

ABS/ 硅橡胶共混物的阻燃性能研究

林国良, 李航昱, 郑钦健, 陈 耕

(厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了十溴联苯醚/ 三氧化二锑(DBDPO/ Sb₂O₃)、有机硅橡胶/ 含氟聚合物、有机硅橡胶/ 硬脂酸镁、二盐基亚磷酸铅、滑石粉对 ABS 燃烧性能的影响. 研究表明:DBDPO/ Sb₂O₃ 阻燃体系配合含氟聚合物对 ABS/ 硅橡胶共混物的阻燃是有效的. 当硅橡胶 2 PHR、含氟聚合物 1 PHR、添加剂 DBDPO/ Sb₂O₃ 20 PHR 时,ABS 的氧指数达 27; 二盐基亚磷酸铅对硅橡胶/ 硬脂酸镁阻燃 ABS 有较强的助阻燃作用.

关键词: ABS; 硅橡胶; DBDPO; 阻燃; 氧指数

中图分类号: TQ 33

文献标识码: A

ABS 树脂由丙烯腈(A)、丁二烯(B)、苯乙烯(S)三元共聚而成. 它兼具了聚丙烯腈的刚性和耐药性、聚丁二烯的抗冲性、聚苯乙烯的光泽和加工流动性, 成为综合性能优异的塑料品种. 但 ABS 的氧指数(OI)仅为 17.8, 离火后仍能继续燃烧, 且在燃烧中释放出大量有毒有害气体, 如 HCN、CO 等, 并产生黑烟, 其应用受到了很大限制.

ABS/ 有机硅橡胶混合物是通过物理共混方法将硅橡胶混入 ABS 树脂中, 以改变 ABS 的聚集状态, 大幅提高 ABS 树脂的耐热性、耐候性、耐磨性、流动性、脱模性、内应力、缓冲性和润滑性等性能^[1~4]. 目前国外已研究开发出一些硅橡胶改性 ABS 的产品^[5~7], 并已应用于汽车、电子电器、办公器具、建筑材料等领域. 关于 ABS/ 硅橡胶的阻燃研究未见报道. 本文研究了硅橡胶/ 硬脂酸镁复合物对 ABS 的阻燃作用, 含氟聚合物协同十溴联苯醚/ 三氧化二锑阻燃体系对 ABS/ 硅橡胶共混物的阻燃作用, 以及滑石粉、二盐基亚磷酸铅对 ABS/ 硅橡胶/ 硬脂酸镁体系的助阻燃作用.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

ABS	台湾奇美石化公司
有机硅橡胶	本实验室
硬脂酸镁	温州市化学用料厂
十溴联苯醚	美国 Dow 化学公司
三氧化二锑	湖南益阳锑制品厂
含氟聚合物	本实验室
二盐基亚磷酸铅	工业级, 厦门联合化工厂
滑石粉	1000 目, 梅立泰化工

1.2 仪器与设备

双辊筒炼塑机 (SK-160 ×320B, 福建永春轻工机械厂)

塑料制品液压机 (G531-45D, 福建宁化通用机器厂)

氧指数测定仪 (Hc-2 型, 江宁县分析仪器厂)

1.3 制样及测试

样品制备:

共混在双辊混炼机上进行. 在 170 °C 下, ABS 先塑炼成片, 再加入混合好的各类添加剂, 混匀后再拉片出料.

混炼的片料在热压机上压制成型.

热压条件: 温度: 170 °C, 压力: 2.0×10^7 Pa, 热压时间: 5 ~ 10 min.

ABS 阻燃剂 混合 → 塑炼 → 模压 → 样品

收稿日期: 2002-12-05

作者简介: 林国良(1952 -), 男, 副教授.

测试方法:

氧指数(OI)按 GB 2406-80 测试

2 结果与讨论

2.1 有机硅橡胶添加量对 ABS 的 OI 的影响

表 1 硅橡胶添加量对 ABS 氧指数的影响

Tab. 1 The effect of the amount of silicone rubber on the flame retardant property of ABS

硅橡胶 (PHR)	0	5	10	15
氧指数(OI)	17.8	19.9	21.0	22.0

ABS 本身不阻燃,其氧指数仅为 17.8. 而有机硅橡胶中含有难燃的硅,同时硅橡胶中 Si - O 键键能要比由碳氢化合物所组成的高分子化合物的 C - C 键键能要大得多,因而具有较好的耐燃性. 将硅橡胶加入到 ABS 树脂中,制成的 ABS/ 硅橡胶共混物可使耐燃性得到提高. 由表 1 可以看到,随着硅橡胶添加量的增加,ABS/ 硅橡胶共混物的氧指数逐步增加,但是增幅不大,当硅橡胶添加量为 15 PHR 时,共混物的氧指数为 22.0,无法达到难燃标准.

2.2 DBDPO/ Sb₂O₃ 添加量对 ABS/ 硅橡胶共混物 OI 的影响

十溴联苯醚/ 三氧化二锑体系是常用的阻燃体系. 由表 2 的 1[#] 数据可见,当十溴联苯醚/ 三氧化二锑的添加量为 20 PHR 时,ABS 的氧指数可达 26,达到阻燃效果.

但是十溴联苯醚/ 三氧化二锑体系对 ABS/ 硅橡胶混合体系未呈现增效阻燃作用. 由表 2 的 2[#] 数据可见,添加硅橡胶组分的比不添加硅橡胶组分的氧指数基本上均下降了 0.3 ~ 1.2. 其原因是溴/ 锑协同体系的阻燃主要在气相进行^[8],生成的溴代化合物是难燃气体. 这种难燃气体外逸,冲稀并隔绝氧气,达到阻燃的目的. 有机硅橡胶阻燃则是形成碳化硅 (Si-C) 隔离层,可以阻止燃烧生成的挥发物外逸,隔绝氧气,达到阻燃目的^[9]. 二者无法协同增效.

研究发现在 ABS/ 硅橡胶共混物中添加少量的含氟化合物可以改变这种状况. 由表 2 的 3[#] 数据可见,当体系中含硅橡胶 2 PHR,含氟聚合物 1 PHR 时,十溴联苯醚/ 三氧化二锑的阻燃性能明显提高,在十溴联苯醚/ 三氧化二锑总添加量为 20 PHR 时,氧指数达 27.0,达到了难燃的标准.

2.3 硅橡胶/ 硬脂酸镁复合物对 ABS 的 OI 的影响

表 2 DBDPO/ Sb₂O₃ 添加量对 ABS/ 硅橡胶共混物阻燃性的影响

Tab. 2 The effect of the amount of DBDPO/ Sb₂O₃ on the flame retardant property of ABS/ silicone rubber blends

氧指数(OI)	DBDPO/ Sb ₂ O ₃ (PHR)				
	7	10	12	15	20
1	22.1	22.9	23.2	24.9	26.0
2	21.3	22.1	22.9	23.5	26.0
3	21.0	22.1	23.2	23.9	27.0

1. 纯 ABS, 2. 硅橡胶 2 PHR 3. 硅橡胶 2 PHR、含氟聚合物 1 PHR.

* $m(\text{DBDPO}) : m(\text{Sb}_2\text{O}_3) = 3 : 1$.

表 3 硅橡胶/ 硬脂酸镁复合物对 ABS 阻燃性的影响

Tab. 3 The effect of silicone rubber/ magnesium stearate complex on the flame retardant property of ABS

硅橡胶/ 硬脂酸镁 (PHR)	5	10	15	20	25
氧指数(OI)	20.6	23.9	24.2	24.6	26.3
冒烟性	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟
溶滴性	不溶滴	不溶滴	不溶滴	不溶滴	不溶滴

* $m(\text{硅橡胶}) : m(\text{硬脂酸镁}) = 3 : 1$.

表 3 表明,硅橡胶/硬脂酸镁复合物提高了 ABS 的耐燃性.当硅橡胶/硬脂酸镁复合物的添加量增至 10 PHR 时,ABS 的氧指数增量为 6.1,增幅大,继续增加硅橡胶/硬脂酸镁复合物的量,ABS 的氧指数增幅逐渐减小.这可能是由于有机硅橡胶阻燃作用主要是通过生成 SiC 焦化隔离层而产生的,硬脂酸镁的加入有利于 SiC 的形成,从而达到提高混合物耐燃性的目的.

由于 ABS 结构中含有苯环,碳含量较高,燃烧过程冒烟严重,溶滴严重.有机硅橡胶/硬脂酸镁复合阻燃剂对 ABS 的燃烧溶滴性有较明显的改善.当硅橡胶/硬脂酸镁添加 5 PHR 时,即可达到燃烧不溶滴.但是,有机硅橡胶/硬脂酸镁复合阻燃剂对 ABS 的冒烟性无明显的改进作用.当硅橡胶/硬脂酸镁添加 25 PHR 时,燃烧仍然冒浓烟.

2.4 硅橡胶/二盐亚磷酸铅复合物对 ABS 的 OI 的影响

表 4 硅橡胶/二盐亚磷酸铅复合物^{*}对 ABS 阻燃性的影响

Tab. 4 The effect of silicone rubber/ dibasic lead phosphite complex on the flame retardant property of ABS

硅橡胶/二盐亚磷酸铅 (PHR)	5	10	15	20
氧指数 (OI)	20.6	21.3	22.1	23.2
冒烟性	浓烟	浓烟	轻烟	轻烟

* $m(\text{硅橡胶}) : m(\text{二盐亚磷酸铅}) = 3 : 1$.

表 4 可见,二盐亚磷酸铅同有机硅橡胶有协同作用,硅橡胶/二盐亚磷酸铅复合物对 ABS 氧指数的贡献值比单独用硅橡胶提高了 0.5,增效不明显.但是二盐亚磷酸铅的加入可以降低 ABS 的发烟量.

2.5 滑石粉对硅橡胶/硬脂酸镁及硅橡胶/二盐亚磷酸铅的助阻燃作用

表 5 滑石粉对硅橡胶/硬脂酸镁复合物^{*}的助阻燃作用

Tab. 5 The flame retardant aid of talcum powder to silicone rubber/ magnesium stearate complex

滑石粉 (PHR)	5	10	15	20
氧指数 (OI)	23.5	21.3	20.6	21.3
冒烟性	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟

* $m(\text{硅橡胶}) : m(\text{硬脂酸镁}) = 3 : 1$,两者总量为 10 PHR.

表 6 滑石粉对硅橡胶/二盐亚磷酸铅复合物^{*}的助阻燃作用

Tab. 6 The flame retardant aid of talcum powder to silicone rubber/ dibasic lead phosphite complex

滑石粉 (PHR)	5	10	15	20
氧指数 (OI)	21.7	21.3	20.6	20.6
冒烟性	浓烟	浓烟	浓烟	浓烟

* $m(\text{硅橡胶}) : m(\text{二盐亚磷酸铅}) = 3 : 1$,两者总量为 10 PHR.

由表 5、6 可见,无论是硅橡胶/硬脂酸镁体系,还是硅橡胶/二盐亚磷酸铅体系,添加滑石粉并不能使 ABS 的阻燃性有所上升,反而是使 OI 值下降.对于 ABS 燃烧时放出的大量浓烟,滑石粉也不能起到有效的遏制作用.可见滑石粉对硅橡胶/硬脂酸镁、硅橡胶/二盐亚磷酸铅体系均无助阻燃作用.

2.6 二盐亚磷酸铅对硅橡胶/硬脂酸镁的助阻燃作用

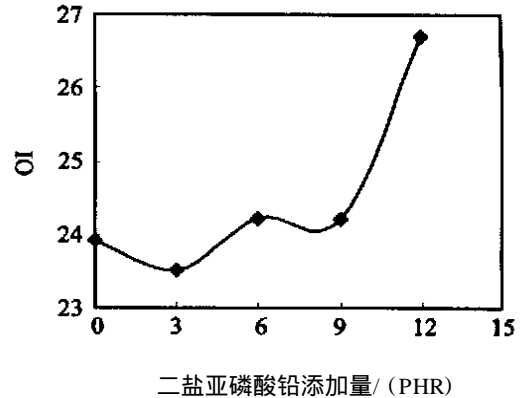


图 1 二盐亚磷酸铅对硅橡胶/硬脂酸镁/ABS^{*}的 OI 的影响

* $m(\text{硅橡胶}) : m(\text{硬脂酸镁}) = 3 : 1$,两者总量为 10 PHR

Fig. 1 The effect of dibasic lead phosphite on the oxygen index of silicone rubber/ magnesium stearate/ ABS

图 1 可见,当添加量少于 3 PHR 时,随着二盐亚磷酸铅添加量的增加,ABS 的 OI 下降.而当添加量超过 3 PHR 时,体系随二盐亚磷酸铅量增加而提高.加入 12 PHR 的二盐亚磷酸铅可使硅橡胶/硬脂酸镁/ABS 燃烧时的冒烟性得到很好的改进,同时氧指数达到 26.7.这表明,二盐亚磷酸铅对硅橡胶/

硬脂酸镁有较强的助阻燃作用.

3 结 论

1) DBDPO/ Sb_2O_3 阻燃体系配合含氟聚合物对 ABS/硅橡胶共混物的阻燃是有效的. 硅橡胶 2 PHR、含氟聚合物 1 PHR、DBDPO/ Sb_2O_3 20 PHR 时, ABS 的氧指数为 27.0.

2) 二盐亚磷酸铅、硬脂酸镁与硅橡胶的配合有助阻燃作用. 硅橡胶/硬脂酸镁(3 1)10 PHR、二盐亚磷酸铅 12 PHR 时, ABS 的氧指数为 26.7.

3) 滑石粉对硅橡胶/硬脂酸镁及硅橡胶/二盐亚磷酸铅体系无助阻燃作用.

参考文献:

- [1] 朱伟平, 韩强, 戴惠茹. ABS 树脂及共混合金研究进展及在汽车上的应用[J]. 弹性体, 1998, 8(2): 57-67.
- [2] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻

工业出版社, 1996.

- [3] Aoyama Chikara Showa Denko Kab, Washiyama Junichiro Showa Denko, Yasuda Tetsuo Showa Denko Kabu. Heat-resistant Resin Composition [P]. EP: 0348906, 1990-01-03.
- [4] Sakano Hajime, Kodama Mikko, Shoji Toshihiro. Thermoplastic Resin Composition Having Good Heat Cycle Property [P]. US: 4305856, 1981-12-15.
- [5] 朱伟平. 硅油用量对 ABS/硅油混合物性能的影响[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(6): 8-11.
- [6] Masuda Keiji. Self-lubricating Styrenic Resin Compositions [P]. JP:02191650, 1990-7-27.
- [7] Ando Naoki, Ooba Mitsuru. Manufacture of Keyboard Switch with Good Wear Resistance [P]. JP:07211187, 1995-8-11.
- [8] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001.
- [9] 王文广. 塑料改性实用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.

The Flame Retardant Property of ABS/ Silicone Rubber Blends

L IN Guo-liang, LI Hang-yu, ZHENG Qin-jian, CHEN Geng
(Dept. of Material Sci. and Eng., Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

Abstract: In this paper, the effects of DBDPO/ Sb_2O_3 , silicone rubber/fluorine-containing polymer, silicone rubber/magnesium stearate, dibasic lead phosphite and talcum powder on the flame retardance of ABS plastics were studied. The results demonstrated that DBDPO/ Sb_2O_3 fire resistant system combined with fluorine-containing polymer was effective in improving the flame retardant property of ABS/silicone rubber blends. By adding silicone rubber 2 PHR, fluorine-containing polymer 1 PHR, additive, DBDPO/ Sb_2O_3 , 20 PHR, the OI value of ABS could reach 27. Dibasic lead phosphite was good flame retardant aid to ABS fire retarded with silicone rubber/magnesium stearate.

Key words: ABS; silicone rubber; DBDPO; flame retardant; oxygen index