

阻燃 PC/ABS 合金的研制及其在电器上的应用

张志军 肖 鹏

(株洲时代新材料科技股份有限公司,株洲 421007)

摘要 通过对 3 种增容剂增容 PC/ABS 合金性能的测试对比,选用了 1 种效果最佳的增容剂制备 PC/ABS 合金。用十溴联苯醚和三氧化二锑作为阻燃体系,对阻燃 PC/ABS 合金的力学性能、热性能、阻燃性能进行了检测。结果表明,当 PC:ABS 增容剂:阻燃体系为 70:30:8:15 时,阻燃 PC/ABS 合金的综合力学性能最好,阻燃性能达到 UL 94 V-0 级。该合金已用于生产防火电器开关、插座面板系列产品。

关键词 聚碳酸酯 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 合金 增容剂 阻燃

聚碳酸酯(PC)是一种应用日益广泛的工程塑料,它具有综合稳定的力学性能、热性能及电性能。但 PC 的价格较贵,流动性差,加工温度高,耐应力开裂性差,在很大程度上限制了它的应用。相对于 PC 而言,(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)价格低廉,性能优良,制品表面光泽性好,易于加工成型,但耐热性较差。将 PC 和 ABS 共混,可得到综合性能好、性价比高的合金^[1~4]。

PC 的溶解度参数为 $39.71(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,ABS 的溶解度参数为 $40.13 \sim 40.80(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,两者的相容性取决于 ABS 中的橡胶含量,橡胶含量较低时,两者相容性较好,而橡胶含量较高时,两者相容性较差。若要使合金有更好的冲击强度,选择 ABS 时要选用橡胶含量较高的牌号,由此使得两者的溶解度参数差异较大,造成了 PC 与 ABS 相容性较差。为了提高两者的相容性,最有效的方法是在体系中加入增容剂^[4,5]。笔者选择了 3 种增容剂作对比试验,通过对 3 种加有不同增容剂的 PC/ABS 合金的性能检测,确定了效果最好的 1 种增容剂制备 PC/ABS 合金,并在其中加入十溴联苯醚和三氧化二锑作为阻燃体系,得到阻燃 PC/ABS 合金。将阻燃 PC/ABS 合金用来生产防火电器开关、插座面板系列产品,均满足使用要求。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 201,美国杜邦公司;

ABS: 747,台湾奇美集团;

增容剂 1: HDPE-g-MAH,接枝率 0.8%,自制;

增容剂 2: (苯乙烯/马来酸酐)共聚物,上海事必达高技术公司;

增容剂 3: (乙烯/丙烯酸酯)共聚物,美国杜邦公司;

十溴联苯醚、三氧化二锑: 美国大湖公司。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型,张家港轻工机械厂;

双螺杆挤出机: 36,昆山科信橡塑机械有限公司;

注塑机: T80 型,无锡格兰塑机制造有限公司;
机械式拉力试验机: LJ-500 型,承德精密试验机有限公司;

摆锤式冲击试验机: XJJ-500 型,承德试验机有限责任公司;

动态热机械分析(DMTA)仪: DSTA861e 型,瑞士梅特勒公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型,南京江宁分析测试仪器厂。

1.3 试样制备

将经过预干燥的原料(PC 在 120℃、热风干燥 8 h,ABS 和 3 种增容剂在 80℃、热风干燥 8 h)、阻燃体系和其它助剂按一定比例混合后,通过双螺杆挤出机熔融挤出造粒,粒料烘干后,采用注塑机制成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

阻燃性能按 ANSI/UL 94-1985 测试;

DMTA 按 HB 7655-1999 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同增容剂增容效果评价

PC/ABS 合金中,PC 与 ABS 配比为 70:30 时,其合金的综合强度、流动性、价格等都达到了一个较

好的平衡点^[6], 笔者以此作为参照比例, 在复合材料界面微区引入适当的界面增容剂, 获得了较好冲击韧性和其它力学性能的复合材料。PC 之所以具有较高的冲击韧性与其剪切屈服的形变机理有关, 当其与适量的 ABS 共混时, 形变将由剪切屈服转变为银纹(或裂纹)屈服^[7]。

按表 1 配方制备了 3 种增容剂增容的 PC/ABS 合金, 其性能见表 2。

表 1 3 种增容剂对比配方 份				
原材料	配方编号			
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]
PC	70	70	70	70
ABS	30	30	30	30
增容剂 1		6		
增容剂 2			6	
增容剂 3				6

表 2 加入不同增容剂的 PC/ABS 合金性能对比			
配方编号	简支梁缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0 [#]	48	58	80
1 [#]	54	56	115
2 [#]	57	52	75
3 [#]	62	55	135

由表 2 可见, 1[#]、2[#]、3[#] 配方中加入增容剂后, 缺口冲击强度较 0[#] 配方有明显提高, 但 3 种增容剂的增韧效果不尽相同, 增容剂 2、3 的增韧效果较增容剂 1 好, 其中增容剂 3 的效果最好。这是因为增容剂 1 为 HDPE 接枝 MAH, 由于 HDPE 分子链为非极性, 根据“相似相容”原理, 与极性的 PC 分子链完全不相容, 与 ABS 分子链的聚丁二烯嵌段相容, 尽管在 HDPE 分子链上接枝 MAH, 增加了与 PC 的相容性, 但由于 MAH 的接枝数量少, 因此增容剂 1 与 PC 的界面相容性较差。增容剂 2 为(苯乙烯/马来酸酐)共聚物, 与 PC 和 ABS 都具有良好的界面相容性, 同样增容剂 3[(乙烯/丙烯酸酯)共聚物]与 PC 和 ABS 都具有良好的界面相容性, 但由于增容剂 3 的分子链为柔性链段, 与增容剂 2 相比, 更利于吸收能量, 因此 3[#] 配方比 2[#] 配方具有更高的冲击强度。

可以用聚合物共混体系中组分的玻璃化转变温度(T_g)变化来表征共混体系的相容性。由于组分 T_g 的漂移与组分间形成分子尺度混合的程度有直接关系, 当组成共混体系的两聚合物之间形成一定程度的分子尺度混合时, 两相之间会有一定程度的扩散, 这时表现为两个 T_g 会相互靠近, 且靠近的程度取决于分子尺度混合的程度, 即相容性的大小。

为进一步验证增容剂的增容机理, 对按表 1 制备的 4 种 PC/ABS 合金进行了 DMTA 测试, 4 种合金的 T_g 见表 3。

表 3 4 种 PC/ABS 合金的 T_g 数据比较 $^{\circ}\text{C}$		
配方编号	$T_{g(\text{SAN})}^{1)}$	$T_{g(\text{PC})}$
0 [#]	130.12	172.33
1 [#]	132.17	171.91
2 [#]	133.25	171.63
3 [#]	134.53	168.24

注: 1) SAN 为 ABS 中的(苯乙烯/丙烯腈)共聚嵌段。

从表 3 可以看出, 3 种加有增容剂的合金中 $T_{g(\text{SAN})}$ 向高温方向靠拢, 而 $T_{g(\text{PC})}$ 向低温方向靠拢, 表明 3 种加有增容剂的合金中组分 PC 与 ABS 的相容性较没加增容剂的好; 而加入增容剂 3 的合金中 $T_{g(\text{SAN})}$ 和 $T_{g(\text{PC})}$ 靠得最近, 表明增容剂 3 的增容效果最好。综合对力学性能的影响, 选用增容剂 3 较好。

2.2 增容剂含量的确定

以增容剂 3 的含量为变量, 按表 4 配比制备 PC/ABS 合金, 其简支梁缺口冲击强度、拉伸强度见图 1。

表 4 不同含量增容剂 3 的 PC/ABS 对比配方 份					
原材料	配方编号				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
PC	70	70	70	70	70
ABS	30	30	30	30	30
增容剂 3		2	4	6	8

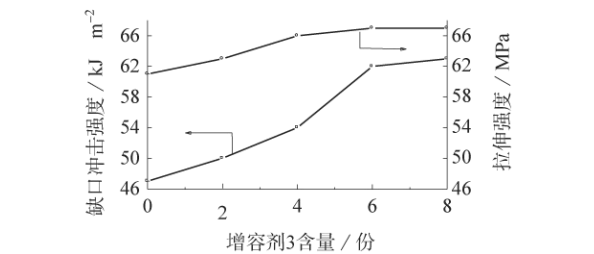


图 1 增容剂 3 含量对 PC/ABS 合金冲击强度、拉伸强度的影响

从图 1 可以看出, 随着增容剂 3 含量的增加, PC/ABS 合金的冲击强度提高, 添加到 6 份时基本接近最高点, 添加到 8 份时已经没有较高的增长; 而拉伸强度稍有增加; 综合性价比, 选择添加 6 份增容剂 3 为宜。

2.3 阻燃体系含量的确定

选用价格较为便宜、且效果较好的十溴联苯醚和三氧化二锑作为复合阻燃体系, 以阻燃体系的添加量为变量, 按表 5 配方做一组试验(考虑到加入粉末阻燃体系可能会使材料韧性有所下降, 故对增容剂 3 做了 6 份和 8 份两个变量), 检测 PC/ABS 合金的阻燃性及缺口冲击强度, 其结果列于表 6。

表 5 不同阻燃体系含量的 PC/ABS 合金的对比配方 份

原材料	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PC/ABS	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
增容剂 3	6	6	6	6	8	8	8	8
复合阻燃体系	8	12	15	18	8	12	15	18
其它助剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

表 6 不同阻燃体系含量的 PC/ABS 合金的冲击及阻燃性能对比

配方编号	简支梁缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	阻燃性能(每种 5 个试样)
1 [#]	61	V-1 级, 有焰燃烧总时间为 105 s
2 [#]	58	V-1 级, 有焰燃烧总时间为 72 s
3 [#]	54	V-0 级, 有焰燃烧总时间为 35 s
4 [#]	52	V-0 级, 有焰燃烧总时间为 32 s
5 [#]	65	V-1 级, 有焰燃烧总时间为 102 s
6 [#]	62	V-1 级, 有焰燃烧总时间为 73 s
7 [#]	61	V-0 级, 有焰燃烧总时间为 29 s
8 [#]	61	V-0 级, 有焰燃烧总时间为 28 s

从表 5、表 6 可看出, 随着阻燃体系含量的增加, 阻燃效果变好, 但增加到 15 份(7[#]) 后已达到 V-0 级; 而从冲击强度看, 随着阻燃体系含量的增加, 冲击强度稍有下降。综合性价比, 选择 7[#] 配方, 即增容剂 3 为 8 份, 阻燃体系为 15 份。

2.4 用作防火电器开关、插座面板

采用 7[#] 配方制成的阻燃 PC/ABS 合金已在防火电器开关、插座面板等部件上试用。试制的产品经跌落试验(产品从 50 cm 高处 50 次跌落到 3 mm 厚钢板上)、冲击试验(1 kg 落锤从 10 cm 高处落下对产品上均匀分布的 10 个点进行冲击)、压缩试验(产品在两硬板间受 500 N 静加载 1 min), 均无破坏, 耐热性能良好[(125 ±2) °C, 1 h 无变形], 阻燃

级别达到 V-0 级。试验结果表明, 该阻燃 PC/ABS 合金的综合性能可满足产品要求。阻燃 PC/ABS 合金制成的防火电器开关、插座面板系列产品已通过国家消防电子产品质量监督检验中心检验认可。目前已准备批量生产和推广阻燃 PC/ABS 合金及其相关产品。

3 结论

(1) 3 种增容剂都对 PC/ABS 合金共混有增容增韧作用, 其中又以杜邦公司的(乙烯/丙烯酸酯) 共聚物增容剂的效果最好。

(2) 当 PC:ABS 为 70:30、(乙烯/丙烯酸酯) 共聚物为 8 份、十溴联苯醚和三氧化二锑阻燃体系为 15 份时, 阻燃 PC/ABS 合金的性价比最优, 阻燃性能达到 V-0 级。

(3) 用阻燃 PC/ABS 合金制成的防火电器开关、插座面板满足国家消防电子产品质量要求。

参 考 文 献

1 方晨鹏, 陈日新, 杨辉. 高强度耐热阻燃 PC/ABS 塑料合金研究. 材料科学与工程学院学报, 2004, 22(6) : 875

2 欧阳小东, 吴份. 新型增容剂在 PC/ABS 中的应用. 工程塑料应用, 2003, 31(1) : 9

3 田立斌, 刘敏江. PC/ABS 合金研究进展. 中国塑料, 2002, 16(2) : 8

4 孙清, 张玲, 安多, 等. PC/ABS 合金及其阻燃性. 塑料工业, 2000, 28(6) : 45

5 司丽, 赖逸云. PC/ABS 共混改性的研究. 工程塑料应用, 2003, 31(11) : 8

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

7 王德禧. 阻燃、消烟型 PC/ABS 合金的研制. 塑料, 2003, 1(32) : 62

DEVELOPMENT AND APPLICATION IN ELECTRICAL APPARATUS
OF FLAME-RETARDANT PC/ABS ALLOY

Zhang Zhijun, Xiao Peng
(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 421007, China)

ABSTRACT The optimal compatibilizer was selected to prepare PC/ABS alloy from three compatibilizer by comparing their effects on the properties of PC/ABS alloy. Decabromodiphenyl ether and antimony oxide were used as flame retardant system. The mechanical properties, thermal characteristics and flame retardance of flame retardant PC/ABS alloy were tested. The results showed that the mechanical properties of the alloy was the best, and the flame retardance reached UL 94 V-0 grade when the proportion of PC, ABS, compatibilizer and flame retardant was 70/30/8/15. The alloy was used in the production of flame retardant electrical switch and socket.

KEYWORDS polycarbonate, acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, alloy, compatibilizer, flame retardance

欧洲聚烯烃市场前景黯淡

北欧化工首席财政官预测, 欧洲聚烯烃市场的需求在上半年下降 3% 后, 前景仍然黯淡。今年以来石油价格上涨了

20%, 欧洲聚烯烃需求受高能源价格打击而低于预期值。北欧化工是通过增加液化石油气的使用量来达到原料利用最佳化的, 而其它生产商面临的压力会更大。(江南)