

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.009

## 耐刮擦高灼热丝温度 HIPS 研究

陈超,郭建鹏,孟成铭,杨涛  
(上海日之升新技术发展有限公司,上海 201109)

**摘要:**制备了一种耐刮擦高灼热丝温度高抗冲聚苯乙烯(HIPS)材料,研究了不同阻燃体系对HIPS灼热丝温度和力学性能的影响,考察了耐刮擦助剂对高灼热丝温度HIPS材料耐刮擦性能的影响。结果表明,采用自制复合阻燃体系相对于一般溴系阻燃体系可使HIPS的灼热丝温度提高30~80℃,其质量分数为13%时HIPS的灼热丝温度即可达到960℃;复合阻燃体系含量增加时材料的冲击强度下降;耐刮擦助剂质量分数为1%时即可显著提高材料的耐刮擦性,且不影响其阻燃和力学性能。

**关键词:**高抗冲聚苯乙烯;阻燃;灼热丝;耐刮擦性

**中图分类号:**TQ327.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0037-04

### Study on Anti-scratch High Glow Wire Temperature HIPS

Chen Chao, Guo Jianpeng, Meng Chengming, Yang Tao  
(Shanghai Sunny New Technology Development Co. Ltd., Shanghai 201109, China)

**Abstract:** High glow wire temperature high impact polystyrene(HIPS) with excellent anti-scratch performance was prepared. The influences of different flame retardant system and anti-scratch additives on flame retardancy, mechanical properties, surface performance of HIPS were researched. The results show that self-made complex flame retardant can increase glow wire temperature by 30~80℃ compared with those of common brominated flame retardants in the same contents. Glow wire temperature can reach 960℃, when the mass content is 13%. The impact strength decreases with the increase of flame retardant contents. When the content is 1%, anti-scratch additives effectively improves the scratch performance of the material with slight effect on mechanical property and flame-retardant class.

**Keywords:** high impact polystyrene; flame retardant; glow wire; anti-scratch performance

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是一种重要的工程塑料,具有良好的加工性能、力学性能和电气性能,其制品具有良好的外观和尺寸稳定性,因而常被用作一些家用电器、办公设备和电子电器的外壳。

HIPS本身的阻燃性能较差,其极限氧指数为18%左右,且燃烧过程容易滴落和产生大量黑烟。因此,对于用在电子电器设备或其他电器外壳上的HIPS常作阻燃处理<sup>[1-4]</sup>。随着人们对火灾安全的重视,其相应标准也在不断提高,一些企业和组织对非直接接触类HIPS外壳也提高了要求。灼热丝温度是衡量材料阻燃性的重要指标之一,其直接反映了材料在经受高温后阻燃性能的好坏,因此如何更环保、更高效地提高材料的灼热丝温度一直是阻燃材料研究的热点领域<sup>[5]</sup>。同时对于外壳材料来说,良好的耐刮擦性是其应用的条件之一<sup>[6-7]</sup>。

笔者通过添加自制复合阻燃剂,并以Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为阻燃协效剂,使HIPS材料的灼热丝温度达到

960℃,且符合欧盟的RoHS环保标准。与一般的溴锑类阻燃体系相比,新体系阻燃效率更高并且能够防止滴落,具有更少的烟气产生量。同时研究了耐刮擦助剂对材料耐刮擦性、阻燃及力学性能的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 原材料

HIPS:425TV,韩国锦湖石油化学有限公司;  
十溴二苯乙烷(DBDPE):溴含量81%,润科化工有限公司;

三(三溴苯基)三嗪(TBPC):溴含量67%,韩国宇进株式会社;

溴化聚苯乙烯(BPS):溴含量66%,精创化工有限公司;

复合阻燃剂(FR-TB):溴含量79%,自制;

联系人:陈超,工程师,主要从事高分子材料的加工和改性研究  
收稿日期:2014-07-11

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ : 上海湖盟化工有限公司;

耐刮擦助剂: Tegomer H-Si 6440P, 上海赢创德固赛化学工业公司。

## 1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: KS36 型, 昆山科信机械设备有限公司;

注塑机: HTF80X1 型, 宁波海天注塑机厂;

万能电子拉伸仪: CMT6104 型, 深圳新三思集团有限公司;

摆锤冲击试验机: 美特斯工业系统(中国)有限公司;

垂直燃烧测定仪: CZF-3 型, 南京上元分析仪器有限公司;

灼热丝试验仪: ZRS-2 型, 上海埃微电子科技有限公司;

五指刮擦磨损仪: Taber-710 型, 美国泰伯尔仪器公司;

色差仪: CE-7000A 型, 美国 X-Rite 公司。

## 1.3 试样制备

将 HIPS 与阻燃剂以及其他助剂按配方称量, 在高速混合机中混合 5~6 min, 出料, 将混合物料在 210℃ 下用双螺杆挤出机挤出, 冷却、切粒。80℃ 烘料 1 h, 然后在 220℃ 注塑成标准试样, 测试相关性能。

## 1.4 性能测试

拉伸强度按 ASTM D638 测试, 测试速度为 5 mm/min;

弯曲强度按 ASTM D638 测试, 测试速度为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 ASTM D256 测试;

灼热丝温度按 GB/T 5169.11-2006 测试;

阻燃性能按 UL94 测试, 中间尺寸厚度跨度不超过 3.2 mm;

耐刮擦性能测试: (1) 按通用标准 GM W14688 用色差仪测试  $\Delta L$  变化; (2) 按照 ISO105 方法测试光泽度 (负载 9 N), 摩擦 500 次, 按式 (1) 定义光泽度变化率 (ROG)。

$$\text{ROG} = 100 \times (G_1 - G_2) / G_1 \quad (1)$$

式中:  $G_1$ ——摩擦前的光泽度;

$G_2$ ——摩擦后的光泽度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同阻燃体系对 HIPS 灼热丝温度的影响

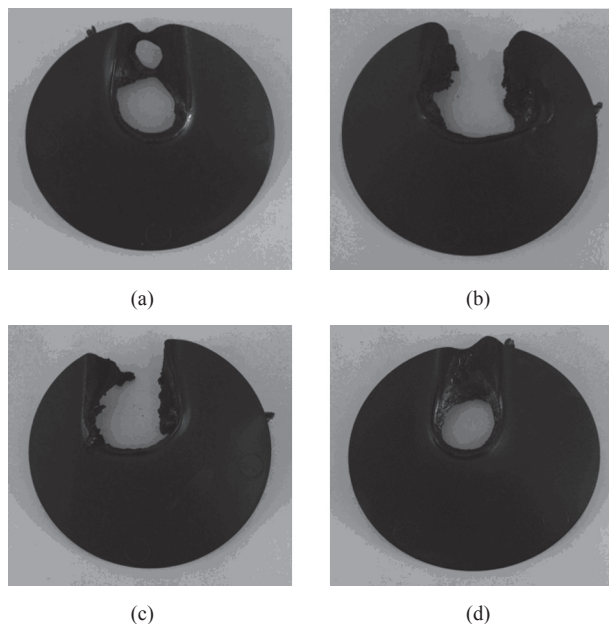
表 1 示出相同阻燃剂含量 (阻燃剂 /  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  总

的质量分数为 12%, 二者比例为 10 / 2) 下, 不同阻燃体系对 HIPS 灼热丝温度的影响。从表 1 可以看出, TBPC 体系的灼热丝性能最差, DBDPE 体系相对较好, 最好的为 FR-TB 阻燃体系, 其灼热丝温度为 880℃。同样含量下 FR-TB 体系的灼热丝温度相对于 TBPC 体系可以提高 80℃, 其 3.2 mm 样条的阻燃能达到 V0 标准, 而其他体系则表现较差。这是因为, 卤素自由基与聚合物燃烧产生的活泼自由基结合, 可以维持长时间猝灭火焰的作用<sup>[8]</sup>。因此, 溴含量增加, 阻燃和灼热丝性能提高。DBDPE 中溴含量较高, 因此其阻燃性能较好。自制的阻燃体系不仅考虑溴含量的影响, 同时还提高了 HIPS 的成炭率, 使其更好地发挥阻燃作用, 改善了 HIPS 发烟多和滴落问题。

表 1 不同阻燃体系对 HIPS 灼热丝及阻燃性能的影响

| 项目         | DBDPE 体系 | TBPC 体系 | BPS 体系 | FR-TB 体系 |
|------------|----------|---------|--------|----------|
| 灼热丝温度 / °C | 850      | 800     | 830    | 880      |
| UL94       | V2       | HB      | V2     | V0       |
| 滴落情况       | 滴落       | 滴落      | 滴落     | 不滴落      |

图 1 为在规定温度 850℃ 时不同体系燃烧状况的实物图片。由图 1 可以明显看出, FR-TB 体系具有更好的阻燃效率, 且其熄灭时间最短。



a—DBDPE 体系, 熄灭时间 16 s; b—TBPC 体系, 熄灭时间 > 30 s;

c—BPS 体系, 熄灭时间 > 30 s; d—FR-TB 体系, 熄灭时间 4 s

图 1 850℃ 时不同阻燃体系的燃烧状况

### 2.2 不同阻燃体系对 HIPS 力学性能的影响

表 2 示出不同阻燃体系 (阻燃剂 /  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  总的质量分数为 20%, 二者比例为 18 / 2) 对 HIPS 力学性能的影响。从表 2 可以看出, HIPS 的拉伸强度和

弯曲强度受阻燃体系影响较小,而冲击性能受阻燃体系影响较大。TBPC 体系冲击强度下降最小,这主要是因为 TBPC 分子结构大,熔点与 HIPS 加工温度更接近,而且相容性好,因而使阻燃制品的冲击性能表现较好。DBDPE 和 BPS 体系因为分子量和耐热性的原因会产生较多的游离溴,导致其冲击强度下降较大。

表 2 不同阻燃体系对 HIPS 力学性能的影响

| 项目                                       | HIPS<br>原料 | DBDPE<br>体系 | TBPC<br>体系 | BPS<br>体系 | FR-TB<br>体系 |
|------------------------------------------|------------|-------------|------------|-----------|-------------|
| 拉伸强度 /MPa                                | 30         | 29.7        | 27.2       | 27.6      | 27.5        |
| 弯曲强度 /MPa                                | 1900       | 1800        | 1850       | 1820      | 1780        |
| 冲击强度 /( $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 105        | 44          | 56         | 43        | 47          |

### 2.3 FR-TB 含量对 HIPS 灼热丝温度及冲击性能的影响

表 3 示出 FR-TB 阻燃剂含量对 HIPS 灼热丝温度和冲击性能的影响。从表 3 可以看出,随着阻燃剂含量的增加, HIPS 的灼热丝温度逐渐升高。FR-TB 含量在 13% 以上时,其灼热丝温度就达到 960℃。随着阻燃剂量继续增加,灼热丝温度已经超出相关标准规定的最高实验温度。然而,随着阻燃剂含量的增加,材料的冲击性能逐渐下降。这是因为,阻燃剂与 HIPS 并不能良好结合,容易形成应力集中点,随着含量增加,这种缺陷也增多,从而造成冲击性能下降。综合考虑材料的阻燃性能和冲击性能,FR-TB 阻燃剂的最佳含量控制在 13% 为好。

表 3 FR-TB 阻燃剂含量与冲击性能的关系

| FR-TB/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 质量分数 /% | 灼热丝温度 /℃ | 冲击强度 /( $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ ) |
|----------------------------------------|----------|------------------------------------------|
| 7 / 2                                  | 690      | 80                                       |
| 9 / 2                                  | 830      | 69                                       |
| 11 / 2                                 | 890      | 66                                       |
| 13 / 2                                 | 960      | 60                                       |
| 15 / 2                                 | 1000     | 52                                       |

### 2.4 耐刮擦助剂对阻燃 HIPS 性能的影响

表 4 为 FR-TB/ $\text{Sb}_2\text{O}_3$  体系质量分数为 13% / 2% 时,不同含量耐刮擦助剂对材料性能的影响。由表 4 可看出,随着耐刮擦助剂添加量的增加, HIPS 的  $\Delta L$  值以及 ROG 值逐渐减小,  $\Delta L$  值越小说明刮擦前后的色差越小,即材料的耐刮擦性能越好。ROG 值是高光材料表面经过一定次数的摩擦后粗糙程度的反映,其值越小说明表面的粗糙程度越低,材料表面质量保持率越好<sup>[9]</sup>。耐刮擦助剂添加量为 1% 时材料就具有良好的耐刮擦性能,继续增加用量对 HIPS 耐刮擦性改善不大。这是因为,耐刮擦助剂的原理在于降低相互摩擦的两种材料之间的摩

擦系数,使其不易产生胎纹,降低了产生粗糙表面的概率<sup>[10]</sup>。另外,从表 4 还可以看出, HIPS 材料的灼热丝温度和冲击强度受耐刮擦助剂影响较小,这主要是因为所添加助剂用量较少,同时助剂不与阻燃剂发生负面作用,因此,少量的耐刮擦助剂并不会影响材料的灼热丝温度和力学性能。

表 4 耐刮擦助剂对材料性能的影响

| 项目                                       | 耐刮擦助剂质量分数 /% |     |     |     |
|------------------------------------------|--------------|-----|-----|-----|
|                                          | 0            | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| $\Delta L$                               | 4.2          | 3.5 | 0.9 | 0.7 |
| ROG                                      | 15           | 11  | 4   | 3   |
| 灼热丝温度 /℃                                 | 960          | 960 | 960 | 960 |
| 冲击强度 /( $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 60           | 57  | 54  | 55  |

## 3 结论

(1) 自制 FR-TB 阻燃体系比一般的 DBDPE 或 BPS 体系具有更好的阻燃和抗滴落性能,同样含量下其阻燃 HIPS 的灼热丝温度高于其他体系 30 ~ 80℃。

(2) 不同阻燃体系对 HIPS 材料的力学影响程度不同,其中对缺口冲击强度影响最明显,对拉伸强度和弯曲强度则影响不大。

(3) 随着 FR-TB 阻燃剂含量增加, HIPS 的冲击强度逐渐降低,当 FR-TB 质量分数 13% 时灼热丝温度即可达到 960℃,此时冲击强度为 60 J/m,综合性能最好。

(4) 随着耐刮擦助剂含量的增加, HIPS 的耐刮擦性能提高, ROG 值和  $\Delta L$  值逐渐降低,在耐刮擦助剂质量分数为 1% 时即可达到相关要求;耐刮擦助剂对材料的阻燃和冲击强度影响不大。

### 参考文献

- [1] 周健. 无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制 [J]. 工程塑料应用, 2005, 33(4):19-21.  
Zhou Jian. Development of the non-halogen inflame-retardant HIPS[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(4):19-21.
- [2] 肖望东. 阻燃 HIPS 及其耐候性的研究 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7):5-7.  
Xiao Wangdong. Study on the flame-retardant HIPS and its weather resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(7):5-7.
- [3] 崔文广, 郭奋, 陈建峰, 等. HIPS 的阻燃及增韧研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1):4-8.  
Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng, et al. Study on inflaming retarding and toughning of high impact polystyrene[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34 (1):4-8.
- [4] Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene[J]. Fire Safety Journal, 2007, 42(3):232-239.

- [5] Acquasanta F, Berti C, Colonna M, et al. Study of glow wire ignition temperature(GWIT) and comparative tracking index(CTI) performances of engineering thermoplastics and correlation with material properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(4):566-573.
- [6] 何晓红, 廖正福, 李冲, 等. 纳米 MgO 改性 PC / ABS 合金耐刮擦性能研究 [J]. *材料研究与应用*, 2010(4):651-654.
- He Xiaohong, Liao Zhengfu, Li Chong, et al. Studies on scratch-resistance of PC / ABS blends filled with nano-MgO[J]. *Materials Research and Application*, 2010(4):651-654.
- [7] 宋湘怡, 张芝芳, 吴水珠, 等. 表面防划伤无卤阻燃 PPO / HIPS 合金的制备、性能及应用研究 [J]. *工程塑料应用*, 2010, 38(2):43-46.
- Song Xiangyi, Zhang Zhifang, Wu Shuizhu, et al. Preparation, properties and application of PPO / HIPS alloy with surface anti-scratch and halogen-free flame retardancy[J]. *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(2):43-46.
- [8] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂: 性能·制造及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:23-30.
- Ou Yuxiang, Li Jianjun. Flame retardant: Properties, manufacture and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:23-30.
- [9] Wong M, Lim G T, Moyse A, et al. A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers[J]. *Wear*, 2004, 256(11-12):1 214-1 227.
- [10] Jiang H, Browning R, Sue H J. Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers[J]. *Polymer*, 2009, 50(16):4 056-4 065.

### 荷兰塑界新秀推出新型抗菌性聚合物

据荷兰当地媒体报道,该国塑界新秀 Parx Plastics 公司已成功研制出一种新型抗菌性聚合物。目前这一名为 Saniconcentrates 品牌的聚合物已开始进行大规模商业化生产。

总部坐落于鹿特丹的 Parx 公司以伊士曼公司的 Tritan 聚酯及 ABS 树脂为原料,采用其独家生物制取技术成功研制出了 Saniconcentrates 抗菌型聚合物。

“为塑料行业带来创新型解决方案标志着公司生物兼容型专利技术市场应用方面迈开了一大步。而我们抗菌型聚合物的推出则引发了一场‘骚动’,吸引了很多大型公司的眼球。” Parx 公司 CEO Michael van der Jagt 在新闻发布会上说道。

Michael van der Jagt 表示,近年来市场对可持续发展解决方案的需求日益增加,终端客户对抗菌性产品所提要求也更为苛刻。而 Parx 旗下 Saniconcentrates 和 Sanipolymers 两条生产线使聚合物抗菌性能大幅增强。

Parx 公司称,采用公司专利生物技术生产的抗菌材料不会对人体及环境产生任何副作用。因此,该种新型聚合物可在食品包装领域安全使用。

(中塑在线)

### 北美成为全球最大生物聚合物市场

知名市场研究机构 Markets and Markets 公司日前发表报告称,当前北美生物聚合物市场需求占全球总需求的 30% 以上,该地区已成为世界上最大的生物聚合物市场。其中,美国是北美市场上头号生物聚合物消费大国。

报告指出,近年来包装、饮料瓶、纤维、汽车等终端领域对聚乳酸(PLA)、生物基 PE 以及生物基 PET 的市场需求力度不断加大,这在很大程度上推高了北美生物聚合物的整体市场走势。

随着食品安全及人体健康等话题的日趋白热化,北美人对生物聚合物的偏爱程度逐渐升温。而一些高性能生物复合材料的问世则进一步巩固了生物聚合物的重要市场地位。

Markets and Markets 公司表示,下游相关行业的发展创

新以及产能扩张极大推高了北美生物聚合物的市场增长率。

市场分析师称,总体而言,全球生物聚合物行业发展较为缓慢,很多地区该种聚合物发展以中小企业为主,未能形成一个统一的整体。除北美外,亚太地区是全球生物聚合物增长速度最快的市场之一。

当前,全球大型生物聚合物生产商主要包括美国 NatureWorks 公司、巴西布拉斯科公司、意大利 Novamont 以公司及美国 Metabolix 公司。2009~2013 年期间,以上公司共掌控着全球生物聚合物 62% 的市场份额。

(石化网)

### 北欧化工携手博禄带来汽车轻量化解决方案

近日,北欧化工与博禄公司共同向市场推出了一系列创新型工程塑料,为汽车零部件生产行业带来了轻量化解决方案。据悉,这些工程塑料不但性价比高,而且节能环保,符合汽车行业可持续发展及轻量化设计的要求。

在众多最新研发的工程塑料中, Fibremod™ WE380HP 和 Daplen™ EE058AI 堪称代表。这两种复合塑料完美地诠释了北欧化工和博禄对全球汽车零部件生产商提供多功能解决方案的承诺。

北欧化工方面表示, Fibremod™ WE380HP 是一种新型聚丙烯(PP)复合材料。该种塑料在以 PP 为原料的基础上融入了 20% 的玻璃纤维以及 10% 的矿物填料。这一新型工程塑料耐热性能优异,具有良好的尺寸稳定性,可进行多次深加工,将在汽车机构性部件中得以广泛应用。

除 Fibremod WE380HP 外,两家公司还为汽车零部件生产领域倾心打造了其他首创型 PP 复合塑料,如 NJ200AI 和 NJ201AI。这两种塑料不但质量轻便,而且节能降耗效果显著。

作为 Daplen™ EE189HP 的升级版,热塑性聚烯烃 Daplen™ EE058AI 采用 tiger stripe-free 专利技术生产而成,有效避免了传统聚烯烃在使用后不久会出现斑点条纹,影响产品外观的问题。Daplen™ EE189HP 的成功问世为汽车零部件生产行业带来了福音。该种塑料不但抗冲击力强,而且具有优异的防紫外线和耐刮擦性能。

(中再塑网)