

阻燃 HIPS 及其耐候性的研究

肖望东

(深圳市西甫新材料股份有限公司, 深圳 518057)

摘要 研究了阻燃剂乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(BT-93w) 对高抗冲聚苯乙烯(HIPS) 的燃烧性能、物理力学性能及熔体流动性能的影响, 探讨了其与几种常用阻燃体系阻燃的 HIPS 在各项性能及耐候性方面的差异。结果表明, 十溴联苯醚/ Sb_2O_3 阻燃 HIPS 的阻燃剂用量最少; 八溴联苯醚/ Sb_2O_3 阻燃 HIPS 具有较优的冲击强度; 四溴双酚 A/ Sb_2O_3 阻燃 HIPS 具有较好的熔体流动性能; BT-93w/ Sb_2O_3 阻燃 HIPS 具有优良的综合性能和耐候性, 在该体系中加入紫外光稳定剂和屏蔽剂, 其耐候性可进一步提高。

关键词 高抗冲聚苯乙烯 阻燃 耐候性

高抗冲聚苯乙烯(HIPS) 是最重要的通用塑料之一, 广泛用于家用电器、办公设备、仪器仪表、汽车零部件、日用器具及包装材料等^[1]。HIPS 遇火容易燃烧, 为了使其遇火难燃或离火自熄, 必须对 HIPS 进行阻燃改性, 即在加工成制品前在树脂中加入阻燃剂^[2]。HIPS 阻燃最常用的阻燃剂主要有十溴联苯醚(DBDPO)、八溴联苯醚(OBDPO)、四溴双酚 A(TBBPA) 及与之相配合的三氧化二锑(Sb_2O_3) 等^[2~4]。笔者着重研究了乙撑双四溴邻苯二甲酰亚胺(BT-93w) 对 HIPS 阻燃及其它性能的影响; 并就其与几种常用阻燃剂对 HIPS 的燃烧性能、力学性能、热性能、熔体流动速率(MFR) 及耐候性等方面的影响进行了比较。

1 实验部分

1.1 原料

HIPS: 990, MFR 4.0 g/10 min, 密度 1.04 g/cm³, 湛江新中美化工有限公司;
BT-93w: 美国雅宝公司;
DBDPO: 以色列死海溴集团;
OBDPO: 美国大湖化工有限公司;
TBBPA: 美国大湖化工有限公司;
 Sb_2O_3 : 平均粒径 0.4 μm , 湖南益阳华日五金矿产有限公司;

抗氧剂、紫外光稳定剂、紫外光屏蔽剂等: 市售。

1.2 设备仪器

双螺杆挤出机: 34, 南京科亚公司;
注塑机: UNIMAX 80i, 怡光精密机械有限公司;
计算机测色系统: CM-3600d, 美能达光学仪器公司;

万能电子拉力机: 5 kN, 深圳市凯强利机械有

限公司;

热变形维卡温度测定仪: XWB-300B, 承德试验机厂;

水平/垂直燃烧测定仪: CZF-3, 南京江宁分析仪器厂;

冲击试验机: XJ-50 型, 承德试验机厂;

熔体流动速率仪: XNR-400A, 承德试验机厂。

1.3 工艺流程

阻燃 HIPS 制备工艺流程如图 1 所示。

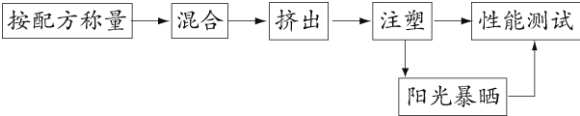


图 1 阻燃 HIPS 制备工艺流程图

1.4 试样制备

按一定比例称取 HIPS 及各种配料, 充分混合后在双螺杆挤出机中挤出造粒(混炼温度为 200 ~ 210 $^{\circ}\text{C}$); 将料粒烘干后注塑成标准试样及长 85 mm、宽 55 mm、厚 3 mm 的薄板。

1.5 日光老化条件

将标准试样及薄板置于楼顶暴晒(深圳地区八月份)。

1.6 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 测试条件 200 $^{\circ}\text{C}$, 5 kg;

热变形温度按 GB/T 1634-1979 测试, 负荷 0.46 MPa;

水平/垂直燃烧性能按 ANSI/UL 94 - 1996 测试;

色差按 GB 2409 - 1989 测试, 采用 Datacolour DF100 型分光测色仪, 使用 Datacolour Colortools Express 测试软件, 使用通用光源 D65 光源(自然光)。

2 结果与讨论

2.1 BT-93w 用量对 HIPS 性能的影响

HIPS 阻燃常用含溴阻燃剂, 一般与阻燃协效剂 Sb₂O₃ 并用, 为提高阻燃效率^[2], 本试验中 Sb₂O₃ 用量为 BT-93w 的 1/3, 表 1 示出 BT-93w 含量对 HIPS 阻燃性及 MFR 的影响。图 2~图 4 分别为 BT-93w 含量对 HIPS 拉伸性能、冲击性能、弯曲性能的影响。由表 1 可以看出, BT-93w 含量需在 12% 以上, 才能使 HIPS 的阻燃性达到 UL 94 V-0; 在 HIPS 中加入 BT-93w/Sb₂O₃, 随含量增加 HIPS 的 MFR 呈降低趋势, 体系熔体流动性变差。由图 2、图 3 看出, 随着 BT-93w 含量的增加, 阻燃 HIPS 体系的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度均呈降低趋势; 由图 4 看出, 随 BT-93w 含量增加, 阻燃 HIPS 体系的弯曲强度降低, 弯曲弹性模量略有提高。

表 1 BT-93w 含量对 HIPS 阻燃性及 MFR 的影响

BT-93w 含量 / %	0	6	9	10.5	12	13.5	15
阻燃性 (3.0 mm) (1.6 mm)	燃烧 燃烧	燃烧 燃烧	燃烧 燃烧	V-1 V-2	V-0 V-0	V-0 V-0	V-0 V-0
MFR / g · (10 min) ⁻¹	3.6	3.8	3.6	3.5	3.4	3.4	3.2

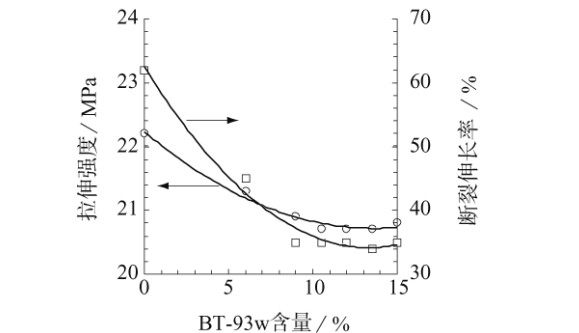


图 2 BT-93w 含量对 HIPS 拉伸性能的影响

2.2 不同阻燃体系对 HIPS 性能的影响

不同阻燃 HIPS 体系的配方见表 2, 不同配方阻燃 HIPS 体系的综合性能见表 3。HIPS 常用的溴类阻燃剂有 DBDPO、OBDPO、TBBPA 等, 要使 HIPS 阻燃级别都达到 UL 94 V-0, 则各体系中溴元素含量应大致相同。由于每种阻燃剂的溴含量不同, 导致实际用量并不相同, 由表 2 可见, TBBPA 用量最多, DBDPO 用量最少。又由于阻燃剂本身的性能差异, 致使阻燃体系的各项性能差别较大。由表 3 可见,

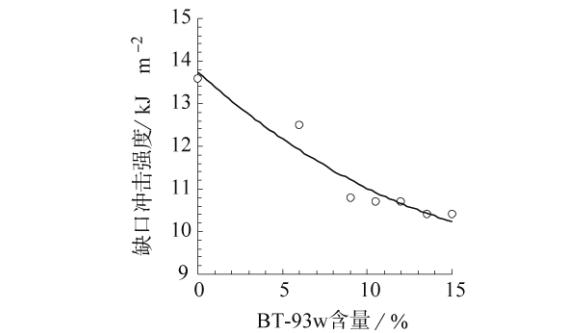


图 3 BT-93w 含量对 HIPS 冲击性能的影响

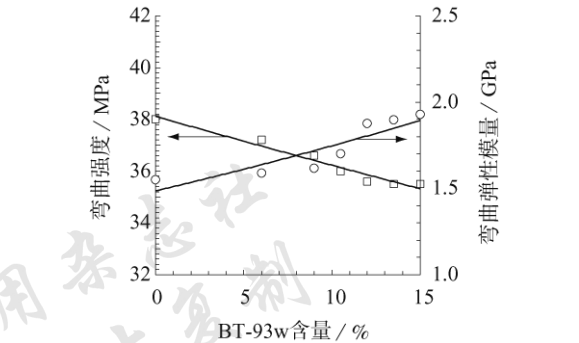


图 4 BT-93w 含量对 HIPS 弯曲性能的影响

在阻燃级别都达 UL 94 V-0 的情况下, 其 MFR 以 TBBPA 体系最大, OBDPO 体系次之; 拉伸强度、断裂伸长率差别不大; 缺口冲击强度以 TBBPA 体系最差, OBDPO 体系最好; 而弯曲强度、弯曲弹性模量及热变形温度以 BT-93w 体系最好, TBBPA 体系最差。因此, 可根据对材料的具体要求, 采用相应的阻燃体系。

表 2 不同阻燃 HIPS 体系的基本配方

配方编号	HIPS 含量 / %	阻燃剂, 含量 / %	Sb ₂ O ₃ 含量 / %
1 [#]	84	DBDPO, 12	4
2 [#]	83.5	OBDPO, 12.5	4
3 [#]	79	TBBPA, 17	4
4 [#]	82.5	BT-93W, 13.5	4
5 [#]	82.5	BT-93W ¹⁾ , 13.5	4

1) 注: 加入紫外光稳定剂、紫外光屏蔽剂。

表 3 不同配方阻燃 HIPS 体系的综合性能

配方编号	MFR / g · (10 min) ⁻¹	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	热变形温度 / °C
1 [#]	3.7	19.5	34	10.8	34.9	1450	89.8
2 [#]	6.0	19.7	33	11.5	33.8	1570	82.2
3 [#]	14.6	18.9	36	9.1	31.1	1519	75.5
4 [#]	3.4	20.7	33	10.4	35.5	1898	90.6
5 [#]	3.6	20.3	34	10.3	34.8	1929	91.2

2.3 不同阻燃体系对 HIPS 耐候性的影响

不同配方阻燃 HIPS 体系经太阳暴晒后的总色差见表 4, 其主要力学性能及保持率见表 5。对于 ABS 等含丁二烯链段的聚合物, 溴/锑复配阻燃体系

中的含溴阻燃剂易受太阳光中紫外线影响,产生溴自由基,溴自由基相对其它自由基较稳定,极易引发分子链中的双键断裂产生自由基并进一步降解,造成材料力学性能下降,表面发黄^[5]。HIPS 具有类似的现象,且发黄程度更为严重。由表 4 可见,在溴含量大致相同的情况下,经太阳暴晒后,采用 DBDPO 阻燃的 HIPS 体系颜色变化最大,采用 BT-93w 阻燃的 HIPS 体系颜色变化最小,而加入了紫外光稳定剂、紫外光屏蔽剂的 BT-93w 阻燃的 HIPS 体系颜色变化更小。由表 5 可见,阻燃 HIPS 经太阳暴晒 7 天后,拉伸强度变化不大,断裂伸长率、冲击强度有不同程度的下降。这是因为 BT-93w 具有较为稳定的分子结构,不易受阳光中的紫外线诱发分解产生自由基,因而以其作为阻燃剂的 HIPS 具有较好的耐候性。

表 4 不同配方阻燃 HIPS 体系经太阳暴晒后的总色差 ΔE

配方编号	暴晒时间/d				
	1	2	3	5	7
1 [#]	28.19	35.74	40.25	40.26	36.59
2 [#]	21.39	28.85	34.03	37.25	35.82
3 [#]		15.37	21.39	27.35	27.94
4 [#]		3.03	4.55	6.55	5.98
5 [#]		1.22	2.71	3.71	3.53

3 结论

在 HIPS 常用的阻燃体系中, DBDPO/Sb₂O₃ 阻

表 5 阻燃 HIPS 体系经太阳暴晒后的主要力学性能及保持率

配方编号	拉伸性能				冲击性能	
	拉伸强度/MPa	保持率/%	断裂伸长率/%	保持率/%	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	保持率/%
1 [#]	19.7	101	21	62	8.3	77
2 [#]	19.5	99	20	61	8.0	70
3 [#]	19.4	103	21	58	6.1	67
4 [#]	20.5	99	21	64	7.4	71
5 [#]	20.3	100	19	56	7.1	69

燃 HIPS 阻燃剂用量最少,阻燃剂对 HIPS 的物理力学性能影响最小; OBDPO/Sb₂O₃ 阻燃 HIPS 具有较高的冲击强度; TBBPA/Sb₂O₃ 阻燃 HIPS 具有较高的熔体流动性能; 以 BT-93w 为阻燃剂的阻燃 HIPS 具有优良的综合性能和耐候性,在该体系中加入紫外光稳定剂和紫外光屏蔽剂,阻燃 HIPS 的耐候性可进一步提高。

参考文献

1 张武最, 罗益锋, 杨维榕. 合成树脂与塑料. 北京: 化学工业出版社, 1999.

2 蔡永源, 刘静娴. 高分子材料阻燃技术手册. 北京: 化学工业出版社, 1993.

3 Utevski L, Scheinker M, Georlette P. Flame retardancy in UL 94 V-0 and in UL 94 5VA high impact polystyrene. Computer Graphics Forum, 1997, 15 (5) : 375

4 桑永, 吴昌龙. 阻燃 HIPS 材料的研制. 合成树脂及塑料, 2001, 18 (6) : 21

5 汪晓东, 宁林坚. 溴/锑复配阻燃 ABS 体系的耐候性研究. 北京化工大学学报(自然科学版), 2000, 27 (3) : 17

STUDY ON THE FLAME-RETARDANT HIPS AND ITS WEATHER RESISTANCE

Xiao Wangdong

(Shenzhen SIP New Materials Co. Ltd., Shenzhen 518057, China)

ABSTRACT The effect of ethylenebis(tetrabromophthalimide) (BT-93w) on the flame retardance and the other properties of HIPS has been studied. The differences of the properties and weather resistance of the flame retardant HIPS with BT-93w, decabromodiphenyl Oxide (DBDPO), octabromodiphenyl Oxide (OBDPO) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) are discussed. The result showed, for reaching the same flame-resistant level, that DBDPO/Sb₂O₃ system needed the least amount, OBDPO/Sb₂O₃ system had a higher impact strength, TBBPA/Sb₂O₃ system could improve the melt flowability and BT-93w/Sb₂O₃ system possessed an excellent balanced property and weather resistance, the ultra-violet stabilizer and shielding agent could further improve its weather resistance.

KEYWORDS HIPS, flame retardance, weather resistance

高性能聚酰胺新品种 PA10T

PA10T 是我国开发的聚酰胺新品种,它是一种半芳香族聚酰胺共聚物,熔点约 310℃,玻璃化转变温度约 100 ~ 200℃,一般力学性能与 PA66 相似。经改性后,其性能可与 PA46、PA9T 相媲美。可通过注塑和挤出加工制成所需产品,用于汽车部件、齿轮、轴承等。由于 PA10T 的化学性能、吸水性、耐温性和加工性能等比较均衡,且吸水性特别小,综合性能相当优越,工程上应用前景广阔,填补了特种工程塑料和普通工程塑料之间的空白。

(振)

神马集团拟进一步扩大 PA66 盐产能

到 2003 年底,中国神马(Shema)集团国际公司将把河南平顶山 8 万 t/a PA66 盐装置扩大到 12 万 t/a。该项目完成了可行性研究,董事会已同意扩产。这次改造是该公司 PA66 盐装置的第二次脱瓶颈。2001 年,装置通过改造后,使生产能力由 6.5 万 t/a 扩大到了目前的 8 万 t/a,花了 450 万元。两期的扩产改造费用估计要 5 亿元。这套装置由神马集团的子公司 PA66 盐公司经营,引进日本和意大利的技术,1999 年初投产。

(聚通)