

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.011

新型无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备与性能

张玉亮, 王志国, 肖学文, 乔志川, 徐亮, 王鲁静, 刘婷, 段金凤, 赵峰, 鲍传浩

(山东泰星新材料股份有限公司, 济南 250000)

摘要: 针对传统溴锑阻燃高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)在环保、健康与安全方面的法规日趋严格等问题, 迫切需要开发高性能无卤阻燃PS-HI复合材料。本文以聚苯醚(PPO)为成炭剂、以硅烷偶联剂改性的二乙基次磷酸铝(ADP)和三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)混合物(ADP-MCA)为阻燃剂, 通过熔融共混法制备了一系列无卤阻燃PS-HI复合材料。采用极限氧指数(LOI)测试、垂直燃烧试验(UL 94)、热重(TG)分析、热变形温度(HDT)及力学性能测试等方法研究阻燃剂与成炭剂配比对PS-HI复合材料性能的影响, 并探讨了协同阻燃机理。结果表明, 当PS-HI、PPO、ADP-MCA的质量比为65:20:15时, 即阻燃剂和成炭剂总质量分数为35%时, 复合材料达到UL 94 V-0阻燃等级(1.6 mm), LOI提升至27.5%, 拉伸强度为43.78 MPa、弯曲强度为74.45 MPa, 600 °C残炭率达到24.70%, 部分力学性能和HDT较溴锑阻燃体系有显著提升。通过扫描电子显微镜、能量色散X射线谱和TG等方法, 确定了“气相稀释-自由基捕获-凝聚相成炭”三位一体的协同阻燃机理。PPO与磷氮阻燃剂具有良好的协同阻燃效果, 既可以实现PS-HI的无卤阻燃, 又兼顾了复合材料的力学性能, 可替代传统的溴锑阻燃剂。

关键词: 高抗冲聚苯乙烯; 聚苯醚; 无卤阻燃性能; 复合材料

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0100-07

Preparation and properties of new halogen-free flame-retardant high-impact polystyrene

ZHANG Yuliang, WANG Zhiguo, XIAO Xuewen, QIAO Zhichuan, XU Liang, WANG Lujing, LIU Ting, DUAN Jinfeng,
ZHAO Feng, BAO Chuanhao

(Shandong Taixing New Materials Co., Ltd., Jinan 250000, China)

Abstract: In response to increasingly stringent regulations on environmental protection, health, and safety of conventional bromine-antimony flame-retardant high-impact polystyrene (PS-HI), there is an urgent need to develop halogen-free flame-retardant PS-HI composites with high properties. In this work, a series of halogen-free flame-retardant PS-HI composites were prepared via melt blending, using poly(phenylene oxide) (PPO) as the charring agent and silane-coupling-agent-modified mixture of aluminum diethylphosphinate (ADP) and melamine cyanurate (MCA) (ADP-MCA) as the flame retardant. The effects of the ratio of flame retardant and charring agent on the properties of the composites were systematically investigated by limiting oxygen index (LOI) testing, vertical burning test (UL 94), thermogravimetric (TG) analysis, heat distortion temperature (HDT) measurement, and mechanical performance tests, and the synergistic flame-retardant mechanism was explored. The results show that, when the mass ratio of PS-HI to PPO to ADP-MCA is 65 to 20 to 15, that is, the total mass fraction of the flame retardant and the carbonizing agent is 35%, the composite achieves a UL 94 V-0 flame-retardant rating at a specimen thickness of 1.6 mm. The LOI rises to 27.5%, the tensile strength and flexural strength reaches 43.78 MPa and 74.45 MPa respectively, while the char residue at 600 °C reaches 24.70%. Several mechanical properties and HDT are markedly improved compared with those of the bromine-antimony flame-retardant system. Combined scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, and TG analyses reveal a triple-synergistic flame-retardant mechanism involving gas-phase dilution, free-radical trapping, and condensed-phase char formation. The above results demonstrate that PPO combined with the phosphorus-nitrogen flame retardant exhibits excellent synergistic flame-retardant efficiency, enabling halogen-free flame retardancy in PS-HI while preserving good mechanical properties of the composite, thus offering a viable alternative to conventional bromine-antimony flame retardants.

Keywords: high-impact polystyrene; polyphenylene oxide; halogen-free flame retardancy; composite

通信作者: 王志国, 助理工程师, 从事阻燃产品的开发及应用

收稿日期: 2026-07-01

引用格式: 张玉亮, 王志国, 肖学文, 等. 新型无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 100-106.

ZHANG Yuliang, WANG Zhiguo, XIAO Xuewen, et al. Preparation and properties of new halogen-free flame-retardant high-impact polystyrene[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 100-106.

高抗冲聚苯乙烯(PS-HI)是一种刚性高、耐化学腐蚀性好、绝缘性好、易加工的热塑性塑料,广泛应用于空调、打印机、汽车内饰件、计算机外壳等领域^[1-3]。但PS-HI的极限氧指数(LOI)仅为18%,属于极易燃材料,且在燃烧过程中伴随严重的熔滴现象,极易引发火势蔓延,存在显著的火灾安全隐患^[4-7]。因此,对PS-HI进行有效的阻燃改性是拓展其应用至对防火安全有严格要求的领域(如电子电器、交通运输)的必备前提^[8-12]。

长期以来,传统的溴锑协同阻燃体系凭借阻燃效率高、适用性强的优点应用于各种基材,如仅添加16份该类型阻燃剂便可解决PS-HI的燃烧滴落问题。然而,随着全球环保、健康与安全法规的日趋严格,如欧盟将十溴二苯乙烷列为高关注物质,传统溴锑体系的固有弊端使其面临被淘汰的风险^[13-16],在此背景下,开发环保型阻燃材料对于环境保护日益重要,已成为当前聚合物阻燃领域研究的热点问题之一。

无机阻燃剂(如氢氧化镁、氢氧化铝)需要搭配其他阻燃剂复配进行阻燃,或大量添加起到阻燃作用,这会严重损害基材的力学性能。磷系阻燃剂^[9][如红磷、无机次磷酸铝(AHP)]单独使用时阻燃效果不佳,需要搭配其他类型阻燃剂复配使用。氮系阻燃剂[如三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)]通常作为阻燃协效剂与磷系阻燃剂协同作用进行阻燃。

磷氮协效阻燃剂兼具磷系、氮系阻燃剂无毒、低烟的优点,可以解决单独使用磷系、氮系阻燃剂的弊端。左艳梅等^[3]以白度化红磷(ERP)和MCA复配制备磷氮协同阻燃剂,进行PS-HI的阻燃性能研究。ERP与MCA在凝聚相和气相有优异的阻燃协同作用。当添加30份阻燃剂(ERP与MCA分别添加20份和10份)并辅以其他阻燃协效助剂10份(磷酸三苯酯7份、硼酸锌3份)时,阻燃效果最好,阻燃等级可达UL 94 V-0级。Sun等^[17]通过AHP与MCA复配详细研究了PS-HI复合材料的阻燃性能、燃烧性能和抗滴落性能。当添加20份阻燃剂(AHP)时,阻燃等级可达UL 94 V-0级(样条厚度3.2 mm)。磷氮协效阻燃PS-HI材料研究虽已取得进展,但仍存在阻燃剂添加量偏高(通常 ≥ 30 份)时方能使材料达到UL 94 V-0级(样条厚度1.6 mm)的问题,而添加过量的刚性阻燃剂颗粒会严重降低材料的力学性能,这一“阻燃性能-力学性能”的矛盾是制约现有

磷氮协效阻燃PS-HI实际应用的核心因素。

针对上述问题,本论文的设计思路及创新之处在于:选用高刚性、高耐热且与PS-HI具有良好相容性的聚苯醚(PPO)作为成炭型阻燃剂,利用其芳香主链在高温下优先成炭的特性,为凝聚相炭层提供稳定的“骨架”结构;同时以硅烷偶联剂KH-550对二乙基次磷酸铝(ADP)-MCA复配阻燃剂进行干法表面改性,改善其与PS-HI/PPO共混体系的界面相容性,以期在较低阻燃剂添加量下实现高效阻燃并最大限度地保持材料的力学性能。该方法区别于以往简单物理复配的思路,核心创新在于引入成炭剂PPO使其与ADP-MCA在气相和凝聚相形成机制互补的协同阻燃体系,从而实现阻燃性能与力学性能的平衡。综上所述,本工作通过引入成炭剂PPO并利用硅烷偶联剂改性ADP-MCA构建机制互补的磷氮协同阻燃体系,在较低添加量下实现PS-HI的无卤阻燃并兼顾力学性能,为突破“阻燃性能—力学性能”矛盾、拓展PS-HI在电子电器、交通运输等防火安全要求严格领域的应用提供了新思路与实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS-HI: PS-HI-622P, 上海赛科石油化工有限公司;

PPO: StarAir® LXN 040, 中国蓝星(集团)股份有限公司;

十溴二苯乙烷(DBDPE): HT-106, 山东泰星新材料股份有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3): HT-105, 山东泰星新材料股份有限公司;

ADP: HR-5900, 威海海润新材料科技有限公司;

MCA: HT-211, 山东泰星新材料股份有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 江苏晨光偶联剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

挤出机: CWT-25, 南京科威挤出机械有限公司;

注塑机: MA600/130, 海天塑机集团有限公司;

高速混合机: SHR25A-B, 张家港市科仁机械有限公司;

万能拉力机: UTM4104X, 深圳三思纵横科技股

份有限公司;

冲击试验机:PTM7100A,深圳三思纵横科技股份有限公司;

水平垂直燃烧试验仪:TC-RSX,无锡腾川仪器设备有限公司;

鼓风干燥箱:CK-500AB,东莞泰利测试设备有限公司;

微机控制热变形维卡软化点试验机:VTM1600,深圳三思纵横科技股份有限公司;

全自动电子密度仪:TY-DX300,江苏天源试验设备有限公司;

全自动氧指数测定仪:JF-5,北京中航时代仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Zeiss EVOMA10,德国卡尔·蔡司股份公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC3+,梅特勒-托利多科技(中国)有限公司。

1.3 试样制备

将阻燃剂ADP、MCA置于鼓风干燥箱中在100℃下烘干2h后,按照阻燃剂总质量为3kg,ADP与MCA质量比为2:1称量样品,投入高速混合机中。升温至95℃,搅拌3min使得两种组分初步均匀分散。随后向混合体系中加入2%的硅烷偶联剂,保持温度并持续高速搅拌10min后,停止加热、搅拌后出料,得到经硅烷偶联剂干法表面改性的阻燃剂ADP-MCA。

将基材PS-HI、成炭剂PPO置于70℃鼓风干燥箱内,干燥4h,以去除原料中残余水分,防止挤出过程中降解。按照表1中的配方比例将原料预混均匀,预混后通过双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出机温区设定如下:一区190℃、二区200℃、三区220℃、四区215℃、五区210℃、六区215℃、七区210℃、八区210℃、机头220℃;主机转速为

300 r/min;下料速度为15 kg/h。挤出造粒后,将样品置于鼓风干燥箱中烘干至水分含量小于0.3%,使用注塑机进行注射成型,经冷却脱模后得到所需标准样条。注塑机料筒温度设置如下:一区220℃、二区225℃、三区230℃、四区235℃、喷嘴240℃;模具温度为60℃。

1.4 测试与表征

拉伸性能按照GB/T 1040.3-2006进行测试,拉伸速度为50 mm/min。

弯曲性能按照GB/T 9341-2008进行测试,弯曲速度为2 mm/min。

简支梁冲击性能按照GB/T 1043.1-2008进行测试,摆锤能量为4 J。

LOI按照GB/T 2406.2-2009进行测试。

热变形温度按照GB/T 1634.1-2019进行测试,负载为1.82 MPa,升温速率为120℃/h。

密度按照GB/T 1033.1-2008进行测试。

SEM表征:对液氮脆断样品的横截面与燃烧后样品残炭表面喷金处理后分别观察对应的微观形貌。

垂直燃烧性能按照UL 94-2023进行测试,样条厚度为1.6 mm。

热稳定性按照GB/T 37631-2019测试,氮气氛围,升温速率为10℃/min,测温区间为室温至600℃。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

力学性能是评价复合材料实际应用价值的重要指标之一。不同配方下的PS-HI复合材料的力学性能数据见表2。由表2可知,成炭剂PPO与PS-HI具有良好的相容性,在PS-HI-2配方中大量引入PPO后,复合材料的拉伸强度和弯曲强度分别提升至43.44 MPa和69.52 MPa,表现出明显的增强效应,且如PS-HI-7所示,该效应随着PPO用量的增加而提高。同时,复合材料缺口冲击强度和无缺口冲击强度仍能分别保持11.02、51.95 kJ/m²,说明PPO的引入在提高刚性的同时,对韧性的损害较为有限。进一步引入不同添加量的ADP-MCA复合阻燃剂后,PS-HI-3、PS-HI-4、PS-HI-5的拉伸和弯曲性能相较于PS-HI-2呈现先小幅下降(或变化很小)后逐渐回升的趋势。阻燃剂的引入对PS-HI-3拉伸强度的影响较小,但材料的冲击韧性降幅较大,这归因

表1 PS-HI复合材料配方(质量分数)

Tab. 1 Formulations of PS-HI composites (mass fraction)

Samples	PS-HI	DBDPE	Sb ₂ O ₃	ADP-MCA	PPO
PS-HI	100				
PS-HI-1	84	12	4		
PS-HI-2	80				20
PS-HI-3	66			14	20
PS-HI-4	65			15	20
PS-HI-5	64			16	20
PS-HI-6	85			15	
PS-HI-7	65				35

于刚性 ADP-MCA 颗粒虽能与基体形成一定的界面结合,却破坏了 PS-HI 中橡胶相诱导的银纹化增韧机制,使材料在冲击载荷下难以有效吸收和耗散能量。随着 ADP-MCA 质量分数继续增加至 15% 和 16%,颗粒间距减小,颗粒间及其与基体间的相互作用增强,形成更连续的分散网络结构,从而产生一定的填充增强效应,使拉伸和弯曲强度逐渐回升。

然而,如 PS-HI-6 所示,在未添加 PPO 的情况下单独引入质量分数为 15% 的 ADP-MCA,阻燃剂刚性颗粒在基体中缺乏有效分散介质,仅能发挥有限增强作用,力学性能改善幅度远低于 PS-HI-4,进一步说明 PPO 的引入对保持复合材料力学性能具有重要意义。此外,各复合材料的密度随阻燃剂添加量增加而逐步上升,源于阻燃剂本身密度高于 PS-HI 基材。

表 2 PS-HI 复合材料的力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of PS-HI composites

Samples	Tensile strength/MPa	Flexural strength/MPa	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)	Unnotched impact strength/(kJ·m ⁻²)	Density/(g·cm ⁻³)
PS-HI	29.96	47.90	12.56	75.80	1.034
PS-HI-1	30.18	47.22	4.59	24.41	1.156
PS-HI-2	43.44	69.52	11.02	51.95	1.048
PS-HI-3	41.12	70.19	4.94	25.10	1.097
PS-HI-4	43.78	74.45	4.73	24.04	1.113
PS-HI-5	45.34	75.09	4.42	23.57	1.122
PS-HI-6	33.16	48.53	4.01	25.30	1.106
PS-HI-7	48.93	78.67	13.28	68.19	1.061

2.2 复合材料的阻燃性能

UL 94 垂直燃烧测试和 LOI 是评估材料阻燃性能常用的两种方法。为评估不同阻燃配方下 PS-HI 的阻燃表现,对复合材料进行了 UL 94 垂直燃烧试验和 LOI 测试,不同配方的 PS-HI 阻燃性能见表 3。纯 PS-HI 的 LOI 仅为 18.2%, UL 94 阻燃等级为 HB。PS-HI-1 为经典的溴锑阻燃 PS-HI 体系,阻燃剂质量分数为 16% 时阻燃等级可达 UL 94 V-0 级,以此为标样对比验证磷氮协同阻燃 PS-HI 体系样品的阻燃性能。PS-HI-2 至 PS-HI-5 为磷氮协同阻燃 PS-HI 体系,由表 3 可以看出,阻燃剂质量分数为 15%、成炭剂质量分数为 20% 是磷氮协同阻燃 PS-HI 体系(PS-HI-4)可以达到 UL 94 V-0 阻燃等级的最优比例。以 PS-HI-6、PS-HI-7 为对照配方,结果显示两者均无法达到 V-0 等级,表明单独使用 ADP-MCA 或单独增加 PPO 用量均不能使 PS-HI 达到 UL 94 V-0 阻燃等级,证实了 ADP-MCA 与 PPO 之间存在协同阻燃效应。

由于成炭剂 PPO 与基材 PS-HI 本身具有极高的相容性,可以任意比例相互熔融混合,并且主链中含有大量芳香结构,在高温下不易彻底分解,更容易成炭。改性后 ADP-MCA 能有效地促进复合材料表面炭层的形成,从而降低燃烧过程中的热传递和聚合物挥发。因此 ADP-MCA 在提高 PS-HI 的阻燃性方面非常有效。

表 3 PS-HI 复合材料的阻燃性能

Tab. 3 Flame retardancy of PS-HI composites

Samples	Dripping ignition: Yes/No	UL 94 rating	LOI/%
PS-HI	Yes	HB	18.2
PS-HI-1	No	V-0	28.5
PS-HI-2	Yes	V-2	19.5
PS-HI-3	Yes	V-2	26.7
PS-HI-4	No	V-0	27.5
PS-HI-5	No	V-0	27.9
PS-HI-6	Yes	V-2	23.6
PS-HI-7	Yes	V-2	21.4

2.3 复合材料的热稳定性

热重(TG)分析用于比较纯 PS-HI 与 PS-HI 复合材料的热稳定性。选择三组样品(PS-HI、PS-HI+PPO、PS-HI+PPO+ADP-MCA)对比揭示各组分间的相互作用。图 1 为 PS-HI、PS-HI-2、PS-HI-4 在氮气氛围下的 TG 和 DTG 曲线图,表 4 为对应的热降解数据。初始阶段 TG 曲线出现轻微上偏,系仪器测量误差所致,并不影响对样品热分解行为的分析。由图 1 和表 4 可知,纯 PS-HI 的初始分解温度($T_{5\%}$)为 406 °C,最大热失重温度(T_{max})为 430 °C,对应的最大热失重速率(MMLR)为 0.025 9%/°C,600 °C 残炭率仅为 4.34%;添加 PPO 后,PS-HI-2 的 $T_{5\%}$ 、 T_{max} 和 MMLR 无明显变化,但 600 °C 残炭率提升至 10.89%,这是因为成炭剂 PPO 本身易成炭的特性,使得样品残炭率增加;继续添加阻燃剂 ADP-MCA 后,样品的 $T_{5\%}$ 降至 395 °C, T_{max} 提升至 448 °C, MMLR 降低至 0.013 4%/°C,600 °C 残炭率提升至

24.70%。这是由于ADP-MCA的引入一方面使得阻燃剂分解产生氮气及其他不燃气体,起到了气相阻燃的作用;另一方面阻燃剂分解的偏聚磷酸铝、聚磷酸铝、磷化氢等物质,促进了PS-HI与成炭剂PPO在燃烧前期的降解成炭,从而阻止了聚合物与外部热源间的热传递,抑制了内部可燃气体的挥发,从而进一步抑制了燃烧,起到了凝聚相阻燃的作用。

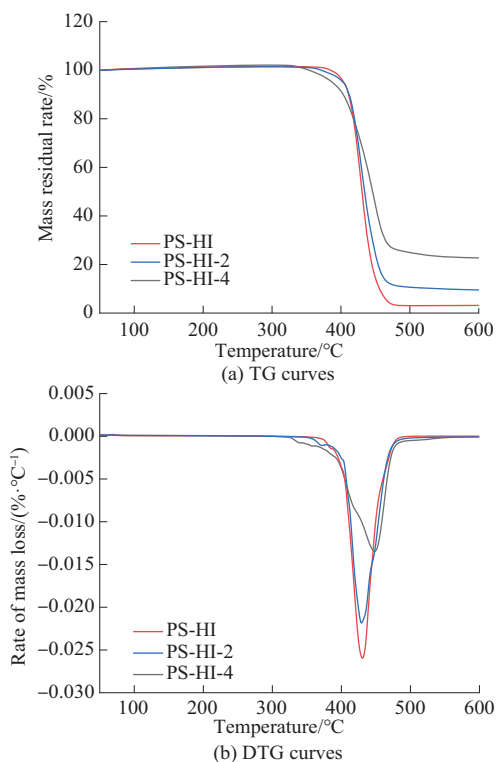


图1 PS-HI复合材料的TG曲线和DTG曲线

Fig. 1 TG and DTG curves of PS-HI composites

表4 PS-HI复合材料的热降解数据

Tab. 4 Thermal degradation data of PS-HI composites

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	MMLR/ ($\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Char residue at 600 $^{\circ}\text{C}/\%$
PS-HI	406	430	0.025 9	4.34
PS-HI-2	407	429	0.021 8	10.89
PS-HI-4	395	448	0.013 4	24.70

Notes: $T_{5\%}$ is temperature corresponding to 5% mass loss; T_{max} is temperature corresponding to the maximum mass loss rate; MMLR is the maximum mass loss rate.

2.4 复合材料的热变形温度

热变形温度(HDT)是评价复合材料在受热条件下抵抗变形能力的重要指标,反映了材料的耐热性能和尺寸稳定性,尤其对于电子电器、汽车等高温应用场景具有重要意义。阻燃PS-HI的HDT如图2所示。纯PS-HI的HDT为93.9 $^{\circ}\text{C}$ 。当添加传统溴

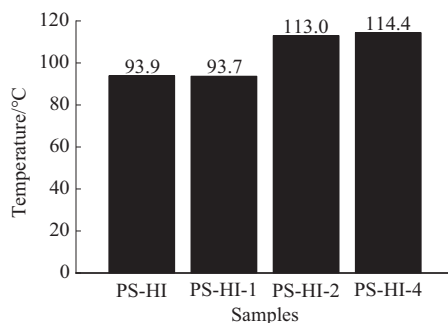


图2 PS-HI复合材料的热变形温度

Fig. 2 Heat distortion temperature of PS-HI composites

明溴锑阻燃剂对PS-HI基材的分子链段运动和热机械性能影响较小,未能显著提高材料的耐热性能。

在PS-HI基材中引入质量分数为20%的成炭剂PPO后(PS-HI-2),由于PPO本身具有高玻璃化转变温度(约210 $^{\circ}\text{C}$)和良好的热稳定性,其与PS-HI相容性较好,能够有效地限制PS-HI分子链在高温下的相对滑移和运动,从而显著提高复合材料的HDT,从耐热性能角度看,PPO的引入带来了明显的提升效果。

进一步添加阻燃剂ADP-MCA后,样品的HDT进一步提升至114.4 $^{\circ}\text{C}$,较纯PS-HI提高了20.5 $^{\circ}\text{C}$ 。这一提升归因于阻燃剂与树脂之间形成的界面相互作用,同时改性后的ADP-MCA可均匀分散在树脂体系中,进一步抑制了聚合物链段在负荷和热作用下的运动。综合来看经阻燃剂ADP-MCA和成炭剂PPO共同改性的PS-HI复合材料,其耐热性能得到显著增强,能够满足更高温度环境下的使用要求,为其在电子电器外壳、汽车内饰件等领域的应用提供了可靠保障。

2.5 复合材料的SEM表征

图3展示了PS-HI-1(溴锑体系)和PS-HI-4(磷氮体系)的断面SEM图像。由图3可以看出两组样品的断面均未出现明显的相分离、孔洞或者阻燃剂团聚的现象。表明两种阻燃剂的引入均未对PS-HI原有的连续相构成显著破坏,各组分在PS-HI基体中

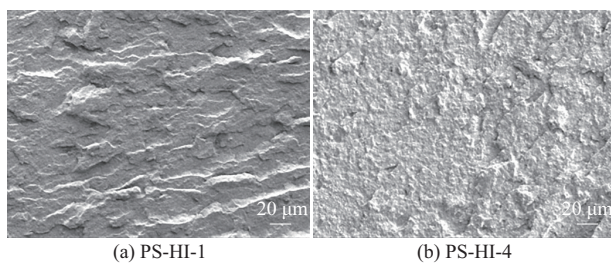


图3 PS-HI复合材料的SEM照片

Fig. 3 SEM photographs of PS-HI composites

可达到均匀分布状态,使材料保持良好的力学性能。

2.6 复合材料的燃烧状态

垂直燃烧测试时 PS-HI 的燃烧状态如图 4 所示。第一次点燃时,材料表层的炭化面积随着燃烧时间的延长逐渐扩大,这是由于火焰引发了样品表面物质炭化,移除火源后,样品未发生持续燃烧,仅产生少量白烟,表明样品具有良好的自熄性。第二次点燃后,由于样品表面炭层增加,火焰强度随着燃烧时间的推移基本不变,移除火源后较快熄灭。说明样品的表面炭层起到了阻燃的效果。

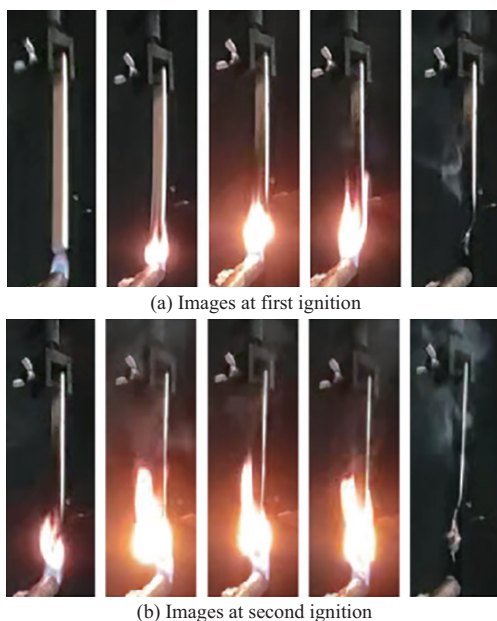


图4 PS-HI-4燃烧状态照片

Fig. 4 Digital photos of PS-HI-4 combustion status

2.7 阻燃机理

由 PS-HI 复合材料燃烧试验的性能结果可知,在 PS-HI 基材中添加质量分数 20% 的 PPO,可以使 LOI 提升至 19.5%,在此基础上额外添加质量分数 15% 的阻燃剂 ADP-MCA 可使材料(PS-HI-4)的 LOI 提升至 27.5%,最大热失重速率也由 PS-HI 的 0.025 9%/℃降低至 0.013 4%/℃,600 ℃的残炭率也提升至 24.70%。图 5 给出了 PS-HI-4 燃烧后的 SEM 图像、能量色散 X 射线谱(EDS)及阻燃机理。结合图 5a 和图 5b 样品燃烧后残炭的 SEM 图及能量色散 X 射线谱(EDS)的元素分布可以看出,其表面覆盖着粗糙不平且疏松的孔洞,且 EDS 中未发现 N 元素,这是由于燃烧时阻燃剂分解为 N_2 、 NH_3 等不燃气体,覆盖样品表面,降低了氧气浓度,起到了气相阻燃的作用。燃烧后的样品表面残留较多的 P、Al 和 O,

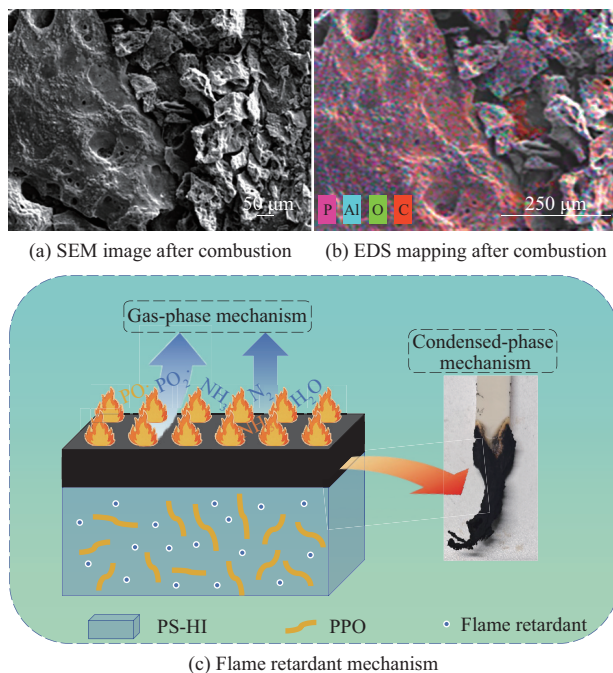


图5 PS-HI-4燃烧后的SEM图像、EDS及阻燃机理

Fig. 5 SEM, EDS, and flame-retardant mechanism of PS-HI-4 after combustion

这是由于ADP分解的偏聚磷酸铝、聚磷酸铝等酸性物质催化聚合物脱水、成炭,从而在表面形成一层致密、连续、隔热的炭层,起到了凝聚相阻燃的作用。

综上所述,ADP-MCA 与 PPO 的协同阻燃机理如图 5c 所示。(1)气相阻燃机制:ADP 受热分解释放出含磷自由基($PO\cdot$ 、 $PO_2\cdot$ 等),猝灭燃烧链式反应中产生的 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 自由基,中断燃烧反应;MCA 分解释放 NH_3 、 N_2 等不燃气体,降低可燃气体浓度,同时带走部分热量。(2)凝聚相阻燃机制:ADP 分解生成偏聚磷酸铝、聚磷酸铝等酸性物质,催化聚合物脱水成炭;PPO 主链富含芳香结构,在酸性催化下交联成炭,形成致密的保护性炭层,阻隔热量和可燃气体的传递。(3)PPO 的“锚定”与骨架作用:PPO 与 PS-HI 良好的相容性使其能够均匀分散在基体中,在燃烧过程中 PPO 优先成炭形成“骨架”,ADP-MCA 分解产物进一步填充和加固这一炭层结构,形成更为致密、连续的阻隔层。

综上,三组分形成了“气相稀释-自由基捕获-凝聚相成炭”三位一体的协同阻燃体系:ADP 作为磷源在气相和凝聚相同时发挥作用,MCA 作为氮源提供气相稀释,PPO 作为炭源构建凝聚相骨架。三者的协同作用使得 PS-HI 复合材料表面可燃气体减少并形成了致密的炭层,保护聚合物免于进一步燃

烧,使阻燃等级达到UL 94 V-0级。

3 结论

(1)当磷氮阻燃体系中阻燃剂和成炭剂总质量分数为35% (15% ADP-MCA + 20% PPO)时,PS-HI复合材料(PS-HI-4)阻燃等级可达UL 94 V-0级(1.6 mm),与溴锑阻燃体系(阻燃剂质量分数16%)的阻燃性能相当。同时,该无卤阻燃体系在力学性能和热变形温度方面较溴锑体系有较大提升。上述结果表明,成功开发了一种可替代传统溴锑阻燃体系的PS-HI环保型无卤阻燃配方。

(2)阻燃剂ADP-MCA与成炭剂PPO对PS-HI具有显著的协同阻燃效应,其机理为:ADP-MCA一方面分解释放含磷自由基($\text{PO}\cdot$ 、 $\text{PO}_2\cdot$ 等)捕获燃烧链式反应自由基,同时释放 N_2 、 NH_3 等不燃气体稀释可燃气体浓度,起到气相阻燃作用;另一方面分解产生的偏聚磷酸铝、聚磷酸铝等酸性物质催化聚合物脱水成炭,与PPO芳香主链的交联成炭协同构建致密炭层,起到凝聚相阻燃作用。PPO在此过程中既充当炭源骨架,又凭借其良好相容性确保阻燃剂均匀分散,三者共同构建了高效的阻燃屏障。

参考文献

- [1] LIN F H, ZHANG M, LI X Y, et al. Synergistic effects of diatoms on intumescent flame retardant high impact polystyrene system[J]. *Polymers*, 2022, 14(20). DOI:10.3390/polym14204453.
- [2] SUN X Y, LU W X, LIU H M, et al. Preparation of microencapsulated nitrogen-phosphorus-silicon flame retardant and its effect on high impact polystyrene flame retardancy[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 193. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105766.
- [3] 左艳梅, 刘心雨, 傅智盛. 新型无卤阻燃增韧高抗冲聚苯乙烯的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2016, 33(4):29-32.
ZUO Yanmei, LIU Xinyu, FU Zhisheng. Preparation of new halogen free toughening flame retardant HIPS[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2016, 33(4):29-32.
- [4] SUN X Y, HUANG C X, CHEN Z H, et al. Multi-element synergistic effects to improve the flame retardancy of high impact polystyrene[J]. *Polymer Testing*, 2022, 115. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2022.107766.
- [5] 郭意明, 董晓晨, 梁士通, 等. 石墨种类和粒径对高抗冲聚苯乙烯阻燃性能的影响及作用机制[J]. *中国塑料*, 2022, 36(3):26-32.
GUO Yiming, DONG Xiaochen, LIANG Shitong, et al. Effects of graphite type and size on flame retardancy of high-impact polystyrene and its action mechanism[J]. *China Plastics*, 2022, 36(3):26-32.
- [6] 贾志猛, 徐小康, 严旭, 等. 聚磷酸铵和碳纳米管对高抗冲聚苯乙烯复合材料阻燃性能的影响[J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2021, 43(2):184-188.
JIA Zhimeng, XU Xiaokang, YAN Xu, et al. Effects of ammonium polyphosphate and carbon nanotubes on flame retardancy of high-impact polystyrene composites[J]. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 43(2):184-188.
- [7] 秦旺平, 付锦锋, 杨霄云, 等. 新型阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(4):94-97.
QIN Wangping, FU Jinfeng, YANG Xiaoyun, et al. Preparation and performance of new type of flame-retardant PS-HI[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4):94-97.
- [8] LU J Y, TU H Y, GU G X, et al. Synthesis of brominated flame retardants with different brominated structures and study on flame retardancy of polystyrene resin[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 193. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105769.
- [9] WU H Z, YANG J W, LIU J H, et al. Synergistic flame retardancy of tris(1-methoxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidin-4-yl)phosphite and tris(2, 4, 6-tribromophenoxy)-1, 3, 5-triazine/ Sb_2O_3 in high-impact polystyrene[J]. *Fire and Materials*, 2020, 44(4):573-584.
- [10] MOUNTASSIR A, TIRRI T, SUND P, et al. Sulfenamides as standalone flame retardants for polystyrene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 188. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2021.109588.
- [11] HUANG R Z, GAO C Q, SHI Y Q, et al. Synergistic function between phosphorus-containing flame retardant and multi-walled carbon nanotubes towards fire safe polystyrene composites with enhanced electromagnetic interference shielding[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(21). DOI:10.3390/ijms232113434.
- [12] LI Z Z, ZHANG Q M, CUI J, et al. A green P-N-Al synergistic system for eco-friendly flame-retardant polystyrene[J]. *Materials*, 2026, 19(5). DOI:10.3390/ma19050941.
- [13] FERREIRO GONZÁLEZ M, CABAÑAS GAC F, PATIENCE G S. Alkaline solvothermal debromination of commercial brominated polystyrene[J]. *Recycling*, 2025, 10(3). DOI: 10.3390/recycling10030105.
- [14] LI W S, QI L Y, YE D L, et al. Facile modification of aluminum hypophosphate and its flame retardancy for polystyrene[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 60:90-98.
- [15] WANG X T, TU H Y, XIAO H F, et al. A novel halogen-free flame-retardant fabrication for the study of smoke suppression and flame retardancy of polystyrene[J]. *Polymer*, 2023, 283. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126240.
- [16] GONG J H, SHI L L, ZHAI C J, et al. Pyrolysis mechanism and combustion behaviors of high impact polystyrene improved by modified ammonium polyphosphate and graphene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(22):12 815-12 828.
- [17] SUN X Y, XU Y, ZHOU R, et al. Effects of melamine cyanurate and aluminum hypophosphite on the flame retardancy of high-impact polystyrene[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(31): 17 860-17 873.