

无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制

周 健

(江苏技术师范学院应用材料研究所, 常州 213001)

摘要 采用不同类型和不同用量的无卤阻燃剂与高抗冲聚苯乙烯熔融共混, 制得无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯。考察了阻燃剂的品种和用量对高抗冲聚苯乙烯阻燃性能的影响, 介绍了各阻燃剂的基本阻燃机理, 测试了无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的氧指数和燃烧热。结果表明, 氰尿酸三聚氰胺盐复合阻燃剂对高抗冲聚苯乙烯有良好的阻燃效果。

关键词 无卤阻燃剂 高抗冲聚苯乙烯 阻燃效果

高抗冲聚苯乙烯(HIPS)是一种具有优良力学性能的塑料, 目前被广泛用于车辆内饰件、建筑装饰材料、电子电器外壳、纺织配件等。但由于HIPS属于易燃塑料, 因而限制了其在要求阻燃的塑料制品中的应用。为了达到阻燃要求, 目前国内市场主要采用含卤素有机物和三氧化二锑(Sb_2O_3)复配的阻燃剂生产阻燃HIPS。欧盟去年发布了《关于在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》(简称《ROHS指令》), 《ROHS指令》要求从2006年7月1日起, 在新投放市场的电子电器设备中, 禁止使用铅、汞、镉、六价铬、多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)等有害物质。其中的PBDE和PBB多用于塑料的阻燃。但近年来溴系阻燃剂受到二恶英问题的困扰, 同时用溴—锑体系阻燃的塑料在热裂解及燃烧时会生成大量的烟尘及腐蚀性气体, 目前国外已基本用无卤阻燃剂进行替代。国内塑料所用阻燃剂近80%为含卤阻燃剂, 特别是以PBDE和PBB为代表的含溴阻燃剂效率高、用量少, 出口的电子电气类产品中70%~80%都用此类阻燃剂。为了适应国际上对无卤阻燃塑料的需要, 减少使用或不使用含卤素阻燃剂必将成为阻燃塑料行业的发展趋势。因此研制无卤、低烟的环保型阻燃HIPS有着十分重要的现实意义。笔者研制的无卤阻燃HIPS具有阻燃效果好, 低烟无毒的特点, 符合市场对塑料阻燃的要求, 有一定的生产价值和使用价值。

1 实验部分

1.1 原材料

HIPS: 476 L, 扬子巴斯夫公司;

$\text{Mg}(\text{OH})_2$: 山东海化股份有限公司氢氧化镁厂;

硼酸锌: 山东泰星精细化工有限公司;

高聚磷酸铵: 镇江星星阻燃剂厂;

三聚氰胺: 江苏新亚化工集团公司;

季戊四醇、氰尿酸三聚氰胺盐: 四川省精细化工研究设计院;

分散剂: TS-2A, 苏州吴县市国光化学助剂有限公司;

(丙烯酸酯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(MBS): M-22, 浙江龙化塑料助剂有限公司;

Sb_2O_3 : 春兴集团上海涵丰实业有限公司。

1.2 设备及仪器

高速混合机: SHR-10A型, 张家港市亿利机械有限公司;

双辊塑炼机: SK-160B型, 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: QLB型, 上海第一橡胶机械厂;

单螺杆挤出机: SJ-45B型, 上海挤出机厂;

注塑机: BOLE125/80A-I型, 宁波双马机械厂;

氧指数测定仪: JF-3型, 江宁县分析仪器厂;

电子万能试验机: WDT-20D型, 长春第二试验机有限责任公司;

有机物燃烧热测定仪: 上海检测所检测仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 燃烧试样

将HIPS与阻燃剂及其它助剂按配方称量, 在高速混合机中混合5~6 min, 出料冷却后, 将混合物料置于双辊塑炼机中于190~210℃混炼、塑化、拉片, 将片材定量放在模具中, 再将模具置于平板硫化机上, 加热至200℃后在7 MPa下模压10 min, 冷却, 经裁剪制得燃烧标准试样。

(2) 力学性能试样

按实验配方称取HIPS、阻燃剂, 分别从加料口

加入高速搅拌机中, 高速搅拌 15 ~20 min。由于在高速搅拌作用下物料与高速混合机内壁和搅拌器摩擦生热, 温度升高, 此时高速混合机内壁温度约 100℃左右。再从加料口加入称量好的分散剂, 搅拌 3 ~5 min, 出料冷却。物料冷却后用单螺杆挤出机挤出, 挤出机 I 区 ~IV 区温度分别为 85 ~100℃、160 ~180℃、180 ~200℃、190 ~210℃, 螺杆转速 40 ~60 r/min。挤出料条经空气冷却, 引入切粒机切粒、包装。然后用注塑机将阻燃 HIPS 粒料注塑成标准试样。

1.4 性能测试

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试;

燃烧热采用有机物燃烧热测定仪测定;

密度按 GB/T 1033 - 1986 测试;

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040 - 1992 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试。

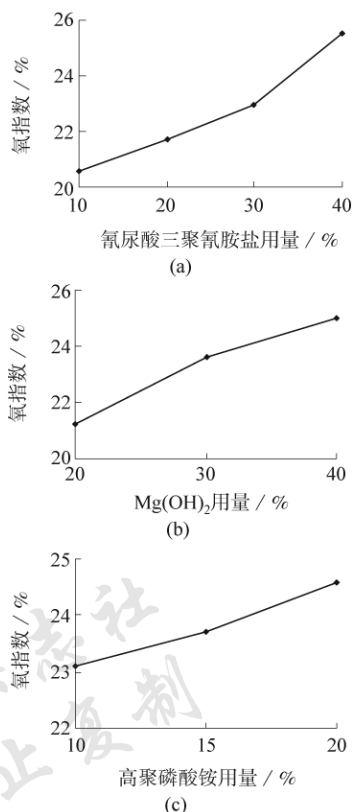
2 结果与讨论

2.1 不同阻燃剂对 HIPS 燃烧性能的影响

氰尿酸三聚氰胺盐的热分解温度大于 300℃, 其吸热分解可生成惰性气体以稀释氧气和可燃性气体。氰尿酸三聚氰胺盐阻燃塑料在燃烧过程中没有燃烧流滴现象, 可减少塑料在火焰中的暴露。在 Sb_2O_3 用量为 5%、MBS 用量为 8% 条件下, 考察不同用量的氰尿酸三聚氰胺盐对 HIPS 氧指数的影响, 结果见图 1a, 对燃烧热的影响, 结果见图 2a。

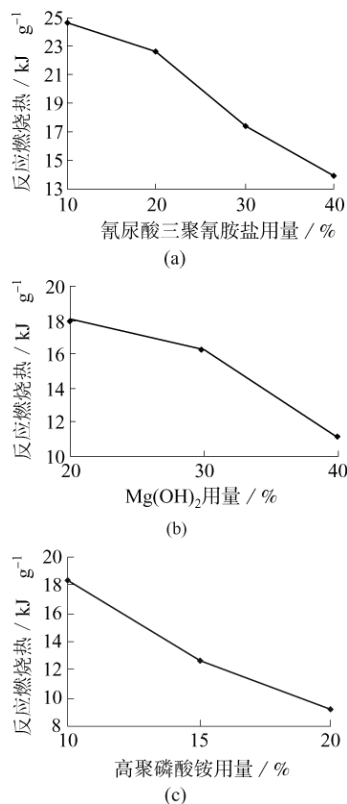
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有阻燃、消烟、防流滴、热稳定性好、不产生腐蚀性气体、不挥发、效果持久、无毒、不污染环境、价格低廉等特点。由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 属无机填料, 与有机高分子材料的相容性差, 而且用量较多, 因此对阻燃材料的力学性能影响较大。为了减少不利因素, 笔者采用经硅烷偶联剂处理、粒径小于 3 μm 的轻质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为阻燃剂。硼酸锌具有阻燃、抑烟、成炭、抑阴燃和防流滴等多种功能, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并用, 有良好的协同作用。在硼酸锌用量为 6%、MBS 用量为 8% 条件下, 考察不同用量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 HIPS 氧指数的影响, 结果见图 1b, 对燃烧热的影响, 结果见图 2b。

高聚磷酸铵、三聚氰胺、季戊四醇可组成膨胀型复合阻燃剂, 它包含酸源(磷酸盐)、碳源(多元醇)及气源(含氮化合物)^[1]。在三聚氰胺用量为 1%、季戊四醇用量为 7%、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 用量为 25% 条件下, 通过改变高聚磷酸铵用量, 考察复合阻燃剂对



a—氰尿酸三聚氰胺盐; b— $\text{Mg}(\text{OH})_2$; c—高聚磷酸铵

图 1 不同阻燃剂对阻燃 HIPS 氧指数的影响



a—氰尿酸三聚氰胺盐; b— $\text{Mg}(\text{OH})_2$; c—高聚磷酸铵

图 2 不同阻燃剂对阻燃 HIPS 燃烧热的影响

HIPS 氧指数的影响, 结果见图 1c, 对燃烧热的影响, 结果见图 2c。

从图 1 和图 2 可看出, 随着各种不同阻燃剂用量的增加, 阻燃 HIPS 的氧指数均明显提高, 燃烧热均明显降低, 且三种阻燃体系对 HIPS 的阻燃效果比较接近。但由于高聚磷酸铵复合阻燃剂的热稳定性较差, 在 130℃时即有氨释出, 在 160 ~200℃时释出量较大, 所以在阻燃 HIPS 生产中不如氰尿酸三聚氰胺盐复合阻燃剂和 Mg(OH)₂ 复合阻燃剂稳定, 而且有一定析出现象。因此采用氰尿酸三聚氰胺盐复合阻燃剂、Mg(OH)₂ 复合阻燃剂生产无卤阻燃 HIPS 比较符合生产实际。

2.2 阻燃机理

氰尿酸三聚氰胺盐阻燃的主要机理是在 HIPS 燃烧过程中吸收大量的热量, 同时脱水成炭, 放出氮气以稀释氧气和可燃性气体, 阻止燃烧的发生。

Mg(OH)₂ 阻燃的主要机理一是填充 Mg(OH)₂ 使可燃性塑料的浓度下降; 二是 Mg(OH)₂ 吸热分解产生水, 水汽化为蒸汽吸收塑料所放出的热量, 抑制塑料温度升高, 稀释可燃性气体和氧的浓度; 三是 Mg(OH)₂ 脱水后在可燃物表面生成 MgO 隔热层, 阻止塑料与氧接触, 起到阻燃作用。同时硼酸锌也起到阻燃作用, 硼酸锌在温度 300℃陆续释放出结晶水, 并形成固相覆盖层, 隔绝燃烧表面的空气, 阻止火焰继续燃烧并能发挥消烟灭弧作用。

2.3 无卤阻燃 HIPS 材料性能

根据实验情况, 考虑到生产实际成本, 由于 Mg(OH)₂ 和 Sb₂ O₃ 的成本比较低, 因此将 Mg(OH)₂ 与氰尿酸三聚氰胺盐组成复合阻燃剂, 制造无卤阻燃 HIPS, 配方见表 1。对该阻燃 HIPS 体系的力学性

能、物理性能和燃烧性能进行了测试, 结果见表 2。

表 1 无卤阻燃 HIPS 配方

原料	HIPS	氰尿酸三聚氰胺盐	Sb ₂ O ₃	Mg(OH) ₂	分散剂 TS - 2A
用量 / %	55	20	4.5	20	0.5

表 2 无卤阻燃 HIPS 材料性能

项目	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	氧指数 / %	燃烧热 / kJ · g ⁻¹	密度 / g · cm ⁻³
数值	18.1	6	51.75	24.3	20.20	1.24

由表 1、表 2 可知, 氰尿酸三聚氰胺盐、Sb₂ O₃、Mg(OH)₂ 组成的 HIPS 复合阻燃体系有良好的阻燃效果。但存在着密度较大、对力学性能有一定影响等问题。由于氰尿酸三聚氰胺盐的密度 (1.6 g / cm³) 比 Mg(OH)₂ (2.7 g / cm³) 小得多, 因此采用氰尿酸三聚氰胺盐与 Sb₂ O₃ 组成的复合阻燃剂效果比较好, 如图 1a 和图 2a 所示, 在 Sb₂ O₃ 用量为 5%, MBS 用量为 8% 条件下, 当氰尿酸三聚氰胺盐用量为 40% 时, 阻燃 HIPS 的氧指数为 25.8%, 燃烧热为 14 kJ / g。

3 结论

综合考虑材料的阻燃性能、力学性能和加工性能, 氰尿酸三聚氰胺盐与 Sb₂ O₃ 组成的复合阻燃体系对 HIPS 阻燃效果最好。在 Sb₂ O₃ 用量为 5%, MBS 用量为 8% 条件下, 随着氰尿酸三聚氰胺盐用量的增加, 阻燃 HIPS 的氧指数明显提高, 对应的反应燃烧热明显降低, 当氰尿酸三聚氰胺盐用量为 40% 时, 阻燃 HIPS 的氧指数为 25.8%, 燃烧热为 14 kJ / g。

参考文献

1 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料. 北京: 国防工业出版社, 2001, 84

DEVELOPMENT OF THE NON-HALOGEN INFLAME-RETARDING HIPS

Zhou Jian

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

ABSTRACT The high impact polystyrene(HIPS) was blended and melted with different kinds and amounts of non-halogen inflame retardants, the non-halogen inflame retarding HIPS was manufactured. The influence of quantity and type of inflame-retardants on inflame-retarding properties of HIPS was observed. The inflame-retarding mechanism of the flame retardants was discussed. The oxygen index and the combustion heat of inflame-retarding HIPS developed was measured. The test results showed that the MCA compound inflame retardant have good inflame-retarding effect for HIPS.

KEYWORDS non-halogen inflame-retardant, high impact polystyrene, inflame-retarding effect

道恩首家实现 TPV 工业化生产

硫化热塑性弹性体是目前国际上大力提倡的环保型功能材料, 广泛应用于汽车配件、电子产品、体育用品等领域。

日前山东道恩集团公司的动态全硫化热塑性弹性体 (TPV) 专利产品生产试车成功。由此该集团成为我国首家实现硫化热塑性弹性体生产工业化的企业。 (张忠辉)