

文章编号: 1673- 9620 (2007) 01- 0061- 04

阻燃 PC/ABS 合金研究进展^{*}

陶 宇, 赖 铭, 张 宁, 李忠恒, 陶国良

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 阻燃 PC/ABS 合金体系中主要添加有溴系阻燃剂、含磷阻燃剂、硅系阻燃剂及其它无机阻燃剂, 其中溴系阻燃剂对合金阻燃效率高, 但受热分解后放出腐蚀性的溴化氢气体; 磷系阻燃剂不仅对合金能有效阻燃, 而且能改善合金的加工流动性; 硅系阻燃剂对合金的阻燃还在研究中; 其它无机填料对合金的阻燃效率低。研制环保、低毒、高效的阻燃专用料, 将是阻燃 PC/ABS 合金的发展方向。

关键词: PC/ABS; 合金; 阻燃性

中图分类号: TQ 314

文献标识码: A

Study of Flame- Retardancy Polycarbonate/ Acrylnitrile- Butadiene- Styrene Alloy

TAO Yu, LAI Ming, ZHANG Ning, LI Zhong- heng, TAO Guo- liang

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The paper summarized the flame- retardancy of Polycarbonate/ Acrylnitrile- butadiene- styrene (PC/ABS) alloy development such as halogenated flame retardants, phosphated flame retardants, organosilicone flame retardants. The flaming mechanism of alloy is introduced. Kinds of flame retardancy which fit in with alloy are discussed.

Key words: polycarbonate/ acrylnitrile- butadiene- styrene; alloy; flame retardancy

自 1963 年由美国 Borg Warner 公司开发成功 PC/ABS 合金以来, 迅速风靡世界。2003 年世界合金总产量超过 70 万吨。近 5 年, PC/ABS 合金的产量每年都以 10% 左右的速度增长, 增长速度在塑料领域中排在前列, 已经成为世界上销售量最大的商业化聚合物合金^[1], 广泛地应用于汽车工业、家用电器和办公设备等领域。为了满足应用领域中防火安全要求, PC/ABS 合金必须兼具有良好的阻燃性。从上个世纪后期开始阻燃 PC/ABS 合金就是研究的热点, 随着应用领域的拓宽和环保等

方面的要求, 阻燃 PC/ABS 合金的研究也在不断深入, 本文综述了阻燃 PC/ABS 合金的研究进展。

1 含溴阻燃剂

溴系阻燃剂作为卤系阻燃剂的一种是目前世界上产量最大, 应用最广泛的有机阻燃剂之一。含溴阻燃剂对 PC/ABS 合金的阻燃效率高, 其阻燃的作用机理在于溴元素与协效剂三氧化二锑反应生成的三溴化锑蒸气密度较大, 覆盖在聚合物表面可隔热、隔氧, 同时也稀释可燃性气体, 三溴化锑分解

^{*} 收稿日期: 2006- 12- 19

作者简介: 陶宇 (1979-), 男, 江苏溧阳人, 助教, 主要从事高分子材料改性研究; 联系人: 陶国良。

时还可捕获气相中维持燃烧链式反应的活泼自由基, 改变气相中的反应模式, 减少反应放热量而减缓或终止反应。但它们的加入会大大降低材料的力学性能, 另外还存在燃烧时发烟急剧增加, 析出高毒分解产物, 腐蚀加工设备。

阻燃 PC/ABS 合金的主要是溴化芳香族类化合物。常用的有: 十溴联苯醚、十溴双酚 A、四溴双酚 A、十四溴二苯氧基苯、1, 2-双(三溴苯氧基)乙烷、1, 2-双(四溴邻苯二甲酰胺)乙烷、四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物、溴化环氧树枝齐聚物、溴化环氧树脂齐聚物、溴化聚苯乙烯等。

廖兵^[2]等考察了 Sb_2O_3 、四溴双酚 A 和十溴二苯醚阻燃剂对 PC 和 ABS 共混物的阻燃效果, 结果发现, 当 Sb_2O_3 、四溴双酚 A 和十溴二苯醚的质量比为 3: 12: 7 时, 阻燃效果最好, 此时氧指数为 32.5, 达到多数应用领域的阻燃要求。孙清^[3]等将 MBS 作为第 3 组份加入 PC/ABS 合金中, 对不同配比合金的性能进行测试。阻燃剂仍采用十溴二苯醚和 Sb_2O_3 , 结果表明: MBS 既可以提高合金的冲击性能, 又可以提高合金的阻燃性能, 氧指数从 21 提高到 30, 所得合金的综合性能优异。方晨鹏^[4]等采用 ABS 接枝物为相容剂, 阻燃体系也是采用十溴二苯醚和 Sb_2O_3 , 结果表明: 当 PC/ABS 和 ABS 接枝物 3 者比例为 54: 23: 23 时, 十溴二苯醚和 Sb_2O_3 在 PC/ABS 中具有良好的协同阻燃作用, PC/ABS 合金阻燃性能达到了 UL94V-0 级。张伟^[5]等以等温和非等温热分解方式对使用卤锑类阻燃剂的 PC/ABS 合金的热稳定性进行了研究, 并对合金的阻燃性能和力学性能进行了测试。结果表明: Sb_2O_3 与十溴联苯醚复配后对阻燃体系的热稳定性产生影响, 而且阻燃体系的热分解速率和热分解行为与二者的配比有密切关系。当十溴联苯醚与 Sb_2O_3 配比分别为 2.5/1 和 1/1 时, 阻燃体系表现出较好的热稳定性和力学性能。

2 含磷阻燃剂

磷系阻燃剂是一类在聚合物中非常有效的阻燃剂, 具有低毒、持久、价廉等特点, 目前已经得到了广泛应用, 美国磷系阻燃剂的消费量已经超过溴系阻燃剂。磷系阻燃剂在 PC/ABS 合金中的应用研究活跃, 开发出来一系列产品, 不仅提高了 PC/ABS 的阻燃性, 也大大改善了合金的加工流动性。

有机磷化合物阻燃剂有低分子有机磷化合物和

高分子有机磷化合物两种。它们能通过磷酸酯键和碳酸酯键的酯基交换作用改变热降解途径, 促进 PC 成炭, 在合金表面形成炭层起到阻燃作用, 提高了阻燃效率。低分子有机磷化合物代表品种有磷酸三苯酯 (TPP), 北京理工大学研究发现 TPP 对 PC/ABS 的阻燃十分有效, 对质量比为 7: 3 的 PC/ABS 合金, 采用不同配比的磷系阻燃剂磷酸三苯酯 (TPP) 与该合金混炼, 测试混炼产品的力学和阻燃性能均较好。在 TPP 改进基础上, 研究出来的叔丁基磷酸三苯酯比 TPP 性能更为优越。在树脂中其持久性与水解稳定性更佳, 且不易产生表面应力龟裂。但叔丁基磷酸三苯酯的挥发性仍然较高。Aaronson A. M.^[6]研究了含 2 至 5 个磷原子低聚物的混合物间苯二酚双磷酸二苯酯 RDP, 作为 PC/ABS 合金的阻燃剂。在 ABS 含量不超过 25% 的 PC/ABS 合金中, 添加 8%~12% 的 RDP, 其阻燃性能即可通过 UL-94V-0 级。Zobel M.^[7]等人通过加入如环氧树脂、恶唑啉、原酸酯等酸吸收剂来改善 RDP 的水解稳定性, 通过加入高分散度的二氧化硅来帮助改善合金的物理性能。Seidel A.^[8]等人研究了添加无机添加剂滑石粉等使合金的物理性能得到改善, 尤其是 PC/ABS 合金在高温时的尺寸稳定性。美国专利^[9]报道了双酚 A-双(磷酸二苯酯)BDP 作为 PC/ABS 合金的阻燃剂, 并且 BDP 在热稳定性及水解稳定性方面比 RDP 略为优越, 但其粘度与 RDP 相比则大大增加, 以至于 BDP 加料比 RDP 更为困难, 加之 BDP 的阻燃性不如 RDP。Freitag D.^[10]和 Katayama M.^[11]研究了间苯二酚-双(2, 6-二甲苯基)磷酸酯 (RXP) 作为 PC/ABS 合金的阻燃剂。RXP 由于 2, 6-二甲苯基团的空间位阻, 水解稳定性优于 BDP。它的阻燃效果与 BDP 不相上下, 对添加量为 12%~16% PC/ABS 合金达到 V-0 级。与 RDP 和 BDP 相反, RXP 为固体阻燃剂, 因而在某些情况下较便于配料, 但因为 RXP 的成本很高, 至今未见其被广泛使用。Katayama M.^[12]研究了季戊四醇-螺环二苯基磷酸酯 (PSDPP), 它在 PC/ABS 合金在中阻燃效率极高, 仅添加 3.8% 的 PSDPP 外, 再加 3.5% 的 TPP 就足以使 PC/ABS (4: 1) 合金达到 V-0 级。但季戊四醇螺环磷酸酯阻燃剂具有较高的挥发性和水溶性, 使其难以在 PC/ABS 合金中得到应用。Chung H. R. 等人^[13]在双磷酸酯的芳基上接枝更大的基团以增加空间位阻, 例如在邻、对位接枝特丁基。这种阻燃剂尽管

磷含量较低, 却比同类的 RXP 的阻燃性更好。另一种改善磷酸酯水解稳定性的方法是使用多枝链的桥基。例如 Pidszun W. 和 Eckel T.^[14] 季戊四醇-四(磷酸二苯酯)与三甲硅烷基-三(磷酸二苯酯)用在 PC/ABS 合金中, 添加量为 11.5% ~ 16.5% 即可达到 V-0 级。Lin J. C.^[15] 韩国第一合纤株式会社 (Cheil) 实验室制备了一系列新型双磷酸酯, 这种双磷酸酯中的一个或多个苯氧基为吗啉环所取代。这种阻燃剂在 PC/ABS 合金中添加量 12% 即显示出很好的阻燃性。拜耳实验室发现三苯基氧化磷在 PC/ABS (4:1) 合金中添加量为 10% 即可达到 V-0 级^[16]。

美国 GE 获得了一系列以 1,4-呋喃基桥联的双磷酸酯的专利^[17]。这些阻燃剂在 PC/ABS 合金中只要添加 12% 就可达到 V-0 级阻燃, 并且能够使合金具有较高的 HDT。Maruyama K. 等人^[18] 发明了六苯氧基环三磷腈作为 PC/ABS 合金的阻燃剂, 它是具有高热稳定性的磷氮系阻燃剂。三磷腈和四磷腈及一些大环组成的阻燃剂在 PC/ABS 合金中 12% ~ 15% 的添加量就具有较佳的阻燃效果。Lin J. C. 等人^[19] 研究了芳基双磷酸酯 (RDP 或 BDP) 或单磷酸酯 (TPP) 与环磷腈阻燃剂配合使用具有良好的协同效应。某些环磷腈已在日本实现了商业化应用。Zobel M. 等人^[20] 将环状磷酸酯单独使用与芳基双磷酸酯 (RDP/TPP) 结合使用均非常有效。这种磷酸酯的阻燃性相当好, 用在合金中添加 10.8% 可以达到 V-0 级, 但它的缺陷是与 PC/ABS 合金的相容性很差。

石建江等^[21] 研究了聚磷酸铵 (APP) 复合无卤阻燃体系对 PC/ABS 合金阻燃性能的影响。结果表明, 在 PC 与 ABS 的质量比为 7:3 的 PC/ABS 合金体系中加入 30 份 APP 复合阻燃剂, 并配以 15 份复合增容体系及其它助剂, 可制得综合性能较好的无卤阻燃 PC/ABS 合金, 用该合金制作的电脑显示器外壳取得了较好的使用效果。Bayer 公司把纳米粒子级低磷酸酯与 PC/ABS 掺混, 推出了阻燃级 PC/ABS 合金, 同样达到了 UL94V-0 级。阻燃剂的加入不但没有损伤塑料的力学性能, 而且使合金具有的耐高温性能和高熔体强度适合于挤出和热成型。

3 磷-卤阻燃剂

溴系阻燃剂在 PC/ABS 合金中阻燃效率高, 磷系阻燃剂对合金适应性好, 磷与溴又具有阻燃协

同效应, 所以人们开发出在 PC/ABS 合金中具有超强阻燃作用的磷-卤阻燃剂。这类阻燃剂典型的产品为由美国 FMC 公司开发的商品牌号为 Kroitex PB-460。工业品 PB-460 含溴 60%, 含磷 4%, 是一种白色固体, 熔点 110 °C, 不易挥发, 耐热性能极佳, 在空气中于 300 °C 下加热 30 min 仍不变色, 失重 1% 及 5% 的温度分别为 280 °C 和 310 °C。欧育湘^[22] 比较了几种含溴的阻燃剂对 PC/ABS 合金的阻燃效果, 他认为 PB-460 对合金的阻燃效果较佳, 以 14% 的 PB-460 (不含氧化锑) 阻燃的 PC/ABS 合金, 氧指数可达 25.8, 阻燃性达到 UL94V-0 级。

4 硅系阻燃剂

硅系阻燃剂因有害性低而引起世人的重视。按组成结构可分为无机硅和有机硅阻燃剂。前者主要为 SiO₂, 兼有补强和阻燃作用。其阻燃机理是, 当塑料燃烧时形成 SiO₂ 覆盖物, 起到绝热和屏蔽双重作用。有机硅阻燃剂主要有硅油、硅树脂、硅橡胶及有机硅烷醇酰胺等。有机硅系阻燃剂高效、低毒、无污染、发烟少, 对树脂的使用性能影响小, 阻燃性能优异因而倍受重视^[23]。其阻燃机理是^[24]: 当高分子材料燃烧时, 有机硅分子中的 Si-O 键形成 Si-C 键, 生成的白色燃烧残渣与炭化物构成复合无机层, 可以阻止燃烧生成的挥发物外逸, 阻隔氧气与基质接触, 防止熔体滴落, 从而达到阻燃的目的。在 PC/ABS 合金中主要有聚硅氧烷共聚物、有机硅氧烷、苯甲基硅酮和硅酮树脂等。

王德禧利用十溴联苯醚、有机硅粉、纳米粘土 (n-MMT) 等制得了烟密度小于 500, 阻燃达 UL94V-0 级的阻燃、消烟型 PC/ABS 合金。日本出光石油化学公司采用纳米控制技术, 开发出商品名为 I AC10700 的新型阻燃 PC/ABS 合金材料, 并已开始销售。美国 Dow Corning 公司开发了一系列硅树脂微粉也是十分有效的阻燃剂。他们研究了不同分子量硅氧烷对 PC/ABS 合金的阻燃性能影响, 添加等量的硅氧烷, 低分子量的效果要高于高分子量的硅氧烷, 添加 5% 的低分子硅氧烷, 合金的氧指数就能达到 32。

5 其它阻燃体系

添加型阻燃剂, 按照化学组成, 可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂。无机阻燃剂主要包括锑系、铝

系、磷系、硼系等。无机阻燃剂的最大优点是低毒、低烟或抑烟、低腐蚀,而且价格低廉。除上文提到的磷系阻燃剂外,目前,国内外研究和应用较多的新型无机阻燃剂,主要是氢氧化镁和氢氧化铝及五氧化二锑等^[25],尤以氢氧化镁最为重要。氧化镁和氢氧化铝,两者阻燃作用机理相似,均通过分解吸热,生成水蒸气及稀释作用而发挥阻燃效能。但它们对于 PC/ABS 合金的阻燃效率不高,而且与材料相容性也不好,会降低材料的热力学性能。氢氧化镁和氢氧化铝的添加量分别达 15% 后,PC/ABS 合金的氧指数仅 25 左右。随着纳米技术在阻燃领域的应用,纳米级的无机阻燃剂有望提高阻燃性能,并不影响聚合物性能,我国日前应大力加强纳米阻燃剂的合成与应用研究。

6 结束语

PC/ABS 合金是一种性能优良、加工容易、物美价廉、极具商业化价值的热塑性工程塑料合金。在电子电气、家用电器、信息产业、办公自动化设备及车辆制造业等领域已经获得了广泛的应用,出于对环境和人们生活安全的考虑,其阻燃性能尤为重要。溴系阻燃剂虽然阻燃效果好并占有较大的市场份额,但其毒性大、污染大。绿色化学和技术的发展带来了新的生产理念,开发新型环境友好的低烟、低毒、无卤产品已成为绿色阻燃材料的研究重点。近年来,含磷阻燃剂、硅系阻燃剂、氢氧化铝阻燃剂、等无卤型阻燃剂在 PC/ABS 合金中得到了快速的发展。其中磷系阻燃剂不仅对合金能有效阻燃,而且能改善合金的加工流动性;硅系阻燃剂因其优异的性能,对 PC/ABS 合金的阻燃有着广阔的前景;PC/ABS/无机纳米复合阻燃技术成为当前无卤阻燃研究热点之一。

参考文献:

- [1] 邓如生. 共混改性工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003 436.
- [2] 廖兵, 陈鸣才, 黄玉慧, 等. 聚碳酸酯/ABS 阻燃化研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10 (3): 89-93.
- [3] 孙清, 张玲, 安多, 等. PC/ABS 合金及其阻燃性能 [J]. 塑料工业, 2000, 28 (6): 45-46.
- [4] 方晨鹏, 陈日新, 杨辉. 高强耐热阻燃 PC/ABS 塑料合金研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (6): 875-877.
- [5] 张伟, 傅永林, 林明德, 等. 阻燃 PC/ABS 合金热稳定性的研究 [J]. 中国塑料, 2004, 18 (4): 34-37.
- [6] Aaronson A M. Flame retard polym mater [A]. Proc Conf Recent Adv [C]. California: Stanford University Press, 1996 182-186.
- [7] Zobel M, Eckel T, Wittmann D, et al. Polycarbonate molding materials exhibiting improved mechanical properties [P]. US: 6414107B1, 2001-06-01.
- [8] Eckel T, Seidel A, Zobel M Etal. Flame-resistant polycarbonate compositions [P]. WO: 0208329, 2001-07-12.
- [9] Ueda E. Flame-retardant resin composition [P]. US: 6083428, 2000-07-04.
- [10] Freitag D, Grigo U, Muller P R, et al. Encyclopedia of polymer science and engineering vol [M]. New York: John Wiley, 1988. 648-718.
- [11] Katayama M. Polycarbonate resin composition containing block copolymer [P]. US: 6316579, 2001-11-13.
- [12] Katayama M. Method for compensating geometric image failure of video images and a device for conducting said method [P]. EP: 0934653, 1999-08-11.
- [13] Chung H R, Cheong M K, Kwon C H. Flame retardant bis- [2, 4-bis (dimethylethyl) phenyl-2, 6-dimethylphenyl] aryl diphosphate compounds, method for their production & resin compositions of the same [P]. GB: 2325933, 1998-12-09.
- [14] Podszun W, Eckel T. Flame retardant polycarbonate containing polycyclic phosphoric acid esters [P]. US: 5733957A, 1998-03-31.
- [15] Lin J C, Seo K H, Yang S J. Polyphosphate ester morpholides, mixtures thereof, and thermoplastic resin compositions containing polyphosphate ester morpholides as flame retardants [P]. US: 6576161, 2003-06-10.
- [16] Tod Temann G, Reiniking K. Thermoplastic moulding compositions having flame-retardant properties [P]. DE: 3523316, 1987-01-02.
- [17] Campbell J R, Talley J J. Resinous compositions containing aromatic bisphosphoramidates as flame retardants [P]. US: 5973041A, 1999-10-26.
- [18] Maruyama K, Motoshige M. Flame retardant thermoplastic resin composition [P]. EP: 0728811A2, 1996-08-28.
- [19] Lim J C, Lee J H, Kwon I H. Flame retardant thermoplastic resin composition [P]. US: 6630524, 2003-10-07.
- [20] Zobel M, Eckel T, Derr T, et al. Flame-resistant polycarbonate ABS blends [P]. US: 6528561, 2003-03-04.
- [21] 石建江, 陈宏宏, 肖鹏. 阻燃 PC/ABS 的研制及其应用 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (8): 57-59.
- [22] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅, 等. 阻燃高分子材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 82.
- [23] 张利利, 刘安华. 磷硅阻燃剂协同效应及其应用 [J]. 塑料工业, 2005, 33 (13): 203.
- [24] 高宗永. 塑料无卤化阻燃技术 [J]. 精细石油化工进展, 2003, 4 (3): 34.
- [25] 周卫平. 氢氧化镁阻燃剂的制备技术 [J]. 无机盐工业, 1997, (4): 25-27.