

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.04.018

新型阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备及性能

秦旺平,付锦锋,杨霄云,叶南彪,陈平绪

(金发科技股份有限公司企业技术中心,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:加入自制有机成炭剂,利用溴锑阻燃剂与成炭剂的协效阻燃作用,并采用苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)进行增韧,制备了一种新型阻燃高抗冲聚苯乙烯树脂(PS-HI)。通过力学性能、数字化冲击仪、热分析、锥形量热的分析方法,研究新型阻燃 PS-HI 的综合性能及燃烧行为。结果表明,新型阻燃 PS-HI 的韧性提高了 16%,密度降低了 0.6%,流动性提高了 6%,具有较低的热释放和烟释放,阻燃效率较高,综合性能优异,相对于目前传统的阻燃 PS-HI 材料,具有较大的技术创新性,产品性能方面具有明显的优势,满足了目前产品发展的新需求。

关键词: 阻燃 PS-HI; 数字化冲击仪; 锥形量热法; 燃烧行为

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)04-0094-04

Preparation and Performance of New Type of Flame-Retardant PS-HI

Qin Wangping, Fu Jinfeng, Yang Xiaoyun, Ye Nanbiao, Chen Pingxu

(National-certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., LTD., National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510663, China)

Abstract: A new type of flame-retardant high impact polystyrene resin (PS-HI) was prepared by using the synergistic flame-retardant effect of bromine-antimony flame retardant and self-made organic char-forming agent, styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS) as flexibilizer. Through the analysis methods of mechanical properties, the digital impact instrument, thermal analysis, cone calorimetry, comprehensive performance and burning behavior of new flame-retardant PS-HI were studied. The results show that the toughness of the new flame-retardant PS-HI is increased by 16%, the density is reduced by 0.6%, the fluidity is increased by 6%, it has lower heat release and smoke release, higher flame retardant efficiency and excellent comprehensive performance. Compared with the current traditional flame-retardant PS-HI materials, new flame-retardant PS-HI have greater technological innovation and have obvious advantages in product performance which meet the new needs of current product development.

Keywords: flame-retardant high impact polystyrene resin; digital impact instrument; cone calorimetry; burning behavior

高抗冲聚苯乙烯树脂(PS-HI)具有优良的流动性、韧性和尺寸稳定性,可广泛应用于家用电器、办公用品和电子电气等领域^[1-3]。PS-HI属于典型的易燃聚合物,与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)一样^[4],极限氧指数只有18%,为满足产品达到相应安全规范标准要求,确保产品具有一定防火安全性^[5-8],传统的方法是通过使用溴系阻燃剂和三氧化二锑来达到一定的阻燃效果^[9]。但是在这种纯溴锑体系下,阻燃 PS-HI 材料的密度大,热稳定性差,模具腐蚀性严重,具有较多应用缺点。笔者通过

使用有机成炭剂,制备了一种新型阻燃 PS-HI 材料,对综合力学性能进行了分析研究,采用锥形量热法对阻燃 PS-HI 的燃烧行为进行了分析和表征^[10-14]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS-HI: STYRONA-TECH 1300, 陶氏化学公司;

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS): YH-792E, 中石化巴陵石化公司;

十溴二苯乙烷: SAYTEX 4010, 美国雅宝公司;

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB0302005), 广州市科技计划项目(201710010176)

通信作者: 秦旺平, 硕士, 主要从事高分子材料阻燃性能方面的研究 E-mail: qinwangping@kingfa.com

收稿日期: 2021-01-28

引用格式: 秦旺平, 付锦锋, 杨霄云. 新型阻燃高抗冲聚苯乙烯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(4):94-97.

Qin Wangping, Fu Jinfeng, Yang Xiaoyun, et al. Preparation and performance of new type of flame-retardant PS-HI[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):94-97.

Sb_2O_3 : S-04N, 山东淄博金亿化工有限公司;
抗滴落剂: 905-ST, 黄山澳盛源科技有限公司;
抗氧剂: 1010, 168, 汽巴精细化工有限公司;
硬脂酸锌: BS-2818, 江西宏远化工有限公司;
有机成炭剂: 自制。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-100A 型, 张家港市鑫华荣精密机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京瑞亚有限公司;

注塑机: B-920 型, 浙江海天公司;

熔体流动速率仪: ZR21452 型, 美斯特试验机(济南)有限公司;

万能试验机: H10K-S 型, Hounsfield 公司;

冲击试验机: HIT 型, 德国 Zwick 公司;

UL 94 垂直燃烧仪: HVUL-2 型, 美国 ATLAS 公司;

热重(TG)分析仪: TG209c 型, 德国 NETZSCH 公司;

锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

采用 PS-HI 作为树脂基体, 溴锑阻燃体系, 使用 SBS 进行增韧, 自制有机成炭剂, 制备阻燃 PS-HI, 其配方组成见表 1。

表 1 阻燃 PS-HI 配方表

材料名称	传统阻燃 PS-HI	新型阻燃 PS-HI
PS-HI	78	79.5
十溴二苯乙烷	12	9.5
成炭剂		0.5
Sb_2O_3	4	4.5
SBS	5	5
抗氧剂 1010	0.2	0.2
抗氧剂 168	0.2	0.2
抗滴落剂 905-ST	0.2	0.2
硬脂酸锌	0.4	0.4

将 PS-HI 树脂、阻燃剂和加工助剂等按配方指定比例加入高混机中先进行预混, 然后将预混物投入到双螺杆挤出机进行挤出造粒, 双螺杆挤出机的螺筒温度分 10 段控制, 温度范围在 170~200℃, 主机转速 1000 r/min, 喂料转速 350 r/min。挤出造粒制备出阻燃 PS-HI 粒子。将该粒子在 80℃条件下干燥 2~3 h, 由精密注塑机(注射温度 180~200℃)注塑成为标准测试样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527-2-2012 进行测定, 拉伸速度为 50 mm/min;

弯曲性能按 ISO 178-2010 进行测定, 弯曲速度为 2 mm/min;

Izod 缺口冲击强度测试按 ISO 180-2000 进行测定;

熔体流动速率测试按 ISO 1133-1-2011 进行测定;

密度测试按 ISO 1183-1-2012 进行测定;

垂直燃烧性能测试按 UL 94-2016 测定;

TG 测试: 温度为 230℃, 升温速率为 20℃/min, 气氛为氮气;

锥形量热测试按照 ISO 5560-1-1997 测试, 能量 50 kW, 测试温度为 790℃, 湿度 55%。

2 结果与讨论

2.1 物理和力学性能

表 2 是三种材料的物理和力学性能测试结果, 阻燃 PS-HI 相对 PS-HI 树脂, 拉伸强度和断裂伸长率下降, 弯曲强度提升, 这主要与材料体系中的阻燃剂填充有关, 阻燃性能均达到了 1.6 mm V-0 等级, 具有优异的物理综合性能。

表 2 阻燃 PS-HI 的物理性能

项目	PS-HI	传统阻燃 PS-HI	新型阻燃 PS-HI
拉伸强度 / MPa	28	26	27
断裂伸长率 / %	44	32	34
弯曲强度 / MPa	41	43	42
弯曲弹性模量 / MPa	2132	2131	2212
阻燃等级 (1.6 mm)	HB	V-0	V-0

图 1 是三种材料的 Izod 缺口冲击强度、密度和熔体流动速率的测试结果, 与传统阻燃 PS-HI 相比, 新型阻燃 PS-HI 具有较高的韧性, 较低的密度, 较好的流动性, 综合性能较好, 韧性提高了 16%, 密度降低了 0.6%, 流动性提高了 6%。

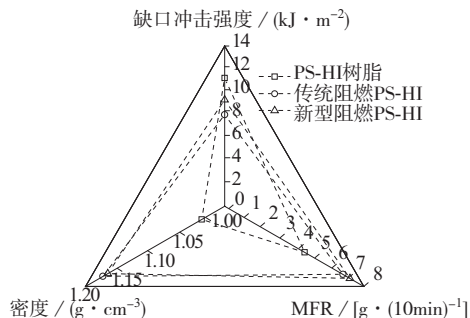


图 1 阻燃 PS-HI 的力学性能

图 2 是阻燃 PS-HI 的加速度-时间曲线。由图 2 可知, 材料的韧性越好, 断裂需要的加速度越大, 材料的加速度依次增大, 摆锤与试样发生作用力后, PS-HI 树脂的加速度最大, 新型阻燃 PS-HI 的加速

度高于传统阻燃 PS-HI,加速度越低说明裂纹越容易形成,材料的韧性越差。传统阻燃 PS-HI 受力后容易产生大裂纹,导致快速开裂,并在较短的时间内加速度出现最大值,而新型阻燃 PS-HI 在多次受力后加速度达到最大值,出现最大加速度的时间也较晚,说明新型阻燃 PS-HI 具有较好的韧性。

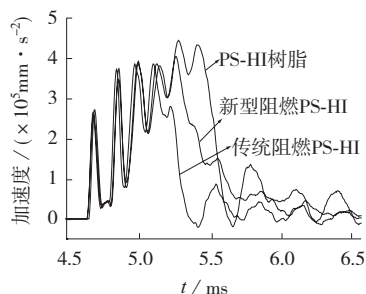


图2 阻燃 PS-HI 的加速度-时间曲线

2.2 热分析

图3是三种材料的 TGA 测试结果,具体数据见表3,阻燃 PS-HI 的 TGA 曲线出现两个失重阶段,第一个阶段是阻燃剂的分解,第二个阶段是树脂的分解,新型阻燃 PS-HI 质量损失 2% 的分解温度 ($T_{2\%}$) 高于传统阻燃 PS-HI,两个失重阶段的最大分解温度 (T_1 , T_2) 较高,具有较好的热稳定性,从表3质量保持率来看,新型阻燃 PS-HI 质量保持率较高,说明成炭剂具有一定成炭作用。

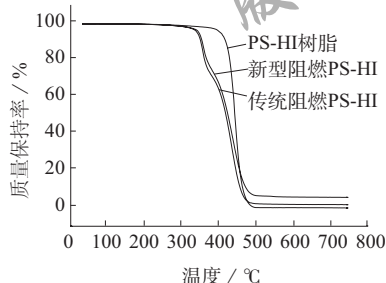


图3 阻燃 PS-HI 的 TG 曲线

表3 阻燃 PS-HI 的 TG 性能

样品	$T_{2\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_1/^{\circ}\text{C}$	$T_2/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%
PS-HI 树脂	369.9	/	442.6	0.06
传统阻 PS-HI	316.2	356.5	433.0	1.173
新型阻 PS-HI	318.6	358.3	437.7	5.68

2.3 锥形量热测试

图4是三种材料热释放速率 (HRR) 曲线, PS-HI 树脂具有最大热释放速率,传统阻燃 PS-HI 与新型阻燃 PS-HI 的最大热释放速率接近,但新型阻燃 PS-HI 最大热释放速率出现时间较早、持续时间较短、燃烧过程较缓和,未出现剧烈燃烧现象^[12]。

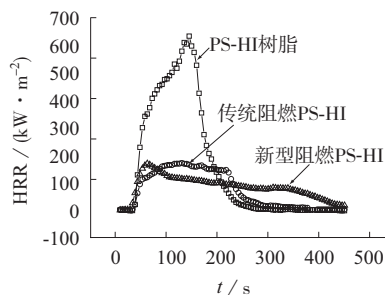


图4 阻燃 PS-HI 的热释放速率曲线

表4是三种材料的锥形量热测试结果,新型阻燃 PS-HI 具有较低的平均热释放速率 (HRR^*) 及热释放总量 (THR),在成炭剂与溴系阻燃的协效阻燃作用下,具有更好的阻燃性能。

表4 阻燃 PS-HI 的锥形量热测试结果

样品	$\text{HRR}^*/(\text{kW} \cdot \text{m}^{-2})$	$\text{THR}/(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2})$
PS-HI 树脂	164	71
传统阻燃 PS-HI	91	32
新型阻燃 PS-HI	65	31

图5是三种材料的 THR 曲线, PS-HI 树脂具有最大的 THR,新型阻燃 PS-HI 比传统型阻燃 PS-HI 的热释放总量低,在新型成炭剂的作用下, PS-HI 树脂的燃烧不剧烈,在较低的含量下,燃烧行为的差异性非常明显,具有较高的阻燃协效性,主要与新型阻燃体系的阻燃机理有关。

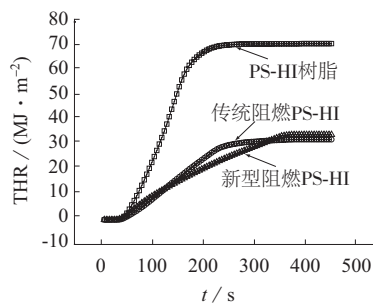


图5 阻燃 PS-HI 的热释放总量曲线

图6是三种材料的烟生成速率 (SPR) 结果, PS-HI 树脂属于易燃性聚合物,燃烧过程较快较充分,最大烟释放速率出现时间较晚,持续时间较短。由图6可知,传统阻燃 PS-HI 的 SPR 最大,最大烟

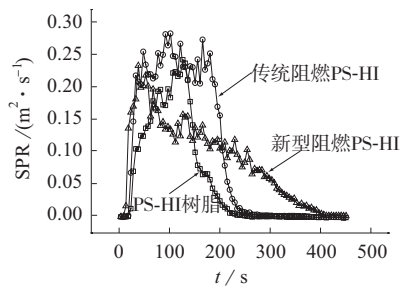


图6 阻燃 PS-HI 的烟生成速率曲线

成速率持续时间最长,这与溴锑阻燃机理有关。新型阻燃 PS-HI 烟生成速率最低,出现最大烟生成速率的时间较快,持续时间最短,达到最大值后燃烧反应很快得到抑制,烟生成速率急速下降,这与其热释放特点呈现了较好相关性,在较短时间内出现最大热释放,但在此温度下,阻燃剂的阻燃效率得到高效发挥,使得燃烧反应得到快速遏制,烟释放和热释放快速下降,燃烧过程也较缓和。图 7 是三种材料的烟生成总量 (TSP) 结果, PS-HI 树脂不含阻燃剂,燃烧过程快速而充分,烟释放总量较低,两种阻燃 PS-HI 的烟释放总量均较大,这主要是由于溴系阻燃 PS-HI 在燃烧过程中产生大量溴化氢气体,烟生成总量较大。新型阻燃 PS-HI 具有较低的溴含量,在成炭剂的作用下,在燃烧过程中总烟释放量较低,火灾危害性较低,具有独特的燃烧行为特点。

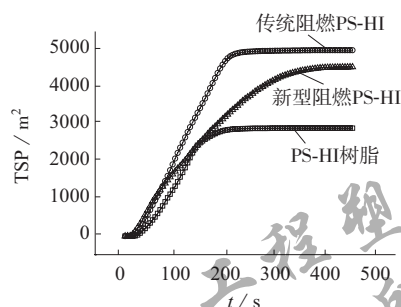


图 7 阻燃 PS-HI 的烟生成总量曲线

3 结论

(1) 新型阻燃 PS-HI 具有较好的韧性、较低密度、较高流动性,综合力学性能优异。

(2) 新型阻燃 PS-HI 具有较好的热稳定性,具有促进成炭的作用。

(3) 新型阻燃 PS-HI 具有较低的热释放、较低的烟释放、阻燃效率高,可明显抑制 PS-HI 树脂的剧烈燃烧,具有较好的阻燃性。

参考文献

- [1] 吴中伟,张慧,潘智勇.HIPS 增韧阻燃改性[J].塑料,2010,39(5):10-13.
Wu Zhongwei, Zhang Hui, Pan Zhiyong. Toughening and flame retardant modification of HIPS[J]. Plastic, 2010, 39(5):10-13.
- [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(2):334-339.
- [3] Heindl M, Sommer M K, Munstedt H. Morphology development in polystyrene / polyethylene blends during uniaxial elongational flow[J]. Rheologica Acta, 2004, 44(1):55-70.
- [4] Braga N F, Lachance A M, Liu B, et al. Influence of compatibilizer and carbon nanotubes on mechanical, electrical, and barrier properties of PTT / ABS blends[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2019, 2(3):121-125.
- [5] 周健. 无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(4):19-21.
Zhou Jian. Development of the non-halogen inflame-retardant HIPS [J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(4):19-21.
- [6] 肖望东. 阻燃 HIPS 及其耐候性的研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7):5-7.
Xiao Wangdong. Study on the flame-retardant HIPS and its weather resistance[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(7):5-7.
- [7] 崔文广,郭奋,陈建峰,等.HIPS 的阻燃及增韧研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(1):4-8.
Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng, et al. Study on inflaming retarding and toughening of high impact polystyrene[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34 (1):4-8.
- [8] Cui Wenguang, Guo Fen, Chen Jianfeng. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene[J]. Fire Safety Journal, 2007, 42(3):232-239.
- [9] 李建军,黄险波,蔡彤旻. 阻燃苯乙烯塑料[M]. 北京:科学出版社,2003:4-9.
Li Jianjun, Huang Xianbo, Cai Tongmin. Flame retardant styrene plastics[M]. Beijing:Science Press, 2003:4-9.
- [10] 欧育湘.Exolit 系列新型无卤低烟低毒阻燃剂[J]. 塑料科技, 2001, 1(1):1-4.
Ou Yuxiang. Non-halogen, low-smoke and low-foxicity flame retardants-exolit series[J]. Plastics Science and Technology, 2001, 1(1)1-4.
- [11] 李斌,王建祺. 聚合物材料燃烧性和阻燃性的评价—锥形量热仪 (CONE) 法[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(5):15-19.
Li Bin, Wang Jianqi. Combustion and flame retardation of polymer materials-cone calorimetry[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998, 14(5):15-19.
- [12] 舒中俊,徐晓楠,杨守生,等. 基于锥形量热仪试验的聚合物材料火灾危险评价研[J]. 高分子通报, 2006(5):37-44.
Shu Zhongjun, Xu Xiaonan, Yang Shousheng, et al. Integrated assign fire hazard of polymer based on data of cone calorimeter[J]. Polymer Bulletin, 2006(5):37-44.
- [13] 王梅,胡云楚,袁丽萍.CONE 法研究聚磷酸铵和硼酸对环氧树脂复合材料的阻燃作用[J]. 塑料工业, 2011, 39(3):88-91.
Wang Mei, Hu Yunchu, Yuan Liping. The flame retardant effect of ammonium polyphosphate and boric acid on epoxy resin composites was studied by CONE[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(3):88-91.
- [14] 钱伟,李湘洲,吴志平. 基于锥形量热仪试验的生物质基阻燃涂料阻燃抑烟性能评价[J]. 广东化工, 2016, 43(5):93-96.
Qian Wei, Li Xiangzhou, Wu Zhiping. Evaluation of flame retardant and smoke suppression performance of biomass-based flame retardant coatings based on cone calorimeter test[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(5):93-96.