

增韧阻燃母粒的研制及其改性 ABS 的应用

周健 金晶

(江苏技术师范学院应用材料研究所,常州 213001)

摘要 分别采用马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS)和(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)与复合阻燃剂等研制了增韧阻燃母粒,讨论了各组分的选用和 EPDM-g-MAH 与 SBS 的增韧机理,考察了以 EPDM-g-MAH、SBS 和 ABS 为载体的增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 的阻燃性能和力学性能。结果表明,以 EPDM-g-MAH、SBS 为载体的增韧阻燃母粒较之以 ABS 为载体的增韧阻燃母粒对 ABS 有明显的增韧效果。用以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 已被用于生产电器插座、电动工具及家用电器等的外壳。

关键词 ABS 阻燃 增韧 改性

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)是一种产量大、用途广、力学性能优异的工程塑料。但 ABS 存有易燃的缺陷,使其在电器、装饰材料等领域的应用受到限制。为了满足使 ABS 制件阻燃的要求,需要对 ABS 进行阻燃改性。但通常在 ABS 中添加一定数量的复合阻燃剂会使阻燃 ABS 材料的力学性能(特别是冲击性能)有所降低。为了解决普通阻燃 ABS 质脆的问题,笔者采用具有增韧作用的增韧改性剂作为增韧阻燃母粒的载体,与复合阻燃剂及其它加工助剂并用,研制出既能起增韧作用又有阻燃作用的增韧阻燃母粒。经检测表明,该增韧阻燃母粒对 ABS 有明显的阻燃和增韧效果,极大地改善了阻燃 ABS 制件的冲击性能。用该增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 制造电器插座和电动工具等的外壳,可满足产品的使用性能要求。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: 707, 大庆石化总厂;

马来酸酐接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM-g-MAH): 市售;

(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)嵌段共聚物(SBS): 岳阳石化总厂;

十溴联苯醚: 江阴利港化工厂;

Sb_2O_3 : 春兴集团上海涵丰实业有限公司;

分散剂: TS-2A, 苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

硬脂酸钙: 上海制皂有限公司。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家港市意利机械有限公司;

双辊塑炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB 型, 上海第一橡胶机械厂;

单螺杆挤出机: SJ-45B 型, 上海挤出机厂;

注塑机: BOLE125/80A-I 型, 宁波双马机械

厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 江宁县分析仪器厂;

电子万能试验机: WDT-20D 型, 长春第二试验机

1.3 试样制备

(1) 增韧阻燃母粒的制备

增韧阻燃母粒的基本配方为: EPDM-g-MAH、SBS 或 ABS 载体 15%~30% (质量分数, 下同), 复合阻燃剂 60%~85%, 分散剂和润滑剂(硬脂酸钙) 5%~15%。

分别按配方准确称取载体、复合阻燃剂、分散剂和润滑剂, 装入高速混合机中进行高速搅拌, 利用高速搅拌产生的剪切热和摩擦热使载体部分熔化, 同时使分散剂和润滑剂熔化而均匀包覆在复合阻燃剂粒子表面, 出料温度为 90~100℃。

物料冷却后, 用单螺杆挤出机在机筒温度 I 区 85~100℃、II 区 130~140℃、III 区 140~160℃, 螺杆转速 40~60 r/min 的条件下挤出, 挤出料条经空气冷却, 引入切粒机切粒, 得到不同载体的增韧阻燃母粒。

(2) 标准试样的注射成型

分别按照表 1 中增韧阻燃母粒与 ABS 的配比将增韧阻燃母粒与 ABS 混合, 得到不同配比的 ABS/增韧阻燃母粒的混合物, 用注塑机在机筒温度

表 1 阻燃 ABS 试样的配方

材 料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
增韧阻燃母粒 ABS	1 3	1 3.5	1 4	1 3	1 3.5	1 4	1 3	1 3.5	1 4
载体	EPDM-g-MAH			SBS			ABS		

I 区 85 ~100 ℃、Ⅱ区 160 ~180 ℃、Ⅲ区 190 ~200 ℃,注塑压力 6 ~7 MPa 的条件下注塑成型标准试样,记为 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]、7[#]、8[#]、9[#]。

1.4 性能测试

- 垂直燃烧性能按 GB/T 2408 - 1996 测试;
- 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;
- 弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试;
- 缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 增韧阻燃母粒原料的选择

(1) 增韧阻燃母粒载体

为了提高阻燃 ABS 的冲击强度,分别选用 EPDM-g-MAH、SBS、ABS 作为增韧阻燃母粒的载体。采用热塑性弹性体 EPDM-g-MAH、SBS 作增韧阻燃母粒载体的主要目的是提高阻燃 ABS 的冲击强度,因为 EPDM-g-MAH、SBS 比 ABS 的韧性好得多。因此在制备阻燃 ABS 时使用这两种热塑性弹性体可以克服因加入阻燃剂而导致阻燃 ABS 材料脆性增加、冲击强度降低的缺陷。分析热塑性弹性体的增韧机理,可以认为当阻燃 ABS 受到冲击时,热塑性弹性体分子结构中的非晶态部分随基体发生塑性变形,成为应力集中点,在此形成局部形变核心,产生大量银纹或剪切带而吸收冲击能,同时可有效地阻止、转向并终止小裂纹的发展,使之不致发展成破坏性裂纹。产生在 ABS 相中的银纹可以穿过小于其宽度的热塑性弹性体粒子而生长。生长的银纹遇到热塑性弹性体大粒子时分裂成许多方向各异的小银纹,银纹的分裂和支化能阻止大银纹变成有破坏性的大裂纹。同时银纹的增长随着空化空间的发展,阻止了基体内部裂纹的产生,延缓了材料的破坏,从

而达到提高阻燃 ABS 材料冲击韧性的目的^[1]。

(2) 阻燃剂

根据材料的性能要求,选用由十溴联苯醚和 Sb₂O₃组成的复合阻燃体系作为阻燃剂。溴 - 锑阻燃机理属于气相阻燃机理,十溴联苯醚与 Sb₂O₃并用具有良好的协同效应^[2]。该复合阻燃体系具有阻燃效率高、添加量较少、热稳定性较高等优点,有利于阻燃 ABS 材料的生产和成型加工。

(3) 分散剂和润滑剂

在增韧阻燃母粒体系中,阻燃剂含量高达 60% ~85%,使阻燃剂与聚合物熔体之间的摩擦力增大,导致增韧阻燃母粒在加工中的熔体粘度增加,造粒加工困难,同时造成增韧阻燃母粒在使用过程中的分散性差,从而影响阻燃 ABS 制件的阻燃性能和力学性能。因此研制增韧阻燃母粒时,在配方体系中加入分散剂 TS - 2A 和润滑剂硬脂酸钙,以降低增韧阻燃母粒熔体的粘度,提高其流动性,同时提高增韧阻燃母粒在 ABS 体系中的分散性和阻燃效果。

分散剂 TS - 2A 具有表面活性剂的作用,其分子由亲水性极性基团(酰氨基、酯基)和亲油性的非极性基团(脂肪链)两部分组成。它在加工温度下熔化后能均匀地包覆在阻燃剂粒子的表面,降低阻燃剂粒子的表面张力,有助于阻燃剂分散体系的稳定,保证阻燃剂在 ABS 材料中充分发挥阻燃作用^[3]。

硬脂酸钙在加工温度下能均匀地分散在增韧阻燃母粒载体的熔体中,增加载体大分子之间的距离并降低大分子之间的作用力,从而降低增韧阻燃母粒熔体的粘度,改善增韧阻燃母粒的加工性。

2.2 增韧阻燃母粒改性 ABS 的性能

使用表 1 中 9 种增韧阻燃母粒制备的阻燃 ABS 试样的性能见表 2。由表 2 可知,分别采用 EPDM-g-MAH、SBS 和 ABS 为载体研制的增韧阻燃母粒以 1 3 或 1 3.5 的比例与 ABS 共混制备的阻燃 ABS 试样可达到 FV - 0 级或 FV - 1 级,具有良好的阻燃效

表 2 阻燃 ABS 试样性能测试结果

项目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
垂直燃烧等级	FV - 0	FV - 1		FV - 0	FV - 0		FV - 0	FV - 0	
拉伸强度 /MPa	40.25	43.17	43.05	38.16	40.32	38.16	42.22	42.34	41.76
弯曲强度 /MPa	53.1	52.8	53.6	54.2	53.8	53.1	59.9	56.84	53.34
断裂伸长率 /%	3	1	2	7	6	5	2.4	2.8	1.8
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	7.54	9.21	10.19	9.77	15.10	20.17	5.50	6.10	7.50
弯曲弹性模量 /MPa	1 626	1 712	1 634	1 744	1 818	1 687	1 650	1 379	1 465

果。说明溴-锑复合阻燃剂起到了良好的阻燃作用。

由表 2 还可知,在载体用量相同的情况下,以 EPDM-g-MAH、SBS 为载体的增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 的冲击强度比以 ABS 为载体的增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 明显提高,而且以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒的增韧效果比以 EPDM-g-MAH 为载体的增韧阻燃母粒更加明显。

通常高分子材料在成型加工过程中因受热和机械剪切作用,其大分子链会受到不同程度的破坏,从而降低材料的力学性能。与普通阻燃 ABS 材料相比,使用这种新研制的增韧阻燃母粒可避免材料加工过程中的热分解现象,提高其综合力学性能。

试验中发现以 EPDM-g-MAH 为载体的增韧阻燃母粒和以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒的熔体流动速率(MFR)分别为 0.02 g/10 min 和 15.84 g/10 min。从加工流动性考虑,后者比前者具有更好的成型加工性,用后者生产阻燃 ABS 制件时,可采用注射、挤出等成型方法加工。

3 阻燃 ABS 的应用

目前市场上的阻燃 ABS 所使用的阻燃母粒主要以 ABS 为载体,这种阻燃母粒与以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒相比,在生产成本和加工工艺方面差别不大。但从使用效果来看,以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒对阻燃 ABS 制件有明显的增韧和阻燃效

果,有利于提高阻燃制件的质量,因此,已获得了实际应用。用该增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 已被用来生产电器插座、电动工具、电视机、收录机等的外壳,极大地改善了这些产品的耐冲击性,其中生产的电器插座达到 IEC 60884-1 和 GB 2099.1-1996 要求。另外,由于 SBS 为透明性的聚合物,用于阻燃 ABS 时,能显著提高阻燃 ABS 制件的表面光泽。

4 结论

(1) EPDM-g-MAH、SBS 可以作为载体用于增韧阻燃母粒的生产。

(2) 与 ABS 为载体的增韧阻燃母粒相比,采用 EPDM-g-MAH、SBS 为载体的增韧阻燃母粒对 ABS 有明显的增韧作用,其中以后者的增韧效果更加明显。

(3) 以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒的流动性比以 EPDM-g-MAH 为载体的增韧阻燃母粒的流动性好。

(4) 以 SBS 为载体的增韧阻燃母粒改性的阻燃 ABS 已用于生产电器插座、电动工具及家用电器等的外壳。

参考文献

- 1 温变应,李振中.增韧理论概述.塑料,1999(4):28
- 2 欧育湘.实用阻燃技术.塑料,2004(1):49
- 3 周健.改性 EBS 类润滑剂在塑料母粒制造中的应用研究.现代塑料加工应用,1999,11(6):35

DEVELOPMENT OF TOUGHENING FLAME-RETARDANT MASTERBATCHES AND APPLICATION OF MODIFIED ABS

Zhou Jian, Jin Jing

(Institute of Application Material, Jiangsu Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT EPDM-g-MAH, SBS and ABS were mixed independently with compound flame-retardant for developing toughening flame-retardant masterbatches of ABS. The toughening mechanism of EPDM-g-MAH and SBS was discussed. The flame retardance and mechanical property of ABS modified by toughening flame-retardant masterbatches were observed. The results showed that the toughening flame-retardant masterbatches developed with EPDM-g-MAH and SBS had good of toughening effects on ABS. ABS modified by toughening flame-retardant masterbatch containing SBS was used for manufacturing crusts of the electric tool, appliance inlet and household appliance.

KEYWORDS ABS, flame retardance, toughening, modification

中美合资广州广钢 MBA 塑料公司投产

由广钢集团与美国 MBA 公司合资兴建的广州广钢 MBA 塑料新技术有限公司(简称 GMP)于 2005 年 11 月 18 日在广州南沙正式竣工投产。这不仅意味着广东地区最大的再生塑料企业诞生,同时也意味着世界上最先进的塑料再生技术在我国首次应用。据有关方面人士介绍:新建成投产

的 GMP 公司投资总额为 1200 万美元,其中广钢集团占 45% 的股权,美国 MBA 公司则拥有 55% 的股权,年处理混合塑料废料 4 万 t。由于再生塑料的塑料产品品质较高,可用于包括要求 UL 认证的产品等高端领域。目前, GMP 公司生产的再生塑料产品主要用于出口。(沈镇平)