

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.025

# 不同溴系阻燃剂在阻燃 ABS 中燃烧行为与热行为

刘鑫鑫,叶南彪,郑一泉,常欢,苏榆钧,朱秀梅

(金发科技股份有限公司企业技术中心,广州 510520)

**摘要:**将四种不同的溴系阻燃剂十溴二苯乙烷(DBDPE)、溴化环氧(BEO)、溴代三嗪(BrN)、四溴双酚A(TBBA)在溴素质量分数10%条件下与三氧化二锑复配,然后加入到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中制备阻燃ABS材料,研究了这四种溴系阻燃剂阻燃ABS的燃烧行为和阻燃剂热行为之间的关系。结果表明,对于添加阻燃剂DBDPE和BEO的ABS试样,当其厚度为1.5,2 mm时,垂直燃烧阻燃等级只能达到V-2级,在锥形量热测试中,燃烧前期的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)也都高于添加阻燃剂BrN和TBBA的ABS试样;对于添加阻燃剂TBBA的ABS试样,当其厚度为1.5 mm时,垂直燃烧阻燃等级就可以达到V-0级,但是在锥形量热测试中,THR和HRR峰值(PHRR)较高;对于添加阻燃剂BrN的ABS试样,当其厚度为1.5 mm时,垂直燃烧阻燃等级可以达到V-0级,在锥形量热测试中,THR和平均有效燃烧热都低于其它阻燃ABS试样,这与四种阻燃剂的初始分解温度和分解速率有很大的关系,DBDPE和BEO初始分解温度高,TBBA初始分解温度低,但是分解速率快,BrN的初始分解温度高于TBBA,低于DBDPE和BEO,而分解速率较TBBA慢,所以整体表现的阻燃效果最佳。

**关键词:**丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;溴系阻燃剂;垂直燃烧;锥形量热

**中图分类号:** TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0145-05

## Combustion Behaviors and Thermal Behaviors of Different Bromine Flame Retardants in Flame Retardant ABS

Liu Xinxin, Ye Nanbiao, Zheng Yiquan, Chang Huan, Su Yujun, Zhu Xiumei

(National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510520, China)

**Abstract :** Four different bromine flame retardants such as 1,2-bis(pentabromophenyl)ethane (DBDPE), brominated epoxy (BEO), tri(tribromophenyl) cyanurate (BrN), and tetrabromobisphenol A (TBBA) with the same 10% (mass fraction) bromine were compounded with antimony trioxide, and they were used to blend with acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) for preparing flame retardant ABS materials. The relationship between the combustion behaviors of the flame retardant ABS materials and the thermal behaviors of the flame retardants was studied. The results show that, when the thickness of sample is 1.5 mm or 2 mm, the vertical combustion flame retardant grade of the ABS sample with DBDPE or BEO only reaches V-2, and in the cone calorimetry test, the heat release rate (HRR) and total heat release (THR) in the early stage of combustion are higher than those of the ABS sample with BrN or TBBA. The flame retardant grade of ABS sample containing TBBA with 1.5 mm thickness can reach V-0, but the HRR and THR are higher than those of other flame retardant ABS. The flame retardant grade of ABS sample containing BrN with 1.5 mm thickness can reach V-0, and the HRR and average effective heat of combustion are lower than those of other flame retardant ABS. The results have a great relationship with the initial decomposition temperature and decomposition rate of the four flame retardants. The initial decomposition temperature of DBDPE or BEO is higher, the initial decomposition temperature of TBBA is lowest, but the decomposition rate of TBBA is fast, the initial decomposition temperature of BrN is higher than that of TBBA and lower than that of DBDPE or BEO, but the decomposition rate is slower than that of TBBA, so the comprehensive flame retardant effect of BrN is best.

**Keywords :** acrylonitrile-butadiene-styrene plastic ; brominated flame retardant ; vertical combustion ; cone calorimetry

通信作者:刘鑫鑫,硕士,主要从事高分子材料的阻燃改性和加工成型等工作

收稿日期:2021-06-04

引用格式:刘鑫鑫,叶南彪,郑一泉,等.不同溴系阻燃剂在阻燃ABS中燃烧行为与热行为[J].工程塑料应用,2021,49(8):145-149,163.

Liu Xinxin, Ye Nanbiao, Zheng Yiquan, et al. Combustion behaviors and thermal behaviors of different bromine flame retardants in flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 145-149, 163.

锥形量热仪作为一种基于耗氧原理,通过锥形加热器模拟火灾中的热流强度,对材料燃烧性能进行测试的小尺寸火灾实验装置,可以实时测量和记录材料在燃烧过程中的燃烧性能,能够得到多组数据如点燃时间(TTI)、热释放速率(HRR)、有效燃烧热(EHC)、总热释放量(THR)、生烟速率(SPR)、总烟释放量(TSR)、一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>)释放量等,这些参数可以研究和评价材料燃烧过程中的阻燃性能<sup>[1-4]</sup>。锥形量热与极限氧指数测试、垂直燃烧测试相比,具有更加精确的测试结果,可以模拟材料真实的燃烧过程,深受国内外阻燃研究领域的认可<sup>[5]</sup>。

锥形量热仪在塑料、室内装修材料、矿井火灾、木材等领域具有很好的应用前景<sup>[6]</sup>。锥形量热测试只能进行同种材料的纵向比较或者不同材料的横向比较,不能依据其数值结果对材料的燃烧等级进行分级,目前很多学者将锥形量热、垂直燃烧、极限氧指数测试进行关联,进行多标准多角度的立体火灾风险评估<sup>[7-9]</sup>。笔者则尝试建立锥形量热和垂直燃烧之间的联系。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有良好的冲击性、热性能、耐化学性、耐磨性以及良好的加工型和尺寸稳定性,具有广泛的应用领域<sup>[10-11]</sup>,但是ABS极易燃烧,限制了它的应用。目前应用于ABS中的阻燃剂有卤系阻燃剂、磷系阻燃剂、膨胀型阻燃剂、硅系阻燃剂等,虽然目前无卤阻燃剂的研究与应用越来越多,但是溴系阻燃剂因具有高效阻燃、用量少、与基体塑料相容性好等优点<sup>[12-15]</sup>,仍然是最为重要的一类阻燃剂。

笔者选取四种环保溴系阻燃剂——十溴二苯乙烷(DBDPE)、溴化环氧(BEO)、溴代三嗪(BrN)、四溴双酚A(TBBA)进行研究对比,这四种环保溴系阻燃剂在阻燃ABS中都有很大的应用量,阻燃性能和力学性能有不同的表现。添加同等溴素含量的溴系阻燃剂对ABS进行阻燃,将不同厚度试样的垂直燃烧结果和锥形量热测试结果进行关联,并且将燃烧行为和阻燃剂的热行为进行关联,研究不同溴系阻燃剂阻燃ABS的阻燃性能,从而选取效果最佳的阻燃剂。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

ABS: ABS-1与ABS-2(ABS-1的橡胶含量大于ABS-2, ABS-1缺口冲击强度高、流动性差;

ABS-2缺口冲击强度低、流动性好),台湾化学纤维股份有限公司;

DBDPE: 溴含量82%(质量分数,下同),美国雅宝公司;

BEO: 溴含量58%,韩国宇进公司;

BrN: 溴含量67%,以色列化工集团;

TBBA: 溴含量58%,以色列化工集团;

三氧化二锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): S-05N,广东宇星阻燃新材有限公司;

抗滴落剂、润滑剂、抗氧剂: 市售。

### 1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆挤出机: TSE-35A型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

单螺杆注塑机: CJ80M3V型,广东佛山震德塑料机械有限公司;

燃烧试验箱: TTEch-GBT2408型,苏州泰思泰克检测仪器科技有限公司;

锥形量热仪: FTT0007型,英国FTT公司;

热重(TG)分析仪: TG 209F3型,德国Netzsch公司。

### 1.3 试样制备

控制ABS-1和ABS-2的质量比为2:1,阻燃剂中固定溴元素质量分数为10%,三氧化二锑质量分数为3%;所有试样添加同样的抗滴落剂、抗氧剂和润滑剂,每种助剂的质量分数均为0.2%。按照设计的配方称取原材料并混合均匀后通过双螺杆挤出机进行挤出造粒,从加料口到模头的挤出设定温度范围为160~200℃,转速为350 r/min。熔融混合后经水冷、风干、切粒后得到粒料。将粒料按照测试标准选取模具进行注塑制样,注塑温度为190~210℃,压力为45~55 MPa,速度为45~55 mm/s,保压时间为15~20 s,冷却时间为18~22 s,分别注塑厚度为1.5, 2, 3 mm的垂直燃烧测试样条和锥形量热测试样条。

### 1.4 性能测试

垂直燃烧测试按照GB/T 2408-2008进行,试样厚度为1.5, 2 mm和3 mm;

锥形量热测试按照ISO 5660-1-2015进行,外部热流量为50 kW/m<sup>2</sup>,试样尺寸分别为100 mm×100 mm×1.5 mm, 100 mm×100 mm×2 mm, 100 mm×100 mm×3 mm;

TG分析: 在氮气气氛下,从50℃升至750℃,升温速率20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 垂直燃烧测试结果分析

表 1 是不同厚度的未加阻燃剂及溴素质量分数为 10% 的四种阻燃剂阻燃 ABS 试样的垂直燃烧测试结果。由表 1 可知,没有添加阻燃剂的 ABS 试样无阻燃等级,添加溴系阻燃剂后,阻燃性能明显提高,但是四种溴系阻燃剂的阻燃效果有明显差异。添加 DBDPE 和 BEO 的阻燃 ABS,试样厚度为 3 mm 时阻燃等级才能达到 V-0 级,厚度为 1.5 mm 和 2 mm 的试样阻燃等级仅为 V-2 级。添加 BrN 和 TBBA 的阻燃 ABS 试样在厚度为 1.5,2,3 mm 时的阻燃等级都可以达到 V-0 级。同样达到 V-0 级的厚度为 3 mm 的阻燃试样中,添加阻燃剂 BrN 和 TBBA 的试样的 5 根样条第一次施加火焰离火后平均有焰燃烧时间 ( $t_1$ ) 及 5 根样条第二次施加火焰离火后平均有焰燃烧时间 ( $t_2$ ) 比添加阻燃剂 DBDPE 和 BEO 的试样短,样条在火焰移开后更快速地熄灭。所以在垂直燃烧测试中,添加溴系阻燃剂 BrN 和 TBBA 的 ABS 表现出更好的阻燃效果。

表 1 不同厚度不同阻燃剂阻燃 ABS 试样的垂直燃烧测试结果

| 阻燃剂   | 参 数                    | 试样厚度/mm   |            |          |
|-------|------------------------|-----------|------------|----------|
|       |                        | 1.5       | 2          | 3        |
| 无     | $t_1/s, t_2/s$<br>阻燃等级 | NR        | NR         | NR       |
| DBDPE | $t_1/s, t_2/s$         | 1.0, 9.4  | 0.8, 14.8  | 1.0, 3.0 |
|       | 阻燃等级                   | V-2       | V-2        | V-0      |
| BEO   | $t_1/s, t_2/s$         | 15.3, 5.0 | 22.2, 25.6 | 0.8, 4.6 |
|       | 阻燃等级                   | V-2       | V-2        | V-0      |
| BrN   | $t_1/s, t_2/s$         | 0.6, 1    | 0.6, 0.7   | 0.7, 0.7 |
|       | 阻燃等级                   | V-0       | V-0        | V-0      |
| TBBA  | $t_1/s, t_2/s$         | 0.6, 0.7  | 0.6, 0.7   | 0.7, 0.5 |
|       | 阻燃等级                   | V-0       | V-0        | V-0      |

注:NR 表示没有等级。

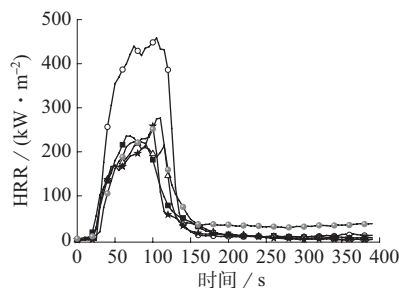
2.2 锥形量热测试结果分析

为了进一步研究和探索不同的溴系阻燃剂阻燃 ABS 的行为和机理,对厚度分别为 1.5,2,3 mm 的纯 ABS 和添加不同溴系阻燃剂的阻燃 ABS 试样进行锥形量热测试,得到了不同试样的 HRR 峰值 (PHRR),达到 PHRR 的时间 ( $t_{PHRR}$ ),最大平均 HRR (MARHE),平均 EHC (av-EHC), THR, 平均 CO 释放量 (av-COY),平均 CO<sub>2</sub> 释放量 (av-CO<sub>2</sub>Y) 和 TSR 等燃烧数据,结果见表 2。

由表 2 可知,添加溴系阻燃剂的 ABS 试样的 PHRR 和 MARHE 与未加阻燃剂的相比明显降低,而且添加阻燃剂 BrN 的厚度为 1.5,2,3 mm 的 ABS 试样 MARHE 都明显低于其它阻燃 ABS 试样。图 1、图 2、图 3 分别是厚度为 1.5,2,3 mm 的不同阻燃剂阻燃 ABS 试样的 HRR 曲线。由表 2 和图 1、图 2、图 3 可知,添加 BrN 和 TBBA 的 ABS 试样与纯 ABS 和添加 DBDPE 和 BEO 的 ABS 试样相比,  $t_{PHRR}$  明显滞后,而且添加 BrN 和 TBBA 的 ABS 试样在燃烧初期的 HRR 值低于添加 DBDPE 和 BEO 的试样,说明阻燃剂 BrN 和 TBBA 在燃烧前期对于 ABS 基体燃烧强度的抑制效果优于阻燃剂 DBDPE 和 BEO,这与垂直燃烧的测试结果是一致的。添加 BrN 和 TBBA 的试样,厚度为 1.5 mm 和 2 mm 时的阻燃等级高于添加 DBDPE 和 BEO 的试样,这是因为阻燃剂 BrN 和 TBBA 在燃烧前期释放的溴自由基可以很好地淬灭 ABS 基体燃烧产生的自由基,明显降低燃烧强度。由表 2、图 1 和图 2 可观察到,厚度为 1.5,2 mm 的添加 BrN 和 TBBA 的 ABS 试样的 PHRR 基本高于添加 DBDPE 和 BEO 的试样,

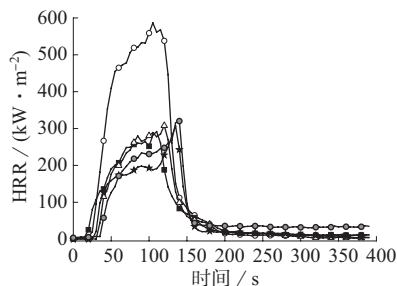
表 2 不同厚度不同阻燃剂阻燃 ABS 试样的锥形量热测试结果

| 试样厚度/<br>mm | 阻燃剂   | PHRR/<br>(kW·m <sup>-2</sup> ) | $t_{PHRR}/s$ | MARHE/<br>(kW·m <sup>-2</sup> ) | av-EHC/<br>(MJ·kg <sup>-1</sup> ) | THR/<br>(MJ·m <sup>-2</sup> ) | av-COY/<br>(kg·kg <sup>-1</sup> ) | av-CO <sub>2</sub> Y/<br>(kg·kg <sup>-1</sup> ) | TSR/<br>(m <sup>2</sup> ·m <sup>-2</sup> ) |
|-------------|-------|--------------------------------|--------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1.5         | 无     | 458.4                          | 105          | 289.2                           | 17.3                              | 40.3                          | 0.04                              | 1.02                                            | 1 120.6                                    |
|             | DBDPE | 235.6                          | 70           | 143.0                           | 10.1                              | 20.8                          | 0.08                              | 0.51                                            | 2 017.7                                    |
|             | BEO   | 218.7                          | 80           | 138.6                           | 10.2                              | 20.4                          | 0.09                              | 0.55                                            | 2 092.8                                    |
|             | BrN   | 258.5                          | 100          | 132.9                           | 8.9                               | 18.0                          | 0.09                              | 0.49                                            | 2 058.0                                    |
|             | TBBA  | 276.3                          | 110          | 148.3                           | 12.8                              | 28.5                          | 0.09                              | 0.49                                            | 2 195.2                                    |
|             | 无     | 586.6                          | 105          | 354.2                           | 15.6                              | 53.0                          | 0.04                              | 0.93                                            | 1 537.4                                    |
| 2           | DBDPE | 291.4                          | 110          | 175.1                           | 8.2                               | 28.6                          | 0.07                              | 0.40                                            | 2 765.1                                    |
|             | BEO   | 308.0                          | 120          | 170.9                           | 10.2                              | 28.3                          | 0.08                              | 0.53                                            | 2 896.6                                    |
|             | BrN   | 306.5                          | 135          | 150.0                           | 9.2                               | 26.0                          | 0.09                              | 0.49                                            | 2 802.6                                    |
|             | TBBA  | 320.2                          | 140          | 158.5                           | 12.1                              | 32.2                          | 0.08                              | 0.50                                            | 2 604.7                                    |
|             | 无     | 600.0                          | 150          | 375.7                           | 21.8                              | 84.2                          | 0.05                              | 1.36                                            | 2 369.5                                    |
|             | DBDPE | 383.0                          | 155          | 190.1                           | 10.6                              | 40.8                          | 0.08                              | 0.51                                            | 3 773.0                                    |
| 3           | BEO   | 331.4                          | 155          | 186.6                           | 9.7                               | 37.7                          | 0.08                              | 0.52                                            | 3 834.7                                    |
|             | BrN   | 323.0                          | 170          | 157.6                           | 8.6                               | 34.5                          | 0.08                              | 0.45                                            | 3 869.1                                    |
|             | TBBA  | 280.6                          | 165          | 159.6                           | 9.7                               | 38.0                          | 0.07                              | 0.44                                            | 3 661.7                                    |
|             | 无     |                                |              |                                 |                                   |                               |                                   |                                                 |                                            |



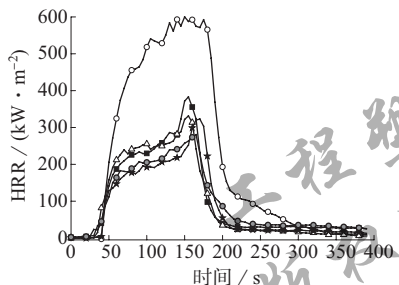
—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图1 厚度1.5 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的HRR曲线



—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图2 厚度2 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的HRR曲线

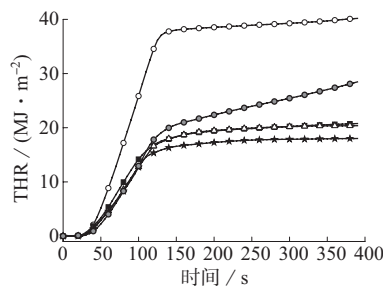


—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图3 厚度3 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的HRR曲线

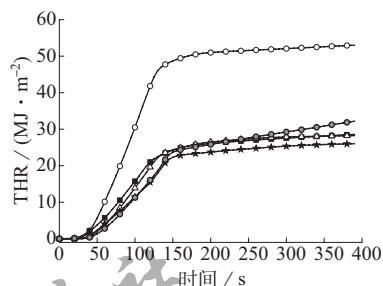
这可能是因为不断的辐照下,添加这两种阻燃剂的ABS会进一步燃烧,从而释放出更多的热量,所以导致添加BrN和TBBA的ABS试样在燃烧后期的HRR相对较高,最终出现相对较高的PHRR。

图4、图5和图6分别是厚度为1.5,2,3 mm的ABS试样的THR曲线。由表2可知,添加溴系阻燃剂后ABS的THR和av-EHC值都明显低于未加阻燃剂的ABS,THR和av-EHC都降低表明四种溴系阻燃剂在ABS中发挥明显的气相阻燃作用。但是对比四种不同的阻燃剂,厚度为1.5,2 mm添加TBBA的ABS试样的THR和av-EHC值明显高于其它三种阻燃剂,但是由图4和图5可以看出,在试样开始燃烧的阶段,添加TBBA的ABS试样的THR值是明显低于添加DBDPE和BEO的阻燃ABS,只是随着试样的燃烧,THR值在燃烧后期才迅速升高;整体来看,添加BrN的ABS试样的THR和av-EHC值与其它三种阻燃剂相比更低,所



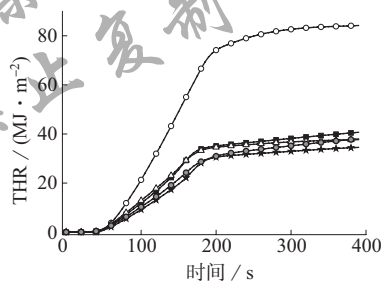
—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图4 厚度1.5 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的THR曲线



—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图5 厚度2 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的THR曲线



—○—无阻燃剂; —■—DBDPE; —△—BEO; —★—BrN; —○—TBBA

图6 厚度3 mm的不同阻燃剂阻燃ABS试样的THR曲线

以BrN对ABS的气相阻燃效果更优。

av-COY, av-CO<sub>2</sub>Y和TSR的变化可以在进一步证明四种溴系阻燃剂对于ABS的气相阻燃效应,由表2可以看出,与未加阻燃剂的ABS相比,添加四种阻燃剂的ABS试样的av-COY明显提高,av-CO<sub>2</sub>Y明显降低,说明溴系阻燃剂的添加,可以使得ABS基体不完全燃烧,在燃烧过程中ABS基体以飞尘的形式释放产生大量的烟,从而使TSR明显提高。由于添加四种不同的溴系阻燃剂的ABS试样av-COY,av-CO<sub>2</sub>Y和TSR值没有明显的差异,不能以此来确定阻燃剂的优劣性。

根据锥形量热的测试结果,四种溴系阻燃剂都会在ABS燃烧过程中淬灭自由基从而实现气相阻燃作用,但是从整体的数据来看,阻燃剂BrN的效果更佳。

### 2.3 热行为分析

为了探究四种溴系阻燃剂对ABS的阻燃效

果产生差异的原因,对四种溴系阻燃剂进行了 TG 测试,结果如图 7 所示,相关热失重温度数据见表 3。由表 3 可以看出,阻燃剂 TBBA 的初始分解温度 ( $T_{d,1\%}$ ) (质量损失 1% 时的温度) 为 232 °C,质量损失速率最快的温度 ( $T_{d,max}$ ) 为 338 °C;阻燃剂 DBDPE 的  $T_{d,1\%}$  为 326 °C,  $T_{d,max}$  为 450 °C,阻燃剂 TBBA 的  $T_{d,1\%}$  和  $T_{d,max}$  最低,而阻燃剂 DBDPE 的  $T_{d,1\%}$  和  $T_{d,max}$  最高,阻燃剂 BEO 和 BrN 的  $T_{d,1\%}$  和  $T_{d,max}$  处于 DBDPE 和 TBBA 之间。在垂直燃烧测试中,厚度为 1.5 mm 和 2 mm 的添加阻燃剂 DBDPE 和 BEO 的试样阻燃等级只能达到 V-2 级,而相同厚度下添加阻燃剂 BrN 和 TBBA 的试样阻燃等级可达到 V-0 级。在锥形量热测试中,厚度为 1.5 mm 和 2 mm 的添加阻燃剂 TBBA 的试样在燃烧前期的 HRR 低于添加阻燃剂 DBDPE 和 BEO 的试样,但是在燃烧后期的 PHRR 更高,THR 也高于其它阻燃剂,而添加阻燃剂 BrN 在整个燃烧过程中,THR 都最低。这与四种不同的溴系阻燃剂的热性能有很大的关系,BrN 和 TBBA 分解温度低,无论是在垂直燃烧测试还是锥形量热测试中,都可以在燃烧初期释放出大量的溴自由基实现气相淬灭阻燃作用,而 BEO 和 DBDPE 由于分解温度较高,燃烧初期释放的溴自由基的浓度较低不足以淬灭自由基,所以在垂直燃烧中阻燃等级相对较低<sup>[16]</sup>。在锥形量热测试中,阻燃剂 DBDPE 和 BEO 初始分解温度较高,在燃烧初期没有很好地抑制火焰的燃烧,所以在燃烧过程中,即使阻燃剂分解释放出溴自由基也不足以淬灭基体燃烧产生的自由基;TBBA 和 BrN 在燃烧初期有很好的阻燃效果,随着热辐照的进行, TBBA 完全分解,阻燃作用下降,导致后期

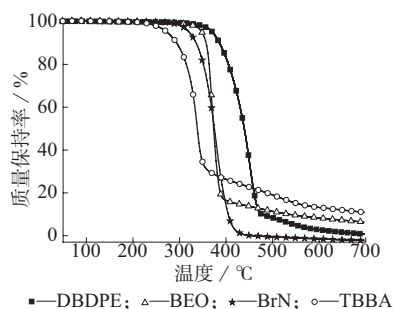


图 7 四种溴系阻燃剂的 TG 曲线

表 3 四种溴系阻燃剂的热失重温度 °C

| 阻燃剂   | $T_{d,1\%}$ | $T_{d,max}$ |
|-------|-------------|-------------|
| DBDPE | 326         | 450         |
| BEO   | 306         | 371         |
| BrN   | 289         | 381         |
| TBBA  | 232         | 338         |

PHRR 和 THR 都明显增加;阻燃剂 BrN 的热失重速率较 TBBA 慢,在燃烧中期仍然有很好的气相阻燃作用。综上所述,阻燃剂 BrN 在 ABS 表现出更优的阻燃效果。

### 3 结论

(1) 在垂直燃烧测试中,四种溴系阻燃剂可以明显提高 ABS 的阻燃等级;在锥形量热测试中,四种溴系阻燃剂可以明显降低 ABS 的 PHRR, av-EHC 和 THR,而 av-CO<sub>2</sub>Y, av-COY 和 TSR 明显升高,说明溴系阻燃剂对 ABS 起到明显的气相阻燃作用。

(2) 四种阻燃剂的热分解行为对阻燃 ABS 的燃烧性能有很大的影响。阻燃剂 DBDPE 和 BEO 分解温度较高,试样燃烧初期无法分解产生足够的溴自由基来淬灭火焰,导致阻燃 ABS 的燃烧性能较差,在垂直燃烧测试中,厚度为 1.5 mm 和 2 mm 的试样阻燃等级为 V-2 级;阻燃剂 TBBA 的  $T_{d,1\%}$  和  $T_{d,max}$  都低于其它阻燃剂,所以很快分解完全,在燃烧前期可以发挥很好的阻燃效果,随着燃烧的进行,阻燃作用变小,在锥形量热测试中优势不明显;阻燃剂 BrN 的  $T_{d,1\%}$  低于 DBDPE 和 BEO,高于 TBBA,且  $T_{d,max}$  也高于 TBBA,在垂直燃烧和锥形量热测试中都表现出很好的阻燃效果。

### 参考文献

- [1] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements[J]. Fire and Materials, 1980, 4(2):61-65.
- [2] 秦旺平,付锦锋,陈平绪,等. 阻燃 ABS 燃烧行为 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11):104-108.  
Qin wangping, Fu Jinfeng, Chen Pingxu, et al. Combustion behavior of flame retardant ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11):104-108.
- [3] Qian Lijun, Qiu Yong, Liu Jing, et al. The flame retardant group-synergistic-effect of a phosphaphenanthrene and triazine double-group compound in epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(3).doi:10.1002/app.39709.
- [4] 王庆国,张军,张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用 [J]. 仪器技术与应用, 2003(6):36-39.  
Wang Qingguo, Zhang Jun, Zhang Feng. The principle and application of the cone calorimeter[J]. Modern Scientific Instruments, 2003(6):36-39.
- [5] 于健. 锥形量热仪的实验技术与测试分析 [J]. 实验室研究与探索, 2009, 28(12):53-58.  
Yu Jian. Testing techniques and analysis methods of the cone calorimeter[J]. Research and Exploration in Laboratory, 2009, 28(12):53-58.

- 49(6):28–31.
- [32] 周明博,等. 高分子材料科学与工程,2019,35(11):150–154,160.  
Zhou Mingbo, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019,35(11):150–154,160.
- [33] Mizukami K, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2021,143.doi:10.1016/j.compositesa.2021.106274.
- [34] Unterweger C, et al. Composites Science and Technology,2020,188.doi:10.1016/j.compscitech.2020.107998.
- [35] Xing Di, et al. Carbon,2018,132:32–41.
- [36] Choi B K, et al. Synthetic Metals,2021,273.doi:10.1016/j.synthmet.2021.116708.
- [37] Xavier P A F, et al. Journal of Solid State Chemistry,2021,300.doi:10.1016/j.jssc.2021.122232.
- [38] 孙书情,等. 合成材料老化与应用,2020,49(6):42–44.  
Sun Shuqing, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 49(6):42–44.
- [39] Zheng Yanjun, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2017,101:41–49.
- [40] Liu Wei, et al. Composites Science and Technology,2018,154:45–52.
- [41] 沈芳,等. 应用化工,2019,48(5):126–129.  
Shen Fang, et al. Applied Chemical Industry,2019,48(5):126–129.
- [42] Chen Binling, et al. Applied Surface Science,2018,428(1):1018–1028.
- [43] 关芳兰. 石墨烯/环氧树脂复合材料的导电、导热及力学性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.  
Guan Fanglan. Preparation of graphene / epoxy composites and their electrical, thermal and mechanical properties[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2017.
- [44] Moghaddam A R, et al. Progress in Organic Coatings,2019,136.doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105223105223.
- [45] Nezakati T, et al. Materials Science and Engineering: C,2019,104. doi:10.1016/j.msec.2019.109915.
- 
- (上接第149页)
- [6] 郝权,蒋曙光,位爱竹,等. 锥形量热仪在火灾科学研究中的应用[J]. 能源技术与管理,2009(1):72–75.  
Hao Quan, Jiang Shuguang, Wei Aizhu, et al. Application of cone calorimeter in research of fire science[J]. Energy Technology and Management,2009(1):72–75.
- [7] 周慧婷,尤飞,胡源,等. HIPS 阻燃复合材料三元潜在火灾危险性评价[J]. 安全与环境学报,2017(3):868–872.  
Zhou Huiting, You Fei, Hu Yuan, et al. 3-D potential fire hazard assessment of the high impact polystyrene burst-resistant composites[J]. Journal of Safety and Environment,2017(3):868–872.
- [8] Scharrel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials- Interpretation of cone calorimeter data[J]. Fire and Materials,2007,31(5):327–354.
- [9] Seidi F, Movahedifar E, Naderi G, et al. Flame retardant polypropylenes:A review[J]. Polymers,2020,12(8).doi:10.3390/polym12081701.
- [10] 王立春,孙青,柏璐,等. 无卤阻燃 ABS 复合材料的研究[J]. 现代塑料加工应用,2021,33(2):8–10.  
Wang Lichun, Sun Qing, Bai Lu, et al. Study on halogen-free flame retardant ABS composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2021,33(2):8–10.
- [11] Cao Xilei, Yang Yunyun, Luo Hang, et al. High efficiency intumescent flame retardancy between Hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and ammonium polyphosphate on ABS[J]. Polymer Degradation and Stability,2017,143:259–265.
- [12] Kim W, Hoang D, Vorh H, et al. Synthesis, flame retardancy, and thermal degradation behaviors of novel organo-phosphorus compounds derived from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)[J]. Macromolecular Research,2016,24(1):66–73.
- [13] Chen Xingyou, Cai Xufu. Synthesis of poly(diethylenetriamine terephthalamide) and its application as a flame retardant for ABS[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2016,125(1):313–320.
- [14] 李毅伟. 有机硅阻燃剂的制备及对 ABS 阻燃性能的研究[D]. 厦门:厦门大学,2012.  
Li Yiwei. Preparation of organosilicon flame retardant and study on the flame retardant property of ABS[D]. Xiamen:Xiamen University,2012.
- [15] 秦仕千,罗涛,张志业,等. 添加型阻燃剂在 ABS 树脂中的应用[J]. 塑料工业,2020,48(10):8–12.  
Qin Shiqian, Luo Tao, Zhang Zhiye, et al. Application of additive flame retardant in ABS resin[J]. China Plastics Industry,2020,48(10):8–12.
- [16] Bahadir M. Halogenated flame retardants as sources for pops in the environment[J]. Fate Persistent Organic Pollutant in the Environ, 2007,3:229–237.