

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.020

阻燃 ABS 的热稳定性研究

秦旺平

(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:建立了评价阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)材料热稳定性的不同方法,从阻燃剂及添加剂的分解机理进行分析,发现 MgO 对四溴双酚 A 具有很好的热稳定作用,硬脂酸镁/有机锡热稳定剂组合很好地抑制氯化聚乙烯(PE-C)的热降解,开发了一种具有较好热稳定性的阻燃 ABS 热稳定体系,具有很好的市场前景。

关键词:阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料;热稳定性;产品缺陷;热稳定体系

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0082-05

Study on Thermal Stability of Flame Retardant ABS

Qin Wangping

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

Abstract : The different evaluation methods of flame retardant acrylonitrile butadiene styrene (ABS) material thermal stability was established, the flame retardant and decomposition mechanism of the additives were analyzed. Tetrabromobisphenol A (TBBA) contained MgO has good thermal stability, Mgst/DMA-Sn thermal stabilizer can well inhibit the thermal degradation of chlorinated polyethylene (PE-C), the flame retardant ABS system with better thermal stability is developed, it has good market application prospect.

Keywords : flame retardant acrylonitrile butadiene styrene ; thermal stability ; product defect ; system thermal of stability

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)具有较好的流动性、冲击性能、耐化学药品性,优良的耐低温性能、高光泽和优异的电镀性能,同时具有成型收缩率小,耐蠕变性好、尺寸稳定性高等优点,在家电、汽车、电器等领域的应用非常广泛。但是 ABS 通常添加卤素阻燃剂虽可赋予其较好阻燃性,但是这类阻燃剂热稳定性不佳,经过二次加工成型后,易造成塑料制品形成外观缺陷,现有技术较难解决,鉴于此,笔者对其热稳定性进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ABS : 0215A, 吉林石油化工有限公司;

ABS : HR181, 韩国锦湖石油化学株式会社;

四溴双酚 A : FR-1524, 以色列死海溴公司;

三氧化二锑 : S-05N, 上海迈瑞尔化学公司;

氯化聚乙烯(PE-C) : 湖北复平化工有限公司;

抗滴落剂 : TF-1645, 上海向岚化工公司;

抗氧剂 : 168 和 1010, 瑞士汽巴公司;

硬脂酸钙(Cast) : BS 3818, 广州天金化工有限公司;

硬脂酸镁(Mgst): 发基化学品(张家港)有限

公司;

硬脂酸锌(Znst) : 广州邦友化工科技有限公司;

氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)、氧化锌(ZnO) :

邢台市镁神化工有限公司;

环保有机锡: 自制。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-100A 型, 江苏科达机械公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京瑞亚高聚物装备公司;

注塑机: B-920 型, 广东博创注塑机公司;

熔体流动速率(MFR)仪: ZR21452 型, 美斯特(中国)有限公司;

万能试验机: H10K-S 型, 东莞华凯仪器设备有限公司;

冲击试验机: T92 型, 美国 Tinius Olsen 公司;

垂直燃烧仪: HVUL-2UL-94 型, 美国 ATLAS 公司;

热重(TG)分析仪: TG209c 型, 德国 NETZSCH

联系人: 秦旺平, 工程师, 主要从事产品研发

收稿日期: 2016-02-12

公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S250 型,英国剑桥扫描电子显微镜公司。

1.3 试样的制备

按照表 1 的配方将 ABS,热稳定剂、阻燃剂加入高速混合机中预混,然后将预混物投入双螺杆挤出机进行造粒,双螺杆挤出机的机筒温度分 10 段控制,温度控制在 170~210℃,主机转速 950 r/min,喂料转速 340 r/min。挤出造粒制备出具有阻燃性能的 ABS 粒料。将该粒料在 80℃条件下干燥 3 h,由注塑机(注射温度 180~200℃)注塑成为标准测试的试样。

表 1 阻燃 ABS 的配方

材料	质量分数/%
ABS 0215A	62
ABS HR181	4
四溴双酚 A	18
三氧化二锑	5
PE-C	10
抗氧剂 1010	0.2
抗氧剂 168	0.2
抗滴落剂	0.5

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试;

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试;

垂直燃烧性能按 UL 94 测定;

TG 分析:温度范围 50~750℃,升温速率为 20℃/min,氮气。

2 热稳定性评价方法的建立

2.1 不同温度注塑色板比较色差

阻燃 ABS 材料在成型时由于温度波动导致材料中某些成分分解,容易产生异色纹,因此,以 200℃注塑色板的颜色作为底色,在 220℃注塑色板计算其与 200℃的色差 (ΔE), Lab 为颜色的显示方式,由测色仪测试所得, L 表示明度, a 表示红绿, b 表示黄蓝, Lab 值由测色仪测试所得,其中, $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$, $\Delta L = L_{220^\circ\text{C}} - L_{200^\circ\text{C}}$, $\Delta a = a_{220^\circ\text{C}} - a_{200^\circ\text{C}}$, $\Delta b = b_{220^\circ\text{C}} - b_{200^\circ\text{C}}$ 。比较 ΔE 以及 Δb 的大小进行评价。

2.2 热滞留比较色差

阻燃 ABS 材料在成型时由于制件尺寸较大,成型周期较长,导致材料在注塑机高温螺筒中停留时

间较长,导致材料热降解产生异色纹,因此以 200℃注塑方板的颜色作为底色,在 220℃热滞留 5 min 后注塑方板计算与 200℃色差及 b 值变化,比较 ΔE 和 Δb 的大小进行评价,

2.3 恒温 TG 比较热失重速率

阻燃 ABS 材料的热稳定性与其热降解导致质量损失的速率存在一定关系,因此,通过在 220℃停留 100 min 比较失重 1%,4% 所需时间的长短以及残重的大小比较材料的热稳定性。

2.4 酸性气体定性比较分析

阻燃 ABS 中的阻燃剂及添加剂受热分解易产生酸性气体,通过分析材料受热后产生气体的快慢及多少可进行科学评价。

3 结果与讨论

3.1 四溴双酚 A 的热稳定性改善

四溴双酚 A 是阻燃 ABS 使用较为普遍的阻燃剂,与树脂增容性好,具有较好的流动性及力学性能,但是热分解温度较低,热稳定性较差。由于化学结构中酚羟基中氧原子的未共用电子对参与了苯环的共轭,受热后易异构化形成酮类结构,这种电子效应使得邻位及对位取代基不稳定,易造成邻位 HBr 的消除及对位基团的降解,这种热降解会导致材料的外观产生一定缺陷^[1]。

四溴双酚 A 中酚羟基 O 原子上的电子云易向苯环迁移,导致 O—H 键的极性增大,使得 O—H 键极易断裂而显酸性,利用此性质,将其与金属氧化物形成螯合物后,会抑制酮类结构的形成,进一步抑制四溴双酚 A 的降解^[2]。因此,对于四溴双酚 A 的降解,采用金属氧化物进行了改善。

(1) 氧化物的改善效果。

图 1 为不同含量及种类氧化物对四溴双酚 A 在不同温度注塑色板比较色差结果。图 2 为不同含量及种类氧化物对四溴双酚 A 在不同温度热滞留比较色差结果。

通过上述两种评价结果可看出,金属氧化物的添加,在程度上均使阻燃体系的 ΔE 降低,体系的热稳定性得到了明显的提高,其中 MgO 的热稳定性改善效果最优,主要由于 Mg 元素的原子半径小,具有较强的碱性,一方面可以与阻燃剂在加热过程中产生的酸性气体发生中和反应,另一方面可以与双酚 A 形成稳定的络合物,抑制阻燃剂分解产生卤化氢。

(2) 不同吸酸剂的改善效果。

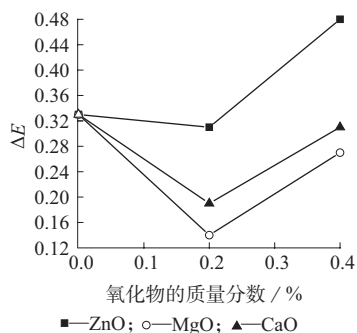


图1 不同含量及种类氧化物对四溴双酚 A 在不同温度注塑色板比较色差结果

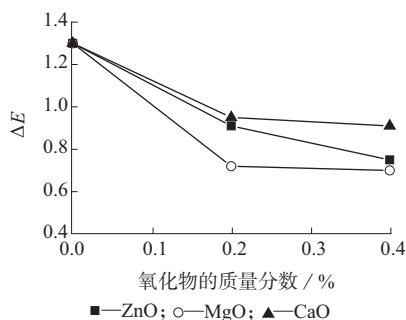


图2 不同含量及种类氧化物对四溴双酚 A 在不同温度热滞留比较色差结果

四溴双酚 A 降解后首先产生 HBr 气体,此气体对制件外观及注塑模具都具有一定影响。因此,对于酸性气体的吸收及中和很有必要。图 3 为不同含量及种类吸酸剂对四溴双酚 A 在不同温度注塑色板比较色差结果。图 4 为不同含量及种类吸酸剂对四溴双酚 A 在不同温度热滞留比较色差结果。

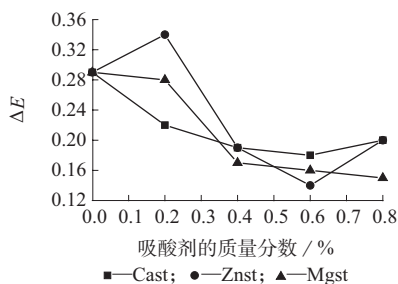


图3 不同含量及种类吸酸剂对四溴双酚 A 在不同温度注塑色板比较色差结果

通过两种评价手段对 Cast, Znst 和 Mgst 3 种吸酸剂进行评估,不同温度注塑色板发现三者在不同含量情况下没有明显规律,但是由图 4 可知, Mgst 的效果最好, Cast 效果最差,由于 Mg 元素原子半径小,碱性强, Mgst 对 TBBA 具有较好的吸酸作用和热稳定作用, Znst 次之, Cast 改善效果最差。

3.2 PE-C 的热稳定性改善

在聚合过程中 PE-C 由于终止反应不充分可能生成许多支链结构,支链的叔碳原子上的 Cl 不稳

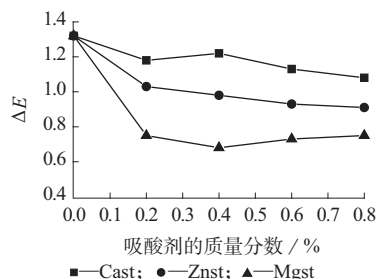


图4 不同含量及种类吸酸剂对四溴双酚 A 在不同温度热滞留比较色差结果

定,成为开始脱 HCl 的活性中心,易形成烯丙基氯 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$) 结构, C—Cl 键在氧、光、热的存在下发生连锁脱 HCl 反应,影响产品的外观热稳定性^[3-4],会导致变色。PE-C 受热降解时显示一系列的特征颜色变化,由淡黄、黄橙、红橙、红变为棕褐色。因此,在 PE-C 的加工过程中必须加入一定量的热稳定剂,以防止和抑制 PE-C 的降解、变色^[5-6]。通过综合考察硬脂酸盐,硬脂酸盐复配和有机锡 3 种热稳定剂,确定了阻燃 ABS 较好的热稳定体系。

(1) 吸酸剂的影响。

图 5 为不同含量及种类吸酸剂对 PE-C 在不同温度注塑色板比较色差结果。图 6 为不同含量及种类吸酸剂对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果。

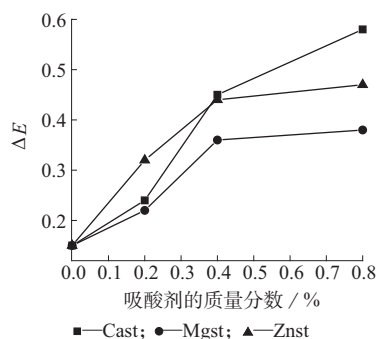


图5 不同含量及种类吸酸剂对 PE-C 在不同温度注塑色板比较色差结果

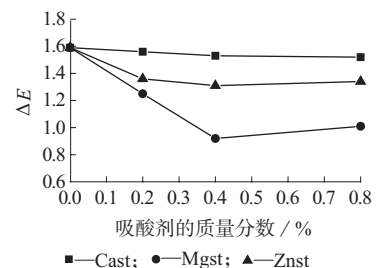


图6 不同含量及种类吸酸剂对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果

硬脂酸盐一方面具有较好的吸酸作用,另一方面具有较好的润滑作用,因此,硬脂酸盐是阻燃

ABS 材料最佳的吸酸剂首选之一。如上述,在含有 PE-C 成分的阻燃 ABS 体系中,对 Cast, ZnSt 和 MgSt 3 种吸酸剂进行了评估,结果与 3 种盐的碱性存在密切关系, MgSt 具有较好的效果, Cast 效果最差。

(2) 吸酸剂复配。

图 7 为不同吸酸剂复配比例对 PE-C 在不同温度注塑色板比较色差结果。图 8 为不同吸酸剂复配比例对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果。

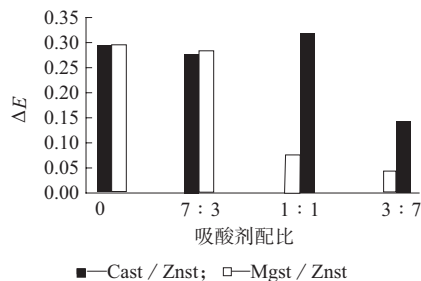


图 7 不同吸酸剂复配比例对 PE-C 在不同温度注塑色板比较色差结果

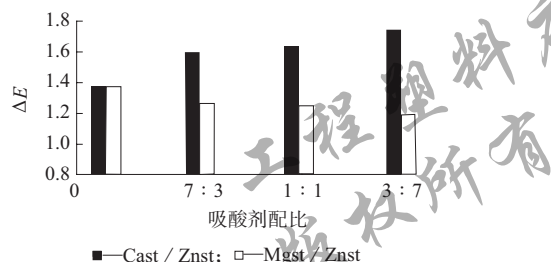


图 8 不同吸酸剂复配比例对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果

阻燃 ABS 材料一般通过挤出造粒和注射成型两次加工程序,因此对于 PE-C 的热稳定体系提出了更高要求,不仅要求 PE-C 具有较好的初期颜色热稳定性,而且要具有较好的后期热稳定性,一般采用稳定剂进行复配,才能达到上述要求。ZnSt 具有较好的初期热稳定性,能够取代 PE-C 中不稳定氯原子并形成稳定结构, MgSt 和 Cast 具有较好的后期热稳定性, ZnSt 与 MgSt 和 Cast 复配后才具有较好的初期和长期热稳定性,通过对两种组合进行评估, MgSt/ZnSt 组合具有较好的热稳定性。

(3) 锡类热稳定剂评估。

PE-C 的热稳定剂具有较多种类,常用的为钙锌稳定剂和硫醇有机锡,根据不同产品,各有优势。有机锡是 PE-C 最好的热稳定剂,但是发展到目前为止,最好的有机锡稳定剂为硫醇甲基锡,但是臭味较大,其次是丁基锡和辛基锡,但是由于欧盟于 2012 年后对其的使用进行了限量控制,因此,在阻燃 ABS 体系下,可选用的有机锡非常有限,鉴于此,

笔者合成了一种具有较好热稳定效果且无臭味的环保有机锡热稳定剂 (DMA-Sn),对其改善效果进行了评估,图 9 为不同热稳定剂组合种类对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果(对比样为不加稳定剂的阻燃 ABS)。

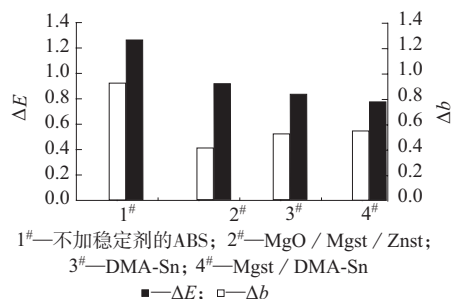


图 9 不同热稳定剂组合对 PE-C 在不同温度热滞留比较色差结果

在含 PE-C 的阻燃 ABS 体系下,从热滞留的 ΔE 结果看,有机锡与硬脂酸盐复配的色差最小,热稳定性最优;从热滞留的 Δb 结果来看, Mg/MgSt/ZnSt 体系变化最小,效果最优。从材料的整体颜色变化看,有机锡与硬脂酸盐的复配体系具有很好的热稳定效果。

3.3 恒温 TG 评估结果

图 10 为不同热稳定体系阻燃 ABS 在 220℃ 恒温 100 min 的 TG 测试曲线(对比样为不加稳定剂的阻燃 ABS)。

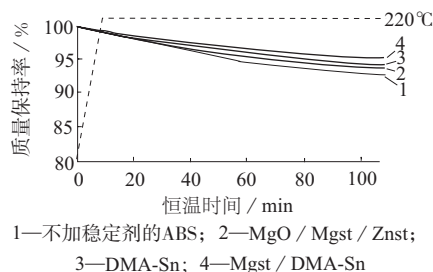


图 10 不同热稳定体系阻燃 ABS 在 220℃ 恒温 100 min 的 TG 测试曲线

表 2 为不同热稳定体系的阻燃 ABS 在 220℃ 恒温 100 min 的 TG 测试结果。

表 2 不同热稳定体系阻燃 ABS 在 220℃ 恒温 100 min 的 TG 数据

稳定剂	失重 1% 时 间 / min	失重 4% 时 间 / min	恒温 100 min 后失重 / %
不加稳定剂	9.7	35.7	8.28
MgO / ZnSt / MgSt	13.2	61.9	5.64
DMA-Sn	15.9	80.2	5.13
MgSt / DMA-Sn	16.8	85.4	4.83

由表 2 可看出,热稳定剂的添加,明显延长了材料的热降解时间,提高了材料的热稳定性, MgSt/DMA-Sn 热稳定体系质量损失最小,在某种程度上

很好地抑制了材料的降解,具有较好的热稳定性。

3.4 对于酸性气体进行定性比较分析

在 220℃ 条件下加热,使材料在高温产生的气体通过氮气排入 KCl 缓冲液中,然后用 pH 计测试溶液的酸碱变化,用电脑进行跟踪记录数据,得到 pH 值与加热时间的关系曲线。图 11 为不同热稳定体系阻燃 ABS 在 220℃ 加热产生的酸性气体测试的结果(对比样为不加稳定剂的阻燃 ABS)。

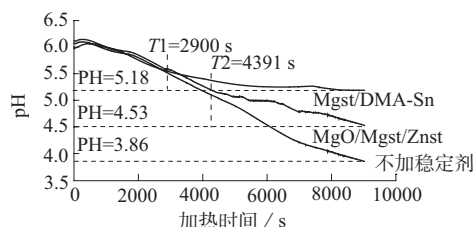


图 11 不同热稳定体系阻燃 ABS 在 220℃ 加热产生的酸性气体测试的结果

由图 11 可以看出,通过 pH 值随时间变化的曲线可知,3 种不同配方的材料随着加热时间的延长,不断产生酸性气体,但是产生酸性气体的速率及单位时间内的气体量差异较大。由图 11 可知,在 2900 s 以前,3 种热稳定体系产生酸性气体的速率接近,但是 2900 s 以后, Mgst/DMA-Sn 热稳定体系产生酸性气体速率减慢,4391 s 以后, MgO/Mgst/Znst 热稳定体系产生酸性气体速率减慢。总体来说,不加热稳定剂的阻燃 ABS 产生气体的速率及总量最大,热稳定性最差; Mgst/DMA-Sn 热稳定体系产生酸性气体的速率最慢,总量最少,热稳定性最好。

3.5 SEM 表征

图 12 为不加热稳定剂的阻燃 ABS 的 SEM 照片。图 13 为 MgO/Mgst/Znst 热稳定体系加入阻燃 ABS 的 SEM 照片。图 14 为 Mgst/DMA-Sn 热稳定体系加入阻燃 ABS 的 SEM 照片。

由图 12~14 可见,各组组分间处于良好的相容状态,稳定剂的添加对各组分的界面状态无较大影响,保持了阻燃 ABS 的良好的力学性能。

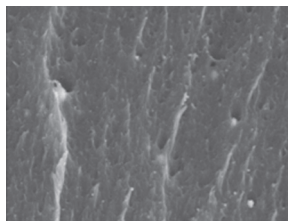


图 12 不加热稳定剂的阻燃 ABS 的 SEM 照片

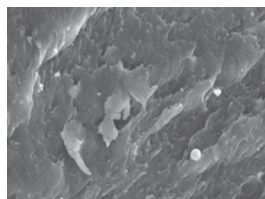


图 13 MgO/Mgst/Znst 热稳定体系加入阻燃 ABS 的 SEM 照片

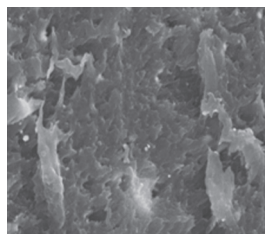


图 14 Mgst/DMA-Sn 热稳定体系加入阻燃 ABS 的 SEM 照片

4 结论

(1) MgO 对四溴双酚 A 具有很好的热稳定作用,降低了阻燃剂的分解,对于阻燃剂分解具有很大改善作用。

(2) Znst 具有很好的抑制 PE-C 初期变色能力, Mgst 吸酸效果最好,两者复配对阻燃 ABS 的热稳定性具有一定改善作用。

(3) Mgst/DMA-Sn 组合对 PE-C 的热降解具有很好的抑制作用,极大地提高了阻燃 ABS 的热稳定性。

参考文献

- [1] Federica B, Katia M, Luigi P, et al. The thermal degradation process of tetrabromobisphenol A[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43:1952-1961.
- [2] Mariusz G, Sylwia O, Etsuro S, et al. Influence of temperature and heating time on bromination of zinc oxide during thermal treatment with tetrabromobisphenol A[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43:8936-8941.
- [3] 纳斯 L I. 聚氯乙烯大全 [M]. 北京:化学工业出版社,1987. Nasir L I. Encyclopedia of PVC[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1987.
- [4] 王公善. 高分子材料学 [M]. 上海:同济大学出版社,1995. Wang Gongshan. Polymer materials science[M]. Shanghai:Tongji University Academic Press, 1995.
- [5] 印卿卿,马艳梅,李怀舜. 影响 PVC 热稳定性的因素 [J]. 聚氯乙烯, 2000(4):61-63. Yin Qingqing, Ma Yanmei, Li Huaishun. The influencing factors of PVC thermal stability [J]. Polyvinyl Chloride, 2000(4):61-63.
- [6] 刘岭梅. PVC 加工用热稳定剂概述 [J]. 聚氯乙烯, 2001(2):43-48. Liu Lingmei. PVC processing with heat stabilizer overview[J]. Polyvinyl Chloride, 2001(2):43-48.