

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.024

Br-SBS 在阻燃 PS-HI 中的应用

侯春光¹,王良民^{1,2},王龙礼²,刘文哲²,杨凯²

(1. 潍坊科技学院,山东潍坊 262700; 2. 山东旭锐新材料有限公司,山东潍坊 262714)

摘要: 使用新型大分子阻燃剂溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (Br-SBS) 作为主阻燃剂,三氧化二锑作为阻燃协效剂,水滑石作为热稳定剂,制备热稳定化复合阻燃剂 (TSFR),采用熔融共混法制备了阻燃高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 复合材料,通过热失重分析、垂直燃烧性能测试、极限氧指数 (LOI) 测试、锥形量热分析、缺口冲击强度测试和扫描电子显微镜分析等手段对阻燃 PS-HI 复合材料进行了表征。结果表明,水滑石可以有效提高 Br-SBS 的热稳定性;当加入 16 份 TSFR 时,阻燃 PS-HI 复合材料的 LOI 为 27.1%,垂直燃烧等级可达到 V-0 级,热释放速率、热释放速率峰值、热释放总量、火灾增长速率指数及 CO 和 CO₂ 放速率峰值均有明显降低,到达热释放速率峰值的时间延长,缺口冲击强度明显降低;氯化聚乙烯的加入进一步提高了阻燃 PS-HI 复合材料的 LOI,热释速率放峰值降低,到达热释放速率峰值的时间延长,同时提升了阻燃复合材料的冲击性能,但对 CO 和 CO₂ 的释放速率峰值有不利影响,分别增大 454.5% 和 642.3%。

关键词: 溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;高抗冲聚苯乙烯;溴系阻燃剂;热稳定性

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0130-06

Application of Br-SBS in Flame Retardant PS-HI

Hou Chunguang¹, Wang Liangmin^{1,2}, Wang Longli², Liu Wenzhe², Yang Kai²

(1. Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, China; 2. Shandong Sunris New Materials Co., Ltd., Weifang 262714, China)

Abstract: A thermally stabilized composite flame retardant (TSFR) was prepared by using a new macromolecular flame retardant brominated styrene-butadiene-styrene block copolymer (Br-SBS) as the main flame retardant, antimony trioxide as the flame retardant synergist and hydrotalcite as the heat stabilizer. Flame retardant high impact polystyrene (PS-HI) composites were prepared by melt blending method. The flame retardant PS-HI composites were characterized by thermogravimetric analysis, vertical combustion performance test, limiting oxygen index (LOI) test, cone calorimetry analysis, notch impact strength test and scanning electron microscope. The results show that, the thermal stability of Br-SBS is improved by mixing hydrotalcite as heat stabilizer. When 16 phr TSFR are added, the LOI of flame retardant PS-HI composite is 27.1%, the vertical combustion grade can reach V-0, and the heat release rate, peak heat release rate, total heat release, fire growth rate index and peak CO and CO₂ release rates are decreased significantly, the time to reach the peak heat release rate is prolonged, and the notch impact strength is significantly reduced. The addition of chlorinated polyethylene further improves the LOI of flame retardant PS-HI composite, reduces the peak value of heat release rate, prolongs the time to reach the peak value of heat release rate, and improves the impact properties of flame retardant composite, but has an adverse effect on the peak value of CO and CO₂ release rate, increasing by 454.5% and 642.3% respectively.

Keywords: brominated styrene-butadiene-styrene block copolymer; high impact polystyrene; brominated flame retardants; thermal stability

高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 是经聚丁二烯橡胶改性的聚苯乙烯,阻燃 PS-HI 用于制造电气元器件,例

如计算机壳体、电视机壳体、小型电气构件等,阻燃 PS-HI 易于加工,价格低廉,是热塑性塑料市场中最

基金项目: 山东省企业技术创新项目 (202060703826)

通信作者: 王良民,博士,讲师,主要研究方向为阻燃剂和阻燃材料的开发

收稿日期: 2021-10-13

引用格式: 侯春光,王良民,王龙礼,等. Br-SBS 在阻燃 PS-HI 中的应用 [J]. 工程塑料应用,2021,49(12): 130-135,146.

Hou Chunguang, Wang Liangmin, Wang Longli, et al. Application of Br-SBS in Flame Retardant PS-HI[J]. Engineering Plastics Application, 2021,49(12): 130-135,146.

常用的塑料原料之一^[1-3]。一般来说,在 PS-HI 树脂基材中使用添加型阻燃剂可以有效地提升阻燃效果,阻燃剂的种类主要包括含卤阻燃剂和无卤阻燃剂^[4-5]。大多数无卤阻燃剂,特别是氢氧化铝、氢氧化镁等无机阻燃剂,阻燃效率低,为达到阻燃效果,需要添加大量的阻燃剂,会严重恶化 PS-HI 材料的力学性能,特别是会对抗冲击性能产生严重的负面影响,因此,通常采用含溴阻燃剂对 PS-HI 进行阻燃改性^[6-8]。

低分子量溴系阻燃剂如六溴环十二烷、四溴双酚 A、十溴二苯乙烷等,因其环境健康风险,受到了越来越多的法规限制^[9-11]。此外,低分子量溴系阻燃剂因相容性问题,导致其在加工和使用过程中易从聚合物基体中迁移和析出,产生喷霜现象,严重影响制品的外观和阻燃效果的持久性^[12-13]。聚合型高分子阻燃剂是近年来开发和应用的一类新型阻燃剂,由于其相对分子质量大、热稳定性好、不容易从聚合物基体中迁移和析出,因而有良好的应用前景,事实上高分子量化已成为溴系阻燃剂升级换代的重要方向^[6]。高分子阻燃剂的 PS-HI 阻燃研究较少,陈梁^[14]等研究了溴化聚苯乙烯在 PS-HI 中的阻燃效果,当溴化聚苯乙烯和三氧化二锑(Sb_2O_3)的加入量为 40 份时,才能达到垂直燃烧 V-0 级别,效率不高,限制了聚合型阻燃剂在 PS-HI 中的应用。溴化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(Br-SBS)是一种新型、环保的聚合型高分子阻燃剂,是六溴环十二烷重要的环保替代品之一^[15]。Br-SBS 含有大量的聚苯乙烯嵌段,结构与 PS-HI 相似,两者具有较好的相容性。目前国内外缺少对聚合型高分子 Br-SBS 应用在 PS-HI 中阻燃的研究数据。氯化聚乙烯(PE-C)是一种含氯聚合物材料,具有一定阻燃效果,此外还具有较好的增韧效果^[16]。在聚合物中将多种阻燃元素并用,可产生协同阻燃效果^[17-18],但含溴阻燃剂和含氯阻燃剂之间的溴-氯协同效果研究较少^[19]。笔者将 Br-SBS 作为主阻燃剂,制备了高性能阻燃 PS-HI 复合材料,同时研究了 Br-SBS 和 PE-C 的协同阻燃效果,讨论了阻燃剂加入量对复合材料燃烧性能、热降解性能和冲击性能的影响,并分析了其阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

PS-HI : 4440, 法国道达尔公司;

Br-SBS : SR-105, 山东旭锐新材有限公司;

PE-C : 135C, 潍坊亚星化学股份有限公司;

水滑石 (HT) : HT-37, 南通艾德旺化工有限公司;

聚乙烯 (PE) 蜡、 Sb_2O_3 、抗氧剂 (1010, 168)、硬脂酸钙: 工业级, 市售。

1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: AK36 型, 长径比为 44, 南京科亚化工成套装备公司;

注塑机: UN120A2 型, 广东伊之密精密机械股份有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA/DSC1 型, 梅特勒-托利多国际贸易 (上海) 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : Sigma 500 型, 德国卡尔蔡司公司;

水平垂直燃烧仪: CZF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

极限氧指数 (LOI) 测定仪: COI 型, 莫帝斯燃烧技术 (中国) 有限公司;

锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 FT 公司;

摆锤式冲击试验机: ZBC1400-B 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

电热恒温油浴锅: HH-DR1 型, 上海双捷实验设备有限公司。

1.3 试样制备

将 Br-SBS, Sb_2O_3 按质量比 3 : 1 称量, 混合得到协效阻燃剂; 将 Br-SBS 质量 5% 的 HT 和上述协效阻燃剂混合均匀, 制得热稳定化复合阻燃剂 (TSFR)。将 PS-HI, TSFR, PE-C 及其它助剂按表 1 配方准确称量, 在室温下, 使用高速混合机混合均匀。采用双螺杆挤出机挤出, 喂料速度为 0.8 kg/h, 主机转速为 300 r/min, 温度区间设定为 180 ~ 190 °C, 采用风冷拉条, 切为粒料。将粒料置于热风烘箱中, 设定温度为 90 °C, 干燥 4 h。采用注塑机将干燥好的粒料注塑为标准检测试样, 注塑温度为 200 ~ 210 °C。

表 1 阻燃 PS-HI 配方

样品 编号	PS-HI	Sb_2O_3	TSFR	PE-C	PE 蜡	硬脂 酸钙	抗氧剂 1010	抗氧剂 168
1 [#]	100							
2 [#]	96	4						
3 [#]	86.5		13	0	0.5	0.5	0.2	0.2
4 [#]	83.5		16	0	0.5	0.5	0.2	0.2
5 [#]	80.5		19	0	0.5	0.5	0.2	0.2
6 [#]	77.5		16	6	0.5	0.5	0.2	0.2
7 [#]	74.5		16	9	0.5	0.5	0.2	0.2
8 [#]	71.5		16	12	0.5	0.5	0.2	0.2

1.4 性能测试

阻燃剂老化变色测试:将1 g 阻燃剂粉末样品置于玻璃试管底部,试管顶部装湿润的酸碱试纸;在搅拌状态下,将油浴锅中的导热油升温至210℃;将装有阻燃剂样品和酸碱试纸的试管置于导热油中,导热油液面略高于试管内的阻燃剂样品;10 min后将试管从导热油中取出,观察酸碱试纸和阻燃剂样品的颜色变化。

TG 分析:将样品充分研磨、干燥后放入TG分析坩埚中,测试采用程序升温,升温速率为10℃/min,样品质量约10 mg,氮气氛围。

垂直燃烧性能按照GB/T 2408-2008测试,试样厚度为1.6 mm。

LOI 按照GB/T 2406.2-2009测试。

锥形量热按照ISO 5560-1-1997测试,能量为50 kW/m²,温度为790℃,相对湿度为55%。

悬臂梁缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,A型缺口。

SEM 分析:样品表面喷金,用SEM观察样品表面,加速电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性分析

(1) 阻燃剂 TG 分析。

将Br-SBS直接应用于聚苯乙烯(PS)阻燃时,将会导致阻燃制品严重变色^[20]。在溴系阻燃复合材料中,对复合材料制品颜色影响的因素较多^[21],TG质量分析和静态热稳定性检测是热稳定性的常用检测方法^[22]。Br-SBS的TG曲线和微分热重(DTG)曲线如图1所示。从图1可以看出,5%质量损失的温度约为266.3℃,表明低于该温度时,仅有少量Br-SBS降解。在250℃之前DTG曲线没有明显的峰,表明Br-SBS在低于250℃时没有明显的降解过程。

阻燃剂样品于210℃保温10 min热老化后的照片如图2所示。图2a表明,当Br-SBS置于试管中于210℃保温10 min后,Br-SBS的颜色变黑严重,试管顶部的酸碱试纸变色严重。表明Br-SBS热降解产生酸性气体溴化氢,会导致PS-HI复合材料变色严重,制品性能降低,设备腐蚀严重。这主要是因为Br-SBS是通过SBS溴化得到的,聚丁二烯中的1,2结构热稳定性高,1,4结构热稳定较差,叔丁基溴热稳定性差,150℃开始释放氯化氢,因此提升Br-SBS的热稳定性十分必要。提升阻燃剂

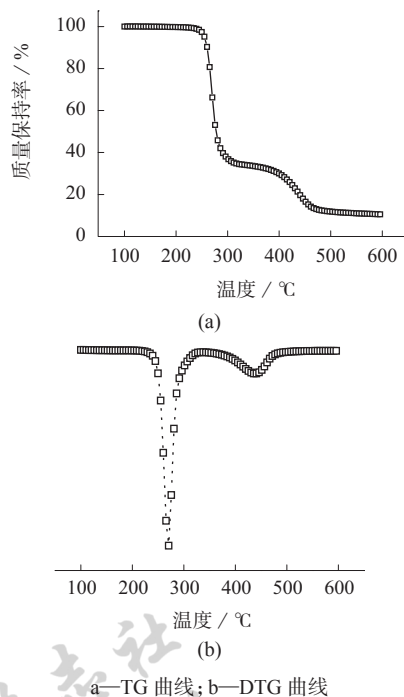


图1 Br-SBS的热失重曲线和微分热失重曲线

热稳定性的常用方法是在阻燃剂中加入热稳定剂,HT是一种低成本、无毒的稳定剂,已在PS及PS泡沫的阻燃中得到广泛应用^[23]。将Br-SBS质量5%的HT加入Br-SBS中得到TSFR,可明显提高Br-SBS的热稳定性,图2b表明,将TSFR置于试管中于210℃保温1 min后,颜色不变,同时酸碱试纸没有变色,表明在该条件下没有溴化氢释放,可能的原因是Br-SBS降解过程和聚氯乙烯相似,HT可以吸收溴化氢,阻止了Br-SBS的进一步降解。

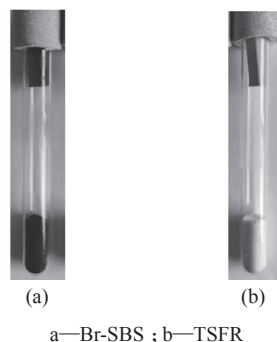


图2 阻燃剂样品于210℃保温10 min热老化后的照片

(2) 阻燃 PS-HI 的 TG 分析。

PS-HI及阻燃PS-HI的TG及DTG曲线如图3所示。

从图3可以发现,阻燃PS-HI复合材料有两个热失重阶段,第一个失重温度区间为260~300℃,由阻燃剂的降解产生气相卤素自由基所致;第二个失重温度区间为350~480℃,主要源于PS-HI的分

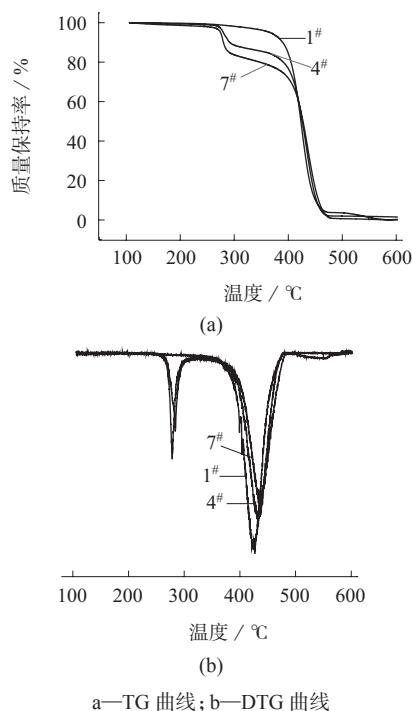


图3 PS-HI及阻燃PS-HI的TG及DTG曲线

解。在第一个热失重阶段,纯PS-HI在该区间没有明显降解,在PS-HI分解前阻燃剂就开始分解释放卤素自由基,4[#]样品中的Br-SBS释放溴自由基,7[#]样品中Br-SBS释放溴自由基,同时PE-C释放氯自由基。PS-HI少量分解的、非常活泼的氢自由基,被卤素自由基捕获,产生卤化氢。卤化氢可进一步捕捉燃烧反应的活性自由基,阻止了PS-HI材料的进一步降解,使得燃烧减弱或终止。在该阶段7[#]样品相比4[#]样品的热失重更多,表明7[#]样品在该失重阶段释放的卤素自由基更多。在第二个热失重阶段,1[#],4[#],7[#]样品的最大失重速率对应的温度分别为425,432,436℃,表明阻燃剂的加入提高了PS-HI的热稳定性。PS-HI体系引入Br-SBS在第一热失重阶段产生卤素自由基,可捕捉活泼的氢自由基,终止链式反应,使得第二热失重阶段的PS-HI热降解过程最大峰值点及降解起始延迟,提高了PS-HI复合材料的阻燃性能。PS-HI复合材料中引入PE-C后,PS-HI的降解起始点和过程最大峰值点进一步延后,表明PE-C进一步提高了复合材料的热稳定性和阻燃性能。温度继续升高,纯PS-HI和阻燃PS-HI体系的质量保持率都很低,表明复合材料的阻燃都是以气相阻燃为主。

2.2 垂直燃烧性能和LOI分析

PS-HI及阻燃PS-HI复合材料的垂直燃烧性能和LOI测试数据见表2。

表2 PS-HI及阻燃PS-HI复合材料的垂直燃烧性能和LOI测试数据

样品 编号	垂直燃烧性能 (1.6 mm)				LOI/ %
	t_1 / s	t_2 / s	是否滴落	等级	
1 [#]	燃烧至夹具		是	无等级	17.9
2 [#]	燃烧至夹具		是	无等级	18.6
3 [#]	> 20	> 20	是	无等级	26.5
4 [#]	1.5	1.7	否	V-0	27.1
5 [#]	0.9	1.1	否	V-0	28.0
6 [#]	1.1	1.3	否	V-0	27.4
7 [#]	1.0	1.2	否	V-0	27.6
8 [#]	0.9	1.0	否	V-0	27.9

注: t_1 为5根试样在第一次点燃10 s之后燃烧的平均时间; t_2 为5根试样在第二次点燃10 s之后燃烧的平均时间。

从表2可以发现,1[#]和2[#]样品燃烧测试过程中燃烧至夹具,且带火熔滴严重,垂直燃烧测试结果为无级别,LOI均低于20%;3[#]样品点燃后可以自熄,LOI有明显提升,可达26.5%; t_1 , t_2 均大于20 s,且燃烧时有滴落,垂直燃烧无级别;随着复合阻燃剂加入量的增加,4[#]和5[#]样品的垂直燃烧性能均达到V-0级别,且两次燃烧时间极短,无熔滴现象;LOI随着溴锑复合阻燃剂TSFR添加量增加而增大;加入PE-C可进一步提高样品的LOI,相对于4[#]样品,8[#]样品的LOI提高了0.8%。可能的原因是,随着PE-C的加入,复合材料中的卤素含量增加,但氯自由基相对于溴自由基阻燃效率较低,因此LOI提升不明显。

2.3 锥形量热分析

热释放速率(HRR)是指在预设的加热器热辐射热流强度下,样品点燃后单位面积上释放热量的速率,HRR值越大,火灾的危险性就越强。纯PS-HI及典型阻燃PS-HI复合材料的HRR曲线如图4所示,热释放速率峰值(p-HRR)、到达p-HRR的时间、火灾增长速率指数(FIGRA)、质量损失速率峰值(p-MLR)、CO和CO₂释放速率峰值(p-CO和p-CO₂)及热释放总量(THR)见表3。

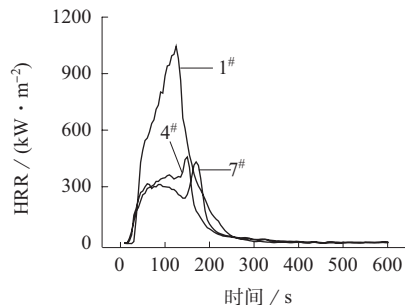


图4 纯PS-HI及典型阻燃PS-HI复合材料的HRR曲线

从图4和表3可以看出,相对于1[#]样品,纯PS-HI体系引入阻燃剂TSFR后,4[#]样品的HRR下降明显,HRR下降了56.2%,峰值点出现延后了

表3 纯 PS-HI 及典型阻燃 PS-HI 复合材料锥形量热分析数据

样品编号	p-HRR/(kW·m ⁻²)	到达 p-HRR 的时间/s	FIGRA	p-MLR/(g·s ⁻¹)	p-CO/(kg·kg ⁻¹)	p-CO ₂ /(kg·kg ⁻¹)	THR/(MJ·m ⁻²)
1 [#]	1045.5	125	8.36	0.32	4.01	111.6	106
4 [#]	458.3	150	3.06	0.28	0.55	7.1	53.3
7 [#]	431.5	170	2.54	0.24	3.05	52.7	55.5

25 s; 纯 PS-HI 体系引入 TSFR 和 PE-C 后, 7[#] 样品的 HRR 进一步降低, HRR 峰值下降了 58.7%, 峰值点出现延后了 45 s。FIGRA 是材料热释放速率峰值与到达峰值时间的比值, 可预测火蔓延速率, 评价火势大小。FIGRA 可以对材料的火灾危险性进行综合分析, 其值越大, 火灾危险性越高, 材料发生轰燃的概率也越高。从表 3 可以看出, 1[#], 4[#], 7[#] 样品的 FIGRA 和 THR 明显减小。此外, 1[#], 4[#], 7[#] 样品的 P-MLR 也依次减少, 表明测试试样点燃过程的最大质量损失率降低。

含卤阻燃体系的最大缺点是燃烧时产生出大量烟雾和毒气。从表 3 可看出, 1[#] 样品的 p-CO 和 p-CO₂ 最大, 分别为 4.01 kg/kg 和 111.6 kg/kg; 引入 TSFR 的 4[#] 样品最小, 分别为 0.55 kg/kg 和 7.1 kg/kg; 引入 TSFR 和 PE-C 的 7[#] 样品的 p-CO 和 p-CO₂ 分别为 3.05 kg/kg 和 52.7 kg/kg, 相对 1[#] 样品有明显降低, 但相对于仅引入 TSFR 的 4[#] 样品增大明显, 分别增大 454.5% 和 642.3%。众所周知, 在火灾中, p-CO 和 p-CO₂ 越低, 逃生时间越充分。因此, PS-HI 中引入 TSFR 对火灾救援和逃生是非常有益的, 但加入 TSFR 和 PE-C 后, 烟雾的产生量变大, 降低了阻燃效果。

2.4 耐冲击性能分析

纯 PS-HI 及阻燃 PS-HI 复合材料的缺口冲击强度如图 5 所示, 典型样品表面的 SEM 照片如图 6 所示。

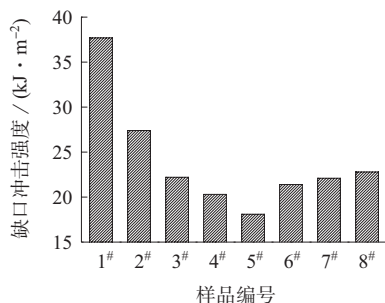


图5 纯 PS-HI 及阻燃 PS-HI 复合材料的缺口冲击强度

从图 5 可以看出, 添加 4 份无机协效剂 Sb₂O₃ 的 2[#] 样品的缺口冲击强度大幅度下降, 从 37.7 kJ/m² 下降到 27.4 kJ/m²。由图 6a 可以看出, 2[#] 样品中白色颗粒状的 Sb₂O₃ 分布于 PS-HI 基材中, 无机粒子的引入使聚合物的脆性增加, 导致 PS-HI 的缺

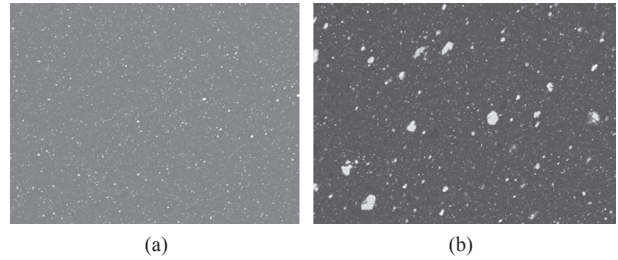
a—2[#] 样品; b—4[#] 样品

图6 典型样品表面 SEM 照片 (放大 200 倍)

口冲击强度下降, 且下降幅度较大。添加 13, 16, 19 份复合阻燃剂 TSFR 的 3[#], 4[#], 5[#] 样品的缺口冲击强度分别为 22.2, 20.3, 18.1 kJ/m², 表明随着复合阻燃剂用量的增加, 阻燃复合材料的缺口冲击强度逐渐减小。由图 6b 可以看出, 4[#] 样品中 Br-SBS 成白色颗粒状分布于 PS-HI 基材中, 虽然阻燃剂 Br-SBS 存在大量的苯乙烯链段, 与 PS-HI 的相容性较好, 但因其加工过程未能完全熔化, Br-SBS 在 PS-HI 中形成了相分离。阻燃 PS-HI 复合材料缺口冲击强度的降低一方面是因为无机刚性粒子 Sb₂O₃ 使得阻燃 PS-HI 复合材料脆性增加, 导致缺口冲击强度明显下降, 另一方面是因为大量的 Br-SBS 形成了相分离。从图 5 还可以看出, 添加 16 份复合阻燃剂 TSFR 后, 随着 PE-C 加入量的增加, 阻燃 PS-HI 复合材料的缺口冲击强度逐渐提高, 原因是 PE-C 在分散相 (无机粒子和 Br-SBS) 和 PS-HI 基材之间形成中间相, 增强了界面粘结, 提高了应力传递和能量耗散效果。

3 结论

(1) 大分子阻燃剂 Br-SBS 热稳定性差, 应用于 PS-HI 阻燃时需要进行热稳定化处理, 添加 HT 可明显提升 Br-SBS 的热稳定性。

(2) 大分子阻燃剂 Br-SBS 协效 Sb₂O₃ 阻燃 PS-HI 阻燃效率高, 当 PS-HI 和复合阻燃剂 TSFR 的用量分别为 83.5, 16 份时, 阻燃 PS-HI 复合材料的垂直燃烧等级达到 V-0 级, LOI 为 27.1%。锥形量热分析表明, 相比 PS-HI 基材, 阻燃 PS-HI 复合材料的热释放速率、热释放速率峰值、热释放总量和火灾增长速率指数均有明显降低, 减少了 PS-HI 材料在燃烧过程中的热释放, 延缓了火焰传播速率; 生成有毒有害气体 CO, CO₂ 的释放速率峰值明显降

低,说明 Br-SBS 抑制了燃烧过程中的烟雾生成量和减少了毒性。

(3) PS-HI 复合材料中加入 TSFR 和 PE-C 可进一步降低热释放速率峰值和质量损失速率峰值,但 CO 和 CO₂ 的释放速率峰值增大。

(4) SEM 分析结果表明, Br-SBS 在 PS-HI 基体树脂中并未完全熔融,降低了制品的缺口冲击强度, PE-C 与 Br-SBS 等复配,可以进一步提升 PS-HI 的缺口冲击性能。

参考文献

- [1] Zhang Jinzhu, Wang Xin, Lu Lude, et al. Preparation and performance of high-impact polystyrene (HIPS) / nano-TiO₂ nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 87(3):381–385.
- [2] Oumer A N, Bachtar D. Modeling and experimental validation of tensile properties of sugar palm fiber reinforced high impact polystyrene composites[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15:334–339.
- [3] 刘向峰,张军,张和平. 高抗冲聚苯乙烯 / 蒙脱土复合材料的阻燃性研究 [J]. 高分子学报, 2004, 37(5):650–655.
Liu Xiangfeng, Zhang Jun, Zhang Heping. Studies on flame retardancy of HIPS / montmorillonite composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004, 37(5):650–655.
- [4] 秦旺平,付锦峰,肖鹏,等. 新型低卤阻燃 PS-HI 材料的制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1):101–105.
Qin Wangping, Fu Jinfeng, Xiao Peng, et al. Properties and preparation of novel low-halide flame retardant PS-HI materials[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):101–105.
- [5] Liu Jichun, Li Hang, Chang Haibo, et al. Structure and thermal property of intumescent char produced by flame-retardant high-impact polystyrene / expandable graphite / microencapsulated red phosphorus composite[J]. Fire and Materials, 2019, 43(8):971–980.
- [6] 田赫,李迎春,蔡智奇,等. 环保型溴系阻燃剂研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(9):142–147.
Tian Cheng, Li Yingchun, Cai Zhiqi, et al. Research progress on environmental-friendly brominated flame retardants[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):142–147.
- [7] 刘振洋,揣成智. 高抗冲聚苯乙烯增韧及阻燃性 [J]. 塑料, 2016, 45(2):51–53.
Liu Zhenyang, Chuai Chengzhi. Toughening and flame retardant of high impact polystyrene[J]. Plastics, 2016, 45(2):51–53.
- [8] 胡国文,陈攀,成苗,等. DBDPE / Sb₂O₃ 协同阻燃 HIPS 氧指数及其加工性能的影响因素研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(11):36–39, 44.
Hu Guowen, Chen Pan, Cheng Miao, et al. Study on effect factors of oxygen index value of DBDPE / Sb₂O₃ synergetic flame retardant HIPS and its processing properties[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):36–39, 44.
- [9] He Mingjing, Luo Xiaojun, Chen Manying, et al. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane in fish from a river system in a highly industrialized area, South China[J]. Science of the Total Environment, 2012, 419:109–115.
- [10] Sun F, Kolvenbach B A, Nastold P, et al. Degradation and metabolism of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in submerged soil and soil-plant systems[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24):14 291–14 299.
- [11] Gorga M, Martinez E, Ginebreda A, et al. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2013, 444:51–59.
- [12] 王良民,王龙礼,李艳,等. 氯化聚乙烯对溴代三嗪在 HIPS 中析出的影响 [J]. 塑料, 2021, 50(2):11–14, 18.
Wang Liangmin, Wang Longli, Li Yan, et al. Effect of chlorinated polyethylene on the blooming of tri(tribromophenyl) cyanurate in high impact polystyrene[J]. Plastics, 2021, 50(2):11–14, 18.
- [13] Li Xiangmei, Yang Rongjie. Study on blooming of tetrabromobisphenol a bis(2,3-dibromopropyl ether) in blends with polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1):20–24.
- [14] 陈梁,王浩杰,张灿,等. 高分子阻燃剂 BPS 在 PS-HI 中的应用研究 [J]. 中国塑料, 2010, 24(12):94–97.
Chen Liang, Wang Haojie, Zhang Can, et al. Application of polymeric flame-retardant BPS in PS-HI[J]. China Plastics, 2010, 24(12):94–97.
- [15] Beach M W, Kearns K L, Davis J W, et al. Stability assessment of a polymeric brominated flame retardant in polystyrene foams under application-relevant conditions[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 55(5):3 050–3 058.
- [16] 陆波,王永齐,李鹏. 氯化聚乙烯对 ABS / PVC 合金性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(7):24–26.
Lu Bo, Wang Yongqi, Li Peng. Effect of chlorinated polyethylene on properties of ABS / PVC alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(7):24–26.
- [17] 李圆圆,付俊,张玲丽,等. 氮 - 磷协同阻燃聚酰胺 66 制备与性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):29–33, 60.
Li Yuanyuan, Fu Jun, Zhang Lingli, et al. Preparation and properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retarded polyamide 66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):29–33, 60.
- [18] Li Yingchun, Lyu Lida, Wang Wensheng, et al. Effects of chlorinated polyethylene and antimony trioxide on recycled polyvinyl chloride / acryl-butadiene-styrene blends: Flame retardancy and mechanical properties[J]. Polymer, 2020, 190. doi:10.1016/j.polymer.2020.122198.
- [19] 方武,亓文丽,赵建勋,等. 溴代三嗪 / 十溴二苯乙烷及 CPE 对 ABS 的增韧阻燃 [J]. 弹性体, 2018, 28(3):19–24.
Fang Wu, Qi Wenli, Zhao Jianxun, et al. Flame retardation and

