

低烟阻燃 ABS 专用料的研制

王 硕^{1,2} 徐 鸿² 姜振华¹

(1. 吉林大学化学学院, 长春 130012; 2. 中国石油吉化集团公司精细化工技术中心, 吉林 132021)

摘要 研究了十溴联苯醚/四溴双酚 A/三氧化二锑复合阻燃体系、氢氧化镁/硼酸锌/三氧化钼复合抑烟体系对(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的阻燃、抑烟作用, 以及增韧剂对低烟阻燃体系的增韧效果, 制备了低烟阻燃 ABS 专用料。测试结果表明, 该专用料抑烟、阻燃性能及综合力学性能良好, 可满足家电、汽车等对低烟阻燃 ABS 专用料的要求。

关键词 抑烟 阻燃 ABS 改性 专用料

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)以其优良的加工、电绝缘等综合物理性能及较高的光泽和优异的电镀性能而被广泛应用于家用电器、电子、汽车部件、办公及体育用品等。但 ABS 的氧指数仅为 18.3%~20.0%, 属于易燃材料, 且 ABS 没有自熄性, 燃烧时火焰呈黄色, 并产生黑烟, 烟密度高达 720, 是各种塑料中发烟量较大的品种之一。ABS 的阻燃改性通常是添加卤系有机阻燃剂, 但研究表明, ABS 中的含溴量越大, 其烟密度越大。实验测定, 用溴类阻燃剂改性的阻燃 V-0 级 ABS 的烟密度大于 1 000, 在燃烧时产生的烟雾不仅有毒, 而且会妨碍视线, 对人身安全造成很大危害, 给救援工作带来困难。据统计, 在火灾中由于窒息而伤亡的人数远远大于灼烧伤亡的人数。因此在对 ABS 进行阻燃改性的同时, 对其进行抑烟改性的研究越来越受到人们的重视。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: 粒料, 0215A, 吉化合成树脂厂;

ABS: 胶粉, 吉化合成树脂厂;

十溴联苯醚(DBDPO)、四溴双酚 A(TBBPA): 工业级, 美国大湖公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3): 工业级, 湖南益阳锑制品有限公司;

抑烟剂: 工业级, 市售;

其它助剂: 工业级, 市售。

1.2 主要设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚公司;

注塑机: JN88E 型, 广东震雄机械厂;

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港亿利机械有限公司;

热变形维卡测定仪: XWB-300C 型, 长春市智

能仪器设备有限公司;

电子万能试验机: WSM-20K 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

冲击试验机: JJ-5.5 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)测定仪: ARZ-400C 型, 承德试验机有限公司;

水平垂直燃烧试验仪: HVR-2 型, 广州擎天公司。

1.3 试样制备

(1) 干燥

将 ABS 粒料在 80℃ 下干燥 2 h, 将阻燃剂、抑烟剂在 120℃ 下干燥 4 h。

(2) 预混

将干燥后的阻燃剂和抑烟剂加入到高速混合机中, 加入表面处理剂, 在 60~70℃ 下高速混合 5 min; 然后再加入干燥的 ABS 粒料和其它组分, 高速混合 2~3 min 出料。

(3) 造粒

将上述预混料在双螺杆挤出机中挤出造粒, 得到低烟阻燃 ABS 粒料。挤出机 4 段的温度分别为 140、190、210℃ 和 200℃, 螺杆转速为 300 r/min。

(4) 试样注塑

将烘干的低烟阻燃 ABS 粒料注塑成性能测试所需试样。注塑机各段温度分别为 50、190、205、200℃; 注塑压力为 90 MPa; 冷却时间为 25 s。

1.4 性能测试

MFR 按 GB 3682-1989 测试;

拉伸性能按 ASTM D638-1991 测试;

悬臂梁冲击强度按 ASTM D256-1992 测试;

弯曲性能按 ASTM D790 - 1992 测试;
密度按 ASTM D792 - 1991 测试;
维卡软化温度按 GB 1633 - 1989 测试;
氧指数按 GB 2406 - 1993 测试;
阻燃等级按 UL94 测试;
烟密度按 GB 8323 - 1987 测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂对 ABS 燃烧性能的影响

以 DBDPO 为主阻燃剂、Sb₂O₃ 为阻燃协效剂组成复配阻燃体系^[1]。Sb₂O₃ 用量可以为 DBDPO 用量的 1/2 ~1/4,但是 Sb₂O₃ 有促进发烟的作用,应在满足阻燃要求的情况下尽量少用,所以本实验中选取 Sb₂O₃ 的用量为 DBDPO 的 1/4。表 1 列出 DBD-PO、Sb₂O₃ 用量对 ABS 燃烧性能的影响。

表 1 DBDPO、Sb₂O₃ 用量对 ABS 燃烧性能的影响

项 目	DBDPO/Sb ₂ O ₃ 用量/份				
	4/1	8/2	12/3	16/4	20/5
氧指数/%	21	24	25	26	29
阻燃等级	缓燃	V-1	V-1 级	V-0	V-0
发烟情况	浓黑烟	浓黑烟	浓黑烟	浓黑烟	浓黑烟

由表 1 可看出,随着 DBDPO、Sb₂O₃ 用量的增加,ABS 的阻燃性能提高。但加工时挤出料条表面粗糙,注塑试样表面无光泽,脱模困难,须改善阻燃 ABS 的加工流动性。改善加工流动性的方法很多,降低粉料的用量就很有效。为此,在满足阻燃性能的条件下,可加入少量熔点较低的 TBBPA 代替加工温度下不熔的 DBDPO。这种 TBBPA 在混合温度下呈熔融态,便于和 ABS 充分混合,也有利于 DBDPO 和 Sb₂O₃ 在 ABS 基体中分散。表 2 列出 DBDPO、Sb₂O₃ 和 TBBPA 复配阻燃体系对 ABS 性能的影响。

表 2 复配阻燃剂对 ABS 性能的影响

项 目	DBDPO/ TBBPA/Sb ₂ O ₃ 用量/份			
	0/4/1	4/4/2	8/4/3	12/4/4
氧指数/%	20	25	26	29
阻燃等级	缓燃	V-1	V-0	V-0
发烟情况	浓黑烟	浓黑烟	浓黑烟	浓黑烟
MFR/g·(10 min) ⁻¹ (230℃,3.8 kg)	20.0	17.0	14.5	13.0

由表 2 可知,加入 TBBPA 后,ABS 的熔体流动性能得到改善,已可满足加工要求,且挤出料条表面光滑,注塑试样表面平整、光亮。故采用 DBDPO/TBBPA/Sb₂O₃ 复配阻燃体系可以得到阻燃与加工性能良好的 ABS。

2.2 抑烟剂对阻燃 ABS 燃烧性能的影响

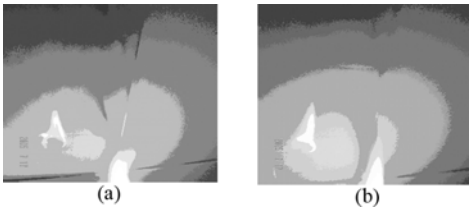
为了降低阻燃 ABS 燃烧时的发烟量,需在阻燃

体系中加入抑烟剂。抑烟剂通常是一些无机化合物、有机金属化合物、金属氧化物及盐类;此外,一些有机化合物,如有机硅、硼酸甘油酯、顺(反)-丁二酸等也有抑烟作用^[2,3]。研究表明,氢氧化镁[Mg(OH)₂]和硼酸锌(ZnBO₃)有很好的协同阻燃作用,可以在气相和凝聚相中同时起作用,降低燃烧速度,促进成炭;三氧化钼(MoO₃)主要在凝聚相中通过交联促进成炭,发挥抑烟作用。本研究选择 Mg(OH)₂、ZnBO₃ 和 MoO₃ 的复配体系作为阻燃 ABS 的抑烟剂。表 3 列出复合抑烟剂用量对 ABS 燃烧性能的影响。

表 3 复合抑烟剂用量对阻燃 ABS 燃烧性能的影响

项 目	Mg(OH) ₂ /ZnBO ₃ /MoO ₃ 用量/份				
	3/8/0	3/8/0.5	3/8/1.0	3/8/1.5	3/8/2.0
氧指数/%	28	28	29	29	29
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
发烟量	黑烟	淡黑烟	白烟	白烟	少量白烟

由表 3 可知,在阻燃 ABS 中加入 Mg(OH)₂、ZnBO₃ 后材料的发烟量有所减少,但降幅不大,再加入 MoO₃ 后材料的发烟量明显降低,几乎没有黑烟。但由于 MoO₃ 价格较高,所以在满足抑烟的情况下应尽量少用,以降低成本。本实验中 MoO₃ 用量以 1 份为宜。普通阻燃 ABS 与低烟阻燃 ABS 燃烧过程及燃烧后的样条见图 1、图 2。



a—普通阻燃 ABS; b—低烟阻燃 ABS

图 1 阻燃 ABS 燃烧过程中黑烟生成情况

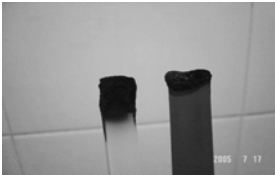


图 2 普通阻燃 ABS(右)和低烟阻燃 ABS(左)的燃烧样条

由图 1、图 2 可知,低烟阻燃 ABS 在燃烧时无黑色灰尘漂浮,燃烧后的材料成炭性好,且致密;而普通阻燃 ABS 燃烧时漂浮灰尘多,燃烧材料起泡、蓬松。

2.3 增韧剂用量对低烟阻燃 ABS 性能的影响

由于低烟阻燃 ABS 中加入了大量的阻燃剂、抑烟剂等,致使材料的力学性能尤其是冲击强度大

幅度下降,所以需要添加一定量的增韧剂来改善阻燃 ABS 的韧性。通常对 ABS 进行增韧改性,一般是在其中加入韧性聚合物如聚碳酸酯、尼龙、聚乙烯、橡胶粒子等,为了获得满意的增韧效果,还需要加入一定量的增容剂^[4]。为简便操作和降低成本,本研究选择 ABS 胶粉作为增韧剂,由于在合成 ABS 过程中就使用 ABS 胶粉,所以其与 ABS 的相容性好,无须再加入增容剂。表 4 是 ABS 胶粉用量对低烟阻燃 ABS 力学性能的影响。

表 4 ABS 胶粉用量对低烟阻燃 ABS 力学性能的影响

项 目	ABS 胶粉用量/%			
	0	5	10	15
拉伸强度/MPa	45	42	40	37
冲击强度/J·m ⁻¹	60.9	80.4	108.5	130.5
弯曲强度/MPa	76	73	71	66

由表 4 可知,随着 ABS 胶粉用量的增加,低烟阻燃 ABS 的冲击强度显著提高,但是材料的拉伸强度和弯曲强度有所下降。为了兼顾刚性和韧性,胶粉的用量以 10% 为宜。

2.4 其它助剂对低烟阻燃 ABS 性能的影响

(1) 润滑剂

为了进一步改善低烟阻燃 ABS 的加工流动性,降低制品表面糙度、提高生产效率,还应加入适量的润滑剂。本研究选用乙烯丙烯酸丁酯(EBA)和聚乙烯蜡。根据多次实验的结果,EBA 和聚乙烯蜡的用量均为 1% 时既能满足加工和制品表面质量的要求,又能满足制品性能的要求。

(2) 抗氧剂

溴系阻燃剂的加入使 ABS 在加工过程中的热氧老化性能降低,因此还需要添加适量的抗氧剂,本研究选择抗氧剂 1076 和 619F 的复配体系。根据实验的结果,将 1076 与 619F 按 1:1 复配,加入 0.2 份即能满足加工和制品要求,又比较经济。

(3) 表面处理剂

由于加入了大量的与 ABS 不相容的阻燃剂等粉料,使材料的力学性能降低,所以在将阻燃剂等粉

料加入 ABS 之前,应对粉料进行表面处理,以增加阻燃剂与 ABS 的亲性和,有利于粉料在 ABS 基体中分散,使其既充分发挥阻燃性能,又能使力学性能降低最小。常用的表面处理剂有硅烷、钛酸酯、磷酸酯、铝酸酯等系列,本实验选用价廉易得的酸式亚磷酸酯处理剂,用量为填充粉料的 0.5% ~2.0%。

2.5 低烟阻燃 ABS 专用料的性能

本实验制得的低烟阻燃 ABS 专用料的性能见表 5。

表 5 低烟阻燃 ABS 专用料的性能

项 目	数 据	项 目	数 据
拉伸强度/MPa	45.1	弯曲强度/MPa	72.5
弯曲弹性模量/MPa	2 140.2	冲击强度/J·m ⁻¹	106.1
阻燃等级(HB/1.6)	V-0	维卡软化温度/℃	101.6
烟密度	563.5	密度/g·cm ⁻³	1.18

从表 5 可知,本实验制得的低烟阻燃 ABS 专用料的阻燃、抑烟性能良好,能够满足家电、汽车等对低烟阻燃 ABS 专用料的要求。

3 结论

(1) DBDPO/TBBPA/Sb₂O₃ 复合阻燃体系具有良好的阻燃作用,加入 15 份时材料的阻燃等级达到 V-0 级;TBBPA 还可以改善 ABS 的流动性能。

(2) Mg(OH)₂/ZnBO₃/MoO₃ 复合抑烟体系的抑烟效果良好,特别是 MoO₃ 的加入可明显降低阻燃 ABS 的烟密度;低烟阻燃 ABS 在燃烧时无黑色灰尘漂浮,燃烧后的材料成炭性好,且致密。

(3) 所开发的低烟阻燃 ABS 专用料的抑烟、阻燃性能及综合力学性能良好,可满足家电、汽车等对低烟阻燃 ABS 专用料的要求。

参 考 文 献

1 欧育湘.实用阻燃技术.塑料,2004(1):49
2 崔永岩,崔春仙.ABS 的消烟阻燃改性研究.工程塑料应用,2000,28(9):10
3 李树,揣成智,高留意,等.ABS 阻燃与抑烟性的研究.现代塑料加工应用,1997,9(4):10
4 蓝方,陈宁,蔡燎原,等.低溴阻燃 ABS 材料的力学性能和阻燃性能.塑料工业,1999,27(3):38

PREPARATION OF ABS SPECIAL MATERIAL WITH SMOKE SUPPRESSION
AND FLAME RETARDANCE

Wang Shuo^{1,2}, Xu Hong², Jiang Zhenhua¹

(1. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Fine Chemistry Technology Center, Jilin Chemical Group Corporation of CNPC, Jilin 132021, China)

ABSTRACT The effects of DBDPO/TBBPA/Sb₂O₃ and Mg(OH)₂/ZnBO₃/MoO₃ on the flame retardance and smoke suppression of ABS are researched, and the effect of anti-impact modifier on the toughness ofcompounding system is studied. The smoke sup-

pressant and flame retardent ABS which can satisfy the requirements of home electrical appliances and automobile industry is prepared. The test result shows that the flame retardancy, smoke suppression and comprehensive mechanical property of the special material are excellent.

KEYWORDS smoke suppression, flame retardance, ABS, modification, special material

塑料工业“十一五”的指导思想、发展目标和趋势

在“十一五”期间,塑料工业要保持平稳高速增长发展,要坚持全面落实科学发展观,加快调整经济结构和转变经济增长方式,走可持续发展的道路;要立足科学发展,着力自主创新,加强对新技术、新设备、新材料、新工艺、新产品的研究开发;要坚持以人为本,转变发展观念,加倍努力做好工作,培育大型企业集团,打造中国名牌,积极参与国际市场竞争;要采用推动科技进步、加强科学管理等有力措施降低物耗能耗、清洁生产,切实把塑料工业的发展转入全面协调可持续发展的轨道。

(1) 发展目标

在“十一五”期间,我国塑料行业要推进产业结构优化升级,努力提高产业技术水平,塑料制品总产量的年增长率应为10%,2010~2015年的年增长率应为8%,相应地到2010、2015年塑料制品总产量应分别为3500万t和5000万t,实现用10年时间在现有基础上塑料制品总产量达到翻一番的宏伟目标。

(2) 重点行业发展趋势

①农用塑料 农用塑料如农用棚膜、地膜、灌溉塑料管、塑料节水器材等要高性能化推广应用。国情决定了应把农用塑料放在塑料工业的重中之重,切实抓好。据农业部门预计,至2010年全国园艺设施面积将增加到 $2.53 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 左右,耐候功能膜的年需求量增加到30万t左右,约占棚膜年销量的40%;地膜的年耗用量将增加到78万t左右;畜牧、水产专用暖棚面积扩大到 $1.0 \times 10^5 \text{ hm}^2$ 左右,氨化、青贮、缠绕膜的年需求量将达到30万t左右;农产品贮藏保鲜和包装用膜及塑料容器的需求量将在“十五”的基础上翻两番。“十一五”期间全国计划发展农用水灌溉面积 $1.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$,其中的 $8.6 \times 10^6 \text{ hm}^2$ 是对现有灌溉面积进行节水技术改造, $1.33 \times 10^5 \text{ hm}^2$ 是新增节水型灌溉面积;发展 $1.0 \times 10^7 \text{ hm}^2$ 农用水灌溉面积需投入1000亿元,对节水灌溉产品、材料和制剂的投入占总投入的50%~70%。

②塑料包装 塑料包装材料主要包括塑料软包装、编织袋、中空容器、周转箱等,是塑料制品应用中的最大领域之一。2005年我国塑料包装超过700万t,约占包装材料总产量的1/3,居各种包装材料之首。各种矿产品、化工产品、原盐、粮食、糖、棉花和羊毛等包装已大量采用塑料编织袋和重包装袋取代纸袋和黄麻袋。此外饮料、洗涤用品、化妆品、化工产品等在我国迅速发展,必不可少的复合膜、包装膜、容器、周转箱等塑料包装材料有很大的需求。食品和药品是国计民生的大宗重要物资,相应的包装需求十分旺盛。我国药用包装的增长速度位居世界八大药物生产国之首。就品种而言,塑料泡

罩式包装和塑料瓶包装需求量大幅增长。

③塑料建材 今后5~15年塑料建材将成为新的消费热点和经济增长点。随着塑料建筑制品的品种逐步系列化、配套化和标准化,环保节能的要求和推广应用的力度加大,需要各种塑料管、门窗、高分子防水材料、装饰装修材料、保温材料及其它建筑用塑料制品将有较大幅度增加。按照建设部“十一五”规划,5年内建筑节能要达到1.01亿t标准煤,节能建筑总面积要超过21.6亿 m^2 ,其中新建建筑16亿 m^2 ,改造现有建筑5.6亿 m^2 。我国有400亿 m^2 既有建筑,目前约有1/3需进行节能改造,按照200元/ m^2 的改造标准,这部分建筑节能材料和技术在未来的市场容量可达2.6万亿元。对于具有节能、节材、节水、节地的塑料管材,到2010年要求80%的建筑给水和排水管道采用塑料管,70%的建筑雨水排水管道采用塑料管。“十一五”期间,塑料管道工程用量平均每年将达200万t。对于综合成本较低、性能优越,一次性投入稍高的塑料新型材料如PUR、EPS、XPS、PP、PVC等发泡材料的应用前景潜力巨大,拓展领域十分广阔。

④汽车用塑料 据汽车界权威专家估计,2006年中国汽车总需求量将达650万辆。我国汽车塑料平均使用量达70kg,年消费40多万t。汽车用塑料品种有PVC、PP、PE、PUR、ABS、PA、POM等。随着汽车报废量逐年增加,车用塑料和家电及电子电气塑料量稳步增加,其回收再生利用也成为废塑料来源的重点,但处理原则类似。到2010年,我国的汽车塑料需用量将达80万t左右。因此对报废汽车塑料件的回收、再生利用来说任务将越来越艰巨。

⑤医用高分子材料 医用高分子材料主要分为人工器官和塑料医疗器具,为高附加值、高科技产品,在国内外发展较快,应用范围很广,消费量很大。医用高分子材料又称为医用塑料,应用领域从药品、药剂包装和点滴瓶等一次性设备,延伸到了外科仪器等非一次性设备。2005年我国医用塑料市场需求规模达120亿~150亿元。“十一五”期间将步入高速发展时期,医用塑料制品随着国内医疗器械市场将大幅度扩展,未来市场需求将提升至200~250亿元。

⑥塑料日用品 日用塑料制品涉及面更广,与人类生活的关系十分密切,因其花色种类繁多、轻便方便、卫生舒适等优点,仿真塑料制品在越来越多的领域代替了传统的铁、木、竹、藤等传统材料。塑料鞋、塑料箱、包、印花薄膜、家庭及个人生活用品、玩具、器具及街道社区、娱乐场所的各种健身器材等许许多多的塑料日用品均已成为人类生活不可缺少的组成部分,在全新的领域服务于人类社会。今后的主要任务仍然是努力增加花色品种,开拓更多的功能并尽可能做到物美价廉、无毒无异味、绿色环保。

(聚合物网)