

表面防划伤无卤阻燃 PPO/HIPS 合金的制备、性能及应用研究

宋湘怡 张芝芳 吴水珠 赵建青 曾 钊 陈振嘉 李国林

彭忠泉

(华南理工大学高分子材料科学与工程系, 广州 510640)

(广州金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 以聚苯醚(PPO)为主要原料,加入高抗冲聚苯乙烯(HIPS)来改善其加工性能;利用无机填料 BaSO₄ 和阻燃剂磷酸酯来改善合金的表面硬度和阻燃性能;采用(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)、(乙烯/丙烯酸)共聚物(EAA)、苯乙烯接枝马来酸酐共聚物(SMAH)三种不同的增容剂来改善 PPO/HIPS 合金的相容性。结果表明, SAN 能够有效地改善合金的相容性;添加 15 份 BaSO₄ 可以使合金的表面硬度达到 3H 级;加入 8 份磷酸酯可使合金的阻燃性能达到 V-0 级(0.8 mm);添加了各种助剂之后的 PPO/HIPS 合金能保持较好的耐热性能和力学性能,可用作平板显示器外壳。

关键词 聚苯醚 高抗冲聚苯乙烯 合金 阻燃剂 防划伤

聚苯醚(PPO)是一种性能优异的特种工程塑料,具有低介电常数、高玻璃化转变温度和良好的力学性能,可在 -127 ~121℃ 范围内连续使用,但纯 PPO 存在一些缺点如熔体粘度高、加工成型性差,对紫外光不稳定,这大大限制了 PPO 的推广应用^[1-2]。为此,可将 PPO 与其它聚合物共混制成合金^[3-7],例如将 PPO 与高抗冲聚苯乙烯(HIPS)、尼龙、聚酯树脂和其它热塑性树脂制成合金,不但可以使其具有良好的耐热性能,而且还可利用一般热塑性树脂模塑设备对合金进行加工^[8-10]。

PPO 与 HIPS 均为非晶型聚合物,相容性较好,能在很宽的比例范围内共混形成合金。HIPS 的加入能够降低成本、提高合金的加工性能和冲击性能,因此 PPO/HIPS 合金被广泛应用于汽车零部件、医疗器材零部件、电子电气材料、通信器材罩壳零部件、电器家电领域、显示器外壳等。随着 PPO/HIPS 的使用范围越来越广,以及人民生活水平的提高和防火安全与环保意识的加强,消费者对其在家电产品方面的外观质量和阻燃性能的要求也越来越高,要求产品具有高光泽度、耐划伤性,并使用无卤阻燃剂以减少对环境的污染且有防火安全性等。为满足消费者对产品质量的要求和减少传统工艺对环境的污染,制备出一种耐划伤、无卤阻燃的塑料合金,不仅能让家电制造商在产品制造中免去喷涂、电镀等工艺,降低制造成本,满足消费者需求,而且还方便对废弃家电进行回收,符合国家环保要求^[11-13]。但 HIPS 易燃烧且热变形温度(HDT)较低,再加上其本身的硬度较低,导致 PPO/HIPS 合金材料的阻燃性能、耐热性能和表面耐划伤性仍无法满足某些领域的应用要求,因此阻碍了其在高端产品和先进复合

材料中的应用^[14-16]。笔者采用无卤阻燃剂磷酸酯,同时添加一定量的无机填料,使合金既具备较好的阻燃性能,又具有耐热、耐划伤和良好的力学性能,从而可以应用于对综合性能要求较为严格的平板显示器外壳。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPO: S201A, 日本旭化成公司;

HIPS: 上海赛科石油化工有限公司;

苯乙烯接枝马来酸酐无规共聚物(SMAH): PC-18, 接枝率(18 ±2)%, 柏晨高分子新材料有限公司;

(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN): ICE-80HF, 宁波乐金(LG)甬兴化工有限公司;

(乙烯/丙烯酸)共聚物(EAA): 5980I, 陶氏化学公司;

磷酸酯阻燃剂: PX200, 翰塑贸易有限公司;

抗氧剂: DK-500, 瑞士汽巴公司;

BaSO₄: 粒径 45 μm, 上海江沪实业公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: LTE26-40 型, 泰国 Lab Tech Engineering 有限公司;

注塑机: EC75NII-2Y 型, 东芝机械株式会社;

万能材料试验机: Zwick/roll Z010 型, 德国 Zwick 公司;

弯曲试验机: 5500R 型, 美国 Instron 公司;

悬臂梁冲击试验机: Zwick/roll 5113 型, 德国 Zwick 公司;

动态力学测试仪: DMA242C 型, 德国 Netzsch 公司;

鼓风烘箱: 瑞士 Salvislab 公司;

铅笔硬度计: BY 型, 上海普申化工机械有限公司;

HDT 测试仪: CEAST 型, 意大利西斯特科学仪器公司;

熔体流动速率(MFR) 测试仪: CEAST 型, 意大利西斯特科学仪器公司。

1.3 试样制备

将 PPO 在 120℃ 下干燥 5 h, HIPS 在 80℃ 下干燥 5 h, 其它助剂在 45℃ 下真空干燥 7 h, 加入双螺杆挤出机造粒, 然后在 80℃ 下干燥 8 h 以上, 注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试, 压缩速率 20 mm/min;

冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

表面硬度按 GB/T 6739 - 1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 PPO 含量对 PPO/HIPS 合金性能的影响

PPO 作为合金的主要成分, 其含量对合金的性能和成本影响较大, 因此控制 PPO 含量就显得较为重要。表 1 为 PPO 含量对合金性能的影响。

表 1 PPO 含量对 PPO/HIPS 合金性能的影响

PPO 质量 分数 / %	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	HDT / °C	MFR / g · (10 min) ⁻¹
80	75	116	190	145.2	4.2
70	71	114	206	133.7	6.1
60	67	111	209	124.8	9.1
50	61	104	214	117.7	12.3

从表 1 可以看出, 随着 PPO 含量的减少, PPO/HIPS 合金的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低, 当 PPO 质量分数从 60% 降为 50% 时, 其拉伸强度出现大幅度下降。这可能是由于 PPO 是刚性材料, 含量减少, 合金的拉伸强度和弯曲强度都下降。合金的缺口冲击强度则随着 PPO 含量的减少逐渐提高, 但变化幅度不大。从表 1 还可以看出, 随着 PPO 含量的减少, 合金的 MFR 逐渐增大, 说明合金的流动性得到了改善, 这是因为 HIPS 的流动性较好, 对合金起到了增塑的作用。另外从表 1 还可以看到, 随着 PPO 含量的减少, 合金的 HDT 成线性下降趋势。这

是因为 PPO 是耐高温材料, PPO 含量的减少势必会降低合金的耐热性。从综合性能和节约成本的角度考虑, 最终确定 PPO/HIPS 的质量比为 7 ∶ 3。

2.2 增容剂对 PPO/HIPS 合金性能的影响

无机填料和阻燃剂虽然能使 PPO/HIPS 合金获得优异的耐划伤和阻燃性能, 但又会降低合金的力学性能, 因此必须采取措施来改善合金体系的相容性。为此, 笔者采用 SAN、EAA、SMAH 三种不同的增容剂, 研究了其对 PPO/HIPS 合金体系相容性的影响。表 2 为不同增容剂对 PPO/HIPS 合金的物理力学性能的影响, 其中, 增容剂、BaSO₄、阻燃剂用量分别为 5、15、8 份。

表 2 增容剂对 PPO/HIPS 合金物理力学性能的影响

增容剂	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	HDT / °C
无	60	100	55	119.5
SMAH	61	81	68	116.0
SAN	62	106	88	117.2
EAA	50	85	46	104.5

从表 2 可以看出, SMAH 和 SAN 都能改善合金的物理力学性能, 其中 SAN 可使合金的冲击强度提高 50% 以上。这是由于这两种增容剂均含有苯乙烯基团, 因此和 PPO、HIPS 有一定的相容性, 能够改善界面结构提高合金的力学性能。同时 SAN 中还含有强极性的丙烯腈基团, 可较好地改善无机填料和树脂基体的相容性, 因此其增容效果比 SMAH 更好。虽然 EAA 中也含有强极性的基团, 但是由于它和树脂基体的相容性差, 因此对合金性能无改善效果。

2.3 BaSO₄ 对 PPO/HIPS 合金性能的影响

为了改善合金的表面硬度, 有必要加入一定量的无机填料, BaSO₄ 用量对 PPO/HIPS 合金性能的影响如表 3 所示, 其中增容剂 SAN 用量为 5 份, 阻燃剂用量为 6 份。从表 3 可以看出, 随着 BaSO₄ 用量的增加, 合金体系的冲击强度、阻燃性能呈现下降的趋势。这是因为随着 BaSO₄ 用量的增加, 其在基体树脂中的浓度增大, 团聚的几率也随之变大, 易造成分散不均匀而使其在材料受力作用时成为破坏力集中点, 导致合金性能下降。而在阻燃方面, 由于燃烧过程中树脂基体遭受破坏无法充分裹住 BaSO₄, 故 BaSO₄ 由于重力作用携树脂落下, 导致熔滴现象, 因而降低了合金体系的阻燃等级。从表 3 还可以看出, 随着 BaSO₄ 用量的增加, 合金的表面硬度增大, 添加 3 份 BaSO₄ 就可以把硬度级别从 HB 提

升到 H 级,添加 15 份可以达到 3H 级,可见无机填料的引入可有效改善合金表面的耐划伤性能。

表 3 BaSO₄ 对 PPO/HIPS 合金性能的影响

BaSO ₄ 用量/份	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/J·m ⁻¹	HDT/℃	阻燃等级(1.6 mm)	表面硬度
0	69	109	160	123.7	V-0	HB
3	68	110	104	119.1	V-0	H
5	66	108	89	117.0	V-0	2H
8	65	109	81	116.3	V-1	2H
15	61	106	88	117.2	V-1	3H

2.4 阻燃剂对 PPO/HIPS 合金性能的影响

PPO 是一种难燃易成炭的聚合物,离火可自熄,有着很好的阻燃性能,但易燃的 HIPS 的加入导致合金阻燃性能大幅度下降。因此,笔者采用磷酸酯作为 PPO 的成炭促进剂,来改善合金体系的阻燃性能。在不添加增容剂和 BaSO₄ 的情况下,磷酸酯对合金性能的影响如表 4 所示。从表 4 可以看出,由于磷酸酯的加入,合金的力学性能呈现下降的趋势,冲击强度下降最为明显。这可能是由于磷酸酯和树脂基体相容性不好,又属于小分子阻燃剂,因此导致合金力学性能下降。但磷酸酯的加入能够有效地改善合金的阻燃性能,添加 3 份磷酸酯阻燃剂能够使合金的阻燃级别提高一个等级,在添加 8 份磷酸酯阻燃剂时合金的阻燃级别可以达到最高级 V-0 级(0.8 mm)。这是因为 PPO 是一种多芳环结构的聚合物,在燃烧中很容易成炭,磷酸酯阻燃剂的加入促进了这种成炭作用。这样燃烧过程中 PPO 在聚合物表面形成的致密的炭层就会隔绝树脂基体与氧和热的接触,从而对合金材料起到保护作用,使合金材料的阻燃性能提高。

表 4 阻燃剂对 PPO/HIPS 合金性能的影响

阻燃剂用量/份	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	缺口冲击强度/J·m ⁻¹	阻燃等级(0.8 mm)
0	71	114	206	V-2
3	69	110	168	V-1
5	69	107	155	V-1
8	67	107	151	V-0

结合表 3 和表 4,可以看出,尽管 BaSO₄ 对合金材料的阻燃性能有影响,而 SAN 也是一种极易燃烧的物质,但在添加 5 份 SAN、5 份 BaSO₄、6 份阻燃剂的情况下,合金的阻燃性能还是能够达到 V-0 级(1.6 mm),综合性能较好,可以满足使用要求。

2.5 表面防划伤无卤阻燃 PPO/HIPS 合金的应用

笔者研究的无卤阻燃合金,在添加 5 份 SAN、5 份 BaSO₄、6 份阻燃剂,PPO/HIPS 比例为 70/30 下,具有较高的阻燃等级、较高的硬度,且不含卤素,其

性能达到了合作企业提出的指标,如表 5 所示。将该合金注塑成电器外壳,可在电器产品内部产生火灾危险时,阻止火灾的蔓延;能够有效地防止产品表面被划伤,保持电器产品良好的外观。该合金目前拟进入中试阶段,在改善加工工艺之后,可望应用于如平板显示器外壳等电器产品中。

表 5 PPO/HIPS 合金的性能指标

性能	指标值	实测值
拉伸强度/MPa	≥60	66
弯曲强度/MPa	≥105	108
缺口冲击强度/J·m ⁻¹	≥70	89
HDT/℃	≥110	117
阻燃等级(1.6 mm)	V-1	V-0
表面硬度	≥H	2H

3 结论

(1) 使用与 PPO 具有一定相容性的 HIPS 对其进行改性,可获得力学性能良好的 PPO/HIPS 合金材料。综合考虑耐热性和其它性能,PPO/HIPS 的质量比为 70 30 较适宜。

(2) SAN 能够有效改善 PPO/HIPS 和阻燃剂、填料之间的相容性,可使冲击强度提高 50%,同时能保持 HDT 在 117℃以上。

(3) BaSO₄ 可以较好地改善合金材料的表面硬度,提高合金的表面耐划伤性能,添加 3 份即可将合金材料的表面硬度从 HB 级提高到 H 级,同时材料的其它性能均得到了较好的保持;磷酸酯阻燃剂较大幅度地提高了合金的阻燃性能,添加 8 份阻燃剂可使合金的阻燃级别达到 V-0(0.8 mm)级。

(4) 在添加 5 份 SAN、5 份 BaSO₄、6 份阻燃剂、PPO/HIPS 质量比为 70 30 下,合金的阻燃性能达到 V-0 级(1.6 mm),表面硬度为 2H 级,HDT 保持在 117℃,弯曲强度为 108 MPa,基本上可满足电器产品外壳的使用要求。

参考文献

[1] 曹勇.国外聚苯醚合金市场现状[J].现代化工,1999,19(4):44-46.

[2] 周坤鲁.改进聚苯醚的加工与应用[J].电子元件,1996(3):132-138.

[3] 邢秋,张效礼,朱四来.改性聚苯醚(MPPO)工程塑料国内外发展现状[J].热固性树脂,2006,21(5):49-53.

[4] Wu Shaorong, Dong Ningbo, Lin Zongkuan, et al. Thermal and mechanical properties of PPO filled epoxy resins compatibilized by triallylisocyanurate[J]. Polymer International, 2000, 49: 1 452-1 457.

[5] 胡洋,冯威,高瑜,等.聚苯醚合金的研究进展[J].中国塑料,1999,13(3):7-11.

[6] 肖勤莎, 罗毅. 改性聚苯醚的发展现状[J]. 塑料, 1998 (5) : 25 - 31.

[7] Ayaz F A, Demir O, Torun H, et al. Characterization of polyphenol-oxidase (PPO) and total phenolic contents in medlar(Mespilus germanica L) fruit during ripening and over ripening[J]. Food Chemistry, 2008, 106(1) : 291 - 298.

[8] 郭建兵, 薛彬, 秦舒浩, 等. HIPS/PPO 共混物拉伸和冲击断裂面的电镜观察[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6 (3) : 50 - 53.

[9] 钱丹, 苑会林. 国产聚苯醚合金改性的研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35 (9) : 21 - 23.

[10] 何伟. 聚苯醚合成与改性应用前景广阔[J]. 中国石油和化工界观察, 2003 (7) : 67 - 69.

[11] 王洪澎, 张权, 李洋. 新型增容剂 (A) 对聚苯醚 / 聚酰胺共混体系的影响[J]. 高分子科学与工程, 1992, 8 (2) : 108 - 112.

[12] 王久芬, 周海骏, 姜丽萍, 等. 苯乙烯 - 马来酸酐无规共聚物的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (4) : 60 - 63.

[13] 马建明, 吴爱琴. 改性聚苯醚的发展及现状[J]. 工程塑料应用, 2001, 29 (11) : 46 - 49.

[14] 冯威, 武德珍, 胡洋, 等. 聚苯醚合金的增容技术[J]. 高分子通报, 1998 (6) : 70 - 76.

[15] 李宁, 王汝敏, 赵瑾, 等. 聚苯醚共混体系的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2005, 33 (3) : 72 - 74.

[16] 崔文广, 郭奋, 陈建峰, 等. 无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制[J]. 塑料工业, 2006, 34 (2) : 19 - 26.

PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF PPO/HIPS ALLOY WITH
SURFACE ANTI-SCRATCH AND HALOGEN-FREE FLAME RETARDANCY

Song Xiangyi, Zhang Zhifang, Wu Shuizhu, Zhao Jianqing, Zeng Fang, Chen Zhengjia, Li Guolin
(Department of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Peng Zhongquan

(Guangzhou Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT High-impact polystyrene (HIPS) was employed to improve the processing performance of polyphenylene ether (PPO); the inorganic filler barium sulfate (BaSO₄) and phosphate ester flame retardant were added to improve the surface hardness and flame retardancy of PPO/HIPS alloy; and the compatilizers such as styrene/acrylonitrile copolymer (SAN), ethylene/acrylic acid copolymer (EAA), styrene/maleic anhydride copolymer (SMAH) were used to improve compatibility of the alloy. The results showed that compatibility of the alloy was improved effectively by SAN; the surface scratch hardness of the alloy reached to 3H class when the content of BaSO₄ was 15 phr; the flame retardancy was V - 0 (0.8 mm) when the content of phosphate ester was 8 phr; and the alloy could maintain better heat resistance and mechanical properties with the adding of diversified additives. The alloy could be used to prepare the shell of flat panel display.

KEYWORDS PPO, HIPS, alloy, flame retardant, surface anti-scratch

宜兴市东山新型材料有限公司

碳化硅微粉

我公司生产的碳化硅微粉采用气流粉碎, 细度 < 2 μm, 具有纳米材料的性能, 而价格只有其 1%, 它具有分散性好, 和塑料相容性好, 耐酸、耐碱、耐磨, 强度达九级, 明显改善塑料的耐磨性、强度、耐候性、耐高温性。

硅 微 粉

本品是石英经 2800℃ 电熔气化冷却的硅微粉, 具有不饱和硅酮, 和塑料的亲性好, 性能好, 但价格便宜, 只有 3 元/公斤。

陶 瓷 釉 粉

各种熔点、各种细度陶瓷釉粉, 由于力学性能好, 耐酸、耐碱, 可提高塑料的耐磨性及力学性能。

东山公司以自主创新为立厂之本, 具有超强的自主开发能力, 欢迎各界朋友合作, 共同开发新材料、新工艺取代进口, 欢迎您提出特种需求。公司可供无机材料 200 多种, 可供各种规格玻璃粉末。

厂址: 江苏省宜兴市大浦镇宜浦路工业园区 邮编: 214226
电话: 0510 - 87457988 (传真), 87457669, 13906152806 E-mail: web@188X.com
http: //www. 188X. com 开户: 工行东山办 账号: 1103028909000039117