

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.022

阻燃 ABS 燃烧行为

秦旺平,付锦锋,陈平绪,杨霄云,叶南飏

(金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:采用溴代三嗪(TBM)和四溴双酚A(TBBPA)两种阻燃剂经过熔融共混技术分别制备了阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)材料。通过锥形量热仪,垂直燃烧等测试方法研究了阻燃ABS的燃烧行为。结果表明,TBBPA体系阻燃ABS的热释放速率最大值(pkHRR)和CO生成速率较大,TBM体系的阻燃ABS具有较高的阻燃效率。TBBPA和TBM体系阻燃ABS的点燃时间(TTI)较短,pkHRR/TTI值、总热释放量、平均热释放速率、CO生成速率均较低,阻燃改性后明显抑制了ABS的燃烧行为。

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;阻燃;锥形量热法;燃烧行为

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0104-05

Combustion Behavior of Flame Retardant ABS

Qin Wangping, Fu Jinfeng, Chen Pingxu, Yang Xiaoyun, Ye Nanbiao

(National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Flame retardant acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) materials were prepared by melt blending technology with tris(tribromophenyl) cyanurate (TBM) and tetrabromobisphenol A (TBBPA). The combustion behavior of flame retardant ABS was studied by means of conical calorimeter and vertical combustion (UL 94). The results show that pkHRR and CO generation rate of TBBPA flame retardant ABS system are large, the flame retardant ABS of TBM system has higher flame retardant efficiency. TBBPA and TBM system of flame retardant ABS TTI is shorter, pkHRR/TTI value, total heat release (THR) and average heat release rate, CO production rate are low, flame retardant modification inhibits ABS burn well.

Keywords: acrylonitrile-butadiene-styrene; flame retardant; cone calorimetry; combustion behavior

锥形量热仪是美国国家标准与技术研究院(原美国国家标准局)V. Babrauskas等^[1]技术人员于1982年研制成功,它是一种基于耗氧原理的材料燃烧性能测试仪器,其主要特点是实时、动态地测量和记录材料在燃烧过程中的燃烧性能参数,更科学地表征材料燃烧的真实过程,在2006年国家制定了《建筑材料及制品燃烧性能分级》的新标准,采用锥形量热仪来替代以前的极限氧指数(LOI)进行分析,更加科学全面地评价了材料的阻燃性能^[2-3]。

评估材料燃烧性能的表征项目有LOI法、垂直燃烧法和NBS烟箱法等,这些评估项目的测试条件与实际火情相差较大,锥形量热仪的实验条件与实

际火情较接近,实验结果与大型实物燃烧的实际情况之间存在较好的相关性,因此,锥形量热仪可以对材料燃烧性能进行更为科学的评价^[4-7]。J. Zhang等^[8]采用锥形量热仪对阻燃聚丙烯的燃烧性能进行了研究,分析了该材料体系的阻燃机理。徐晓楠^[9]使用锥形量热仪对材料的阻燃机理、材料危险性等级划分、烟毒释放评价等方面进行了分析讨论。结果表明,锥形量热仪对阻燃剂在火灾中的行为研究具有重要意义。于宝刚^[10]利用锥形量热仪研究了氢氧化铝、卤系阻燃剂、磷系阻燃剂和氮系阻燃剂在聚氨酯泡沫中的特性,筛选出阻燃聚氨酯的理想阻燃体系。王长春等^[11]利用锥形量热仪研究了乙

基金项目:国家重点研发计划(2016YFB0302005),广州市科技计划项目(201710010176)

通讯作者:秦旺平,硕士,工程师,从事产品研发 E-mail: qinwangping@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-08-26

引用格式: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.

烯-乙酸乙烯共聚物与硅树脂和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 材料的阻燃特性,指出 LOI 结果和电缆燃烧实验结果相关性不足的缺点。

目前从全球阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 的技术研究现状来看,无卤阻燃 ABS 的阻燃级别较难达到 V-0 级,针对 ABS 材料的无卤阻燃剂存在阻燃效率低、力学性能差、相容性差和环保法规限制等问题,没有可满足实际应用要求的理想无卤阻燃剂。溴系阻燃 ABS 材料阻燃级别能达到 V-0 级,在市场应用方面仍然属于主流,具有较好的阻燃性能和力学性能,笔者对其燃烧行为采用锥形量热仪进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS: 8391, 上海高桥石油化工有限公司;

四溴双酚 A (TBBPA): FR-1524, 以色列死海溴有限公司;

溴代三嗪 (TBM): SR-103, 山东旭锐新材料有限公司;

三氧化二锑: 湖南华星锑业有限公司;

抗滴落剂: JTA-700, 浙江衢州万能达科技有限公司;

抗氧剂 1010 和 168: 山东风光化工有限公司;

硬脂酸锌: 山东旭晨化工有限公司。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-100A 型, 东莞明远机械设备有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京盛驰橡塑机械制造有限公司;

注塑机: MJ20 型, 深圳震雄注塑机有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: ZR21452 型, 美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

万能试验机: H10K-S 型, Hounsfield 公司;

冲击测试仪: T92 型, 美国 Tinius Olsen 公司;

垂直燃烧仪: HVUL-2 型, 美国 ATLAS 公司;

锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

将 ABS 树脂, TBBPA 和 TBM 阻燃剂和加工助剂等按照表 1 配方 (质量分数) 加入高速混合机中混合, 然后将预混物投入双螺杆挤出机在设定工艺条件下进行挤出造粒, 双螺杆挤出机的机筒分为 10 段, 温度为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 之间, 主机转速为 800 r/min , 喂料转速为 400 r/min 。将挤出的阻燃 ABS

粒子在 80°C 下干燥 $2 \sim 3 \text{ h}$, 由注塑机在指定工艺条件下加工成标准测试试样。

表 1 阻燃 ABS 配方

阻燃剂	TBBPA	TBM
ABS 8391	74.9	76.9
TBBPA	19	
TBM		17
三氧化二锑	5	5
抗氧剂 1010	0.2	0.2
抗氧剂 168	0.2	0.2
抗滴落剂	0.2	0.2
硬脂酸锌	0.5	0.5

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-2006 测试, 拉伸速度为 50 mm/min ;

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 弯曲速度为 2 mm/min ;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件 220°C , 10 kg ;

密度按 GB/T 1033-2008 测试;

垂直燃烧性能按 UL 94 测试;

球压温度按 GB/T 5169.21-2006 测试;

锥形量热测试按 ISO 5560-1-1997 标准测试, 能量为 50 kW , 温度为 790°C , 湿度 55%。

对两种阻燃 ABS 材料进行了性能测试, 具有良好的力学性能、加工性能和阻燃性能, 具体结果如表 2 所示。TBBPA 体系阻燃 ABS 具有较好的流动性和冲击性能, TBM 体系阻燃 ABS 具有较好的刚性和耐热性能。

表 2 阻燃 ABS 性能测试结果

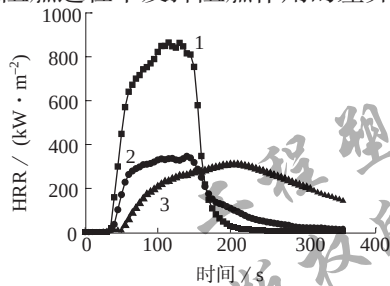
项目	TBBPA 阻燃 ABS	TBM 阻燃 ABS
拉伸强度 / MPa	38	39
断裂伸长率 / %	5	6
悬臂梁缺口冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	14	13
弯曲强度 / MPa	65	67
弯曲弹性模量 / MPa	2 203	2 227
密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.185	1.187
球压温度 / $^\circ\text{C}$	80	85
阻燃等级 (2.0 mm)	V-0	V-0

2 结果与讨论

2.1 阻燃机理分析

图 1 是 ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的平均热释放速率 (HRR) 曲线。表 3 为 ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的热释放速率特征参数测试结果。由图 1 和表 3 可见, ABS 的燃烧

时间较短,点燃后在较短的时间内就达到了最大热释放速率,并且迅速地终止了热释放。这说明 ABS 的燃烧过程极其迅速和剧烈,在较短时间内完成燃烧过程,属于非常易燃材料。TBBPA 和 TBM 阻燃 ABS 材料的热释放速率比 ABS 低,其最大热释放速率相当于 ABS 的 30% 左右,下降幅度达 70% 左右,热释放过程比较缓慢,避免了热量的集中释放^[12],没有非常尖锐的热释放速率峰出现,这说明 TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 材料具有很好的阻燃作用,对 ABS 的燃烧过程起到抑制作用,减少了燃烧过程的热量释放和火焰传播,降低了火灾的危险性。TBBPA 体系阻燃 ABS 与 TBM 体系阻燃 ABS 材料相比,后者的热释放速率较低,出现最大热释放速率需要更长的时间,说明具有较好的阻燃效率,能够更好地抑制或延缓阻燃 ABS 的燃烧,通过热释放速率结果的对比,可明显比较两种不同阻燃体系在阻燃过程中发挥阻燃作用的差异性。



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图1 ABS、TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的热释放速率曲线

表3 热释放速率特征参数测试结果

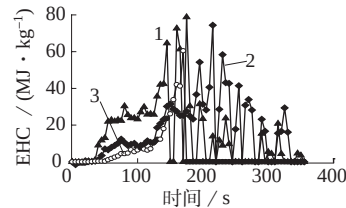
样品	TTI/s	pkHRR	pkHRR/TTI
ABS	30	865	29
TBBPA 体系阻燃 ABS	25	346	14
TBM 体系阻燃 ABS	25	308	12

注: TTI 表示点燃时间; pkHRR 表示热释放速率最大值; pkHRR/TTI 表示材料的轰燃性。

pkHRR/TTI 表示材料的轰燃性,其值越小,说明材料不易发生轰燃,相比之下,ABS 树脂具有明显的轰燃性,阻燃 ABS 的火灾危险性降低^[13],TBM 不易发生轰燃,阻燃效果较好,火灾危害性较低。

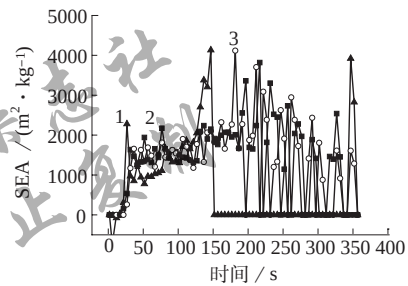
图2和图3分别是ABS、TBBPA和TBM体系阻燃ABS的有效燃烧热(EHC)曲线和比消光面积(SEA)曲线。表4为热释放过程特征参数测试结果。EHC表示挥发性气体在气相火焰中的燃烧程度,SEA表示损失单位质量的材料所产生的烟,以积分面积表示其大小,在燃烧的前150s, TBBPA和TBM体系阻燃ABS的有效燃烧热均低于ABS,这说明在阻燃剂的作用下ABS燃烧不充分,产生的

热量较低。在170s后,ABS的有效燃烧热显著降低,说明ABS几乎燃烧充分,燃烧速率较快,TBM体系阻燃ABS的有效燃烧热降为零,说明阻燃剂发挥作用后在短时间内抑制了ABS材料的燃烧,ABS燃烧终止,TBBPA体系阻燃ABS的有效燃烧热释放时间较长,说明TBBPA阻燃效率较低,需要较长时间才能有效抑制ABS的燃烧。



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图2 ABS、TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的有效燃烧热曲线



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图3 ABS、TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的比消光面积曲线

表4 锥形量热仪测试结果(平均值)

样品	EHC/(MJ·kg⁻¹)	SEA/(m²·kg⁻¹)
ABS	27	2338
TBBPA 体系阻燃 ABS	12	1664
TBM 体系阻燃 ABS	19	1604

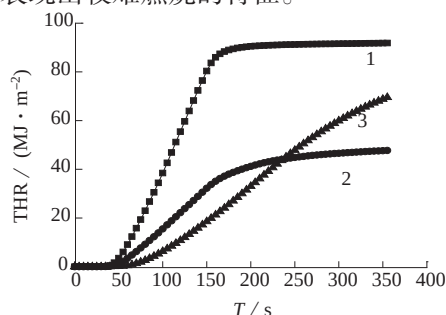
由图3可看出,在燃烧前150s, TBBPA和TBM体系阻燃ABS的比消光面积大于ABS,燃烧过程中产生的烟较大,说明在燃烧初期阻燃剂主要以气相阻燃作用为主,ABS燃烧较为剧烈,添加阻燃剂后燃烧过程较为缓慢。

相比ABS, TBBPA和TBM体系阻燃ABS的平均热释放速率(HRR)显著降低,说明阻燃效果很明显。在燃烧前150s左右, TBBPA和TBM体系阻燃ABS的EHC较低,SEA较高,表明气相阻燃作用明显,树脂燃烧不充分。

2.2 热释放特点分析

图4是ABS、TBBPA和TBM体系阻燃ABS的总热释放量(THR)曲线。由测试结果可知,ABS在较短时间内达到了最大总热释放量, TBBPA和TBM体系阻燃ABS的总热释放量明显低于ABS的热释放总量,热释放过程较缓慢,这说明在阻燃剂作用下显著抑制了ABS燃烧过程的热释放。由于

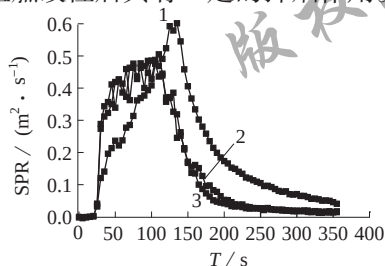
TBBPA 和 TBM 的热分解温度及阻燃效率的差异,导致 TBM 体系阻燃 ABS 热释放较为缓慢,在燃烧过程中表现出较难燃烧的特征。



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图4 ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的总热释放量曲线

图5是ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的烟生成速率 (SPR) 曲线, SPR 表示单位质量的样品裂解所产生的烟量,是材料燃烧过程中烟雾生成速率的重要参数。表5是热释放及烟生成速率结果。烟生成速率值越大,烟密度增长越快,对环境的危害性越大。TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的烟生成速率较快,经过 100 s 左右达到最大烟释放量,表明在阻燃初期以气相作用机理为主,两种不同阻燃体系的 ABS 材料烟生成速率差异不明显。相对 ABS 的烟生成速率结果,阻燃 ABS 的烟生成量较低,说明阻燃改性后具有一定的抑烟作用。



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图5 ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的烟生成速率曲线

表5 热释放及烟生成速率结果

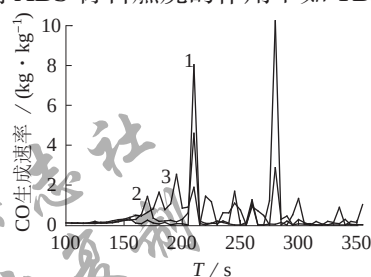
样品	THR / (MJ · m ⁻²)	pkSPR / (m ² · s ⁻¹)
ABS	92	0.59
TBBPA 体系阻燃 ABS	48	0.45
TBM 体系阻燃 ABS	73	0.46

注: THR 表示总热释放量; pkSPR 表示烟生成速率最大值。

由表5可知,相比ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的总热释放量和最大烟生成速率明显降低, TBM 体系阻燃 ABS 的总热释放量比 TBBPA 体系的结果高,一方面由于 TBM 发挥阻燃作用时需要的分解温度较高,在此温度下 ABS 材料燃烧所产生的火势较大,产生热量较高,另一方面由于 TBM 体系发挥阻燃作用的过程在较高的温度环境

下进行,导致在整个阻燃过程中产生和释放的热量较高。

图6为ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的 CO 生成速率曲线, ABS 在燃烧 210 s 时 CO 的生成速率达到最大值, TBM 和 TBBPA 体系阻燃 ABS 的 CO 生成速率低于 ABS 的 CO 生成速率,说明在阻燃剂的作用下有效地抑制了 CO 的生成速率,大大降低了材料在燃烧过程中有害气体的产生,这对火灾被困人员的安全是相当重要的^[14]。两种阻燃 ABS 材料相比, TBBPA 体系阻燃 ABS 在较短时间内出现 CO 生成速率最大值,说明其阻燃效率较低,抑制 ABS 材料燃烧的作用不如 TBM 体系。



1—ABS; 2—TBBPA体系阻燃ABS; 3—TBM体系阻燃ABS

图6 ABS, TBBPA 和 TBM 体系阻燃 ABS 的 CO 生成速率曲线

3 结论

(1) 锥形量热仪可以科学合理地评价不同阻燃体系材料的阻燃性能,有助于研究不同体系的阻燃特点,更好地选择阻燃剂。

(2) TBBPA 和 TBM 阻燃 ABS 的 pkHRR/TTI 值较低,具有较好的抑制 ABS 燃烧的作用。

(3) TBBPA 和 TBM 阻燃 ABS 比 ABS 树脂的总热释放量、平均热释放速率、CO 生成速率均明显降低,说明阻燃剂有效地抑制了 ABS 材料在燃烧过程中的热释放,延缓了火焰传播,降低了燃烧的危害性。

(4) TBBPA 与 TBM 相比, TBBPA 体系的烟生成速率和 CO 生成速率较大, TBM 具有较高的阻燃效率,但是在阻燃作用发挥过程中释放的热量较多。

参考文献

- [1] 王庆国,张军,张峰. 锥形量热仪的工作原理及应用[J]. 现代科学仪器, 2003, 2(6):36-39.
Wang Qingguo, Zhang Jun, Zhang Feng. The working principle and application of cone calorimeter[J]. Modern Scientific Instrument, 2003, 2(6):36-39.
- [2] 杨宗焜. 聚氨酯泡沫阻燃的应用研究[J]. 建筑科学, 2008, 24(2):116-122.
Yang Zongkun. Study on the application of polyurethane foam flame

- retardant[J]. Building Science, 2008, 24(2):116-122.
- [3] Price D. Burning behavior of foam / cotton fabric combinations in the cone calorimeter[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77:213-220.
- [4] Babrauskas V. Generation of CO in bench-scale fire tests and the prediction for real-scale fires[J]. Interscience Communications Limited Fire and Materials, 1984, 8(2):81-94.
- [5] Huggett C. Estimation of heat release by means of oxygen consumption measurement[J]. Fire and Materials, 1980, 4(2):61-65.
- [6] 李斌, 王建祺. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的评价锥形量热仪法[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5):15-19.
- Li Bin, Wang Jianqi. Combustion and flame retardation of polymer materials-cone calorimetry[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998, 14(5):15-19.
- [7] Leslie J G. Study on the burning behavior of polyurethane by cone calorimeter [J]. Poly Eng Sci, 1993, 33:479.
- [8] Zhang J, Silcock G H, Shields T J. Study of the combustion and fire retardancy of polyacrylonitrile and its copolymers by using cone calorimetry[J]. J Fire Sci, 1995, 13:141-161.
- [9] 徐晓楠. 新一代评估方法—锥形量热仪 (CONE) 法在材料阻燃研究中的应用 [J]. 中国安全科学学报, 2003, 13(1):19-22.
- Xu Xiaonan. A new generation of assessment methods-application of cone calorimeter method in flame retardant study of materials[J]. Journal of China Safety Science, 2003, 13(1):19-22.
- [10] 于宝刚. 用锥形量热仪研究聚氨酯泡沫的阻燃性能 [J]. 中国塑料, 2010, 24(3):55-59.
- Yu Baogang. The flame retardant properties of polyurethane foam were studied by cone calorimeter[J]. China Plastic, 2010, 24(3):55-59.
- [11] 王长春, 刘延卓, 陈沛云, 等. 利用锥形量热仪评价 EVA / Mg(OH)₂ 基阻燃电缆料 [J]. 电线电缆, 2006(4):7-12.
- Wang Changchun, Liu Yan zhuo, Chen Peiyun, et al. EVA / Mg(OH)₂-base flame retardant cable material was evaluated by cone calorimeter[J]. Wire and Cable, 2006(4):7-12.
- [12] 舒中俊, 徐晓楠, 杨守生, 等. 基于锥形量热仪试验的聚合物材料火灾危险评价研究 [J]. 高分子通报, 2006(5):37-44.
- Shu Zhongjun, Xu Xiaonan, Yang Shousheng, et al. Integrated assign fire hazard of polymer based on data of cone calorimeter[J]. Polymer Bulletin, 2006(5):37-44.
- [13] Feng C M, Zhang Y, Liu S W, et al. Synergistic effect of La₂O₃ on the flame retardant properties and the degradation mechanism of a novel PP / IFR system[J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97:707-714.
- [14] 马蕊, 舒中俊, 刘晓辉, 等. 尼龙 6 / 粘土纳米复合材料阻燃性的锥形量热研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6):199-201.
- Ma Rui, Shu Zhongjun, Liu Xiaohui, et al. Study on fire safety of nylon-6 / calyananocomposite by CONE calorimeter[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2002, 18(6):199-201.
-
- (上接第 93 页)
- Ren Changchun, Qin Yong. Design of injection mould with offset gate for notebook computer cover[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):64-67.
- [8] 任长春, 谢波. 动定模倒装的面板热流道注塑模设计 [J]. 塑料科技, 2012, 40(8):84-87.
- Ren Changchun, Xie Bo. Design of hot runner injection mould with interconversion installation of moving half and fixed half for face covering[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(8):84-87.
- [9] 李笑笑, 黄建辉, 甘芳芳, 等. 基于 Moldflow 笔记本顶盖的模流分析 [J]. 装备制造技术, 2018(3):230-232.
- Li Xiaoxiao, Huang Jianhui, Gan Fangfang, et al. Moldflow-based analysis for notebook cover[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2018(3):230-232.
- [10] 任长春, 卢勇. 笔记本电脑屏幕框热流道注射模具设计 [J]. 中国塑料, 2012, 26(9):93-97.
- Ren Changchun, Lu Yong. Design of hot runner injection mould for notebook computer display frame[J]. China Plastics, 2012, 26(9):93-97.
- [11] 韩友泉. 手机盖特殊抽芯机构及注塑模具结构设计 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4):80-85.
- Han Youquan. Structure design of special core-pulling mechanism and injection mould for mobile phone cover[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4):80-85.
- [12] 于盛睿, 曹利钢, 冯浩, 等. 家用吸尘器盖板的侧轨道抽芯注塑模设计 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(4):65-67.
- Yu Shengrui, Cao Ligang, Feng Hao, et al. Design of injection mould with side core-pulling mechanism for flat of vacuum cleaner[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(4):65-67.
- [13] 李正光. 塑料杯套造型与注塑模具结构设计 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(5):60-63.
- Li Zhengguang. Design of plastic cup slipcover and the injection mold structure[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(5):60-63.
- [14] 孙雪娇, 张如华, 萧辉, 等. 一种异向复动抽芯机构的设计与应用 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(7):54-56.
- Sun Xuejiao, Zhang Ruhua, Xiao Hui, et al. Application and design of compound action core-pulling mechanism with different directions[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):54-56.
- [15] 何柏海, 何骏. 一种带推管侧顶脱模机构的注塑模设计 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):92-95.
- He Baihai, He Jun. Design of injection mould with pushing tube side ejection demoulding mechanism[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):92-95.