

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.008

环保型溴-锑阻燃体系在聚苯乙烯中的应用

许贺,王利,孙佳惠,张胜,苑会林,谷晓昱,孙军,李洪飞

(北京化工大学材料科学与工程学院,先进功能高分子复合材料北京市重点实验室,北京 100029)

摘要: 用十溴二苯乙烷 (DBDPE) 和三氧化二锑 (Sb_2O_3) 组成的协效阻燃体系作为聚苯乙烯 (PS) 的阻燃剂,采用熔融共混制备 PS 片材,并探究了不同配比下, Br/Sb 阻燃剂的阻燃效果。结果表明, DBDPE 和 Sb_2O_3 之间存在很好的协效作用, Br/Sb 阻燃剂的加入明显提高了 PS 的热稳定性及阻燃性能。当 PS/(Br+Sb) 的质量比为 83/17 (其中 Br/Sb 质量比为 17/3) 时,片材的阻燃性能最佳,其 UL94 测试达到 V-0 级别,极限氧指数可达 30.1%。在力学性能方面, Br/Sb 阻燃剂的加入对 PS 材料的冲击强度影响较小,其拉伸强度有明显降低。

关键词: 十溴二苯乙烷; 三氧化二锑; 协效阻燃; 聚苯乙烯; 应用

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0039-04

Application of Environmental Bromine-Antimony Flame Retardant System in Polystyrene

Xu He, Wang Li, Sun Jiahui, Zhang Sheng, Yuan Huilin, Gu Xiaoyu, Sun Jun, Li Hongfei

(Beijing University of Chemical Technology, College of Material Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Advanced Functional Polymer Composites, Beijing 100029, China)

Abstract: Synergistic flame retardant system composed of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and antimony trioxide (Sb_2O_3) was used in polystyrene (PS). The PS board composites were prepared by melt blending-extruded, and the flame retardant effect of Br/Sb flame retardant was investigated under different proportions. The experimental results show that there is a good synergistic effect between DBDPE and Sb_2O_3 . The addition of Br/Sb flame retardant improves the thermal stability and flame retardancy of the composites. When the mass ratio of PS/(Br+Sb)=83/17 (Br/Sb=17/3), the flame resistance of the composites is the best, and the UL94 test reaches the V-0 level, LOI up to 30.1%. In terms of mechanical properties, the addition of Br/Sb flame retardant does not have much effect on the impact strength of the material, and the tensile strength of the material is weakened.

Keywords: decabromodiphenyl ethane; antimony trioxide; synergistic effect; polystyrene; application

聚苯乙烯 (PS) 作为通用塑料,应用非常广泛,经常被用来制作泡沫塑料保温材料,还可以经过改性成高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI),制成各种不同力学性能的产品^[1-3]。而 PS 树脂属易燃材料,其极限氧指数仅为 18%,遇高温后分解产生苯乙烯单体、苯乙烯低聚体及简单的碳氢化合物 (如苯等少量芳香化合物等),燃烧时具有较高的热释放量。这使得 PS 在相关领域受到了限制^[4-6]。PS 板材作为一种新型绝热材料,具有绝热性能优异且持久、吸水率较低、抗蒸汽渗透性优良、尺寸稳定性好、压缩强度高优点,得到了广泛应用^[7]。六溴环十二烷 (HBCD) 是 PS 板材常用含溴阻燃剂,但是由于对环境污染和人体有害逐渐遭到欧盟禁止。十溴二苯乙烷 (DBDPE) 阻燃剂与十溴二苯醚含量相当,分子结构也相似,但与多溴二苯醚系的阻燃剂不同, DBDPE 分子中不存在醚键,在燃烧过程中不产生多溴代二苯并二恶英和多溴二苯呋喃,其阻燃性能基

本与十溴二苯醚相当,而耐热性、耐光性和不易渗析性等均优于十溴二苯醚。且 DBDPE 与 Sb_2O_3 具有良好的协效作用。笔者采用 DBDPE 和 Sb_2O_3 组成的协效阻燃体系对 PS 板材进行阻燃,期望可以替代现在普遍使用的 HBCD/ Sb_2O_3 阻燃体系,用于阻燃 PS 片材的生产^[8-9]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS: PG33, 台湾奇美有限公司;

DBDPE: B107579, 北京市津同乐泰化工产品有限公司;

Sb_2O_3 : 分析纯, 北京市津同乐泰化工产品有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电子天平: LCD-A1000 型, 福州华志科学仪器

联系人: 李洪飞, 讲师, 主要从事聚合物改性加工技术研究

收稿日期: 2017-10-03

有限公司;

烘箱: DGX-9073 B-2 型,上海福玛实验设备有限公司;

密炼机: RM-200A 型,德国 Brabender 公司;

双螺杆挤出机: KS-20 型,武汉市瑞鸣塑料机械制造公司;

注塑机: XDL-108 型,常州豪屹塑化有限公司;

压片机: 406 型,锡华检测仪器有限公司;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: JF-3 型,南京江宁分析仪器有限公司;

垂直燃烧测试仪: CZF-3 型,南京江宁分析仪器有限公司;

拉伸强度试验机: WDW-50E 型,济南试金集团有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型,承德京金检测仪器有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XNR-400B 型,承德金和仪器制造有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TA Q50 型,美国 TA 仪器公司。

1.3 阻燃 PS 材料制备

先将 PS, DBDPE, Sb_2O_3 原料放入 70℃ 烘箱中干燥 4 h 以上。然后按表 3、表 4 中所示的配方比例进行称量。称好后把 PS 与阻燃剂放入 180℃、30 r/min 的密炼机中熔融共混 15 min。出料后压片裁样测试。具体操作流程如图 1 所示。

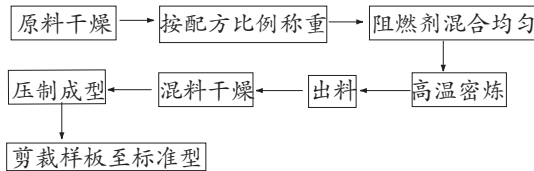


图 1 阻燃 PS 材料的制备过程

1.4 试验配方

溴-锑阻燃剂总含量为 20% 及总添加量不同时 (固定 Br/Sb=17:3) 的阻燃 PS 的配方分别见表 1 和表 2。

表 1 溴-锑阻燃剂 (总含量为 20%) 阻燃 PS 的配方 %

试样编号	PS	DBDPE	Sb_2O_3
1 [#]	100	0	0
2 [#]	80	10	10
3 [#]	80	12	8
4 [#]	80	15	5
5 [#]	80	16	4
6 [#]	80	17	3
7 [#]	80	18	2
8 [#]	80	19	1
9 [#]	80	20	0

表 2 溴-锑协效阻燃剂总添加量不同时的 PS 配方 %

试样编号	PS	Br+Sb
A	80	20
B	83	17
C	84	16
D	85	15

1.5 性能测试

垂直燃烧测试: 采用 100 mm×13 mm×3.2 mm 样条, 使用垂直燃烧仪按照 ISO 4589-2-2016 进行测试。

LOI 测试: 采用 100 mm×6.5 mm×3.2 mm 样条, 使用 LOI 测试仪按照 ISO 4589-2-2016 进行测试。

TG 测试: 采用 TG 分析仪, 试样质量为 3~5 mg, 温度为 30~800℃, 以 10℃/min 的升温速率进行测试。

MFR 测试: 将复合材料在 190℃, 2160 g 条件下, 按照 ASTM D1238-2013 标准进行测试。

冲击性能测试: 采用 80 mm×10 mm×4 mm 样条, 缺口深度为 2 mm, 使用简支梁冲击试验机测试。

拉伸性能测试: 采用 150 mm×10 mm×4 mm 样条, 拉伸速率 10 mm/min, 使用拉伸强度试验机测试。

2 结果与讨论

2.1 LOI 与 UL94 测试

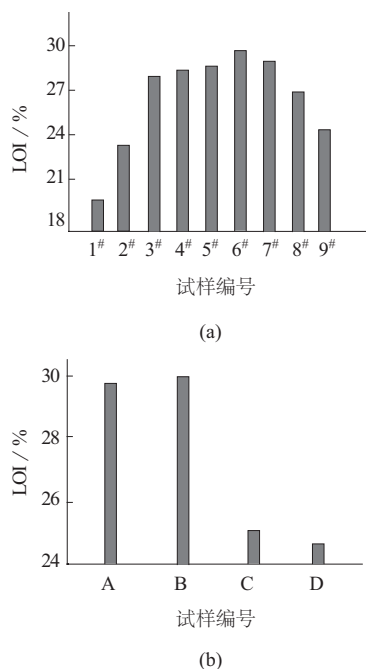
表 3 和表 4 分别为溴-锑协效阻燃剂添加量为 20% 及不同时的阻燃 PS 的 LOI 和 UL94 测试结果。图 2 则显示了协效阻燃剂添加量为 20% 和不同时的阻燃 PS 的氧指数的变化趋势。图 2a 和图 2b 分

表 3 协效阻燃剂添加量为 20% 时阻燃 PS 的 LOI 和 UL94 测试结果

试样编号	LOI/%	UL94
1 [#]	19.6	
2 [#]	23.4	V-0
3 [#]	28.0	V-0
4 [#]	28.5	V-0
5 [#]	28.8	V-0
6 [#]	29.9	V-0
7 [#]	29.1	V-0
8 [#]	27.0	V-0
9 [#]	24.5	

表 4 协效阻燃剂添加量不同时阻燃 PS 板的 LOI 和 UL94 测试结果

试样编号	LOI/%	UL94
A	29.9	V-0
B	30.1	V-0
C	25.1	V-1
D	24.6	



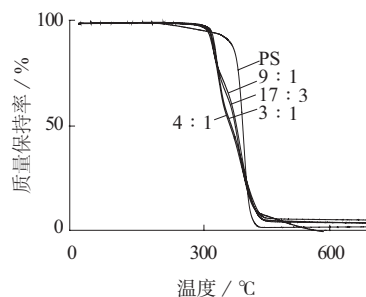
a—协效阻燃剂含量为 20% ; b—协效阻燃剂含量不同时

图 2 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的氧指数测试结果

别展示了表 3 和表 4 中的氧指数测试结果。由图 2a 看出,固定 PS 的质量分数为 80% 不变,随着 DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系中 DBDPE 含量的增加,样品的 LOI 先上升后下降,最高可达到将近 30 (DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3=17/3$)。而仅有添加 DBDPE 时,LOI 值只能达到 24.5%; 在 DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3=1:1$ 的时,LOI 值为 23.4%; 而当 DBDPE 的质量分数在 12%~19% 时,样品的 LOI 值都在 27.0% 以上,且为 V-0 级别。由图 2b 可看出,固定 DBDPE/ $\text{Sb}_2\text{O}_3=17/3$ 时,当 DBDPE/ Sb_2O_3 阻燃剂的含量降到 17% 时,样品氧指数最高,可达 30.1%。但是继续降低阻燃剂的含量,样品的氧指数会有下降趋势,且样品没有燃烧级别。

2.2 热稳定性分析

图 3 为 DBDPE 和 Sb_2O_3 配比不同时协效阻燃 PS 的 TG 测试结果。由图 3 可以得出,纯 PS 样品大约从 225℃ 就开始分解,而加入了 DBDPE/ Sb_2O_3

图 3 DBDPE 和 Sb_2O_3 配比不同时协效阻燃 PS 的 TG 图

协效阻燃体系的 PS 样品则从 337.5℃ 才开始分解。这说明 DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系的加入提高了 PS 的热稳定性。另外,当温度继续升高时,纯 PS 样品和加入了 DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系的 PS 样品的质量保持率都很低。

2.3 MFR 测试

表 5 为协效阻燃剂总添加量为 20% 时, DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的 MFR 测试结果。

表 5 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的 MFR

项目	1 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
MFR/[g · (10 min) ⁻¹]	4.12	2.4	2.8	2.28	2.44

从表 5 可以得到,纯 PS 树脂的 MFR 为 4.12 g/10 min。当固定 PS 的质量分数为 80%, 加入不同配比的 DBDPE/ Sb_2O_3 阻燃剂之后,样品的 MFR 发生下降,尤其在 DBDPE/ Sb_2O_3 比例为 17/3 的时候,样品的 MFR 变化最大,降到了 2.28 g/10 min。说明 DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系的加入使得 PS 的黏度增加。熔体黏度增加,熔体强度就会越高,从而更利于发泡。这有利于提高板材的进一步加工性能。

表 6 为协效阻燃剂总添加量不同时阻燃 PS 的 MFR 测试结果。从表 6 中可以看出,降低 DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系的质量分数后,样品的 MFR 升高。

表 6 协效阻燃剂总添加量不同时阻燃 PS 的 MFR

项目	A	B	C	D
MFR/[g · (10 min) ⁻¹]	2.28	5.84	4.64	5.28

2.4 拉伸强度分析

图 4 为纯 PS 的拉伸曲线图与 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的拉伸曲线图。从图 4 可以看出,添加阻燃剂之后的应力应变趋势,发现当纯 PS 中添加阻燃剂之后拉伸强度发生明显下降,见表 7 和表 8 所示。

表 7 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的拉伸强度

项目	1 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
拉伸强度/MPa	36	25	28	27	11
断裂伸长率/%	15	43	42	43	38

表 8 协效阻燃剂总添加量不同时 PS 的拉伸强度

项目	A	B	C	D
拉伸强度/MPa	28	30	28	19
断裂伸长率/%	42	6.5	13.5	26.5

表 7 表明,加入 20% DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系使 PS 的拉伸强度稍微降低,而断裂伸长率大幅上升。由此可见, DBDPE/ Sb_2O_3 协效阻燃体系

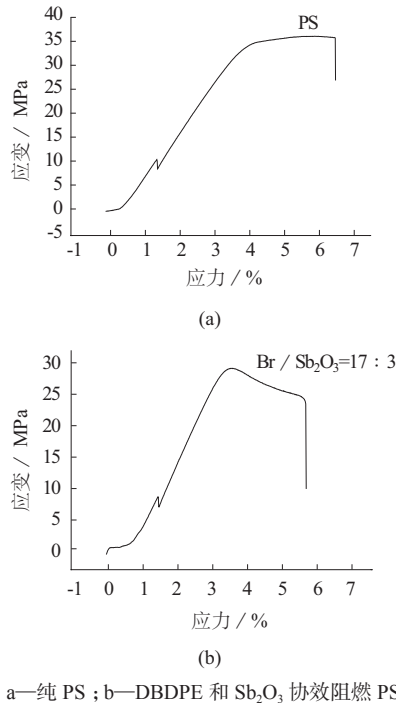


图4 纯 PS 及 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的拉伸曲线图

的加入提高了 PS 的韧性。从表 8 中可以看出,固定 Br/Sb=17:3 时,从 20% 开始逐渐降低 Br/Sb 阻燃体系的质量比,起初对拉伸强度没有太大影响,但是降到 15% 时拉伸强度有了明显的降低。而断裂伸长率则大幅降低了。

2.5 冲击强度分析

表 9 和表 10 分别为 DBDPE 和 Sb_2O_3 总含量为 20% 及不同比例时协效阻燃 PS 的冲击强度测试结果。从表 9 和表 10 中可以看出, DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃体系按照设计配方加入到 PS 中后对 PS 的冲击强度没有显著影响。

表 9 DBDPE 和 Sb_2O_3 协效阻燃 PS 的冲击强度

项目	1 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	1.23	1.29	1.23	1.39

表 10 协效阻燃剂总添加量不同时 PS 的冲击强度

项目	A	B	C	D
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	1.23	1.26	1.25	1.30

3 结论

采用 DBDPE 与 Sb_2O_3 作为协效阻燃剂,通过熔融共混的方法制备出以 PS 材料为基体的 PS/DBDPE/ Sb_2O_3 板材。通过极限氧指数法和 UL94 垂直燃烧法确定出 Br/Sb 协效阻燃体系的最佳比例和最佳添加量。从得到的实验数据可以看出,纯 PS 加入 DBDPE 和 Sb_2O_3 后, PS 的热稳定性和阻燃性能都得到了明显提升。当 PS/(Br+Sb) 的质量比

为 83/17(其中 Br/Sb 质量比为 17/3)时,复合材料的阻燃性能最佳,其 UL94 测试能达到 V-0 级别,氧指数可达 30.1%。

参考文献

- [1] 钮珊,海热提.我国六溴环十二烷应用以及行业减排措施探讨[J].环境科学与技术,2012,35(1):191-194.
Niu Shan, Hai Reti. Application of HBCD and emission reduction of HBCD industry in China[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(1):191-194.
- [2] 王勇.中国挤塑聚苯乙烯(XPS)泡沫塑料行业现状与发展趋势[J].中国塑料,2010(4):12-16.
Wang Yong. Developing situation and trend of China XPS foam sector[J]. China Plastics, 2010(4):12-16.
- [3] 王妍.阻燃 PS 保温材料的制备及其阻燃性能研究[D].北京:首都经济贸易大学,2015.
Wang Yan. Preparation and flame retardant properties of flame retardant PS heat insulating material[D]. Beijing: Capital University of Economics and Business, 2015.
- [4] 台启龙.新型磷氮化合物的合成及其阻燃聚苯乙烯的研究[D].合肥:中国科学技术大学,2012.
Tai Qilong. Synthesis of new phosphorus nitrogen compounds and study of flame retardant polystyrene[D]. Hefei: University of Science & Technology China, 2012.
- [5] Wu Yu, Kan Yongchun, Song Lei, et al. The application of Ce - doped titania nanotubes in the intumescent flame - retardant PS / MAPP / PER systems[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(12):1 612-1 619.
- [6] Tai Qing, Song Ling, Feng Hua, et al. Investigation of a combination of novel polyphosphoramidate and boron-containing compounds on the thermal and flame-retardant properties of polystyrene[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(2):9 763.
- [7] 林海娟,方建勇,董丽松.聚乳酸阻燃性能的研究进展[J].高分子通报,2012(3):45-52.
Lin Haijuan, Fang Jianyong, Dong Lisong. Recent progress in flame retardant of polylactic acid[J]. Polym Bull, 2012(3):45-52.
- [8] 赵子强,马保国,罗作球,等.可膨胀石墨阻燃聚苯乙烯保温板材研究[J].新型建筑材料,2013,40(12):38-40.
Zhao Ziqiang, Ma Baoguo, Luo Zuoqiu, et al. Research on expandable graphite fire retarding polystyrene panels[J]. New Building Materials, 2013, 40(12):38-40.
- [9] 王春雪,杨玲.氮-磷膨胀阻燃剂的改进及应用[J].消防科学与技术,2015(12):1 656-1 658.
Wang Chunxue, Yang Ling. Improvement of nitrogen-phosphorus intumescent flame retardant and its application[J]. Fire Science and Technology, 2015(12):1 656-1 658.