

增韧阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制

周 健 王玲玲

(江苏技术师范学院应用材料研究所,常州 213001)

摘要 采用接枝(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)、K胶、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)和粉末丁腈橡胶(NBR)为高分子材料增韧剂,十溴联苯醚和三氧化二锑为阻燃剂,高抗冲聚苯乙烯(HIPS)为基体树脂通过共混、挤出过程制得增韧阻燃HIPS复合材料。对该复合材料的力学性能、阻燃性能进行测试,分析了该复合材料的微观结构,并讨论了复合材料的增韧机理。结果表明,SBS比其它3种增韧剂的增韧作用明显,并有良好的阻燃效果。

关键词 增韧 阻燃 高抗冲聚苯乙烯 复合材料

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是一种常用的塑料,具有较高的力学性能,被广泛用于电子电器、现代办公用品和通讯器材等领域。但由于受HIPS分子结构和组分的影响,使HIPS具有易燃性。虽然不同的电子电器产品使用要求不同,但不少电子电器产品都需要其塑料部件具有良好的阻燃性。这就要求对HIPS进行阻燃改性,获得符合阻燃使用要求的HIPS材料。目前阻燃HIPS材料的制备是通过在HIPS中添加阻燃剂及其它固体粉料助剂,通过共混和熔融混合得到阻燃HIPS材料。但HIPS材料中添加了无机或有机粉末阻燃剂后,其复合材料的物理力学性能大幅度下降,特别是冲击性能下降明显,影响了阻燃HIPS材料的应用。而在阻燃HIPS的制备过程中,加入适当的增韧剂则十分必要。可通过加入增韧剂来提高阻燃HIPS的综合力学性能。笔者采用几种增韧剂研制增韧阻燃HIPS,以获得综合性能较好的阻燃HIPS材料。

1 实验部分

1.1 原材料

HIPS:LDT006B2522,雪佛龙菲利普斯化工(中国)有限公司;

十溴联苯醚:FR-10,常熟市阻燃化工有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3):NS60725,广西日星金属化工有限公司;

分散剂:TS-2A,苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

K胶:PB-5903,台湾奇美公司;

(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM):PN-107,台湾奇美公司;

(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS):PW-957,岳阳化工总厂;

粉末丁腈橡胶(NBR):PNR-33,市售。

1.2 设备及仪器

熔体流动速率(MFR)仪: μ PXRZ-400A型,吉林大学科教仪器厂;

简支梁冲击试验机:MZ-2054型,江都市明珠试验机械厂;

注塑机:BOLE125/80A-I型,宁波双马机械厂;

单螺杆挤出机:45型,上海挤出机厂;

高速混合机:SHR-10A型,张家港市亿利机械有限公司;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-3型,南京江宁分析仪器厂;

电子万能试验机:WDT-200型,长春第二试验机有限责任公司;

氧指数仪:JF-3型,南京江宁分析仪器厂;

高分辨光学显微镜:E600型,日本尼康公司。

1.3 试样制备

(1) 试样配方

增韧阻燃HIPS的基本配方见表1。

表1 试验基本配方 %

材料	配方编号												
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	13#
HIPS	83.5	80.5	77.5	74.5	80.5	77.5	74.5	80.5	77.5	74.5	80.5	77.5	74.5
K胶		3	6	9		3	6	9					
EPDM					3	6	9						
SBS								3	6	9			
NBR										3	6		9
十溴联苯醚	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
Sb_2O_3	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
分散剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

(2) 增韧阻燃 HIPS 的制备

按配方准确称取 HIPS、阻燃剂、增韧剂和其它助剂, 加入高速混合机中进行高速搅拌, 物料在高速搅拌下产生摩擦热而升温, 分散剂全部熔化使粉状物料均匀包覆在 HIPS 颗粒的表面, 当物料温度达到约 80℃ 时, 即可出料, 冷却待用。

将混合均匀的物料用单螺杆挤出机在温度为 I 区 140 ~150℃、II 区 160 ~170℃、III 区 165 ~180℃, 螺杆转速为 870 r/min 条件下挤出, 得到料条, 经空气冷却、牵引、切粒得到增韧阻燃 HIPS 粒料。

(3) 注塑标准试样

将增韧阻燃 HIPS 粒料加入注塑机的料斗中, 在温度为 I 区 160 ~170℃、II 区 170 ~180℃、III 区 180 ~200℃, 注塑压力为 40 ~50 MPa 条件下, 注射成型得到标准试样。

1.4 性能测试

MFR 按 GB 3682-1989 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341-2000 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试;

氧指数按 GB/T 2406-1993 测试;

垂直燃烧按 GB/T 2408-1996 进行实验。

2 结果与讨论

2.1 增韧剂用量对阻燃 HIPS 复合材料力学性能的影响

(1) 冲击强度

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的冲击强度见图 1。

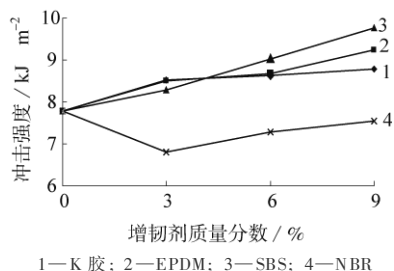


图 1 增韧剂用量对阻燃 HIPS 冲击强度的影响

由图 1 可知, 随着不同增韧剂用量的增加, 阻燃 HIPS 复合材料的冲击强度也随之增加; 总体来说在 SBS、EPDM、K 胶和 NBR 4 种增韧剂中 SBS 增韧阻燃 HIPS 复合材料的效果最好。当其质量分数为 9% 时, 其增韧阻燃 HIPS 的冲击强度提高了 25%, 其原因在于 SBS 为嵌段共聚物, 且苯乙烯 S 段在大分子的两端, 它同 HIPS 基体形成一相, 丁二烯链段

B 部分同 S 段则以化学键相联结, 因此 SBS 中的 B 段与基体有很好的界面粘结, 它被牢固地锚在基体中。当试样受到外力作用时, B 链段同 HIPS 中的蜂窝状粒子同样有引发和终止银纹的作用, 同时, B 链段本身能产生弹性形变, 使得外界作用力能在体系中获得很好的传递和分散, 并且 B 部分的弹性形变也会吸收一定的能量, 因此, 以 SBS 为增韧剂时, 可以获得具有较高冲击强度的复合材料^[1]。此时, 其它 3 种增韧剂的增韧效果排序为 EPDM > K 胶 > NBR。

(2) 拉伸强度

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的拉伸强度见图 2。

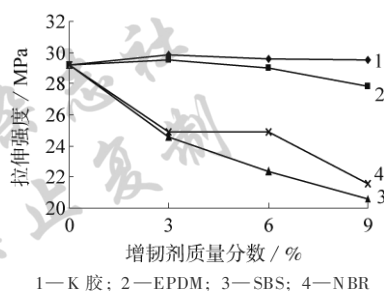


图 2 增韧剂用量对阻燃 HIPS 拉伸强度的影响

由图 2 可知, 随着增韧剂用量的增加, 增韧剂对阻燃 HIPS 复合材料拉伸强度的影响有所不同。由于 4 种增韧剂的分子结构不同, 其分子链的柔韧性也有所不同。K 胶对阻燃 HIPS 的影响比较小, 其它 3 种增韧剂都使阻燃 HIPS 的拉伸强度有所降低。这是由于增韧剂的分子链的柔韧性比 HIPS 的高, 当共混增韧阻燃 HIPS 材料受到拉伸应力时, 承受拉伸应力的能力下降。

(3) 断裂伸长率

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的断裂伸长率见图 3。

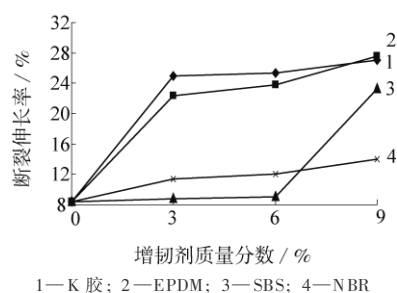


图 3 增韧剂用量对阻燃 HIPS 断裂伸长率的影响

由图 3 可知, 随着增韧剂用量的增加, 阻燃 HIPS 复合材料的断裂伸长率也随之升高。当增韧

剂以分散相的形式均匀地分散到阻燃 HIPS 复合材料中后,提高了该复合材料的柔韧性。当阻燃 HIPS 受到拉伸作用时,其拉伸变形能力增加。当增韧剂质量分数达到 9% 时, K 胶、EPDM、SBS 增韧 HIPS 复合材料的断裂伸长率较未增韧的复合材料有较大幅度的增加,其中 SBS 使增韧阻燃 HIPS 的断裂伸长率提高了 179%。

(4) 弯曲弹性模量

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的弯曲弹性模量见图 4。

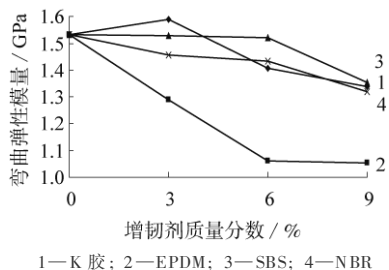


图 4 增韧剂用量对阻燃 HIPS 弯曲弹性模量的影响

由图 4 可知,随着增韧剂用量的增加,阻燃 HIPS 复合材料的弯曲弹性模量也随之降低,但 SBS 增韧 HIPS 复合材料的弯曲弹性模量降幅较小,其次是 K 胶、NBR 增韧的复合材料,而 EPDM 增韧 HIPS 复合材料的弯曲弹性模量最低。

(5) 弯曲强度

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的弯曲强度见图 5。

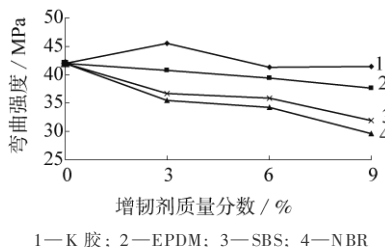


图 5 增韧剂用量对阻燃 HIPS 弯曲强度的影响

由图 5 可知,随着增韧剂用量的增加,阻燃 HIPS 复合材料的弯曲强度也随之降低,但降低幅度不是很大。其中 K 胶增韧的阻燃 HIPS 复合材料的弯曲强度相对较高,而 NBR 增韧的复合材料弯曲强度相对较低。

(6) 氧指数和垂直燃烧实验

不同用量不同增韧剂的阻燃 HIPS 的氧指数见图 6。

由图 6 可知, SBS 增韧复合材料的氧指数基本

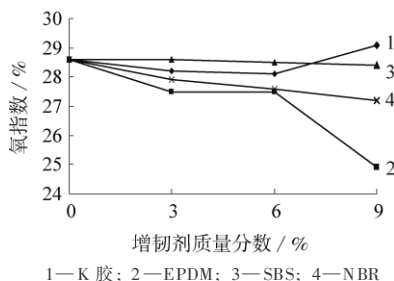


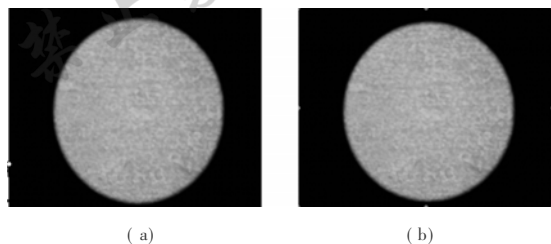
图 6 增韧剂用量对阻燃 HIPS 氧指数的影响

随增韧剂用量的变化不大,保持在 28.5% 左右; K 胶、NBR 增韧复合材料的氧指数下降值最小,而 EPDM 增韧复合材料的氧指数降低值最大。

另外,对 4 种增韧剂增韧阻燃 HIPS 复合材料进行了垂直燃烧实验。结果表明,经增韧的阻燃 HIPS 复合材料的垂直燃烧等级都不随增韧剂用量的增加而降低,都可达到 FV-0 级。

2.2 增韧阻燃 HIPS 复合材料的微观结构

采用高分辨光学显微镜分别对加入阻燃剂前后的 HIPS 复合材料的微观结构进行了分析,见图 7。



a—纯 HIPS; b—阻燃 HIPS

图 7 添加阻燃剂前后 HIPS 的显微镜照片 (×200)

图 7 是纯 HIPS 和添加阻燃剂的 HIPS 的高分辨光学显微镜微观结构照片。从图 7a 可以看出,纯 HIPS 的微观结构比较均匀。由图 7b 可见,添加阻燃剂后 HIPS 的微观结构有明显的横向条纹结构,这可能是大量阻燃剂的加入使 HIPS 聚集态结构发生了变化,阻燃剂作为分散相, HIPS 作为连续相,两相相容性差而导致两相界面之间存在一定的缺陷。从而导致阻燃 HIPS 复合材料的冲击强度明显低于纯 HIPS 的冲击强度。

图 8 为不同用量 SBS 增韧的阻燃 HIPS 高分辨光学显微镜微观结构照片。图 8a、图 8b 分别添加 SBS 的质量分数为 6%、9%。

从图 8 可以观察到,随着 SBS 用量的增加,阻燃 HIPS 的微观结构变得越来越均匀。这反映出增韧剂少的 HIPS 复合材料的微观结构中明显存在宏观的不均匀性,以横向裂纹现象存在。其原因可能是 SBS 具有一定的“粘性”作用,它的加入使得无机阻

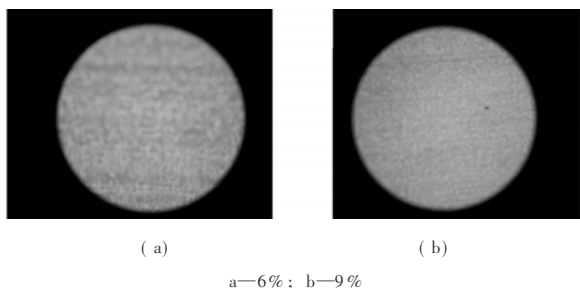


图 8 不同用量 SBS 增韧的阻燃 HIPS 复合材料显微镜照片($\times 200$)

燃剂和高分子链在外界混合力的作用下形成“丝状连接”结构,致使产生的裂纹又转化为银纹状态,即随着增韧剂含量的增加,复合材料的银纹变得更细而且均匀。

3 结论

(1) 阻燃 HIPS 复合材料的冲击强度、断裂伸长率随增韧剂用量的增加而增大。其中 SBS 增韧效果相对比较好,当其质量分数为 9% 时,较未增韧的阻燃 HIPS 复合材料的冲击强度提高了 25%、断裂

伸长率提高了 179%。

(2) 随着增韧剂用量的增大,复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和拉伸强度均呈现出下降的趋势,与 K 胶、EPDM 和 NBR 相比, SBS 对复合材料的弯曲弹性模量影响较小。

(3) 随着增韧剂用量的增大,阻燃 HIPS 复合材料的氧指数变化不同。当增韧剂质量分数达到 9% 时,用 EPDM 增韧的阻燃 HIPS 复合材料的氧指数下降到 24.9%。其它增韧剂对阻燃 HIPS 复合材料的氧指数影响不大。

(4) SBS、K 胶、EPDM 和 NBR 的加入都对阻燃 HIPS 复合材料的垂直燃烧等级不会产生不利的影响,阻燃 HIPS 复合材料的垂直燃烧等级均为 FV-0 级。

参考文献

- [1] 王丽君,吴英绵. SBS 和 POE 增韧 HIPS 的研究[J]. 河北师范大学学报:自然科学版, 2006, 30(4): 447-449.

DEVELOPMENT OF TOUGHENING FLAME RETARDANT HIPS

Zhou Jian, Wang Lingling

(Application Materials Research Institute, Jiangsu Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

ABSTRACT The high impact polystyrene (HIPS) flame-retardant composite was produced by blending and extruding grafted ethylene-propylene rubber, K gum, SBS and nitrile-butadiene rubber (NBR) powder as polymer materials toughening agent, decabromodiphenyl oxide and Sb_2O_3 as flame resistance, high impact polystyrene (HIPS) as the main material. The mechanical strength and flame resistance of the composite was measured and its microstructure was analyzed. The toughening mechanism of the composite was discussed. The test results showed that SBS had good fire-retardant effect and had more obvious toughening effect than other three toughening agents.

KEYWORDS toughening, flame resistance, HIPS, composite

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC-58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金,热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP-45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca-Zn 稳定剂、Ba-Zn 稳定剂、Pb-Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂: 抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM-6(300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E-920、聚酯增韧剂 ST-2000、尼龙增韧剂 ST-4100A(超低温下增韧)、G-PP、G-PE、G-POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010-82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023-65250828 65258828 传真: 023-65258828

上海湖盟公司: 021-62164991 51272622 广州: 020-82309869 82308865