

ABS/纳米 Sb_2O_3 复合材料阻燃性能研究^{*}

李亚东 张华林 马亿珠

李宾杰 吴志申

(郑州轻工业学院材料科学与工程系, 郑州 450002) (河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

摘要 采用均匀试验设计方法分别探讨了纳米 Sb_2O_3 和微米 Sb_2O_3 对 ABS/PVC/PE-C/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料阻燃性能及力学性能的影响, 并用 SPSS 软件对试验结果进行了回归分析。结果表明, 纳米 Sb_2O_3 的阻燃效果明显优于微米 Sb_2O_3 , 当 ABS/PVC/PE-C/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和纳米 Sb_2O_3 的配比为 100 : 60 : 9 : 35 : 4 时, 复合材料的缺口冲击强度为 20.0 kJ/m^2 , 拉伸强度为 34.68 MPa; 维卡软化温度为 101.2℃; 氧指数为 33.25%, 水平燃烧达到 I 级, 垂直燃烧达到 FV - 0 级; 综合性能较好。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 纳米 Sb_2O_3 均匀试验设计 阻燃性能

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (ABS) 是一种产量大、应用面广、综合性能优良的工程塑料。但由于其阻燃性能较差(氧指数仅为 18%), 在用作电器绝缘材料场合受到一定限制。在当今对电器绝缘材料阻燃要求日益严格的形势下, 改善 ABS 的阻燃性能已成为十分迫切的课题^[1~3]。

纳米材料因其独特的小尺寸效应、表面效应、宏观量子隧道效应等特性而表现出常规填料所不具备的优异性能, 现已成为材料领域的研究热点。人们经常将微米 Sb_2O_3 与含卤阻燃剂并用, 应用于各种树脂的阻燃。而纳米 Sb_2O_3 与微米 Sb_2O_3 相比是否具有更佳的性能呢? 这方面的文献报道很少。笔者以 ABS 为主要原料, 聚氯乙烯 (PVC)、氯化聚乙烯 (PE-C)、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和纳米 Sb_2O_3 为复合阻燃剂, 采用均匀试验设计方法^[4,5] 制备了 ABS/纳米 Sb_2O_3 复合材料, 并分别就纳米 Sb_2O_3 和微米 Sb_2O_3 对材料阻燃性能及力学性能的影响进行了比较研究, 并用 SPSS 软件对试验结果进行了回归分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: PA757, 镇江奇美公司;

PVC: 5 型, 天津大沽化工有限公司;

PE-C: 含氯量 35%, 山东潍坊化工厂;

$\text{Al}(\text{OH})_3$: 中国长城铝业公司;

微米 Sb_2O_3 : 分析纯, 北京京华化工厂;

纳米 Sb_2O_3 : 河南大学功能材料实验室;

稀土复合稳定剂: XXC-1 型, 南京惠恩实业有限公司。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双辊筒炼塑机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;

拉力试验机: CMI5104 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

电子万能试验机: 深圳市新三思计量技术有限公司;

哑铃型制样机: XYZ-12 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

冲击试验机: XJJ-5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

缺口制样机: XQZ-1 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型, 河北承德试验机厂;

平板硫化机: QLB-D 400 × 400 × 2, 青岛机床厂;

氧指数测定仪: HC-2 型, 江宁县分析仪器厂;

超声波分散仪: KQ218 型, 昆山超声仪器有限公司。

1.3 试样制备

将纳米 Sb_2O_3 与适量的表面处理剂在无水乙醇中用超声波处理 50 min 后备用; 将 PVC 与适量的稀土复合稳定剂高速混合后备用; 将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用适量的铝酸酯偶联剂表面处理后备用。将处理好的纳米 Sb_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、PVC 及 PE-C 进行高速混合后与 ABS 一起在双辊筒炼塑机上塑炼, 然后拉片、模压、制样。具体制备工艺流程见图 1。采用同法制备了 ABS/微米 Sb_2O_3 复合材料试样。

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

^{*} 河南省高校杰出科研人员创新工程资助项目 (2003 KYCX008)

收稿日期: 2004-11-10

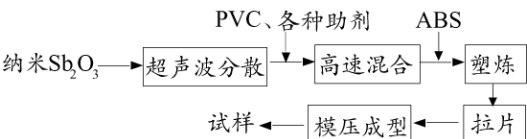


图1 ABS/纳米 Sb₂O₃ 复合材料试样制备工艺流程

冲击性能按 GB/T 1043 - 1993 测试;
垂直燃烧按 GB/T 4609 - 1984 测试;
水平燃烧按 GB/T 2408 - 1996 测试;
维卡软化温度按 GB/T 1633 - 2000 测试。

2 试验方案及数据处理

2.1 试验方案

以 PVC (经稳定体系处理)、Al(OH)₃ (经偶联剂处理)、PE-C、纳米 Sb₂O₃ 或微米 Sb₂O₃ 为考察因素,以材料的冲击强度、缺口冲击强度、拉伸强度、氧指数作为考察指标,进行 4 因素、6 水平 U^{*} (6⁴) 均匀试验。ABS/微米 Sb₂O₃ 体系试验配方及结果列于表 1; ABS/纳米 Sb₂O₃ 体系试验配方及结果列于表 2; 两者的水平燃烧及垂直燃烧结果分别列于表 3 和表 4。

表 1 ABS/微米 Sb₂O₃ 体系试验配方及结果

试验 配方	各组用量 / 质量份					冲击强度 / kJ · m ⁻²	缺口冲击强 度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	氧指数 / %
	ABS	PVC	PE-C	Sb ₂ O ₃	Al(OH) ₃				
0 [#]	100	0	0	0	0	29.9	11.7	41.37	18.00
1 [#]	100	0	3	2	60	4.4	2.7	25.52	23.52
2 [#]	100	20	7	5	50	22.0	9.7	30.27	26.09
3 [#]	100	30	11	1	40	29.0	14.1	33.60	25.81
4 [#]	100	40	0	4	30	22.3	7.1	39.39	25.95
5 [#]	100	50	5	0	20	62.9	24.4	40.01	24.44
6 [#]	100	60	9	3	0	114.5	27.4	44.71	26.4

表 2 ABS/纳米 Sb₂O₃ 体系试验配方及结果

试验 配方	各组用量 / 质量份					冲击强度 / kJ · m ⁻²	缺口冲击强 度 / kJ · m ⁻²	拉伸强度 / MPa	氧指数 / %
	ABS	PVC	PE-C	Sb ₂ O ₃	Al(OH) ₃				
0 [#]	100	0	0	0	0	29.9	11.7	41.37	18.00
1 [#]	100	0	3	2	60	7.8	5.5	32.28	24.74
2 [#]	100	20	7	5	50	17.5	9.4	32.84	29.26
3 [#]	100	30	11	1	40	31.1	14.8	33.80	27.97
4 [#]	100	40	0	4	30	24.6	14.6	38.58	27.51
5 [#]	100	50	5	0	20	62.9	24.4	40.01	24.44
6 [#]	100	60	9	3	0	120.7	39.6	43.36	27.43

2.2 数据处理

利用 SPSS 软件分别对 ABS/微米 Sb₂O₃ 体系及 ABS/纳米 Sb₂O₃ 体系的缺口冲击强度、冲击强度、拉伸强度及氧指数 4 项指标进行回归分析,得到有关 4 项指标的回归方程。

(1) ABS/微米 Sb₂O₃ 体系的方程式中, y₁、y₂、

表 3 ABS/微米 Sb₂O₃ 体系的水平燃烧及垂直燃烧实验结果

试验配方	水平燃烧		垂直燃 烧级别	空气中 发烟量
	级别	速度 / mm · min ⁻¹		
0 [#]	Ⅲ	60.0	低于 FV - 2	黑烟很大
1 [#]	Ⅲ	37.7	低于 FV - 2	黑烟较大
2 [#]	Ⅱ	30.0	FV - 0	黑烟较小
3 [#]	Ⅱ	29.0	FV - 0	黑烟较小
4 [#]	I		FV - 0	黑烟较小
5 [#]	Ⅱ	27.0	低于 FV - 2	黑烟较大
6 [#]	I		FV - 0	黑烟较大

表 4 ABS/纳米 Sb₂O₃ 体系的水平燃烧及垂直燃烧实验结果

试验配方	水平燃烧		垂直燃 烧级别	空气中 发烟量
	级别	速度 / mm · min ⁻¹		
0 [#]	Ⅲ	60.0	低于 FV - 2	黑烟很大
1 [#]	Ⅲ	36.0	低于 FV - 2	黑烟较大
2 [#]	Ⅱ	8.4	FV - 0	黑烟较小
3 [#]	Ⅱ	21.8	FV - 0	黑烟较小
4 [#]	I		FV - 0	黑烟较小
5 [#]	Ⅱ	27.0	低于 FV - 2	黑烟较大
6 [#]	I		FV - 0	黑烟较大

y₃、y₄ 分别代表其冲击强度、缺口冲击强度、拉伸强度和氧指数; x₁、x₂、x₃、x₄ 分别代表 PVC、PE-C、微米 Sb₂O₃ 和 Al(OH)₃ 的含量。各项指标的回归方程为:

$$y_1 = 32.67 + 1.074x_1 + 5.044x_2 + 1.915x_3 - 1.586x_4$$
$$y_2 = 11.854 + 0.326x_1 + 1.301x_2 - 1.917x_3 - 0.282x_4$$
$$y_3 = 41.293 + 0.181x_1 - 0.483x_2 + 0.023x_3 - 0.396x_4$$
$$y_4 = 17.973 + 0.162x_1 + 0.284x_2 + 0.830x_3 + 0.116x_4$$

(2) ABS/纳米 Sb₂O₃ 体系的方程式中, y₅、y₆、y₇、y₈ 分别代表其冲击强度、缺口冲击强度、拉伸强度和氧指数; x₁、x₂、x₃、x₄ 分别代表 PVC、PE-C、纳米 Sb₂O₃ 和 Al(OH)₃ 的含量。各项指标的回归方程为:

$$y_5 = 33.284 + 1.171x_1 + 4.957x_2 + 1.513x_3 - 1.599x_4$$
$$y_6 = 12.506 + 0.474x_1 + 1.129x_2 + 0.203x_3 - 0.399x_4$$
$$y_7 = 41.552 + 0.1x_1 - 0.468x_2 - 0.124x_3 - 0.260x_4$$
$$y_8 = 17.887 + 0.136x_1 + 0.506x_2 + 1.572x_3 + 0.131x_4$$

3 结果与讨论

由于均匀试验设计表没有整齐可比性,所以试验结果的分析不能采用方差分析。通常采用直观分析法和回归分析法。

3.1 直观分析法

如果试验的目的只是为了寻找一个较优的工艺条件,而又缺乏计算工具,这时可采用与正交试验类似的直观分析法。即从已进行的试验点中选择一个试验指标最好的试验点,该试验点相应的因素水平即为欲寻找的较优的工艺条件。由于试验点充分均

匀分布, 试验点中的最优工艺条件离在试验范围内通过全面试验寻找的最优工艺条件不会很远。这种方法不够严谨, 但大量试验证明它是一种十分有效的方法。

对于本试验来讲, 试验的目的是寻求一种阻燃性能、力学性能均佳且原材料成本较低的阻燃 ABS/纳米 Sb_2O_3 复合材料配方, 并比较纳米 Sb_2O_3 和微米 Sb_2O_3 对体系阻燃性能的影响。所以采用直观分析法可以看出两体系均是 6[#] 配方综合性能较好, 而且在用量相同的条件下, 纳米 Sb_2O_3 对体系阻燃性能的贡献明显高于微米 Sb_2O_3 , 氧指数分别有较大幅度提高, 最大升幅达 12.2% (2[#] 配方); 从力学性能上看, 纳米 Sb_2O_3 比微米 Sb_2O_3 对体系冲击性能的贡献较大, 除 2[#] 配方体系的冲击强度有所降低外, 其余均有不同程度的提高, 其中 1[#]、4[#]、6[#] 配方体系的缺口冲击强度的提高幅度达 44.5% ~ 103%。这可能是纳米粒子的小尺寸效应和表面效应所致。对于 2[#] 配方体系来说, 可能是由于纳米 Sb_2O_3 含量过高, 以致于分散不好而造成团聚, 使体系的冲击性能稍有降低。

3.2 回归分析法

回归分析是处理变量间的相关关系的一种数理统计方法。它主要用于研究解决以下 3 方面的问题:

(1) 从一组数据出发, 确定变量间是否存在相关关系。如果存在相关关系, 确定它们之间合适的数学表达式, 并对它的可信度作统计检验;

(2) 从共同影响一个变量的许多变量中判断哪些变量的影响是显著的, 哪些变量是不显著的;

(3) 利用所找到的数学表达式对变量进行预测和控制。

从本试验的回归方程来看, 微米 Sb_2O_3 和纳米 Sb_2O_3 对体系阻燃性能及力学性能的影响基本上与直观分析结果一致。如从两体系的氧指数回归方程 $y_4 = 17.973 + 0.162x_1 + 0.284x_2 + 0.830x_3 + 0.116x_4$ 和 $y_8 = 17.887 + 0.136x_1 + 0.506x_2 + 1.572x_3 + 0.131x_4$ 来看, 微米 Sb_2O_3 前的系数是 0.830, 而纳米 Sb_2O_3 前的系数是 1.572, 这说明纳米 Sb_2O_3 对体系氧指数的贡献大于微米 Sb_2O_3 ; 再从两体系的缺口冲击强度回归方程 $y_2 = 11.854 + 0.326x_1 + 1.301x_2 - 1.917x_3 - 0.282x_4$ 和 $y_6 = 12.506 + 0.474x_1 + 1.129x_2 + 0.203x_3 - 0.399x_4$ 来看, 微米 Sb_2O_3 前的

系数是 -1.917, 而纳米 Sb_2O_3 前的系数是 +0.203, 这说明纳米 Sb_2O_3 不仅没有降低体系的缺口冲击强度, 反而使其提高。这也证明适量的纳米 Sb_2O_3 的加入会发挥其小尺寸效应和表面效应, 在提高体系阻燃性能的同时也提高了体系的韧性。

3.3 最佳配方的确定及验证

通过直观分析及各组分的回归分析, 在 6[#] 配方的基础上进行了改进。虽然 6[#] 配方体系的综合力学性能最好, 但在燃烧实验中有大量黑烟产生, 这对阻燃材料而言也是很不利。因此在改进配方中加入了具有阻燃消烟功能的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并增加了纳米 Sb_2O_3 的用量。改进配方由 100 份 ABS、60 份 PVC、9 份 PE-C、35 份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 4 份纳米 Sb_2O_3 组成。该体系的缺口冲击强度为 20.0 kJ/m², 冲击强度为 60.7 kJ/m², 拉伸强度为 34.68 MPa; 维卡软化温度为 101.2℃; 氧指数为 33.25%, 水平燃烧达到 I 级, 垂直燃烧达到 FV-0 级, 而且在燃烧过程中几乎没有黑烟产生, 综合性能较好。

4 结论

(1) 纳米 Sb_2O_3 比微米 Sb_2O_3 对 ABS 体系具有更好的阻燃效果, 当其在体系中的用量为 2 ~ 4 份时, 不仅能显著提高体系的阻燃性能, 还能提高体系的冲击性能, 特别是缺口冲击强度。

(2) 应用均匀试验设计方法, 并运用 SPSS 软件分析处理试验数据, 建立了无溴、阻燃 ABS/纳米 Sb_2O_3 体系的回归方程, 确定变量间存在相关关系及它们之间合适的数学表达式。

(3) 通过直观分析及各组分的回归分析, 确定 ABS 阻燃体系的最佳配方为 100 份 ABS、60 份 PVC、9 份 PE-C、35 份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 4 份纳米 Sb_2O_3 。该体系的缺口冲击强度为 20.0 kJ/m², 冲击强度为 60.7 kJ/m², 拉伸强度为 34.68 MPa; 维卡软化温度为 101.2℃; 氧指数为 33.25%, 水平燃烧达到 I 级, 垂直燃烧达到 FV-0 级, 而且在燃烧过程中几乎没有黑烟产生, 综合性能较好。

参考文献

- 陈桂兰, 刘波, 汪凌, 等. 阻燃 ABS 及其合金的研究. 中国塑料, 2000, 14(7): 34
- 夏英, 赖逸云, 刘俊龙, 等. 阻燃 ABS 共混体系中组成对性能的影响. 中国塑料, 2000, 14(1): 33
- 贾洪宁, 王澜. ABS 在聚合物共混改性中的研究进展. 工程塑料应用, 2003, 31(5): 65
- 方开泰. 均匀设计与均匀设计表. 北京: 科学出版社, 1994.
- 林维宣. 试验设计方法. 大连: 大连海事大学出版社, 1995.

RESEARCH ON FLAME RETARDANCE OF NANO- Sb_2O_3 COMPOSITE

Li Yadong, Zhang Hualin, Ma Yizhu

(Department of Materials Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Li Binjie, Wu Zhishen

(Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, China)

ABSTRACT The effects of nano- Sb_2O_3 and micro- Sb_2O_3 on the flame retardance and mechanical properties of ABS/PVC/PE-C/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ composites were explored by uniform design. The experimental results were regressively analyzed by SPSS soft. The results showed that the flame retardance of nano- Sb_2O_3 was superior to that of micro- Sb_2O_3 . When the ratio of ABS, PVC, PE-C, nano- Sb_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ was 100 60 9 4 35, the composite had good properties. The notched impact strength was 20.0 kJ/m^2 , the tensile strength was 34.68 MPa, vitac softening temperature was 101.2°C , the oxygen index was 33.25%, horizontal firing ranked I and vertical firing ranked FV-0.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, nano- Sb_2O_3 , uniform design, flame retardance

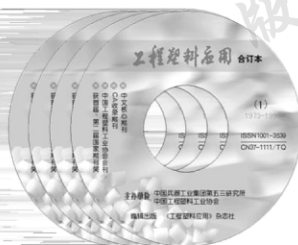
帝人与拜耳公司联手开拓 PC 市场

最近,日本帝人化学有限公司和德国拜耳材料科技股份有限公司签署了一项在聚碳酸酯(PC)方面合作的意向书,旨在按地区相互供应特定级别的PC。据介绍,该协议将有助于改善双方公司的工作效率,使其在品种上可相互补充并提高生产率及缩短供货时间。根据项目进度情况,两公司的合作范围还将进一步拓展。业内人士认为这一合作将有助于提升PC在全球市场上的普及率。帝人和拜耳公司均在中国兴建新的PC生产工厂。作为该协议的一部分,拜耳和帝人公司经协商同意相互供应特定级别的PC。帝人化学公司的Panlite PC计划于2005年4月在浙江省嘉兴市投

产;而拜耳公司将于2006年中期在上海化学工业区投产模克隆牌PC。(闻芝)

富晨公司推出玻璃钢运动器材用树脂

最近上海富晨化工有限公司生产的854树脂在运动器材上获得成功应用。一些运动器材厂家使用854树脂采用拉挤工艺制作出玻璃钢杆材和型材,如运动双杠或单杠、弓箭等。随着玻璃钢运动制品的成功应用,人们对这种材料特性的认识越来越深入,进一步促进了玻纤增强塑料在一些特殊行业的应用。这些制品对树脂要求甚高,除要求高强度外,还应有相当的弹性或韧性,而854树脂不仅在加工性而且在综合性能上均可达到要求。(雄伟)



《工程塑料应用》合订本光盘发行

1973-2004

创刊号 → 181期
(共32卷)

为满足广大读者查询、携带、收藏方便的要求,我社经过刻苦攻关、研发创新,已将《工程塑料应用》自创刊(1973年)至2004年所有刊期共32卷181期的期刊电子化,并制成《工程塑料应用》合订本光盘,现已公开发售。

利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、非常实用。该套合订本光盘共4张,可分盘检索也可跨盘检索。

为庆祝我刊合订本光盘发行,本刊全套光盘暂定优惠售价500元。需要订阅的读者,请立即办理订阅手续。同时本刊对订阅本套光盘的读者,将免费赠阅2005年上半年期刊(1~6期)。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮编:250031 传真:(0531)5816706-808 5947355

电话:(0531)5816706-805,802,801 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079