

溴/锑复配阻燃 ABS 体系的耐候性研究

汪晓东 宁林坚

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用十溴联苯醚和四溴双酚 A 与 Sb_2O_3 复配法制备了阻燃 ABS 共混物, 研究了采用受阻胺光稳定剂和苯并三唑类紫外光吸收剂对溴阻燃 ABS 耐紫外光老化性能的影响; TiO_2 作为紫外线物理阻隔剂和屏蔽剂对溴阻燃 ABS 耐候性能的影响。结果表明, 采用四溴双酚 A 阻燃的 ABS 共混物具有较好的光稳定性; 通过物理的紫外线阻隔、屏蔽剂和化学的紫外线吸收剂和稳定剂的协同作用, 可使溴阻燃的 ABS 达到优异的耐紫外光老化性能 (300 h 氙灯老化的色差值由 35.1 下降到 7.01), 使材料在长期使用过程中, 保持优良的力学性能。

关键词: 溴/锑阻燃 ABS; 抗紫外助剂; TiO_2 ; 耐候性

中图分类号: TQ 324.14

引 言

采用添加阻燃剂方法研究 ABS 阻燃性的报导较多, 其中最常用的方法是采用溴类阻燃剂和 Sb_2O_3 复配与 ABS 共混^[1~3]。对 ABS 阻燃效果较好的有十溴联苯醚等, 但在 ABS 获得优异阻燃性能的同时, 耐老化性能亦大幅下降^[4]。目前所报导的耐光氧老化阻燃 ABS 的研究, 主要采用在 ABS 中添加十溴或八溴联苯醚等卤系阻燃剂和 Sb_2O_3 , 紫外线吸收剂、光稳定剂及有机磷系抗氧剂和多元醇化合物, 使阻燃 ABS 的光稳定性和耐候性得到提高, 但耐候性仍不理想^[5]。采用 TiO_2 作为紫外线物理阻隔剂应用于溴阻燃 ABS 的方法, 目前尚未见报导。本研究采用具有物理和化学两种抗紫外线机制的助剂对溴/锑复配阻燃 ABS 体系的耐候性进行改善; 并对该体系的阻燃性和耐候性进行了考察。

1 实验部分

1.1 主要原料

ABS 树脂, PA-757 型, 台湾奇美实业有限公司; 十溴联苯醚 (DBDPO)、四溴双酚 A (TBBPA), 美国雅宝化工 (中国) 有限公司; Sb_2O_3 , 超细粒级, 湖南锡矿山矿务局; TiO_2 , 金红石型 RCL-666, 美国美联无机化工公司; 紫外线吸收剂、紫外光稳定剂和热稳定剂, 瑞士汽巴精化 (中国) 有限公司。

收稿日期: 1999-10-13

基金项目: 原国家教委留学回国人员科研启动基金资助

第一作者: 男, 1967 年生, 工学博士, 副教授

1.2 共混样品的制备

将 ABS 树脂、溴类阻燃剂、 Sb_2O_3 、耐紫外线助剂等不同配比在 H-10DQ 型高速混合搅拌器上进行混合, 然后在 SLJF-35B 型双螺杆挤出造料机组上共混挤出。造好粒后在 80 的烘箱内干燥 5 h, 按 ASTM 标准在 M-20-55 型注射机上注射力学性能测试样条。

1.3 性能测试

1.3.1 阻燃性能 按 GB-2406 塑料燃烧性能试验标准氧指数法, 用 HC-2 型氧指数仪测试材料的氧指数; 按 UL94 塑料燃烧性能标准注射 0.318 mm (1/8 英寸) 试验样条, 并按垂直燃烧方法在自制的燃烧室内测试耐燃性能。

1.3.2 氙灯加速老化实验 将力学性能测试样条按 GB-9344 标准进行氙灯加速老化实验, 用 TC-360DP 数安比色计分别测试氙灯老化前和 300 h 后的变色度, 并得出色差值 E 。

1.3.3 力学性能 按 ASTM-D256 悬臂梁缺口冲击实验标准, 用 SUMITOMO 冲击实验机, 在室温下分别测试氙灯老化实验前和 300 h 后样条的缺口冲击强度值。按 ASTM-D638 拉伸性能实验标准, 用 INSTRON-1185 型万能材料试验机, 在室温下分别测试氙灯老化前和照射 300 h 后样条的拉伸强度和断裂伸长率。

2 结果与讨论

2.1 溴阻燃剂种类对 ABS 耐候性能的影响

溴类阻燃剂与 Sb_2O_3 复配阻燃 ABS 是制备阻

燃 ABS 最有效手段,但溴阻燃剂易受日光中紫外线的作用,分解产生溴自由基,引发 ABS 的分子链裂解,在长期使用过程中外观变色,力学性能下降;导致溴阻燃 ABS 制品的耐候性能变差。本研究选择了对 ABS 阻燃效果好的两种溴化合物(DBDPO、TBBPA)作为 ABS 的阻燃剂。表 1 列出了这两种溴阻燃剂与 Sb_2O_3 不同对比对 ABS 阻燃性能的影响,其氙灯加速老化实验结果列于表 2。

表 1 溴阻燃剂与 Sb_2O_3 复配对 ABS 阻燃及老化性能的影响

Table 1 The flame retardancy of bromine/antimony flame retarded ABS

样品	w/ %				燃烧性能	
	ABS	DBDPO	TBBPA	Sb_2O_3	氧指数	UL94
A-1	100	—	—	—	17.9	不熄
A-2	87	10	—	3	21.4	V-1
A-3	82	15	—	3	29.5	V-0
A-4	85	10	—	5	24.2	V-1
A-5	80	15	—	5	32.6	V-0
A-6	87	—	10	3	19.7	V-2
A-7	82	—	15	3	25.2	V-1
A-8	85	—	10	5	21.8	V-1
A-9	80	—	15	5	29.6	V-0

表 2 两种溴阻燃剂与 Sb_2O_3 复配阻燃 ABS 的氙灯老化实验结果

Table 2 Testing data of xenon arc exposure for bromine/antimony flame retarded ABS

样品	色差值	缺口冲击强度/($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)		拉伸强度/MPa	
	E	未照射	照 300 h	未照射	照 300 h
A-1	10.3	62.4	54.2	57.2	49.2
A-2	29.7	45.7	30.2	55.1	41.7
A-3	34.5	38.2	24.6	53.6	38.6
A-4	28.9	40.2	27.8	52.8	35.9
A-5	35.1	32.8	20.5	51.5	36.4
A-6	24.6	46.9	35.4	55.8	44.5
A-7	29.7	37.1	29.8	54.3	40.2
A-8	25.4	41.2	30.4	51.9	37.7
A-9	30.2	30.5	23.7	50.2	36.9

表 1 数据显示,ABS 属易燃聚合物,氧指数不到 18,采用溴阻燃剂同 Sb_2O_3 复配与 ABS 共混,能

使 ABS 获得良好的阻燃性能。这是由于溴阻燃剂在树脂燃烧过程中释放出溴化氢,与 Sb_2O_3 产生协同效应,生成比重大的 SbBr_3 ,并覆盖在材料表面,阻隔其与空气中的氧气接触,使共混物的耐燃性得到提高。在共混物中,溴阻燃剂和 Sb_2O_3 的含量越高,材料燃烧时释放出的 HBr 和在材料表面形成的覆盖层越厚,共混物的阻燃性也越好。从不同配比阻燃共混的氧指数提高程度和垂直燃烧时间的结果来看,在相同阻燃剂含量及配比体系中,DBDPO 比 TBBPA 对 ABS 的阻燃效果好,这是由于 DBDPO 的溴质量分数(w)为 82%,而 TBBPO 的溴质量分数只有 58%。

从表 2 可见,纯 ABS 经过 300 h 氙灯照射后,其色差值 E 为 10.3,表面泛黄严重,力学性能有所下降。这表明 ABS 本身的耐光氧化性能并不好,主要原因是 ABS 中聚丁二烯分子链含有双键结构,而双键易被氙灯中的 300 ~ 380 nm 波长段的紫外光破坏,产生自由基,从而使 ABS 发生降解,在制品的表面和内部产生缺陷,导致共混物的力学性能下降。而在聚丁二烯分子链发生自由基降解过程中,还会产生共轭双键,这是制品在经过氙灯照射后发黄的原因。而采用溴类阻燃剂/ Sb_2O_3 复配阻燃的 ABS 共混物,经过 300 h 氙灯照射后,其 E 值远远大于纯 ABS 的 E ,且随溴阻燃剂含量的增加而增加。当溴阻燃剂含量相同时,DBDPO 阻燃体系的 E 要比 TBBPA 体系高。共混物的力学性能也显示了相同的规律,经过 300 h 氙灯照射后,共混物的缺口冲击强度和拉伸强度均发生大幅度下降,而下降幅度均随溴阻燃剂含量的增加而增大。当溴阻燃剂含量相同时,DBDPO 阻燃体系的力学性能下降幅度要比 TBBPA 体系高。

添加溴阻燃剂导致 ABS 耐紫外光老化性能比纯 ABS 大幅下降的原因是,溴阻燃剂本身对氙灯中 300 ~ 380 nm 波长段的紫外光非常敏感,极易分解产生溴自由基;而溴自由基也引发了 ABS 分子链的自由基降解。与此同时,该波长范围内的紫外光还引发 ABS 本身分子链中的双键发生自由基降解,从而导致材料的表面和内部中出现的缺陷远比纯 ABS 严重,因此出现的表面泛黄的程度及力学性能下降的幅度也较纯 ABS 要高。而 DBDPO 和 TBBPA 对阻燃 ABS 出现耐紫外光老化性能的差别,主要是由其分子结构不同所造成的,DBDPO 的两个苯环之间由氧原子相联,氧上的孤对电子与其两边的

苯环上的电子云产生共轭效应,这种共轭效应可以使联苯醚自由基稳定存在,从而导致更多的溴自由基能够引发 ABS 的降解。TBBPA 的两个苯环是由碳原子连接,不会产生共轭效应,使其自由基的稳定性逊于 DBDPO,使 TBBPA 由于溴自由基引发 ABS 降解的能力减弱。由此可见,采用象 TBBPA 这样不易产生稳定自由基的溴阻燃剂与 ABS 共混制备阻燃 ABS,其耐紫外光老化性能要优于其它溴阻燃剂的 ABS 阻燃体系。

2.2 紫外线吸收剂和光稳定剂对 ABS 耐候性能的影响

以 A-9 配方为基础,添加紫外线吸收剂、光稳定剂及热稳定剂制备的阻燃 ABS 共混物配方列于表 3,其氙灯老化实验结果列于表 4。可以发现,在 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃的 ABS 共混物中单独添加苯并三唑类紫外光吸收剂或受阻胺光稳定剂,都能使共混物在 300 h 氙灯照射后的 *E* 减小;同时,共混物力学性能的下降幅度也有减缓。苯并三唑类紫

外光吸收剂是一种具有共轭大 π 键分子结构的化合物,其作用机制是,当氙灯照射到测试样品表面时,分散在共混物中的苯并三唑类化合物能够吸收 300 ~ 380 nm 波长段的紫外光,并导致苯环中的电子向高能级跃迁。由于存在共轭大 π 键,仍能保持化合物的稳定性,从而减弱了紫外光对 ABS 的降解作用。受阻胺光稳定剂则是一种含有氮杂环的化合物,由于这种化合物的分子结构中存在大量空穴,能够吸收自由电子,因此,当共混物受氙灯照射并产生溴自由基,受阻胺光稳定剂可以捕捉一部份溴自由基,减弱了紫外光对 ABS 的降解程度。但从表 4 的结果来看,单独添加苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂对 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 共混物耐候性能的提高幅度都不大,当它们同时添加到共混物中后, *E* 值减小明显,同时力学性能的下降幅度也显著减小。在共混物中再添加热稳定剂后,能够进一步使共混物的 *E* 减小,也使力学性能下降幅度减小。其主要原因是,当对阻燃 ABS 进行熔融挤出加工,高温会使苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂发生部份分解,从而降低其作用效能。在共混物中添加热稳定剂,则能够减少苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂在热加工过程中的损耗,提高其作用效能。

2.3 TiO₂ 紫外线屏蔽剂对 ABS 耐候性能的影响

在 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 中添加苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂,主要是通过化学作用提高 ABS 的耐紫外光老化性能。从加速老化实验结果来看,仍会出现共混物力学性能部份下降,其耐候性的提高程度仍不能满足一般户外制品的需要。金红石晶态的 TiO₂ 是一种白色颜料, TiO₂ 的粒子直径为 200 ~ 300 nm,正好是可见光波长的一半。因此当添加到聚合物中,能够对日光起到折射作用,大量 TiO₂ 粒子产生的折射光会发生漫散射,从而使聚合物变成白色。TiO₂ 粒径又恰好与日光中的紫外光波长相当,能够对紫外线产生反射和阻隔作用^[6]。以添加化学抗紫外线助剂的阻燃 ABS 配方 B-5 为基础,添加不同量金红石型 TiO₂,所制备共混物在 300 h 氙灯加速老化后的 *E* 值如图 1 所示。实验前后的力学性能如图 2 和图 3 所示。

从图 3 可以发现,在 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 中添加苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂进行化学抗紫外光老化的同时,添加具有对

表 3 耐候型 UL94 V-0 级 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 的配方表

Table 3 The formulation of UL94 V-0 grade durable TBBPA/ antimony flame retarded ABS

样品	组分 w/ %					
	ABS	TBBPA	Sb ₂ O ₃	苯并三唑类紫外光吸收剂	受阻胺光类稳定剂	有机磷系热稳定剂
B-1	80	15	5	—	—	—
B-2	80	15	5	0.3	—	—
B-3	80	15	5	—	0.3	—
B-4	80	15	5	0.3	0.3	—
B-5	80	15	5	0.3	0.3	0.4

表 4 耐候型 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 的氙灯老化实验结果

Table 4 Testing data of xenon arc exposure for durable TBBPA/ antimony flame retarded ABS

样品	色差值	缺口冲击强度/ (J · m ⁻¹)		拉伸强度/ MPa	
	<i>E</i>	未照射	照 300 h	未照射	照 300 h
B-1	30.2	30.5	23.7	50.2	36.9
B-2	26.4	29.7	23.8	50.4	38.7
B-3	28.1	30.2	24.0	49.7	39.2
B-4	20.8	29.5	25.8	51.1	42.9
B-5	17.1	29.8	26.5	50.5	46.5

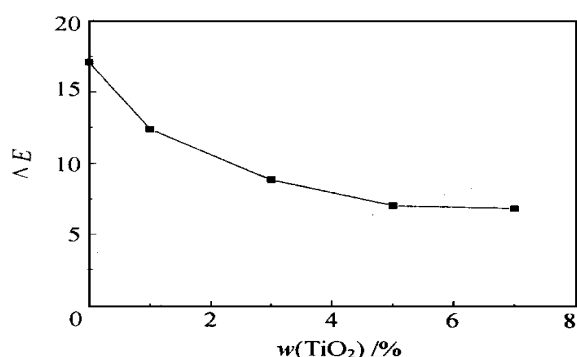


图1 TiO₂ 对 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 氙灯老化 ΔE 值的影响

Fig. 1 Effect of TiO₂ on ΔE value of xenon arc ageing TBBPA/ antimony flame retarded ABS

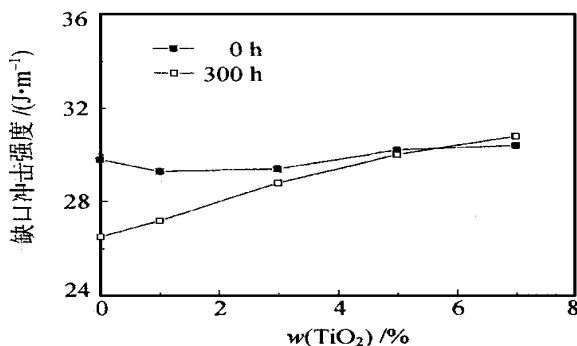


图2 TiO₂ 对 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 氙灯照射前后的缺口冲击强度的影响

Fig. 2 Effect of TiO₂ on Izod impact strength of xenon arc ageing TBBPA/ antimony flame retarded ABS

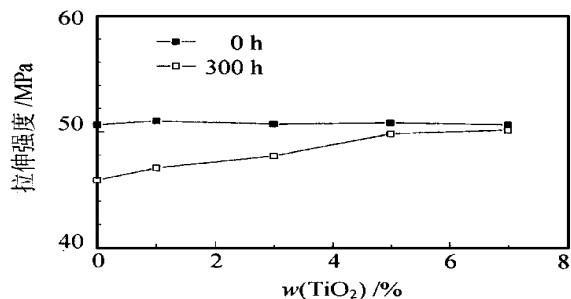


图3 TiO₂ 对 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 氙灯照射前后的拉伸强度的影响

Fig. 3 Effect of TiO₂ on tensile strength of xenon arc ageing TBBPA/ antimony flame retarded ABS

为 1 % 时, 其 300 h 氙灯加速老化后的 ΔE 就明显减小, 并随 TiO₂ w 的增加而进一步减小; 但当 TiO₂ $w > 5$ % 以后, ΔE 下降幅度变小并趋于不变。添加 TiO₂ 并不会影响共混物的力学性能, 但共混物在 300 h 氙灯老化后的缺口冲击强度和拉伸强度比未添加 TiO₂ 的有明显提高, 并随 TiO₂ w 的增加而增加; 当共混物中 TiO₂ w 超过 5 % 后, 共混物经过 300 h 的氙灯照射后, 其力学性能与照射前相比, 并未下降。显然, 通过在 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 中添加起化学作用的苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂, 并添加具有物理反射和阻隔作用的 TiO₂, 能够产生良好的协同效应, 使溴阻燃 ABS 取得最优异的耐候性能。

3 结 论

(1) 采用 TBBPA 与 Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS, 可以使 ABS 获得比采用 DBDPO 阻燃 ABS 体系更好的耐紫外光老化性能。

(2) 在 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 共混物中添加苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂可以产生协同化学抗紫外光老化作用, 使 ABS 的耐候性能得到大幅度提高。

(3) 金红石型 TiO₂ 作为紫外线的物理反射和阻隔材料, 添加到 TBBPA/ Sb₂O₃ 复配阻燃 ABS 共混物中, 能够与起化学作用的苯并三唑类紫外光吸收剂和受阻胺光稳定剂产生协同效应, 使 ABS 取得最优异的耐候性能, 且在长期使用过程中, 力学性能不出现下降。

参 考 文 献

- [1] Shorr L. M. 溴在阻燃技术中的应用. 阻燃材料与技术, 1996, (1): 7
- [2] 揣成智, 王建清, 李树. 低烟阻燃 ABS 体系的研究. 塑料科技, 1998, 26(4): 16
- [3] 陈更新. 阻燃 ABS 的研制与开发. 阻燃材料与技术, 1993, (4): 8
- [4] Georlette P. 阻燃剂选择的原则. 阻燃材料与技术, 1996, (2): 6
- [5] 张治华. 改善阻燃 ABS 树脂热稳定性和耐候性的配方. 塑料工业, 1996, (5): 87
- [6] 张朝华. 钛白粉技术问答. 北京: 化学工业出版社, 1998. 17

紫外光物理反射和阻隔作用的 TiO₂, 能够进一步提高 ABS 的耐候性。当共混物中 TiO₂ 质量分数 w

(下转第 28 页)

The relationship between quantum number of angular momentum and sub-cluster parameter on nuclide

JIN Ri-guang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: In the paper, the relationship between quantum number of angular momentum and sub-cluster parameter (i.e., n , m , k , l) on nuclide has been investigated in detail, and the nuclide sub-cluster model and its four principles have been put forward. Meanwhile, the situation has been discussed when the angular momentum of nuclide is equal to $1/2$, $3/2$, $5/2$, $7/2$, $9/2$, 0 , 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 or 8 , respectively. The relationship between the total angular momentum and sub-cluster structure on each nuclide has been interpreted satisfactorily, whereas it is really difficult for the theory of single particle shell model to predict the total angular momentum of nuclide comprehensively. overall predict the total angular momentum of nuclide.

Key words: quantum number of nuclide angular momentum; nuclide sub-cluster parameter; nuclide

(上接第 20 页)

Study on the durability of bromine/antimony flame retarded ABS composites

WANG Xiao-dong NING Lin-jian

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Flame retarded ABS composites were prepared by compounding deca-bromodiphenyl oxide (DBDPO), and tetra-bromobisphenol A (TBBPA) with antimony oxide, respectively. The effect of hindered amine typed UV absorber and benzotriazole typed UV stabilizer on the durability of bromine/antimony flame retarded ABS composites was investigated. The influence of titanium dioxide (TiO_2), as UV absorber and separator, on the durability of ABS composites was also studied. It was found that the durability of flame retarded ABS by TBBPA became better than that by DBDPO, and the durability of bromine/antimony flame retarded ABS composites could be improved remarkably by the co-ordinative effect of hindered amine typed UV absorber, benzotriazole typed UV stabilizer, and TiO_2 .

Key words: bromine/antimony flame retarded ABS composites; UV stabilizer and absorber; titanium dioxide; durability