/Sb₂O₃ (70/30/7/3)

图 1 PC/ABS 合金和各阻燃剂的 TG 曲线

从图 1 可知, BDP 起始热分解温度为 320.3℃, Sb₂O₃ 为 415℃, BDP/Sb₂O₃ 复合体系为 329℃, PC/ABS 合金为 305℃ 左右, PC/ABS/BDP/Sb₂O₃ 为 317℃。可以看出 Sb₂O₃ 的加入使 BDP 的起始热分解温度提高近 9℃, 达到 329℃, 高于 PC/ABS 合金起始热分解温度 305℃, Sb₂O₃ 和 BDP 具有一定协同阻燃效果, PC/ABS 合金中加入复合阻燃剂提高了 PC/ABS 合金的起始热分解温度。

2.2 不同 BDP/Sb₂O₃ 对比对阻燃体系热稳定性的影响^[5]

不同 BDP/Sb₂O₃ 配比阻燃体系的 TG 曲线见图 2。通过对图 2 的分析,可以得到表 1 的数据。



A—BDP; B—BDP/Sb₂O₃ (7/3); C—BDP/Sb₂O₃ (6/4);
D—BDP/Sb₂O₃ (5/5); E—BDP/Sb₂O₃ (4/6)

图 2 不同 BDP/Sb₂O₃ 配比阻燃体系的 TG 曲线

表 1 不同 BDP/Sb₂O₃ 配比阻燃体系的 TG 分析数据

阻燃体系	起始分解温度 /℃	快速分解温度 /℃	失重 5% 的温度 /℃	失重 10% 的温度 /℃	TG 曲线正切温度 /℃
A	320.3	409.8	340.1	357.4	359
B	329.1	412.7	353.8	372.1	363
C	317.6	407.7	346.6	364.4	356
D	318.7	404.8	348.5	367.3	364
E	319.3	413.0	348.9	368.1	366

从表 1 可以看出, BDP 与 Sb₂O₃ 的配比与复合阻燃体系热稳定性之间表现出一种比较复杂的关系。当 BDP/Sb₂O₃ 的配比为 7/3 时, 其起始分解温度明显提高; 而当 BDP/Sb₂O₃ 的配比为 6/4 时, 复合阻燃体系的分解温度降低; 随着 Sb₂O₃ 的用量增加到与 BDP 为 1/1 时, 复合阻燃体系的热稳定性又开始提高, 进一步增加 Sb₂O₃ 的用量, 使 BDP 与 Sb₂O₃ 的配比达到 4/6 时, 复合阻燃体系的分解温度则再次提高, 但低于 BDP 的分解温度, 说明 Sb₂O₃ 的用量在 BDP/Sb₂O₃ = 7/3 左右比较合适。

2.3 不同配比阻燃体系的阻燃 PC/ABS 合金的阻燃性能

不同配比阻燃体系的阻燃 PC/ABS 合金的氧指数见表 2。

表 2 不同配比阻燃体系的阻燃 PC/ABS 合金的氧指数

阻燃体系	A	B	C	D	E
氧指数 /%	28	29.5	27	25.5	26.5

注: PC/ABS = 70/30; 复合阻燃体系质量分数均为 10%。

从表 2 可以看出, 在阻燃体系中加入 Sb₂O₃ 可以将其分解温度适当提高(表 1), 阻燃合金的氧指数在 BDP/Sb₂O₃ 配比为 7/3 时达到最大, 其后随 Sb₂O₃ 的增加呈先下降后上升趋势。Sb₂O₃ 的用量还要根据合金的综合性能加以确定。

从表 2 还可以看出, 复合阻燃体系 B 的加入使合金的阻燃性能得到很大的提高, 合金的氧指数超过了 29%, 阻燃效果比较好。当复合阻燃体系中 BDP 和 Sb₂O₃ 的质量比为 7/3、总量占合金质量分

数的 10% 时,合金的阻燃效果最优,当 BDP 和 Sb_2O_3 的质量比为 1/1 时,合金的阻燃效果最差。

2.4 PC/ABS/BDP/ Sb_2O_3 阻燃合金的物理力学性能^[6-9]

PC/ABS/BDP/ Sb_2O_3 阻燃合金的物理力学性能见表 3。

表 3 PC/ABS/BDP/ Sb_2O_3 阻燃合金的物理力学性能

项 目	阻燃体系			
	a	b	c	d
缺口冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	69.43	72.58	84.23	75.35
弯曲强度/MPa	32.36	39.74	48.89	38.35
断裂伸长率/%	20.60	25.69	26.81	25.53
拉伸强度/MPa	54.40	48.97	47.72	46.73
HDT/ $^{\circ}\text{C}$	98.5	96.9	92.7	85.3
MFR/ $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	2.5	3.5	4.8	5.5

注: PC/ABS = 70/30; 复合阻燃体系为 BDP/ Sb_2O_3 = 7/3; a—复合阻燃体系质量分数 5%, b—7.5%, c—10%, d—12.5%。

从表 3 可以看出,复合阻燃体系的加入降低了 PC/ABS 合金的拉伸强度;当其质量分数小于 10% 时提高了合金的弯曲强度和缺口冲击强度,但当其质量分数为 12.5% 时,二者又降低了。这可能是由于在树脂基体中引入适量的复合阻燃体系后,由于 BDP 具有一定的增容作用,使 PC 和 ABS 的相容性提高,使得 PC/ABS 合金的弯曲强度和缺口冲击强度提高。若复合阻燃体系太多使合金结构产生缺陷,反而使两者降低。

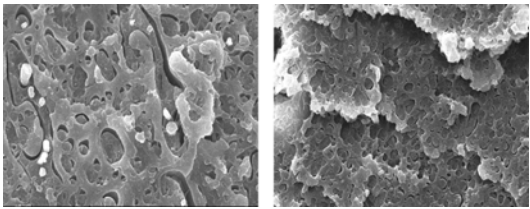
从表 3 还可以看出,复合阻燃体系的加入降低了 PC/ABS 合金的 HDT。复合阻燃体系含量的增加使阻燃合金的 HDT 降低,主要是因为 BDP 熔点很低,常温下为液态,因而降低了合金的 HDT。

2.5 PC/ABS 合金的微观结构

尽管 PC/ABS 合金属于典型的部分相容体系,不加入增容剂合金体系即可形成均匀的分散,并且在相界面间具有良好的结合。但是在实际应用中,特别是在对合金的力学性能有较高要求的情况下,也需要对合金体系进行增容处理,进一步提高两相的相容性,以改善共混体系的分散形态,使其在应力作用下具有优异的力学性能。笔者在 PC/ABS 合金制备过程中不需加入增容剂,通过阻燃剂 BDP 的加入即可以使 PC/ABS 合金具有很好的相容性。

为了更直观地观察 BDP 对 PC/ABS 合金的增容效果,笔者对加或不加 BDP 的 PC/ABS 合金进行了 SEM 观察,如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当向 PC/ABS 合金中加入一定量的 BDP 后,合金内部呈层状分布,分散相尺寸



(a) (b)

a—PC/ABS = 70/30; b—PC/ABS/BDP = 70/30/7

图 3 加或不加 BDP 的 PC/ABS 合金的 SEM 照片

明显减小,且分布均匀,相界面比较模糊。这表明 BDP 的加入有一定的增容效果,在一定程度上改善了 PC/ABS 合金的相容性。

2.6 无卤阻燃 PC/ABS 合金的应用

该无卤阻燃 PC/ABS 合金具有良好的阻燃性和冲击性能、较高的 HDT 和较低的熔体粘度,合金的流动性及冲击性能达到了极佳的平衡,合金的加工性能得到很好的改善。该合金可用于汽车、电子电器行业如汽车仪表板、车轮护盖、手机外壳、薄壁元器件等。该合金已在南京立汉化学有限公司批量生产,产品得到汽车配件制造商等厂家一致好评。

3 结论

(1) 复合阻燃体系 (BDP/ Sb_2O_3 = 7/3) 质量分数为 10% 时,PC/ABS 合金的综合性能最好,其氧指数可达 29.5%,缺口冲击强度 84.23 kJ/m^2 。

(2) 随着复合阻燃体系 BDP/ Sb_2O_3 的含量在合金中的比例增加,合金的 HDT 降低, MFR 增加,加工性能提高,同时在 BDP/ Sb_2O_3 质量分数小于 10% 时其缺口冲击强度增加。

(3) BDP/ Sb_2O_3 复合阻燃体系的热分解行为与配比密切相关,当 BDP/ Sb_2O_3 质量比为 7/3 时,其热稳定性较好。

(4) BDP 对 PC/ABS 合金有一定的增容作用,能提高 PC/ABS 合金的相容性和缺口冲击强度。

参考文献

[1] 廖兵,陈鸣才,黄玉惠,等.聚碳酸酯/ABS 共混物的阻燃化研究[J].高分子材料科学与工程,1994(3):89-93.
[2] 李效军,李秀云,王月欣,等.缩合型磷酸酯类阻燃剂 BDP 的合成研究[J].河北工业大学学报,2005,34(2):74-77.
[3] 樊亚绒.PC/ABS 共混物中的磷酸酯阻燃剂[J].国外塑料,1995(4):34-36.
[4] Zong Ruowen, Hua Yuan, Wang Shaofeng, et al. Thermogravimetric evaluation of PC/ABS/montmorillonite nanocomposite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83: 423-428.
[5] 张伟,傅永林,林明德,等.阻燃 PC/ABS 合金热稳定性的研究[J].中国塑料,2004,18(4):34-37.
[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] 梁基照. PC/ABS 合金力学性能研究[J]. 现代塑料加工与应用, 2004, 16(4) : 15 - 18 .

[8] Ishikawa M. Stability of plastic deformation and toughness of poly-carbonate blends with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer[J]. Polymer, 1995, 36(11) : 2 203 - 2 210 .

[9] 张微微, 刘丽, 司丽. PC/ABS 共混体系性能研究[J]. 塑料科技, 2003(4) : 27 - 29 .

PROPERTIES AND APPLICATIONS OF NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT PC/ABS ALLOYS

Cheng Congliang^{1,2}, Li Ping^{1,2}

(1. School of Materials & Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China;

2. Anhui University of Architecture, Anhui Province Key Laboratory of Advanced Architectual Materials, Hefei 230022, China)

Zhang Wei

(Nanjing Lihan Chemical Co. Ltd., Naning 211100, China)

ABSTRACT The heat stability of flame-retardant PC/ABS alloys containing bisphenol-A bis(diphenyl phosphate) (BDP)-anti-mony trioxide composite flame retardant was studied with nonisothermal decomposition approaches. The mechanical and flame retardance properties of the PC/ABS alloys were studied also. The micro-structure of the PC/ABS alloys containing BDP was characterized by SEM. The results indicated that when the proportion of BDP and Sb₂ O₃ was 7/3 and 10% in PC/ABS alloys, the performance of the PC/ABS alloys was well. None-charpy impact strength was 84.23 kJ/m², OI was 29.5% . The compatibilization of BDP with PC/ABS was obviously. The PC/ABS alloys could be used in automobile industry and electrical appliance industry.

KEYWORDS PC/ABS alloys, bisphenol-A bis(diphenyl phosphate), antimony trioxide, non-halogen, flame-retardancy

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、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,以方便买卖双方的有效交流与沟通。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(250031) 电话:0531 - 85878057 传真:0531 - 85947355 E-mail: epa@epa1973.com

鞍 山 君 利 工 程 塑 料 有 限 公 司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001: 2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经 理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@ 163. com
总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@ 163. com
地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225
电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803