

无卤阻燃 PC/ABS 合金的研制及应用

石建江^{1,2} 陈宪宏² 肖 鹏¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007; 2. 湖南大学, 长沙 410007)

摘要 研究了聚磷酸铵(APP) 复合无卤阻燃体系对聚碳酸酯(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 与 ABS 的质量比为 7 3 的 PC/ABS 合金体系中加入 30 份 APP 复合阻燃剂, 并配以 15 份复合增容体系及其它助剂, 可制得综合性能较好的无卤阻燃 PC/ABS 合金。用该合金制作的电脑显示器外壳取得了较好的使用效果。

关键词 聚磷酸铵 季戊四醇 PC/ABS 合金 阻燃 应用

近年来, 随着经济的发展, 特别是当今社会提倡的可持续发展, 人们的环保和安全意识已经有了较大幅度的提高, 对生态环境和生命价值的关注也更为重视。因此, 阻燃材料的使用范围越来越广泛, 对环境的友好性要求越来越高。传统的卤系阻燃聚碳酸酯(PC) /(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS) 合金由于其对环境的不友好而使其潜在的危害表现日益明显, 在很多行业中的应用已经受到了限制, 欧盟 RoHS^[1] 及 WEEE^[2] 两个指令的颁布(自 2006 年 7 月 1 日起施行), 更是把传统的卤系阻燃 PC/ABS 合金的使用范围限制得更小。笔者以 PC/ABS 合金为基体, 以聚磷酸铵(APP) 复合体系为阻燃剂, 研制出了一种环保型阻燃 PC/ABS 合金, 达到了 IT 行业电脑器材的要求并得到了应用。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: 201, 美国杜邦公司;

ABS: 747, 台湾奇美集团;

(甲基丙烯酸甲酯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(MBS): 温州润华化工实业公司;

增容剂: 自制;

APP: 市售;

季戊四醇(PER): 市售;

其它助剂均为分析纯。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: KS-36 型, 江苏昆山科信塑料机械有限公司;

注塑机: T80 型, 无锡格兰塑料机械制造有限公司;

万能材料试验机: QT/10 型, 美国 ASTM 公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-50 型, 承德试验机有限责任公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

氧指数测定仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器厂。

1.3 试样制备及处理

先将 APP 和其它辅助阻燃剂与 PC、ABS 及其它助剂的混合物于 265 ~ 285℃ 经双螺杆挤出机挤出造粒, 粒料烘干后经注塑机制样, 注塑温度 265 ~ 280℃, 注塑压力 85 MPa 左右。试样成型后在 (23 ± 2)℃、湿度为 (50% ± 5%) 的环境中放置 (24 ± 1) h 后按国家标准测试试样性能。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

垂直水平燃烧性能按 GB/T 2408-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂种类对阻燃效果的影响

图 1 为未阻燃的 PC/ABS 合金及含有 15 份不同阻燃剂的 PC/ABS 合金的阻燃性能比较, 其中溴系阻燃剂为十溴联苯醚和三氧化二锑的复合体系。

由图 1 可以看出, 加入 15 份阻燃剂后, Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 对于 PC/ABS 合金几乎没有阻燃效果, APP 复合阻燃剂的阻燃效果仅次于溴系阻燃剂和红磷阻燃母料的阻燃效果。但是溴系阻燃剂在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘、腐蚀性气体及有毒致癌物质^[3]; 红磷阻燃母料由于其自身的颜色较深导致无法制得浅色制品。而 APP 复合阻燃剂在燃烧时产生的烟雾和熔滴物比溴系阻燃剂大为减少, 并且自身为白色粉末状物质, 避免了红磷阻燃

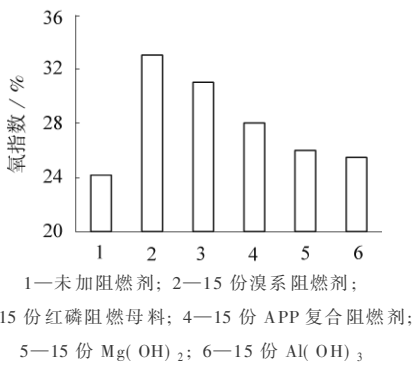


图 1 PC/ABS 合金及含不同阻燃剂的 PC/ABS 合金的阻燃性能
母料颜色较深的缺点。由此可见,APP 复合阻燃剂是一种效率较高、无毒、低烟的环保型阻燃剂。所以选用 APP 复合阻燃体系作为阻燃剂。

2.2 APP 阻燃体系的复合

表 1 为在 PC/ABS 体系中加入不同阻燃剂的阻燃性能实验结果。

表 1 不同复配阻燃剂对 PC/ABS 合金阻燃性能的影响

阻燃剂组成	氧指数 / %	阻燃等级	熔融物滴落情况
30 份 APP	27	FV - II	严重
22 份 APP + 8 份 PER	33	FV - 0	无
22 份 APP + 8 份 Mg(OH) ₂	29	FV - II	轻微
22 份 APP + 8 份 Al(OH) ₃	29	FV - II	有

从表 1 看出, Mg(OH)₂ 和 Al(OH)₃ 与 APP 复配后具有一定的阻燃增效作用,可使 PC/ABS 合金的氧指数提高到 29%,但由于其只能减少或不能明显减少 PC/ABS 合金在燃烧时的熔融物滴落,不能使合金达到 FV - 0 级的阻燃性能。而加入 22 份 APP 与 8 份 PER 复配阻燃 PC/ABS 合金的氧指数为 33%,阻燃性能达到 FV - 0 级,而且在燃烧时基本没有熔融物滴落,从而避免了熔滴物引起的继续燃烧。这是因为 APP 在高温下发生分解反应,生成的磷酸是较强的脱水剂,可促使 PER 发生分子内脱水生成醚键,反应生成的磷酸酯和醚结构进一步加热、降解、交联生成不饱和的富炭结构,加速成炭反应的进行,有效隔绝温度、火焰的进一步传播^[4]。因此,笔者采用 APP 与 PER 的复配体系作为阻燃剂。

2.3 阻燃剂用量对 PC/ABS 合金阻燃性能的影响

图 2 示出 APP 复合阻燃剂用量对 PC/ABS 合金阻燃性能的影响。由图 2 可以看出,随着 APP 复合阻燃剂用量的增加,PC/ABS 合金的阻燃性能逐渐提高。当 APP 复合阻燃剂的用量达到 30 份时,PC/ABS 合金材料的氧指数达到了 33%。经垂直燃烧实验表明,这时其阻燃等级已达到 FV - 0 级;如

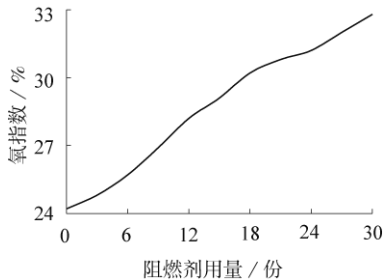


图 2 阻燃剂用量对 PC/ABS 合金阻燃性能的影响

果继续增加阻燃剂的用量,合金的阻燃性能还会增加,但是,由于 APP 复合阻燃剂加入量过多,容易挥发,在加料口容易析出冒料,对生产过程带来不良影响。同时,过多的阻燃剂也会导致合金的力学性能降低。所以采用 30 份 APP 复合阻燃剂为宜。

2.4 增容体系用量对 PC/ABS 合金冲击强度的影响

ABS 具有复杂的两相结构,由(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)为连续相、丁二烯橡胶(PB)弹性体为分散相及两相的过渡层所构成^[5]。PC 的溶解度参数为 19.4 (J/cm³)^{1/2}, SAN 的溶解度参数为 19.0 ~ 20.1 (J/cm³)^{1/2}, PB 的溶解度参数为 17.3 (J/cm³)^{1/2},聚苯乙烯(PS)的溶解度参数为 18.1 (J/cm³)^{1/2}^[6],所以 PC 与 ABS 中的 SAN 相具有一定的相容性,与其它相的相容性相对较差,因此必须对 PC 和 ABS 进行增容改性,改善 PC 与 ABS 的相容性,以提高合金的综合性能。

向含有 30 份 APP 复合阻燃剂的 PC/ABS 体系中加入 MBS 和自制增容剂(质量比 1 : 1)构成的复合增容体系。图 3 示出增容体系用量对 PC/ABS 合金缺口冲击强度和冲击强度的影响。

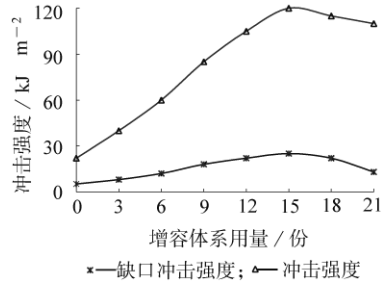


图 3 增容体系用量对 PC/ABS 合金冲击强度的影响

由图 3 可以看出,在一定范围内 PC/ABS 合金的冲击强度和缺口冲击强度随着增容体系用量的增加而提高,当增容体系用量达到 15 份时,PC/ABS 合金的两种冲击强度达到最大值,再增加增容体系用量时,合金的两种冲击强度不再增加,甚至有所降

低。这是因为 MBS 具有以橡胶组分为核的核壳结构,由于壳层是与 PC 部分相容的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[7],所以采用 MBS 作为增容剂,可以显著改进 PC/ABS 的冲击性能。另一种自制增容剂是一种接枝物,其分子的一端与 ABS 具有较好的相容性,另一端与 APP 复合阻燃剂具有较好的相容性,从而改善了 PC/ABS 体系与阻燃体系的相容性。复合增容体系的加入降低了相界面张力和分散相尺寸,提高了合金的冲击强度。但是,当增容体系用量过大时,自制的增容剂和 MBS 的分子链易在界面处相互缠结,有自成一相的趋势。由于自制增容剂和 MBS 自身的热、力学性能低于 PC/ABS 体系的性能,过多的增容体系影响了合金的相态结构,导致合金的冲击强度降低,因此,复合增容体系的用量要适当,采用 15 份为宜。

3 无卤阻燃 PC/ABS 合金在 IT 行业中的应用

实验证明,PC 与 ABS 的质量比为 7 3 时,PC/ABS 合金的综合强度、流动性、价格等都达到了一个较好的平衡点^[8]。

为了使所研制的无卤阻燃 PC/ABS 合金在 IT 行业得到应用,满足制作电脑显示器外壳前框和后罩的要求,笔者在 PC 与 ABS 的质量比为 7 3 的混合体系中加入 15 份 MBS 和自制增容剂复配的增容体系,30 份 APP 和 PER 复配的阻燃剂,并加入少许其它助剂(如偶联剂)制得了综合性能较好的无卤阻燃 PC/ABS 合金,其性能列于表 2。

表 2 无卤阻燃 PC/ABS 合金的性能

项 目	数 据
拉伸强度 /MPa	45
弯曲强度 /MPa	52
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	27
冲击强度 /kJ · m ⁻²	130
阻燃等级	FM - 0
氧指数 /%	33

从表 2 可以看出,所研制的无卤阻燃 PC/ABS

合金具有优异的力学性能和阻燃性能,适合于 IT 行业电脑器材的使用。目前用该合金制造的电脑显示器外壳在内装 15 kg 重物从 1 m 高处自由下落坠地后并无破坏,装配成电脑后在使用过程中没有出现开裂和老化现象,其性能已得到了社会广泛的认可。同时,该无卤阻燃 PC/ABS 合金已通过了通标标准技术服务有限公司广州化学实验室(SGS)的通标认证,以其对环境的友好性而具有广阔的应用前景。用其制作的电脑显示器外壳已在电脑上配套使用,并出口到欧洲、东南亚。

4 结论

(1) 对于 PC 与 ABS 的质量比为 7 3 的 PC/ABS 合金体系,22 份 APP 与 8 份 PER 复配的阻燃剂是一种效率较高、无毒、低烟的环保型阻燃体系。

(2) 在 PC 与 ABS 的质量比为 7 3 的 PC/ABS 合金体系中,MBS 和自制增容剂能有效地改善体系中各组分的相容性,提高合金的韧性。

(3) 研制的无卤阻燃 PC/ABS 合金具有较好的综合性能,可以用于制造电脑显示器外壳。

参 考 文 献

1 欧盟“废弃电子电气设备(WEEE)指令”[The waste electrical and electronic equipment (WEEE) directive]
2 欧盟“电子电气设备中禁用有害物质指令”[The restriction of hazardous substances (RoHS) directive]
3 欧育湘.实用阻燃技术.北京:化学工业出版社,2002.
4 张泽江,梅秀娟.聚磷酸铵阻燃剂的合成及阻燃机理.阻燃材料与技术,2004(2):5
5 黄锐,唐玉志,曾邦禄,等2.塑料工程手册.北京:机械工业出版社出版,2000.
6 A. E. 涅斯捷罗夫.聚合物物理化学手册.闫家宾,张玉译.北京:中国石化出版社,1995.
7 Chiang W Y, Tzeng G L. Effect of the compatibilizers on flame-retardant polycarbonate(PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) alloy. J Appl Polym Sci, 1997, 65 : 795
8 原永威,李学训,吴靖嘉,等. PC/ABS 合金研究的进展.兰化科技,1993(3):46

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NON-HALOGEN FLAME-RETARDANT PC/ABS BLEND

Shi Jianjiang^{1,2}, Chen Xianhong², Xiao Peng¹

(1. Zhuzhou Times New Materials Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China; 2. Hunan University, Changsha 410007, China)

ABSTRACT The effect of non-halogen flame-retardant ammonium polyphosphate(APP) system on the flame-retardant properties of PC/ABS blend was investigated. The results showed that PC/ABS blend system with good combination properties could be obtained by adding 30 parts flame-retardant APP system composed of PER and APP, 15 parts complex compatibilizer composed of MBS and self-made compatibilizer and other assistants into the PC/ABS blend system in which the mass ratio of PC :ABS was 7 :3. It could be acquired good application result when this material was used in making the front frame and back cover of the graphoscope.

KEYWORDS ammonium polyphosphate, pentaerythritol, PC/ABS blend, flame-retardant, application