

环氧树脂和氧化锌对含磷化合物阻燃 HIPS 力学性能的影响

李慧勇 蔡长庚 贾德民 鲁 光 李 琦

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘要 研究环氧树脂(EP)和氧化锌用量对含磷化合物阻燃高抗冲聚苯乙烯(HIPS)力学性能的影响。结果表明,EP可以改善含磷化合物在HIPS中的分散,提高含磷化合物阻燃HIPS的强度和刚度,但使材料的韧性下降;适量的氧化锌进一步提高了(EP-含磷化合物)复合阻燃HIPS的力学性能,当其用量为6份时,材料具有较好的综合力学性能。

关键词 环氧树脂 氧化锌 含磷化合物 高抗冲聚苯乙烯 力学性能

苯乙烯类聚合物具有良好的性能和合理的价格,但其极易燃烧,因而应用受到一定程度的限制。目前国内外在阻燃苯乙烯类聚合物的研究中大多使用卤系阻燃剂,而采用非卤阻燃体系几乎无明显的阻燃效果^[1,2],即使采用红磷与金属氢氧化物的复合阻燃体系,仍需添加较多的金属氢氧化物才能满足阻燃要求,但同时导致制品使用性能的降低^[3~5]。

一般来说,含磷化合物对改善含氧聚合物阻燃性能的效果比较显著,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中只需加入2%的磷就可使聚合物的阻燃性能达到UL 94 V-0级^[6]。但在高抗冲聚苯乙烯(HIPS)中单纯添加含磷化合物并不能达到阻燃要求。因此笔者在考察环氧树脂(EP)用量对含磷化合物阻燃HIPS阻燃性能影响的基础上,又进一步研究了EP和氧化锌用量对含磷化合物阻燃HIPS力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HIPS:工业品,广州金发科技有限公司;
微胶囊红磷:工业品,梅州磁性材料厂;
EP: F51,无锡树脂厂;
氧化锌:市售。

1.2 主要仪器、设备

开放式双辊炼塑机:SK2160B型,上海橡胶机械厂;
平板硫化机:XQLB型,烟台化工机械修造厂;
氧指数测定仪:JF-3型,南京江宁分析仪器厂;
万能制样机:HT-W型,承德市试验机厂;
万能材料试验拉力机:AG-1型,日本岛津公司;
扫描电子显微镜(SEM):JSM-T300型,日本

电子公司。

1.3 试样制备

按配比将HIPS、微胶囊红磷、EP和氧化锌在双辊炼塑机上热炼,混料均匀后在170℃左右平板硫化机上热压3 min,然后冷却出片,再用万能制样机制取试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-1992测试;

弯曲强度和弯曲弹性模量按GB/T 9341-2000测试;

缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试;

将冲击试样脆断面喷金后用SEM观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 EP用量对含磷化合物阻燃HIPS力学性能的影响

图1、图2示出EP用量对含磷化合物阻燃HIPS(微胶囊红磷用量为8份)力学性能的影响。由图1、图2可知,随着EP用量的增加,阻燃HIPS的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提高,分别从不含EP时的19.2、44.2 MPa和2.89 GPa逐渐提高到含20份EP时的22.0、48.9 MPa和3.32 GPa;而缺口冲击强度随EP用量的增加呈缓慢下降趋势,由不含EP时的1.75 kJ/m²逐步降低到含20份EP时的1.08 kJ/m²。这说明EP可以改善含磷化合物阻燃HIPS的强度和刚度,但会降低其韧性。造成这一现象的原因可能是含磷化合物以粒子的形态分布于与其不存在界面粘合的非极性HIPS中,易诱发应力集中;当加入EP后,由于含磷化合物表面存在可与EP产生相互作用的极性基团,且EP为低分

* 广东省自然科学基金团队项目(39672)

收稿日期:2005-09-19

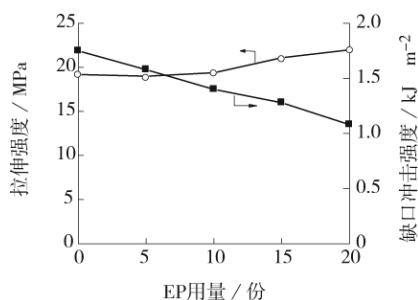


图 1 EP 用量对含磷化合物阻燃 HIPS 拉伸强度和缺口冲击强度的影响

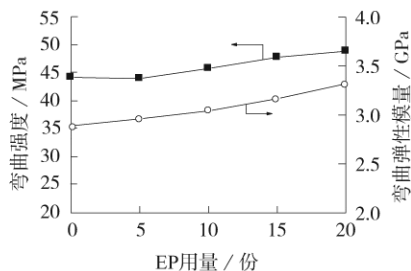


图 2 EP 用量对含磷化合物阻燃 HIPS 弯曲性能的影响

子量有机化合物,可以降低含磷化合物阻燃 HIPS 的粘度,有利于含磷化合物在 HIPS 中的分散,从而导致材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量提高,同时降低了相界面脱粘能,因而材料的缺口冲击强度降低。

2.2 氧化锌用量对复合阻燃 HIPS 力学性能的影响

氧化锌的加入能够进一步改善(EP-含磷化合物)复合阻燃 HIPS 的阻燃性能。图 3、图 4 示出氧化锌用量对复合阻燃 HIPS 力学性能的影响。

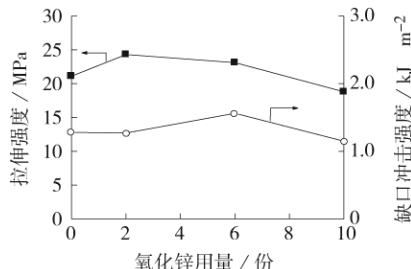


图 3 氧化锌用量对(EP-含磷化合物)复合阻燃 HIPS 拉伸强度和缺口冲击强度的影响

由图 3、图 4 可看出,随着氧化锌用量的增多,复合阻燃 HIPS 的拉伸强度和弯曲强度提高,在氧化锌用量为 2 份时,复合阻燃 HIPS 的拉伸强度和弯曲强度达到最大值,分别为 24.3、52.5 MPa;继续增加氧化锌的用量,复合阻燃 HIPS 的拉伸强度和弯曲强度逐步降低;而缺口冲击强度在氧化锌用量为 6 份时达到最大值,为 1.53 kJ/m^2 ;其弯曲弹性模量则随着氧化锌用量的增加而逐步提高。总的来看,

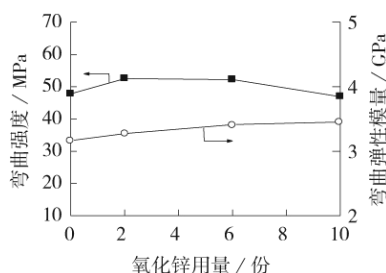


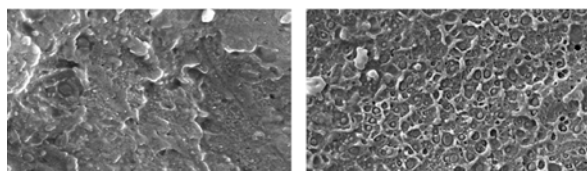
图 4 氧化锌用量对(EP-含磷化合物)复合阻燃 HIPS 弯曲性能的影响

添加 6 份氧化锌时复合阻燃 HIPS 的综合力学性能较好。

造成这种现象的原因可能是氧化锌粒子在(EP-含磷化合物)复合阻燃 HIPS 中的分散性不同所致。当氧化锌的添加量大于 6 份时,未表面处理的氧化锌粒子在复合阻燃 HIPS 中分散不均匀,有可能在相界面上引起应力集中,最终导致材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度降低;当氧化锌用量少于 6 份时,因粒子在复合阻燃 HIPS 中分散较好,加之复合阻燃 HIPS 具有一定的韧性,氧化锌可以作为刚性粒子增强和增韧复合阻燃 HIPS。由于氧化锌粒子的弯曲弹性模量高于 HIPS,它的加入必然使复合阻燃 HIPS 的弯曲弹性模量提高。

2.3 添加 EP 前后含磷化合物阻燃 HIPS 冲击断面形貌的变化

图 5 是添加 EP 前后含磷化合物阻燃 HIPS 的 SEM 照片。从图 5 可以看出,在未加入 EP 时,含磷化合物以较大的颗粒分散于 HIPS 中,且两者之间的界面粘合较差;而加入 EP 后,由于 EP 与含磷化合物之间的相互作用,EP 存在于含磷化合物与 HIPS 的相界面,加之它是低分子量的有机化合物,明显地改善了含磷化合物在 HIPS 中的分布,此时含磷化合物以较小的颗粒存在,导致应力集中下降,因而有利于提高材料的强度和刚度。对比图 5a 和图 5b 发现,添加 EP 的试样表面较为光滑,这是由于含磷化合物在 HIPS 中分布较为均匀,引起相界面脱粘能降低,最终导致材料的冲击强度降低。



(a) 未加入 EP; (b) 加入 EP

图 5 添加 EP 前后含磷化合物阻燃 HIPS 的 SEM 照片 ($\times 10000$)

3 结论

(1) EP 可以改善含磷化合物阻燃 HIPS 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量,但使缺口冲击强度降低。

(2) EP 可以改善含磷化合物在 HIPS 中的分散,使含磷化合物粒子的尺寸减小。

(3) 适量的氧化锌有助于提高(EP-含磷化合物)复合阻燃 HIPS 的强度和韧性,当氧化锌用量为 6 份时,材料具有较好的综合力学性能。

参考文献

1 欧育湘.实用阻燃材料.北京:国防工业出版社,2001.

2 王永强.阻燃材料及应用技术.北京:化学工业出版社,2003.

3 Finberg I, Bar Y Y, Georlette Pe. New flame retardant systems for styrenic plastics and method of preparation. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 64(3):465

4 Braun Ulrike, Schartel Bernhard. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205(16):2185

5 郭锡坤,刘庆大.高抗冲聚苯乙烯的非卤阻燃消烟研究.塑料科技,1994(1):6

6 Ban Daming, Wang Yuzhong, Yang Bing, et al. A novel non-dripping oligomeric flame retardant for polyethylene terephthalate. *European Polymer Journal*, 2004, 40(8):1909

EFFECT OF EPOXY RESIN AND ZINC OXIDE ON MECHANICAL PROPERTIES OF FLAME-RETARDED HIPS MODIFIED BY PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUND

Li Huiyong, Cai Changgeng, Jia Demin, Lu Guang, Li Qi

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT The effect of epoxy resin and zinc oxide content on the mechanical properties of flame retarded HIPS modified by phosphorus-containing compound was studied. The results showed that epoxy resin could improve the distribution of phosphorus-containing compound in HIPS, increase the strength and rigidity, but decrease the toughness of HIPS. The mechanical properties would be enhanced and kept at a good normal when 6 phr zinc oxide was added into the HIPS modified by epoxy resin and phosphorus-containing compound.

KEYWORDS epoxy resin, zinc oxide, phosphorus-containing compound, high impact polystyrene, mechanical properties

德国 Vestolit 将扩大 PVC 产能

德国 PVC 生产商——Vestolit 在今后两年内将投资 1 亿欧元扩大其位于德国 Marl 的 PVC 装置产能。该公司将新增 1 套 26 万 t/a 氯气装置,并将 PVC 产能提升至 40 万 t/a。

该公司称,这笔投资将使德国 Marl 成为欧洲最大的完全一体化 PVC 生产基地。(童全生)

Astropol 公司开发新型色母料

英国专门从事 PVC 母料生产的 Astropol 公司最近开发出适合硬 PVC 挤出制品(特别是门窗型材)着色的色母料新产品 Astrobath,其特点为采用 PVC 为载体树脂和专门配方加工制成,能快速分散于 PVC 粉状配混料中。

这种以 PVC 为载体树脂的色母料在 PVC 中分散效果很好,而且由于这种全 PVC 色母料与 PVC 完全相容,因此避免了由色母料引起的有关加工问题,如挤出机螺杆转矩增大、模具表面积垢、由于粘连而引起的型材抖动现象等。

色母料 Astrobath 不会影响包括维卡软化点和冲击强度在内的所有 PVC 物性。而且与传统万能色母料相比,用这种新色母料加工的窗框和其它型材与装饰箔的粘结更为牢固和可靠。全 PVC 色母料也意味着在切换着色 PVC 制品时不需调整工艺,可缩短停机时间,减少产生不合格过渡料。(毅佳)

聚氨酯将替代传统保温材料

近期国家颁布的《节能中长期专项规划》规定,“十一

五”期间新建建筑要逐步施行节能改造。为此,建设部将从今年起全面推广新型建筑节能技术,将聚氨酯材料作为传统保温材料的替代品进行推广。在 2005 年 10 月 10 日于北京举办的“聚氨酯墙体节能技术国际交流会议”上专家表示,这对于我国的聚氨酯产业而言是难得的发展机遇。

聚氨酯材料是目前国际上性能最好的保温材料。硬质聚氨酯具有质量轻、导热系数低、耐热性好、耐老化、容易与其它基材粘结、燃烧不产生熔滴等优异性能,在欧美国家被广泛用于建筑物的屋顶、墙体、天花板、地板、门窗等作为保温隔热材料。欧美等发达国家的建筑保温材料中约有 49% 为聚氨酯材料,而在我国这一比例尚不足 10%。

聚氨酯作为一种性能优异的高分子材料,全球总产量已超过 1000 万 t/a。近年来我国聚氨酯工业获得了长足发展,在冰箱、集装箱、皮革、制鞋和纺织等领域已获得广泛应用,而此次在建筑节能等领域的大力推广,将为我国聚氨酯工业创造巨大的发展空间。(李宏乾)

亚洲带动 PET 需求增长

美国咨询公司 CAMI 预计未来 5 年亚洲聚对苯二甲酸乙二酯(PET)年需求将增长 7% 以上,是全球增长最快的地区,占 2010 年全球需求的 26%。虽然 CMAI 称北美和南美 PET 市场正趋向饱和,但 2010 年它们仍占全球需求的 38%,而欧洲所占的市场份额将保持相对稳定,约占全球的 1/3。

(童全生)