

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160021

## RXP 环保阻燃剂在 PC/ABS 合金中的应用

李晓唐, 白久林, 揣成智  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘要:** 探索了磷酸酯类环保阻燃剂间苯二酚双二(2, 6-二甲基苯基)磷酸酯(RXP)对 PC/ABS 共混体系的应用效果. 比较了该阻燃剂与十溴二苯乙烷(DBDPE)/三氧化二锑( $Sb_2O_3$ )复配阻燃剂对 PC/ABS 共混体系的阻燃性能、力学性能、热性能以及形态的影响. 结果表明:RXP 环保阻燃剂可以替代溴锑阻燃剂应用在 PC/ABS 合金中并能取得较好的阻燃效果和较佳的力学性能.

**关键词:** PC/ABS; RXP; 十溴二苯乙烷; 三氧化二锑; 阻燃性

**中图分类号:** TQ323.42 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2017)01-0048-04

## Application of Environmental Friendly Flame Retardant RXP in PC/ABS Alloy

LI Xiaotang, BAI Jiulin, CHUAI Chengzhi

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The effect of a phosphate ester flame retardant agent, resorcinol bis(2, 6-dimethyl phenyl) phosphate (RXP), on PC/ABS blend was investigated in this research. The effects of this flame retardant and 1, 2-Bis(2, 3, 4, 5, 6-pentabromophenyl) ethane (DBDPE) / antimony trioxide ( $Sb_2O_3$ ) compound flame retardant on flame retardant properties, mechanical and thermal properties, and the morphology of PC/ABS blends were compared. The results showed that the flame retardant agent of bromine antimony can be substituted by the environmental friendly flame retardant RXP in PC/ABS blend, as it is a more effective flame retardant with better mechanical properties.

**Key words:** PC/ABS; RXP; DBDPE;  $Sb_2O_3$ ; flame retardant property

聚碳酸酯(PC)是世界上用途最广、产量最大的工程塑料,为了增强抗冲击韧性,常在 PC 中加入丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS),但是 ABS 十分易燃,且燃烧时冒出浓烟,因此 PC/ABS 合金的阻燃性一直是人们关注和研究的热点<sup>[1]</sup>. 在欧洲,由于二噁英问题使卤系及锑类等有毒阻燃剂及其阻燃高聚物未能获得绿色环保标志,因而欧盟国家对卤系阻燃剂的使用和进口加以限制. 在此背景下,促使各国研究人员将 PC/ABS 合金阻燃研究的热点转移到环保阻燃上来. 目前,一些发达国家在该项研究已经取得了较好的进展,但在国内 PC/ABS 合金的阻燃还处于主要使用以含卤阻燃剂的状态. 近年来,国内大批研究者曾经试图使用微胶囊红磷等国产环保阻燃剂进

行 PC/ABS 合金的阻燃工作<sup>[2]</sup>,但是由于微胶囊红磷应用在塑料中后使阻燃塑料材料呈现红色,这一现象使微胶囊红磷无法应用在浅色的塑料材料和制品中,而且添加微胶囊红磷的 PC/ABS 合金的阻燃效果和力学性能都不太理想,所以寻找高效环保阻燃剂在塑料及其合金中的有效应用就成为了目前人们研究的焦点和难点<sup>[3]</sup>,而有关白颜色的高效环保阻燃 PC、ABS 或 PC/ABS 合金的报道更是极少,目前尚未见到有关白色环保阻燃剂间苯二酚双二(2, 6-二甲基苯基)磷酸酯(RXP)对 PC/ABS 合金阻燃效果的报道. 本文较系统地研究了 PC/ABS 合金及新型白色磷酸酯类环保阻燃剂 RXP 在 PC/ABS 合金中的应用及其综合性能的影响.

收稿日期: 2016-01-18; 修回日期: 2016-03-08

作者简介: 李晓唐(1989—),男,山西人,硕士研究生; 通信作者: 揣成智,教授, chuai@tust.edu.cn

## 1 材料与方 法

### 1.1 原料与仪器

PC, 牌号 L-1250Z, 帝人聚碳酸酯有限公司; ABS, 牌号 GP-22, 韩国巴斯夫有限公司; 间苯二酚 RXP, 牌号 PX-200, 日本大八工业株式会社; 十溴二苯乙烷 (DBDPE), 牌号 FR-204, 济南泰龙塑胶科技有限公司; 三氧化二锑 ( $Sb_2O_3$ ), 细度 800 目, 益阳市久通冶炼有限公司

KS-20 型双螺杆挤出机, 昆山科信橡塑机械有限公司; JPH50 型全液压四缸直锁两板式注塑机, 广东泓利机器有限公司; HC900-II 型氧指数测定仪, 江宁方山分析仪器设备厂; GMT4503 型微机控制电子万能试验机, 深圳新三思材料检测有限公司; XJU-22 型简支梁冲击强度测试仪, 承德市试验机厂; Q500 型热失重分析仪, 美国 TA 公司; JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子公司; DSC204F1 型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器制造有限公司

### 1.2 样品制备

根据前期的实验结果筛选和文献检索, 本文选择 DBDPE/ $Sb_2O_3$  的质量比为 3 : 1 的配比<sup>[4]</sup>进行分析和讨论. 在 DSC、SEM、TGA 的分析中, PC/ABS 合金的阻燃剂添加量都为 18%.

先将 ABS 和 PC 粒料分别在 80 °C 和 120 °C 下鼓风干燥 8 h, 将干燥好的基体树脂按照 PC/ABS 合金配方设定的比例混合均匀制备 PC/ABS 合金, 再将选定的 PC/ABS 合金配方材料在 80 °C 干燥 8 h 后与不同比例的阻燃剂均匀混合, 然后用双螺杆挤出机将配好的混合料熔融挤出造粒, 挤出机从加料口至机头温度依次为 220、230、240、235 °C, 螺杆转速 70 r/min. 再将造粒后的共混料在 80 °C 干燥 8 h, 之后注塑成测试样条, 注塑机温度设为 220 ~ 240 °C.

### 1.3 性能测试

按照 GB/T 2406—1993 《塑料燃烧性能试验方法》进行氧指数测定. 按照 GB/T 2408—2008 《塑料燃烧性能的测定》, 采用 UL-94 实验垂直燃烧法测试. 拉伸性能按 GB/T 1040—1992 《塑料拉伸性能试验方法》测试, 拉伸速率 50 mm/min, 样条标距 25 mm; 弯曲强度按 GB/T 9341—2000 《塑料弯曲性能试验方法》测试, 挠度 6 mm, 跨度 64 mm, 压头速率 2 mm/min; 冲击强度按 GB/T 1043.1—2008 《硬质塑料简支梁冲击试验方法》测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ABS 含量对 PC/ABS 合金力学性能的影响

ABS 含量对 PC/ABS 合金力学性能的影响见表 1.

表 1 ABS 含量对 PC/ABS 合金力学性能的影响

Tab. 1 Effect of ABS on the mechanical properties of PC/ABS blend

$m(\text{PC}) : m(\text{ABS})$	缺口冲击强度/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
100 : 0	68	68	2 430	63	20
70 : 30	87	67	2 420	61	27
50 : 50	92	64	2 300	54	29
30 : 70	58	60	2 250	50	24
0 : 100	32	55	2 200	49	18

从表 1 中可以看出, 随着 ABS 含量的增加, PC/ABS 合金的缺口冲击强度和断裂伸长率都呈现出峰值的变化, 这是典型的塑料合金特征. 综合其他力学性能考虑, 本文选择 PC/ABS 的质量比为 70 :

30 作为后续研究的基础配比.

### 2.2 阻燃剂对 PC/ABS 合金力学性能的影响

RXP 阻燃剂和 DBDPE/ $Sb_2O_3$  复合阻燃剂添加量对 PC/ABS 合金力学性能的影响见表 2.

表 2 不同阻燃剂用量对 PC/ABS 合金力学性能的影响

Tab. 2 Effect of the amount of different flame retardant on the mechanical properties of PC/ABS alloy

阻燃剂	添加量/%	缺口冲击强度/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
RXP	0	69.52	153.4	60.01	45
	6	28.69	137.5	52.36	39
	12	24.61	134.4	55.02	32
	18	17.86	127.0	54.41	20
DBDPE/ $Sb_2O_3$	0	69.52	153.4	60.01	45
	6	47.41	69.2	57.35	44
	12	38.66	71.0	57.41	39
	18	25.63	72.3	57.56	34

由表 2 可知:在阻燃剂的添加量从 0 到 18% 的过程中, RXP 阻燃剂和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃剂体系的缺口冲击强度分别从 69.52 kJ/m<sup>2</sup> 下降到了 17.86 kJ/m<sup>2</sup> 和 25.63 kJ/m<sup>2</sup>, 说明 RXP 阻燃剂对材料的缺口冲击强度影响较大. 弯曲强度分别从 153.4 MPa 下降到了 127.0 MPa 和 72.3 MPa, 由此可见, RXP 阻燃剂对材料的韧性影响较大, 而对刚性影响较小, 而 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃剂的加入则使材料的刚性大幅下降. 从拉伸强度分析, 两种阻燃剂的

加入, 对其影响差别不大. 从断裂伸长率分析, RXP 阻燃体系从 45% 降低到 20%, 而 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃体系从 45% 降低到 34%, 磷系阻燃剂对材料的断裂伸长率影响更大, 与冲击强度的分析结果一致.

### 2.3 阻燃剂对 PC/ABS 合金燃烧性能的影响

RXP 磷系阻燃剂和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃剂的添加量对 PC/ABS (70/30) 共混材料燃烧性能的影响见表 3.

表 3 不同阻燃剂用量对 PC/ABS 合金燃烧性能的影响

Tab. 3 Effect of the amount of different flame retardant on the combustion performance of PC/ABS alloy

阻燃剂	添加量/%	氧指数/%	燃烧现象	垂直燃烧等级
RXP	0	23.0	能燃, 烟雾很大	—
	6	25.0	能燃, 烟雾较大	V-2
	12	27.5	离火熄, 烟雾大	V-1
	18	29.5	离火瞬熄, 烟雾大	V-0
DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	23.0	能燃, 烟雾很大	—
	6	25.2	能燃, 烟雾较大	V-2
	12	27.2	离火熄, 烟雾大	V-1
	18	30.5	离火瞬熄, 烟雾大	V-0

由表 3 可知:当 RXP 的添加量达到 18% 时, PC/ABS 合金体系的极限氧指数从 23.0% 提高到了 29.5%, 垂直燃烧性能达到了 V-0 级别. DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃体系的添加量为 18% 时, 氧指数达到了 30.5%, 垂直燃烧性能也达到了 V-0 级别, 表明 2 体系阻燃效果相当.

### 2.4 DSC 分析

不同体系的 DSC 曲线如图 1 所示, 不同体系中出现的玻璃化转变温度值见表 4. 从图 1 和表 4 中可以看出:合金的 DSC 曲线中都出现了两个玻璃化转变温度  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$ . 其中  $T_{g1}$  为 ABS 树脂中苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 的玻璃化转变温度,  $T_{g2}$  为 PC 树脂的玻璃化转变温度<sup>[5]</sup>; 而且合金中 PC 和 SAN 的玻璃化转变温度都较各自单独树脂中的玻璃化转变温度有所变化. 在未加阻燃剂的合金中, PC 的玻璃化转变温度从 150.9 °C 下降到 143.7 °C, SAN 的玻璃化转变温度由 108.2 °C 上升到 110.6 °C, 说明 PC 和 ABS 有一定的相容性. 分析 RXP 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的 DSC 发现, 在 RXP 体系中, PC 和 SAN 的玻璃化转变温度相比较于 PC/ABS 合金, 出现了明显相互靠近现象, 说明 RXP 与 PC/ABS 合金组分之间存在一定的相容性. 但在 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合体系中, 两组分的玻璃化转变温度相比较于 PC/ABS 合金略微出现了相互分离的现象, 说明 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合体系与 PC/ABS 合金各组分不相容.

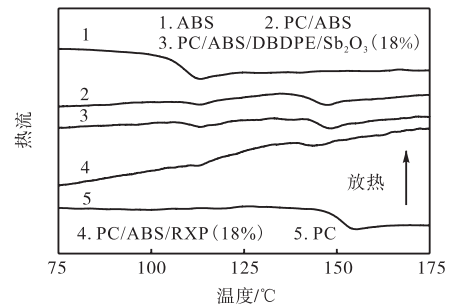


图 1 DSC 升温曲线图

Fig. 1 DSC heating curve

表 4 各相玻璃化转变温度

Tab. 4 Glass transition temperature of each phase

组成	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g$
ABS	108.2	—	—
PC/ABS	110.6	143.7	33.1
PC/ABS/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18%)	110.2	145.4	35.2
PC/ABS/RXP (18%)	111.3	141.0	29.7
PC	—	150.9	—

### 2.5 SEM 分析

不同体系的 SEM 照片如图 2 所示. 从图 2 可以看出:使用 RXP 阻燃改性后的 PC/ABS 共混物相变变大, 相界面模糊, 表明加入 RXP 后, PC 和 ABS 两相的相容性有所增强. 其在加工过程中, 很容易融化, 利于其在合金中的均匀分散和相容, 此现象与 DSC 所得结果一致.

不同体系燃烧表面 SEM 照片如图 3 所示.

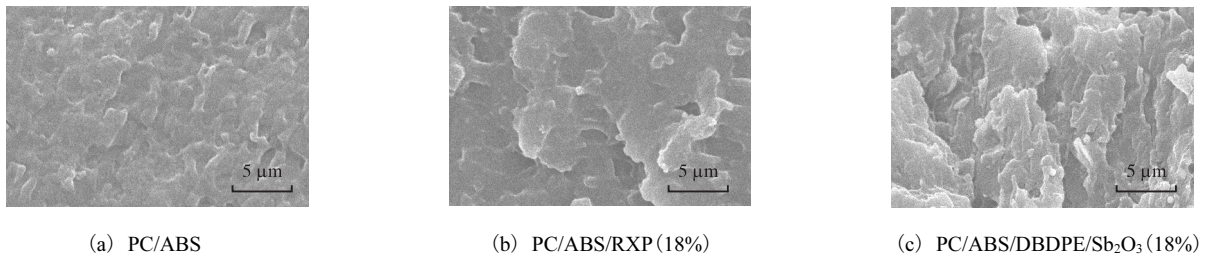


图 2 不同体系 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of different samples

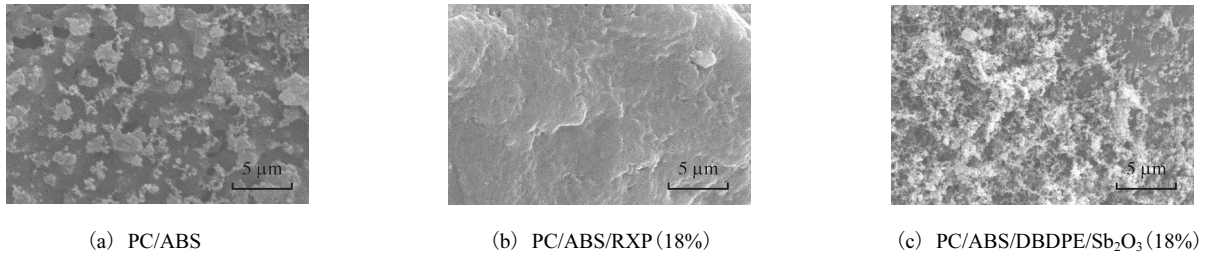


图 3 不同体系燃烧表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of combustion surface in different systems

对添加溴锑阻燃剂后合金的燃烧表面与未加阻燃剂改性的 PC/ABS 合金燃烧表面进行对比,前者能看到明显的燃烧后生成的致密炭层,它起到阻隔氧气的作用,使材料阻燃性增强<sup>[6]</sup>.而添加 RXP 阻燃剂后的燃烧表面没有致密的炭层,这是由于含有磷类阻燃剂的高聚物被引燃时,阻燃剂受热分解生成磷的含氧酸,当进一步燃烧时,磷酸可脱水生成偏磷酸,偏磷酸又进一步生成聚偏磷酸.由于聚偏磷酸是强脱水剂,使聚合物脱水而炭化,在聚合物表面形成炭膜,有效阻隔空气和热.磷的含氧酸多系黏稠状的半固态物质,可在材料表面形成一层覆盖于焦炭层的液膜,这能降低焦炭层的透气性和保护焦炭层不被继续氧化<sup>[7]</sup>.所以表面会出现如图 3(b)的情况.

2.6 TGA 分析

PC/ABS 合金及其不同阻燃体系的 TGA 曲线和 DTG 曲线分别如图 4、图 5 所示.综合分析图 4 和图 5 可以看出:PC/ABS 合金中 PC 和 ABS 组分的最大分解速率峰分别出现在 461.7 °C 和 417.3 °C.在 PC/ABS/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中,合金中 PC 组分的起始分解温度明显降低,且其最大分解速率峰出现在 340.8 °C,这是由于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 PC 有催化降解作用,使其在较低的温度下开始分解.该体系中 ABS 组分出现了两个最大分解速率峰,这是由于该阻燃体系对 ABS 不同链段的阻燃效果不同造成的.在 PC/ABS/RXP 体系曲线中可以看出,RXP 的起始分解温度比合金中各组分都低,RXP 提前分解,通过磷酸酯键和聚碳酸酯的碳酸酯键发生酯交换反应,改变

热降解途径,促进了聚碳酸酯成炭,在材料表面形成炭层起到阻燃作用<sup>[8]</sup>.

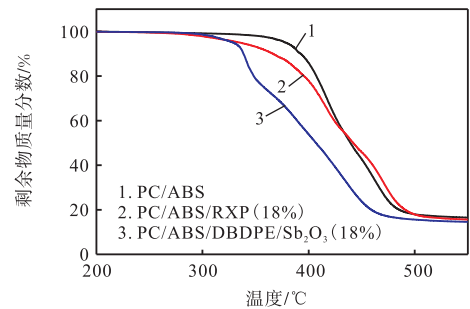


图 4 不同阻燃体系对热降解曲线的影响

Fig. 4 Effect of different flame retardant systems on thermal degradation curve

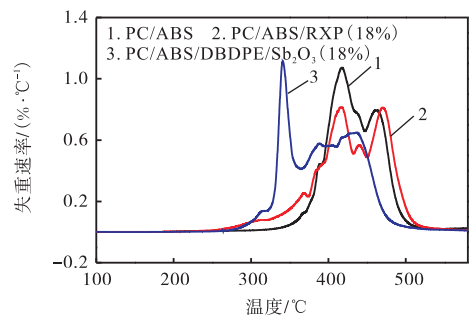


图 5 不同阻燃体系对热降解速率的影响

Fig. 5 Effect of different flame retardant systems on thermal degradation rate

体系中 ABS 的最大分解速率峰基本没有变化,但其中 PC 组分的分解温度向后推移,表明 RXP 对 (下转第 72 页)