

## 可膨胀石墨阻燃 ABS 性能的研究

### 摘 要

本论文主要通过锥形量热仪法、热失重、热红联用等方法研究了可膨胀石墨 (EG)、EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的燃烧性能、热稳定性, 对其阻燃机理做了研究, 并考察了 EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间是否存在协同效应。

研究发现: EG、EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS, 三种阻燃体系具有良好的阻燃效果; EG 的阻燃性能与粒径有关, 粒径越大, 阻燃效果越好; EG 可以促进 ABS 成炭, 成炭量的增加可进一步提高复合材料的阻燃性能, 添加 20wt% 48 $\mu$ m EG 阻燃 ABS 在空气气氛下, 热失重实验的残炭量比理论值增加 12.3%; EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 均具有一定的协同作用, 复合材料的阻燃性能优于各阻燃剂单独阻燃 ABS, 锥形量热仪实验的峰值热释放速率大幅度降低; EG、EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理, 热红联用实验表明 EG 阻燃 ABS 热分解过程中基本无其它气体产生; 成炭的增加和惰性气体的释放会导致复合材料的热分解活化能提高, EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别单独阻燃 ABS 时, 失重率  $\alpha$  在 0.4~0.75 之间时, 复合材料的热分解活化能升高; EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 时, 可同时在凝聚相和气相起阻燃作用, 达到 UL94V-0 级标准, 冲击性能也得到了提高, 具有较好的综合性能。

**关键词:** ABS, 可膨胀石墨, 膨胀阻燃, 热失重, 热分解活化能, 锥形量热仪

## STUDY ON EXPANDABLE GRAPHITE FLAME RETARDANT ABS RESIN

### ABSTRACT

In this thesis, combustion efficiency, thermal stability and inflaming retardant mechanism of the flame retardants of EG, EG/APP/PER/MEL and EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mixed with ABS resin, respectively, were examined and discussed by CONE, TG and TG-FTIR. Harmonious effects of the composite inflame retardants in the ABS resins also were observed.

It was found that EG, EG/APP/PER/MEL and EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed excellent flame retardant effect for the ABS resins. The flame retardant properties of EG depended on its particle size: the bigger particle diameter, the better flame retardant effect. Char formation of the ABS including 20wt% of EG with diameter 48μm was tested by TG in air. The TG results showed that EG promoted ABS charring and improving the flame retardant properties of the ABS composites with the char yield increased. It was also found that the char yield was 12.3% over than theoretical one in air. The composite flame retardants of EG and APP/PER/MEL, EG and DBDPE/ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were more efficiency than single flame retardant for ABS thermal stability, suggesting there existing harmonious effect in the composite inflame retardants. From the CONE experiment results it is found that the peak of heat release rate decreased dramatically. The inflaming retarding mechanism of both EG and EG/APP/PER/MEL were assigned to coacervation phase one. The TG-FTIR analysis showed that no addition gas emerged when EG flame retardant modified ABS decomposing. Under the condition of the thermo-weightlessness ratio in 0.4~0.75, with increasing of char yield and releasing of inert gas the thermal degradation activation energy in the EG and DBDPE/ Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant modified ABS was rased, respectively. EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS can take effect in both coacervation phase and gas phase. EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant

modified ABS achieved UL94V-0. The impact stress was improved, further more, its comprehensive properties was excellent.

**KEY WORDS :** ABS ; Expandable Graphite ; Intumescent flame retardant ; Thermogravimetry ; Thermal degraion activation energy ; Cone calorimeter

## 第一章 文献综述

### 1.1 前言

ABS 树脂是由丙烯腈 (A)、丁二烯 (B) 和苯乙烯 (S) 三种单体共聚而成的热塑性聚合物, 它是介于通用塑料和工程塑料之间的一种高分子材料。其微观结构是聚丁二烯 (PB) 橡胶微粒分散在苯乙烯-丙烯腈共聚物 (SAN) 树脂连续相中的“海岛”型两相结构<sup>[1]</sup>。图 1-1 是 ABS 断面电镜照片, 黑色是橡胶相, 白色是连续相。

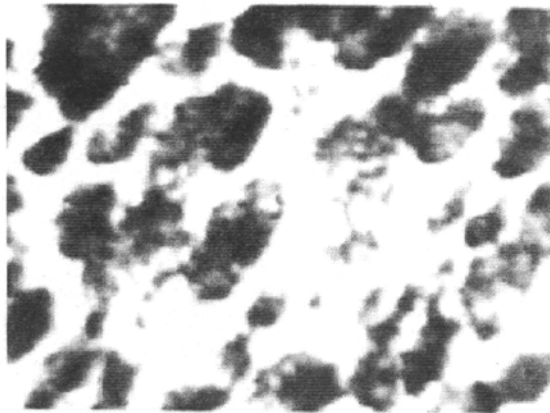


图 1-1 ABS 断面电镜照片

Fig. 1-1 SEM photograph of the ABS

ABS 树脂兼具有 PB 橡胶的韧性和低温抗冲击性, 聚丙烯腈 (PAN) 树脂的耐热和化学稳定性及聚苯乙烯 (PS) 树脂的刚性和光泽性, 因而具有耐冲击、耐热、耐低温、耐化学品、易加工成型和表面光泽性好等优异的综合性能, 广泛用于汽车工业、电子、电器、纺织、器具和建材等领域<sup>[2-3]</sup>。

近年来, 随着高分子在现代生活及各个行业的广泛应用, 人们对高分子材料的火灾危害性越来越重视, 对材料的阻燃性和其它性能的要求越来越高。同大多数高分子材料一样, ABS 为可燃性材料 (其极限氧指数仅为 18), 着火时燃烧速度快, 且产生大量的烟, 因此限制了它的应用, 所以 ABS 阻燃是一项重

要的课题。

## 1.2 典型的阻燃机理

对 ABS 的阻燃改性最经常采用的办法是添加阻燃剂，阻燃剂的种类很多，但其在聚合物燃烧过程中的阻燃机理主要有：

### 1.2.1 隔离膜阻燃机理（凝聚相阻燃机理）

高温下阻燃剂在聚合物表面形成凝聚相，隔绝了空气，阻止热传递、降低可燃性气体释放量，从而达到阻燃目的。形成凝聚相隔离膜的方式有两种：

一是阻燃剂在燃烧温度下分解成不挥发的玻璃状物质，包覆在聚合物表面，这种致密的保护层起到了隔离膜的作用，如硼系和卤化磷类阻燃剂具有类似特征。

二是利用阻燃剂的热降解产物促进聚合物表面迅速脱水碳化。形成碳化层，利用单质炭不产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧，达到阻燃保护的效果<sup>[4, 5]</sup>，如可膨胀石墨对聚合物的阻燃作用。

### 1.2.2 自由基捕获机理（气相阻燃机理）

在聚合物燃烧过程中，大量生成的游离基促进气相燃烧反应，如能设法捕获并消灭这些游离基，切断自由基链锁反应，就可以控制燃烧，进而达到阻燃的目的。卤系阻燃剂的阻燃机理就属此类<sup>[6, 7]</sup>。

### 1.2.3 冷却机理

阻燃剂发生吸热脱水、相变、分解或其它吸热反应，降低聚合物表面和燃烧区域的温度，防止热降解，进而减少了可燃性气体的挥发量，最终破坏维持聚合物持续燃烧的条件，达到阻燃目的。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和硼类无机阻燃剂颇具代表性<sup>[8, 9]</sup>。

### 1.2.4 稀释机理

多数阻燃剂在燃烧温度下都能释放出不燃性气体，这些气体组分在气相中冲淡了可燃性气体的氧浓度，使之降到着火极限以下，起到了气相阻燃效果。

另外,无机类阻燃剂不挥发、填充量大,在一定程度上可稀释固相中可燃性物质的浓度,从而提高了制品的难燃性。

### 1.2.5 协同作用机理

将现有的阻燃剂进行复配,使各种作用机理共同发生作用,达到降低阻燃剂用量并起到更好的阻燃效果。如将氧化锑与有机卤化物阻燃剂的协同使用,可构成一种非常有效的阻燃体系,作用于燃烧的可燃物时,使有机卤化物放出氢卤酸或卤素,再与氧化锑反应产生三卤化锑或卤化锑酐( $\text{SbOX}$ ),这些锑化合物具有阻燃作用,其中产物 $\text{SbX}_3$ 的阻燃作用很大,它能形成一种惰性气体,减少可燃物与氧气接触,使炭覆盖层生成;高温下 $\text{SbX}_3$ 挥发进入火焰中,分解成各种锑化合物和卤素游离基,它们改变了火焰的化学性质,消耗了火焰的能量,从而达到阻燃的目的。

## 1.3 ABS 树脂阻燃研究进展

### 1.3.1 含卤阻燃体系

#### 1.3.1.1 环保意义及其应对欧盟 RoHS 立法

国内塑料改性用阻燃剂近 80%为含卤阻燃剂,含卤阻燃剂中应用最广泛的是溴系阻燃剂,以多溴二苯醚和多溴联苯类物质为代表,溴系阻燃剂在 20 世纪 70-80 年代中期经历了一个快速发展的黄金时期。这主要是由于 C-Br 键的键能较低,大部分溴系阻燃剂在  $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$  下会分解,此温度范围正好也是常用聚合物的分解温度范围,所以在高聚物分解时,溴系阻燃剂也开始分解,并能捕捉高分子材料降解反应生成的自由基,从而延缓或终止燃烧的链反应,同时释放出的 HBr 气体本身是一种难燃气体,这种气体密度大,可以覆盖在材料的表面,起到阻隔表面可燃气体的作用,也能抑制材料的燃烧。

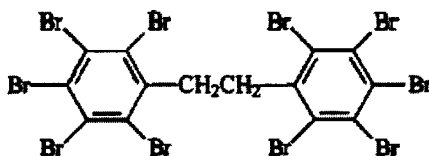
虽然卤素类阻燃剂具有阻燃效果高、用量少、价格低的显著优点。但是随着社会的进步和环保意识的增强,溴系阻燃剂燃烧时生成较多的烟、腐蚀性气体和有毒气体以及由此引起的严重腐蚀问题,使得其应用受到一定的限制。特别是,在 1986 年,欧洲首先发现含溴体系燃烧产生的产物中含有的多溴二苯醚、四溴双苯并二噁英及四溴双苯并呋喃等致癌物质。2003 年 1 月 27 日,欧盟颁布了《关于报废电子电器设备指令》(WEEE)和 RoHS 指令。WEEE 要求生产

商（包括进口商和经销商）在 05 年 8 月 13 日以后，负责回收处理进入欧盟市场的废弃的电气和电子产品，并在 05 年 8 月 13 日投放市场的电气和电子产品上加贴回收标识。RoHS 指令要求 06 年 7 月 1 日以后投放欧盟市场的新电气和电子产品不得含有铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯（PBB）和多溴二苯醚（PBDE）中的五溴（Penta-BDE）和八溴（Octa-BDE）二苯醚<sup>[10]</sup>。因此，开发对环境友好的新型阻燃剂已成为当今研究的热点。

### 1.3.1.2 新型溴系阻燃剂十溴二苯乙烷的开发

十溴二苯乙烷英文名称为 1, 1- (1, 2-ethanediyl) bis (2, 3, 4, 5, 6-pentabromo) - Benzene 或 Decabromodiphenylethane, 简称为 DBDPE。

DBDPE 是美国 Albemarle（雅宝）公司为替代十溴二苯醚于 20 世纪 90 年代初开发的一个溴系阻燃剂品种，白色粉末，不溶于绝大多数有机溶剂，是一种新型高效添加型阻燃剂，其结构式为：



它的特点是<sup>[11, 12]</sup>：

1 熔点 345℃左右，热稳定性较十溴二苯醚（325℃）高，使它成为高聚物高温加工时首选的溴系阻燃剂。

2 分子结构中没有醚键，不会有产生 PBDD 和 PBDF 的可能，不受 Dioxin 法案限制，且具有好的抗紫外线能力和良好的白度稳定性。

3 在高聚物中不会迁移，即不易起霜，耐候性好，以其阻燃的塑料可以回收循环使用。

4 溴含量 82%，相对分子量为 971（十溴二苯醚相对分子量为 959），与十溴二苯醚有相似的溴含量（十溴二苯醚含溴量为 83%）和分子量。

DBDPE 工业品为平均粒度 3μm、自由流动、微颗粒化的白色结晶粉末，在塑料改性中容易分散，塑料制品颜色自由。作为添加型溴系阻燃剂，DBDPE 在使用过程也需要和锑化物配合使用，配合比例和十溴二苯醚/锑化物比例相同；和十溴二苯醚相比，DBDPE 更适用于高温高粘特性的工程塑料。十溴二苯醚可应用的材料范围内都可换用 DBDPE，可广泛用于抗冲击聚苯乙烯、ABS、聚乙烯、热塑性聚脂、聚碳酸酯、聚酰胺等热塑性材料的阻燃，十溴二苯乙烷不属

于多溴二苯醚，在燃烧中不产生多溴联苯类及多溴联苯醚类物质。是十溴二苯醚最为理想的替代品<sup>[13]</sup>。DBDPE 工业化成本比十溴二苯醚稍高。

DBDPE 与十溴二苯醚具有相似的结构和阻燃机理。为提高 DBDPE 阻燃剂的阻燃效果，三氧化二锑是十分重要的协效剂，一般认为，卤素与三氧化二锑反应生成的三卤化锑蒸气密度较大，覆盖在聚合物表面可隔热、隔氧，同时也稀释可燃性气体；三卤化锑分解时还可捕获气相中维持燃烧链式反应的活泼自由基，改变气相中的反应模式，减少反应放热量而减缓或终止反应；在火焰下层的固态或熔融态聚合物中，三卤化锑能促进成炭反应而相对减缓聚合物热分解和氧化分解生成挥发性的可燃物，且生成的炭层将聚合物与火源隔离，阻止可燃性气体的逸出和进入火焰区。卤锑协同体系阻燃作用主要在气相进行，同时兼具凝聚相阻燃作用<sup>[14]</sup>。

Doucet David K. 与 Landry Susan D. 等<sup>[15,16]</sup>采用十溴二苯醚、DBDPE 等溴类阻燃剂与氧化锑复合阻燃 ABS、HIPS，树脂含量 50wt%-85wt%，复合阻燃剂 5wt%-30wt%，冲击改性剂 8wt%-38wt%，通过双螺杆挤出造粒，复合材料具有较高的缺口悬臂梁冲击强度和阻燃性能。

Hussain Saadat<sup>[17]</sup>采用溶剂法制备 DBDPE，L=94-95，a=0-0.3，b=5-6，Y.I.=10-12，并用于阻燃聚烯烃、聚苯乙烯、ABS 等热塑性塑料。当 DBDPE 与金属氧化物并用时，比例在 2:1-4:1 之间，阻燃效果最好。

Ohmoto Hiromi 等<sup>[18]</sup>使用 DBDPE 阻燃结晶聚烯烃。聚烯烃含量 40wt%-80wt%，无机填料 3wt%-40wt%，阻燃剂 7wt%-30wt%，协效阻燃剂 3wt%-15wt%，复合材料可以做用于阻燃部件，不析出，加工性能和使用性能较好。

李荣勋等<sup>[19-22]</sup>采用 DBDPE 阻燃剂对高抗冲聚苯乙烯（HIPS）进行阻燃改性，结果表明，DBDPE 与十溴二苯醚阻燃效果相当，偶联剂处理后的 DBDPE 与  $Sb_2O_3$  复合阻燃剂协同阻燃的 HIPS 具有良好的综合性能，当 DBDPE 与  $Sb_2O_3$  共用比例 2:1 至 3:1 时阻燃效果最佳，优于单独使用时的阻燃效果<sup>[19]</sup>。以 DBDPE 和三氧化二锑（ $Sb_2O_3$ ）作为复合阻燃剂，对聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）进行改性。结果表明，阻燃剂 DBDPE/ $Sb_2O_3$  对 PBT 具有良好的阻燃效果，含 9wt% DBDPE、4wt%  $Sb_2O_3$  的改性 PBT 与纯 PBT 相比，其点燃时间延长，平均热释放速率大大降低，阻燃性能得到很大提高，氧指数可达到 30，热稳定性能基本不变，而其拉伸强度、冲击强度和弯曲强度都随阻燃剂用量的增加先增后降，阻燃剂的最佳质量用量在 12-15 份之间<sup>[20]</sup>。采用 DBDPE 与  $Sb_2O_3$  复合对 PE 进行阻燃改性，结果表明，DBDPE/ $Sb_2O_3$  复合阻燃剂对 PE 有良好的阻燃作用，



质量用量为 18wt% 时, 其氧指数增加到 28, 达到 UL94V-0 级<sup>[21]</sup>。采用 DBDPE 与三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 复合对 PP 进行阻燃改性研究。结果表明, DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  复合阻燃剂在燃烧过程中释放出不可燃气体, 其阻燃机理为气相阻燃; 随着阻燃剂含量增加, 阻燃 PP 的热释放速率和有效燃烧热降低, 氧指数增大; TG 和 DTG 曲线表明, 加入阻燃剂后 PP 的热分解温度升高, 热失重速率降低, 材料的耐热性提高<sup>[22]</sup>。

DBDPE 是一种新的环保型阻燃剂, 具有较好的耐热性, 较高的阻燃效率, 分子结构中没有醚键, 不会有产生 PBDD 和 PBDF 的可能, 不受 RoHS 指令限制。目前, 对 DBDPE 制备技术方面的研究主要集中在降低 DBDPE 中游离溴的含量, 提高 DBDPE 的产率和白度。DBDPE 和十溴二苯醚具有相似的分子结构和阻燃性能, 可以替代十溴二苯醚在很多领域应用。国内在工业产品中已开始使用 DBDPE, 同十溴二苯醚一样, DBDPE 需要配合锑化物使用, 当其比例在 2:1~4:1 时, 具有良好的阻燃效果。

### 1.3.2 无机阻燃体系

无机阻燃剂主要为铝、镁和锑等的氢氧化物和氧化物的水合物, 有氢氧化铝 ( $\text{Al}(\text{OH})_2$ )、氢氧化镁 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、有三氧化二锑、五氧化二锑等品种。其作用机理是这些化合物受热分解, 吸收大量的热, 可降低聚合物的表面温度; 某些化合物还分解出水蒸气, 起到了蓄热和稀释聚合物表面可燃性气体的浓度的作用, 同时生成耐火的金属氧化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ ) 还会催化聚合物的热氧交联反应, 在聚合物表面形成一层碳化膜, 碳化膜会减弱燃烧时的传热、传质效应, 从而达到阻燃的目的<sup>[23]</sup>。

与有机阻燃剂相比, 无机阻燃剂具有稳定性高、不易挥发、烟气毒性低和成本低等优点, 但同时又存在着填充量大、与聚合物结合力小、相容性差和对聚合物的加工以及机械性能影响大等缺点。为了达到阻燃要求, 无机阻燃剂的添加量都很大, 因此对 ABS 树脂的力学性能影响较大, 特别是抗冲击性能, 故 ABS 树脂一般不采用无机阻燃剂作为主阻燃剂。为克服这一缺点, 减少无机阻燃剂在聚合物中的添加量, 一种办法是将阻燃剂颗粒细微化<sup>[24]</sup>, 另一种办法是采用包覆技术对阻燃剂表面改性, 或采用偶联剂进行改性, 来提高其与聚合物的相容性<sup>[25]</sup>。

### 1.3.3 磷系阻燃剂

#### 1.3.3.1 红磷阻燃

红磷因为只含有阻燃元素磷，所以它的阻燃效率比其它含磷阻燃剂的阻燃效率高。其阻燃机理为：受热分解，形成具有极强脱水性的偏磷酸，既覆盖在材料的表面，又在表面加速脱水炭化，从而使燃烧的聚合物表面炭化，炭化层一方面可减少可燃气体的放出，另一方面还具有吸热作用；另外，红磷与氧形成  $PO\cdot$  自由基进入气相后，可捕捉大量  $H\cdot$ 、 $HO\cdot$  自由基。但在使用时，存在以下问题：易燃，易爆炸，与空气长期接触会放出剧毒  $PH_3$  气体；本身为红色，易使制品着色；容易吸水，与聚合物相容性差。红磷阻燃剂适合于阻燃含氧或有羟基的聚合物，发展的趋势是对表面进行包覆处理。

对于不含氧的聚合物，磷系阻燃剂只能发挥气相阻燃作用。在 ABS 树脂中，单独使用红磷阻燃效果并不明显，一般添加 5%~10% 的红磷或其微胶囊，氧指数仅达到 22~23，垂直燃烧不能通过，但与其它阻燃剂混合使用可明显提高阻燃效果。

#### 1.3.3.2 聚磷酸铵

聚磷酸铵 (APP) 是除红磷以外最重要的磷系阻燃剂。APP 比有机阻燃剂价廉，毒性低，可单独或与其它阻燃剂复合用于塑料的阻燃。高温下，APP 迅速分解成氨气和聚磷酸，氨气可以稀释气相中的氧气浓度，从而起阻止燃烧的作用；聚磷酸是强脱水剂，可使聚合物脱水炭化形成炭层，隔绝聚合物与氧气的接触，在固相起阻止燃烧的作用。APP 分解温度约为  $250^\circ\text{C}$ ，聚合度在 10-20 之间为水溶性的，聚合度大于 20 难溶于水。由于它的热稳定性较低，水溶性较大，APP 通常是与含氮化合物的协同剂一起使用。

#### 1.3.3.3 有机磷系阻燃剂

有机磷系阻燃剂主要有磷酸酯、亚磷酸酯等，其阻燃机理为：一方面阻燃剂受热分解产生磷酸、偏磷酸、聚偏磷酸，这些含磷酸具有强烈的脱水性，可使聚合物表面脱水炭化，而单质碳不能发生产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧，所以，具有阻燃作用；另一方面阻燃剂受热产生  $PO\cdot$  自由基，可大量吸收  $H\cdot$ 、 $HO\cdot$  自由基，从而中断燃烧反应。

有机磷阻燃剂的发展方向是合成大分子磷阻燃剂，大分子磷阻燃剂与 ABS

树脂基材相容性好, 可以获得较好的阻燃性能、力学性能、耐热性能和耐水解性能。为了提高有机磷阻燃剂对纯 ABS 树脂的阻燃效率, 可以选用成炭剂与阻燃剂复配进行阻燃处理, 使 ABS 燃烧时在成炭剂的作用下生成炭层, 保护下层基质不继续燃烧、不产生熔滴、抑制生烟量、减少有毒黑烟的生成。

### 1.3.4 氮系阻燃剂

氮系阻燃剂主要是三聚氰胺、三聚氰胺氰尿酸和三聚氰胺磷酸酯, 是阻燃剂市场最具有发展潜力的品种。其阻燃机理为: 受热放出  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  气体, 降低了空气中氧和高聚物受热分解时产生的可燃气体浓度; 生成的不燃性气体, 带走了一部分热量降低了聚合物表面的温度; 生成的  $\text{N}_2$  能捕获自由基, 抑制高聚物的连锁反应, 从而阻止燃烧。

三聚氰胺单独使用效果并不太好, 需和其它阻燃剂复合使用, 最常见的是和聚磷酸胺、季戊四醇复配使用。三聚氰胺氰尿酸和三聚氰胺磷酸酯, 氮系阻燃剂可单独使用或复配使用。氮系阻燃剂目前主要应用在聚烯烃和聚酰胺中, 对于非增强尼龙, 添加量在 8% 时可燃等级就能达到 UL94V-0 级; 对于 PP, 添加量在 25% 时可燃等级就能达到 UL94V-0 级。三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸盐、三聚氰胺焦磷酸盐也可用于阻燃 ABS。

近年来, 以磷、氮为主要组成的膨胀型阻燃剂成为 ABS 树脂无卤化阻燃研究的新的发展方向。在探索无卤阻燃 ABS 树脂的道路上, 选用综合性能优异的膨胀型阻燃剂有广阔的研究前景, 关键在于优化体系的组成, 找到与 ABS 树脂类型相匹配的成炭剂和改性剂, 使得 ABS 树脂在燃烧时膨胀成炭, 达到阻燃要求。

## 1.4 膨胀阻燃体系研究进展

膨胀阻燃及成炭技术首先由意大利的 Camino 等<sup>[26]</sup>在膨胀阻燃涂料的基础上发展起来。添加膨胀阻燃体系 (IFR) 的聚合物燃烧时会在表面上形成一层均匀的炭质泡沫层, 此炭层在凝聚相能起到隔热、隔氧、抑烟和防融滴的作用, 且无卤、低烟、低毒、无腐蚀性气体。因此, 膨胀阻燃技术已成为非常活跃的阻燃研究领域之一。

## 1.4.1 膨胀型阻燃剂的分类

### 1.4.1.1 P-N 型膨胀阻燃剂

这类阻燃剂又被成为化学膨胀型阻燃剂，一般是以 P、N、C 为主要核心成分的复合阻燃剂，通常由碳源（成碳剂）、酸源（脱水剂）和气源（膨胀剂）三部分组成。

碳源是能生成膨胀多孔碳层的物质，一般是含碳丰富的多官能团（如—OH）成碳剂，如季戊四醇及其二缩醇、三缩醇，淀粉等。碳源的有效性和活性羟基的数量有关。碳源应在其比自身或聚合物基体分解前的较低温度下与碳化催化剂反应。

酸源一般是在加热条件下释放无机酸的化合物。无机酸要求沸点高，而氧化性不太强，如 APP 为常用的脱水剂。它必须能使含碳多元醇脱水，但在火灾发生之前不宜发生脱水反应，所以常用的酸源都是盐或酯。酸源释放酸应在低于多元醇的分界温度下进行。

气源是受热放出惰性气体的化合物，一般是铵类和酰胺类物质，如尿素、蜜胺、三聚氰胺等。这些能发泡膨胀的物质须在适宜的温度下分解，并产生大量气体。

P-N 型膨胀阻燃剂分单体型膨胀阻燃剂和混合型膨胀阻燃剂。

#### 1 单体型膨胀阻燃剂

这类阻燃剂是指炭源、酸源和气体共同存在于同一分子内，结构中一般都含有自由的、可离子化的氢的衍生物，如是才能在加热时产生膨胀作用。为降低单体型 IFR 体系的吸湿性，提高热稳定性和阻燃效率，合成集酸源、碳源和膨胀源于一身的“三位一体”的膨胀型阻燃剂是大势所趋，由于分子量大，这种聚合物具有许多一般 IFR 体系不可比拟的优点。

#### 2 混合型膨胀阻燃剂

这类阻燃剂同样是由磷酸盐、多元醇和含氮化合物三部分组成的混合物。其中比较典型的的就是聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺（APP/PER/MEL）阻燃体系。

APP 是除红磷以外最重要的无机磷系阻燃剂。APP 比有机阻燃剂价廉，毒性低，可单独或与其它阻燃剂复合用于塑料的阻燃。高温下，APP 迅速分解成氨气和聚磷酸，氨气可以稀释气相中的氧气浓度，从而起阻止燃烧的作用；聚磷酸是强脱水剂，可使聚合物脱水炭化形成炭层，隔绝聚合物与氧气的接触，在固相起阻止燃烧的作用。APP 分解温度约为 250℃，由于它的热稳定性较低，水溶性较大，APP 通常是与含氮化合物的协同剂一起使用。

三聚氰胺（MEL）是阻燃剂市场最具有发展潜力的品种。其阻燃机理为：受热放出  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  气体，降低了空气中氧和高聚物受热分解时产生的可燃气体浓度；生成的不燃性气体，带走了一部分热量降低了聚合物表面的温度；生成的  $\text{N}_2$  能捕获自由基，抑制高聚物的连锁反应，从而阻止燃烧。三聚氰胺单独使用效果并不太好，需和其它阻燃剂复合使用，最常见的是和聚磷酸胺、季戊四醇复配使用。

其作用机理如下<sup>[27-30]</sup>：

膨胀型阻燃剂主要通过形成多孔泡沫炭层而在凝聚相起阻燃作用。此炭层是经历以下几步形成的：

1 在较低温度下由酸源放出能酯化多元醇和作为脱水剂的无机酸。

2 在稍高于释放酸的温度下，无机酸与多元醇进行酯化反应，而体系中的胺则作为酯化反应的催化剂，使酯化反应加速进行。

3 体系在酯化前或酯化过程中融化。

4 反应过程中水蒸气和由气源产生的不燃性气体使已处于熔融状态的体系膨胀发泡，同时，多元醇和酯脱水成炭，形成无机物及炭残余物，并且体系进一步膨胀发泡。

5 反应接近完成时，体系焦化和固化，形成多孔泡沫炭层。

上述各步反应几乎同时发生，但又须按严格的顺序进行。即首先酸源分解产生酸，其次须与多元醇反应，含氮化合物加速此反应；接着生成的酯必须开始脱水成炭，并同时放出气体。如果其中任何一个反应不能适时进行，则影响阻燃效果。

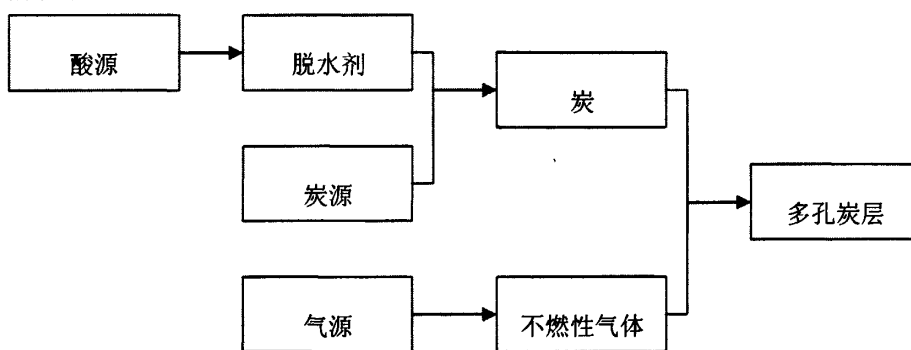


图 1-2 多孔膨胀炭层形成示意图

Fig.1-2 Formation schematic drawing of expansion char

#### 1.4.1.2 可膨胀石墨

可膨胀石墨（Expandable Graphite, EG，又可称为石墨层间化合物 Graphite

Intercalation Compound, GIC) 是一种新型无卤阻燃剂, 它是由天然石墨经浓硫酸酸化处理, 然后水洗、过滤、干燥后在 900-1000℃下膨化制得。EG 被迅速加热至 300℃以上时, 可沿结晶结构的 C-轴方向膨胀数百倍。膨胀后的石墨由原来的鳞片状变成密度很低的“蠕虫”状, 形成了一个高效绝热、隔氧层<sup>[31]</sup>。EG 在阻燃过程中起到以下作用: 在高聚物表面形成坚韧的炭层, 将可燃物与热源隔开; 膨胀过程中, 大量吸热, 降低了体系的温度; 膨胀过程中, 释放夹层中的酸根离子, 促进脱水碳化, 并能结合燃烧产生的自由基从而中断链反应。EG 与磷化合物、金属氧化物复合使用, 能产生协同作用, 加入少量就能达到阻燃目的<sup>[32]</sup>。

EG 的成炭效果和阻燃性能又取决于其膨胀倍率, 膨胀倍率越大, 成炭和阻燃效果越好。而 EG 的膨胀倍率又与其粒径大小有直接的关系, 粒径越大, 膨胀倍率越高, 反之, 膨胀倍率越小。但是, EG 的粒径越大, 对 ABS 的冲击韧性等性能影响越大。因此, 需要选择合适粒径的 EG, 优化 EG 的用量, 平衡阻燃 ABS 的阻燃性能与其他性能的关系。

#### 1.4.2 膨胀型阻燃剂存在的问题<sup>[33]</sup>

和其它阻燃体系相比, 膨胀阻燃体系具有其它阻燃剂难以比拟的特点, 但其自身也有许多需要解决的问题:

##### 1 吸湿性大<sup>[34]</sup>

膨胀型阻燃剂的吸湿性问题一直困扰着人们。就 APP/PER/MEL 体系来说, 首先, APP 是一种白色结晶化合物, 短链 APP 具有水溶性, 而且部分分解的 APP 产生的偏磷酸最终会转化为  $P_2O_5$ , 产生吸潮性。其次, PER 会因端基-OH 的亲水性而产生吸潮、迁移现象, 使制品表面“起霜”, 产生白斑或失去光泽。

##### 2 起始分解温度较低, 热稳定性较差。

APP 和 PER 的热稳定性不足, 特别是国产 APP 有较强的吸湿性, 因组分中多含小分子化合物, 导致热稳定性不好, 不能满足耐高温工程塑料的加工要求。

##### 3 阻燃剂分散差, 添加量大。

##### 4 与塑料相容性差

通常使用的 APP 和 PER 聚合度较低, 与塑料相容性较差, 一方面会影响阻燃材料的物理机械性能, 另一方面, 在放置较长时间后, 因部分阻燃剂析出至材料表面, 降低了它的阻燃性能, 也会造成吸潮。

### 1.4.3 膨胀阻燃技术研究进展

随着阻燃技术的不断发展,对膨胀阻燃塑料的综合指标的要求也越来越高,既要达到规定的阻燃级别,又要具有良好的物理机械性能、热/光稳定性和耐老化性等。对于塑料膨胀阻燃技术的研究主要表现在以下几个方面:

#### 1.4.3.1 表面改性技术

表面改性技术是指用物理、化学、机械等方法对粉体膨胀型阻燃剂颗粒表面进行处理,借以改变阻燃剂表面的物理化学性质,满足塑料阻燃材料的需要。

夏英等<sup>[35]</sup>将 ABS-g-AA 接枝物应用于 ABS/IFR/蒙脱土(MMT)无卤阻燃体系中时发现,ABS-g-AA 接枝物的加入使复合材料的冲击强度提高了 1.7 倍,断裂伸长率提高了近 6 倍,复合材料的力学性能得到了有效改善。

Ravadits I<sup>[36]</sup>研究了以有机硼硅(OBSi)处理的 APP/PER 阻燃 PP 材料表面,得到 IFR/OBSi 阻燃系统,认为处理后的阻燃系统效果明显改善。

郝建薇等<sup>[37]</sup>采用聚乙烯醇(PVA)、钛酸酯偶联剂对 EG 的表面进行了改性,同时将改性 EG 阻燃聚异氰脲酸酯改性聚氨酯泡沫塑料(PIR-RPUF),并通过沉降试验发现 EG 在塑料中的分散稳定性显著提高;X 射线光电子能谱表面分析指出改性 EG 表面存在大量羟基官能团。

#### 1.4.3.2 微胶囊化处理技术

微胶囊(MC)化是指用涂层薄膜或壳材料均质敷涂微小的固体颗粒、液滴或气泡。含固体颗粒的微胶囊的形状基本与囊内固体相同,而含液体或气体的微胶囊形状一般为球形<sup>[38]</sup>。对填料型阻燃剂来说,其实质是在微粒表面上覆盖一层均质且具有一定厚度的薄膜,以此增加填料分散而提高阻燃效能的表面改性方法。采用微胶囊化技术对膨胀型阻燃剂进行包裹改性,可以改善膨胀型阻燃剂的吸潮性,防止有效的阻燃成分在阻燃系统内的迁移和飘移,进一步改进膨胀型阻燃剂与基体的相容性,从而达到提高阻燃材料性能的目的。

丁著明<sup>[39]</sup>提出采用微胶囊技术对 APP 进行包覆处理,SEM 照片显示 MC 化的阻燃剂加入后增加了与塑料的相容性。

德国专利报导<sup>[40,41]</sup>用三聚氰胺甲醛树脂微胶囊化 APP,与未 MC 化的 APP 相比,MC 化的 APP 水溶性由 25℃的 8.2%和 60℃的 62%分别降至 0.2%和 0.8%。

芦笑梅等<sup>[42,43,44]</sup>使用 EVA 对 APP 制成的 IFR 进行包覆改性,将合成的防潮型膨胀阻燃剂应用于阻燃 PP,试验结果表明,采用此法制得的 IFR 可显著提高其与 PP 的相容性,具有阻燃、防潮、增韧效果。

马志领等<sup>[45]</sup>选用 RY 界面接枝剂, 一端含有能与活泼 H 反应的基团, 与 IFR 颗粒表面的 -NH-, -OH 基团反应, 另一端含有与底材相容性好的油性基团, 通过表面接枝的方法, 将 IFR 微胶囊化, 电镜和流变性试验证明该技术增强了阻燃剂与 PP 的相容性。

### 1.4.3.3 协同阻燃技术

对膨胀型阻燃剂进行复配, 可降低阻燃剂用量与生产成本, 提高阻燃剂的阻燃性能, 尽可能减少对材料物理机械性能的影响。

刘敏江等<sup>[46]</sup>采用红磷、APP、PER、MEL 等无卤阻燃剂构成的多种阻燃体系对 PP 进行了阻燃研究, 结果表明化合物之间具有很好的阻燃协同作用, 四者配比为 5:30:10:1, 总添加量为 46 份时, 极限氧指数最高可达 40.2。

张宏伟等<sup>[47]</sup>研究了膨胀型无卤阻燃体系协同阻燃 PP, 发现协同阻燃剂的加入显著提高了 PP 的阻燃性能, 彻底克服了熔滴现象, 抑烟效果显著。

徐建华等<sup>[48]</sup>将纳米双羟基复合金属氧化物与 APP 复配, 用于 PA6/PP 共混体系, 金属氧化物提高阻燃剂的阻燃效果, 扩大了阻燃剂的应用领域, Mn 和 Zn 二价金属离子可在 APP 分子间产生交联, 同时释放出氨气和水, 产生良好的协同阻燃效果。

郭玉花等<sup>[49]</sup>在 TPU/CPE 二元共混改性体系的基础上, 添加膨胀型阻燃剂 HT2931, 对所构成的 TPU 阻燃体系进行了研究, 结果表明, 体系有较好的阻燃性能, 可达到 FV-0 级, 并有较好的力学性能。

马志领等<sup>[50]</sup>用 PA6 代替季戊四醇作为成碳剂, 加入纳米蒙脱土 (nano-MMT) 作为阻燃剂的协效剂后可克服膨胀型阻燃 PP 有融滴、阻燃效果差的缺点。

Chiu、Shih - Hsuan 等<sup>[51]</sup>在 APP 阻燃聚丙烯中加入一定量的氢氧化镁, 结果表明, CO 浓度和烟密度显著下降, 而且混合物阻燃性非常好。

Bourigot 等<sup>[52]</sup>将 PA-6、粘土纳米粒混合作为膨胀型阻燃剂的成碳剂用于乙烯-醋酸乙烯共聚物中, 结果发现粘土能提高磷碳质结构的热稳定性, 从而提高碳层对火焰的屏障效应, 碳层具有类似陶瓷的性质, 可以充当很好的保护层, 能显著提高材料的力学和防火性能。

Bourigot 等<sup>[53]</sup>还研究了在 PP/APP/乙丙橡胶 (EPR) 体系中加入 0.5~1.0% 的沸石, 材料的氧指数提高 5~7 个单位, 沸石的存在可帮助形成更好的碳层。

Zilbermanl 等<sup>[54]</sup>研究发现, 在 EVA 中, 用 APP 或者蜜胺替代一定量的 Al(OH)<sub>3</sub>, 由于形成了膨胀的碳层, 热释放速率和失重速率将会减慢, 抑烟性能有所提高。



欧育湘等<sup>[55]</sup>采用聚磷酸蜜胺 (MPP) /季戊四醇/聚磷酸铵三元膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯, 阻燃 PP 的火灾性能指数 (FPI) 可为未阻燃者的 2 倍, 火灾危险性大为降低。

郝建薇等<sup>[56]</sup>用氧指数 (LOI) 法研究了 EG 与 APP、磷酸三乙酯 (TEP)、MAL、三聚氰胺氰脲酸盐 (MC) 等无卤阻燃剂在聚氨酯泡沫塑料 (RPUF) 中的协同阻燃作用, 发现 EG 与两种含磷阻燃剂 APP 和 TEP 的协同效果最好。

张忠厚等<sup>[57]</sup>研究了 EG、红磷协效阻燃聚丙烯性能的影响, 结果表明:当 W (复合阻燃剂)=10%, m (EG) : m (红磷)=2 : 1 时, 复合材料的 LOI 为 23.4, 缺口冲击强度为 0.71KJ/m<sup>2</sup>。

#### 1.4.3.4 阻燃剂的共聚

研制“三位一体”的共聚型 IFR 是阻燃技术重要的发展方向。该 IFR 阻燃塑料最突出的特点是吸湿性有效降低, 热稳定性提高。但是由于该类大分子物质中各组分的配比固定, 不同塑料所需要的最佳配比不同, 有待进一步研究和完善<sup>[58]</sup>。

马志领等<sup>[59]</sup>选用以五氧化二磷、季戊四醇和三聚氰胺为原料, 制得的三要素同时存在的膨胀型阻燃剂 (IFR), 考察了酸式磷酸酯作为 IFR/PP 体系的偶联剂, 对材料的性能的影响, 并对其偶联机理进行了探讨, 性能测试和扫描电镜 (SEM) 结果表明, 酸式磷酸二辛酯是体系有效的偶联剂。

胡云楚等<sup>[60]</sup>研究了以二氨基双酚 A、三氯氧磷和三聚氰胺为原料合成磷酰胺类磷氮系膨胀型阻燃剂的最佳反应条件为, 二氨基双酚 A、三氯氧磷、三聚氰胺的摩尔比为 1:3:8, 用乙醚作分散介质, 回流时间为 5h。

王雪峰等<sup>[61]</sup>以双季戊四醇/多聚磷酸/五氧化二磷和三聚氰胺为原料, 合成了膨胀型环状类磷酸酯蜜胺盐阻燃剂, 阻燃 PP 热稳定性提高, 阻燃剂添加 40 份时, LOI 可达 33.6。

董延茂等<sup>[62]</sup>以淀粉、多聚磷酸、三聚氰胺等为原料合成了淀粉磷酸酯蜜胺盐, 研究表明, 在 120℃下, 当用量为淀粉的 60%, 反应时间为 6h 时, 可以得到高产率的淀粉磷酸酯, 其结合磷最高可达到 4.2%。

欧育湘<sup>[63]</sup>等以聚磷酸蜜胺 (MPP) 为基的三元膨胀型阻燃剂阻燃 PA6, 阻燃剂添加 30 份时, 氧指数达 31.2, 达到了 UL94V-0 级。

#### 1.4.4 膨胀型阻燃剂的发展趋势

膨胀阻燃塑料在燃烧时有低烟、低毒、无腐蚀性气体等优点, 但磷氮类膨

胀型阻燃剂阻燃塑料存在着吸湿性大、热稳定性和相容性差等问题。通过对 IFR 进行表面改性和微胶囊化可以改善复合材料两相的相容性；协同阻燃技术可以提高复合材料的阻燃效果；共聚型膨胀阻燃剂可以改善复合材料的热稳定性和吸湿性。膨胀型阻燃剂的表面处理、微胶囊化、协同阻燃以及合成“三位一体”IFR 是塑料膨胀阻燃技术的发展方向。

## 1.5 本课题的难点、创新之处和主要研究内容

### 1.5.1 本课题的难点

单独使用 ABS 时阻燃性较差，在实际应用中要添加阻燃剂来改善其阻燃效果，而添加阻燃剂会降低 ABS 的物理性能，尤其是制品的抗冲击性能大幅度下降，而且通常阻燃剂的价格是 ABS 的 2~3 倍，使产品的成本提高。寻找高效、符合环保要求的阻燃剂，同时对复合材料进行增韧改性是本课题的难点和重点。

### 1.5.2 创新之处

1 系统地研究 EG 阻燃 ABS 的热稳定性、热降解动力学、热降解机理、燃烧过程、阻燃机理等内容，得到综合性能优异的环保型阻燃 ABS，为 EG 的推广应用提供理论依据。

2 针对目前膨胀阻燃体系存在的问题，系统地研究 IFR 阻燃 ABS 的燃烧过程、热稳定性、热降解动力学、阻燃机理、吸水性、相容性以及组分之间的协同阻燃效应等内容，为 ABS 树脂的无卤阻燃开拓新的发展方向。

### 1.5.3 主要研究内容

本研究课题对膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 树脂的性能进行了系统研究，并利用锥形量热仪、热失重 (TG)、热红联用及其它热分析手段，对阻燃机理进行了探索。

1 采用锥形量热仪、热失重、热红联用等方法系统研究了 EG 阻燃 ABS 的热稳定性、热降解动力学、热降解机理、燃烧过程，并对其阻燃机理进行了研究。

2 研究了 EG、APP/PER/MEL 复合体系对 ABS 的阻燃性能、热稳定性和物理机械性能的影响。

3 研究了 EG、DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合体系对 ABS 的阻燃性能、热稳定性能、热降解动力学、热降解机理、燃烧过程，并对其阻燃机理进行了研究。

## 第二章 实验方法

### 2.1 主要原料及试剂

ABS 树脂	0215A	中国石油吉林石化分公司
十溴二苯乙烷		寿光卫东化工有限公司
三氧化二锑		云南木利锑业有限公司
可膨胀石墨	150 $\mu\text{m}$	青岛莱西南墅天和石墨股份有限公司
可膨胀石墨	75 $\mu\text{m}$	青岛莱西南墅天和石墨股份有限公司
可膨胀石墨	48 $\mu\text{m}$	青岛莱西南墅天和石墨股份有限公司
可膨胀石墨	37 $\mu\text{m}$	青岛莱西南墅天和石墨股份有限公司
可膨胀石墨	20 $\mu\text{m}$	青岛莱西南墅天和石墨股份有限公司
聚磷酸铵	S-1000	济南晨旭化工有限公司
季戊四醇		天津市巴斯夫化工有限公司
三聚氰胺		山东海化金星化工有限公司

### 2.2 实验仪器及设备

拉力试验机	LJ-1000 型	广州试验仪器厂
双螺杆挤出机	SHJ—30 型	南京吉恩特公司
塑料注射机	JM128M 型	震雄机器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	GIX-DHG 型	山东潍坊医疗器械厂
悬臂梁冲击试验机	XJJU-50 型	承德宝华电器有限公司
锥形量热仪	标准型	英国 FTT 公司
热重分析仪	TG209 型	德国 NETZSCH 公司
氧指数仪	XYC-75	承德市金建检测仪器有限公司
电子分析天平		上海天平仪器厂
傅立叶变换红外光谱仪	TENSOR27	德国 Bruker 公司

## 2.3 制样方法

### 2.3.1 研究工艺路线

ABS、阻燃剂、改性剂等→高速混合→双螺杆挤出→造粒→干燥→注塑→制样→性能测试

### 2.3.2 挤出造粒工艺

在双螺杆挤出机中进行,各段温度: I 145℃, II 160℃, III 175℃, IV 180℃, 机头: 175℃; 真空度: 常规要求; 水冷却。

### 2.3.3 注塑机制样工艺

在塑料注射成型机中进行,料筒温度为: I 180℃, II 200℃, III 215℃, IV 205℃; 模温: 常温冷却; 注射压力: 20~30MPa; 保压时间: 15s。

### 2.3.4 原料干燥

实验前,将挤出造粒的 ABS 复合材料在电热恒温鼓风干燥箱中,90℃下,至少干燥 2 小时,然后进行注塑制样。

## 2.4 测试方法

### 2.4.1 阻燃性能测试方法

执行国家标准 GB/T2408-1996《塑料燃烧性能实验方法 垂直法》

执行国家标准 GB/T2406-1993《塑料燃烧性能实验方法 氧指数法》

执行美国标准 ASTM1354(锥形量热仪法),试样长  $l=100\text{mm}$ ,宽  $b=100\text{mm}$ ,厚  $d=4\text{mm}$ 。

### 2.4.2 机械性能测试方法

执行国家标准 GB/T1040-1992《塑料拉伸性能实验方法》

执行国家标准 GB/T1843-1996 《塑料悬臂梁冲击实验方法》

执行国家标准 GB/T9341-2000 《塑料弯曲性能实验方法》

执行国家标准 GB/T3682-2000 《热塑性塑料熔体质量流动速率和熔体体积流动速率的测定》

执行国家标准 GB/T9342-1988 《塑料洛氏硬度试验方法》

#### **2.4.3 断裂形貌观察**

在 XL30ESEM 扫描电子显微镜上进行。试样面采用缺口冲击断面，观察前进行喷金处理。

#### **2.4.4 热失重实验测试方法**

在氮气或空气气氛下，以每分钟 5℃、10℃、15℃或 20℃的速度从室温升高到 900℃。

#### **2.4.5 热红联用测试方法**

在氮气气氛下，热失重实验升温速度为每分钟 10℃，从室温升至 900℃，红外光谱仪每 3s 扫描一张图片，每 10 次记录一张谱图。

### 第三章 EG 阻燃 ABS 性能的研究

聚合物的无卤阻燃技术具有无毒、低烟、燃烧不释放腐蚀性气体等优点，成为当今阻燃研究的热点。EG 被加热至 200℃左右时开始膨胀，在 500℃可达到最大膨胀体积，可沿结晶结构 C-轴方向膨胀数百倍。形成的多孔保护炭层具有隔热、隔氧、防融滴等作用，具有良好的阻燃效果。但 EG 的膨胀倍率与其粒径大小有关，粒径不同的 EG 其阻燃效果相差较大。本章采用不同粒径的 EG 阻燃 ABS，通过锥形量热仪和热失重实验找到最优的阻燃粒径，并且对 EG 阻燃 ABS 的燃烧性能、热稳定性及其阻燃机理进行了研究。

#### 3.1 EG 阻燃 ABS 的锥形量热仪数据分析

锥形量热仪 (cone calorimeter, CONE) 是火灾实验技术史上首次依靠严密的科学基础设计且使用比较简便的小型火灾燃烧性能实验仪器，是火灾科学与工程研究领域一个非常重要的技术进步，有人甚至称之为火灾实验技术史上革命性的进展。应用锥形量热仪可以模拟燃烧过程，测定材料的热释放速率 (Heat Release Rate, 简称 HRR)、总释放热 (Total Heat Release, 简称 THR)、质量损失速率 (Mass Loss Rate, 简称 MLR)、有效燃烧热 (Effective Heat Combustion, 简称 EHC)、烟生成速率 (Smoke Produce Rate, 简称 SPR)、总烟释放量 (Total Smoke Rate, 简称 TSR)、耐点燃时间 (Time to Ignition, 简称 TTI) 等燃烧特性。这些性能参数的测定是在稳定、真实、易于控制的条件下得到的，且能够在不同时间、地点重复操作，可以表征、评价材料的阻燃性能和阻燃机理。

##### 3.1.1 EG 阻燃 ABS 的热释放速率分析

热释放速率 (HRR)、峰值热释放速率 (PHRR) 和平均热释放速率 ( $AvHRR$ ) 是评价材料潜在火灾危险性的最重要参数。HRR、PHRR 和  $AvHRR$  越大，则材料的烧放热量越大，形成的火灾危害性就越大。

图 3-1 为纯 ABS 和 20wt% EG 阻燃 ABS 复合材料各样品的 HRR 曲线，可以看出：纯 ABS 的 PHRR 为  $1165.43 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，分别添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$ 、48 $\mu\text{m}$ 、37 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$  EG 的复合材料的 PHRR 分别为  $202.72 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $231.43$

$\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $298.58\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $319.87\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $400.23\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，添加 20wt%  $150\mu\text{m}$  EG 改性 ABS 的 PHRR 在三者中最小，阻燃效果提高最多，火灾危害性也最小。这说明 EG 粒径越大，复合材料的阻燃性能越好。

从图 3-1 可以看出，纯 ABS 的点燃时间为 25s，添加 20wt%  $150\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $37\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$  EG 后各样品的点燃时间分别为 21s、19s、21s、20s、20s，加入 EG 后，复合材料的点燃时间降低，这可能是由于加入石墨以后复合材料的初始热失重温度降低所致。而且添加阻燃剂之后，PHRR 出现的时间比纯 ABS 提前，说明 EG 加入 ABS 之后，材料的热稳定性降低，并且可以分析出 EG 在复合体系中率先分解。

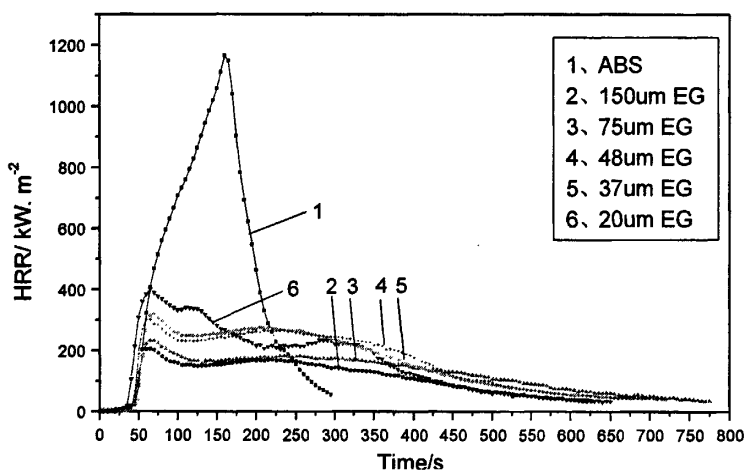


图 3-1 EG 阻燃 ABS 的热释放速率曲线

Fig.3-1 The heat release rate of flame retardant EG-ABS composites

与纯 ABS 相比，我们可以发现 20wt%  $150\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $37\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 的 HRR 曲线有一段稳定燃烧段，这一段说明 EG 在复合材料燃烧时，炭层的逐渐生成阻断热量传递和氧气的扩散，起到了延缓燃烧作用。同时我们发现， $75\mu\text{m}$  与  $48\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 的平稳段较长，这说明  $75\mu\text{m}$  与  $48\mu\text{m}$  EG 形成的炭层较稳定，阻隔效果好，延长了燃烧时间所以阻燃效果较好。添加  $20\mu\text{m}$  EG 的 ABS 燃烧 HRR 曲线几乎没有平坦区，可以认为几乎没有形成稳定的炭层或者所形成的炭层容易被破坏造成阻燃效果不佳。

平均热释放速率为一定时间内热释放速率的平均数值，在 50s—300s，复合材料各样品基本处于稳定燃烧阶段，对应图 2 中则表现为一段较平直的曲线，比较 EG 阻燃 ABS 复合材料各样品的  $\text{AvHRR}$ ，添加 20wt%  $150\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $37\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$  EG 之后分别为  $159.93\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $178.85\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $251.88\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $261.06$



$\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $274.36 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ，其中添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$  EG 之后样品 AvHRR 最低，添加 20wt% 20 $\mu\text{m}$  EG 之后复合材料 AvHRR 最高，表明其阻燃效果最差，这也证明了 EG 粒径越大，复合材料的阻燃性能越好。

### 3.1.2 EG 阻燃 ABS 的质量损失速率分析

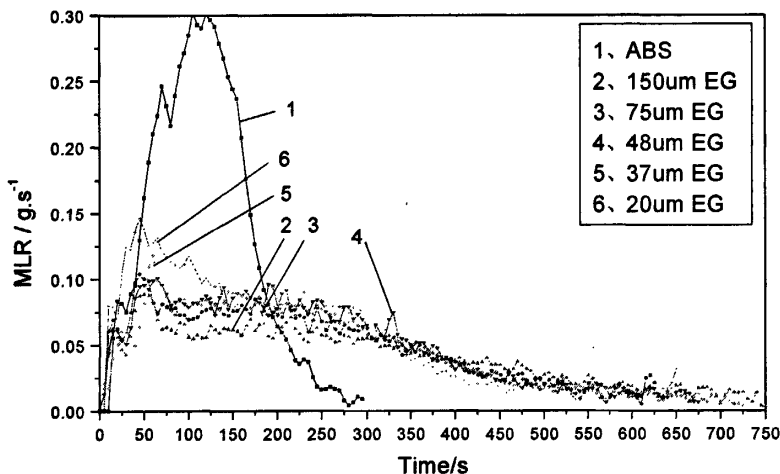


图 3-2 EG 阻燃 ABS 的质量损失速率曲线

Fig.3-2 The mass loss rate of flame retardant EG-ABS composites

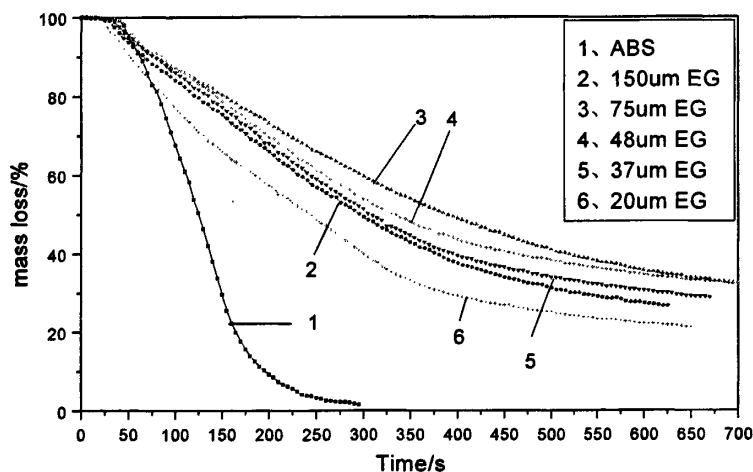


图 3-3 EG 阻燃 ABS 的质量损失曲线

Fig.3-3 The mass loss of flame retardant EG-ABS composites

质量损失速率 (MLR) 是指燃烧样品在燃烧过程中质量随时间的变化率，单位为  $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ，它反应了材料在一定火强度下的热裂解、挥发及燃烧程度。

由图 3-2 可以看出, 在 0s~50s, EG 阻燃 ABS 复合材料的 MLR 曲线基本重合, 之后, 纯 ABS 的 MLR 曲线继续上升, 而不同粒径 EG 阻燃 ABS 复合材料的 MLR 曲线呈下降趋势, 说明 EG 阻燃 ABS 复合材料阻燃性能良好。不同粒径 EG 阻燃 ABS 复合材料的 MLR 曲线同时出现峰值, 说明 EG 的粒径大小与 PMLR 出现时间无关。

纯 ABS 的 PMLR 为  $0.30\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$ 、48 $\mu\text{m}$ 、37 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$  EG 后各样品的 PMLR 分别为  $0.10\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.09\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.10\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.12\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $0.14\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ , PMLR 均大幅度降低, 推断出现以上现象的原因是因为<sup>[64]</sup>, EG 的多孔炭层的屏障作用不仅可以延缓聚合物的热分解, 起到固相阻燃的作用, 同时还可以阻止有机物燃烧后灰分的挥发, 从而使聚合物的 MLR 降低。

图 3-3 为纯 ABS 和 EG 阻燃 ABS 的质量损失曲线, 观察一下复合材料燃烧之后各样品的残炭量, 纯 ABS 的残炭量基本为零, 现场观察也发现纯 ABS 完全燃烧, 基本无残余。添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$ 、48 $\mu\text{m}$ 、37 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$  EG 后各样品的残炭量分别为 26.51%、30.41%、31.81%、28.79%、21.22%, 成炭量大大提高, 阻燃效果提高显著。现场观测结果显示, 添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$  EG 形成了厚的膨胀炭层, 但此炭层疏松多孔, 而添加 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 体系形成了较为致密的膨胀石墨炭层, 膨胀石墨之间接触较为紧密, 炭层孔洞较少, 均匀, 孔壁较厚, 其残炭量也最多, 因此, 具有更好的隔热、隔氧作用, 有利于体系阻燃性能的提高。

### 3.1.3 EG 阻燃 ABS 的生烟速率分析

生烟速率 SPR 被定义为比消光面积与质量损失速率之比, 即  $\text{SPR} = \text{SEA}/\text{MLR}$ , 单位为  $\text{m}^2/\text{S}$ 。生烟速率越大, 烟密度增长越快, 所提供给人逃生的时间越短, 因此火灾危害性越大。

图 3-4 为纯 ABS 和 EG 阻燃 ABS 复合材料各样品的 SPR 曲线, 由图 3-4 可以看出, 与纯 ABS 相比, EG 阻燃 ABS 复合材料各样品 SPR 均有大幅度的下降, 表明 EG 具有成炭作用, 可以有效的抑制生烟量。添加 75 $\mu\text{m}$  与 48 $\mu\text{m}$  EG 的复合材料样品 SPR 下降幅度最大; 且曲线基本重合, 说明其抑烟效果最好; 添加 150 $\mu\text{m}$  与 37 $\mu\text{m}$  EG 的复合材料除 50s 左右出现的第一个峰以外, 在 200s 处又出现一个峰值, 这是由于其炭层松散, 结构遭到破坏所致, 添加 75 $\mu\text{m}$  与 48 $\mu\text{m}$  EG 的复合材料样品在 200s 处没有峰值, 其炭层结构致密; 添加 20 $\mu\text{m}$  EG 的复合材料样品的 SPR 下降最小, 其成炭量最少。总体来说, EG 阻燃 ABS 成炭量越大, 炭层结构越稳定, 其抑烟效果越好。

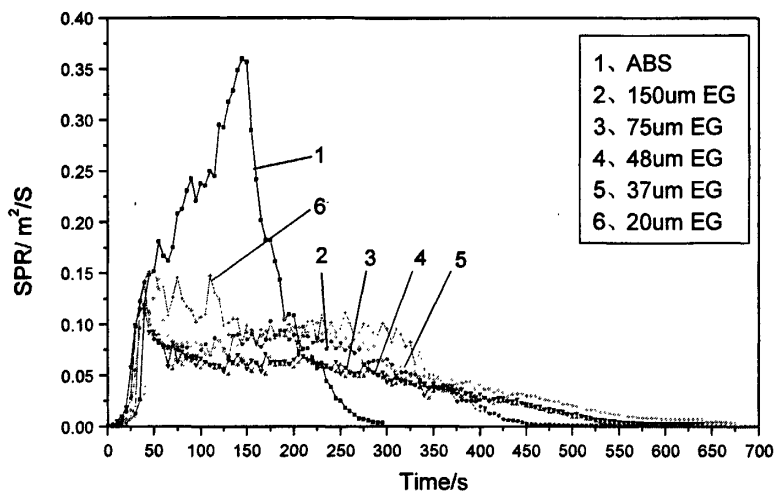


图 3-4 EG 阻燃 ABS 的生烟速率曲线

Fig.3-4 The smoke generation rate of flame retardant EG-ABS

### 3.1.4 EG 阻燃 ABS 的有效燃烧热分析

有效燃烧热表示燃烧过程中材料受热分解形成的挥发物中可燃烧成分燃烧释放的热，单位为 MJ/kg。有效燃烧热可以反映材料在气相中有效燃烧成分的多寡，能够帮助分析材料燃烧和阻燃机理。我们以添加 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 的 ABS 锥形量热仪动态燃烧数据结合热释放速率分析 EG 的阻燃机理。

首先 60s~120s 之间这一段热释放速率下降并且下降速率很快，通过锥形量热仪的 HRR 动态数据可以发现从 60s 最大值的 298.58kW·m<sup>-2</sup> 下降到 120s 的 229.85 kW·m<sup>-2</sup>，下降幅度达 23.02%。EHC 也同时下降，但下降幅度较小，从动态数据可以看出从 60s 最大值的 26.93MJ/kg 下降到了 120s 最小值的 23.29MJ/kg，下降幅度达 13.51%。这一段应该 EG 层间化合物开始分解膨胀，气体溢出隔热隔氧起到阻燃作用。

随着 EG C-C 键之间膨胀形成稳定的炭层保护，120s~360s HRR 先出现稳定的阻燃段，此段是阻燃的主要阶段，HRR 从 120s 的 229.85KW/m<sup>2</sup> 变化到 360s 的 215.71KW/m<sup>2</sup>，曲线平稳，往后发展一直处于降低的趋势。EHC 在这一段处于一直上升的趋势，从 120s 的 23.29MJ/Kg 平稳一段后就一直处于升高趋势。MLR 在 120~360s 之间处于下降趋势。可见在这段时间范围内，为凝聚相阻燃机理，此段炭层稳定，覆盖面广，炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

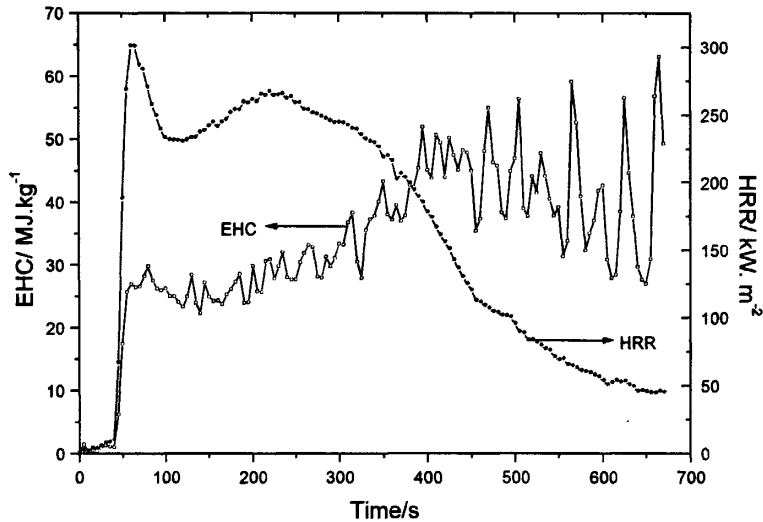


图 3-5 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 的有效燃烧热和热释放速率曲线  
Fig.3-5 The EHC and HRR of flame retardant 48 $\mu\text{m}$  EG-ABS composites

从 360s 向后 HRR 处于下降趋势，EHC 不稳定，这一段炭层遭到破坏，燃烧残渣的继续燃烧，MLR 和 SPR 几乎都是趋向于零。此段对燃烧机理的分析影响不大。

综上所述，EG 阻燃 ABS，燃烧过程中 HRR、PHRR、PMLR、AvHRR 均有较大幅度降低，表现出良好的阻燃性能。添加 20wt% 150 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 时，复合材料的 PHRR 仅为纯 ABS 的 17.39%；EG 的粒径越大，阻燃效果越好。当 EG 含量为 20wt% 时，粒径分别为 150 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$ 、48 $\mu\text{m}$ 、37 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$  时，阻燃 ABS 燃烧过程中的 PHRR 分别为 202.72  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、231.43  $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、298.58 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、319.87 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、400.23 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ；EG 阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理。阻燃 ABS 燃烧时出现的稳定燃烧段为阻燃的主要阶段，其时炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

### 3.2 EG 阻燃 ABS 的热失重行为分析

在阻燃聚合物材料的研究中，常用热失重试验 (TG) 来研究阻燃材料的热降解行为，并以 TG 残余物质量的多少、热失重温度作为阻燃效果优劣的判断标准<sup>[65]</sup>。

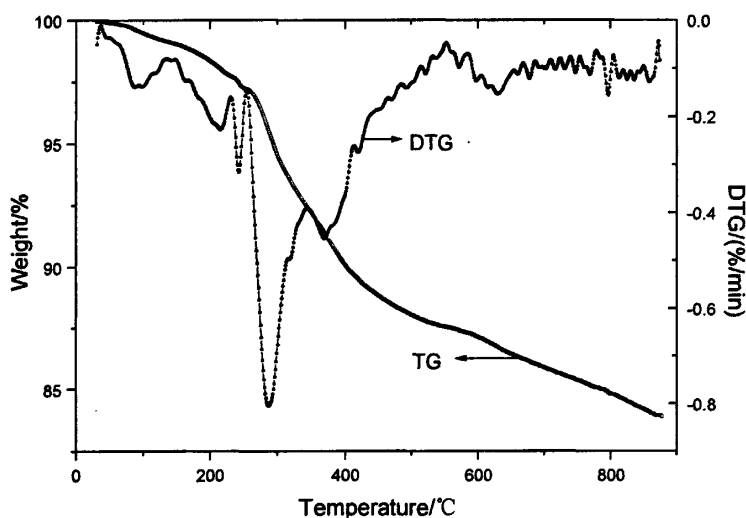
## 3.2.1 氮气气氛下 EG 阻燃 ABS 的热重曲线分析

在阻燃聚合物材料的研究中,常用 TG 在高温下(650~850℃)的残余物量来表征阻燃聚合物在燃烧过程中化学反应成炭量的多少,而阻燃聚合物成炭量的多少与阻燃性能有密切关系,本文以材料加热到 850℃时的残炭量(CR、以百分数计)来进行分析。初始热失重温度定义为在热重试验中,当重量损失 5wt% 时的温度<sup>[66]</sup>;  $T_{pk}$  被定义为通过对热重微分曲线(DTG)得到的峰值所对应的温度,为峰值热失重温度;  $D_{pk}$  表示热重微分曲线得到的峰值。

表 3-1 氮气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab.3-1 the TG and DTG test results in N<sub>2</sub>

体系	EG 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$T_{5\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{pk}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_{pk}$	CR (%)	LOI (%)
ABS	-	376	419.9	23.1	-	18
EG	48	294	287.0	0.81	84.2	-
	74	362	420.5	17.8	17.3	28
ABS/EG	48	368	432.5	18.4	16.1	28
	20	373	422.0	18.2	14.3	24

图 3-6 氮气气氛下 48 $\mu\text{m}$  EG 的 TG 与 DTG 曲线Fig.3-6 TG and DTG curves of 48 $\mu\text{m}$  EG in N<sub>2</sub>

由表 3-1、图 3-6、图 3-7、图 3-8 可以看出,在氮气气氛下 EG 阻燃 ABS

的热失重过程中均只有一个热失重台阶，EG 的  $T_{pk}$  为  $287^{\circ}\text{C}$ ，ABS 的  $T_{pk}$  为  $419.9^{\circ}\text{C}$ 。EG 的加入使体系的初始热失重温度降低，而且 EG 粒径越大， $T_{5\%}$  降低的幅度越大，分别添加 20wt% 粒径为  $20\mu\text{m}$ 、 $48\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$  的 EG， $T_{5\%}$  分别为  $373^{\circ}\text{C}$ 、 $368^{\circ}\text{C}$ 、 $362^{\circ}\text{C}$ ，比纯 ABS 分别降低  $3^{\circ}\text{C}$ 、 $8^{\circ}\text{C}$ 、 $14^{\circ}\text{C}$ ，这是因为 EG 在生产过程中残余的小分子（主要成分为含硫化合物<sup>[67]</sup>）分解导致，而且 EG 粒径越大，粒层之间残余的小分子也越多。EG 的加入使 ABS 的峰值热失重温度向高温区移动，其中  $48\mu\text{m}$  的 EG 的添加使体系的  $T_{pk}$  提高了  $12.6^{\circ}\text{C}$  最大，并且主失重峰的失重量明显减少， $D_{pk}$  也降低约 20%，这说明 EG 炭层有效抑制了 ABS 的热降解过程，提高了 ABS 的阻燃性能。

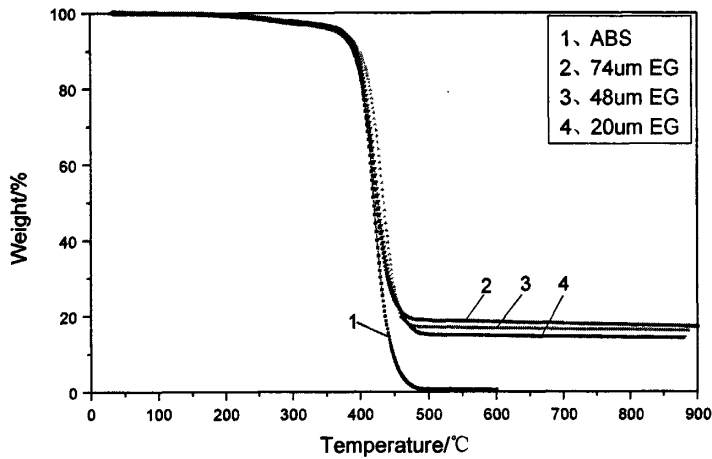


图 3-7 氮气气氛下不同粒径 EG 阻燃 ABS 的 TG 曲线

Fig.3-7 TG curves of different particle diameters EG flame retardant ABS in  $\text{N}_2$

纯 ABS 在  $350\sim 450^{\circ}\text{C}$  之间受热，迅速发生分子链断裂成小分子，导致 ABS 的完全失重，残余物量基本为零。而 EG 阻燃 ABS 体系在  $500^{\circ}\text{C}$  时，有近 20% 的残余物量，体系在  $600^{\circ}\text{C}$  时，复合材料的残炭量均超过 14%，其中  $75\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 更是有 17.3% 的残炭量， $48\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 有 16.1% 的残炭量。高温下形成的残余物能覆盖在燃烧表面上，作为一道屏障，在一定程度上阻止 ABS 与外界的能量与物质交换，保护下层 ABS 少受外界热量的侵蚀作用；同时也防止 ABS 热降解过程中产生的可燃小分子的挥发，减少材料热失重量，对阻燃起重要作用。阻燃测试结果 LOI 值的大幅提高也证实了这一点。值得指出的是，随着 EG 粒径的减小，最终残炭量越来越少，这是因为 EG 粒径越小，膨胀倍率低，形成的炭层不稳定，结构松散，炭层存在缺陷，在更高的温度下，这些不稳定的炭层结构遭到破坏。相比之下， $75\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 最终残炭量最大，

但 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 最为致密。

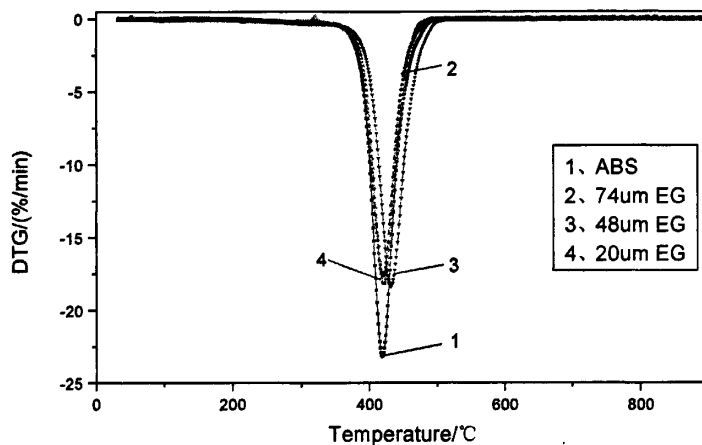


图 3-8 氮气气氛下不同粒径 EG 阻燃 ABS 的 DTG 曲线

Fig.3-8 DTG curves of different particle diameters EG flame retardant ABS in  $\text{N}_2$

在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 48 $\mu\text{m}$  EG 热降解过程时的残余物为 86.1%, 纯 ABS 热降解过程时的残余物为 0.59%。添加 20wt% 的 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS, 理论残余物为 17.6%, 而实测值为 18.8%, 多出了 1.2%, 说明 EG 对 ABS 的成炭有促进作用, ABS 热降解产生的低炭不饱和烃, 参与了成炭, 成为炭层骨架的一部分, 导致最终残余物量增加。在 850 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纯 EG 的残炭量为 84.22%, 纯 ABS 为 0, 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃的理论残炭量为 16.8%, 实测值为 16.1% 相差不大, 也说明 EG 促进 ABS 成炭, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 到 850 $^{\circ}\text{C}$ 之间成炭量只损失了 2.7%, 在高温下炭层质量稳定, 耐高温性能好, EG 阻燃 ABS 的阻燃性能提高。

### 3.2.2 空气气氛下 EG 阻燃 ABS 的热重曲线分析

表 3-2 空气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab.3-2 the TG and DTG test results in  $\text{N}_2$

体系	EG 粒径	$T_{5\%}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{pk1}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_{pk1}$	$W_{500^{\circ}\text{C}}$ %	$T_{pk2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$D_{pk2}$	$T_{pk3}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
ABS	-	365	423.2	21.1	9.21	560.9	1.17	-
EG	48	310	286.2	0.81	89.5	779.6	5.92	
ABS/EG	74	342	391.8	20.6	31.5	546.3	2.00	806.6
	48	340	393.9	17.4	37.6	550.3	2.04	795.8

材料在空气气氛下的热失重测试与实际火灾较为相似，相关性也较高，对于分析材料的阻燃研究帮助很大。材料在空气气氛下的 DTG 曲线一般比在氮气气氛下要多一个峰，但峰较小，主要为残留物剧烈氧化造成。

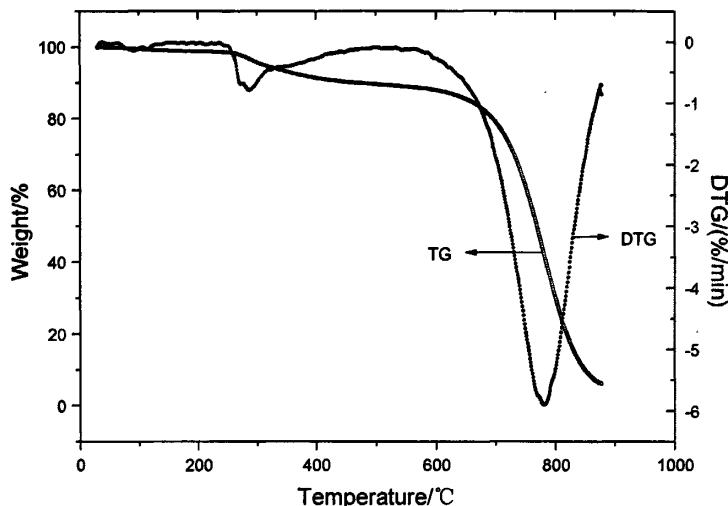


图 3-9 空气气氛下 48 $\mu$ m EG 的 TG 与 DTG 曲线

Fig.3-9 TG and DTG curves of 48 $\mu$ m EG in air

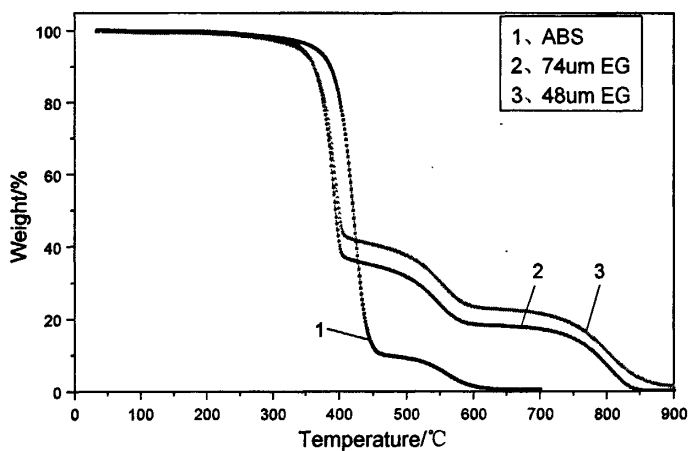


图 3-10 空气气氛下不同粒径 EG 阻燃 ABS 的 TG 曲线

Fig.3-10 TG curves of different particle diameters EG flame retardant ABS in air

由表 3-2、图 3-9、图 3-10、图 3-11 可以看出，在空气气氛下，纯 ABS 与 EG 热失重过程中只有两个热失重台阶，EG 阻燃的 ABS 热失重过程中均有三个



热失重台阶。第一个热失重台阶最大， $T_{pk}$  在 400℃左右，为 ABS 树脂的热降解造成，产生大量的低炭不饱和烃，构成炭层的一部分；第二个热失重台阶较小， $T_{pk}$  在 550℃左右，为第一个热失重台阶产生的低炭不饱和烃剧烈氧化造成，主要产物为气体；第三个热失重台阶较小，与第二个热失重台阶大小相当， $T_{pk}$  在 800℃左右，主要为 EG 相的分解造成。

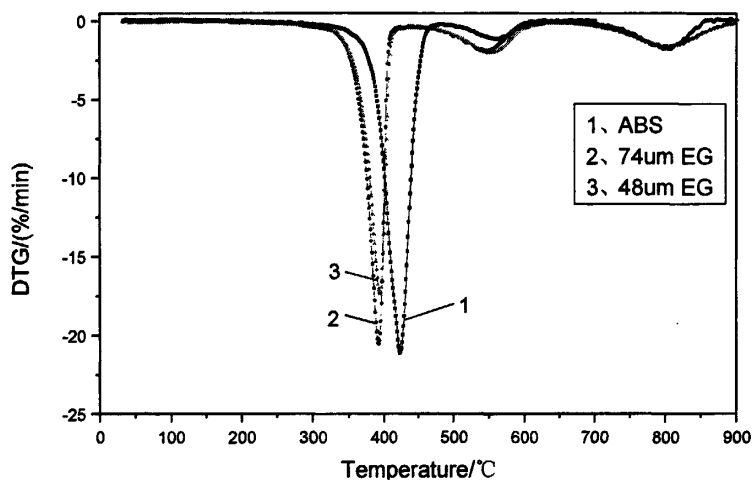


图 3-11 空气气氛下不同粒径 EG 阻燃 ABS 的 DTG 曲线

Fig.3-11 DTG curves of different particle diameters EG flame retardant ABS in air

在空气气氛下，EG 的加入使体系的初始热失重温度  $T_{5\%}$  降低，下降超过 20℃，相比氮气气氛下下降更多，这是因为 EG 在生产过程中残余的小分子与  $O_2$  更加容易反应导致。EG 的加入使 ABS 的最大热失重温度降低了近 30℃，说明在  $O_2$  的作用下，EG 的加入使体系能够在较低的温度下降解，这对树脂的阻燃是不利的。第一个热失重台阶结束后，在 500℃时，纯 ABS 的残余物量为 9.21%，EG 的残余物量为 89.5%，而 48μm、75μm EG 阻燃 ABS 的残余物量分别为 37.6%、31.5%，理论残炭量为 25.3%，残炭量分别增加了 12.3%、6.2%；与纯 ABS 相比，EG 阻燃 ABS 的成炭量大大增加，能够形成较为稳固的膨胀炭层，起到隔绝外部热量和氧的作用，同时防止聚合物热降解过程中产生的可燃小分子的挥发，阻燃效果显著提高，而且 48μm EG 阻燃 ABS 的残炭量要比 75μm EG 阻燃 ABS 的残炭量多 6.1%。

在 500~600℃时，为第二个热失重台阶。在 500℃时，纯 ABS 的残余物为 9.21%，48μm、75μm EG 阻燃 ABS 的残余物分别为 36.7%、31.5%；在 600℃时，纯 ABS 的残余物为 1.46%，48μm、75μm EG 阻燃 ABS 的残余物分别为 23.4%、18.4%。在第二个热失重台阶时，48μm、75μm EG 阻燃 ABS 的质量损

失分别为 14.3%、13.1%，比纯 ABS 的质量损失 7.75%高出 6%左右，高出的质量损失为第一个热失重台阶产生的低炭不饱和烃的量，这说明 EG 的加入使 ABS 的成炭量大大增加，炭层厚度增加，阻燃效果提高。添加 EG 之后，在 800℃时，出现第三个热失重台阶，与图 1 中 EG 的主分解峰 798℃接近，这个峰主要是 EG 相的分解产生。

由 EG 在氮气和空气气氛下的热失重实验可以发现：EG 具有成炭促进作用，加入之后，促进 ABS 成炭。添加 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS，在氮气气氛下，成炭量增加 1.2%，分别添加 20wt% 48 $\mu\text{m}$ 、75 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 在空气气氛下，成炭量分别增加 12.3%、6.2%。EG 阻燃 ABS，在氮气气氛下的热失重曲线只有一个热失重台阶；而在空气气氛下的热失重曲线有三个热失重台阶，分别是 ABS 降解产生、ABS 第一个热失重台阶产生的低炭不饱和和烃剧烈氧化造成、EG 分解产生。随着 EG 的粒径增大，在氮气气氛下复合材料的残炭量增加，而在空气气氛下的残炭量减少。这是由于 EG 粒径越大，炭层间残余的小分子越多，对氧气作用强烈，成炭量减少；而在氮气气氛下，膨胀倍率增加，炭层质量好，成炭量增加。

### 3.3 EG 阻燃 ABS 的热分解动力学分析

可燃物在火灾过程中，首先受热分解，产生可燃的挥发分物质，因此热分解过程通常是控制火灾发生和发展的重要因素<sup>[68]</sup>，为深入理解可燃物的火灾行为特点，对其热解动力学进行深入的研究是火灾安全科学的一个重要方面。

火灾科学的研究分为试验模拟和数值模拟两大部分，试验模拟中对可燃物的热分解特性和动力学研究是一个重要组成部分，同过在热分析仪器上，对火灾可燃物的热分解特性的试验，能够从机理上掌握材料的燃烧原理，同时，得到的关于火灾可燃物表观动力学参数，也为后续进行可燃物着火模型构建提供有用的试验数据。

多升温速率的等转化率法是被热分析动力学中普遍采用的计算活化能的方法。它的优点是计算活化能与机理函数无关，不受其影响。

本文在氮气气氛下以 5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min 4 个不同升温速率条件下用热重法研究了 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 复合材料的热失重过程。采用多升温速率的等转化率法求得其热失重过程的表现活化能。

3.3.1 热分解反应活化能的计算—Ozawa 法<sup>[69]</sup>

由反应动力学和 Arrhenius 方程有:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right] f(\alpha) \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为百分失重率,  $k$  为失重速率常数,  $E_d$  为热分解活化能。

对于动态热分解, 失重速率  $\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]$  是温度  $T$  和升温速率  $\beta$  的函数, 可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left[\frac{d\alpha}{dT}\right] \left[\frac{dT}{dt}\right] = \beta \left[\frac{d\alpha}{dT}\right] \quad (2)$$

将方程 (2) 代入方程 (1), 然后经分离变量并积分得失重率函数  $F_{(\infty)}$  为:

$$F_{(\infty)} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A\beta^{-1} \int_0^T \exp\left[-\frac{E_d}{RT}\right] dT$$

由 Doyle 近似得:

$$\lg F_{(\infty)} = \lg \frac{AE_d}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_d}{RT}$$

$$\text{即} \quad \lg \beta = \lg \frac{AE_d}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_d}{RT}$$

式中:  $T$  为对应于失重率  $\alpha$  时的温度,  $A$  为频率因子, 以  $\lg \beta \square \frac{1}{T}$  作图可得一

直线, 由直线的斜率  $\left[-0.4567 \frac{E_d}{RT}\right]$  可求出物质的热分解活化能  $E_d$ 。

## 3.3.2 不同升温速率下 EG 阻燃 ABS 的热失重分析

由图 3-12 各升温速率下 EG 阻燃 ABS 复合材料的 TG 曲线可知在不同的升温速率下, EG 阻燃 ABS 复合材料的热失重过程均只有一个台阶, 且最终残炭量均在 20wt% 左右, 850℃ 时曲线基本重合于一点。可见 EG 阻燃 ABS 复合材料的热失重过程的残炭量与升温速率无关, 但升温速率为 5℃/min 时的热失重曲线与其它 3 个升温速率下的热失重曲线拐点位置、部分温度范围内的斜率有

较大差异。

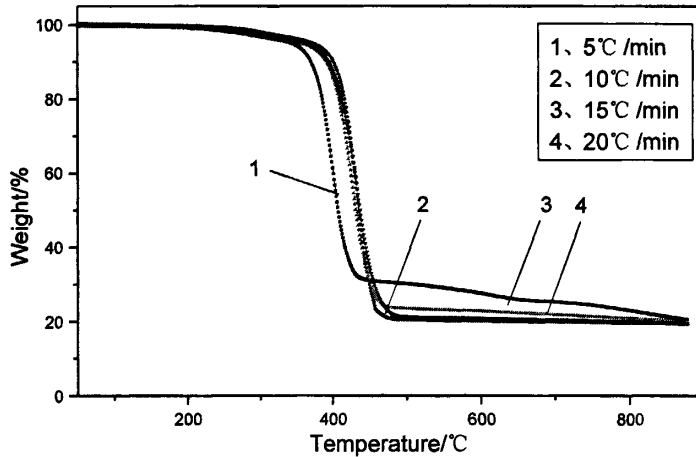


图 3-12 不同升温速率下 EG 阻燃 ABS 的 TG 曲线

Fig.3-12 TG curves of EG flame retardant ABS in different heating rate

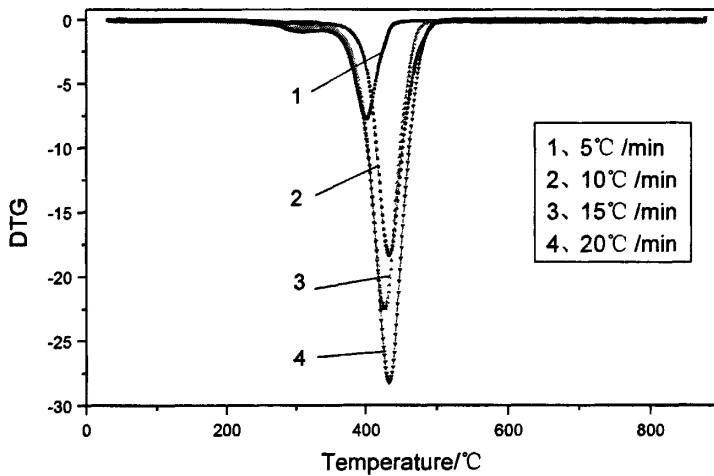


图 3-13 不同升温速率下 EG 阻燃 ABS 的 DTG 曲线

Fig.3-13 DTG curves of EG flame retardant ABS in different heating rate

图 3-13 为在氮气气氛下不同升温速率下 EG 阻燃 ABS 复合材料的 DTG 曲线，对比之下，可以发现各曲线初始热失重温度基本相同，且随着升温速率的提高，峰值热失重速率也在提高，升温速率为 5°C/min 时，其峰值热失重速率为 -7.71%/min，升温速率为 20°C/min 时，其峰值热失重速率为 -28.23%/min。而且还可以发现，不同的升温速率下复合材料从开始分解到分解基本结束的温差

也不相同,基本上随着升温速率的提高,温差也在提高,这应该是由升温速率增加而引起的热滞后效应造成的,并且当升温速率较低时,复合材料开始分解到分解基本结束的温差较小,当升温速率提高到 10℃/min 时,温差提高较大,升温速率再提高时,温差提高不大。

### 3.3.3 EG 阻燃 ABS 的表观热分解活化能分析

由 Ozawa 法的公式  $\lg \beta = \lg \frac{AE_d}{R\beta} - 2.315 - 0.4567 \frac{E_d}{RT}$ , 此时的热分解活化能

$E_d$  为失重率  $\alpha$  时的热分解活化能,通常被称为表观热分解活化能。

表 3-3 纯 ABS 不同升温速率下不同失重率  $\alpha$  时对应的温度

Tab. 3-3 Temperature of ABS in different heating rate and different  $\alpha$

$\alpha \backslash \beta$	5	10	15	20
0.1	387	393	408	413
0.2	396	405	418	423
0.3	402	411	424	429
0.4	406	416	429	434
0.5	411	421	434	438
0.6	415	425	439	443
0.7	420	430	444	448
0.75	423	433	447	452

表 3-4 不同升温速率下 EG 阻燃 ABS 不同失重率  $\alpha$  时对应的温度

Tab. 3-4 Temperature of EG flame retardant ABS in different heating rate and different  $\alpha$

$\alpha \backslash \beta$	5	10	15	20
0.1	370	390	392	394
0.2	386	406	409	413
0.3	394	413	418	423
0.4	401	419	424	430
0.5	408	425	431	437

0.6	417	431	439	445
0.7	-	449	451	456
0.75	-	454	464	466

表 3-3、3-4 为材料不同升温速率下不同热失重率  $\alpha$  时对应的温度，可以看出，随着升温速率的提高，纯 ABS 和 EG 阻燃 ABS 在氮气气氛下失重率相同时的温度也在提高，这是由于升温速率增加而引起的热滞后作用，在 TG 曲线上反应为相同失重率所对应的分解温度升高。

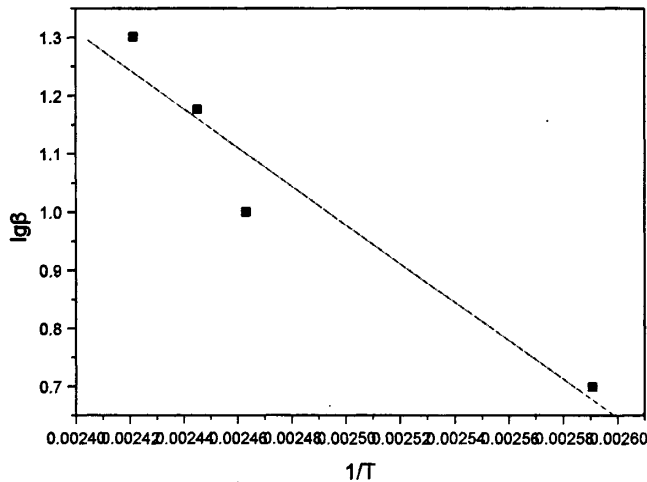


图 3-14 热失重率为 0.2 时 EG 阻燃 ABS 的  $\lg \beta \sim 1/T$  曲线  
Fig.3-14  $\lg \beta \sim 1/T$  curve of EG flame retardant ABS ( $\alpha=0.2$ )

以 EG 阻燃 ABS 复合材料在氮气气氛下  $\alpha=0.2$  时为例来说明计算此时复合材料的表观热分解活化能的计算过程。由 TG 曲线可以得到复合材料在氮气气氛下，升温速率  $\beta$  为 5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，失重率均为 0.2 时所对应的温度分别为 386、406、409、413 $^{\circ}\text{C}$ ，根据这些数据作  $\lg \beta \sim 1/T$  的关系（见图 3-14），得一直线，其斜率  $-0.4567E_d/R$  为 -3321.45，误差为 652.93，取  $R=8.314$ ，可计算得复合材料在氮气气氛下热失重率  $\alpha$  为 0.2 时得表观热分解活化能  $E_d=60.47\text{kJ}/\text{mol}$ 。

对于不同的  $\alpha$  值，采用相同的处理方法计算纯 ABS 和 EG 阻燃 ABS 复合材料在不同失重率时的表观热分解活化能，其结果列于表 3-5。

由表 3-5 的计算结果可知，在氮气气氛下，纯 ABS 在不同失重率时的表观热分解活化能几乎保持不变，纯 ABS 的平均表观热分解活化能为 65.66  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这说明 ABS 的分解属于单阶段过程，在热分解过程中分解产物基本

保持一定。EG 阻燃 ABS 复合材料的表观热分解活化能在不同转化率时变化较大, 大约范围为 50-100 kJ/mol, 并且随着失重率  $\alpha$  的增加而增大, 这是由于随着 ABS 树脂的分解, 无机成分含量越来越大, 从而导致体系的活化能也随之增大, 其分解产物将在下一节分析。

表 3-5 不同失重率  $\alpha$  时对应的表观热分解活化能Tab.3-5 Apparent thermal degradation activation energy on different  $\alpha$ 

$\alpha$		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.75
$E_d$	ABS	59.51	63.77	65.65	65.22	68.39	66.75	68.31	67.71
$\text{kJ/mol}^{-1}$	ABS/EG	58.23	60.47	61.14	64.48	67.09	72.47	77.68	87.12

当失重率  $\alpha$  在 0.1~0.5 之间时, 纯 ABS 与 EG 阻燃 ABS 复合材料在不同升温速率下的失重温度也相差不大, 这一段主要是 ABS 的受热分解, 所以其表观热分解活化能也基本相同。当  $\alpha$  在 0.6~0.75 之间时, EG 阻燃 ABS 复合材料由于 EG 的膨胀, 炭层大量形成, 再加上 EG 的促进成炭作用, ABS 的分解产物也构成炭层的一部分, 体系中炭的含量大大增加, 导致了其表观热分解活化能比纯 ABS 要高。

### 3.4 EG 阻燃 ABS 的热红联用分析

热红联用技术是用一定长度的聚四氟乙烯管将热失重分析仪和傅立叶变换红外光谱仪的气体池联用, 材料热失重分解的产物通过傅立叶变换红外光谱仪定时扫描。热红联用技术提供了强有力的分析手段, 将 TG 的定量分析能力和 FTIR 的定性分析能力结合为一体, 有着广泛的应用范围。

本节采用热红联用试验分析纯 ABS 及 20wt% 48 $\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 复合材料的分解产物, 热失重升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

#### 3.4.1 ABS 的热红联用分析

纯 ABS 的热失重主要发生在 360 $^{\circ}\text{C}$ ~480 $^{\circ}\text{C}$  之间, DTG 曲线上只有一个热失重峰, 在 421.7 $^{\circ}\text{C}$  时其热失重速率达到最大, 达 22.37%/min, 说明 ABS 的热降解是一步完成的, 该峰对应着 ABS 的主链降解。从 TG 和 DTG 曲线上看出 500 $^{\circ}\text{C}$  以后失重很缓慢, 500 $^{\circ}\text{C}$  的残留量已经很小, 仅为 1.22%, 700 $^{\circ}\text{C}$  时几乎为 0, 说明 ABS 基本分解完毕。

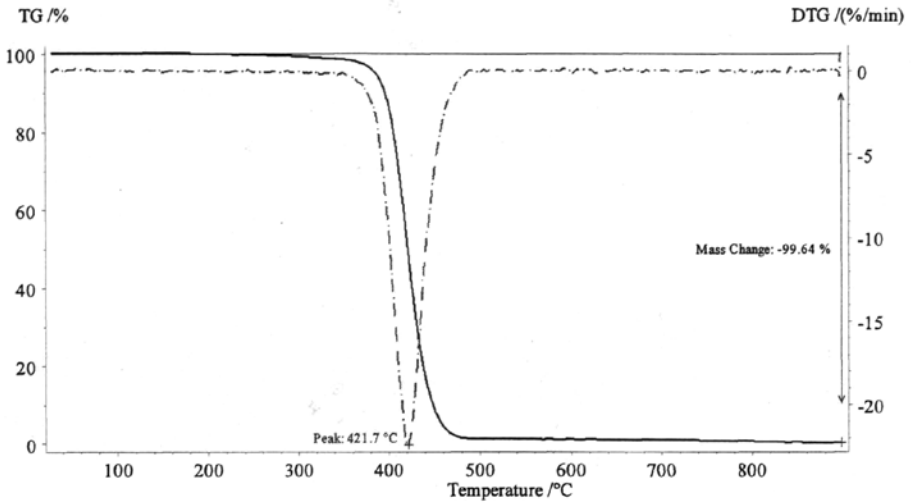


图 3-15 氮气气氛下 ABS 的 TG 与 DTG 曲线  
Fig.3-15 TG and DTG curves of ABS in N<sub>2</sub>

FTIR 对 ABS 实验过程中的气体产物进行实时检测，可得到三维图谱（图 3-16）。其 x 坐标为波数，y 坐标为吸光度，z 坐标为时间，由于升温速率恒定，初始温度为 28.5℃，所以通过试验时间可以计算材料的温度。

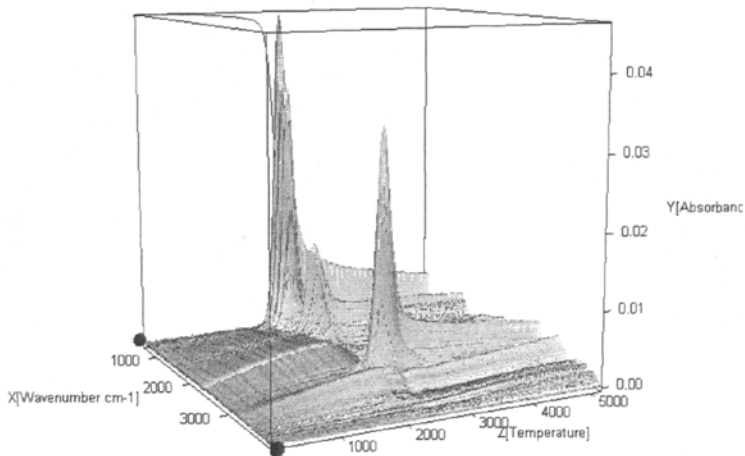


图 3-16 氮气气氛下 ABS 的热红联用三维立体图  
Fig.3-16 TG-FTIR 3D Stereogram of ABS in N<sub>2</sub>

因为纯 ABS 的 DTG 在 421.7℃时达到峰值，可计算得此时时间为 2359.2s，



此时 ABS 产生的气体谱图为图 3-17, 其中  $773$ 、 $694\text{cm}^{-1}$  处为苯环的单取代吸收峰,  $989$ 、 $910\text{cm}^{-1}$  处为端基乙烯基的吸收峰,  $2937\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基的吸收峰,  $3077\text{cm}^{-1}$  处为乙烯基的吸收峰。在氮气气氛下, ABS 的分解并没有  $670$ 、 $2359\text{cm}^{-1}$  处二氧化碳的吸收峰,  $3745$ 、 $3675\text{cm}^{-1}$  处的也没有水的吸收峰, 说明 ABS 的无氧分解过程中无二氧化碳和水的产生<sup>[70~72]</sup>。

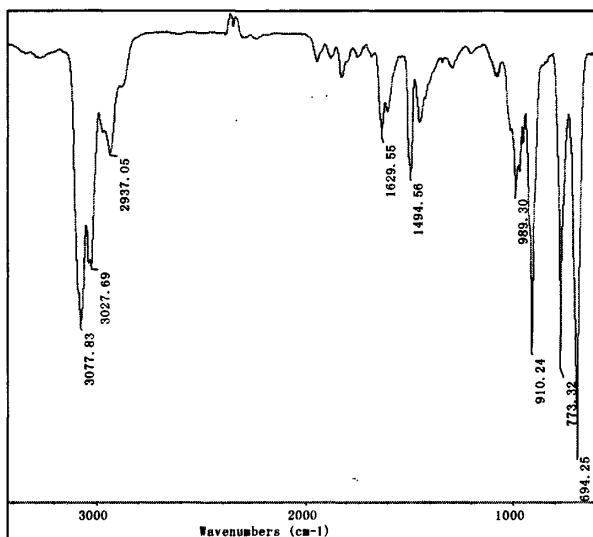


图 3-17 421.7°C 时 ABS 热失重气体红外谱图  
Fig.3-17 Infrared spectrogram of ABS on 421.7°C

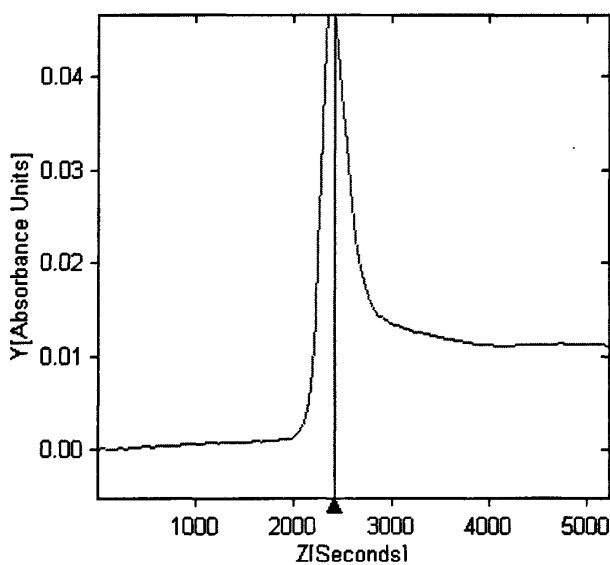


图 3-18 苯环的单取代吸收峰出现的时间-吸光度曲线  
Fig.3-18 Time-Absorbance Units curve ABS when Benzene ring List substitution appear

按照基团出现的时间来分析， $694\text{cm}^{-1}$  处为苯环的单取代吸收峰，其时间-吸光度曲线见图 3-18，其出现时间大约在 2000s 左右，此时热失重的温度为  $361.8^\circ\text{C}$ ，与 TG 曲线 ABS 开始分解的温度一致，而且苯环的单取代峰吸光度最大时大约出现在 2350s 左右，此时纯 ABS 的分解也达到最大值，说明苯环的单取代峰是由 ABS 中苯乙烯分解产生，其分解过程与 ABS 的分解一致。对  $910\text{cm}^{-1}$  处端基乙烯基的吸收峰、 $2937\text{cm}^{-1}$  处亚甲基的吸收峰、 $3077\text{cm}^{-1}$  处乙烯基的吸收峰分析也可以得出类似的结论。通过三维立体图也可以发现，各基团几乎同时出现。

### 3.4.2 EG 阻燃 ABS 的热红联用分析

EG 阻燃 ABS 的热失重也主要发生在  $360^\circ\text{C}\sim 480^\circ\text{C}$  之间，DTG 曲线上只有一个热失重峰，在  $417.0^\circ\text{C}$  时其热失重速率达到最大，达  $14.71\%/ \text{min}$ ，峰值热失重速率降低，说明 EG 的加入提高了 ABS 的热稳定性，该峰对应着 ABS 的主链降解。从 DTG 曲线上可以发现，复合材料在  $300^\circ\text{C}$  左右还有一段较小的失重，推测此时是由 EG 中残余的层间化合物分解产生。从 TG 和 DTG 曲线上看出  $500^\circ\text{C}$  以后失重很缓慢， $500^\circ\text{C}$  的残炭量为  $28.61\%$ ，到实验结束  $900^\circ\text{C}$  时依然有  $26.87\%$  的残炭量，EG 的加入使得复合材料的残炭量大大增加。

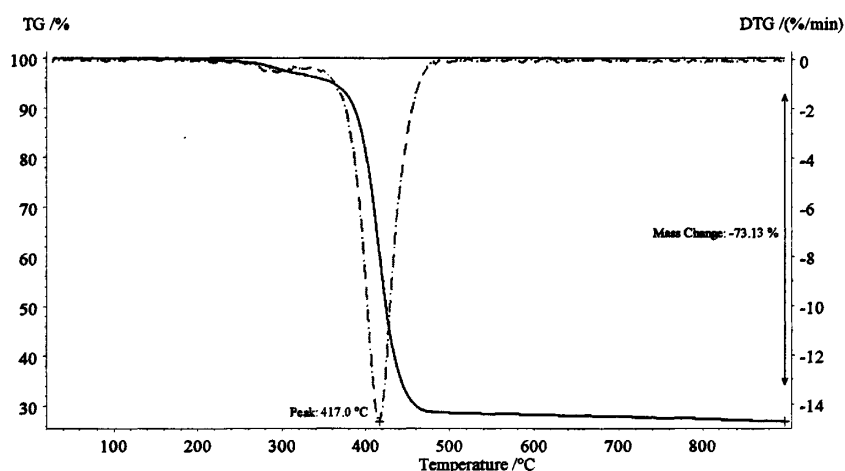


图 3-19 氮气气氛下 EG 阻燃 ABS 的 TG 与 DTG 曲线  
Fig.3-19 TG and DTG curves EG flame retardant ABS in  $\text{N}_2$

EG 阻燃 ABS 热失重过程产生气体的三维立体谱图如图 3-20 所示。气体主要产生在 2300s 左右，此时温度为  $411.8^\circ\text{C}$ ，与峰值热释放速率时的温度接近。

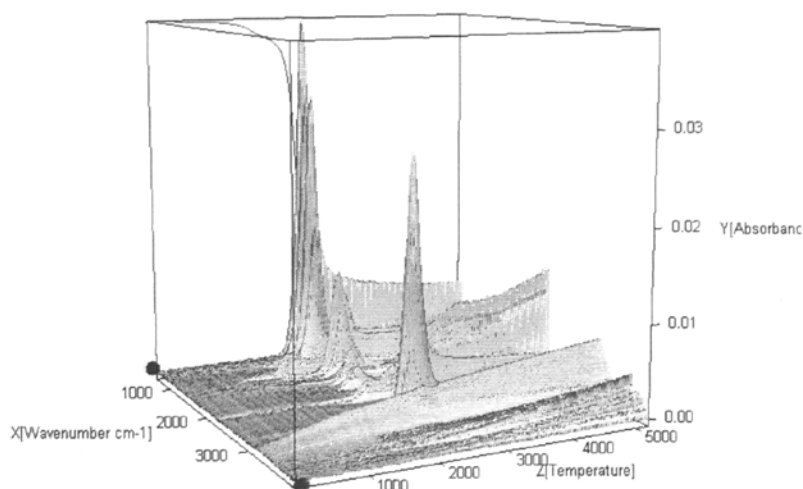


图 3-20 氮气气氛下 EG 阻燃 ABS 的热红联用三维立体图  
Fig.3-20 TG-FTIR 3D Stereogram of EG flame retardant ABS in N<sub>2</sub>

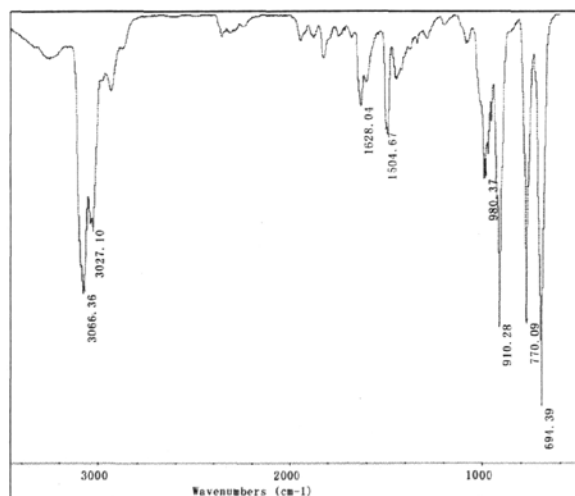


图 3-21 417.0°C 时 EG 阻燃 ABS 热失重气体红外谱图  
Fig.3-21 Infrared spectrum of EG flame retardant ABS on 417.0°C

因为 EG 阻燃 ABS 的 DTG 在 417.0°C 时达到峰值, 可计算得此时时间为 2331s, 三维立体图上发现此时气体的吸收峰也达到最大, 此时复合材料产生的气体谱图为图 3-21。其中 770、694cm<sup>-1</sup> 处为苯环的单取代吸收峰, 980、910cm<sup>-1</sup>

处为端基乙烯基的吸收峰， $3066\text{cm}^{-1}$  处为乙烯基的吸收峰。其主失重峰产生的气体红外谱图与纯 ABS 主失重峰产生的气体的红外谱图一致，证明主失重峰是由 ABS 的受热分解产生。

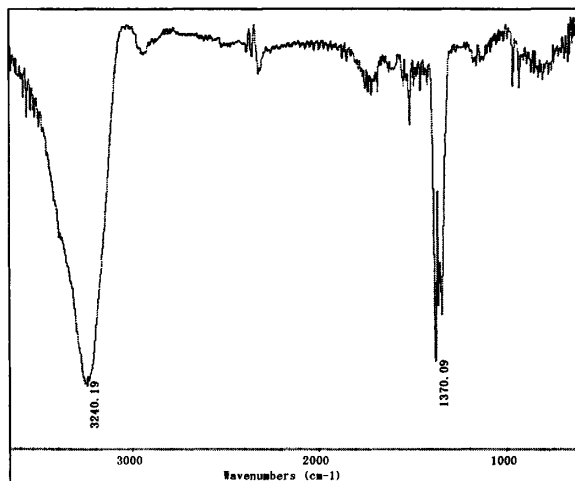


图 3-22 300.0℃时 EG 阻燃 ABS 热失重气体红外谱图  
Fig.3-22 Infrared spectrogram of EG flame retardant ABS on 300.0℃

因为 EG 阻燃 ABS 在  $300^{\circ}\text{C}$  时还有一段较小的失重,此时测试时间为 1629s,此时复合材料产生的气体谱图为图 3-22,图中主要吸收峰有两个,但吸光度很小,最大只有不到 1%,分别是  $1370\text{cm}^{-1}$  处甲基的吸收峰和  $3066\text{cm}^{-1}$  处的乙烯基的吸收峰。没有其它基团峰产生,这可能是由于 EG 中残余层间化合物的含量较少造成的。

通过对 EG 阻燃 ABS 热失重过程产生的气体进行红外分析发现,EG 的加入未使得 ABS 的热分解产物发生变化,只是使得 ABS 的峰值热释放速率降低,气体产生量减少,成炭量增加,复合材料的热稳定性得到提高。EG 阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理。

### 3.5 EG 阻燃 ABS 的力学及燃烧性能分析

与纯 ABS 相比,20wt% EG 阻燃 ABS 的拉伸性能与弯曲强度不仅没有下降反而略有提升,这是因为阻燃剂是刚性大分子,对复合材料具有增强作用;同时也是一种填充剂,可作为增强剂使用,分散到树脂基体中,使复合材料的拉伸强度和弯曲强度上升。

表 3-6 EG 阻燃 ABS 的性能

Tab. 3-6 Performance of EG flame retardant ABS

	EG 粒径 $\mu\text{m}$	拉伸 强度 /MPa	弯曲 强度 /MPa	冲击 强度 /kJ·m <sup>2</sup>	LOI /%	UL-94V 阻燃性
ABS	-	48.13	83.79	13.1	18	-
	75	53.3	89.08	5.11	28	v-1
ABS/EG	48	53.18	88.97	5.09	28	v-1
	37	55.24	91.14	5.20	27	-

加入 EG 之后, 复合材料的悬臂梁冲击强度下降较大, 这也是膨胀阻燃界比较难以解决的难点之一, 其根本原因是 EG 与 ABS 树脂基体的界面相容性差, 再加上 EG 的片层结构, 在受到冲击时, 阻燃剂颗粒引起应力集中, 容易产生破坏, 使复合材料的韧性下降。

EG 的加入使得复合材料的 LOI 值显著提高, EG 阻燃 ABS 的垂直燃烧行为依然没有达到 UL94V-0 级标准, 阻燃性能有待于提高。

### 3.6 本章小结

1 相比于 ABS, 添加量为 20wt% 的 EG 阻燃 ABS, 膨胀炭层的形成使得材料的阻燃性能得到提高。EG 具有成炭促进作用, 成炭量的增加使得复合材料的阻燃性能再次得到提高。EG 的粒径越大, 阻燃效果越好。随着 EG 的粒径增大, 在氮气气氛下复合材料的残炭量增加, 而在空气气氛下的残炭量减少。这是由于 EG 粒径越大, 炭层间残余的小分子越多, 对氧气作用强烈, 成炭量减少; 而在氮气气氛下, 膨胀倍率增加, 炭层质量好, 成炭量增加。

2 纯 ABS 的表观热分解活化能在整个热失重过程中基本保持不变, 约为 65kJ/mol。失重量较小时, EG 阻燃 ABS 与纯 ABS 的表观热分解活化能相差不大, 失重量较大时, EG 阻燃 ABS 的表观热分解活化能提高较大, 由失重率  $\alpha=0.1$  时 58.23kJ/mol 提高到  $\alpha=0.75$  时的 87.12kJ/mol, 这是因为失重量较大时, 残余物中无机成分炭的含量大大增加。

3 EG 阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理, 热红联用实验表明材料热分解过程中基本无其它气体产生。阻燃 ABS 燃烧时出现的稳定燃烧段为阻燃的主要阶段, 其时炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

## 第四章 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 性能的研究

聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺 (APP/PER/MEL) 阻燃体系是最常用的塑料膨胀阻燃体系, 此三种组分分别对应于酸源、炭源和气源。将三者按照一定配比作用于聚合物, 受热时 APP 放出无机酸, 使 PER 含有的多元醇酯化, 进而脱水炭化, 粘稠的炭化物在 MEL 和 APP 释放的惰性气体  $\text{NH}_3$ 、反应产生的水蒸气及聚合物降解产生的小分子挥发物的作用下膨胀, 形成具有微孔结构的炭层。该炭层可以阻止聚合物与热源间的热传导, 降低聚合物热降解速度, 另外多孔炭层可以阻止气体扩散, 既阻止热降解产生的可燃气体向外部扩散, 同时阻止外部氧气扩散到聚合物表面, 一旦燃烧得不到足够的燃料及氧气, 燃烧的聚合物便会自熄。

EG 由于其特殊的“鳞片状”结构, 在受热时膨胀成“蠕虫状”, 在高聚物表面形成坚韧的炭层, 将可燃物与热源隔开, 同时大量吸热, 降低了体系的温度, 释放夹层中的酸根离子, 促进脱水碳化, 并能结合燃烧产生的自由基从而中断链反应。

尽管 EG 具有较好的阻燃性能, 但是其阻燃 ABS 依然没有达到 UL94V-0 级, 且复合材料的冲击性能较差, 所以需要对其进行改进, 阻燃界经常采用的办法是加入其它阻燃剂, 寻找不同阻燃剂之间是否存在协同效应。

本章采用  $48\mu\text{m}$  EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS, 阻燃剂总添加量为 20wt%, APP/PER/MEL 三者配比为 2:1:1,  $48\mu\text{m}$  EG 与 APP/PER/MEL 的配比为 1:1, 同时发挥两种膨胀阻燃剂的作用, 通过锥形量热仪、热失重等试验来探讨两种膨胀阻燃体系之间是否存在协同效应, 并对其燃烧性能、热稳定性及阻燃机理进行了研究。

### 4.1 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的锥形量热仪数据分析

#### 4.1.1 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热释放速率分析

图 4-1 为 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热释放速率曲线, 可以看出, EG 阻燃 ABS 复合材料的峰值热释放速率 PHRR 为  $298.58\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , 出现时

间为 60s, APP/PER/MEL 阻燃 ABS 复合材料的 PHRR 为  $271.51 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , 出现时间为 70s, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的 PHRR 为  $205.05 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , 出现时间为 65s, 但在 290s 处还有一峰值, 此时热释放速率 HRR 为  $204.99 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。三种阻燃体系阻燃 ABS 的热释放速率几乎同时达到峰值, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的 PHRR 在三者中最小, 约为 EG 阻燃 ABS 复合材料 PHRR 的三分之二, 说明两种膨胀阻燃体系复合使用, 具有一定的协同作用。

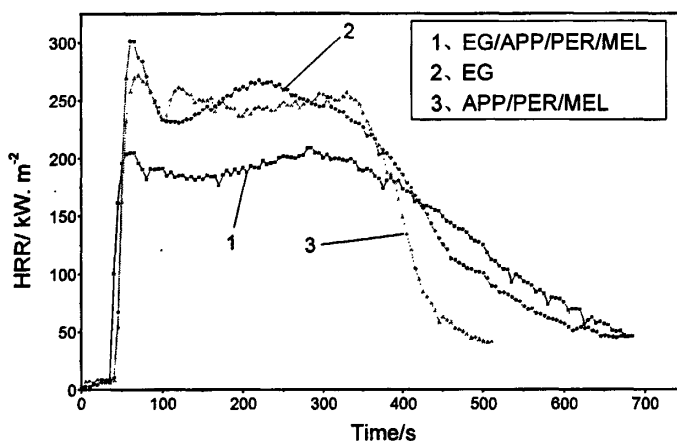


图 4-1 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热释放速率曲线

Fig.4-1 The heat release rate of flame retardant EG/APP/PER/MEL-ABS composites

阻燃材料的燃烧, 通常存在一段稳定燃烧段, 稳定燃烧段持续时间越长, 热释放速率越平缓, 材料的阻燃性能越好。从图 4-1 还可以发现, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 复合材料的 HRR 曲线比二者单独使用阻燃 ABS 的 HRR 曲线要平缓: 在 60~300s 之间, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 复合材料的 HRR 曲线的最大值与最小值之差为  $28.85 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , 而在这段时间段, EG 单独阻燃 ABS 的 HRR 曲线的最大值与最小值之差为  $68.73 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的 HRR 曲线的最大值与最小值之差为  $48.01 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 。显然, 在 60~300s 之间, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的  $\Delta \text{HRR}$  也最低。

从点燃时间上看, EG 阻燃 ABS 复合材料的点燃时间为 21s, APP/PER/MEL 阻燃 ABS 复合材料的点燃时间为 29s, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的点燃时间为 20s, 由于点燃时间与制样样品的物理结构有较大关系, 点燃时间的微小差异并不能体现阻燃性能的好坏。

从燃烧时间上看, EG 阻燃 ABS 复合材料的燃烧时间为 649s, APP/PER/MEL 阻燃 ABS 复合材料的燃烧时间为 481s, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的

燃烧时间为 665s。原则上讲，同为凝聚相阻燃机理时，锥形量热仪试验的燃烧时间越长，材料的阻燃性能越好，所以 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS，其阻燃性能要好，且得到较大的提高，二者具有一定的协同作用。

#### 4.1.2 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的质量损失速率分析

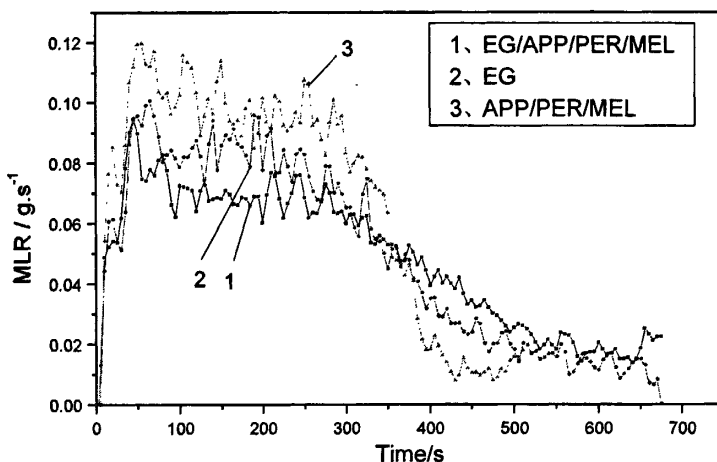


图 4-2 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的质量损失速率曲线  
Fig.4-2 The mass loss rate of flame retardant EG/APP/PER/MEL -ABS composites

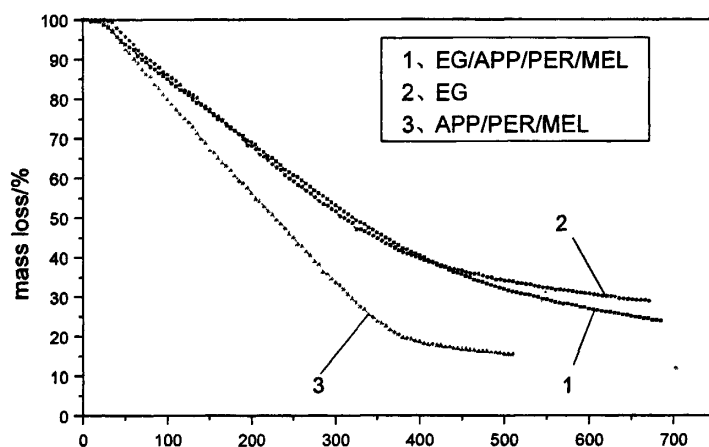


图 4-3 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的质量损失曲线  
Fig.4-3 The mass loss of flame retardant EG/APP/PER/MEL -ABS composites

图 4-2 为 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的质量损失速率曲线，可以



发现,可以看出,EG 阻燃 ABS 复合材料的峰值质量损失速率 PMLR 为  $0.10\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 出现时间为 65s, APP/PER/MEL 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR 为  $0.12\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 出现时间为 55s, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的 PMLR 为  $0.09\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ , 出现时间为 45s。三种阻燃体系阻燃 ABS 的质量损失速率也几乎同时达到峰值, 峰值质量损失速率越小, 复合材料的热稳定性越好, 阻燃性能也越好, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的 PMLR 在三者中最小, 阻燃性能得到提高, 两种膨胀阻燃体系之间具有一定的协同效应。

图 4-3 为 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的质量损失曲线, 观察一下复合材料燃烧之后的残炭量, EG 阻燃 ABS 复合材料的残炭量为 28.81%, APP/PER/MEL 阻燃 ABS 复合材料的残炭量为 15.40%, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的残炭量为 23.84%。其中 EG 阻燃 ABS 复合材料的残炭量最多, 尽管 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的残炭量要低于 EG 阻燃 ABS, 但现场观测结果显示, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的残炭结构要优于 EG 阻燃 ABS, 结构致密, 炭层稳定, 阻燃效果要优于 EG 阻燃 ABS, 与热释放速率结果一致, 两种膨胀阻燃体系之间存在着一定的协同效应。

#### 4.1.3 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的生烟速率分析

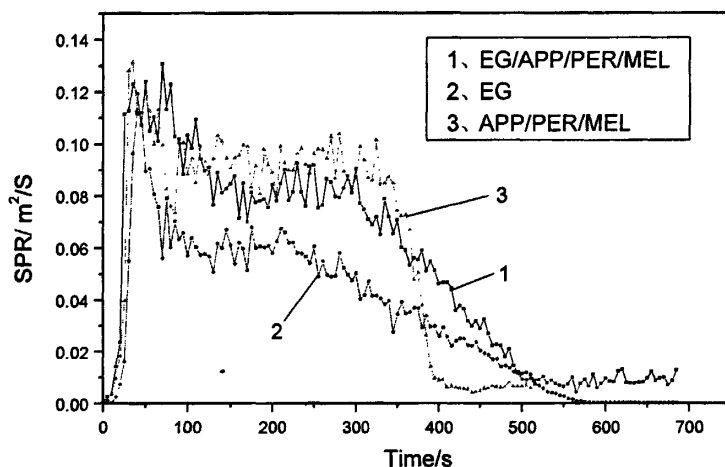


图 4-4 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的生烟速率曲线

Fig.4-4 The smoke generation rate of flame retardant EG/APP/PER/MEL-ABS composites

图 4-4 为 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 复合材料各样品的 SPR 曲线, 由图 4-4 可以看出, 与 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 和 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃

ABS 相比, EG 阻燃 ABS 的生烟速率最低, 其抑烟效果最好。三种阻燃体系阻燃 ABS 基本上都在 40~50s 处达到峰值生烟速率, 但之后 EG 阻燃 ABS 的生烟速率下降较多, 约为峰值生烟速率的一半, 然后稳定约 200s 的时间再继续下降, 而 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 和 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的生烟速率曲线达到峰值之后下降不大, 然后稳定约 300s 的时间再继续下降, 这与材料的炭层结构有着较大的关系, EG 阻燃 ABS 燃烧生成的炭层空洞较多, 生成的烟在空洞中经过, 炭层的吸附作用较强, 而 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 和 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 燃烧形成的炭层较为致密, 炭层表面较为光亮, 对烟的吸附作用较差。

#### 4.1.4 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的有效燃烧热分析

由于有效燃烧热可以反映材料阻燃的机理, 通过图 4-5 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的 EHC 与 HRR 曲线来分析复合材料阻燃机理。

复合材料的 HRR 曲线在 65s 处达到最大值, 然后稳定燃烧到 395s 处, 此时材料的 HRR 由 65s 处的  $204.99 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  变化到 395s 处的  $180.61 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ , EHC 曲线开始较稳定, 然后则“锯齿状”上升, 由 65s 处的  $23.28 \text{ MJ/kg}$  变化到 395s 处的  $35.89 \text{ MJ/kg}$ , 上升幅度达 54.17%, 此段是燃烧的主要阶段, MLR 曲线在这一段开始较稳定, 然后处于“锯齿状”下降的趋势, 但下降幅度不大。以凝聚相阻燃为主, 此段炭层稳定, 覆盖面广, 炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

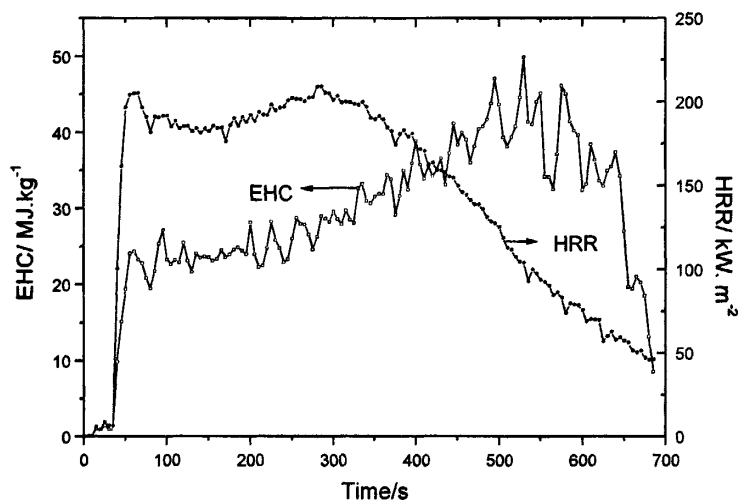


图 4-5 EG/APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的有效燃烧热和热释放速率曲线  
Fig.4-5 The EHC and HRR of flame retardant EG/APP/PER/MEL-ABS composites

从 395s 向后 HRR 处于下降趋势, EHC 不稳定, 这一段炭层遭到破坏, 燃烧残渣的继续燃烧, MLR 和 SPR 几乎都是趋向于零。此段对燃烧机理的分析影响不大。

EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 其燃烧分为三段, 分别是炭层的形成大于分解、炭层的形成与分解动态平衡、炭层的形成小于分解, 为典型的凝聚相阻燃机理。

综上所述, 由锥形量热仪试验可以发现, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS, 燃烧过程中 HRR、PHRR、PMLR、AvHRR 均有较大降低, 且均低于两种膨胀阻燃体系单独阻燃 ABS, 表现出一定的协同作用。EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS, 复合材料的 PHRR 为 EG 阻燃 ABS 的 68.68%。EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理。EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 其燃烧分为三段, 分别是炭层的形成大于分解、炭层的形成与分解动态平衡、炭层的形成小于分解。阻燃 ABS 燃烧时出现的稳定燃烧段为阻燃的主要阶段, 其时炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

## 4.2 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热失重行为分析

本节采用 20wt% 48 $\mu$ m EG 与 20wt 配比为 2:1:1 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 来对比分析 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热失重行为。

### 4.2.1 氮气气氛下 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热重曲线分析

表 4-1 氮气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab.4-1 The TG and DTG test results in N<sub>2</sub>

体系	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>pk</sub> (°C)	D <sub>pk</sub> (%/min)	CR (%)
ABS	376	419.9	23.1	-
ABS/EG	368	432.5	18.4	18.3
ABS/APP/PER/MEL	282	426.9	18.3	7.62
ABS/EG/APP/PER/MEL	325	426.9	18.4	12.1

由表 4-1、图 4-6、图 4-7 可以看出, 在氮气气氛下 ABS 及 20wt% EG 阻燃 ABS 的热失重过程中只有一个热失重峰, 热失重量分别为 99.4%和 82.9%, 均是 ABS 的分解峰。按 2:1:1 的比例加入 20wt%的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 后,

其热失重过程除在 426.9℃处有一较大热失重峰外，在 262.6℃处还有一较小的热失重峰，但峰不明显，此时最大微分热失重速率只有 0.57%/min，相比于 426.9℃处峰值热失重速率  $D_{pk}18.3\%/min$  差距较大；体系在 426.9℃处的最大热失重峰为 ABS 的分解峰，失重量为 87.2%。按 1:1 的比例加入 20wt%的 EG 和 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 后，其热失重过程在 312.5℃处有一较小的热失重峰，失重峰较小，此时最大微分热失重速率只有 0.53%/min，而在 426.9℃处较大热失重峰的峰值热失重速率  $D_{pk}$  有 18.4%/min；体系在 426.9℃处的最大热失重峰为 ABS 的分解峰，失重量为 82.5%。

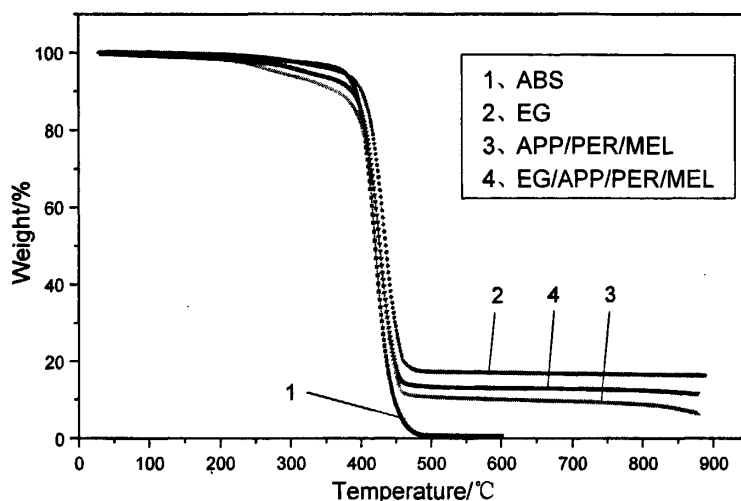


图 4-6 氮气气氛下各 ABS 阻燃体系的 TG 曲线

Fig. 4-6 TG curves of each flame retardant ABS system in  $N_2$

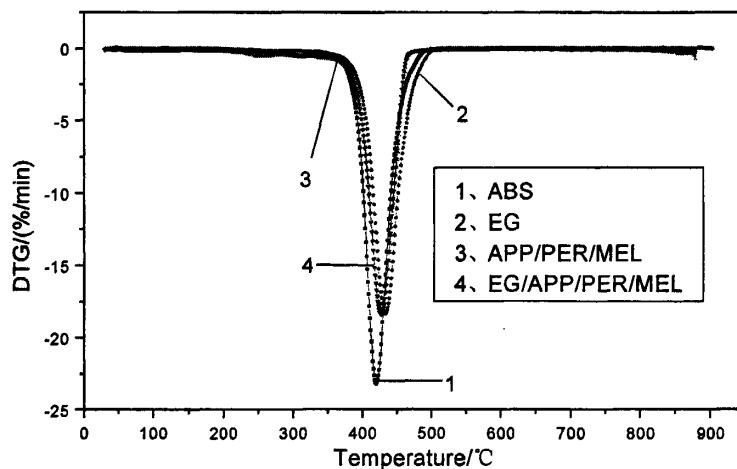


图 4-7 氮气气氛下各 ABS 阻燃体系的 DTG 曲线

Fig. 4-7 DTG curves of each flame retardant ABS system in  $N_2$

在氮气气氛下,相比于纯 ABS, 20wt% EG 阻燃 ABS 的初始热失重温度  $T_{5\%}$  提前  $14^{\circ}\text{C}$ , 这是由于 EG 层间存在的化合物(主要是含硫化合物)分解, EG 开始膨胀所致。纯 ABS 在  $600^{\circ}\text{C}$  时残炭量基本为零, 而加入 20wt%  $75\mu\text{m}$  EG 阻燃 ABS 之后, 在  $850^{\circ}\text{C}$  时残炭量 CR 为 18.3%, 在  $900^{\circ}\text{C}$  时, 依然有 17.6% 的残炭量, 形成炭层稳定, 结构致密, 耐高温性好, 体现了良好的阻燃效果。EG 阻燃 ABS 的峰值热失重速率只有纯 ABS 的 77%, 这说明 EG 首先膨胀成炭层, 从而有效抑制了 ABS 的热降解, 提高了 ABS 的阻燃性能。EG 阻燃 ABS 的阻燃机理为典型的凝聚相阻燃机理, 在阻燃 ABS 燃烧时, EG 可在 ABS 表面生成多孔保护炭层, 该层具有难燃、隔热、隔氧作用, 又能阻止可燃气体进入燃烧气相, 致使燃烧中断, 从而起到阻燃的作用。在氮气气氛下, EG 阻燃 ABS 热失重时就表现为, 残炭量大, 峰值热失重速率大大减小。

在氮气气氛下, 相比于纯 ABS, 按 2:1:1 的比例加入 20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的初始热失重温度  $T_{5\%}$  提前  $94^{\circ}\text{C}$ , 而且在  $262.6^{\circ}\text{C}$  处还有一较小的热失重峰, 体系在  $262.6^{\circ}\text{C}$  时的总失重量为 6.51%, 推测此时阻燃剂 APP、PER、MEL 部分发生化学反应, 生成磷酸酯类物质, 同时放出  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等小分子物质, 产生热失重峰, 导致初始热失重温度提前较大。按 2:1:1 的比例加入 20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 之后, 残炭量为 7.62%, 形成炭层稳定, 结构致密, 耐高温性好, 体现了良好的阻燃效果。20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的峰值热失重速率只有纯 ABS 的 77%, 这说明 APP/PER/MEL 的加入有效抑制了 ABS 的热降解, 提高了 ABS 的阻燃性能。

按 1:1 的比例加入 20wt% 的 EG 和 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 后, 在氮气气氛下, 其初始热失重温度比纯 ABS 提前  $51^{\circ}\text{C}$ 。在  $312.8^{\circ}\text{C}$  处还有一较小的热失重峰, 在  $312.5^{\circ}\text{C}$  时的总失重量为 5.88%, 相比于只加 APP/PER/MEL 时小峰推迟约  $50^{\circ}\text{C}$ , 失重量也减少 0.63%, 这是因为阻燃剂 APP、PER、MEL 的总添加量减少, 阻燃剂之间发生反应的难度加大。添加 20wt% 质量比为 2:1:1 的 APP、PER、MEL 协效阻燃 ABS 后, 复合材料在  $850^{\circ}\text{C}$  时的残炭量为 4.33%, 而添加 20wt% 的 EG 阻燃 ABS, 复合材料在  $850^{\circ}\text{C}$  的残炭量为 7.62%, 纯 ABS 在  $600^{\circ}\text{C}$  后的残炭量基本为零, 所以按质量比为 1:1 的比例加入 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 之后, 阻燃剂总添加量为 20wt% 的复合材料在  $850^{\circ}\text{C}$  时的理论残炭量为 12.9%, 体系在  $850^{\circ}\text{C}$  时的实际残炭量为 12.1%, 相差不大, 说明 EG 与 APP/PER/MEL 之间并无明显的成炭促进作用。

### 4.2.2 空气气氛下 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热重曲线分析

由表 4-2、图 4-8、图 4-9 可以看出，在空气气氛下，纯 ABS 热失重过程中只有两个热失重台阶，20wt% EG 阻燃的 ABS 热失重过程有三个热失重台阶。第一个热失重峰较大， $T_{pk1}$  在 400℃ 左右，为 ABS 树脂的热降解造成，产生大量的低炭不饱和烃，构成炭层的一部分；第二个热失重台阶较小， $T_{pk2}$  在 550℃ 左右，为第一个热失重台阶产生的低炭不饱和烃剧烈氧化造成，主要产物为气体；在空气气氛下，与纯 ABS 相比，20wt% EG 阻燃的 ABS 在 800℃ 左右多一个热失重峰，为 EG 相的氧化分解造成。这说明 EG 阻燃 ABS 时，EG 相在炭层中可以起到骨架的作用，ABS 燃烧形成的低炭不饱和烃吸附在 EG 骨架上，有了骨架的存在，炭层结构才更加致密，起到良好的阻燃作用。

表 4-2 空气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab.4-2 the TG and DTG test results in air

体系	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{pk1}$ (°C)	$D_{pk1}$ (%/min)	$T_{pk2}$ (°C)	$M_{650^{\circ}C}$ (%)	CR (%)
ABS	366	423.2	23.1	560.9	0.52	-
ABS/EG	342	393.9	18.4	550.3	22.5	3.63
ABS/APP/PER/MEL	293	415.4	14.6	521.8	3.16	0.73
ABS/EG/APP/PER/MEL	322	401.5	17.5	541.7	11.7	9.26

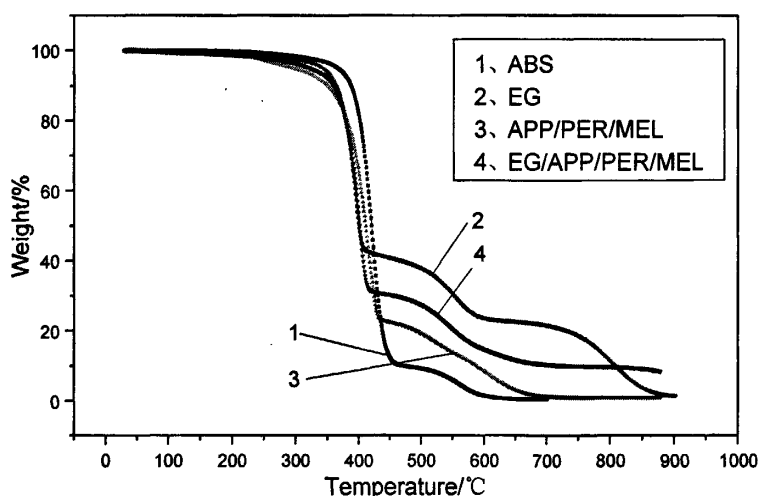


图 4-8 空气气氛下各 ABS 阻燃体系的 TG 曲线

Fig. 4-8 TG curves of each flame retardant ABS system in air

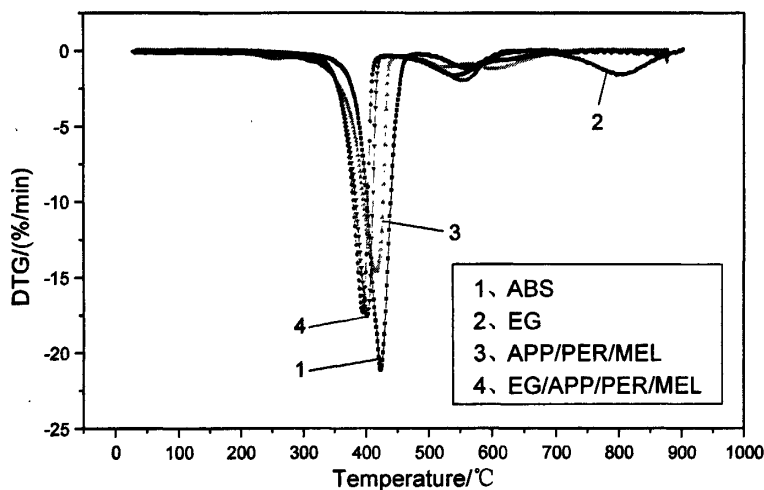


图 4-9 空气气氛下各 ABS 阻燃体系的 DTG 曲线  
Fig. 4-9 DTG curves of each flame retardant ABS system in air

按 2:1:1 的比例加入 20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 之后, 在空气气氛下, 其热失重过程有三个热失重峰, 第一个热失重峰较大,  $T_{pk1}$  为  $415.4^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{pk}$  为  $14.6\%/min$ , 为 ABS 树脂的热降解峰。第二个热失重峰较小,  $T_{pk2}$  为  $521.8^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{pk2}$  为  $1.12\%/min$ , 失重量为  $9.76\%$ , 第三个热失重峰与第二个热失重峰相当,  $T_{pk3}$  为  $599.4^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{pk3}$  为  $1.23\%/min$ , 失重量为  $11.7\%$ , 说明 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的炭层也分为两部分, 一部分为纯 ABS 第一次热失重产生的低炭不饱和和烃, 为主要部分, 另一部分为 APP 与 PER 生成的磷酸酯类物质经过酯裂解、重排形成的不饱和和炭结构。APP/PER/MEL 阻燃 ABS 形成的炭层与 EG 阻燃 ABS 形成的炭层相比结构要松散, 因而能在较低的温度下失重。

按 1:1 的比例加入 20wt% 的 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 后, 在空气气氛下, 其初始热失重过程有两个热失重峰, 第一个热失重峰较大,  $T_{pk1}$  为  $401.5^{\circ}\text{C}$ , 为 ABS 树脂的热降解造成, 产生大量的低炭不饱和和烃, 构成炭层的一部分; 第二个热失重台阶较小,  $T_{pk2}$  为  $541.7^{\circ}\text{C}$ , 主要为第一个热失重台阶产生的低炭不饱和和烃剧烈氧化造成, 主要产物为气体。与 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 相比, 一方面由于 EG 骨架炭层的存在, ABS 第一次热失重产生的低炭不饱和和烃和 APP 与 PER 生成的磷酸酯类物质经过酯裂解、重排形成的不饱和和炭结构几乎同时氧化分解; 另一方面, 阻燃剂 APP/PER/MEL 的添加量较少, 其形成的不饱和和炭结构量也较少。

对比各体系的热失重的初始热失重温度。20wt% EG 阻燃 ABS 的初始热失

重温度  $T_{5\%}$  比纯 ABS 提前  $24^{\circ}\text{C}$ ，同样是由于 EG 层间存在的化合物（主要是含硫化合物）分解，EG 开始膨胀所致。按 2:1:1 的比例加入 20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的初始热失重温度  $T_{5\%}$  比纯 ABS 提前  $73^{\circ}\text{C}$ ，是由于此时阻燃剂 APP、PER、MEL 部分发生化学反应，生成磷酸酯类物质，同时放出  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等小分子物质。按 1:1 的比例加入 20wt% 的 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 后，在空气气氛下，其初始热失重温度比纯 ABS 提前  $44^{\circ}\text{C}$ ，有以上两方面的原因。

在  $650^{\circ}\text{C}$  时，纯 ABS 的残余物量为 0.52%，而 20wt% EG 阻燃 ABS 的残余物量为 22.45%，20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的残余物量为 3.16%，20wt% 的 1:1 比例的 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的残余物量为 11.71%，说明 EG 炭层比 ABS 产生的低炭不饱和烃炭层和 APP/PER/MEL 形成的不饱和炭层要稳定，在  $650^{\circ}\text{C}$  时残余量基本为 EG 炭层。在  $850^{\circ}\text{C}$  时，纯 ABS 的残余物量基本为零，而 20wt% EG 阻燃 ABS 的残余物量为 3.63%，20wt% 的 APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的残余物量为 0.73%，20wt% 的 1:1 比例的 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的残余物量为 9.26%，EG 炭层在  $800^{\circ}\text{C}$  时氧化分解，但 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 时，由于 APP/PER/MEL 氧化分解残余物的存在，残余物覆盖在 EG 表面，能够抑制 EG 的氧化分解。

综上所述，由 EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热失重实验可以发现，EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS，具有一定的协同效应，在空气气氛下的分解过程中，由于 APP/PER/MEL 氧化分解残余物的存在，残余物覆盖在 EG 表面，抑制了 EG 的氧化分解，形成的炭层形成的炭层结构较致密，阻燃效果要优于 EG 体系和 APP/PER/MEL 阻燃体系。在氮气气氛下，EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热分解过程有两个热失重峰，除 ABS 主失重峰以外，在  $262.6^{\circ}\text{C}$  处还有一小失重峰，为阻燃剂 APP、PER、MEL 之间发生化学反应，生成磷酸酯类物质造成。在空气气氛下，EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的热分解过程有两个热失重峰，分别是 ABS 受热分解峰和低炭不饱和烃氧化分解峰。

### 4.3 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的力学及燃烧性能分析

与纯 ABS 相比，EG、APP/PER/MEL、EG/APP/PER/MEL 阻燃 ABS 的拉伸性能与弯曲强度不仅没有下降反而略有提升，这是因为阻燃剂是刚性大分子，对复合材料具有增强作用；同时也是一种填充剂，可作为增强剂使用，分散到树脂基体中，使复合材料的拉伸强度和弯曲强度上升。EG 与 APP/PER/MEL 两种膨胀阻燃剂复合加入，复合材料的悬臂梁冲击强度没有得到改善。



表 4-3 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的性能

Tab. 4-3 Performance of EG/APP/PER/MEL flame retardant ABS

	拉伸 强度 /MPa	弯曲 强度 /MPa	冲击 强度 /kJ·m <sup>2</sup>	LOI /%	UL-94V 阻燃性	吸水率 /%
ABS	48.13	83.79	13.1	18	-	0.09
ABS/EG	53.18	88.97	5.09	28	v-1	0.11
ABS/APP/PER/MEL	50.82	84.94	5.26	28	v-1	1.09
ABS/EG/APP/PER/MEL	50.35	83.90	5.07	29	v-0	0.63

膨胀阻燃剂的加入使得复合材料的 LOI 值显著提高, EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的垂直燃烧行为能够达到 UL94V-0 级标准, 阻燃性能比 EG、APP/PER/MEL 单独阻燃 ABS 要好, 说明两种膨胀阻燃体系之间存在着一定的协同效应。

APP/PER/MEL 由于其本身大量的 -NH<sub>2</sub>、-OH 等基团很容易吸水和吸潮, 把它们添加到 ABS 中会使复合材料的吸水性大大增加, 由表 4.3 可见, APP/PER/MEL 的加入使得复合材料的吸水率提高了 10 倍左右。吸水率高了在工业生产中不利于加工, 仓储时间不易过长, 给生产加工带来了不便。

EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 尽管阻燃性能得到了提高, 但是由于其冲击性能较差, 尤其是其吸水率过高, 而且阻燃剂还很容易“析出”, 这就使得 APP/PER/MEL 的应用受到了很大局限。

#### 4.4 本章小结

1 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS, 具有一定的协同效应, 复合材料的阻燃性能优于二者单独阻燃 ABS, 可以到达 UL94V-0 级。

2 热失重实验发现, 相比于 ABS, EG 和 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的初始热失重温度降低、主峰热失重温度提高、主峰热失重速率降低, 残炭量提高。

3 EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理。阻燃 ABS 燃烧时出现的稳定燃烧段为阻燃的主要阶段, 其时炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

## 第五章 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 性能的研究

DBDPE 是一种溴系阻燃剂, 具有含溴量高、阻燃性能好、毒性低、热和光稳定性优异等优点, 且不在 RoHS 限制之列, 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有良好的协同效应, 以气相阻燃机理为主, 现在已经成为比较常用的溴系阻燃剂。EG 阻燃塑料燃烧时, 塑料表面形成一层均匀的碳质泡沫层, 该层在凝聚相中起到隔热、隔氧、抑烟和防止融滴的作用, 且低烟、低毒、无腐蚀性气体产生以凝聚相阻燃机理为主。

两种不同阻燃机理的阻燃剂复合加入, 复合材料的拉伸性能与阻燃性能能否得到提高, 本章采用 48 $\mu$ m EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS, 阻燃剂总添加量为 20wt%, DBDPE 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的配比为 3:1, 48 $\mu$ m EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的配比为 1:1, 二者复配阻燃 ABS 能否可同时在气相和凝固相起作用, 通过锥形量热仪、热失重等试验来探讨两种阻燃体系之间是否存在协同效应,

### 5.1 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的锥形量热仪数据分析

本节采用 20wt% 48 $\mu$ m EG 阻燃 ABS 与 20wt% 配比为 3:1 的 DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 来对比分析 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的锥形量热仪数据。

#### 5.1.1 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热释放速率分析

图 5-1 为 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热释放速率曲线, 从“峰形”上可以看出, EG 阻燃 ABS 复合材料的 HRR 曲线为“前单峰形”, 而 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的 HRR 曲线为“后单峰形”。

“前单峰形”体现了典型的凝聚相阻燃机理, 燃烧开始时炭层形成, 但炭层从无到有的过程会导致大量的热量释放; 随后炭层的形成和分解会达到动态平衡, 导致热释放速率的下降, 热释放速率在下降之后会出现一段较长的稳定段; 直到 ABS 树脂全部成炭, 炭层的形成会小于分解, 遭到破坏, 但由于此时可燃物质已经所剩不多, 热释放速率继续下降。

“后单峰形”体现了典型的气相阻燃机理, DBDPE 在受热分解时, 很快就能释放大量的惰性气体, 稀释氧和气态可燃物, 并降低可燃气体温度, 阻止燃烧,

在 HRR 曲线上就表现为热释放速率先迅速上升然后上升速度减慢;而后由于阻燃剂全部受热分解,惰性气体溢出,但此时 ABS 树脂尚未完全分解,热释放速率会继续上升到 ABS 完全分解出现一个峰值再开始迅速下降。

EG 阻燃 ABS 复合材料在 ABS 完全分解之后热释放速率会慢慢下降,这是因为此时复合材料已完全成炭,炭层在高温下依然可以分解,释放热量,直到体系温度下降,不足以支持炭层的分解,燃烧终止。而 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料在 ABS 完全分解后热释放速率迅速下降,是因为此时体系已基本没有任何可燃物质,燃烧终止,残余物基本为零。

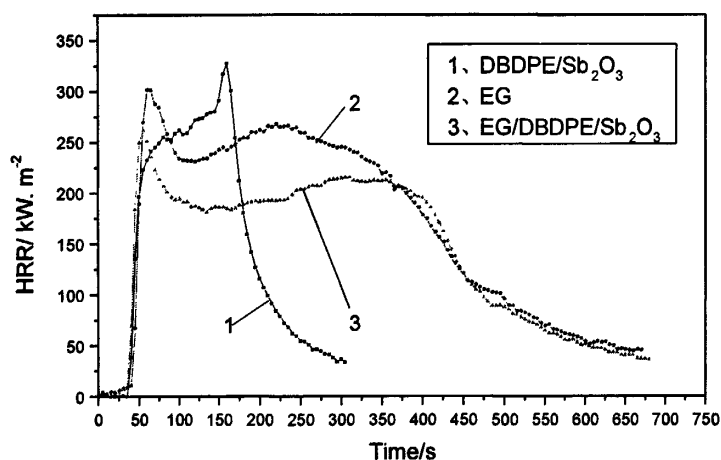


图 5-1 EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热释放速率曲线

Fig.5-1 The heat release rate of flame retardant EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ABS composites

EG 阻燃 ABS 复合材料的峰值热释放速率 PHRR 为 298.58kW·m<sup>-2</sup>, 出现时间为 60s, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的 PHRR 为 327.57kW·m<sup>-2</sup>, 出现时间为 160s, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PHRR 为 261.22kW·m<sup>-2</sup>, 出现时间为 55s。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PHRR 在三者中最小, 说明两种阻燃体系复合使用, 具有一定的协同作用。

从阻燃材料的 HRR 曲线上出现的稳定燃烧段上看, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的稳定燃烧段比 EG 单独阻燃 ABS 时间要长, HRR 曲线也较平缓, 在 60s~400s, EG 阻燃 ABS 的平均热释放速率 AvHRR 为 243.18 kW·m<sup>-2</sup>, 而此时间段, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的平均热释放速率为 201.11 kW·m<sup>-2</sup>, AvHRR 的降低也表明 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合使用, 具有一定的协同效应。

从点燃时间上看, EG 阻燃 ABS 复合材料的点燃时间为 21s, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的点燃时间为 29s, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的点

燃时间为 28s。EG 阻燃 ABS 复合材料的点燃时间比 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的点燃时间要快，是因为 EG 的层间化合物首先分解，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料则是 ABS 树脂首先受热分解。

从燃烧时间上看，EG 阻燃 ABS 复合材料的燃烧时间为 649s，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的燃烧时间为 276s，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的燃烧时间为 652s。原则上讲，同为凝聚相阻燃机理时，锥形量热仪试验的燃烧时间越长，材料的阻燃性能越好。所以 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS，其阻燃机理既有凝聚相阻燃机理，又有气相阻燃机理，燃烧时间没有缩短，阻燃性能得到较大的提高，二者具有一定的协同作用。

### 5.1.2 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失速率分析

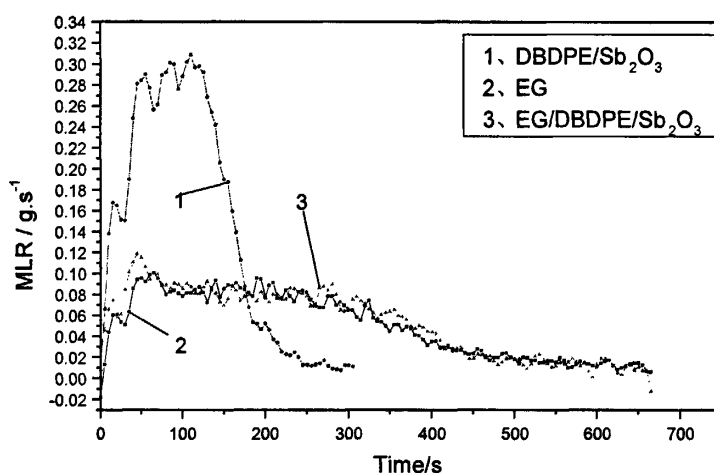


图 5-2 EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失速率曲线

Fig.5-2 The mass loss rate of flame retardant EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ABS composites

图 5-2 为 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失速率曲线，可以发现，可以看出，EG 阻燃 ABS 复合材料的峰值质量损失速率 PMLR 为 0.10g·s<sup>-1</sup>，出现时间为 65s，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR 为 0.31g·s<sup>-1</sup>，出现时间为 110s，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PMLR 为 0.13g·s<sup>-1</sup>，出现时间为 45s。对于凝聚相阻燃来说，峰值质量损失速率越小，复合材料的热稳定性越好，阻燃性能也越好；而对气相阻燃来说，正是因为 DBDPE 与/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解放出惰性气体，导致其 PMLR 较高。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PMLR 比 EG 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR 要高，低于 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS

复合材料的 PMLR，所以此时两种阻燃机理同时发生作用。

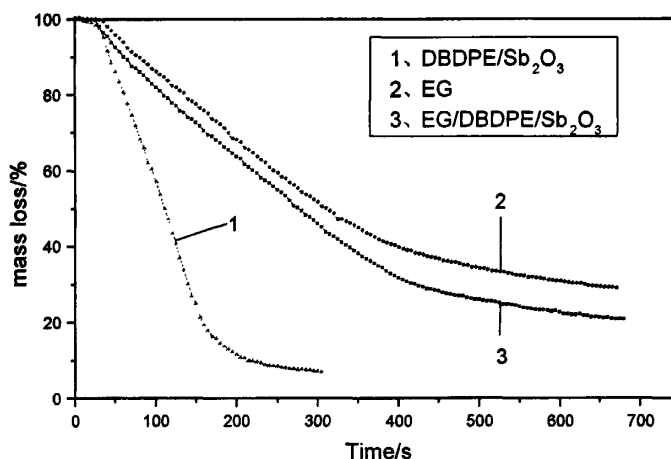


图 5-3 EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失曲线

Fig.5-3 The mass loss of flame retardant EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ABS composites

图 5-2 为 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失速率曲线，可以发现，可以看出，EG 阻燃 ABS 复合材料的峰值质量损失速率 PMLR 为  $0.10\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ，出现时间为 65s，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR 为  $0.31\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ，出现时间为 110s，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PMLR 为  $0.13\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ ，出现时间为 45s。对于凝聚相阻燃来说，峰值质量损失速率越小，复合材料的热稳定性越好，阻燃性能也越好；而对气相阻燃来说，正是因为 DBDPE 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解放出惰性气体，导致其 PMLR 较高。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PMLR 比 EG 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR 要高，低于 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的 PMLR，所以此时两种阻燃机理同时发生作用。

图 5-3 为 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的质量损失曲线，观察一下复合材料燃烧之后的残炭量，EG 阻燃 ABS 复合材料的残炭量为 28.81%，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 复合材料的残炭量为 6.91%，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的残炭量为 20.85%。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的理论残炭量为 17.86%，实际残炭量比理论残炭量提高了约 3%，复合材料的阻燃性能得到了提高，两种膨胀阻燃体系之间存在着一定的协同效应。

### 5.1.3 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的有效燃烧热分析

有效燃烧热表示燃烧过程中材料受热分解形成的挥发物中可燃烧成分燃烧

释放的热，单位为 MJ/kg。有效燃烧热为热释放速率与质量损失速率的比值，可以反映材料阻燃的机理，通过图 5-4 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 EHC 与 HRR 曲线来分析复合材料阻燃机理。

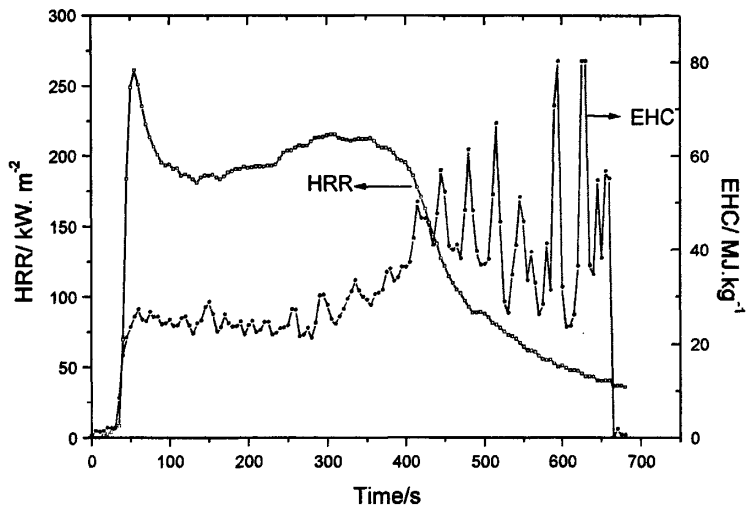


图 5-4 EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的有效燃烧热和热释放速率曲线  
Fig.5-4 The EHC and HRR of flame retardant EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ABS composites

复合材料的 HRR 曲线在 55s 处达到最大值，然后稳定燃烧到 400s 处，此时材料的 HRR 由 55s 处的 261.22 kW·m<sup>-2</sup> 变化到 400s 处的 196.60 kW·m<sup>-2</sup>，EHC 曲线开始较稳定，然后则呈“锯齿状”上升，由 55s 处的 25.52 MJ/kg 变化到 400s 处的 36.15 MJ/kg，上升幅度达 41.65%，此段是阻燃的主要阶段，MLR 曲线在这一段开始较稳定，然后呈“锯齿状”下降的趋势，但下降幅度不大。

与 EG 阻燃 ABS 相比，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的有效燃烧热在 55s~135s 之间要低，这是因为 DBDPE 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解导致惰性气体的大量释放，其质量损失速率要大，这一段以气相阻燃为主。在 135s~400s 以凝聚相阻燃为主，此段炭层稳定，覆盖面广，炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。

EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 其燃烧分为四段：分别是炭层的形成大于分解；气体释放隔绝氧和可燃气体；炭层的形成与分解动态平衡；炭层的形成小于分解，直至炭层完全遭到破坏。气相和凝聚相同时发挥阻燃作用，阻燃效果比单纯的气相和凝聚相阻燃要好，EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有一定的协同作用。

综上所述，EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS，具有一定的协同作用，燃烧过程中 HRR、PHRR、AvHRR 均有较大降低，且均低于两种阻燃体系单独阻燃 ABS。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS，复合材料的 PHRR 为 EG 阻燃

ABS 的 87.49%。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 PMLR 比 EG 单独阻燃 ABS 的要高, 最终残炭量比 EG 单独阻燃 ABS 要低, 这是因为 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的受热分解释放惰性气体抑制燃烧, 但实际残炭量比理论残炭量要高约 3%, 成炭量增加。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 燃烧时, 凝聚相阻燃机理和气相阻燃机理同时发挥作用。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 其燃烧分为四段: 分别是炭层的形成大于分解; 气体释放隔绝氧和可燃气体; 炭层的形成与分解动态平衡; 炭层的形成小于分解, 直至炭层完全遭到破坏。气体释放隔绝氧和可燃气体、炭层的形成与分解动态平衡为 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃的主要阶段, 其时 HRR 曲线表现为稳定燃烧段。

## 5.2 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重行为分析

### 5.2.1 氮气气氛下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热重曲线分析

表 5-1 氮气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab.5-1 The TG and DTG test results in N<sub>2</sub>

体系	T <sub>5%</sub> °C	T <sub>pk1</sub> °C	T <sub>pk2</sub> °C	D <sub>pk</sub> %/min	CR %
ABS	376	419.9	-	23.1	-
ABS/EG	362	420.5	-	17.8	18.3
ABS/DBDPE	342	384.6	416.8	11.5	4.11
ABS/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	313	323.7	417.7	9.96	4.33
ABS/EG/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	311	319.2	410.3	8.64	15.3

由表 5-1、图 5-5、图 5-6 可以看出, 在氮气气氛下 ABS 及 20wt% EG 阻燃 ABS 的热失重过程中只有一个热失重峰, 热失重量分别为 99.4%和 82.9%, 均是 ABS 的分解峰; DBDPE 阻燃 ABS 有两个热失重峰, 分别是 DBDPE 和 ABS 的热失重峰, 由于二者热分解温度接近, 两个热失重峰大部分重叠; DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 EG/ DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 有两个热失重峰, 分别是 319°C 处的 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解峰和 410°C 处的 ABS 的分解峰。

在氮气气氛下, 相比于纯 ABS, EG 阻燃 ABS 的初始热失重温度 T<sub>5%</sub>提前 14°C, 这是由于 EG 层间存在的化合物 (主要是含硫化合物) 分解, EG 开始膨胀所致。峰值热失重温度 T<sub>pk</sub> 在 420.5°C, 主要是 ABS 的分解峰。纯 ABS 在 600°C

时残炭量 CR 基本为零, 而加入 20wt% 75 $\mu\text{m}$  EG 阻燃之后, 残炭量为 18.3%, 在 900 $^{\circ}\text{C}$  时, 依然有 17.6% 的残炭量, 形成炭层稳定, 结构致密, 耐高温性好, 体现了良好的阻燃效果。EG 阻燃 ABS 的峰值热失重速率只有纯 ABS 的 77%, 这说明 EG 首先膨胀成炭层, 从而有效抑制了 ABS 的热降解, 提高了 ABS 的阻燃性能。EG 阻燃 ABS 的阻燃机理为典型的凝聚相阻燃机理, 在阻燃 ABS 燃烧时, EG 可在 ABS 表面生成多孔保护炭层, 该层具有难燃、隔热、隔氧作用, 又能阻止可燃气体进入燃烧气相, 致使燃烧中断, 从而起到阻燃的作用。在氮气气氛下, EG 阻燃 ABS 热失重时就表现为, 残炭量大, 峰值热失重速率大大减小。

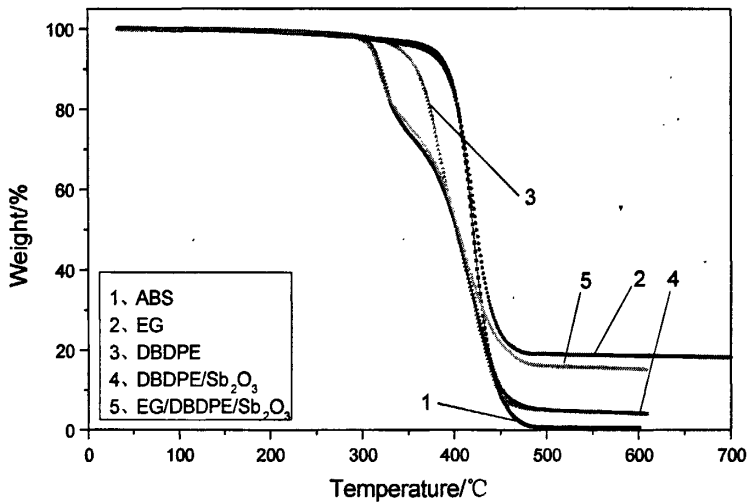


图 5-5 氮气气氛下各 ABS 阻燃体系的 TG 曲线

Fig. 5-5 TG curves of each flame retardant ABS system in  $\text{N}_2$

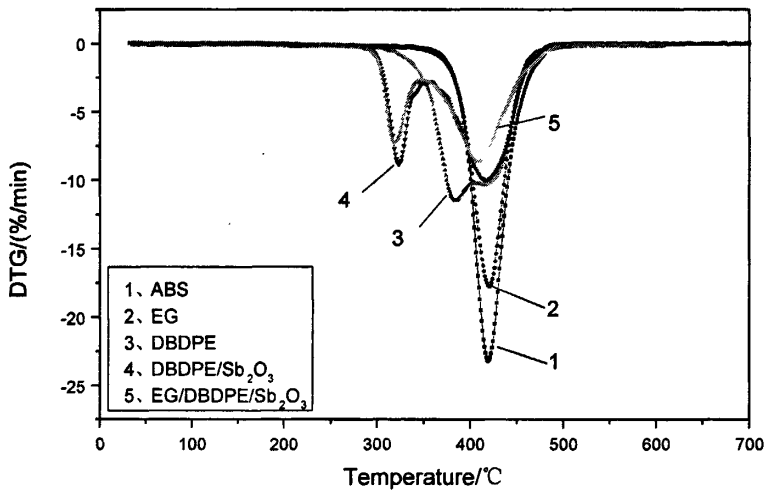


图 5-6 氮气气氛下各 ABS 阻燃体系的 DTG 曲线

Fig. 5-6 DTG curves of each flame retardant ABS system in  $\text{N}_2$



在氮气气氛下热失重时, DBDPE 阻燃 ABS 出现两个热失重峰, 第一个峰为 DBDPE 分解产生, 第二个峰为 ABS 分解产生。DBDPE 在 342℃左右开始分解, 在 384.6℃时达到峰值, ABS 的峰值分解温度在 416.8℃左右。DBDPE 阻燃 ABS 的峰值热失重温度提前 3℃, 但峰值热失重速率不足纯 ABS 的一半, DBDPE 分解产生的不可燃气体可以抑制 ABS 的分解, 降解速率降低。DBDPE 阻燃 ABS 的阻燃机理为气相阻燃机理, 燃烧过程中, DBDPE 受热后, 产生高密度不可燃气体(主要为 HBr), 这种蒸气可以覆盖 ABS 分解出的可燃气体, 隔断它与空气和氧的接触, 从而使燃烧终止。

按质量比为 3:1 加入 DBDPE、 $Sb_2O_3$  协效阻燃 ABS 之后, DBDPE 在 313℃左右提前分解, 到 323.7℃时达到峰值, 这是因为  $Sb_2O_3$  可加速 DBDPE 的分解, DBDPE 自身分解出 HBr, HBr 又与  $Sb_2O_3$  反应生成 SbOBr, 最终生成  $SbBr_3$ , 系统中 HBr 浓度降低, 可以加速 DBDPE 正反应分解产生 HBr, 溴-锑体系协同效应主要来自  $SbBr_3$ ,  $SbBr_3$  蒸气密度较大, 能长时间停留在燃烧区, 具有稀释和覆盖作用, 而且 SbOBr 的分解为吸热反应, 可有效降低阻燃材料的温度从而提高材料阻燃性能<sup>[73]</sup>。加入  $Sb_2O_3$  协效阻燃 ABS 之后, ABS 的峰值热失重温度提前 2℃, 但峰值热失重速率只有纯 ABS 的 43.1%, 比单纯的 DBDPE 阻燃 ABS 的峰值热失重速率降低 6.7%, 更能提高材料的阻燃性能。

DBDPE 不仅改变气相燃烧反应, 同时也改变凝聚相热分解反应。溴自由基可以从阻燃剂分子自身抽提氢原子生成 HBr, 此时, DBDPE 本身先形成不饱和碳氢化合物, 在高温下进一步形成炭化残渣, 从而改善 ABS 阻燃性能。溴自由基也可从 ABS 主链抽提活性氢原子(主要为亚苄基氢原子)生成 HBr, 此时, ABS 本身形成亚苄基自由基, 这种自由基具有较好的稳定性。纯 ABS 在 600℃时的残炭量 CR 基本为零, 加入 DBDPE 阻燃之后, 残炭量为 4.11%, 再加入  $Sb_2O_3$  协效阻燃 DBDPE 之后, 残炭量为 4.33%, 炭层的形成也有利于提高材料的阻燃性能。

按质量比为 3:1:4 的比例加入 DBDPE、 $Sb_2O_3$  和 EG 复合阻燃 ABS 之后, 在氮气气氛下, 复合材料在 311℃左右开始, 到 319.2℃达到第一个峰值, 失重量为 23.3%, 比 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  协效阻燃 ABS 要提前 4℃左右达到第一个峰值; 复合材料在 410.3℃达到第二个峰值, 失重量为 61.5%, 比 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  协效阻燃 ABS 要提前 7℃左右, 说明 EG 的加入促进了 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  的分解, 提前产生的不可燃气体覆盖在材料表面, 可以有效抑制材料的燃烧。添加 20wt%质量比为 3:1 的 DBDPE、 $Sb_2O_3$  协效阻燃 ABS 后, 复合材料在 600℃时的残炭量为 4.33%, 而添加 20wt%的 EG 阻燃 ABS, 复合材料在 600℃的残炭量为 18.3%, 纯 ABS 在 600℃的残炭量基本为零, 所以质量比为 3:1:4 的

比例加入 DBDPE、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 EG 复合阻燃 ABS 之后，阻燃剂总添加量为 20wt% 的复合材料在 600℃ 时的理论残炭量为 11.3%，而实际残炭量为 15.3%，残炭量提高了 4%，说明 DBDPE 和 EG 可以互相促进成炭，具有一定的协同阻燃作用。

### 5.2.2 空气气氛下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热重曲线分析

20wt% EG 阻燃 ABS 在空气气氛下有三个热失重峰，分别是在 391.8℃、546.3℃ 和 806.6℃。第一个热失重峰最大，失重量为 64.5%，主要为 ABS 树脂的热降解造成，产生大量的低炭不饱和烃，构成炭层的一部分；第二个热失重峰较小，失重量为 17.6%，主要为第一个热失重峰产生的低炭不饱和烃剧烈氧化造成，主要产物为气体；第三个热失重峰较小，与第二个热失重峰大小相当，失重量为 17.9%，T<sub>pk</sub> 在 800℃ 左右，主要为 EG 相的分解造成。此时，体系的初始热失重温度比纯 ABS 的初始热失重温度低 24℃，峰值热失重温度比纯 ABS 要低 32℃ 左右，峰值热失重速率只比纯 ABS 略低，但成炭量大大增加，在 600℃ 时有 18.4% 的成炭量，大量生成的炭层提高了材料的阻燃性能。

表 5-2 空气气氛下的 TG、DTG 测试数据

Tab. 5-2 The TG and DTG test results in air

体系	T <sub>5%</sub> ℃	T <sub>pk</sub> ℃	D <sub>pk</sub> %/min	CR %	LOI %
ABS	366	423.2	21.1	1.46	18
ABS/EG	342	391.8	20.6	18.4	28
ABS/DBDPE	347	394.7	13.8	0.76	26
ABS/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	324	412.5	11.0	3.69	29
ABS/EG/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	319	392.6	12.2	12.9	30

20wt% DBDPE 阻燃 ABS 在空气气氛下，其热失重过程有两个热失重峰，第一个热失重峰最大，失重量为 79.4%，在 394.7℃ 左右，为 DBDPE 和 ABS 的分解峰，首先 DBDPE 受热分解，生成低炭不饱和烃和 HBr，同时，ABS 树脂受热分解，产生大量的低炭不饱和烃；第二个热失重峰较小，失重量为 20.4%，在 555.6℃ 左右，主要为第一次热失重过程产生的低炭不饱和烃氧化分解造成。DBDPE 阻燃 ABS 的初始热失重温度比纯 ABS 的初始热失重温度低 19℃，峰值热失重温度比纯 ABS 要低 28℃ 左右，峰值热失重速率只有纯 ABS 的 65.4%，在 600℃ 时的残炭量比纯 ABS 略低。

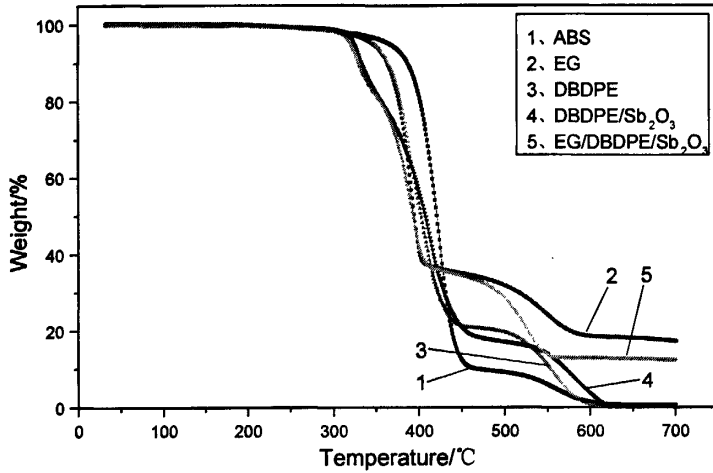


图 5-7 空气气氛下各 ABS 阻燃体系的 TG 曲线  
Fig. 5-7 TG curves of each flame retardant ABS system in air

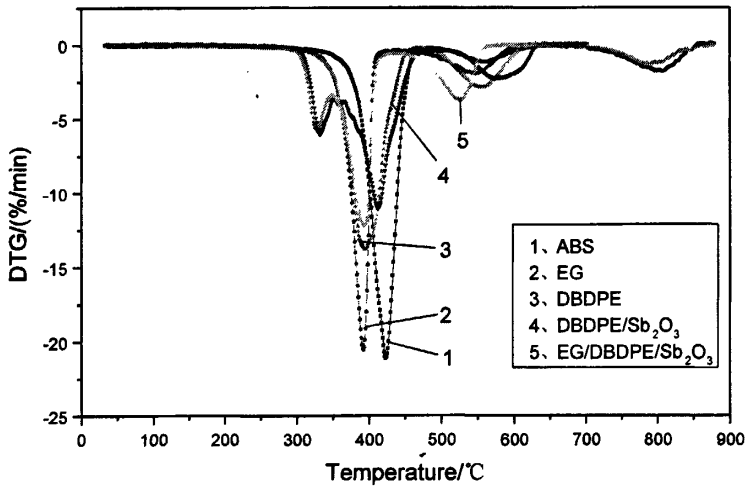


图 5-8 空气气氛下各 ABS 阻燃体系的 DTG 曲线  
Fig. 5-8 DTG curves of each flame retardant ABS system in air

添加 20wt% 质量比为 3 : 1 的 DBDPE 和  $Sb_2O_3$ ，在空气气氛下，其热失重过程有三个热失重峰，第一个热失重峰在 331.9°C 左右，失重量为 20.4%，此时，DBDPE 和  $Sb_2O_3$  反应，形成大量挥发性不可燃气体，主要是 HBr 和  $SbBr_3$ ；第二个热失重峰最大，失重量为 62.1%，在 412.5°C 左右，主要为 ABS 的受热分解造成；第三个热失重在 575.7°C 左右，失重量为 17.8%，同样为第二次热失重过程产生的低炭不饱和烃氧化分解造成。和添加 20wt% 的 DBDPE 的材料相比，要多一个热失重峰，初始热失重温度提前 23°C，是由  $Sb_2O_3$  的加入和 DBDPE

反应,使 DBDPE 提前分解,其主失重峰温度延后了 18℃,在 600℃时的残炭量为 3.69%,其阻燃性能要比只添加 DBDPE 要好。

按质量比为 3:1:4 的比例加入 DBDPE、 $Sb_2O_3$  和 EG 复合阻燃 ABS 之后,在空气气氛下,其热失重过程有 4 个热失重峰,分别在 327.1℃、392.6℃、527.9℃ 和 790.1℃,失重量分别为 18.1%、46.5%、22.5%和 12.4%,4 个热失重峰分别主要是由 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  反应、ABS 受热分解、低炭不饱和烃氧化分解和 EG 氧化分解产生。其初始热失重温度最低,为 319℃,不仅比只加 EG 低 23℃,而且比同时添加 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  低 5℃,这是因为 EG 层间小分子(主要是含硫化合物)首先分解导致;峰值热失重温度与只添加 EG 阻燃 ABS 相当,为 392.6℃,峰值热失重速率只有纯 ABS 的 57.8%;ABS/EG 在 600℃时的残炭量为 18.4%,ABS/DBDPE/ $Sb_2O_3$  在 600℃时的残炭量为 3.69%,纯 ABS 在 600℃时的残炭量为 1.46%,可以算出 ABS/DBDPE/ $Sb_2O_3$  在 600℃时的理论残炭量为 11%,实测值为 12.9%,提高了约 2%,说明 DBDPE 和 EG 可以互相促进成炭,具有一定的协同作用,材料的阻燃性能得到了改善。

材料在空气气氛下的 DTG 曲线一般比在氮气气氛下要多一个峰,但峰较小,主要为残留物剧烈氧化造成。20wt% EG 阻燃 ABS 在空气气氛下要比在氮气气氛下多两个峰,除 ABS 的残留物氧化峰之外,还有在 800℃时的 EG 的氧化分解峰;EG 与 DBDPE/ $Sb_2O_3$  在空气气氛下也同样多了 EG 的氧化分解峰。

从极限氧指数上看,ABS/EG/DBDPE/ $Sb_2O_3$  的极限氧指数为 30,ABS/DBDPE/ $Sb_2O_3$  的极限氧指数为 29,ABS/EG 的极限氧指数为 28,ABS/DBDPE 的极限氧指数为 26,阻燃体系的阻燃效果为 DBDPE<EG<DBDPE/ $Sb_2O_3$ <EG/DBDPE/ $Sb_2O_3$ 。

综上所述,EG 与 DBDPE/ $Sb_2O_3$  复合阻燃 ABS,在氮气和空气气氛下的峰值热失重速率均大幅下降,在氮气气氛下 600℃时的残炭量为 15.3%,其极限氧指数可达 30,EG 与 DBDPE 复合阻燃 ABS 同时在气相和凝固相起作用,具有一定的协同阻燃作用。DBDPE 与  $Sb_2O_3$  协同阻燃 ABS,改变了 ABS 的降解历程,在氮气气氛下有两个热失重峰,产生的 HBr 和  $SbBr_3$  抑制了 ABS 的分解,DBDPE、DBDPE/ $Sb_2O_3$  阻燃 ABS 基本不形成炭层,以气相阻燃机理为主。EG 与 DBDPE/ $Sb_2O_3$  复合阻燃 ABS 在氮气气氛下有两个热失重峰,分别是 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  的分解峰和 ABS 的分解峰;在空气气氛下有四个热失重峰,分别是 DBDPE 和  $Sb_2O_3$  的分解峰、ABS 受热分解峰、低炭不饱和烃氧化分解峰和 EG 氧化分解峰。

### 5.3 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重动力学分析

本节在氮气气氛下采用 20wt% 配比为 3 : 1 的 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 来对比分析 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重动力学。

#### 5.3.1 不同升温速率下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重分析

##### 5.3.1.1 不同升温速率下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重分析

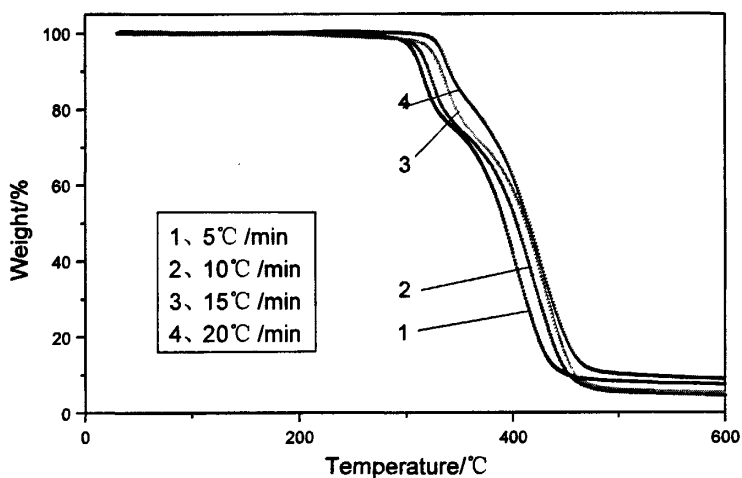


图 5-9 不同升温速率下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 ABS 的 TG 曲线

Fig.5-9 TG curves of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate

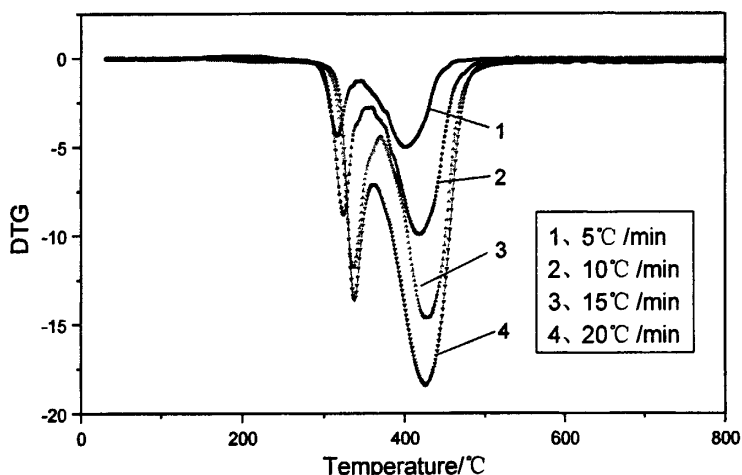


图 5-10 不同升温速率下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 ABS 的 DTG 曲线

Fig.5-10 DTG curves of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate

图 5-9 和图 5-10 分别为不同升温速率下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 ABS 的 TG 和 DTG 曲线, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 ABS 的 TG 曲线有两个热失重台阶, DTG 曲线有两个热失重峰。第一个热失重峰较小, 为 DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应造成, 第二个热失重峰为 ABS 的分解造成。不同升温速率下的 TG 曲线基本平行, 升温速度增加, TG 曲线向高温区移动; DTG 曲线也基本平行, 升温速度增加, DTG 曲线向高温区移动, 且升温速度增加, 峰值热失重速率也越大, 这些现象应该是由升温速率增加而引起的热滞后效应造成的。

### 5.3.1.2 不同升温速率下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重分析

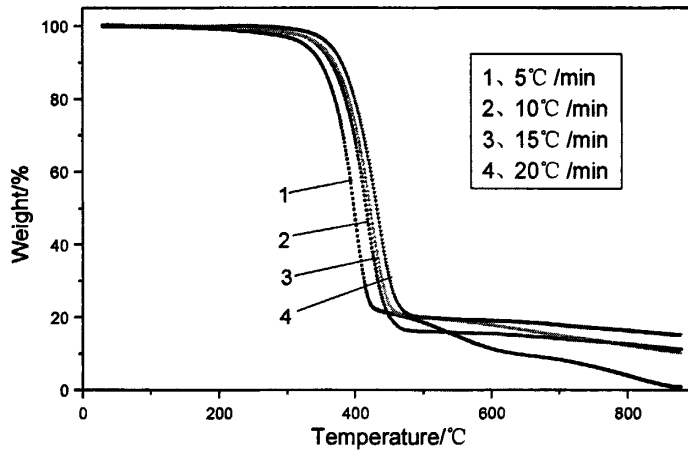


图 5-11 不同升温速率下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 TG 曲线

Fig.5-11 TG curves of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate

图 5-11 和图 5-12 分别为不同升温速率下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 TG 和 DTG 曲线, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 ABS 的 TG 曲线只有一个热失重台阶, DTG 曲线有一个热失重峰, 为 ABS 的分解造成。不同升温速率下的 TG 曲线基本平行, 升温速度增加, TG 曲线向高温区移动; DTG 曲线也基本平行, 升温速度增加, DTG 曲线向高温区移动, 且升温速度增加, PDTG 也越大, 这些现象应该是由升温速率增加而引起的热滞后效应造成的。除升温速率为 5°C/min 的 TG 曲线残炭量较小以外, 其它升温速率下复合材料的最终残炭量相差不大。

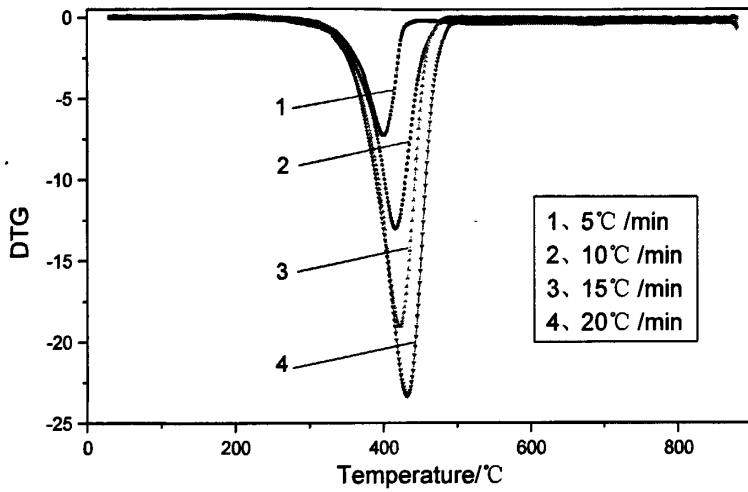


图 5-12 不同升温速率下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 DTG 曲线

Fig.5-12 DTG curves of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate

### 5.3.2 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的表现热分解活化能分析

表 5-3、5-4 为材料不同升温速率下不同热失重率  $\alpha$  时对应的温度，可以看出，随着升温速率的提高，DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 和 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 在氮气气氛下失重率相同时的温度也在提高，这是由于升温速率增加而引起的热滞后作用，在 TG 曲线上反应为相同失重率所对应的分解温度升高。

表 5-3 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 不同升温速率下不同失重率  $\alpha$  时对应的温度

Tab. 5-3 Temperature of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate and different  $\alpha$

$\alpha$	$\beta$				
		5	10	15	20
0.1		314	320	333	340
0.2		328	334	347	363
0.3		360	365	374	387
0.4		379	389	397	403
0.5		391	403	412	415
0.6		402	414	423	426
0.7		412	424	433	437

0.75	418	429	438	443
------	-----	-----	-----	-----

表 5-4 EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 不同升温速率下不同失重率  $\alpha$  时对应的温度

Tab. 5-4 Temperature of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in different heating rate and different  $\alpha$

$\alpha \backslash \beta$	5	10	15	20
0.1	350	364	370	380
0.2	371	385	391	400
0.3	384	398	404	413
0.4	392	408	414	423
0.5	399	415	422	432
0.6	406	423	430	440
0.7	414	432	439	451
0.75	420	439	447	459

对于不同的  $\alpha$  值, 采用相同的处理方法计算 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 和 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 在不同失重率时的表观热分解活化能, 其结果列于表 5-5。

表 5-5 不同失重率  $\alpha$  时对应的表观热分解活化能

Tab.5-5 Apparent thermal degradation activation energy on different  $\alpha$

$\alpha$	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.75
ABS	59.51	63.77	65.65	65.22	68.39	66.75	68.31	67.71
ABS/EG	58.23	60.47	61.14	64.48	67.09	72.47	77.68	87.12
$E_d$								
ABS/DBDPE	41.20	41.20	34.11	50.09	69.59	71.19	75.13	76.94
$\text{kJ/mol}^{-1}$								
/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
ABS/DBDPE/ Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /EG	49.93	57.50	61.45	59.92	58.62	58.89	56.82	55.51

20wt%的 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的表观热分解活化能随  $\alpha$  的变化波动较大, 从  $\alpha=0.1$  时的 41.20kJ/mol 变化到  $\alpha=0.75$  时的 76.94kJ/mol, 说明其主要成分变化较大。而 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的表观热分解活化能则没有较大变化, 但是比 ABS 的表观热分解活化能要低 10 kJ/mol 左右, 说明阻燃剂



EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合加入之后, 复合材料的热分解行为发生了改变。

当失重率  $\alpha$  在 0.1~0.2 之间时, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量为 20wt% 时, 复合材料的表观热分解活化能下降了约 18kJ/mol, 和 EG 复合阻燃时, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加量为 10wt%, 复合材料的表观热分解活化能下降了约 10kJ/mol。这说明当失重率  $\alpha$  在 0.1~0.2 之间时, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入使得复合材料的表观热分解活化能下降, 并且添加量越大, 复合材料的表观热分解活化能下降的也越多, 这一段发生在 300~370°C 之间, 之前的热失重实验也认为认为此温度下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分解, 惰性气体的产生使得复合材料的表观热分解活化能下降。

失重率  $\alpha$  在 0.4~0.75 之间时, EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单独阻燃 ABS 复合材料的表观热分解活化能均比开始分解时上升, 分别被认为是由于成炭的增加和惰性气体的释放造成的。当两种阻燃剂同时加入时, 复合材料的表观热分解活化能基本保持不变, 作者认为是由于膨胀炭层的吸附作用, 惰性气体并未完全释放出去, 存在于膨胀炭层的孔洞之中, 因此, 复合材料的表观热分解活化能基本不变。由于在凝聚相和气相同时起阻燃作用, EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的阻燃性能得到了提高, 其阻燃性能优于两种阻燃剂单独阻燃 ABS。

## 5.4 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热红联用分析

本节采用热红联用试验分析 20wt% 配比为 3:1 的 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 和质量比为 1:1 的 EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 复合材料的分解产物, 热失重升温速率为 10°C/min。

### 5.4.1 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的热红联用分析

图 5-13 为氮气气氛下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的 TG 与 DTG 曲线, DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的 DTG 曲线有两个热失重峰, 分别在 324.1°C 和 417.2°C 时产生, 热失重速率分别是 8.11%/min 和 10.13%/min, 两处分别对应着 DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应和 ABS 的分解。

图 5-14 为氮气气氛下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的热红联用三维立体图, 可以发现, 各主要气体吸收峰几乎同时出现。

DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反应造成的失重在 324.1°C 时达到最大, 此时对应的时间为 1774.2s, 此时产生的气体红外谱图为图 5-15, 吸光度不大, 最大时只有 1% 左右, 其中 773、694cm<sup>-1</sup> 处为苯环的单取代吸收峰, 910cm<sup>-1</sup> 处为端基乙烯基的吸收峰, 3066cm<sup>-1</sup> 处为乙烯基的吸收峰。没有发现特殊的吸收峰, 可能是

由于产生的气体含量较少，或者是吸收峰不在波数范围内造成。

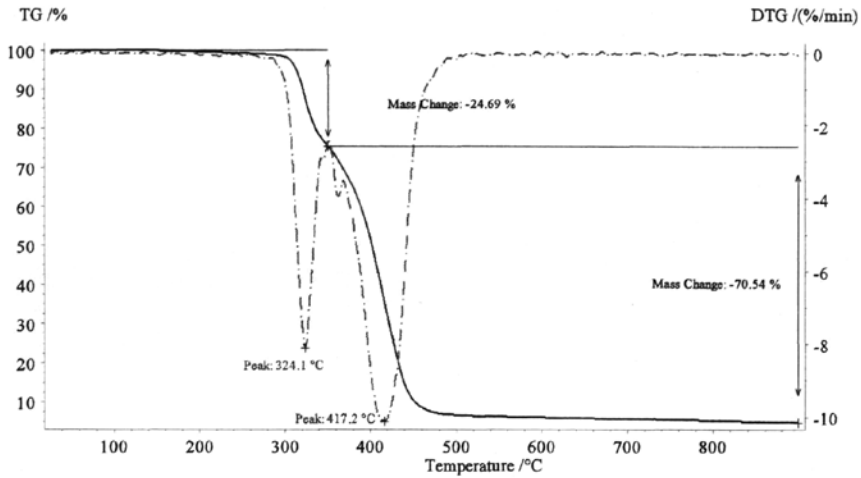


图 5-13 氮气气氛下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的 TG 与 DTG 曲线  
Fig.5-13 TG and DTG curves of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in N<sub>2</sub>

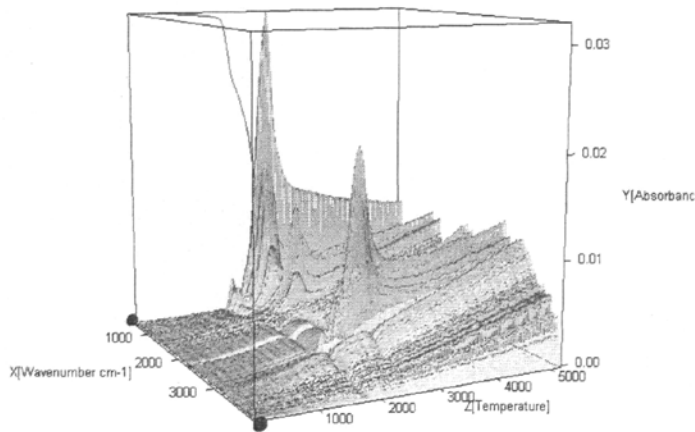


图 5-14 氮气气氛下 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的热红联用三维立体图  
Fig.5-14 TG-FTIR 3D Stereogram of DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in N<sub>2</sub>

复合材料的主失重峰在 417.2°C 时达到峰值，此时对应的时间为 2333s，此时产生的气体红外谱图为图 5-16，最大吸光度约为 6%，其中 773、696cm<sup>-1</sup> 处为苯环的单取代吸收峰，910cm<sup>-1</sup> 处为端基乙烯基的吸收峰，2971cm<sup>-1</sup> 处为甲基

的吸收峰,  $3075\text{cm}^{-1}$  处为乙烯基的吸收峰, 证明此时为 ABS 的热降解产生。

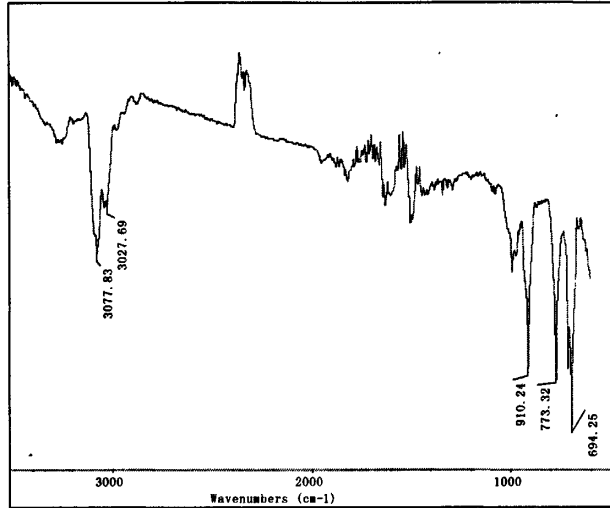


图 5-15  $324.1^\circ\text{C}$  时 DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  阻燃 ABS 的红外谱图  
Fig.5-15 Infrared spectrogram of DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  flame retardant ABS on  $324.1^\circ\text{C}$

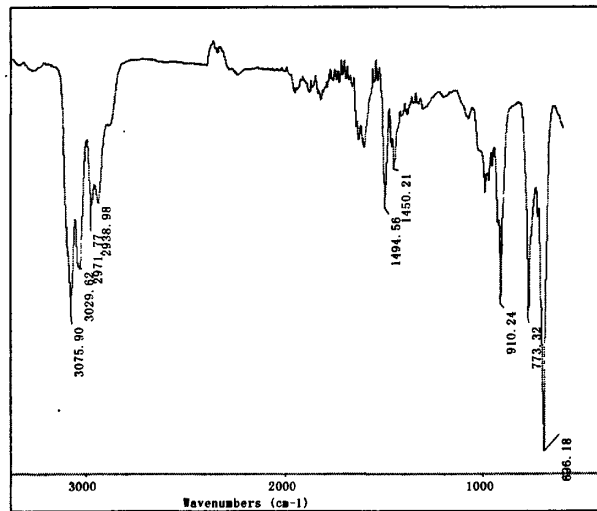


图 5-16  $417.2^\circ\text{C}$  时 DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  阻燃 ABS 的红外谱图  
Fig.5-16 Infrared spectrogram of DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  flame retardant ABS on  $417.2^\circ\text{C}$

### 5.4.2 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热红联用分析

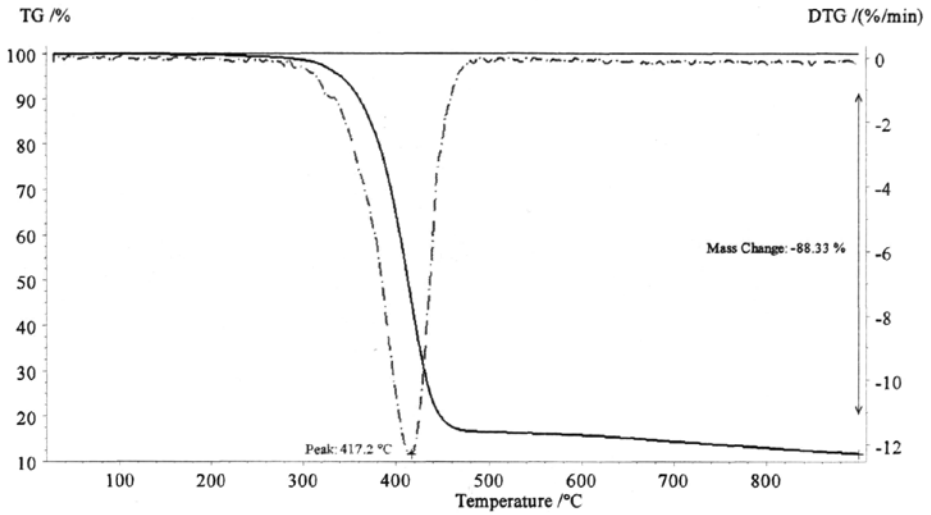


图 5-17 氮气气氛下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的 TG 与 DTG 曲线  
Fig.5-17 TG and DTG curves of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in N<sub>2</sub>

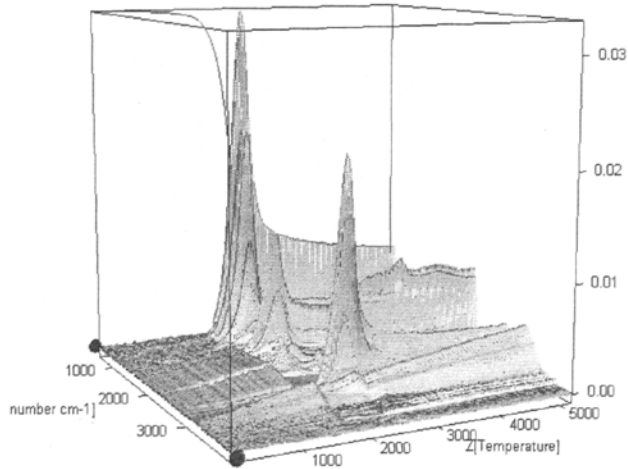


图 5-18 氮气气氛下 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热红联用三维立体图  
Fig.5-18 TG-FTIR 3D Stereogram of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS in N<sub>2</sub>

EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的热失重也主要发生在 300℃~480℃ 之间, 在 417.0℃ 时其热失重速率达到最大, 达 12.29%/min, 该峰对应着 ABS 的主链降解。在 310℃ 时有一段较小的失重峰, 此时 DBDPE 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 出现, 但产生的气体量很少。

FTIR 对 EG 阻燃 ABS 试验过程中的气体产物进行实时检测, 可得到三维图谱 (图 5-18)。各主要气体吸收峰几乎同时出现。

复合材料的主失重峰在 417.2℃ 时达到峰值, 此时对应的时间为 2333s, 此时产生的气体红外谱图为图 5-19, 最大吸光度约为 6%, 其中 773、696cm<sup>-1</sup> 处为苯环的单取代吸收峰, 910cm<sup>-1</sup> 处为端基乙烯基的吸收峰, 2971cm<sup>-1</sup> 处为甲基的吸收峰, 3075cm<sup>-1</sup> 处为乙烯基的吸收峰, 证明此时为 ABS 的热降解产生。

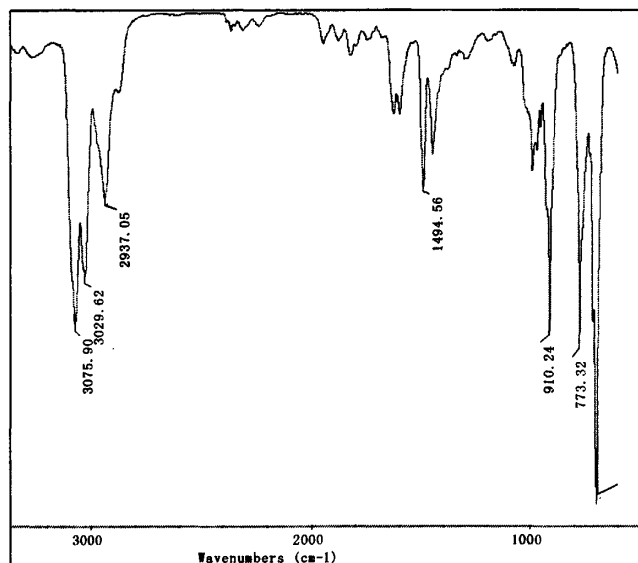


图 5-19 417.2℃ 时 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的红外谱图

Fig.5-19 Infrared spectrogram of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS on 417.2℃

EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 复合材料, 其热失重过程产生的气体的红外谱图与纯 ABS 类似, 可能是由于产生的其它气体的含量较小或者气体的主吸收峰不在测试波数范围内造成。

## 5.5 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的力学及燃烧性能分析

表 5-6 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的性能

Tab.5-6 Performance of EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame retardant ABS

	拉伸 强度 /MPa	弯曲 强度 /MPa	冲击 强度 /kJ·m <sup>-2</sup>	LOI /%	UL-94V 阻燃性
ABS	48.13	83.79	13.1	18	-
ABS/EG	53.18	88.97	5.09	28	v-1
ABS/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.43	82.63	6.03	29	v-0
ABS/EG/DBDPE/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.65	79.91	6.07	30	v-0

与纯 ABS 相比, EG、DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS 的拉伸性能与弯曲强度略有提升, 这是因为阻燃剂的增强作用导致。EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种阻燃剂复合加入, 复合材料的悬臂梁冲击强度得到了提高。

阻燃剂 EG、DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入使得复合材料的 LOI 值显著提高, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的垂直燃烧行为能够达到 UL94V-0 级标准, 阻燃性能比 EG、DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单独阻燃 ABS 要好, 说明两种不同阻燃机理的阻燃体系之间存在着一定的协同效应。

EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS, 相比与只用 EG 阻燃 ABS, 复合材料的拉伸性能与燃烧性能都得到了提高, 具有较好的综合性能。

## 5.6 本章小结

1 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS, 具有一定的协同作用, 复合材料的阻燃性能优于二者单独阻燃 ABS, 可以达到 UL94V-0 级。

2 EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 在氮气气氛下有两个热失重峰, 分别是 DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解峰和 ABS 的分解峰; 在空气气氛下有四个热失重峰, 分别是 DBDPE 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分解峰、ABS 受热分解峰、低炭不饱和烃氧化分解峰和 EG 氧化分解峰。

3 失重率  $\alpha$  较大时, EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单独阻燃 ABS 复合材料的表观热分解活化能均比开始分解时上升, 分别被认为是由于成炭的增加和惰性气体的释放造成的。当两种阻燃剂同时加入时, EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的表观热分解活化能基本保持不变, 是由于膨胀炭层的吸附作用, 惰性气体并未完全释放出去, 存在于膨胀炭层的孔洞之中, 因此, 复合材料的表观热分解活

化能基本不变。由于在凝聚相和气相同时起阻燃作用，EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的阻燃性能得到了提高，其阻燃性能优于两种阻燃剂单独阻燃 ABS。

## 结论

本文对 EG、EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的性能进行了系统研究。主要研究了 ABS/EG 复合材料的燃烧性能、热稳定性、阻燃机理等，为了改进复合材料的燃烧性能和冲击性能，并在此基础上研究了 ABS/EG/APP/PER/MEL 和 ABS/EG/DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的燃烧性能、热稳定性、阻燃机理，考察 EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间是否存在协同效应。通过对以上内容研究，总结如下：

1 相比于 ABS,EG、EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃 ABS，复合材料的阻燃性能大大提高。热失重实验发现 EG 具有成炭促进作用，成炭量的增加可使复合材料的阻燃性能进一步得到提高。EG 的阻燃性能与粒径有关，粒径越大，阻燃效果越好。随着 EG 的粒径增大，在氮气气氛下复合材料的残炭量增加，而在空气气氛下的残炭量减少。

2 EG 与 APP/PER/MEL、EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS，均具有一定的协同效应，可以达到 UL94V-0 级，阻燃性能优于两种膨胀阻燃剂单独阻燃 ABS。

3 失重量较大时，成炭的增加和惰性气体的释放会导致复合材料的表观热分解活化能提高。EG 和 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 的表观热分解活化能基本保持不变，是由于膨胀炭层的吸附作用，惰性气体并未完全释放出去，存在于膨胀炭层的孔洞之中，因此，复合材料的阻燃效果更佳。

4 EG、EG 与 APP/PER/MEL 复合阻燃 ABS 的阻燃机理是典型的凝聚相阻燃机理。复合材料燃烧分为三段，分别是炭层的形成大于分解、炭层的形成与分解动态平衡、炭层的形成小于分解。阻燃 ABS 燃烧时出现的稳定燃烧段为阻燃的主要阶段，其时炭层的分裂和形成处于动态平衡阶段。热红联用实验表明 EG 阻燃 ABS 热分解过程中基本无其它气体产生。峰值热释放速率降低，材料的热稳定性提高。



### 参考文献

- [1] 张殿奎. ABS 国内外生产技术及发展. 吉化科技, 1995, 3(4): 11-23.
- [2] ChemSystem.PERP00/01-1, Polystyrene/ABS. New York: ChemSystems 2001, 81-85.
- [3] 黄立本, 张立基, 赵旭涛. ABS 树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2001, 1-12.
- [4] 鹿海军, 马晓燕, 颜红侠. 磷系阻燃剂研究新进展. 化工新型材料, 2001, 29(12): 7-10
- [5] Colour BM. The chemistry and uses of fire retardants. Fire Retardant Chemistry, 1978, 25(19): 23-28
- [6] 邓兰, 诸林, 周文勇. 阻燃剂的应用及发展. 西南石油学院学报, 1996, 18(2): 105-110
- [7] 陈绪煌, 周密, 李学锋. 氢氧化铝阻燃剂在高分子材料中的应用. 中国塑料, 1999, 13(6): 80-88
- [8] 王宏伟, 王琳. 氢氧化镁阻燃剂的开发与应用. 河南教育学院学报(自然科学版), 2001, 10(4): 34-36
- [9] 陈兴娟, 王金阳, 刘佳, 等. 无机阻燃剂的表面处理技术. 化学工程师, 2001, (4): 22-23
- [10] Drohmann D., Tange L. The EU directive implementation - an opportunity for plastics containing brominated flame retardant 2004' international conference on WEEE & RoHS directives & third international conference on WEEE recycling Guangzhou China. June 2004
- [11] Nakajima Yuji, Taniguchi Masahiko. Flame-retardant fiber and nonwoven fabric. US: 5618623, 1997-04-08
- [12] De W. C. Brominated flame retardants. Journal of Toxicology and Environmental Health, 2000, 22: 405-415
- [13] 刘键, 周大俊, 罗志强, 等. 白色阻燃剂十溴二苯乙烷的合成. 塑料工业, 2002, 30 (1): 4-5
- [14] 朱新生, 戴建平, 李引擎, 等. 聚苯乙烯热降解. 燃烧科学与技术, 2000, 6(4): 346 - 350
- [15] Doucet David K., Jones Janet F., Landry Susan D. Flame-retarded abs formulations with high impact strength. US: 5281648, 1994-01-25
- [16] Landry Susan D., Pettigrew F., Alexander. Flame-retarded hips formulations with enhanced impact strength.. US: 5387636, 1995-02-07
- [17] Hussain Saadat. Flame-retarded formulations of thermoplastics and decabromodiphenylethane. US: 5077334, 1991-12-31
- [18] Ohmoto Hiromi, Touhara Mitsuhiro. Crystalline polyolefin resin composition and electrical insulating part comprising said composition. US: 5883178, 1999-03-16

- [19] 李荣勋, 董理, 杨丰科, 等. 十溴二苯乙烷阻燃聚苯乙烯的性能研究. 橡塑技术与装备, 2004, 30(3): 1-4
- [20] 李荣勋, 李超勤, 李少香, 等. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯. 塑料工业, 2004, 32(5): 5-7
- [21] 左建东, 李荣勋, 冯绍华, 等. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃 PE 研究. 现代塑料加工应用, 2004, 16(3): 32-34
- [22] 陈福花, 李荣勋, 陈国昌, 等. 十溴二苯乙烷阻燃改性聚丙烯的研究. 塑料科技, 2004, (6): 30-34
- [23] Xu Qian Wei. A Study on Flame Retardation Mechanisms of  $Al_2O_3 \cdot H_2O$  and  $Mg(OH)_2$  by Thermal Analysis. US: American Flame Retardant Chemical Association, 1993, 11: 23
- [24] Norio T. Functionlization of inorganic powder surface by the grafting of polymers. Journal of polymer, 1996, 45(6): 421-426
- [25] Chiang W. Y., Hu C. H. Approaches of interfacial modification for flame retardant polymeric materials. Composites, Part A, 2001, 32: 517-524
- [26] Le Bras M., Camino G., Bourbigot S., et al. Fire retardancy of polymers: the use of intumescence. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1998
- [27] Hajime Nishihara, Susumu Tanji, Ryuichiro Kanatani. Interaction between phosphorus and nitrogen-containing flame retardant. Polymer Journal, 1998, 30(3): 163-167
- [28] Kim S. J., Park Y. S. Synergists for flame retardant phosphate esters. Annu Tech Conf-Soc Plast Eng, 1995, (3): 3549-3554
- [29] 李伟, 冯才开, 叶大铿. 磷氮膨胀阻燃体系的研究. 阻燃材料与技术, 1995, (6): 1-5
- [30] Camino G., Costa L., Luda M. P. Overview of Firetardant Mechanism. Polymer, 1991, 33: 131-139
- [31] 张忠厚, 阎春绵. 膨胀石墨聚磷酸铵复合阻燃聚丙烯初探. 阻燃材料与技术, 2004, (6): 9-11
- [32] 欧育湘. 膨胀型石墨及其协效剂阻燃的聚丙烯. 塑料科技, 1999, (3): 13-14
- [33] 王明清, 张军. 聚合物膨胀阻燃体系研究进展. 现代塑料加工应用, 2003, 15(3): 37-39
- [34] 芦笑梅, 王万力. 防潮型膨胀阻燃剂及阻燃聚丙烯的研究. 新型建筑材料, 2004, (12): 48-51
- [35] 夏英, 蹇锡高, 王继红, 等. ABS 熔融接枝丙烯酸及在无卤阻燃 ABS 中的应用. 塑料工业, 2005, 33(4): 57-60
- [36] Ravadits I., Toth A., Marosietal G. Organosilicon surface layer on polyolefin's to achieve improved flame retardancy through an oxygen Barrier effect. Polym. Degra. and Stab., 2001, (74): 419-422

- [37] 郝建薇,胡兴胜,杜建新,等. 膨胀石墨的表面改性及其在 PIR-RPUF 中的应用. 塑料,2006,25(1):15-18
- [38] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧及阻燃技术. 化学工业出版社,2006,101-102
- [39] 丁著明. 高聚合度聚磷酸铵的改性和应用. 塑料助剂, 2004, (2): 31-34
- [40] Marosi Gy, Ravadits I. Role of Migration Process in the Efficiency of Intumescent flame Retardant Additives in Polypropylene. Fire retardancy of polymers, 2000, (2): 21-33
- [41] Pieper Werner Dipl Chem Dr, Staendeke Horst Dipl Chem Dr, Elsner Georg Dipl Chem Dr. Method for the preparation of hydrolysis-stable finely divided flame retardants based on ammonium polyphosphate. DE: 3531500, 1986-05-07
- [42] 芦笑梅,王万力. E/VAC 包覆膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯微观结构研究. 工程塑料应用, 2004,32(11):17-20
- [43] 芦笑梅, 计永毅. 防潮型膨胀阻燃剂的合成. 玻璃钢/复合材料, 2006, (1): 28-30
- [44] 芦笑梅, 王万力. 防潮型膨胀阻燃剂及阻燃聚丙烯的研究. 化学建材, 2004, (12): 49-51
- [45] 马志领, 高俊刚, 秦江雷, 等. 微胶囊化法改善膨胀型阻燃剂与聚丙烯的相容性. 塑料工业, 2004, 32(4): 32-33
- [46] 刘敏江,卢秀萍,冯建新. 聚丙烯无卤阻燃体系的研究. 塑料,1999,28(6):24-28
- [47] 张宏伟,陈志泉. 聚丙烯膨胀型无卤阻燃体系中协同效应的研究. 塑料工业,1999, 27(5):26-28.
- [48] 徐建华,郝建薇,赵芸,等. 纳米双羟基复合金属氧化物协同聚磷酸铵阻燃尼龙 6/聚丙烯燃烧及热降解行为的研究. 现代加工,2002,22(3):34-39
- [49] 郭玉花,赵鸣山. TPU/CPE 体系中膨胀型阻燃剂的应用研究. 塑料,2005,34(3):41-45.
- [50] 马志领,张伟燕. 聚丙烯/尼龙/纳米蒙脱土膨胀型阻燃材料的研究. 塑料工业,2004,32 (12):40-42
- [51] Chiu Shih-hsuan, Wang Wu-kou. Dynamic flammability and toxicity of magnesium hydroxide filled intumescent fire retardant polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(6): 989-995
- [52] Bourbigot S., Bras M. L., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T. PA-6 clay nanocomposite hybrid as char forming agent in intumescent formulations. Fire and Materials, 2000, 24:201-208
- [53] Bourbigot S., Bras M. L., Delobel R., et al. Synergistic effect of zeolite in an intumescence process: study of the interactions between the polymer and the additives. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92 (18): 3435-3444
- [54] Zilberman J., Hull T. R., Pricel D. Flame retardancy of some ethylene-vinyl acetate copolymer - based formulations. Fire and Materials, 2000, 24: 159-164

- [55] 欧育湘, 吕连营, 吴俊浩. MPP/PER/APP 阻燃 PP 的阻燃及热裂解行为. 化学进展, 2004, 23(3): 857-859
- [56] 胡兴胜, 郝建薇. 可膨胀石墨在硬质聚氨酯泡沫阻燃性能中的研究. 塑料, 2004, 33(1): 45-47
- [57] 张忠厚, 阎春绵. 膨胀石墨红磷复合阻燃聚丙烯的研究. 郑州轻工业学院学报, 2004, 19(3): 13-15
- [58] 鲍治宇, 董延茂. 膨胀型阻燃剂的研究进展. 化学世界, 2006(5): 311-315
- [59] 马志领, 高俊刚. 酸式磷酸酯在膨胀型阻燃聚丙烯中的偶联作用. 中国塑料, 2003, 17(3): 72-74
- [60] 胡云楚, 刘元, 孙汉洲, 等. 磷氮系膨胀型阻燃剂阻燃性能的热重分析. 林产化学与工业, 2005, 25(1): 61-65
- [61] 王雪峰, 孙春梅, 吴荣梁, 等. 膨胀型类磷酸酯蜜胺盐阻燃剂的合成及阻燃聚丙烯的结构与性能. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 475-478
- [62] 董延茂, 鲍治宇. 淀粉磷酸酯蜜胺盐膨胀型阻燃剂的合成. 材料科学与工艺, 2005, 13(3): 258-261
- [63] 欧育湘, 吴俊浩, 王建龙, 等. 聚磷酸蜜胺系膨胀型阻燃剂阻燃 PA6 的燃烧行为及热裂解研究. 中国塑料, 2003, 17(11): 61-64
- [64] 王立春, 张军, 李水珍, 等. 溴锑阻燃体系对 PS-HI/有机蒙脱土复合材料的阻燃性研究. 中国塑料, 2005, 19(12): 69-73.
- [65] Camino G, Costa L., Trossarelli L.. Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part –Mechanism of Action in Polypropylene-Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixture, Polymer Degradation and Stability, 1984, 7, 25-31
- [66] Park S. J., Cho M. S., Thermal stability of carbon-MoSi<sub>2</sub>-carbon composites by thermogravimetric analysis, Journal of Materials Science 2000, 35: 3525~3527
- [67] 秦玉春, 王海涛. 可膨胀石墨的制备. 炭素技术, 2002, 3: 19-21
- [68] Lee C. K., R. F. Chaiken, J M Singer. Charring Pyrolysis of Wood in Fires by Laser Simulation[C], Sixteenth Intern. Sump. on Combustion, 1976, 1459-1470.
- [69] 黄俐研, 金熹高, 吴忠泉, 等. 聚亚苯基苯并二噁唑与聚亚苯基苯并二噁唑的热分解. 高分子学报, 1999, 5(3): 338-345.
- [70] Huang X. B., Ouyang X. Y., Ning F. L., et al., "Mechanistic study on flameretardance of polycarbonate with a small amount of potassium perfluorobutane sulfonate by TGA-FTIR/XPS", polymer degradation and stability 2006, 91: 606-613
- [71] Qian Z., Handbook of property and application of plastics, Shanghai Science and Technology Publishing House: 1987

- [72] Jang B. N., Wilkie C. A.. "A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate ", *Polymer Degradation and Stability* .2004, 86: 419-430
- [73] 张军,纪奎江,夏延致.聚合物燃烧及阻燃技术.化学工业出版社. 2005,43

## 致谢

首先我要感谢我的父母，是他们把我抚养成人，无论我走到哪里，无论我处于什么样的情况，他们总是牵挂着我，总是一如既往的支持着我。

在这里我要特别感谢我的导师刘光烨老师，作为学术带头人，刘光烨老师为我创造了许多难得的机会、便利的实验条件和宽松、自由、紧张的学术环境，能够在刘老师的团队中得到锻炼使我终身受益。

三年来我取得了长足的进步，离不开李荣勋老师在工作上、学习上、生活上的培养、指导、帮助和支持，感谢李荣勋老师。

感谢黄兆阁老师、冯绍华老师、李超勤老师、李少香老师、丁乃秀老师、刘法谦老师、陈冬梅老师在实验和生活中给予了热情帮助。

感谢陈国昌师兄、张丽师姐、尹文燕师姐、陈红纳师姐、齐兴国师兄、马廷春同学、刘文莉同学、王文芳同学、王超同学、杨有财师弟和张慧慧师妹在实验中的帮助。

感谢大家。

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 王扬利, 李荣勋, 李伟 等. EG 对 ABS 阻燃性的影响. 现代塑料加工应用, 2008, 20 (1) : 48-51.
- [2] 王扬利, 李荣勋, 孙立水 等. EG 与 DBDPE/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻燃 ABS 热失重行为的研究. 工程塑料应用, 2008, 36 (4) : 55-59.
- [3] 冯绍华, 张丽, 王扬利 等. 聚丙烯熔融挤出接枝马来酸酐的研究. 塑料助剂, 2007, 11 (1) : 37-40.
- [4] 王文芳, 李少香, 王扬利 等. 木器漆用低 VOC 水性环氧-丙烯酸酯杂化乳液的合成与研究, 涂料工业, 2007, 37 (11): 30-33
- [5] 刘文莉, 施明烁, 王扬利. 耐乙醇汽油丁腈橡胶胶料的研制. 世界橡胶工业, 已接收.