

阻燃 ACS 树脂的制备及应用

邱琪浩 周文斌 方义红

(宁波镇洋新材料股份有限公司, 宁波 315204)

摘要 采用熔融挤出法制备阻燃 ACS 树脂,研究了环保溴系阻燃剂、增韧剂种类及用量对阻燃 ACS 综合性能的影响。结果表明,低分子量溴化环氧树脂/三氧化二锑复配阻燃 ACS 树脂的综合性能损失较小,耐候性良好。ABS 高胶粉的增韧效果优于氯化聚乙烯(PE-C),但所得增韧阻燃 ACS 的拉伸性能、弯曲性能降幅较大。PE-C 具有协效阻燃作用,但热稳定性相对较差。PE-C 增韧阻燃 ACS 树脂的阻燃性能达到 UL 94 V-0 级,综合性能良好。利用阻燃 ACS 注塑成型制得的导流管接头的综合性能完全符合技术指标要求,与原有阻燃抗静电 ABS 制件相比,加工成型性能相当,抗静电性能有所提高。

关键词 丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料 阻燃 增韧

丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯塑料(ACS)是由丙烯腈(AN)和苯乙烯(St)接枝到氯化聚乙烯(PE-C)的主链上而形成的接枝聚合物^[1-2]。由于采用耐老化的 PE-C 代替了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中的受光热作用易氧化老化的聚丁二烯组分,其耐候性、阻燃性、抗静电性能较 ABS 优异^[3-5]。卤素的引入虽然提高了 ACS 的阻燃性,但通用型 ACS 的氧指数也仅为 20%~23%,属于非阻燃性材料,限制了其在电子电气、汽车零部件等领域的应用。目前国内有关阻燃 ACS 的报道较少,PVC/ACS 合金^[6-8]由于质优价廉引起了科学工作者的广泛关注,但该合金加工流动性不良、耐热性较差。

徐昊等^[9-10]制备了 Sb_2O_3 阻燃 ACS,但存在 Sb_2O_3 添加量大、阻燃等级较低、力学性能降幅较大的缺陷。笔者采用环保溴系阻燃剂阻燃 ACS,并对所得阻燃 ACS 的各项性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

本体 ACS:高冲型,自制;

水滑石:湖南邵阳天堂助剂化工有限公司;

ABS 高胶粉: B36, 德国巴斯夫公司;

PE-C: 2135, 潍坊亚星化学股份有限公司;

十溴联苯醚(DBDPO)、十溴二苯乙烷(DB-DPE)、四溴双酚 A(TBBPA): 山东海王化工股份有限公司;

溴化环氧树脂: BEO-4000、BEO-25000, 潍坊恒德化工有限公司;

Sb_2O_3 : 纯度 99.8%, 粒径分别为 0.5、1.0、2.5 μm , 益阳市华昌锑业有限公司;

铝酸酯偶联剂: DL-411A, 福建师大高分子研究所;

润滑剂、抗氧化剂、紫外吸收剂等: 工业级, 市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: MT-36 型, 江苏美芝隆机械有限公司;

注塑机: BT80V-II 型, 广州博创机械有限公司;

高速混合机: SHR-10C 型, 张家港日照机械有限公司;

氧指数仪: M606 型, 青岛山纺仪器有限公司;

万能试验机: CMT6104 型, 美特斯工业系统有限公司;

热变形/维卡软化点试验机: ZWK1302-1 型, 美特斯工业系统有限公司;

数字摆锤冲击试验机: ZBC1400-2 型, 美特斯工业系统有限公司;

熔体流动速率试验机: ZRZ1452 型, 美特斯工业系统有限公司;

氙灯老化试验箱: SN-500 型, 江苏艾默生试验仪器科技有限公司。

1.3 试样制备

(1) Sb_2O_3 的表面处理

采用铝酸酯偶联剂对 Sb_2O_3 表面进行干法处理。 Sb_2O_3 于 120℃ 预先干燥 4 h 后, 将其加入高速混合机, 搅拌转速 1200 r/min, 升温至 100~110℃, 敞口搅拌烘干 10~15 min, 缓慢分 3 次加入经计量的铝酸酯偶联剂, 每次间隔 3 min, 总混炼时间约 10~15

min。

(2) 试样制备

按表 1 配方及图 1 所示工艺流程制得标准试样。

表 1 阻燃 ACS 配方	
原料	用量/份
ACS	100
水滑石	2 ~4
阻燃剂	变量
增韧剂	0 ~15
润滑剂	1.0 ~2.0
抗氧剂	0.4 ~0.8
紫外吸收剂	0 ~0.6

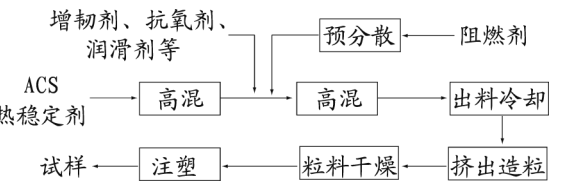


图 1 试样制备工艺流程

1.4 性能测试

- 冲击性能按 ASTM D256 - 2006 测试;
- 拉伸性能按 ASTM D638 - 2008 测试,加载速度 50 mm/min;
- 弯曲性能按 ASTM D638 - 2008 测试,加载速度 2 mm/min;
- 热变形温度按 ASTM D648 - 2006 测试,载荷 1.82 MPa;
- 熔体流动速率按照 ASTM D1238 - 2004 测试, 200℃/5 kg;
- 阻燃性能按 GB/T 2406 - 1993 测试;
- 氙灯老化性能按 GB/T 16422.2 - 1999 测试, 老化时间 1000 h。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的选择

为了考察阻燃剂种类及用量等因素对 ACS 性能的影响,特选取市售较为典型的 DBDPO、DBDPE、TBBPA、溴化环氧树脂(BEO - 4000、BEO - 25000) 作为主阻燃剂, Sb₂O₃ 为协效阻燃剂进行试验,筛选合适的主阻燃剂,试验结果见表 2。

从表 2 可知,溴系阻燃剂的种类对阻燃 ACS 的综合性能有较大影响,溴系阻燃剂可导致材料冲击强度及耐候性能的大幅下降,其它性能的变化与溴系阻燃剂的种类有关,总体变化规律与溴系阻燃剂阻燃 ABS 的性能变化规律基本一致。

TBBPA 熔点低,高温下 TBBPA 在 ACS 分子间

项目	ACS	溴系阻燃剂				
		DBDPO	DBDPE	TBBPA	BEO - 4000	BEO - 25000
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	240	135	100	150	175	110
拉伸强度 /MPa	40.0	39.6	39.5	38.4	40.5	39.0
弯曲强度 /MPa	62.4	62.0	63.5	59.6	61.4	60.5
HDT /℃	80.4	80.5	81.5	76.5	79.4	81.0
MFR /g · (10 min) ⁻¹	1.5	3.6	3.4	8.0	4.8	3.4
氧指数 /%	20.4	31.6	31.8	27.0	26.5	26.0
老化 1000 h 缺口冲击强度保留率 /%	95.6	89.4	89.8	86.0	93.5	94.2

注:以上配方未添加增韧剂及紫外吸收剂,溴系阻燃剂质量分数为 10%,溴锑比为 3 4, Sb₂O₃ 粒径为 2.5 μm。

充当了类似内润滑剂的作用,从而极大改善了 ACS 的流动性,但会导致与产品刚性有关的性能下降,这与 TBBPA 阻燃 ABS 的性能变化规律基本一致。DBDPO 综合性能相对较好。环保溴系阻燃剂 DBDPE 与 DBDPO 有相似的溴含量和分子量,但其熔点更高(约 345℃),高温注塑时不熔^[11],采用 DBDPE 阻燃的 ACS 刚性有所提高,冲击强度下降较为严重,需经增韧改性。溴化环氧树脂耐候性优异,但其分子量的差异导致阻燃 ACS 的性能差距较大。BEO - 4000 对产品冲击强度影响较小,综合性能良好,适用于制备耐候阻燃 ACS。BEO - 25000 分子链苯环多,刚性大,对阻燃 ACS 冲击强度影响非常大,其它性能基本无变化,可能更适用于制备阻燃 PC/ABS 合金。综合考虑,笔者选择耐候性优异的溴化环氧树脂 BEO - 4000 制备阻燃 ACS,以便进一步改善阻燃 ACS 的耐老化性能。

2.2 溴锑比对阻燃 ACS 性能的影响

可利用溴化环氧树脂与 Sb₂O₃ 的协效作用达到降成本增效的目的,为此,选择合适的溴锑比显得尤为重要。

项目	溴锑比			
	2 4	3 4	4 4	5 4
缺口冲击强度 /J · m ⁻¹	105	145	154	165
拉伸强度 /MPa	37.0	39.4	39.6	40.2
弯曲强度 /MPa	61.2	61.5	61.8	61.6
HDT /℃	79.4	79.0	79.2	79.2
MFR /g · (10 min) ⁻¹	5.0	5.4	5.5	5.8
氧指数 /%	30.4	29.2	28.5	28.0

注:以上配方未添加增韧剂, BEO - 4000 质量分数为 14%, Sb₂O₃ 粒径为 2.5 μm。

从表 3 可知,溴锑比对阻燃 ACS 的综合性能有一定影响。随着溴锑比的减小,ACS 的阻燃性能逐

渐提高,冲击强度、拉伸强度及加工流动性均小幅下降,但整体变化幅度较小。为了保证 ACS 的阻燃性能,溴锑比建议控制在 3:1~4:1 为宜。

2.3 阻燃剂粒径对阻燃 ACS 性能的影响

为了提高Sb₂O₃的分散性,获得具有较高表面光泽的阻燃 ACS,笔者选用超细Sb₂O₃,同时考察了Sb₂O₃粒径对阻燃 ACS 性能的影响,试验结果见表 4。

表 4 Sb₂O₃粒径对阻燃 ACS 性能的影响

项目	Sb ₂ O ₃ 粒径 / μm		
	0.5	1.0	2.5
缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	180	156	145
拉伸强度 / MPa	40.0	39.6	39.4
弯曲强度 / MPa	61.5	61.6	61.5
HDT / °C	79.0	79.1	79.0
MFR / g · (10 min) ⁻¹	5.5	5.5	5.4
氧指数 / %	29.5	29.3	29.2

注:以上配方 BEO-4000 质量分数为 14%,溴锑比为 3:1。

从表 4 可知,随着Sb₂O₃粒径的减小,阻燃 ACS 的冲击强度、拉伸强度及阻燃性能均有不同程度的提高,其他性能未有明显变化。分散均匀的小粒径Sb₂O₃降低了两相界面张力,偶联剂的使用进一步提高相容性,应力集中问题得到缓解,产品综合性能进一步改善。较小粒径的Sb₂O₃具有较大的比表面积,阻燃 ACS 燃烧时,更容易吸热气化,且易于生成 SbOBr、SbOCl 等物质,有效隔绝氧气,阻燃效率进一步提升。总体来看,2.5 μm 粒径Sb₂O₃性价比高,0.5 μm 粒径Sb₂O₃则更适用于制备高光阻燃 ACS,相关工作有待后续研究。

2.4 增韧剂的选择

阻燃剂的加入造成阻燃 ACS 韧性的大幅下降,因此笔者分别采用 ABS 高胶粉和 PE-C 两种不同增韧剂对阻燃 ACS 进行增韧改性,试验配方及试验结果见表 5、表 6。

表 5 增韧阻燃 ACS 配方

配方	ACS	BE0-4000	Sb ₂ O ₃	PE-C	ABS 高胶粉	水滑石	EBS	抗氧剂	紫外吸收剂
1 [#]	100	14	4	7		4.0	1.0	0.4	0.3
2 [#]	100	14	4		7	3.0	1.0	0.4	0.3

表 6 增韧阻燃 ACS 的性能

配	缺口冲击强	拉伸强	弯曲强	HDT/	MFR /	氧指	缺口冲击强
方	度 / J · m ⁻¹	度 / MPa	度 / MPa	°C	g · (10 min) ⁻¹	数 / %	度保留率 / %
1 [#]	240	39.5	59.6	78.5	4.5	31.0	94.5
2 [#]	275	39.0	58.8	78.2	4.3	28.4	87.4

由表 6 可知,两种增韧剂对阻燃 ACS 均有良好的增韧作用,这主要是由于弹性体通过自身的破裂、

延伸或形成空穴作用吸收能量,这两种增韧剂在此过程中可以桥连裂纹增长,较高的延伸性可使界面不易完全断裂,空穴的作用更是一种应力集中点而引发剪切带,从而达到增韧的目的^[12]。ABS 高胶粉的增韧效果优于 PE-C,但所得增韧阻燃 ACS 的拉伸性能、弯曲性能等降幅较大。而且由于含有易氧化老化的聚丁二烯组分,ABS 高胶粉增韧 ACS 的耐候性能大幅下降。

此外,PE-C 含氯,与溴系阻燃剂复配具有一定的协效阻燃作用,但不稳定氯结构的存在导致 PE-C 热稳性较差,高温注塑容易分解释放氯化氢气体,腐蚀设备及模具,为了避免此现象,需酌情提高热稳定剂的添加量,适当调整内外润滑剂体系。总体来看,PE-C 及 ABS 高胶粉增韧所得阻燃 ACS 的阻燃性能均可达到 V-0 级,综合性能良好,可根据加工制品的具体用途选择适宜的增韧剂体系。

2.5 应用情况

所研制的阻燃 ACS 材料曾在煤矿行业进行试用,样品为导流管接头。据客户反映,该阻燃 ACS 制件的综合性能完全符合技术指标要求。与原有阻燃抗静电 ABS 制件相比,加工成型性能相当,抗静电性能有所提高。

3 结论

(1) 溴系阻燃剂可大幅降低 ACS 的冲击强度及耐候性能,其他性能影响程度与溴系阻燃剂种类有关。

(2) 溴锑比对 ACS 的阻燃性能影响较大,小粒径Sb₂O₃可提高阻燃 ACS 的综合性能。

(3) 增韧剂可大幅提高阻燃 ACS 的冲击强度,其他性能均有不同程度下降。

(4) 利用该阻燃 ACS 材料制得的制件,其综合性能与原有阻燃抗静电 ABS 制件相比,加工成型性能相当,抗静电性能有所提高。

参考文献

[1] 李莹.ACS 树脂综合性能的研究[J].中国塑料,2007,21(7):35-38.

[2] ACS 树脂的性能与应用[J].塑料工业,2008,36(11):66-67.

[3] 宫瑞英.新型 ACS 材料老化性能的研究[J].工程塑料应用,2004,32(4):46-48.

[4] 徐昊.丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯悬浮溶胀接枝共聚——复合分散体系的作用[J].浙江大学学报:工学版,2005,39(12):1857-1861.

[5] Gao Jungang.Synthesis rheological behavior and mechanical properties of graft-type ACS Resin[J].Polym Plast Technol Eng,2002,41(5):863-876.

- [6] 胡学锋. ACS树脂改性PVC的研究[J]. 河北大学学报:自然科学版, 2004, 24(2): 143-148.
- [7] 傅建永. 阻燃ACS/PVC塑料合金的制造方法: 中国, 101591463 A[P]. 2009-12-02.
- [8] 邱琪浩. PVC/ACS/PE-C三元共混体系性能研究[J]. 塑料工业, 2010, 38(4): 30-32.
- [9] 徐昊. 阻燃型ACS树脂的合成与应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [10] 何松. ACS/Sb₂O₃复合材料制备方法对性能的影响[J]. 塑料工业, 2006, 34(3): 44-46.
- [11] 宋飞. 十溴二苯乙烷阻燃ABS燃烧性能评价[J]. 火灾科学, 2006, 15(4): 251-256.
- [12] 李雪. 阻燃ABS的制备及其性能的研究[J]. 炼油与化工, 2005, 16(4): 23-26.

APPLICATION AND PREPARATION OF FLAME-RESISTANT ACS RESIN

Qiu Qihao, Zhou Wenbin, Fang Yihong

(Ningbo Oceanking New Materials Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

ABSTRACT The flame-resistant ACS resin was prepared by melt extrusion, and the effect of different green brominated flame retardant and toughening agent content on the comprehensive performance of the flame-resistant ACS resin were studied. and toughened with high rubber content ABS powder and chlorinated polyethylene respectively. The results showed that the flame-resistant ACS resin based on brominated epoxy oligomer(BEO)/Sb₂O₃ exhibited better weatherability and less loss on comprehensive performance. ABS powder possessed better toughening effect on the ACS than PE-C, it made the tensile strength and flexural strength of ACS degradation, while PE-C had a better assistant flame retardance to the ACS resin. The flame-resistant ACS based on PE-C had desirable comprehensive performance and optimal flame retardancy with flammability rating of UL 94 V-0. The resulting flame-resistant ACS exhibited equivalent moldability and better antistatic property when compared with the flame-resistant ABS, and the joints for draft tube made from the flame-resistant ACS could meet the application requirements perfectly.

KEYWORDS acrylonitrile-chlorinated ethylene-styrene terpolymer, flame retardance, toughening

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析, 应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 280 元/套, 单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>