

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：20720091150066

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

有机硅阻燃剂的制备
及对 ABS 阻燃性能的研究

Preparation of organosilicone flame retardant and its effect
on the flame retardancy of ABS

李毅伟

指导教师姓名：林国良 副教授

专业名称：高分子化学与物理

论文提交日期：2012 年 月

论文答辩日期：2012 年 月

学位授予日期：2012 年 月

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2012 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

有机硅阻燃剂作为一种新型的无卤阻燃剂，因其具有低燃速、低释热、防滴落的优异阻燃性、能赋予基材良好的加工性和优良的力学性能，特别是低烟、低CO生成量对环境友好而备受人们重视，有着广阔的发展前景。根据ABS树脂无卤阻燃的需要，本文制备了一类具有新型结构的有机硅阻燃剂。深入研究了这类有机硅阻燃剂与硬脂酸镁(MgSt)、膨胀型阻燃剂(IFR)、聚碳酸酯(PC)等复配阻燃ABS树脂的效果，并对其阻燃机理进行初步探讨，研究结果如下：

(1) 有机硅阻燃剂的制备。以DMC、KH-902、KH-570为原料，制备了一类含氨基、支化的有机硅阻燃剂(OSFR)，并通过红外光谱法和核磁共振法对OSFR进行表征。

(2) OSFR能够显著提高ABS树脂的LOI，改善ABS树脂的熔滴性和冒烟性。添加5PHR的OSFR就能使ABS树脂的氧指数从18.0%提高到22.6%，当OSFR的添加量为13PHR时，LOI达到25.4%，比纯ABS提高了41%。

(3) 采用MgSt与OSFR协同阻燃ABS树脂。当MgSt与OSFR的质量比为2:1，添加量为15PHR时，阻燃材料的LOI为30.1%，比纯ABS提高了67.2%，材料的拉伸强度和弯曲强度分别为37.79MPa和50.43MPa。

(4) 采用IFR(组成为聚磷酸铵和磷酸三聚氰胺)与OSFR协同阻燃ABS树脂。固定OSFR/IFR阻燃体系的添加量为30wt%，当OSFR的添加量为8wt%时，复合材料的LOI达到最大值，达到33.2%，复合材料的阻燃性能达到UL94 V-0级，材料的拉伸强度和弯曲强度分别为33.76MPa和46.42MPa。说明OSFR与IFR对ABS树脂具有较好的协效阻燃作用。OSFR/IFR阻燃体系对ABS树脂的阻燃作用是凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理共同作用的结果。

(5) 采用适量的PC作为成炭剂，与OSFR/MgSt阻燃体系协效阻燃ABS树脂。结果表明，OSFR/MgSt/PC阻燃体系能够提高ABS树脂的残炭量，降低其峰值热降解速率，提高了ABS树脂在高温条件下的热稳定性。固定OSFR/MgSt的添加量为10wt%，当PC的添加量为30wt%时，阻燃材料的LOI为31.2%，阻燃性能达到UL94 V-0级，材料的拉伸强度和弯曲强度分别为35.78MPa和

45.59MPa。OSFR/MgSt/PC 阻燃体系对 ABS 树脂的阻燃作用主要是按照凝聚相阻燃机理进行的。

关键词：ABS 树脂；有机硅阻燃剂；协效阻燃作用；极限氧指数

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

Organosilicon flame retardant, as a new type of halogen-free flame retardant, can give exceedingly good process ability and mechanical performance to substrate materials. It is highly valued by people because its low burning rate, low thermal liberating rate, preventing dropping and excellent flame retarded efficiency, especially because of its low smokiness, low carbon monoxide, and environmentally friendlier, hence it has broad developing prospects. According to the need for halogen-free flame retardant of ABS Resin, an organosilicon flame retardant (OSFR) had been prepared. The flame retardant effect of OSFR cooperative with MgSt, IFR and PC on ABS resin was studied separately, and the flame retardant mechanism was discussed. The main results were as follows:

(1) Preparation of the organosilicon flame retardant (OSFR). An amino containing and branched organosilicone flame retardant was synthesized using DMC, KH-902 and KH-570 as raw materials. OSFR was characterized by infrared spectrometry (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR).

(2) OSFR could significantly enhance the limited oxygen index (LOI) of the ABS resin, and improve the melt drops and smokiness. OSFR would be able to increase the LOI of ABS from 18.0% to 22.6% with 5PHR adding. And the LOI achieved 25.4% when the dosage of OSFR was 13PHR, increased by 41% than that of pure ABS.

(3) Magnesium stearate (MgSt) together with OSFR were used as the flame retardant of ABS resin. When the quality ratio of OSFR and MgSt was 2:1, and the dosage was 15 PHR, the LOI of flame retardant materials was 30.1%, increased by 67.2% than that of pure ABS, and the flame retardant property reached UL94 V-1 level. Tensile strength and flexural strength of materials were 37.79MPa and 50.43MPa, respectively.

(4) Intumescent flame retardant (consisting of Ammonium Polyphosphate and

Melamine Polyphosphate) together with OSFR were used as the flame retardant of ABS resin. Fixed OSFR/IFR flame retardant system for adding amount of 30wt%, when 8wt% of the OSFR was added, the LOI of the composites reached the maximum, reaching 33.2%, and the flame retardant performance reach UL94 V-0 level. Tensile strength and flexural strength of materials were 33.76MPa and 46.42MPa, respectively. The results showed that OSFR and IFR had good synergistic flame retardant effect on ABS resin. The flame retardant action of OSFR/IFR flame retardant system on ABS resin was a combined effect of both gaseous phase and condensed phase flame retardant mechanism.

(5) Proper amount of PC, as the charring agent, together with the OSFR/MgSt flame retardant system were used as the flame retardant of ABS resin. The results showed that OSFR/MgSt/PC flame-retardant system could improve the residual carbon content of the ABS resin, reduce the peak thermal degradation rate and improve the thermal stability of ABS resin under high temperature conditions. Fixed OSFR/MgSt flame retardant system for adding amount of 10wt%, when 30wt% of the PC was added, the LOI of the composites was 31.2%, and the flame retardant property reached UL94 V-0 level. Tensile strength and flexural strength of materials were 35.78MPa and 45.59MPa, respectively. The flame retardant action of OSFR/MgSt/PC flame retardant system on ABS resin was mainly in condensed phase flame retardant mechanism.

KeyWords: ABS resin; organosilicon flame retardant; synergistic flame retardant effect; limiting oxygen index

目 录

| | |
|------------------------------------|-----------|
| 摘 要 | I |
| Abstract..... | III |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 ABS 树脂简介 | 1 |
| 1.2 聚合物阻燃机理..... | 3 |
| 1.2.1 气相阻燃机理..... | 4 |
| 1.2.2 凝聚相阻燃机理..... | 4 |
| 1.2.3 中断热交换阻燃机理..... | 5 |
| 1.3 阻燃剂概况及阻燃 ABS 的研究进展..... | 5 |
| 1.3.1 无机阻燃剂..... | 5 |
| 1.3.2 有机磷系阻燃剂..... | 9 |
| 1.3.3 氮系阻燃剂..... | 13 |
| 1.3.4 膨胀型阻燃剂..... | 14 |
| 1.3.5 膨胀石墨阻燃剂..... | 16 |
| 1.3.6 硅系阻燃剂..... | 17 |
| 1.4 本论文的研究意义与主要内容..... | 25 |
| 第二章 有机硅阻燃剂的制备与表征 | 27 |
| 2.1 引言 | 27 |
| 2.2 实验部分 | 27 |
| 2.2.1 主要试剂..... | 27 |
| 2.2.2 主要仪器..... | 27 |
| 2.2.3 OSFR 的制备..... | 28 |
| 2.2.4 结构表征与性能测试..... | 28 |
| 2.3 结果与讨论 | 29 |
| 2.3.1 红外分析..... | 29 |
| 2.3.2 核磁分析..... | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4 本章小结 | 32 |
| 第三章 OSFR 对 ABS 的阻燃改性研究 | 33 |
| 3.1 引言 | 33 |
| 3.2 实验部分 | 33 |
| 3.2.1 主要材料 | 33 |
| 3.2.2 主要仪器 | 33 |
| 3.2.3 ABS 阻燃材料的制备 | 33 |
| 3.2.4 性能测试与表征 | 34 |
| 3.3 结果与讨论 | 34 |
| 3.3.1 OSFR 对 ABS 性能的影响 | 34 |
| 3.3.2 OSFR 与 MgSt 协同阻燃 ABS | 36 |
| 3.3.3 热重分析 | 39 |
| 3.4 本章小结 | 41 |
| 第四章 OSFR 与 IFR 协同阻燃 ABS | 42 |
| 4.1 引言 | 42 |
| 4.2 实验部分 | 43 |
| 4.2.1 主要材料 | 43 |
| 4.2.2 主要仪器 | 43 |
| 4.2.3 ABS 阻燃材料的制备 | 43 |
| 4.2.4 性能测试与表征 | 43 |
| 4.3 结果与讨论 | 43 |
| 4.3.1 OSFR/IFR 对 ABS 阻燃性能的影响 | 43 |
| 4.3.2 OSFR/IFR 对 ABS 力学性能的影响 | 45 |
| 4.3.3 热重分析 | 47 |
| 4.3.4 炭层形貌分析 | 49 |
| 4.4 本章小结 | 50 |
| 第五章 OSFR/MgSt 与 PC 协同阻燃 ABS | 52 |
| 5.1 引言 | 52 |
| 5.2 实验部分 | 53 |
| 5.2.1 主要材料 | 53 |

| | |
|--|-----------|
| 5.2.2 主要仪器..... | 53 |
| 5.2.3 ABS 阻燃材料的制备 | 53 |
| 5.2.4 性能测试与表征..... | 53 |
| 5.3 结果与讨论 | 53 |
| 5.3.1 OSFR/MgSt/PC 对 ABS 阻燃性能的影响 | 53 |
| 5.3.2 OSFR/MgSt/PC 对 ABS 力学性能的影响 | 55 |
| 5.3.3 热重分析..... | 56 |
| 5.3.4 炭层形貌分析..... | 58 |
| 5.4 本章小结 | 60 |
| 全文结论..... | 61 |
| 参 考 文 献..... | 63 |
| 硕士期间发表的论文..... | 70 |
| 致 谢 | 71 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of contents

| | |
|--|------------|
| 摘要 | I |
| Abstract | III |
| Chapter 1 Introduction | 1 |
| 1.1 Profile of ABS resin | 1 |
| 1.2 Flame retardant mechanism of polymers | 3 |
| 1.2.1 Flame-retardant mechanism of gaseous phase | 4 |
| 1.2.2 Flame-retardant mechanism of condensed phase | 4 |
| 1.2.3 Flame-retardant mechanism of interrupting heat exchange | 5 |
| 1.3 Overview of the flame retardants and research progress of ABS | 5 |
| 1.3.1 Inorganic flame retardants | 5 |
| 1.3.2 Organic phosphorus flame retardants | 9 |
| 1.3.3 Nitrogen flame retardants | 13 |
| 1.3.4 Intumescent flame retardants | 14 |
| 1.3.5 Expanded graphite flame retardants | 16 |
| 1.3.6 Silicon flame retardants | 17 |
| 1.4 Significance and main content of this paper | 25 |
| Chapter 2 Preparation and Characterization of OSFR | 27 |
| 2.1 Introduction | 27 |
| 2.2 Experiment | 27 |
| 2.2.1 Main reagents | 27 |
| 2.2.2 Main instruments | 27 |
| 2.2.3 Preparation of OSFR | 28 |
| 2.2.4 Structure characterization and performance testing | 28 |
| 2.3 Results and Discussion | 29 |
| 2.3.1 IR analysis | 29 |
| 2.3.2 NMR analysis | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4 Summary | 32 |
| Chapter 3 Flame retardance modification of ABS by OSFR | 33 |
| 3.1 Introduction | 33 |
| 3.2 Experiment | 33 |
| 3.2.1 Main reagents | 33 |
| 3.2.2 Main instruments | 33 |
| 3.2.3 Preparation of flame retardant ABS | 33 |
| 3.2.4 Performance Testing and Characterization | 34 |
| 3.3 Results and Discussion | 34 |
| 3.3.1 Influence of OSFR on the property of ABS | 34 |
| 3.3.2 Synergistic effect of OSFR and MgSt on ABS | 36 |
| 3.3.3 TG analysis | 39 |
| 3.4 Summary | 41 |
| Chapter 4 Synergistic effect of OSFR and IFR on ABS..... | 42 |
| 4.1 Introduction | 42 |
| 4.2 Experiment | 43 |
| 4.2.1 Main reagents | 43 |
| 4.2.2 Main instruments | 43 |
| 4.2.3 Preparation of flame retardant ABS | 43 |
| 4.2.4 Performance Testing and Characterization | 43 |
| 4.3 Results and Discussion | 43 |
| 4.3.1 Influence of OSFR/IFR on the flame retardant properties of ABS | 43 |
| 4.3.2 Influence of OSFR/IFR on the mechanical properties of ABS | 45 |
| 4.3.3 TG analysis | 47 |
| 4.3.4 Carbon layer morphology analysis | 49 |
| 4.4 Summary | 50 |
| Chapter 5 Synergistic effect of OSFR/MgSt and PC on ABS..... | 52 |
| 5.1 Introduction | 52 |
| 5.2 Experiment | 53 |
| 5.2.1 Main reagents | 53 |

Table of contents

| | |
|--|-----------|
| 5.2.2 Main instruments | 53 |
| 5.2.3 Preparation of flame retardant ABS | 53 |
| 5.2.4 Performance Testing and Characterization | 53 |
| 5.3 Results and Discussion | 53 |
| 5.3.1 Influence of OSFR/MgSt/PC on the flame retardant properties of ABS | 53 |
| 5.3.2 Influence of OSFR/MgSt/PC on the mechanical properties of ABS | 55 |
| 5.3.3 TG analysis | 56 |
| 5.3.4 Carbon layer morphology analysis | 58 |
| 5.4 Summary | 60 |
| Conclusion..... | 61 |
| References | 63 |
| Published Papers during the period of Master..... | 70 |
| Acknowledgements..... | 71 |

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 ABS 树脂简介

ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 树脂是由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯组成的三元共聚物。作为一种热塑性工程塑料,其兼具丙烯腈的耐化学性、耐候性、耐热性以及抗张强度,丁二烯的韧性、低温抗冲击强度和苯乙烯的刚性、电性能、易加工性及表面光泽性。这三组分的结合,优势互补,使 ABS 树脂具有优良的综合性能。ABS 具有刚性好、冲击强度高、耐热、耐低温、耐化学性及优良的电气性能等优点,同时,ABS 易于成型、机械加工和涂装着色,还具有喷涂金属、电镀、焊接和粘接等二次加工性能。因此,被广泛用于电子电器、汽车工业、纺织、建材工业和日用制品等领域^[1,2]。

ABS树脂是在聚苯乙烯树脂改性的基础上发展起来的。早在ABS树脂出现以前,美国橡胶公司(USR)和聚苯乙烯生产厂就已经使用丁苯橡胶和丁腈橡胶改善聚苯乙烯的脆性进行了多方面的研究工作,并制得了抗冲击聚苯乙烯。1947年,美国橡胶公司首先用共混炼法实现了ABS树脂的工业生产。该法工艺简单,但产品耐老化性能差,加工困难,很快被淘汰。1954年,美国Borg-Warner公司将丙烯腈和苯乙烯在聚丁二烯胶乳主链上进行接枝聚合,制得了接枝型ABS树脂,并首先实现了工业化生产^[3]。

ABS树脂从最初由美国橡胶公司(USR)研究开发成功,迄今已有60多年发展历史。2010年世界ABS总产能约为929.9万t/a,同比增长2.8%。中国台湾奇美集团继续雄居世界ABS龙头地位。包括中国台湾100万t/a装置及大陆镇江奇美、国亨的几套装置,奇美集团ABS总产能达170万t/a,占全球总产能的18.3%。巴斯夫公司与LG甬兴化工公司分列第二和第三。2010年我国ABS总生产能力达到268万t/a,实际产量约为199.8万t,同比增长12%。进口216.9万t,出口5.5万t,表观消费量为411万t,同比增长5.4%。2010年世界主要ABS生产企业及产能统计见表1.1^[4]。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库