

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.09.026

PC/ABS/VMT/倍半硅氧烷阻燃性能研究

李湘,殷洁,方松刚,徐娟

(湖南化工职业技术学院,湖南株洲 412000)

摘要:通过熔融挤出制备聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)/蛭石(VMT)/倍半硅氧烷复合材料,对复合材料的极限氧指数(LOI)和UL94阻燃等级进行测试,并用TG和锥形量热仪进行分析,结果表明:倍半硅氧烷可以有效阻燃PC/ABS,添加0.6%的倍半硅氧烷阻燃剂,PC/ABS的LOI值为28.7%,阻燃达到UL94 V-0级(3.2 mm);VMT在分散良好的情况可以有效提高阻燃PC/ABS的阻燃性和热稳定性,添加2%的VMT,复合材料的LOI为31.8%,阻燃达到UL94 V-0级(2.0 mm),起始失重温度,最大失重温度,700℃的残炭量、点燃时间和火灾性能指数相对未添加VMT的分别提高2.9%,3.8%,13.1%,12.7%和28.6%;热释放速率峰值、总热释放量、平均有效燃烧热,总生烟量、平均质量损失速率分别降低16.4%,24.9%,11.9%,20.9%,23.3%。

关键词:阻燃聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;蛭石;倍半硅氧烷;锥形量热仪;极限氧指数

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)09-0135-04

Study on Flame Retardant Properties of PC/ABS/VMT/Sesquioxane

Li Xiang, Yin Jie, Fang Songgang, Xu Juan

(Hunan Chemical Vocational Technology College, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) / acrylonitrile-butadiene-styrene plastic (ABS) / vermiculite (VMT) / sesquioxane composites were prepared by melt extrusion. The ultimate oxygen index (LOI) and flame retardant grade of UL94 of the composite were measured, thermal gravity analysis and cone calorimeter were used to analyze the flame retardant effect. The results show that sesquioxane can effectively flame retardant PC/ABS. Adding 0.6% sesquioxane flame retardant, the LOI of PC/ABS is 28.7%, and the flame retardant reached UL94 V-0 grade (3.2 mm). VMT can effectively improve the flame retardancy and thermal stability of flame retardant PC/ABS under good dispersion conditions. With the addition of 2%VMT, the LOI of the composite is 31.8%, the flame retardant of the composite reach UL94 V-0 grade (2.0 mm), and the initial weight loss temperature, maximum weight loss temperature, carbon residue at 700℃, time to ignition and fire performance index increased by 2.9%,3.8%,13.1%,12.7% and 28.6%, respectively. Compared with that without the addition of 2% VMT, the peak of heat release rate, total heat rate, average effective heat of combustion, total smoke release and average mass loss rate are reduced by 16.4%,24.9%,11.9%,20.9%,23.3% respectively.

Keywords: flame retardant polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene plastic ; vermiculite ; sesquioxane ; cone calorimeter ; limiting oxygen index

聚碳酸酯(PC)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金是一种常用的工程塑料,广泛应用于家电、玩具、电子电器、建筑及汽车工业等领域^[1-3],这些领域对材料的阻燃性有一定的要求,而ABS的添加使PC/ABS阻燃性降低,为提高其应用量,需对其进行阻燃改性,科研工作者对此做了很多工作,

取得了一定的成果^[4-7]。

应用在PC/ABS的无卤阻燃剂主要有:有机磷系^[8]、硅系^[9]、硼系^[10]等,聚硅氧烷是有机硅系阻燃剂的典型代表,燃烧时生成Si-C阻隔层,发挥阻燃效果,而倍半硅氧烷是聚硅氧烷阻燃剂的后起之秀,具有极好的耐候性、耐水解性和持久阻燃性。蛭

通信作者: 李湘,工程师,主要从事改性塑料、废塑料的循环利用及木塑复合材料研究

收稿日期: 2021-07-01

引用格式: 李湘,殷洁,方松刚,等. PC/ABS/VMT/倍半硅氧烷/阻燃性能的研究[J]. 工程塑料应用,2021,49(9):135-138.

Li Xiang, Yin Jie, Fang Songgang, et al. Study on flame retardant properties of PC/ABS/VMT sesquioxane[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):135-138.

石(VMT)是一种次生矿物,不同产地的蛭石都具有相似的层状结构^[11],有无毒、尺寸稳定性好、耐高温及比表面积大等特点,在特定的体系中,其与相应阻燃剂有协同阻燃效果^[12-14]。

笔者通过熔融挤出制备 PC/ABS 复合材料,研究倍半硅氧烷阻燃剂和 VMT 对 PC/ABS 阻燃性能的影响,发现倍半硅氧烷对 PC/ABS 有一定的阻燃效果,VMT 可以提高倍半硅氧烷/PC/ABS 的阻燃性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: 8391,中石化上海高桥分公司;

PC: 110,台湾奇美实业有限公司;

倍半硅氧烷阻燃剂: Si-9501,广东铨盛化工有限公司;

VMT: ≤ 500 目 ($30\ \mu\text{m}$),河北省灵寿县矿产品加工厂。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机: Brabender KETSE0 型,德国 Brabender 公司;

注塑机: UN90SK 型,广东伊之密机械股份有限公司;

双柜型锥形量热仪: 4100 型,英国 Testing Technology Limited 公司;

热失重(TG)分析仪: TAQ50 型,美国 TA 仪器公司;

水平垂直燃烧试验仪: HVR-4 型,广州市新纳电子设备有限公司;

极限氧指数(LOI)测定仪: HC-2C 型,南京上元分析仪器有限公司。

1.3 样品制备

按照表 1 中的质量比在高速混合搅拌机中进行混合,然后在双螺杆挤出机上进行熔融共混,挤出温度为 $230\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。造粒后的粒子经注塑机制备成测试样条,注塑温度为 $240\sim 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 试样配方组成

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
PC	87.5	86.9	85.9	84.9	83.9	82.9
ABS	10	10	10	10	10	10
Si-9501		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
VMT			1	2	3	4
其它	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5

1.4 性能测试

按 UL-94-2000 测试样品的燃烧性能;

按 ISO 5660-2015 进行锥形量热仪测试,热辐射功率为 50 kW/m^2 ,样品尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3\text{ mm}$;

使用 TG 分析材料的热失重情况,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, N_2 气氛;

按 GB/T 2406-1993 测定极限氧指数(LOI),样品尺寸为 $150\text{ mm}\times 12.8\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 VMT 和倍半硅氧烷阻燃剂对 PC/ABS 阻燃性能的影响

表 2 是 PC/ABS 复合材料的 LOI 和 UL94 检测数据,从表 2 中可以看出,未添加阻燃剂的 PC/ABS(1[#])的 LOI 为 23.4%,是可燃材料,按 UL94 标准检测直接燃烧至夹具,在 PC/ABS 中加入 0.6% 的倍半硅氧烷阻燃剂(2[#]),其 LOI 上升到 28.7%,阻燃达到 UL94 V-0 级(3.2 mm),这是因为倍半硅氧烷阻燃剂在燃烧时可以加速催化聚合物表面成碳,同时形成硅氧烷特有的 Si—O 键和 Si—C 键的无机隔氧绝热保护层,隔离部分氧气、热量和可燃性气体,提高材料的阻燃性。

表 2 PC/ABS 复合材料的 LOI 和 UL 94 测试结果

试样	LOI/%	UL 94	
		3.2 mm	2.0 mm
1 [#]	23.4	—	—
2 [#]	28.7	V-0($t_1=3.4$, $t_2=6.2$)	—
3 [#]	29.6	V-0($t_1=2.9$, $t_2=4.7$)	V-1($t_1=10.3$, $t_2=14.5$)
4 [#]	31.8	V-0($t_1=1.2$, $t_2=1.8$)	V-0($t_1=3.7$, $t_2=5.2$)
5 [#]	30.2	V-0($t_1=2.1$, $t_2=4.2$)	V-1($t_1=8.6$, $t_2=10.4$)
6 [#]	29.2	V-0($t_1=3.3$, $t_2=5.8$)	V-1($t_1=12.7$, $t_2=16.5$)

注:“—”表示燃烧至夹具; t_1 表示第一次燃烧平均时间; t_2 表示第二次燃烧平均时间。

在阻燃 PC/ABS 中添加 VMT,随着 VMT 添加量的增加,复合材料的阻燃性先上升后下降,这可能是因为 VMT 是层状结构,在聚合物中有一定的阻隔作用,材料燃烧时,其覆盖在材料表面,可以提高无机隔氧绝热保护层的密实度,而在 VMT 添加量较小时,其在 PC/ABS 中的分散性好,覆盖面大,提高无机保护层密实度的效果好,当添加量过大时,其在 PC/ABS 中团聚,覆盖面变小,对应效果变差。VMT 的添加量为 2% 时,阻燃 PC/ABS (4[#]试样)的 LOI 为 31.8%,相对未添加的 2[#]试样提高 10.8%,阻燃达到 UL 94 V-0 级(2.0 mm)。

2.2 VMT 和倍半硅氧烷阻燃剂对 PC/ABS 热失重的影响

图 1 是 PC/ABS 复合材料的 TG 曲线。

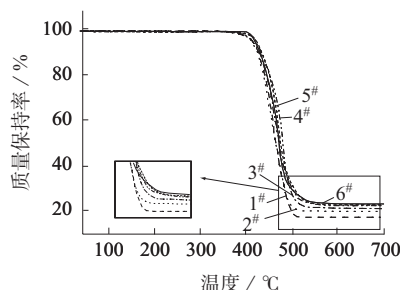


图1 PC/ABS复合材料的TG曲线

表3列出了PC/ABS复合材料的热失重特征数据。从图1和表3可以看出,PC/ABS(1[#])的起始失重温度($T_{5\%}$)为414℃,最大失重温度($T_{max\%}$)为455℃,添加0.6%的倍半硅氧烷阻燃剂后(即2[#]试样),材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{max\%}$ 没有明显变化,700℃的残炭率从17.2%上升到19.8%,提高了15.1%,这主要是因为倍半硅氧烷在高温下形成Si—O键和Si—C键的无机保护层,覆盖在PC/ABS表面,隔绝部分氧气和热量,增加了成炭量。

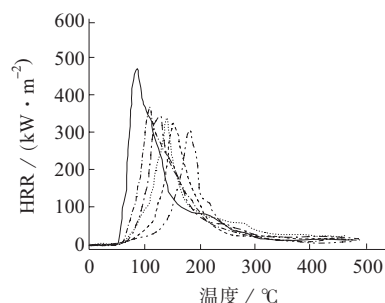
表3 PC/ABS复合材料的热失重特征数据

试样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max\%}/^{\circ}\text{C}$	700℃残炭率/%
1 [#]	414	455	17.2
2 [#]	412	451	19.8
3 [#]	418	457	21.0
4 [#]	424	468	22.4
5 [#]	422	465	22.7
6 [#]	419	460	23.1

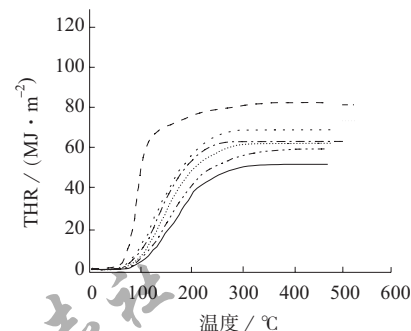
随着VMT添加量的增加,阻燃PC/ABS的 $T_{5\%}$ 和 $T_{max\%}$ 先上升后下降,这是因为填加量较小时,VMT可以很好的分散在PC/ABS中,隔绝热量的效果好,材料的分解速度降低,热稳定性提高,添加量过高时,其在PC/ABS中团聚,隔热效果变差,材料热稳定性相对下降。与 $T_{5\%}$ 和 $T_{max\%}$ 不同的是,随着VMT添加量的增加,复合材料在700℃的残炭率一直增加,但增加幅度逐渐减小,这是因为VMT自身受热没有分解,残留在炭层中,而在其分散良好时,可以很好地覆盖在无机保护层上,提高无机保护层的密实度,隔热隔氧效果更好,材料的成炭率增加。添加2%的VMT(4[#]试样),阻燃PC/ABS的 $T_{5\%}$, $T_{max\%}$ 及700℃的残炭率分别从412,451℃和19.8%上升到424,468℃和22.4%。

2.3 VMT和倍半硅氧烷阻燃剂对PC/ABS燃烧行为的影响

图2是PC/ABS相关复合材料的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线,其点燃时间(TTI)、热释放速率峰值(PHRR)、总热释放量(THR)、



(a)



(b)

a—HRR曲线,b—THR曲线

图2 PC/ABS复合材料的HRR和THR曲线

平均有效燃烧热(AEHC:热释放速率与质量损失速率之比)、总生烟量(TSR)、平均质量损失速率(AMLR)及火灾性能指数(FPI)数据见表4。

表4 PC/ABS复合材料的锥形量热特征数据

试样	TTI/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	AEHC/(MJ·kg ⁻¹)	TSR/(m ² ·m ⁻²)	AMLR/(m ² ·m ⁻²)	FPI/(s·m ² ·kW ⁻¹)
1 [#]	51	478.3	82.5	22.7	1846.9	0.075	0.11
2 [#]	55	379.6	69.2	19.4	1523.1	0.056	0.14
3 [#]	57	352.5	63.4	18.7	1403.7	0.052	0.15
4 [#]	62	317.3	52.1	17.1	1205.4	0.043	0.18
5 [#]	60	334.2	59.7	17.6	1250.8	0.045	0.17
6 [#]	57	348.1	62.5	18.4	1347.6	0.050	0.15

从表4可看出,在1[#]中添加0.6%的倍半硅氧烷阻燃剂后(即2[#]试样),复合材料的TTI和FPI增加,PHRR,THR,AEHC,TSR和AMLR对应减少,这是因为倍半硅氧烷阻燃剂可以加速催化聚合物表面成炭,同时形成Si—O键和Si—C键的无机保护层覆盖在材料表面,隔离部分热量和可燃性气体,使材料的点燃时间延长,燃烧激烈强度、燃烧蔓延及燃烧放烟量降低,提高了阻燃性。

在阻燃PC/ABS中添加VMT,随着VMT添加量的增大,阻燃PC/ABS的TTI和FPI先增大后减小,PHRR,THR,AEHC,TSR和AMLR先减少后增大,这是因为VMT添加量较小时,其在PC/ABS中的分散性好,覆盖在材料表面,可以大范围提高Si—O键和Si—C键的无机保护层的密实度,

使其隔热隔氧效果更好,进一步提高材料的阻燃性,而当 VMT 添加量过大时,其在 PC/ABS 中团聚,覆盖面减少,对应效果减弱。在阻燃 PC/ABS 中添加 2% 的 VMT(4[#] 试样),其 TTI 和 FPI 相对未添加的 2[#] 试样分别提高 12.7% 和 28.6%, PHRR, THR, AEHC, TSR 和 AMLR 分别降低 16.4%, 24.9%, 11.9%, 20.9%, 23.3%。

3 结论

(1) 倍半硅氧烷阻燃剂可以有效的阻燃 PC/ABS, 添加 0.6% 的倍半硅氧烷阻燃剂, 复合材料的 LOI 为 28.7%, 阻燃达到 UL 94 V-0 级 (3.2 mm)。

(2) VMT 在分散良好的情况下可以增加 Si—O 键和 Si—C 键的无机保护层的密实度, 提高其隔热隔氧的效果, 进一步提高阻燃 PC/ABS 的热稳定性和阻燃性, 添加 2% 的 VMT, 阻燃 PC/ABS 的 LOI 为 31.8%, 阻燃达到 UL 94 V-0 级 (2.0 mm), 相对未添加 VMT 的阻燃 PC/ABS, 其 $T_{5\%}$, $T_{\max\%}$, 700℃ 的残炭率、TTI 和 FPI 增加, PHRR, THR, AEHC, TSR 和 AMLR 降低。

参考文献

- [1] Kapoor S, Goyal M, Jindal P. Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes on thermal and mechanical properties of acrylonitrile butadiene styrene nanocomposite[J]. J Polym Res, 2020, 27(5):72–84.
- [2] 姜慧敏, 邓成, 郑艳春, 等. PC/ABS 阻燃合金的开发及性能研究[J]. 塑料科技, 2017, 45(1):51–55.
Jiang Huimin, Deng Cheng, Zheng Yanchun, et al. Study on development and performance of flame retarded PC/ABS alloy[J]. Plastics Science and Technology, 2017, 45(1):51–55.
- [3] 汪克凤, 吕振亚, 刘珍元, 等. 高耐热无卤阻燃 PC/ABS 合金的研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(2):58–60.
Wang Kefeng, Lyu Zhenya, Liu Zhenyuan, et al. Research of high heat-resistant halogen-free flame retardant PC/ABS alloy[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2):58–60.
- [4] 成国亮, 柯杨, 赵静, 等. 苯氧基磷腈的组成对其阻燃 PC/ABS 的影响[J]. 化工科技, 2016, 24(1):1–6.
Cheng Guoliang, Ke Yang, Zhao Jing, et al. Effect of composition of phenoxyphosphazene on its flame retardancy in PC/ABS[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2016, 24(1):1–6.
- [5] Zhang Wenchao, Li Xiangmei, Yang Rongjie. Flame retardancy mechanisms of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS) in polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3):588–595.
- [6] Bee Sootueen, Lim Kiensin, Sin Leetin, et al. Interactive effect of ammonium polyphosphate and montmorillonite on enhancing flame retardancy of polycarbonate / acrylonitrile butadiene styrene composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27(11):899–911.
- [7] Wei Ping, Tian Guohua, Yu Haizhuo, et al. Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC / ABS[J]. Polymer Degradation and Stability, 98(5):1 022–1 029.
- [8] 李子骞, 漆飞, 陈谢仁, 等. 磷系阻燃剂对 PC/ABS 共混物燃烧性能的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(6):93–97.
Li Zisai, Qi Fei, Chen Xieren, et al. Effect of phosphorus flame retardant on combustion behaviors of PC / ABS blends[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(6):93–97.
- [9] 周文君, 王雪芹, 何伟壮. PC/ABS/ 聚硼硅氧烷阻燃合金的性能[J]. 化工进展, 2016, 35(3):861–865.
Zhou Wenjun, Wang Xueqin, He Weizhuang. Properties of flame retarded PC / ABS / polyborosiloxane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35(3):861–865.
- [10] 刘晓亮, 杨波, 丁正亚, 等. 硼酸锌阻燃抑烟 PC/ABS 的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(1):15–18, 90.
Liu Xiaoliang, Yang Bo, Ding Zhengya, et al. The effects of zinc borate on the smoke density and flame-retardant PC/ABS alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(1):15–18, 90.
- [11] Tian Weiliang, Kong Xianggui, Jiang Meihong. Hierarchical layered double hydroxide epitaxially grown on vermiculite for Cr(VI) removal[J]. Mater. Lett., 2016, 175(7):110–113.
- [12] 李湘. O-VMT 和二乙基次磷酸铝对 PBT/GF 的阻燃作用[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):131–134, 156.
Li Xiang. Flame retardant effect of O-VMT and aluminum diethylphosphosphate on GF / PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):131–134, 156.
- [13] Chen Shaohua, Wang Bin, Kang Jian, et al. Synergistic effect of organic vermiculite on the flame retardancy and thermal stability of intumescent polypropylene composites[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2013, 52(9):1 212–1 225.
- [14] Ren Qiang, Zhang Yong, Li Jian, et al. Synergistic Effect of Vermiculite on the Intumescent Flame Retardance of Polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120(2):1 225–1 233.