

ABS 的阻燃及力学性能研究

钟明强 余勇[✓] 王立波

(浙江工业大学轻工系, 杭州310014)

06232.13

A

本文研究了 DBDPO/Sb₂O₃, 有机硅橡胶/金属皂、SiO₂、Mg(OH)₂、玻纤(GF)对 ABS 燃烧性能和力学性能的影响。研究表明,对于 ABS 的阻燃,有机硅橡胶/金属皂比常规的 DBDPO/Sb₂O₃阻燃体系好,并对 ABS 具有一定的消烟和减少熔体滴落作用;GF、SiO₂对有机硅橡胶/金属皂阻燃 ABS 具有较强的助阻燃作用;Mg(OH)₂只有在添加量很大时才显示一定的助阻燃作用,而对 ABS 的燃烧冒烟现象无改进作用;当有机硅橡胶/金属皂为10PHR,GF 为5~10PHR 时,ABS 的氧指数达26以上,冒烟较少,拉伸强度略有提高,冲击强度损失较少,综合性能好。

关键词:ABS 阻燃 力学性能 ABS 树脂 PA 树脂

1 前言

ABS 由于其优良的电性能、耐寒性、耐油性、化学稳定性和抗冲击性,目前已成为家电、仪表用的主要塑料品种之一。但 ABS 的氧指数(OI)仅为17.8,离火后能继续燃烧,并释放出大量黑烟和有毒气体,因此在电器工业对塑料阻燃要求日趋严格的今天,其进一步的推广应用受到了严重限制。为此,解决 ABS 的阻燃显得十分必要。本文研究了有机硅橡胶/金属皂复合阻燃剂对 ABS 的阻燃作用及其对体系力学性能的影响,并与卤/锑阻燃体系作了对比,同时还研究了 SiO₂、Mg(OH)₂、玻纤(GF)对有机硅橡胶/金属皂阻燃 ABS 的助阻燃作用和对体系力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原料与试剂

ABS 台湾奇美石化公司生产
有机硅橡胶 <简称 SiR> 工业级
金属皂 工业级
三氧化二锑(Sb₂O₃) 工业级
十溴联苯醚(DBDPO) 工业级
二氧化硅(SiO₂) 工业级
氢氧化镁[Mg(OH)₂] 试剂级

短玻璃纤维(GF) 工业级

润滑剂 工业级

2.2 仪器与设备

二辊开炼机,SK-160B型,上海橡胶机械厂

压力成型机,45吨,上海第一橡胶机械厂

万能制样机,ZHY-W型,河北承德试验机厂

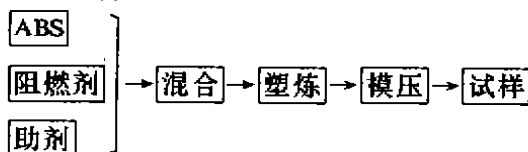
氧指数测定仪,HC-2型,南京江宁县分析仪器厂

拉力试验机,XL-100A,广州试验仪器厂

冲击试验机,XCJ-4,河北承德试验机厂

2.3 制样及测试

试样制备:



测试方法:

氧指数 GB2406-80

拉伸试验 GB1040-79

冲击试验 GB1048-79

3 结果与讨论

3.1 燃烧性能

3.1.1 DBDPO/Sb₂O₃配比及添加量对 ABS OI

的影响

表1 DBDPO*/Sb₂O₃对比对 ABS 氧指数的影响

| Sb ₂ O ₃ , PHR | 2.5 | 3.3 | 5.0 | 6.7 | 10.0 | 20.0 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| DBDPO:Sb ₂ O ₃ | 4:1 | 3:1 | 2:1 | 3:2 | 1:1 | 1:2 |
| 氧指数(OI) | 23.5 | 23.0 | 24.0 | 24.5 | 24.5 | 24.5 |

*DBDPO用量均为10PHR

由表1可见,当DBDPO固定为10PHR时,改变DBDPO/Sb₂O₃配比,ABS的OI变化不大。从OI看,DBDPO/Sb₂O₃配比为3:2时为最佳,但配比从2:1提高到3:2,OI只增加0.5,而配比从3:1提高到2:1,OI提高了1.0。综合DBDPO价格因素及考虑到ABS体系中阻燃剂含量太高会影响体系的力学性能,认为DBDPO/Sb₂O₃最佳配比以2:1较宜。表2表明,当DBDPO添加量为15PHR,配比为2:1时,OI为27.0,已达难燃标准。同样量的DBDPO,配比为3:1时,ABS的OI大部分比配比为2:1的低,这与表1所得结果相一致。

表2 DBDPO添加量及DBDPO/Sb₂O₃对比对ABS的OI影响

| OI \ DBDPO PHR | DBDPO/Sb ₂ O ₃ | | | | |
|-------------------|--------------------------------------|------|------|------|------|
| | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 |
| 2:1 | 17.8 | 21.5 | 23.5 | 27.0 | 30.5 |
| 3:1 | 17.8 | 21.5 | 23.0 | 25.5 | 28.0 |

3.1.2 有机硅橡胶/金属皂对ABS的OI、冒烟性和熔滴性影响

表3 有机硅橡胶/金属皂复合阻燃剂对ABS阻燃性的影响*

| 性能 | SiR/金属皂 PHR | 5 | 10 | 15 | 20 |
|------|----------------|-----|------|------|------|
| | OI | | 18.5 | 23.0 | 28.5 |
| 冒烟性能 | | 黑烟 | 黑烟 | 黑烟 | 浓黑烟 |
| 熔滴现象 | | 不熔滴 | 不熔滴 | 不熔滴 | 熔滴 |

*硅橡胶:金属皂为3:1

表3表明,硅橡胶/金属皂复合阻燃剂添加量为15PHR时,ABS的OI达28.5,符合难燃要求,其添加量比表2相同OI值的DBDPO/Sb₂O₃添加量要低得多,可见有机硅橡胶/金属皂复合阻燃剂对ABS的阻燃作用比DBDPO/Sb₂O₃体系强,当SiR/金属皂<15PHR时,ABS燃烧时不熔滴,冒烟量不大,添加量达20PHR,ABS燃

烧时冒浓黑烟,并有熔滴现象发生。由有机硅橡胶/金属皂对PP、PE燃烧性能影响的研究表明,它可显著改善PP、PE燃烧时的冒烟性和熔滴现象,并证明有机硅复合阻燃剂的阻燃作用主要是通过生成SiC焦化隔离层而产生的。由于ABS结构中含有苯环,故碳含量较高,因而有机硅/金属皂复合阻燃剂对ABS冒烟性无明显改进作用,而它对ABS的阻燃作用,我们认为也是通过生成SiC隔离层而产生的。这一推论,下面将作进一步讨论。

3.1.3 SiO₂、GF对硅橡胶/金属皂的助阻燃作用

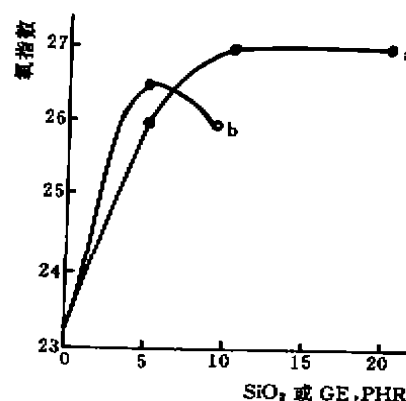


图1 SiO₂和GF对硅橡胶/金属皂/ABS OI的影响*

a—GF, b—SiO₂

*硅橡胶/金属皂10PHR

图1表明,当添加量少于5PHR时,随着GF和SiO₂添加量的增加,ABS的OI均提高,当添加量超过5PHR后,GF体系OI提高幅度变小,而SiO₂体系则随SiO₂量增加反而略有下降,此外,加入10PHR GF可使硅橡胶/金属皂/ABS燃烧时冒烟性能得到很好改进,由冒黑烟变成冒轻烟;添加5~10PHR SiO₂或GF,ABS的OI提高3左右,这表明GF和SiO₂对硅橡胶/金属皂阻燃剂有较强的助阻燃作用,即体系中硅含量提高,生成SiC隔离层的量增加。

3.1.4 Mg(OH)₂对硅橡胶/金属皂的助阻燃作用

由表4可见,少量Mg(OH)₂反而使ABS的OI下降,Mg(OH)₂量高达50PHR时,OI仅比不

加 $Mg(OH)_2$ 的 ABS 高 1.5; 此外, ABS 的冒烟性无任何改进。可见 $Mg(OH)_2$ 对 SiR/金属皂无助阻燃作用。即使 $Mg(OH)_2$ 添加量高达 50, 也只是因为 $Mg(OH)_2$ 对 ABS 的填充稀释作用才使 OI 略有提高。这说明 $Mg(OH)_2$ 在 ABS 中发挥不了在 PP、PE 中那种阻燃、减少冒烟的作用。

表4 $Mg(OH)_2$ 对 SiR/金属皂/ABS 燃烧性影响*

| 性能 | $Mg(OH)_2$ PHR | 0 | 5 | 10 | 30 | 50 |
|------|-------------------|-----|------|------|------|------|
| | OI | | 23.0 | 20.6 | 20.5 | 20.5 |
| 冒烟性能 | | 浓黑烟 | 浓黑烟 | 浓黑烟 | 浓黑烟 | 浓黑烟 |

* 体系中 SiR/金属皂: 10PHR

3.1.5 硅橡胶对 DBDPO/Sb₂O₃ 的助阻燃作用

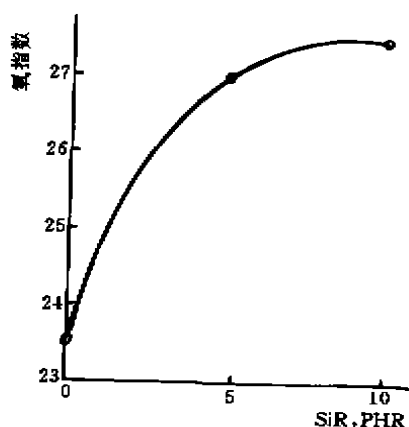


图2 SiR 对 DBDPO/Sb₂O₃/ABS OI 的影响

* DBDPO/Sb₂O₃(2:1), 15PHR

从图2可见, DBDPO/Sb₂O₃ 阻燃 ABS 中加入少量硅橡胶, ABS 的 OI 值有明显增加, 加入 5PHR SiR, 即可使 OI 从 23.5 提高到 27, 达到难燃要求。因此, 硅橡胶与 DBDPO/Sb₂O₃ 之间有较强的协同阻燃或助阻燃作用。我们认为, 这是因为体系中 SiR 通过生成的 SiC 焦化隔离层, DBDPO/Sb₂O₃ 则通过在 ABS 熔体表面生成的 Sb₂Br₃, 这两种生成物同时隔绝空气中的氧, 不使它向燃烧中的 ABS 表面传递, 因而达到了阻燃目的。

3.1.6 SiR/金属皂与 DBDPO/Sb₂O₃ 对 ABS 的协同阻燃作用

由表5可见, 虽然 SiR/金属皂、DBDPO/Sb₂O₃ 单独作为 ABS 阻燃剂时能够发挥很强的

阻燃作用, 但将两者复合使用时则无协同阻燃作用, 产生这种现象的原因还不清楚, 有待作进一步的研究。

表5 SiR/金属皂与 DBDPO/Sb₂O₃ 配比对 ABS OI 的影响

| SiR/金属皂 (3:1), PHR | 7.5 | 6.7 | 5.0 | 3.3 | 2.5 |
|--|------|------|------|------|------|
| DBDPO/Sb ₂ O ₃ (3:2), PHR | 2.5 | 3.3 | 5.0 | 6.7 | 7.5 |
| SiR/金属皂; DBDPO/Sb ₂ O ₃ | 3:1 | 2:1 | 1:1 | 1:2 | 1:3 |
| OI | 21.5 | 19.0 | 20.0 | 20.5 | 21.0 |

3.2 力学性能

3.2.1 DBDPO/Sb₂O₃、SiR/金属皂添加量对 ABS 的拉伸强度和冲击强度的影响

由图3可知, 在 ABS 中加入少量 DBDPO/Sb₂O₃ 或 SiR/金属皂, 材料的拉伸强度均有明显提高, 即有增强作用, 添加量增大时, 拉伸强度提高幅度变小。我们认为, 产生这种增强作用的原因是 DBDPO、有机硅橡胶、金属皂与 ABS 有较好的相容性, 添加量少时对 ABS 补强作用较显著; 量太多, 则会削弱 ABS 的强度。

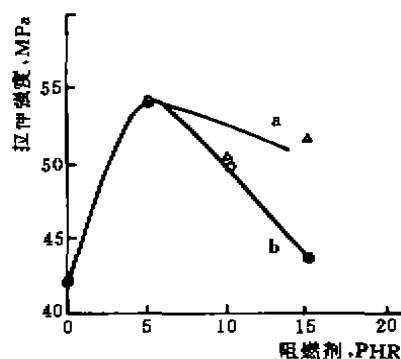


图3 DBDPO/Sb₂O₃、SiR/金属皂

对 ABS 拉伸强度的影响

a—DBDPO/(与 Sb₂O₃ 之比为 2:1);

b—SiR/金属皂(3:1)

图4为 DBDPO/Sb₂O₃、SiR/金属皂对 ABS 冲击强度的影响。由图4可见, 冲击强度随两种阻燃剂的加入均降低, 但在添加量少于 10PHR 时, SiR/金属皂体系降低幅度比 DBDPO/Sb₂O₃ 体系小。随着添加量增大, 冲击强度降低幅度变小, 这对通过提高阻燃剂用量来增加 ABS 阻燃性并不致使 ABS 的冲击强度有太多的损失具

有较重要的参考价值。

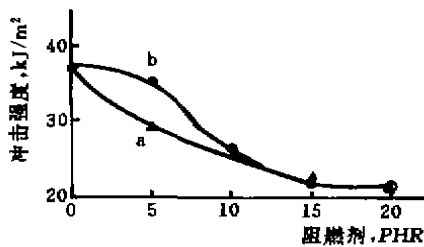


图4 DBDPO/Sb₂O₃、SiR/金属皂对 ABS 冲击强度的影响

a—DBDPO(与 Sb₂O₃ 之比为 2:1);

b—SiR/金属皂(3:1)

3.2.2 GF、SiO₂对 SiR/金属皂/ABS 拉伸强度、冲击强度的影响

由图5可见, SiO₂对 SiR/金属皂/ABS 体系拉伸强度影响很大, 随着 SiO₂量增加, 拉伸强度急剧下降; 而 GF 对材料的拉伸强度影响很小, 在添加量为 5PHR 左右时具有补强作用, 拉伸强度提高; GF 添加量增大, 拉伸强度下降幅度很小。

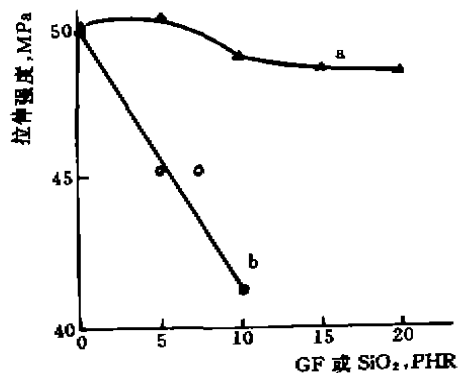


图5 GF、SiO₂对 SiR/金属皂/ABS 拉伸强度的影响

SiR/金属皂(3:1), 10PHR

a—GF; b—SiO₂

图6为 GF、SiO₂对 SiR/金属皂/ABS 冲击强度的影响, 结果表明, 无论是添加 SiO₂ 还是 GF, 均使材料冲击强度变小, SiO₂ 的影响比 GF 更大。因此, 在 ABS 阻燃体系中添加这类助阻燃剂或填料时应注意添加量对材料力学性能的影响。同时可以考虑对填料或助阻燃剂甚至于阻燃剂表面进行活化改性, 以提高其与 ABS 的

相容性, 从而可以提高填充量或添加量, 并减少力学性能的损失。

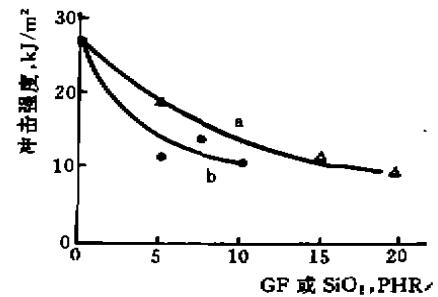


图6 GF、SiO₂对 SiR/金属皂/ABS 冲击强度的影响

SiR/金属皂(3:1), 10PHR

a—GF; b—SiO₂

3.2.3 Mg(OH)₂对 SiR/金属皂/ABS 拉伸强度的影响

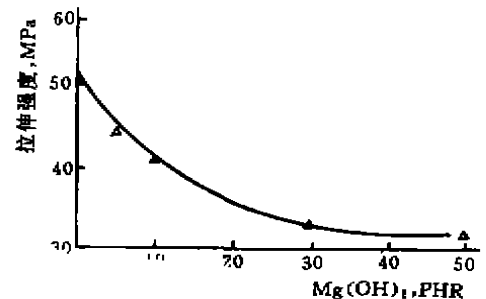


图7 Mg(OH)₂量对 SiR/金属皂/ABS 拉伸强度的影响

SiR/金属皂(3:1), 10PHR

由图7可见: Mg(OH)₂添加量提高, ABS 材料的拉伸强度较快下降, 添加量超过 10PHR 时, 材料的拉伸强度降到 40MPa 以下, 比 DBDPO/Sb₂O₃、SiR/金属皂对 ABS 的拉伸强度影响大(参见图3)。由前面讨论知, Mg(OH)₂对该阻燃体系既无助阻燃作用、又无消烟作用。因此可以推知, Mg(OH)₂不宜作为 ABS 的阻燃剂。

4 结论

1、对于 ABS 的阻燃, 有机硅橡胶/金属皂的阻燃效果比常规的 DBDPO/Sb₂O₃ 阻燃剂好, 并对 ABS 具有一定的消烟和减少熔体滴落作用, 其阻燃机理为燃烧时生成 SiC 焦化隔离层机理。

(下转第34页)

参考文献

2 聚氯乙烯,1990,(6):36

(本文于1994-05-3收到)

1 聚氯乙烯,1992,(4):44

The Characteristics and Performance of High DP PVC S-1700 Resin

Zhao Jinyi Zhao Shugao Fu Zheng

(Dept of Rubber Eng, Qingdao Institute of Chem Tech)

Abstract

The molecular weight and its distribution, glass state temperature (T_g) and processing behaviour of high DP PVC S-1700 resin were studied by means of GPC and DSC technique respectively. The results showed that compared with low DP PVC resin, PVC S-1700 resin had a larger molecular weight a broader distribution of \bar{M}_w and a higher glass state temperature, which led to the higher processing temperature and much better physical properties. A thermal ageing test showed PVC S-1700 resin also had a good thermal ageing property.

Keywords: High DP PVC Molecular weight and Distribution Glass State Temperature

(上接第28页)

参考文献

2、有机硅橡胶/金属皂与 DBDPO/Sb₂O₃对 ABS 无协同阻燃作用。

3、GF、SiO₂对有机硅橡胶/金属皂阻燃 ABS 具有较强的助阻燃作用。

4、有机硅橡胶/金属皂为10PHR,GF为5~10PHR的ABS氧指数达26以上,其冒烟现象较少,拉伸强度略有提高,冲击强度损失较少,因而综合性能最好。

1 塑料,1993,(1):40

2 Polym Mater Sci Eng,1984,235

3 Plastics Engineering,1987,(10):28

4 プラスチックスエージ,1987(10):133

5 ポリマーダイジエクト,1987,(7):42

(本文于1994-03-30收到)

Studies on the Flame-retardance and Mechanical Properties of ABS Plastics

Zhong Mingqiang Yu Yong Wang Libo

(Dept of Light Industry Eng, Zhejiang University of Technology)

Abstract

The effects of DBDPO/Sb₂O₃, Silicone rubber/metallic Soap, SiO₂, Mg(OH)₂, and glass fiber on the flame-retardance and mechanical properties of ABS plastics were studied in this paper. The results showed that silicone-based flame retardant offered ABS better flame-retardance than DBDPO/Sb₂O₃, furthermore, it provided ABS with less dripping, smoking and good mechanical properties. Glass fiber and SiO₂ were good flame retardant aids for ABS. Only when Mg(OH)₂ content was more than enough, could it act as flame retardant aid, having no effect on improving the smoking of ABS. When silicone rubber/metallic soap content was 10 PHR and glass fiber 5-10 PHR, the oxygen index of the ABS plastics was higher than 26, with less smoking, greater tensile strength, less decrease of impact strength better over-all properties.

Keywords: ABS Plastics Flame-retardance Mechanical Properties