

无卤阻燃 PC/ABS 合金的研制及应用

陶 宇¹ 胡伟波² 俞进见² 赖 铭¹ 陶国良¹

(1. 江苏工业学院, 常州 213164; 2. 常州市改性塑料有限公司, 常州 213614)

摘要 研究了间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP)、增容剂和增韧剂对聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金阻燃性能的影响。结果表明,在PC/ABS合金体系中加入14份阻燃剂RDP,并配以适量的增容剂、增韧剂及其它助剂,可制得阻燃性能和力学性能优良的无卤阻燃PC/ABS合金,可满足轨道交通列车用内装饰材料的技术要求。

关键词 无卤 阻燃 PC/ABS 合金

聚碳酸酯(PC)/(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)合金具有优良的加工性能和力学性能,应用领域广泛^[1]。为满足某些应用领域的防火安全要求,PC/ABS合金必须具有良好的阻燃性。以前大都采用溴类阻燃剂和氧化锑阻燃剂并用的方法来提高PC/ABS合金的阻燃性,但含卤阻燃材料燃烧时可放出有毒的卤化氢气体和大量烟雾,甚至产生二恶烷等致癌物,严重影响了人们生命财产的安全,无卤阻燃材料将是今后发展的方向^[2-5]。笔者采用磷系阻燃剂、自制的增容剂和增韧剂等助剂并用的复配技术,开发出符合环保阻燃标准和力学性能要求的无卤车用阻燃PC/ABS合金材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: 粒料, 302, 美国陶氏化学公司;

ABS: 粒料, PA747S, 台湾奇美实业有限公司;

马来酸酐(MAH)接枝ABS(ABS-g-MAH): 自制;

间苯二酚双(二苯基磷酸酯)(RDP): 江苏雅克化工有限公司;

聚四氟乙烯(PTFE): 昆山爱达斯工业设计有限公司;

增韧剂: 502, 南京盛东化工有限公司;

其它助剂: 工业级, 市售。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: TE-30 型, 南京科亚公司;

注塑机: CJ150 型, 上海橡胶机械厂;

氧指数测试仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂;

拉力试验机: LJ-500 型, 广州试验仪器厂;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德机械有限责任公司;

真空干燥机: 2K-82A 型, 上海实验仪器总厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM6360A 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

将PC粒料在100℃干燥24 h, 将ABS、增容剂ABS-g-MAH、阻燃剂RDP和增韧剂等人在80℃下干燥2 h, 然后将它们加入到高速混合机中高速混合3~4 min 出料。将上述预混料在双螺杆挤出机中挤出造粒, 得到无卤阻燃PC/ABS粒料。利用注塑机将烘干后的无卤阻燃PC/ABS粒料注塑成标准试样。其中挤出机各段温度分别设置为200、240、240、240、250、260、260、250℃, 机头温度为250℃, 螺杆转速为25 r/min。注塑机各段温度分别为200、230℃, 机头温度为250℃, 注塑压力为90 MPa, 冷却时间为25 s。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992 测试;

简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043-1993 测试;

热变形温度按GB/T 1634.2-2004 测试;

氧指数按GB/T 2406-1993 测试;

燃烧性能按ANSI/UL 94-2003 测试;

将试样断面喷金处理后, 用SEM观察断面形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂用量对PC/ABS合金性能的影响

固定PC、ABS、ABS-g-MAH的用量分别为70、24、6份^[6], 考察阻燃剂RDP用量对PC/ABS/ABS-g-MAH合金阻燃性能和力学性能的影响, 结果见表1。

表 1 RDP 用量对 PC/ABS/ABS-g-MAH 合金阻燃性能的影响

RDP 用 量/份	氧指 数/%	垂直燃 烧等级	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	缺口冲击强 度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
0	21.5	V-2	50.01	37	45.44
6	22.4	V-2	51.20	38	41.05
8	22.8	V-2	51.86	39	38.41
10	23.5	V-2	52.29	40	36.53
12	25.5	V-1	54.31	39	31.64
14	27.0	V-0	55.79	28	20.45
16	26.4	V-0	54.00	23	17.86
18	26.1	V-0	54.15	20	14.38
20	25.0	V-1	52.38	18	12.21

由表 1 可知, RDP 使合金的阻燃性能显著提高, 这是因为含有 RDP 的 PC/ABS 合金受高温或被引燃时, RDP 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, 在材料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, RDP 受热分解产生的磷的含氧酸多系粘稠状物质, 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和保护焦炭层不被继续氧化, 有利于提高材料的阻燃性^[7]。由表 1 还可看出, 随着 RDP 用量的增加, 合金的阻燃性能先提高后降低, 当 RDP 用量达到 14 份时, 合金的氧指数为 27.0%, 阻燃等级达到 UL 94 V-0 级。但当 RDP 用量为 20 份时, 因为 RDP 熔点低, 加料时在设备壁上的粘结加大, 在合金中分散困难, 反而导致合金的阻燃性能降低。

由表 1 可见, RDP 有助于提高合金的拉伸性能, 这是由于 RDP 与合金尤其是合金中的 PC 有很好的相容性, 低分子阻燃剂的加入有助于合金的塑化; 但随着 RDP 用量的增加, 其在合金中的分散困难, 导致拉伸性能降低。RDP 对合金的冲击性能影响较大, 随着用量的增加, 合金的冲击性能下降明显。这主要是由于 RDP 与合金中的(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)相容性较差, 而 SAN 对合金的冲击性能贡献最大, RDP 影响了合金原有的结构。

2.2 增容剂用量对 PC/ABS 合金性能的影响

在合金体系中加入大量的阻燃剂会使材料的力学性能下降, 因此应选用合适的增容剂来改善体系的力学性能, 一般是在其中加入聚乙烯接枝共聚物、聚丙烯接枝共聚物、(苯乙烯/顺丁烯二酸酐)共聚物/(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物[SMAH/(E/VAC)]、氨基化 SAN、(甲基丙烯酸酯/丁二烯/苯乙

烯)共聚物(MBS)等^[8]。为简便操作和降低成本, 笔者确定选择 ABS-g-MAH 作为增容剂。表 2 列出在 RDP 用量为 14 份, 并保持体系中 PC 与 ABS(包括 ABS-g-MAH 的用量)的用量为 100 份、质量比为 7 3 的条件下 ABS-g-MAH 用量对 PC/ABS/RDP 合金性能的影响。

表 2 ABS-g-MAH 用量对 PC/ABS/RDP 体系性能的影响

ABS-g-MAH 用量/份	氧指 数/%	拉伸强 度/MPa	断裂伸 长率/%	缺口冲击强 度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
2	26.1	39.16	18	18.44
4	26.5	52.29	21	19.53
6	27.0	55.79	28	20.45
8	26.6	55.62	25	22.32
10	26.4	54.00	23	23.86

由表 2 可知, 增容剂的加入提高了合金的力学性能, 随着 ABS-g-MAH 用量的增加, 合金的拉伸强度、断裂伸长率和缺口冲击强度均有所提高。这是因为 ABS-g-MAH 能与 PC 的端羟基或端羧基反应, 在共混过程中形成 PC-g-ABS 而起到增容作用, 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, 而且 ABS-g-MAH 中的酸酐官能团能在高温及剪切力的作用下与 PC 发生酯交换反应^[9]。当增容剂 ABS-g-MAH 的用量为 6 份时, 合金的综合性能最佳。

2.3 增韧剂用量对 PC/ABS 体系性能的影响

为进一步优化材料的综合性能, 笔者在增容剂改性的基础上又进行了增韧剂共混改性试验。表 3 列出在 PC、ABS、ABS-g-MAH、RDP 用量分别为 70、24、6、14 份时增韧剂用量对 PC/ABS/ABS-g-MAH/RDP 合金性能的影响。

表 3 增韧剂用量对阻燃 PC/ABS/ABS-g-MAH/RDP 合金性能的影响

增韧剂用量/份	氧指 数/%	垂直燃 烧等级	拉伸强度/ MPa	缺口冲击强 度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
4	25.4	V-0	52.37	22.71
6	25.3	V-0	52.87	25.03
8	25.1	V-0	53.61	28.45
10	24.9	V-1	51.90	29.89

由表 3 可知, 增韧剂的加入有利于提高材料的冲击性能, 而对拉伸强度和阻燃性的影响并不大。若从增韧理论中的银纹-剪切带机理来解释, 可以认为合金中以颗粒状存在的增韧剂充当了应力集中点, 当受到外力作用时, 产生大量银纹和剪切带, 吸收大量能量, 所以提高了合金的缺口冲击强度。

2.4 防滴剂对 PC/ABS 合金性能的影响

为使阻燃 PC/ABS 合金具有较好的综合性能,

笔者还向体系中添加防滴剂 PTFE。结果表明, PTFE 的加入能有效改善材料在燃烧过程中的熔体滴落现象, 并对体系的氧指数有少量的贡献, 其用量以 0.4 份左右为最佳。这是由于 PTFE 熔点高 (323 ℃), 在合金加工温度 (200 ~260℃) 下仍不熔, 但在共混剪切力下易于原纤化进而形成网络, 这种形态结构在燃烧时可以增加熔体粘度和熔体弹性, 从而可以防止熔融滴落^[10]。

2.5 无卤阻燃 PC/ABS 合金的结构

图 1 为无卤阻燃 PC/ABS 合金试样断面的 SEM 照片。图 1 中的 A 处为 ABS 颗粒, 其与 PC 界面比较清晰, 说明此处两相之间结合能力较差, 粘接力低。图 1 中的 B 处同样是 ABS 颗粒, 此处两相间界面模糊, 说明此处两相有较好的结合能力, 粘接力高。纵观图 1 不难发现, 类似 B 处区域所占比例远多于类似 A 处所占比例, 这说明所制备的阻燃 PC/ABS 合金的力学性能相对较好。图 1 中的 C 处为阻燃剂, 由于与 PC 折光率不同, 所以含阻燃剂处呈现出明显的亮斑, 图 1 中亮度分散较为均匀, 这说明阻燃剂在 PC/ABS 合金内分散较好。

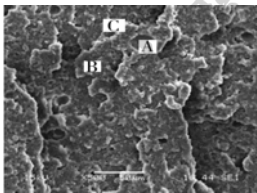


图 1 经增容、增韧处理后的 PC/ABS 合金的 SEM 照片

3 无卤阻燃 PC/ABS 合金的应用

国外也将阻燃 PC/ABS 合金材料用于列车车辆和轨道交通车辆内饰板, 主要有美国通用电器公司的 Cylcoloy 2000 系列、德国拜耳公司的 Bayblend FR 系列及韩国 LG 公司的阻燃 PC/ABS 合金等^[11]。表 4 列出笔者制备的阻燃 PC/ABS 合金与德国拜耳公司的 Bayblend FR2000 的性能对比。由表 4 可知, 自制的阻燃 PC/ABS 合金与国外同类产品相比较, 其力学性能和阻燃性能已经达到同等水平, 可以取代进口产品。目前常州市改性塑料有限公司参照国外的标准, 采用该技术生产的无卤阻燃 PC/ABS 合金已经用于轨道交通列车内装饰材料。阻燃 PC/ABS 合金材料的开发对于节约外汇, 提高高档列车

表 4 自制阻燃 PC/ABS 合金与德国拜耳公司的 Bayblend FR 2000 的性能对比

项目	自制 PC/ABS 合金	Bayblend FR 2000
拉伸强度 /MPa	52.87	46
断裂伸长率 /%	28	70
缺口冲击强度 ¹⁾ /J · m ⁻¹	438	427
密度 /g · cm ⁻³	1.13	1.21
热变形温度 /℃	99	80
垂直燃烧等级	V-0	V-0

注: 按 ASTM D256-2004 测试。

内装饰材料的国产化水平具有重要的意义。

4 结论

(1) 阻燃剂 RDP 对 PC/ABS 合金材料具有良好的阻燃作用, 加入 14 份时材料的阻燃等级达到 V-0 级; 配以适量的增容剂、增韧剂可有效改善合金材料的力学性能。

(2) 防滴剂 PTFE 能有效防止 PC/ABS 合金燃烧时的滴落现象, 用量以 0.4 份左右为宜。

(3) 研制的阻燃 PC/ABS 合金的综合性能优良, 能够满足轨道交通列车用内装饰材料的要求。

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] Niao Weidong, He Peixin. Study on the flame-retardance and thermal stability of the anhydridecured epoxy resin flame-retarded by triphenyl phosphate and hydrated alumina[J]. Journal of Fire Sciences, 2001, 19: 369-377.

[3] Arthur F, Wilkie C A. Fire retardancy of polymeric materials[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2000: 72-81.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 原永威, 李学训, 吴靖嘉. PC/ABS 合金研究的进展[J]. 兰化科技, 1994(3): 46-48.

[7] 王勇, 胡晓, 祈闻, 等. 阻燃 PC/ABS 燃烧性能的锥形量热仪研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(5A): 484-487.

[8] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 186-192.

[9] 韩永芹. PC/ABS 合金的力学性能的研究[J]. 上海塑料, 2007(1): 19-21.

[10] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[11] 曹文鑫. PC/ABS 合金的开发和应用现状[J]. 化工新型材料, 2001(8): 37-40.

PREPARATION STUDY AND APPLICATION OF NON-HALOGEN
FLAME-RETARDANT PC/ABS ALLOY

Tao Yu¹, Hu Weibo², Yu Jinjian², Lai Ming¹, Tao Guoliang¹

(1. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Plastic Modification Co. Ltd., Changzhou 213164, China)

ABSTRACT The effect of resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP) , compatibilizer, plasticizer on the flame retardance of PC/ABS was researched. The results showed that PC/ABS blend system with non-halogen flame retardancy and good comprehensive mechanical properties could be obtained by adding 14 parts flame-retardant RDP, 6 parts compatibilizer and other assistants. It could satisfy the requirements of interior material of railway industry.

KEYWORDS non-halogen, flame retardance, PC/ABS, alloy

华邦公司纳米尼龙投放市场

平顶山华邦工程塑料有限公司研发的纳米尼龙工程塑料已成功投放市场,受到客户的好评。与普通尼龙相比,该产品的弯曲弹性模量提高 1.5 ~2 倍,热变形温度提高,热膨胀系数可减小至原来的 1/2,耐磨性和耐热性也得到提高。同时纳米尼龙的阻燃性、阻隔性、透明性、着色性、导电性和电磁性能也得到了相应提高,复合材料的尺寸稳定性提高,密度及冲击强度不变,且具有很好的回收性。(芳)

可替代邻苯二甲酸酯类的新型增塑剂

一种基于异双脱水山梨糖醇的新型增塑剂可望替代人们持有异议的邻苯二甲酸酯类增塑剂。含有这种增塑剂的 PVC 比含有邻苯二甲酸酯的 PVC 材料更匀滑且更透明,迁移性也更好。异双脱水山梨糖醇酯在功能上可与相对应的邻苯二甲酸酯相媲美。异双脱水山梨糖醇酯生产时可获得高产率、高纯度,并具有极好的色度。

现在已经开发了 15 种不同的异双脱水山梨糖醇增塑剂,现有的毒性数据表明,该增塑剂无毒、不敏感、无致变效应,同时无刺激效应。(慧)

我国己烯基共聚聚乙烯国产化须提速

HDPE 和 LLDPE 是聚乙烯的主要品种,目前我国基本采用 1-丁烯作为共聚单体生产这两类树脂,因为 1-丁烯在国内价廉易得。但是,国外生产商目前已经趋向于用 1-己烯作为共聚单体,生产出的聚乙烯产品性能之优异,是 1-丁烯共聚的聚乙烯树脂难以比拟的。用 1-己烯作为共聚单体,可以使聚乙烯的抗冲和抗撕裂性能得到较大改善,且可改善韧性。业界专家认为,己烯基共聚聚乙烯国产化须提速。扬子石化研究院高级工程师魏正英介绍,塑料一般由两种或两种以上的单体共同聚合而成,合适的单体是改善塑料性能的关键。目前,美国和欧洲的 LLDPE 基本已将 1-己烯作为共聚单体,而亚洲由于共聚单体资源及应用现状有所差别,还是主要以 1-丁烯作为共聚单体。从性能考虑,我国加快发展己烯基共聚聚乙烯势在必行。

我国 HDPE 和 LLDPE 生产装置大多采用 20 世纪七八十年代的引进技术,以 1-丁烯作为共聚单体,产品牌号少。后来引进的装置中虽然可生产 1-己烯共聚牌号,但由于国内缺乏 1-己烯资源,大多数仅在开车初期考核验收期间试生产过 1-己烯共聚牌号。目前已见的公开报道,可全部采用 1-己烯作为共聚单体进行大规模聚乙烯(主要是 HDPE)生产的,国内还只有上海金菲石油化工有限公司等个别企业。该公司 7 大系列 23 个牌号己烯基共聚聚乙烯产品自 1998 年投产并推向市场以来,十分畅销,已经占领了聚乙烯树脂各种用途

专用料的高端市场,极具竞争力。最近据报道,燕山石化的 1-己烯生产装置也已投产,今年预计销售 4000 余吨。此外,一些生产塑料的石化企业也曾使用 1-己烯共聚聚乙烯,但有的相关装置还在建设中,有的处于工业试生产阶段,市场投放量较少。

从塑料制品发展角度看,己烯基共聚聚乙烯的市场要远优于丁烯基产品,预计 2010 年国内市场己烯基共聚聚乙烯的潜在需求量将达到 370 万 t 左右,不过该市场份额由国外产品主导还是由低端的如丁烯基共聚产品主导,目前尚无法确定。魏正英认为,己烯基共聚聚乙烯的市场主要集中在三个领域。一是吹塑专用料,这与农用大棚膜向功能化、高端化发展的趋势密不可分。目前该类薄膜专用料主要依赖进口,就是由于国产己烯基共聚聚乙烯产量不足。二是滚塑专用料,目前国内滚塑厂家已有近百家,但所需专用料主要依靠进口。三是电缆料,开发高质量的这类产品具有较好的市场前景。

随着我国塑料工业快速发展,结构性过剩和短缺将日益严重,即普通产品多、专用牌号少的矛盾突出,而发展己烯基共聚聚乙烯,将可大大加快我国聚乙烯专用料开发速度,提升专用料比例。但目前我国 1-己烯共聚单体十分缺乏,明显影响了塑料新牌号的开发生产,已经成为我国聚烯烃产业发展的瓶颈。从我国实际情况出发,发展 1-己烯生产很有必要。令人欣喜的是,目前我国已有多个厂家在研发 1-己烯工艺方面取得了进展,1-己烯正式投入大规模工业生产指日可待,届时己烯基共聚聚乙烯的市场状况也有望得到较大的改善。(中化)

陶氏化学公司将退出丙烯酸羟烷基酯市场

陶氏化学公司近日宣布,将于 2007 年底停止生产和销售丙烯酸羟烷基酯(HAA)产品。陶氏 HAA 产品线包括丙烯酸羟乙酯(HEA)和丙烯酸羟丙酯(HPA)。这些产品主要销售给大型涂料配方生产商,应用于汽车面漆。

陶氏全球 HAA 产品经理 Chris Kok 解释说:“由于原材料成本提高、行业生产能力过剩以及市场向低酸性 HAA 产品转变而导致需求不足,陶氏在 HAA 市场上的竞争力大幅下降。此外,经过仔细研究,我们认为如果把资源和资金投入到其他更具增长潜力的项目,不但更契合陶氏重视产品创新和市场的原则,而且可以创造出更多的价值。我们的工作重心是确保忠诚客户的无缝过渡,并采取一切合理的措施将对客户业务的影响缩减到最小。”

这一决策不会影响陶氏作为领先丙烯酸和丙烯酸酯生产商的地位,因为这些产品独立于 HAA 生产线之外。

(陶化)