

CuO 微胶囊处理 ABS 的锥形量热及热解

李桂芬, 方堃

(华北科技学院资源与环境工程系, 河北 三河 065201)

摘要: 采用热重分析和锥形量热分析研究添加 CuO 微胶囊阻燃剂的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, ABS)的热解和阻燃性能, 并用 Broide 方程计算 ABS 的动力学参数热解活化能的变化. 结果发现, 添加 CuO 微胶囊的 ABS 热量释放、烟气、CO 和 CO₂ 排放等参数降低, 表明 CuO 微胶囊对 ABS 具有较好的阻燃、抑烟效果. 添加 CuO 微胶囊的 ABS 热解反应表观活化能升高 21 kJ/mol, 表明 CuO 微胶囊提高了 ABS 的热稳定性, 使材料热解困难; 同时其剩炭量提高 27.2%, 表明 CuO 微胶囊具有催化成炭、减少可燃性气体的作用.

关键词: ABS; 热重分析; 热解; 锥形量热; 阻燃剂; CuO 微胶囊

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)04-0733-05

1 前言

ABS 是一种具有优良力学性能的工程塑料, 目前作为一种工程材料已在电子电器、通讯器材、机动车辆内装饰件、大型公共场所的座椅、纺织配件等领域应用. 但由于 ABS 属于易燃高分子材料, 使有阻燃使用要求的塑料件的生产受到了限制. 为适应阻燃要求, 目前国内市场主要采用含卤素有机物和 Sb₂O₃ 复配的阻燃剂生产阻燃 ABS. 但根据欧盟发布的《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》, 要求从 2006 年 7 月 1 日起, 在新投放市场的电子电器设备中禁止使用含多溴的某些有害物质, 因此研制无卤、低烟的环保型阻燃 ABS 有着十分重要的现实意义.

虽然阻燃剂 Sb₂O₃ 的应用很广泛, 但一般需与卤素复配使用, 单独应用时效果并不理想. 相关研究^[1-3]发现, 无机物中过渡金属氧化物具有较好的阻燃和消烟作用, 特别是铜的氧化物^[4,5]. 但是, 无机阻燃剂与基体聚合物相容性较差的缺点往往对材料的物理机械性能及加工性能带来很不利的影响. 因此, 无机阻燃剂的微胶囊化、表面改性和协同作用已经成为解决这一问题的良策^[6,7], 其中微胶囊技术不失为一种行之有效的表面改性方法^[8-10]. 本工作采用锥形量热仪(Cone Calorimeter, CONE)研究了三聚氰胺树脂包覆的氧化铜微胶囊对 ABS 的阻燃和抑烟的影响, 采用热重分析结合其动力学参数热解活化能的变化研究其热降解行为, 初步探讨了氧化铜微胶囊阻燃剂对 ABS 的阻燃机理.

2 实验

2.1 样品制备

氧化铜微胶囊阻燃剂的制备按文献^[10]进行, 其囊材

采用自制三聚氰胺树脂. 将 ABS(757, 台湾东美)、CuO 微胶囊阻燃剂、增塑剂(EVA-聚乙烯醋酸乙烯酯, 上海东方化工厂)按一定配方混合均匀后于双辊塑炼机(SK-160B, 上海橡胶机械厂)上混炼、塑化, 拉片, 将片材定量放在模具中, 再将模具置于平板硫化机(QLB, 上海挤出机厂)中加热、加压、冷却, 经裁剪制得燃烧标准试样. 工艺参数: 双辊塑炼温度 190~210℃, 模压温度 200℃, 压力 17 MPa, 保压时间 10 min.

2.2 性能测定

采用 SEM 测量仪(KYKY2800 型, 北京科仪科技有限公司)观察样品的微观结构.

锥形量热分析采用 Stanton Redcroft 锥形量热仪(CONE2A, 美国 ATLAS 公司)进行 CONE 实验. 将阻燃 ABS 板材加工成 100 mm×100 mm×3 mm 的素材试样.

热重分析采用 DT-40 热重分析仪(Shimadzu, 日本), 试样重 6 mg, 粒度 100 目(0.15 mm), 温控范围 0~800℃, 升温速率 10℃/min, 空气介质, α-Al₂O₃ 作参比样.

3 结果与讨论

3.1 微胶囊的包覆效果

通过扫描电镜扫描可以很清楚地看出微胶囊的包覆效果. 图 1 分别为未包覆和包覆 CuO 的电镜图. 很明显, 经包覆后微胶囊表面包覆一层树脂状物质, 说明三聚氰胺树脂对氧化铜实现成功包覆.

3.2 锥形量热分析

锥形量热法是一种有效的材料阻燃性能的评价方法^[11,12], 在空气中和一定的热辐照功率下, 可在模拟火灾条件下进行, 是目前阻燃领域中研究和评价聚合物材料燃烧和烟释放行为的理想方法之一. 由于 CONE 实验

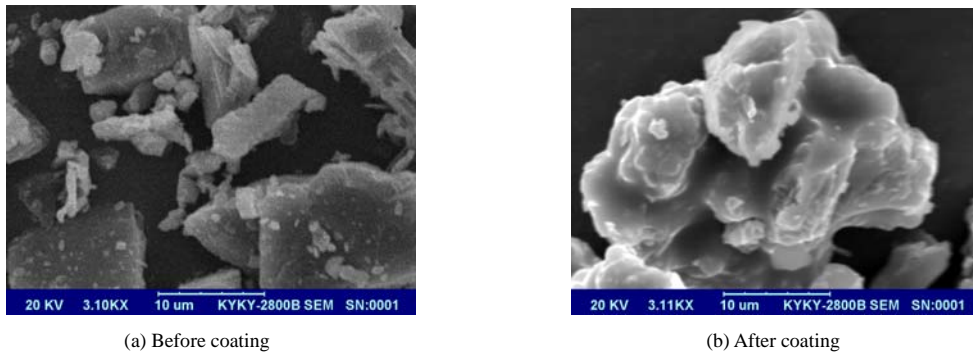


图1 未包覆和包覆 CuO 颗粒的电镜图

Fig.1 The SEM images of CuO particles before and after coating

所使用的样品量比其他分析方法大得多,因而实验结果比较有代表性. 为了更接近实际火灾温度, 本实验的 CONE 实验辐射功率均选定为 35 kW/m^2 ^[13].

3.2.1 CuO 微胶囊阻燃作用

ABS 试样的热释放速率(Rate of Heat Release, RHR)、总热释放量(Total Heat Release, THR)实验分析结果见图 2, 相关数据见表 1, 图中 FR-ABS 表示采用 CuO 微胶囊阻燃处理的 ABS 样品(Flame Retardant ABS, FR-ABS). 从图 2(a)可以看出, ABS 的热释放速率峰值

为 508.8 kW/m^2 , 而添加 CuO 微胶囊的 ABS 的热释放速率峰值为 403.4 kW/m^2 , 降低 20%, 且峰值推迟. 从图 2(b)可以看出, 添加 CuO 微胶囊的 ABS 的总热释放量也降低, 但主要在 186 s 以后, 阻燃剂并不影响材料初始阶段的热释放速率. 有效燃烧热表示的是某一瞬间所测热释放速率与其质量损失速率之比, 反映可燃性挥发物气体在气相火焰中的燃烧程度. 图 3(a)中有效燃烧热(Effective Heat of Combustion, EHC)曲线最前一段表示 ABS 受热阶段, 包括水分蒸发、表层物质挥发、可

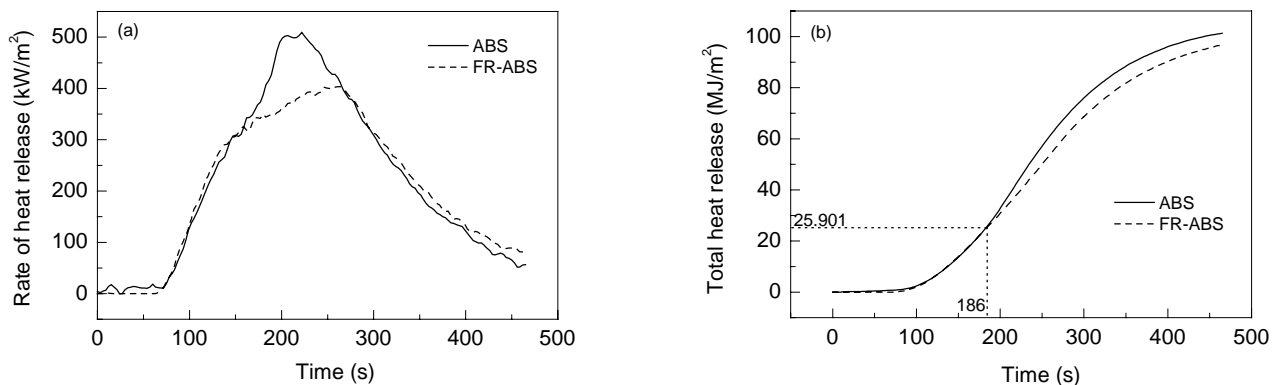


图2 样品 ABS 和 FR-ABS 的热释放速率和热释放量曲线

Fig.2 Rate of heat release and total heat release profiles of the samples ABS and FR-ABS

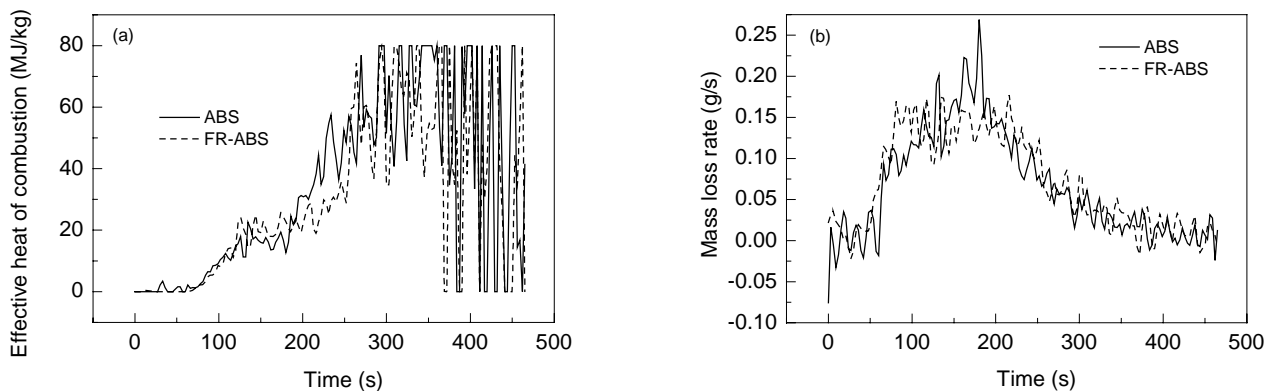


图3 样品 ABS 和 FR-ABS 的有效燃烧热和质量损失速率曲线

Fig.3 Effective heat of combustion and mass loss rate profiles of the samples ABS and FR-ABS

燃气体的释放. 点燃后有效燃烧热迅速增加, 陡峰是高温分解物燃烧的结果. 虽然受热初始阶段其热释放速率没有变化, 但由于此阶段添加 CuO 微胶囊的 ABS 的质量损失速率较大[图 3(b)], 致使有效燃烧热较低. 此后, 阻燃与未阻燃 ABS 的有效燃烧热无太大差异, 因为虽然在 150~250 s 期间 CuO 微胶囊 ABS 的质量损失速率下降, 但热释放速率也相应下降.

从材料点燃的难易程度上看(表 1), 添加 CuO 微胶囊的 ABS 不易点燃, 点燃时间为 59 s, 推迟了 14 s, 与材料的热量释放一致. 材料受热时放出热量少, 返回到材料表面的热量少, 升温慢, 因此所需时间较长. 火发生指数(Fire Propagation Index, FPI)表示火险程度^[14], 它是点燃时间(Time to Ignition, TTI)与热释放速率峰值(RHR peak)的比值: $FPI=TTI/RHR_{peak}$, FPI 值越大, 阻燃性越强. 从表 1 可以看出, 添加 CuO 微胶囊的 ABS

火发生指数变为 0.146, 比未添加 CuO 微胶囊的 ABS 提高 66%, 材料阻燃性提高.

3.2.2 CuO 微胶囊抑烟作用

图 4 为烟释放速率的动态过程, 由图可见, CuO 微胶囊能明显降低烟释放速率和总烟产量, 但 CuO 微胶囊使 ABS 的烟释放提前出现. 综合图 2(a), 3(b), 4 可知, ABS 的烟释放过程可分为点燃和燃烧两个阶段. ABS 产生的烟主要来自有焰燃烧. 烟释放是与热释放过程同步进行的, 热释放速率高, 则烟释放速率大. 比消光面积(S_{EA})是消耗单位质量样品所产生的烟产量的度量, 其值越大, 说明挥发物产烟量越大. 从图 5 可以看出, 添加 CuO 微胶囊使 ABS 的 S_{EA} 降低, 但不多, 而其均值变化也不大, 鉴于 CuO 微胶囊对有效燃烧热的影响也较小, 可推测 CuO 微胶囊主要在凝聚相中作用^[15].

表 1 用阻燃剂处理前后的 ABS 的 RHR, THR, TTI 和 FPI 值
Table 1 RHR, THR, TTI and FPI values of ABS treated with flame retardant (FR)

Sample	Flame retardant	Rate of heat release, peak value (kW/m ²)	Total heat release, maximum (MJ/m ²)	Time to ignition (s)	Fire propagation index
ABS		508.8	101.3	45	0.088
FR-ABS	CuO microcapsules	403.4	96.3	59	0.146
Change (%)		20	5	-31	-66

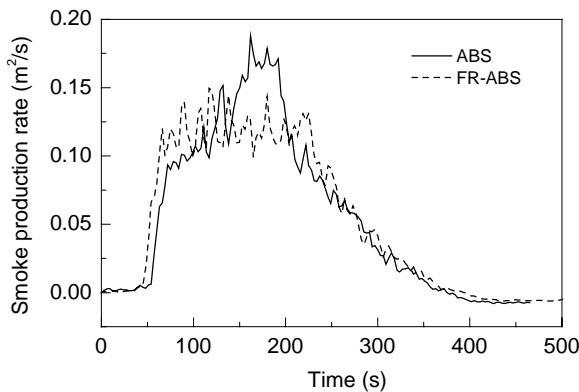


图 4 样品 ABS 和 FR-ABS 的烟释放速率曲线
Fig.4 Smoke production rate profiles of the samples ABS and FR-ABS

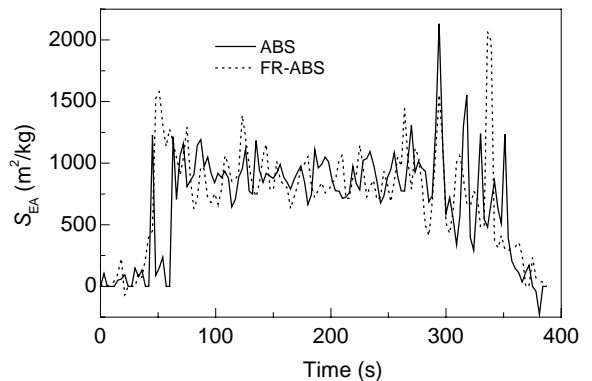


图 5 样品 ABS 和 FR-ABS 的比消光面积曲线
Fig.5 Specific extinction area of smoke profiles of the samples ABS and FR-ABS

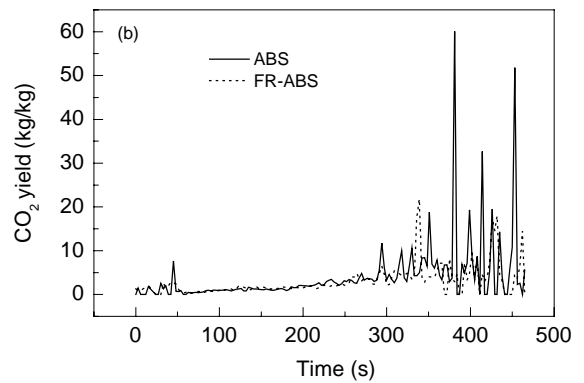
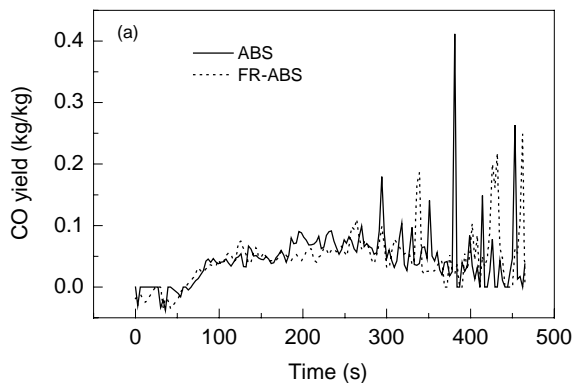


图 6 样品 ABS 和 FR-ABS 的 CO 和 CO₂ 产率曲线
Fig.6 CO and CO₂ yield profiles of the samples ABS and FR-ABS

图6分别为样品ABS和FR-ABS的CO和CO₂产率,从图可以看出,添加CuO微胶囊使ABS的CO和CO₂产率降低,尤其是有毒气体CO产率的降低较明显,说明CuO微胶囊降低了ABS燃烧过程中某些有毒性气体的排放量,降低了其火灾危险性。

3.3 热重分析

本实验采用热重分析方法研究聚合物的热解过程,考察阻燃剂的阻燃机理及对材料热性能的影响.图7给出了样品ABS和FR-ABS在空气中从室温到800℃的热重(TG)和微分热重(DTG)曲线.表2给出了样品的热解

外推起始温度(T_1)、活化能和热解完全后的剩炭率等参数.热解反应活化能由Broido方程^[16]计算:

$$\ln(\ln y^{-1}) = -E_a/(RT) + \ln\left(\frac{R}{E_a} \frac{Z}{\beta} T_m^2\right),$$

其中, y 为未分解的样品分数, E_a 为活化能(kJ/mol), R 为气体常数[8.314 J/(mol·K)], Z 为频率因子, β 为升温速率(K/min), T_m 为最大反应速率温度(°C). 用 $\ln(\ln y^{-1})$ 对 T^{-1} 作图, 由斜率可得表观活化能, 见图8, 相关数值列于表2. 表中相关因子 R 均接近1, 说明此方法用于计算活化能的可信度较高。

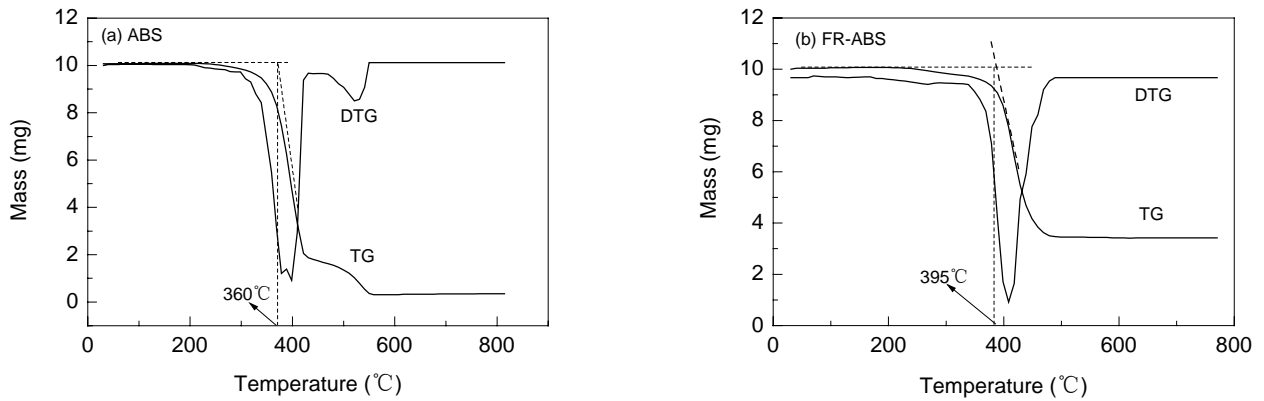


图7 纯ABS和用阻燃剂处理的ABS的热重和微分热重曲线

Fig.7 TG and DTG curves of the samples ABS and FR-ABS

表2 用阻燃剂处理前后的ABS的TG和DTG参数

Table 2 TG and DTG parameters of ABS and ABS treated with FR

Sample	Flame retardant	T_1 (°C)	T_m (°C)	Char yield in TG (%)	E_a (kJ/mol)	R
ABS	-	360	400	7.6	151	-0.9994
FR-ABS	CuO microcapsules	395	420	34.8	172	-0.9991

Note: T_1 is temperature of initial decomposition, T_m , temperature of maximum rate of decomposition, E_a , energy of activation, and R relative factor.

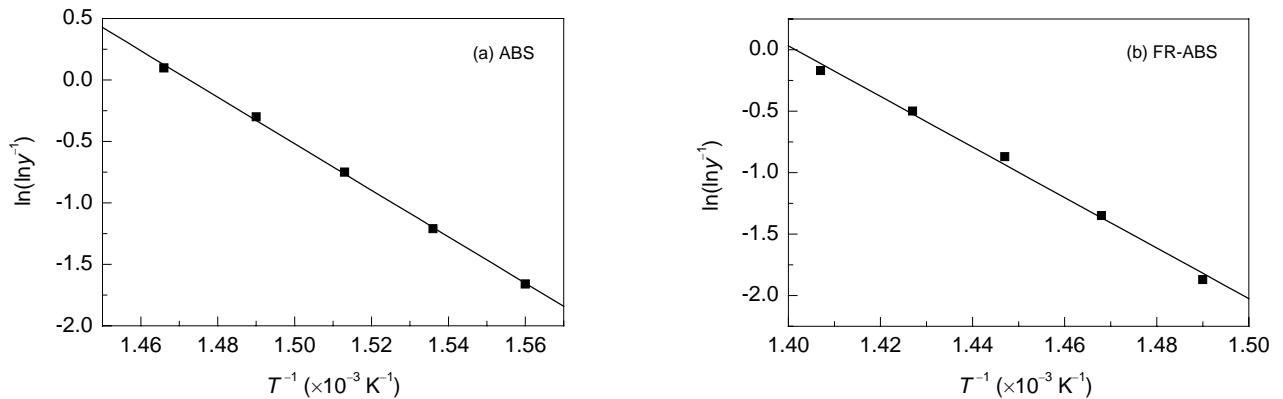


图8 ABS和FR-ABS热解过程 $\ln(\ln y^{-1})$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.8 Plots of $\ln(\ln y^{-1})$ vs. T^{-1} for decompositions of the samples ABS and FR-ABS

比较图7及表2可以看出,添加CuO微胶囊ABS热解发生以下变化:(1)热解外推起始温度(T_1)升高了35℃;(2)最大反应速率温度(T_m)升高20℃;(3)热解反应表观活化能升高21 kJ/mol,表明添加CuO微胶囊

ABS热稳定性提高;(4)二次失重阶段(420~550℃)消失,表明CuO微胶囊还催化了残余炭的进一步氧化阴燃,热解过程一步完成;(5)剩炭量提高27.2%,热解量降低,表明CuO微胶囊具有催化成炭作用。

4 结论

本实验首先采用三聚氰胺-甲醛预聚物对 CuO 进行成功包覆制得其微胶囊阻燃剂。对比未改性的 ABS, 添加 CuO 微胶囊的 ABS 其燃烧性能有如下变化: 热释放速率峰值降低 20%, 总热释放量最大值降低 5%, 点燃时间推迟了 14 s, 火发生指数提高 66%, 表明添加 CuO 微胶囊的 ABS 的可燃性大大降低。

添加 CuO 微胶囊使 ABS 烟气、CO 和 CO₂ 产率降低, 尤其是有毒性气体 CO 产率的降低较明显, 表明 CuO 微胶囊对 ABS 具有较好的抑烟效果。

添加 CuO 微胶囊的 ABS 热释放速率明显降低, 而其比消光面积和有效燃烧热变化不大, 可以推测 CuO 微胶囊主要在凝聚相中作用。

添加 CuO 微胶囊 ABS 热解发生以下变化: 热解外推起始温度升高 35 °C, 最大的反应速率温度升高 20 °C, 热解反应表观活化能升高 21 kJ/mol, 二次失重阶段 (420~550 °C) 消失, 剩炭量提高 27.2%。表明添加 CuO 微胶囊提高了 ABS 的热稳定性, 同时对 ABS 热解具有催化成炭作用。因此添加 CuO 微胶囊减少了 ABS 热解可燃性气体产物, 其可燃性降低。

参考文献:

- [1] Shalaby S W, Pearce E M. Flame Retardation of Engineering Thermoplastics [J]. *Int. J. Polymer. Mater.*, 1974, 3(2): 81-98.
- [2] Lum R M, Seible S L, Edelson D. PVC Flammability: An Investigation of PVC-fire Retardant Interact Ions at the Molecule Level [J]. *Org. Coat. Plast. Chem.*, 1980, 43: 176-181.
- [3] Gutman E, Bobovitch A, Rubinchik I. Thermal Degradation of Flame-retardant Components in Filled and Unfilled ABS Plastics [J].

- Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49(3): 399-402.
- [4] Lattimer R P, Kroenke W J. Effect of Copper and Molybdenum Oxides on the Pyrolysis of Model Compounds of PVC [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29: 3783-3790.
- [5] Tu H B, Wang J Q. An XPS Investigation of Thermal Degradation and Charring Processes for PVC and PV/CuO Systems in the Condensed Phase-II [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 54: 195-203.
- [6] Jha N K, Misra A C, Bajaj P. Flame-retardant Additives for Polypropylene [J]. *J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1984, C24(1): 69-81.
- [7] Pearce E M. Flame Retardants for Polymer Systems [J]. *Pure Appl. Chem.*, 1986, 58(4): 925-931.
- [8] Champion Int. Corporation. Encapsulated Flame Retardant System [P]. US Pat.: 3968060, 1976-07-06.
- [9] Vincent D N. Carpet with Microcapsules Containing Volatile Flame Retardant [P] US Pat.: 3859151, 1975-01-07.
- [10] Wadnva J. Microcapsule Processing and Technology [M]. Minnesota: 3M Company Saint Paul, 1979. 27-37.
- [11] Stark M N, White R H. Heat Release Rate of Wood-plastic Womposites [J]. *SAMPLE J.* 1997, 33(5): 26-31.
- [12] Goff J L. Investigation of Polymeric Materials Using the Cone Calorimeter [J]. *Polym. Eng. Sci.*, 1993, 33(8): 497-500.
- [13] Giraud S, Bourbigot S, Rochery M. Flame Behavior of Cotton Coated with Polyurethane Containing Microencapsulated Flame Retardant Agent [J]. *Ind. Textiles*, 2001, 31: 11-26.
- [14] Wickstrom Ulf Goransson. Full-scale/Bench-scale Corre Lations of Wall and Ceiling Linings (Chaper 13) [A]. Babrauskas V, Grayson S J. *Heat Release in Fires* [C]. London: Elsevier, 1992. 461-487.
- [15] Zhang J, Silcock G W H, Shields T J. Study of the Combustion and Ire Retardancy of Polyacrylonitrile and Its Copolymers by Using Cone Calorimetry [J]. *J. Fire Sci.*, 1995, 13: 141-161.
- [16] Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data [J]. *J. Polym. Sci., Part A-2*, 1969, 7: 1761-1773.

CONE Measurement and Thermal Degradation of ABS Treated with CuO Microcapsules

LI Gui-fen, FANG Kun

(Department of Resources and Environmental Engineering, North China Institute of Science & Technology, Sanhe, Hebei 065201, China)

Abstract: Thermal behavior and flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) containing CuO microcapsules were determined by TG, DTG and CONE measurements. Activation energy for the degradation of samples was obtained using the Broido method. The results show that for the degradation of ABS containing CuO microcapsules, heat, smoke, CO and CO₂ releases are decreased, which indicates that the CuO microcapsules have good flame retardance and smoke suppression effects on ABS. The activation energy of ABS containing CuO microcapsules for thermal decomposition is increased by 21 kJ/mol, which shows that the CuO microcapsules increase the stability of ABS and make its decomposition more difficult. Simultaneously, the char yield is increased by 27.2%, which shows that the CuO microcapsules catalyze carbonization of ABS and decrease flammable gas in the decomposition of ABS.

Key words: ABS; TG; decomposition; CONE; flame retardant; CuO microcapsules