

阻燃 ABS 及其耐热性研究

肖望东

(深圳市西甫新材料股份有限公司, 深圳 518057)

摘要 比较了几种常用阻燃体系阻燃(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)的力学性能、耐热性能, 并就常用增韧剂、增强剂对阻燃 ABS 性能的影响进行了探讨。结果表明, 十溴联苯醚-Sb₂O₃体系阻燃 ABS 的用量最少; 八溴联苯醚-Sb₂O₃体系阻燃 ABS 具有较高的冲击强度; 四溴双酚 A-Sb₂O₃体系阻燃 ABS 具有较好的熔体流动性能; 耐热性则以乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺阻燃 ABS 最好; 增韧剂的加入使阻燃 ABS 的冲击强度提高, 但耐热性降低; 在阻燃 ABS 中加入玻璃纤维和硅灰石可较大幅度地提高阻燃 ABS 的耐热性。

关键词 (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物 阻燃性 耐热性

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)因综合了丙烯腈的耐化学药品性、耐油性、刚性和硬度, 丁二烯的韧性和耐寒性, 以及苯乙烯的电性能等而被广泛用于家用电器、办公设备、仪器仪表、汽车零部件、日用器具及包装材料等领域, 是目前通用工程塑料中应用最广泛的品种^[1]。然而 ABS 遇火容易燃烧, 为了使其遇火难燃或离火自熄, 必须对 ABS 进行阻燃改性, 即在加工成制品之前在 ABS 中加入阻燃剂^[2]。ABS 常用的阻燃剂主要有十溴联苯醚(DBDPO)、八溴联苯醚(OBDPO)、四溴双酚 A(TBBPA)、双(三溴苯氧基)乙烷(ff-680)、乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(BT-93w)以及与之相配合的三氧化二锑(Sb₂O₃)等^[3-6]。对于某些电器外壳或零部件, 还要求材料具有一定的耐热性。笔者着重研究了常用溴系阻燃剂对 ABS 阻燃性、力学性能、熔体流动速率(MFR)及耐热性等的影响。由于在 ABS 中加入阻燃剂后其力学性能和耐热性有所降低, 因此分别就常用增韧剂(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)和氯化聚乙烯(PE-C)、增强剂玻璃纤维(GF)和硅灰石(CaSiO₃)对阻燃 ABS 力学性能和耐热性等的影响进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS: 15A1, 台湾化学纤维有限公司;
DBDPO: 含溴量 83%, 以色列死海溴集团;
OBDPO: 含溴量 79%, 美国大湖化工有限公司;
TBBPA: 含溴量 59%, 美国大湖化工有限公司;
ff-680: 含溴量 70%, 美国大湖化工有限公司;
BT-93w: 含溴量 67%, 美国雅宝公司;
Sb₂O₃: 平均粒径 0.4 μm, 湖南益阳华日五金矿产有限公司;

PE-C: 135A, 潍坊亚星化学股份有限公司;

SBS: YH-792, 线形结构, 嵌段比 S/B 为 40/60, 岳阳石油化工总厂合成橡胶厂;

SBS: YH-805, 星形结构, 嵌段比 S/B 为 40/60, 充油量 33%, 岳阳石油化工总厂合成橡胶厂;

GF: 无碱无捻粗纱, 浙江桐乡巨石集团;

CaSiO₃: 10 μm, 长径比 L/D = 12/1, 吉林梨树硅灰石矿业公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: 34 mm, 江苏科亚化工设备有限公司;

注塑机: UNIMAX 80 t, 怡光精密机械有限公司;

万能电子拉力机, WDT-10 型, 深圳市凯强利机械有限公司;

热变形/维卡温度测定仪: XWB-300B 型, 承德试验机厂;

水平/垂直燃烧测定仪: CZF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

冲击试验机: XJ-50 型, 承德试验机厂;

MFR 仪: XNR-400A 型, 承德试验机厂。

1.3 试样制备

阻燃 ABS 试样的制备如图 1 所示, 按一定配比称量 ABS、阻燃剂及增韧剂等辅料, 充分混合后连同

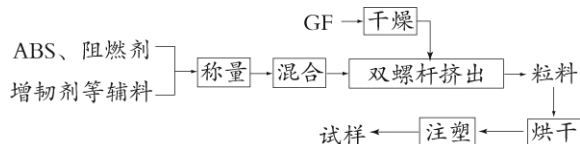


图 1 阻燃 ABS 制备工艺流程图

从双螺杆挤出机加纤口加入的 GF 用双螺杆挤出机挤出造粒 (混炼温度 200 ~210℃); 将粒料烘干后注塑成标准试样。GF 含量通过调节加料螺杆/主螺杆转速比进行控制。

1.4 性能测试

- 拉伸性能按 GB/T 1040 -1992 测试;
- 弯曲性能按 GB/T 9341 -2000 测试;
- 悬臂梁缺口冲击强度按 GB 1843 -1996 测试;
- MFR 按 GB/T 3682 -2000 测试, 测试温度为 200℃, 载荷 49 N;
- 热变形温度按 GB/T 1634 -1979 测试, 载荷

1.81 MPa;

水平/垂直燃烧性能按 ANSI/UL 94 -1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同复合阻燃体系对 ABS 性能的影响

以 DBDPO、OBDPO、TBBPA、ff-680 及 BT-93w 为主阻燃剂, Sb₂O₃ 为辅阻燃剂, 配制了复合阻燃体系。表 1 列出了复合阻燃体系阻燃 ABS 的基本配方。不同复合阻燃体系对阻燃 ABS 性能的影响见表 2。

表 1 复合阻燃体系阻燃 ABS 的基本配方

配方编号	阻燃 ABS 配方
0 [#]	ABS
1 [#]	ABS/(DBDPO - Sb ₂ O ₃) (82.5/12.5/5)
2 [#]	ABS/(OBDPO - Sb ₂ O ₃) (82/13/5)
3 [#]	ABS/(TBBPA - Sb ₂ O ₃) (77.5/17.5/5)
4 [#]	ABS/[(ff-680) - Sb ₂ O ₃] (80/15/5)
5 [#]	ABS/[(BT-93W) - Sb ₂ O ₃] (79.5/15.5/5)

表 2 不同复合阻燃体系对阻燃 ABS 性能的影响

配方编号	MFR/ g·(10min) ⁻¹	拉伸 强度/ MPa	断裂伸 长率/ %	缺口冲 击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲 强度/ MPa	弯曲弹 性模量/ GPa	热变形 温度/ ℃	阻燃性 (1.6mm)
0 [#]	2.5	48.4	20	18.5	60.0	2.200	89.0	HB
1 [#]	3.1	46.8	6	5.5	68.7	2.575	94.8	V-0
2 [#]	4.4	51.5	3	12.4	71.1	2.423	88.4	V-0
3 [#]	9.8	50.4	2	5.5	64.7	2.631	81.8	V-0
4 [#]	7.2	46.3	7	12.2	61.8	2.393	81.2	V-0
5 [#]	2.2	46.2	10	4.5	63.1	2.540	95.1	V-0

为了使阻燃 ABS 的阻燃级别都达到 UL 94V-0 级, 则各阻燃体系中溴元素含量应大致相同; 由于每种阻燃剂的含溴量不同, 导致实际用量并不相同。由表 1 可见, TBBPA 用量最多, DBDPO 用量最少; 又由于阻燃剂本身的物性差异, 致使阻燃 ABS 的各项性能差别较大。由表 2 可见, 在阻燃级别都达到 UL

94V-0 级的情况下, 其 MFR 以 TBBPA 阻燃 ABS 最大, ff-680 阻燃 ABS 次之; 其拉伸强度以 OBDPO 阻燃 ABS 最高, BT-93w 阻燃 ABS 最低; 其断裂伸长率则以 BT-93w 阻燃 ABS 最高, OBDPO 和 TBBPA 阻燃 ABS 最低; 其缺口冲击强度以 OBDPO 阻燃 ABS 最高, BT-93w 阻燃 ABS 最低; 热变形温度以 BT-93w 阻燃 ABS 最高, ff-680 阻燃 ABS 最低。因此, 可根据对材料阻燃、力学性能等的具体要求, 采用相应的阻燃体系。

2.2 对阻燃 ABS 的增韧改性

由表 1、表 2 可知, 在 ABS 中加入阻燃体系后导致材料力学性能特别是缺口冲击强度的大幅下降, 为此需在体系中加入增韧剂进行增韧改性。

在确定质量分数比为 12.5/5 的 DBOPO-Sb₂O₃ 为典型复合阻燃体系的前提下, 设计了对阻燃 ABS 增韧的配方, 见表 3。不同增韧剂对阻燃 ABS 性能的影响见表 4。由表 4 可见, 增韧剂的加入使阻燃 ABS 的缺口冲击强度提高, 其中 PE-C 的提高幅度更大; 但热变形温度降低, 尤其是 PE-C 增韧的阻燃 ABS 降幅最大。

表 3 加入增韧剂的阻燃 ABS 配方

配方编号	阻燃 ABS 配方	增韧剂	
		名称	质量分数/%
6 [#]	ABS/(DBDPO - Sb ₂ O ₃) (75.5/12.5/5)	SBS 792	7
7 [#]	ABS/(DBDPO - Sb ₂ O ₃) (75.5/12.5/5)	SBS 805	7
8 [#]	ABS/(DBDPO - Sb ₂ O ₃) (75.5/12.5/5)	PE-C	7

表 4 不同增韧剂对阻燃 ABS 性能的影响

配方编号	MFR/ g·(10min) ⁻¹	拉伸 强度/ MPa	断裂伸 长率/ %	缺口冲 击强度/ kJ·m ⁻²	弯曲 强度/ MPa	弯曲弹 性模量/ GPa	热变形 温度/ ℃	阻燃性 (1.6mm)
1 [#]	3.1	46.8	6	5.5	68.7	2.575	94.8	V-0
6 [#]	2.7	41.5	12	11.7	61.8	2.120	92.8	V-0
7 [#]	2.8	40.2	12	11.0	60.5	2.050	92.8	V-0
8 [#]	2.3	40.0	25	14.5	62.2	2.300	90.5	V-0

2.3 增强剂对阻燃 ABS 耐热性的影响

提高 ABS 耐热性可采用 α-甲基苯乙烯取代苯乙烯合成 ABS 或用 N-取代马来酰亚胺接枝 ABS 以及与耐热性树脂如 PC 共混等手段^[7~9], 但存在工艺复杂或成本较高的缺点。笔者采用 GF 和 CaSiO₃ 作增强剂来提高阻燃 ABS 的耐热性, 即在 6[#]配方的基础上分别向体系中添加 20 份 GF(9[#]配方) 和 20 份 CaSiO₃(10[#]配方), 它们对阻燃 ABS 性能的影响

见表 5。由表 5 可知, 增强剂的加入使阻燃 ABS 的耐热性有较大幅度提高, 弯曲强度和弯曲弹性模量也大幅度提高, 但缺口冲击强度降低。在耐热性有一定提高的情况下, 采用 CaSiO_3 更能保持阻燃 ABS 的原有性能, 生产工艺更简便, 经济性更好。实践表明, 采用 CaSiO_3 填充的阻燃 ABS 能较好地满足汽车零部件、仪器嵌件、电流装置及其配件等制品的使用要求。

表 5 增强剂对阻燃 ABS 性能的影响

配方 编号	MFR/ $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$	拉伸 强度 / MPa	断裂伸 长率 / %	缺口冲 击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲 强度 / MPa	弯曲弹 性模量 / GPa	热变形 温度 / $^{\circ}\text{C}$
6 [#]	2.7	41.5	12	11.7	61.8	2.120	92.8
9 [#]	2.0	61.9	2	4.8	66.5	3.550	101.0
10 [#]	2.3	43.5	7	6.1	63.1	2.200	99.9

3 结论

(1) 在 ABS 常用的阻燃体系中, 十溴联苯醚 - Sb_2O_3 体系阻燃 ABS 的用量最少; 八溴联苯醚 - Sb_2O_3 体系阻燃 ABS 具有较高的冲击强度; 四溴双酚 A - Sb_2O_3 体系阻燃 ABS 具有较好的熔体流动性; 耐热性以乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺阻燃 ABS 最好。

(2) 增韧剂 SBS 和 PE-C 的加入使阻燃 ABS 的

冲击强度提高, 但耐热性降低。

(3) 在阻燃 ABS 中加入玻璃纤维和 CaSiO_3 可较大幅度地提高耐热性, 其中采用 CaSiO_3 更能保持阻燃 ABS 的原有性能, 生产工艺更简便, 能较好地满足使用要求。

参考文献

1 丁浩. 塑料工业实用手册. 北京: 化学工业出版社, 1995.
2 蔡永源, 刘静娴. 高分子材料阻燃技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1993.
3 Doucet D K, Jones J F, Landry S D, et al. Flame-retardant ABS formulation with high impact strength. USP 5281648. 1994-01-25
4 Uhlmann J G, Oelberg J D, Sikkema K D, et al. Effect of flame-retardant structure and properties on ABS performance. Plast Compd, 1993, 16(3): 38
5 Roma P. Self-extinguishing vinylacromatic polymer composition containing fluorinated polymer and reduced quantity of halogenated flame-retardant. EP 7322364. 1996-09-18
6 Landry S D, Reed J S, Pettigrew F, et al. UV stability of polymers synergistically enhanced by flame retardants. USP 5280056. 1994-01-18
7 张皓瑜, 陈长江, 张维广, 等. 高耐热型系列 ABS/PC 合金的研制. 工程塑料应用, 1998, 26(10): 5
8 董绍胜, 张志谦, 苏荣军, 等. N-取代马来酰亚胺在开发新材料中的应用. 中国塑料, 1998, 12(3): 24
9 唐风志, 谭小刚. 新型苯乙烯树脂—SMA. 工程塑料应用, 1993, 21(3): 9

STUDY ON FLAME RETARDANT ABS AND ITS HEAT RESISTANCE

Xiao Wangdong

(Shenzhen SIP New Materials Co. Ltd., Shenzhen 518057, China)

ABSTRACT The mechanical properties and heat resistance of flame retardant ABS of common flame retardants were compared. The effects of flexibilizer and reinforcing agent on the properties of flame retardant ABS were discussed. The results showed that DBD-PO - Sb_2O_3 system needed the least amount, OBDPO - Sb_2O_3 system had a higher impact strength, TBBPA - Sb_2O_3 system could improve the melt flowability, and BT - 93w - Sb_2O_3 system had the best heat resistance. The addition of flexibilizer improved the impact strength of flame retardant ABS but lowered the heat resistance, and glass-fiber and wollastinate would greatly increase the heat resistance.

KEYWORDS acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, flame retardance, heat resistance

双金属材料筒制造设备出售

本厂有一套专业制造双金属材料筒的设备欲出售, 该设备能制造各种规格的双金属材料筒。全套设备包括: 供油器、加热炉、离心机、保温箱及珩磨机等。我厂对购买者提供工艺技术及合金粉配方, 有意购买者请与我厂联系。

舟山通用机器厂

电话: 0580 - 8590638 13906804937 传真: 0580 - 8592395