

膨胀型无卤阻燃 ABS 的制备及性能研究^{*}

韩建竹¹ 夏英^{1,2} 蹇锡高² 史非^{1,3} 王丽娟¹

(1. 大连轻工业学院材料系, 大连 116034; 2. 大连理工大学高分子材料系, 大连 116021; 3. 大连轻工业学院分析中心, 大连 116034)

摘要 采用聚磷酸铵与季戊四醇组成的膨胀型阻燃剂(IFR)制备了膨胀型无卤阻燃ABS材料。研究了IFR对ABS炭化行为、微观结构、阻燃性能、力学性能及加工性能的影响。TG分析显示, IFR的加入使材料的残炭量显著增加, 650℃时ABS的残炭量由不加入IFR时的1.9%增至21.32%; SEM观察发现, 经IFR阻燃的ABS材料燃烧时形成了由无数封闭孔洞构成的蓬松焦化炭层, 表明IFR对ABS材料具有良好的膨胀阻燃效果。在ABS/IFR(70/30)体系中加入适量的自制增容剂及有机蒙脱土制备的膨胀型无卤阻燃ABS材料具有较好的力学性能、加工性能及阻燃性能。

关键词 膨胀型阻燃剂 无卤阻燃 ABS 阻燃作用

阻燃材料一般有含卤阻燃材料与无卤阻燃材料之分。由于含卤阻燃材料燃烧热裂解时会产生大量的烟尘和有毒气体, 对人们的生命财产和生态环境造成严重危害^[1], 从而使得无卤阻燃材料的研究和开发受到了世人的广泛关注。特别是2002年欧盟下发WEEE和RoHS指令以来, 研究开发符合国际阻燃标准和环保要求的无卤阻燃(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)已迫在眉睫。

膨胀型阻燃剂(IFR)因不含卤素、发烟量低、毒性小而被视为实现无卤化阻燃材料的有效途径之一。它通常由炭源、酸源和气源三部分组成。炭源是形成泡沫炭化层的基础, 主要是一些含炭量高的多羟基化合物, 如淀粉、季戊四醇、季戊四醇的二聚物、三聚物及含有羟基的有机树脂等。酸源一般可以是无机酸或加热至100~250℃时生成的无机酸的化合物, 如磷酸、硫酸、硼酸及各种磷酸盐、磷酸酯和硼酸盐等。气源一般常用的为三聚氰胺、双氰胺、聚磷酸铵等^[2]。

目前采用IFR制备无卤阻燃聚烯烃材料的研究报道较多^[3], 而将其用于ABS无卤阻燃的研究尚未见报道。为此, 笔者选用聚磷酸铵兼作酸源和气源, 季戊四醇作炭源组成IFR, 研究了该阻燃剂对ABS炭化行为、微观结构、阻燃性能、力学性能及加工性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: PA-757, 台湾奇美实业股份有限公司;

聚磷酸铵(APP): 工业级, 济南泰星精细化工有限公司;

季戊四醇(PER): 工业级, 济南泰星精细化工

有限公司;

丙烯酸(AA): 化学纯, 沈联化玻有限公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯, 沈联化玻有限公司;

蒙脱土(MMT): 工业级, 浙江丰虹粘土化工有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵: 工业级, 大连石油化工厂;

丙烯酸接枝ABS(ABS-g-AA): 接枝率2.27%, 自制。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: GH-10型, 北京塑料机械厂;

双辊开炼机: SK-160B型, 上海橡塑机械厂;

压力成型机: Y71-100型, 大连锻压机械厂;

万能制样机: NHY-W型, 河北承德市试验机总厂;

悬臂梁冲击试验机: UJ-40型, 河北承德市试验机总厂;

拉力试验机: LJ-500A型, 广州试验仪器厂;

万能材料试验机: AG-2000A型, 日本岛津制作所;

熔体流动速率(MFR)测定仪: XRZ-400型, 吉林大学科教仪器厂;

热重(TG)分析仪: TG209型, Netzsch公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV型, 日本电子公司;

氧指数测定仪: HC-2型, 南京江宁分析仪器

^{*} 辽宁省自然科学基金项目(20052159)、大连市青年科技基金项目(2002214)

收稿日期: 2006-10-13

器厂。

1.3 试样制备

(1) ABS-g-AA 的制备

将适量的已纯化的引发剂 DCP 溶解于丙酮中, 再按配比将 80℃ 电热鼓风箱内干燥 8 h 的 ABS、AA、抗氧剂 1010 等助剂与之混合均匀, 加入温度和螺杆转速一定的转矩流变仪中进行反应挤出, 挤出物经冷却、切粒制得 ABS-g-AA 增容剂。

(2) 有机蒙脱土(OMMT)的制备^[4]

将去离子水和 MMT 按 20 : 1 ~100 : 1 的质量比放入装有温度计、冷凝管、搅拌器的三口烧瓶中, 室温下剧烈搅拌 2 h 后静置 8 h 以形成 MMT 水分散液。在此分散液中滴加一定量的十六烷基三甲基溴化铵质子化溶液, 并于 80℃ 高速搅拌 3 h 后, 用蒸馏水室温下反复洗涤、过滤, 直到用 0.1 mol 的 AgNO₃ 溶液检验滤液中无 Br⁻ 为止, 将所得产物在 80℃ 真空干燥至恒重, 研磨粉碎制得 OMMT。

(3) 无卤阻燃 ABS 制备

向温度为 170 ~180℃ 的双辊开炼机中, 加入经干燥的 ABS, 待 ABS 熔融包辊后, 按配比加入由 APP、PER (配比 3 : 1) 配成的 IFR、ABS-g-AA、OMMT 及其它助剂, 混炼均匀后下片裁切, 并在 180℃ 模压成型制得试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试; 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 50 mm / min; 弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试, 测试速率为 2.0 mm / min;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试, 测试条件为温度 220℃, 载荷 50 N;

TG 分析条件为: 升温速率 10℃ / min, 温度范围 120 ~700℃, 氮气气氛;

将燃烧与未燃烧试样经液氮冷冻脆断, 断面表面喷金处理, 用 SEM 观察断面形貌并拍照;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

垂直燃烧实验按 GB/T 4609 - 1984 进行。

2 结果与讨论

2.1 IFR 对 ABS 燃烧过程中炭化行为的影响

以 IFR 阻燃的聚合物材料在受热燃烧过程中将发生炭化作用, 其结果导致燃烧残余物质量 (或残炭量) 的增加, 且残炭量的多少可作为评定阻燃效果优劣的标准。为此, 实验中利用 TG 分析技术在惰性气体氮气保护下探讨了 ABS 及 ABS/IFR 体系

在受热过程中的热降解及炭化行为。图 1 为 ABS 与 ABS/IFR 体系的 TG 曲线。

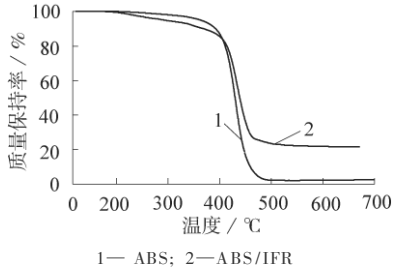


图 1 ABS 与 ABS/IFR 体系的 TG 曲线

从图 1 可见, ABS 约在 360℃ 开始分解, 在温度低于 390℃ 时的失重率小于 10%, 材料相对稳定; 但是当温度超过 400℃ 后 ABS 开始剧烈分解, 至 480℃ 左右时失重基本完全, 残炭量仅为 2% 左右。由此说明 ABS 的分解产物易挥发, 不具成炭性。当 ABS 中加入 IFR 时, 虽然材料的起始分解温度与起始分解时间有所提前 (原因是 IFR 在升温过程中发生了脱氨、脱水等反应), 但材料的失重速率降低, 分解温度范围增宽, 见表 1。

表 1 ABS 与 ABS/IFR 体系的 TG 分析数据

样品	失重温度 /℃		失重时间 /min		失重速率 /%	热分解温度范围 /℃
	5% ¹⁾	10% ²⁾	5%	10%		
ABS	362.7	391.9	12.1	13.6	19.0	95
ABS/IFR	291.8	368.1	8.6	12.4	8.4	162

注: 1) 失重 5%; 2) 失重 10%。

由图 1、表 1 可知, ABS 的热降解集中在 390 ~ 485℃, 分解温度范围窄, 仅有 95℃, 且失重速率大。而经 IFR 阻燃 ABS 材料的分解温度区间拓宽了 67℃, 失重速率降低了 56%, 这充分说明 IFR 的加入极大地减缓了 ABS 的热降解速度, 提高了 ABS 材料在高温条件下的热稳定性。

表 2 列出两种体系在不同温度阶段的残留率。由表 2 可进一步清楚地看到, IFR 不仅促进了体系的炭化, 使 ABS/IFR 材料在 650℃ 的残炭率由未加入 IFR 前的 1.90% 猛增至 21.32%, 而且使材料在高温 (高于 550℃) 下形成了稳定的炭化物质, 从而在凝聚相起到了显著的阻燃效果。

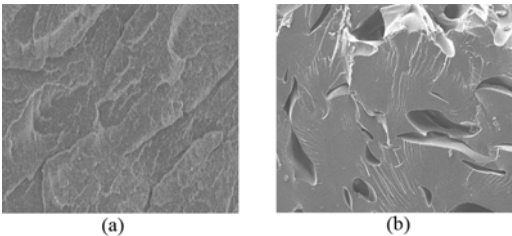
表 2 ABS 与 ABS/IFR 体系在不同温度下的残留率 %

样品	温度 /℃							
	350	400	450	460	500	550	600	650
ABS	96.01	87.08	16.47	9.37	1.80	1.70	1.76	1.90
ABS/IFR	91.64	85.54	36.07	28.37	23.19	21.83	21.51	21.32

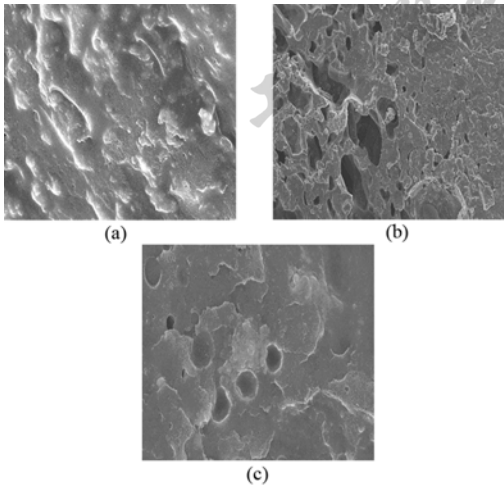
2.2 IFR 对 ABS 燃烧过程中微观结构的影响

图 2、图 3 分别为 ABS、ABS/IFR 试样燃烧前后的 SEM 照片。从图 2 可以清楚地看到, ABS 燃烧时

产生了大量的无规则的开放式大孔洞和裂缝, 表明 ABS 在燃烧过程中产生了大量的挥发性气体, 燃烧分解剧烈、完全, 但无膨胀现象发生。由图 3a 可见, 在未燃烧的试样中, IFR 以球状玻璃体均匀分布于 ABS 基体中; 当其受热燃烧时, 则在 ABS 基体中出现了明显的膨胀发泡现象, 形成了由无数封闭孔洞构成的蜂窝状蓬松的焦化炭层(见图 3b); 而燃烧试样的内部未燃区域膨胀程度轻微, 泡孔数量少(见图 3c)。这说明试样燃烧面上形成的这种蜂窝状蓬松多孔焦化炭层起到了良好的屏蔽保护作用, 提高了 ABS 的阻燃性能。



a—未燃烧; b—燃烧后
图 2 ABS 试样燃烧前后的 SEM 照片



a—未燃烧; b—燃烧试样的边缘燃烧区域;
c—燃烧试样的内部未燃区域

图 3 ABS/IFR 试样燃烧前后的 SEM 照片

2.3 IFR 对 ABS 阻燃性能的影响

采用极限氧指数(LOI) 及垂直燃烧测试分析评价了 IFR 对 ABS 阻燃性能的影响, 其结果见表 3。从表 3 可以看出, 随着 IFR 含量的增加, ABS/IFR 体系的氧指数不断提高, 当 IFR 的质量分数为 30% 时, ABS 体系的氧指数达到了 27. 4%, 具有了良好的阻燃性能。同时从垂直燃烧测试结果看, IFR 的加入不仅使 ABS 体系的阻燃级别在 IFR 的质量分数大于等于 30% 时达到了 FV - 0 级, 而且使 ABS

表 3 IFR 对 ABS 阻燃性能的影响

项 目	IFR 质量分数/%					
	0	10	20	30	40	50
氧指数 / %	17. 8	22. 0	25. 6	27. 4	29. 7	32. 3
垂直燃烧			FV - 1	FV - 0	FV - 0	FV - 0
发烟状况	大量黑烟	大量黑烟	大量黑烟	少量黑烟	少量黑烟	无黑烟
弯曲状况	弯曲	弯曲	弯曲	稍有弯曲	无弯曲	无弯曲
滴落现象	有滴落	无滴落	无滴落	无滴落	无滴落	无滴落

在燃烧过程中的发烟、弯曲状况和熔融滴落现象得到了有效控制。表 3 还表明, 未阻燃的 ABS 试样燃烧速度快、发烟量大, 并伴有大量的黑灰及严重的熔融滴落现象; 而 ABS/IFR 试样燃烧时, 不仅发烟、弯曲状况随着 IFR 含量的增加而不断减轻、消失, 而且燃烧时不再出现熔融滴落现象, 燃烧后试样表面覆盖有一层蜂窝状的疏松炭层。

2.4 IFR 对 ABS 力学、加工性能的影响

与在树脂中添加卤素等低分子阻燃剂的情况相同^[9], IFR 对 ABS 的力学性能、加工性能产生了不利影响(见表 4)。从表 4 可以看出, 随着 IFR 含量的增加, ABS/IFR 材料的缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量均呈下降趋势, 在 IFR 的质量分数为 30% 时, 上述 4 项力学性能较之 ABS 分别下降了 62%、55. 8%、53. 7%、49%。从表 4 还可看出, IFR 对 ABS 加工性能的影响略有不同, 在 IFR 的质量分数高于 30% 时, 材料具有良好的流动性, 但此时力学性能的降低更为严重。由此说明单独添加 IFR 难以得到综合性能较佳的无卤阻燃 ABS 材料。

表 4 IFR 对 ABS 力学、加工性能的影响

项 目	IFR 质量分数/%					
	0	10	20	30	40	50
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	7. 1	3. 7	2. 9	2. 7	2. 4	1. 4
拉伸强度 / MPa	52. 0	47. 1	39. 3	33. 0	31. 0	23. 0
弯曲强度 / MPa	67	58	48	31	27	26
弯曲弹性模量 / MPa	2042	1 809	1 642	1 041	1 018	963
MFR / g · (10 min) ⁻¹	5. 4	5. 2	3. 8	3. 3	8. 5	14. 5

为了使阻燃的 ABS 具有较好的力学性能和加工性能, 向 ABS/IFR 体系中加入了自制增容剂 ABS-g-AA 及 OMMT 对体系进行改性, 以期通过增容剂的增容作用和 OMMT 的增强、阻燃作用制得综合性能较佳的膨胀型无卤阻燃 ABS 材料。表 5 列出了膨胀型无卤阻燃 ABS 的力学性能、阻燃性能及加工性能, 并与纯 ABS、ABS/IFR 体系进行了比较。从表 5 可以看出, 膨胀型无卤阻燃 ABS 材料的力学

表 5 不同体系的性能比较

性 能	膨胀型无卤 阻燃 ABS ¹⁾	纯 ABS	ABS/IFR
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	4.5	7.1	2.7
拉伸强度 /MPa	37	52	33
弯曲强度 /MPa	36	67	31
弯曲弹性模量 /MPa	1957	2 042	1 041
MFR/ $\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}$	10.8	5.4	3.3
氧指数 /%	28.6	17.8	27.4
垂直燃烧	FV - 0		FV - 0
发烟状况	少量黑烟	大量黑烟	少量黑烟
弯曲状况	无弯曲	弯曲	少量弯曲
滴落现象	无滴落	滴落	无滴落

注: 1) 其配比为: ABS/IFR/OMMT/ABS-g-AA = 70/30/4/10。

性能虽然不及纯 ABS 材料,但是与 ABS/IFR 体系相比,其力学性能均有不同程度的提高。同时无卤阻燃 ABS 材料的加工流动性也得到了很大的改善, MFR 不但高于 ABS/IFR 体系,而且高于纯 ABS。特别值得欣慰的是, OMMT 与 ABS-g-AA 的加入不仅没有影响 ABS/IFR 体系原有的阻燃性能,反而使其阻燃性能得到了进一步提高。这说明 ABS-g-AA 和 OMMT 发挥了提高体系相容性和增强、阻燃的作用,使膨胀型无卤阻燃 ABS 材料具有了良好的综合性能。

PREPARATION AND PROPERTY OF INTUMESCENT HALOGEN-FREE FLAME RETARDANT ABS

Han Jianzhu¹, Xia Ying^{1,2}, Jian Xigao², Shi Fei^{1,3}, Wang Lijuan¹

(1. Department of Material Engineering, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China; 2. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China; 3. Center Of Analysis, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China)

ABSTRACT Halogen-free flame retardant ABS was prepared by using intumescent flame retardant (IFR) composed of ammonium polyphosphate and pentaerythritol. Influence of IFR on behavior of carbonization, microstructure, flame resistance, mechanical properties and processability of ABS composites were studied. TG analysis revealed that the amount of char residue increased remarkably from 1.9% without IFR to 21.32% at 650℃. The results from SEM photos showed that puffy coking char layers were formed by lots of closed bubbles in ABS specimen filled with IFR after burning. It was proposed that IFR had good flame retardant effect on ABS resin. When organic montmorillonite and compatibilizer prepared by ourselves were added to the system of ABS/IFR(70/30), the halogen-free ABS composites had good mechanical properties, processability and flame resistance.

KEYWORDS intumescent flame retardant, halogen-free flame retardant ABS, flame retardant mechanism

旭日公司解决化工产品高阻隔包装难题

对吸水性、腐蚀性较强且易氧化的化工产品来说,普通塑料编织袋和纸袋远远不能满足其包装要求。河北雄县旭日包装有限公司针对此问题,引进国际先进设备生产的7层、9层共挤出高阻隔包装袋,有效解决了一些化工产品包装要求阻隔性高、防腐性强的问题。

该7层、9层高阻隔包装袋采用 PE/TIE/PA/(E/VAL)/PA/TIE/PE 结构,其中9层袋有两层 PA、两层 PE。新包装袋具有阻隔能力强、保质时间长、抗压抗摔、强度高、耐拉伸等特点。

(化工报)

3 结论

(1) 研究表明,由 APP 和 PER 组成的 IFR 对 ABS 材料具有良好的阻燃效果。

(2) IFR 对 ABS 的阻燃作用表现为,当 ABS 材料受热燃烧时,在酸源、炭源及气源的协同作用下,在燃烧 ABS 表面形成一层蓬松多孔的蜂窝状炭层,通过该炭层阻隔热量传递和氧气的扩散,延缓并阻止了 ABS 材料的热降解,抑制挥发性可燃组分的产生,最终实现对 ABS 材料的无卤化阻燃。

(3) 在 ABS/IFR(70/30) 中加入 4 份 OMMT 及 10 份 ABS-g-AA 制备的膨胀型无卤阻燃 ABS 材料具有良好的力学性能、加工性能及阻燃性能。

参考文献

[1] 欧育湘. 新型无卤阻燃工程塑料[J]. 现代化工, 2000, 20(12): 59-61.
[2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 81-82.
[3] 徐加艳, 胡源, 王清安. 阻燃材料工业中的绿色化学与技术[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 17-21.
[4] 王春艳, 李霞. 有机蒙脱土的制备[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2003, 19(1): 63-65.
[5] 夏英, 蹇锡高, 许岩焱. 高抗冲阻燃 ABS 专用料的研制[J]. 现代化工, 2004, 24(6): 26-30.

道恩集团的 PA/ABS 合金研发取得新进展

隶属山东道恩集团的山东省塑料树脂工程技术研究中心参考德国巴斯夫公司的 NM 系列 PA/ABS 合金的性能标准研制的 PA/ABS 合金最近取得新进展。

该中心经过一年多研发,使 PA/ABS 合金的简支梁缺口冲击强度、悬臂梁缺口冲击强度、热变形温度及刚性等性能指标取得了重大突破,目前处于国内领先水平。与巴斯夫公司的 PA/ABS 合金 NM-11、NM-19、NMX-04 相比,该产品部分性能已经达到其指标,可以在部分应用中替代国外进口产品。

(化工新闻网)