

# 硅油改性 ABS 阻燃性能研究

张超\*, 曾小兰, 李毅伟, 李航昱, 黄永毅, 林国良\*\*

(厦门大学 材料学院, 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究硅油及脂肪酸盐复配制备无卤阻燃的 ABS 材料. 考察了不同硅油对 ABS 阻燃性能的影响, 不同脂肪酸盐与硅油的协效阻燃作用. 研究表明, 氨基硅油对 ABS 的阻燃效果明显, 硬脂酸镁对硅油的协效阻燃作用最大. 当  $m$ (氨基硅油): $m$ (硬脂酸镁) = 1: 2, 添加 5 PHR 时, ABS 阻燃材料的氧指数达到 31.3.

**关键词:** ABS; 硅油; 阻燃; 氧指数

**中图分类号:** TQ 316.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2011)04-0739-03

ABS 树脂通常是聚丁二烯橡胶与苯乙烯、丙烯腈的共聚物与 SAN 的掺配物, 作为一种热塑性工程塑料被广泛地应用于电子电器工业、轻工业、汽车工业以及管材管件等方面<sup>[1]</sup>. 但 ABS 的氧指数 (OI) 仅为 17.8, 离火后能继续燃烧, 并释放出大量的有害气体, 如 HCN, CO 等, 并产生黑烟, 使其应用受到了限制<sup>[2]</sup>.

长期以来, ABS 的阻燃主要采用的是含卤化合物. 其中十溴联苯醚、四溴双酚 A、八溴醚等溴系阻燃剂对它的阻燃效果最好, 特别是当它们与三氧化二锑联用时, 可使 ABS 达到优异的阻燃性能. 但是, 这些含卤化合物在燃烧中会产生大量的有毒气体, 随着全球安全环保意识的日益加强, 人们对防火安全及制品阻燃的要求越来越高, 发展低毒少烟、高效绿色的无卤阻燃材料也就成为近年来阻燃领域的重要研究课题之一, 有着重要的社会和经济意义.

由于硅油具有良好的耐热性、耐候性、润滑性和阻燃性等特性, 所以目前国内外将硅油作为改性剂对塑料进行改性以实现高性能化、差别化的研究十分活跃<sup>[3-4]</sup>. 硅油改性 ABS 可以大幅度地提高 ABS 树脂的耐热性、耐候性、耐磨性、流动性、脱模性、耐寒性、阻燃性和润滑性等性能<sup>[5-6]</sup>. 目前, 国外已研究开发出一些硅油改性 ABS 的产品<sup>[7-8]</sup>. 但是由硅油与 ABS 复合的阻燃性能还无法达到 UL-94V-0 级标准, 限制了总的

应用, 因此研究开发硅油协同阻燃 ABS 十分必要.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

ABS(760A, 中国石油大庆石油化工总厂); 甲基硅油(粘度 500 mPa·s, 安徽蚌埠新锐有机硅厂); 含氢硅油(氢的摩尔分数 0.8%, 安徽蚌埠新锐有机硅厂); 二甲基硅油(粘度 1 000 mPa·s, 厦门银琪有机硅厂); 羟基硅油(粘度 500 mPa·s, 四川成都晨光化工研究院); 氨基硅油(粘度 1 000 mPa·s, 厦门华星化工有限公司); 乙烯基硅油(乙烯质量分数 5%, 粘度 1 000 mPa·s, 自制); 硬脂酸镁、硬脂酸锌、硬脂酸铝、硬脂酸钙、硬脂酸铁均为工业品.

### 1.2 仪器与设备

双辊筒炼塑机(SK-16x320B, 福建永春轻工机械厂); 塑料制品液压机(6531-45D, 福建宁化通用机器厂); 氧指数测定仪(HC-2 型, 江苏江宁分析仪器厂).

### 1.3 制样及测试

**样品制备:** 在 170 °C 下, ABS 通过双辊混炼机塑炼成片, 再加入各种添加剂, 混匀后拉片出料; 混炼的片料在热压机上压制成型. 热压的条件: 温度为 170 °C; 压力为 20 MPa; 热压时间为 5~10 min.

**测试方法:** OI 按 GB 2406-80 测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅油的种类对 ABS 的 OI 的影响

硅油是一类分子质量相对较小的液态聚硅氧烷化合物. 由于硅油中含有难燃的硅, 硅油中 Si-O 键能要

收稿日期: 2010-08-06

基金项目: 福建省重大科技平台建设基金项目(2009J1009)

\* 现工作单位: 福建宁德市公安消防支队

\*\* 通信作者: clglin@sina.com

比通常由碳氢化合物所组成的高分子化合物的C—C键能大得多<sup>[9]</sup>,燃烧时不易断裂;并且硅油在燃烧条件下会形成特定的含有Si—O键的无机隔氧绝热保护层<sup>[10]</sup>,从而起到阻燃的效果。

硅油可以按硅侧基连接的基团进行分类。硅油分子链上的硅侧基接有烷基、苯基或其他活性基团,这些结构的硅油可分为反应性和非反应性两大类。不同的侧基具有不同的性质,必然影响对ABS的阻燃性。将一系列粘度相近的不同硅油进行阻燃比较,结果列于表1。

表1 不同种类硅油对ABS的OI的影响

Tab.1 Effects of different kinds of silicone oil on the OI of ABS

硅油种类	二甲基硅油	羟基硅油	乙烯基硅油	苯基甲基硅油	含氢硅油	氨基硅油
OI	21	20	20	22	22.5	26

注:硅油的添加量为6.7 PHR, PHR:表示对每100份(以质量计)树脂所添加的份数。

由表1可见,侧基是烷基基团的硅油,如二甲基硅油、羟基硅油、乙烯基硅油阻燃ABS的OI普遍较低,仅20左右,这是因为烷基基团上的C—C、C—H键能较小,燃烧条件下易发生断裂。苯基甲基硅油由于含有刚性的苯环,耐热性较好,并且由于苯环是六元不饱和碳环,含碳量较高,可以提高材料燃烧时所形成的炭层的致密性,因此阻燃效果好于侧烷基硅油。含氢硅油则由于侧甲基的量相对较少,而且硅氢之间易于发生热交联等原因,所以共混ABS的OI较高。氨基硅油是所有硅油系列中阻燃效果最好的,在ABS中添加氨基硅油(氨基质量分数为0.87%)6.7 PHR,共混ABS的OI达到26。可能的原因是氨基易于发生热反应引起硅油本身以及树脂的交联,从而有助于提高材料的阻燃性。

## 2.2 硅油/硬脂酸盐复配对ABS的OI的影响

硬脂酸盐常作为塑料的热稳定剂,硬脂酸盐与硅

油复配,有望提高硅油的阻燃效果。考虑到脂肪酸烷基链的长短与ABS的相容性差别较大,所以选用与ABS的相容性较佳的硬脂酸盐作为阻燃增效剂。不同硬脂酸盐与苯基甲基硅油复配阻燃ABS的OI如表2所示。

表2 不同硬脂酸盐复配苯基甲基硅油对ABS的OI的影响  
Tab.2 Effects of blends of phenyl methyl silicone oil with different kinds of stearate on the OI of ABS

硬脂酸盐类别	镁盐	锌盐	铝盐	铁盐	钙盐
OI	25.3	21.2	21.0	23.0	22.0

注:复配物(*m*(苯基甲基硅油):*m*(硬脂酸盐)=3:1)的添加量为9 PHR。

由表2可见,不同的金属硬脂酸盐复配苯基甲基硅油对ABS的OI的影响差别较大,其中金属活性较大的锌盐、铝盐的协效阻燃效果最差,基本上无阻燃增效作用,硬脂酸钙和硬脂酸铁的阻燃增效不明显。硬脂酸镁对硅油的协效阻燃最为明显,OI提高了3.3。硬脂酸镁是聚合物的热稳定剂,可以提高ABS的热稳定性。有研究表明,燃烧条件下形成的MgO焦化膜可与SiC形成致密的皮层,与SiO<sub>2</sub>形成特殊的玻璃陶瓷保护阻燃层<sup>[6]</sup>,从而起到协效阻燃作用。

## 2.3 氨基硅油/硬脂酸镁的组成对ABS的OI的影响

由表1和2可知,氨基硅油对ABS有最佳阻燃效果,硬脂酸镁对硅油的协效阻燃效果最佳,故将氨基硅油与硬脂酸镁复配可能达到对ABS阻燃的最佳效果。为考察二者的协同效应,寻求氨基硅油/硬脂酸镁的最佳配比,达到对ABS阻燃的最佳效果,进行如下试验:固定复配阻燃剂(氨基硅油和硬脂酸镁)的总量,变更氨基硅油/硬脂酸镁的配比,结果如表3所示。

由表3可见,当*m*(氨基硅油):*m*(硬脂酸镁)为1:2时,阻燃ABS的OI为31.3,达到了最佳的阻燃效果。而当*m*(氨基硅油):*m*(硬脂酸镁)小于1:2,则由于阻燃剂氨基硅油的用量太少,阻燃ABS的OI下

表3 氨基硅油/硬脂酸镁的比对ABS的OI的影响

Tab.3 Effects of the ratio of amino silicone oil and magnesium stearate on the OI of ABS

<i>m</i> (氨基硅油): <i>m</i> (硬脂酸镁)	1:3	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
OI	28.0	31.3	30.0	28.8	27.0	28.0	27.0

注:氨基硅油/硬脂酸镁复配物添加量为5 PHR。

降;当  $m(\text{氨基硅油}) : m(\text{硬脂酸镁})$  大于 1:2, 则由于协效阻燃剂(硬脂酸镁)的量不够, 阻燃 ABS 的 OI 同样下降.

### 3 结 论

1) 硅油与 ABS 复合提高了 ABS 的阻燃性, 氨基硅油对 ABS 的阻燃作用明显, 硬脂酸镁对硅油的阻燃有明显的增效作用.

2) 硬脂酸镁与硅油复配对 ABS 的阻燃效果最好. 当  $m(\text{氨基硅油}) : m(\text{硬脂酸镁}) = 1 : 2$ , 复合阻燃剂添加量为 5 PHR 时, ABS 阻燃材料的 OI 可达 31.3.

#### 参考文献:

- [1] 王震. ABS 阻燃技术进展及其市场需求[J]. 塑料工业, 2006, 34(5): 81-84.  
[2] 林国良, 李航昱, 郑钦健, 等. ABS/硅橡胶的阻燃性能研

究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2004, 43(1): 89-92.

- [3] 朱伟平. 硅油改性 ABS 的研究及应用[J]. 塑料科技, 1999, 32(4): 45-50.  
[4] 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.  
[5] 钟明强, 余勇, 王立波. ABS 的阻燃及力学性能研究[J]. 塑料工业, 1994(4): 25-28.  
[6] 周安安. 有机硅阻燃剂协同阻燃作用的研究进展[J]. 有机硅材料, 2005, 19(6): 28-31.  
[7] Masuda Keiyi. Self lubricating styrenic resin compositions: Japan, 02191650[P]. 1990-07-27.  
[8] Ando Naoki, Ooba Mitsuru. Manufacture of keyboard switch with good wear resistance: Japan, 07211187[P]. 1995-08-11.  
[9] 王家龙, 张新波, 张雅娟, 等. 阻燃 ABS 的研究进展[J]. 宁波大学学报: 理工版, 2006, 19(3): 395-401.  
[10] 张敏, 李如刚. 有机硅阻燃剂的研究进展[J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 51-54.

## The Flame Retardant Property of ABS Modified by Silicone Oil

ZHANG Chao<sup>\*</sup>, ZENG Xiaolan, LI Yrwei, LI Hangyu,

HUANG Yongyi, LIN Guoliang<sup>\*\*</sup>

(Key Laboratory of Fire Retardant Materials of Fujian Province, College of Materials,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In this paper, the silicone oil and fatty acid salt were mixed with ABS as halogen free flame retardant ABS material. Through measuring the oxygen index(OI) of ABS blends, the effects of different silicone oils on the flame retardant property of ABS were explored. The synergistic flame retardant effects of different fatty acid salts to silicone oil were also considered. The results showed that amino silicone oil had a better effect in improving the flame retardant property of ABS. The addition of magnesium stearate had the best synergistic flame retardant effect to silicone oil. When the mass ratio of amino silicone oil and magnesium stearate is 1:2, with 5 PHR additive amount, the OI of ABS can reach 31.3.

**Key words:** ABS; silicone oil; flame retardant; oxygen index