

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.023

新型低卤阻燃 PS-HI 材料的制备与性能

秦旺平,付锦峰,肖鹏,叶南飙

(金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663)

摘要:采用新型阻燃成炭剂,经过熔融共混技术制备低卤阻燃高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 材料。通过锥形量热、垂直燃烧、力学性能分析,热重分析和扫描电子显微镜等测试方法,研究了低卤阻燃 PS-HI 材料的综合性能。结果表明,新型低卤阻燃 PS-HI 材料气相阻燃作用明显,具有较低的密度,较好的热稳定性,较好的耐腐蚀性,较好的耐热蠕变性能,阻燃性能稳定,同时该材料具有优异的力学性能和加工性能。

关键词:阻燃高抗冲聚苯乙烯;锥形量热法;模具腐蚀性;热稳定性

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0101-05

Properties and Preparation of Novel Low-Halide Flame Retardant PS-HI Materials

Qin Wangping, Fu Jinfeng, Xiao Peng, Ye Nanbiao

(National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: A new type of flame retardant was used to prepare a low-halogen flame-retardant high impact polystyrene (PS-HI) material by melting and blending technology. The comprehensive properties of low-halogen flame retardant PS-HI material were investigated by cone calorimeter, vertical combustion (UL 94), static thermal mechanical analyzer, TG and SEM. The results show that: new type low-halogen flame retardant PS-HI material has flame retardant action of the gas phase which is obvious, the density is lower, the thermal stability is better, the mould is less corrosive, the thermal creep performance is better, the flame retardant performance is relatively stable, the mechanical properties and processability of low-halogen flame retardant PS-HI are excellent.

Keywords: flame retardant high impact polystyrene; cone calorimeter; mould causticity; thermal stability

高抗冲聚苯乙烯 (PS-HI) 具有较好的防潮防水性能,良好的力学性能,成型加工性能和尺寸稳定性等,广泛应用于家用电器、电子电器、办公用品等行业。然而,PS-HI 的极限氧指数 (LOI) 只有 18%,属于易燃材料,燃烧过程中熔融滴落严重且释放大黑烟^[1-2],用 PS-HI 成型具有防火要求的制件时,必须赋予阻燃性能^[3]。PS-HI 材料的阻燃改性经历了较长时间的发展,已经形成了卤系阻燃、磷系阻燃、无机阻燃和粘土阻燃等多种产品种类,卤系阻燃产品技术最成熟,市场应用面最广泛^[4],但卤系阻燃材料易引起环境污染问题,随着人类对环保的日益关注,欧盟制定了更为严格的关于卤系阻燃丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料的回收处理标准^[5],全球三大阻燃剂公司雅保、大湖、死海溴加大了无卤阻燃剂的

开发^[6]。卤系阻燃材料存在模具腐蚀性大,瓦斯气多,材料密度大,成本高等问题,低卤阻燃材料可以很好地弥补这些不足,逐渐成为市场的发展需求。

基于无卤阻燃剂的技术现状,如果不添加易成炭的聚苯醚 (PPE) 树脂,较难开发出具有市场应用价值的无卤阻燃级别为 V-0 的 PS-HI,目前无卤阻燃 PS-HI 材料只是停留在 V-2 阻燃等级的水平,因此为了优化卤系阻燃材料的阻燃性能,笔者开发了一种低卤阻燃 PS-HI 材料,并对综合性能进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS-HI : HP8250,台湾化学纤维股份有限公司;
苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) :

通讯作者: 秦旺平,硕士,工程师,主要从事高分子材料阻燃性能关键技术,协效复合阻燃技术和新型功能阻燃材料开发 E-mail: qinwangping@kingfa.com.cn

收稿日期: 2017-11-12

引用格式: 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,2017,46(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, 2017, 46(1):101-105.

LG501S,韩国 LG 化学公司;

十溴二苯乙烷: SAYTEX 4010,以色列死海溴集团;

Sb_2O_3 : 山东淄博金亿化工有限公司;

抗滴落剂: 905-ST, 黄山澳盛源新材料科技有限公司;

抗氧剂: 1010 和 168, 汽巴精化有限公司;

硬脂酸锌: 江西宏远化工有限公司;

有机成炭剂: 自制。

1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-100A 型, 江苏张家港市科达机械有限公司;

双螺杆挤出机, SHJ-30 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: B-920 型, 浙江海天注塑机有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: ZR21452 型, 美斯特工业系统 (中国) 有限公司;

万能试验机: H10K-S 型, Hounsfield 公司;

冲击试验机: T92 型, 美国 Tinius Olsen 公司;

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;

扫描电子显微镜 (SEM): S250 型, 英国剑桥扫描电子显微镜公司;

静态机械分析 (TMA) 仪: Q400EM 型, 美国 TA 仪器公司;

标准锥形量热仪: FTT0007 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

将低 MFR 的 PS-HI 树脂、溴锑阻燃体系、SBS 增韧剂、自制的有机成炭剂等按表 1 配方加入高速混合机中先进行预混, 然后将预混物投入双螺杆挤出机挤出造粒, 双螺杆挤出机的机筒温度分 10 段控制, 温度控制在 170~200℃, 主机转速 1000 r/min, 喂料转速 350 r/min。挤出造粒制备阻燃粒料。将该粒料在 80℃ 条件下干燥 2~3 h, 通过精密注塑机其注射温度为 180~200℃, 注塑成标准试样。

表 1 阻燃 PS-HI 配方 份

阻燃剂	对比试样	实验试样
PS-HI	75	76.5
十溴二苯乙烷	14	11
Sb_2O_3	5	5
SBS	5	5
有机成炭剂		1.5
抗氧剂 1010	0.2	0.2
抗氧剂 168	0.2	0.2
抗滴落剂	0.2	0.2
硬脂酸锌	0.5	0.5

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040.1-2006 测试, 拉伸速率为 50 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 弯曲速率为 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试。测试条件为 200℃, 5 kg;

密度按 GB/T 1033.1-2008 测试;

高蠕变测试: 温度为 60℃, 载荷为 1 kg, 测试时间为 24 h;

垂直燃烧性能按 UL 94 测试;

TG 分析: 温度范围 50~750℃, 升温速率为 20℃/min, 氮气气氛; 锥形量热测试按照 ISO 5560-1 标准执行, 能量 50 kW, 测试温度为 790℃, 湿度 55%;

线性热膨胀系数: 温度范围为 0~70℃, 升温速率为 5℃/min, 测试流动方向;

SEM: 对粉末样品表面进行喷金, 电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 性能测试

对比试样和实验试样性能测试结果见表 2, 实验试样密度较低, 其余性能与对比试样接近, 具有稳定的 V-0 阻燃等级, 较好的刚性和流动性。

表 2 阻燃 PS-HI 性能测试结果

项目	对比试样	实验试样
拉伸强度 / MPa	27	28
断裂伸长率 / %	35	34
悬臂梁缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	10	10
弯曲强度 / MPa	45	45
弯曲弹性模量 / MPa	2133	2214
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	7.5	7.8
密度 / (g · cm ⁻³)	1.175	1.158
阻燃等级 (1.6 mm)	V-0	V-0

2.2 阻燃机理分析

传统表征材料燃烧性能的方法有 LOI 法、UL 94 标准中的水平燃烧法、垂直燃烧法与 NBS 烟箱法等, 这些评估手段的成本低, 实验比较容易, 但是实验条件与实际火情相差比较大, 锥形量热仪的试验环境与实际火情极为相似, 试验结果与大型实物燃烧试验结果之间存在非常好的相关性, 因此, 锥形量热仪广泛应用于材料燃烧性能评价^[7]。J.Zhang

等应用锥形量热仪研究阻燃聚丙烯的燃烧性能参数,讨论了该体系的气相阻燃和凝聚相阻燃机理^[8]。

图1是PS-HI树脂,对比试样和实验试样的热释放速率(HRR)曲线。从图1可见,纯PS-HI树脂的燃烧时间极短,点燃后经过很短的时间就达到了最大HRR,从最大HRR迅速地终止了热释放。这说明,纯PS-HI树脂的燃烧过程极为剧烈,火焰的扩展也非常迅速。对比试样和实验试样的HRR比纯PS-HI树脂降低很多,其最大HRR相当于PS-HI的37%左右,下降幅度达63%,热释放过程很平缓,没有非常尖锐的热释放峰出现,这说明对比试样和实验试样中的阻燃剂具有很好的阻燃作用,对PS-HI树脂的热释放发挥了很好的抑制作用。实验试样的HRR对比试样略大,说明成炭剂在替代溴系阻燃剂用量的同时,阻燃效率略低。

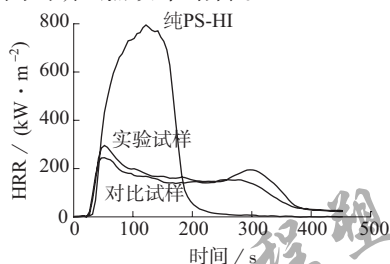


图1 PS-HI树脂、对比试样和实验试样的HRR曲线

图2和图3分别是PS-HI树脂,对比试样和实验试样的有效燃烧热(EHC)曲线和比消光面积(SEA)曲线。

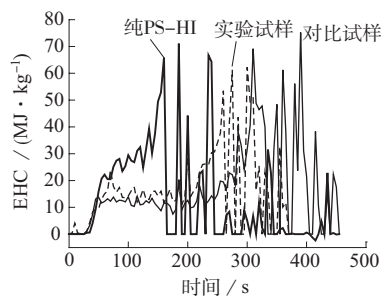


图2 PS-HI树脂、对比试样和实验试样的有效燃烧热(EHC)曲线

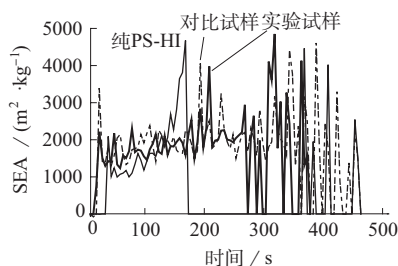


图3 PS-HI树脂、对比试样和实验试样的比消光面积(SEA)曲线

由图2可看出,在燃烧的前150 s,对比试样和实验试样的有效燃烧热均低于PS-HI树脂,说明在

初期阻燃剂发挥作用后燃烧不充分。由图3可看出,在燃烧的前130 s,对比试样和实验试样的SEA大于PS-HI树脂,生产的烟较大,说明在燃烧初期主要以气相阻燃机理为主。实验试样对比试样烟生产量较大,说明气相作用更强。EHC表明挥发性气体在气相火焰中的燃烧程度,SEA表明挥发单位质量的材料产生的烟,以积分面积表示其大小,在燃烧的前150 s, EHC降低和SEA增加,表明发挥气相阻燃作用,树脂燃烧不充分。

表3为PS-HI树脂,对比试样和实验试样的热释放性能结果。相比PS-HI树脂,对比试样和实验试样的平均热释放速率降低,说明阻燃效果很明显。

表3 热释放性能测试结果(均为平均值)

样品	HRR / (kW · m ⁻²)	EHC / (MJ · kg ⁻¹)	SEA / (m ² · kg ⁻¹)	MFR / (g · 10 min ⁻¹)
PS-HI	213	31	2970	0.07
对比试样	115	13	1899	0.08
实验试样	170	15	1865	0.1

2.3 热释放性能分析

图4是PS-HI树脂、对比试样和实验试样的热释放总量(THR)曲线。由图4可见,纯PS-HI树脂达到最大THR的时间很短,对比试样和实验试样的THR明显低于纯PS-HI树脂的THR,热释放过程缓慢,这说明阻燃剂可显著抑制PS-HI的热释放。实验试样的THR略高于对比试样,说明成炭剂相对溴系阻燃剂,抑制自由基裂解燃烧反应的作用稍弱,主要通过气相阻燃发挥阻燃作用。

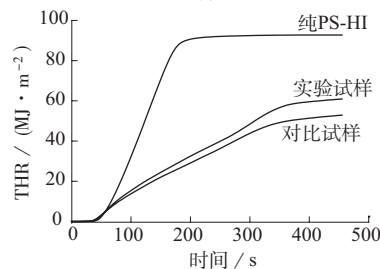


图4 PS-HI树脂、对比试样和实验试样的THR曲线

图5是PS-HI树脂、对比试样和实验试样的烟生成速率(SPR)曲线。

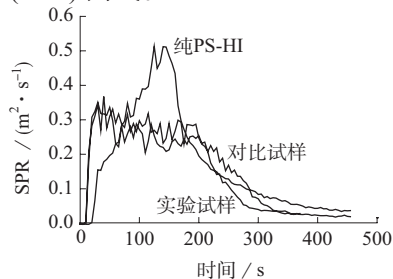


图5 PS-HI树脂、对比试样和实验试样的SPR曲线

相比PS-HI树脂,对比试样和实验试样的SPR

较快,在前 50 s 达到最大烟释放量,说明阻燃初期以气相作用为主。

表 4 为 PS-HI 树脂、对比试样和实验试样的热释放特点测试结果。相比 PS-HI 树脂,对比试样和实验试样的点燃时间 (TTI),平均 HRR(HRR*)、HRR 最大值 (pkHRR) 和 THR 均减少,说明材料越不易点燃,材料的阻燃性也就越好。pkHRR/TTI 减小,说明材料不易发生轰燃。与对比试样比较,实验试样的各项热释放项目结果均较高,阻燃效果不如对比试样,说明阻燃效率略低。

表 4 热释放性能测试结果

样品	TTI/s	HRR*/ (kW·m ⁻²)	pkHRR	THR/ (MJ·m ⁻²)	pkHRR/ TTI ⁽¹⁾
纯 PS-HI	20	213	795	93	40
对比试样	13	115	245	53	19
实验试样	10	170	339	61	34

注: 1) pkHRR/TTI 表示材料的轰燃性

图 6 为 PS-HI 树脂、对比试样和实验试样的 CO 生成速率,纯 PS-HI 树脂在燃烧 200 s 时 CO 的生产率达到最大,而对比试样和实验试样的 CO 生产速率明显低于 PS 树脂的 CO 生产速率,说明阻燃剂能够有效地抑制 CO 的生成速率,实验试样相对对比试样的 CO 最大生成速率时间更晚,说明具有更好的抑制 CO 生成作用。

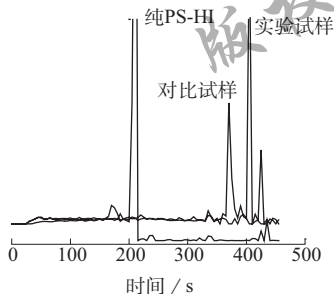
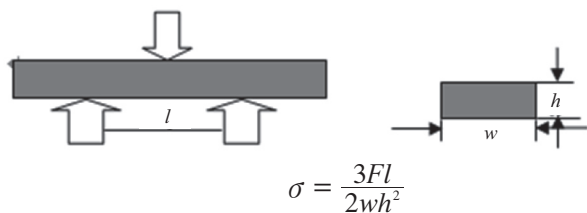


图 6 CO 生成速率曲线

2.4 高温蠕变测试

低卤阻燃材料具有较低的溴系阻燃剂添加量,对耐热性有一定改善,采用高温弯曲方法对其的耐热性进行了评估,测试方法如图 7 所示。



式中: σ —弯曲应力; F —施加的力; l —跨距; w —样条的长度;
 h —试样的厚度

图 7 高温蠕变测试及计算方法

测试结果见表 5。由表 5 看出,低卤阻燃产品具有较低的高温蠕变量及较好的耐热性。

表 5 高温弯曲蠕变测试结果

样品	弯曲蠕变量/mm
对比试样	4.5
实验试样	3.9

2.5 热稳定测试

阻燃 PS-HI 材料成型加工温度较高,为了保证良好的制件外观,材料需要有较好的热稳定性,采用恒温 TG 对材料的热稳定性进行了分析对比,结果如图 8 和表 6 所示,将对比试样与实验试样在 230℃ 恒温 70 min,比较质量损失的比例,由 TG 曲线可知,随着时间的延长,对比试样和实验试样的质量开始发生分解损失,对比试样的分解速率较大,质量损失较多,实验试样的热稳定性较好。

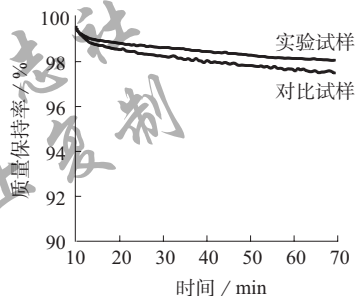


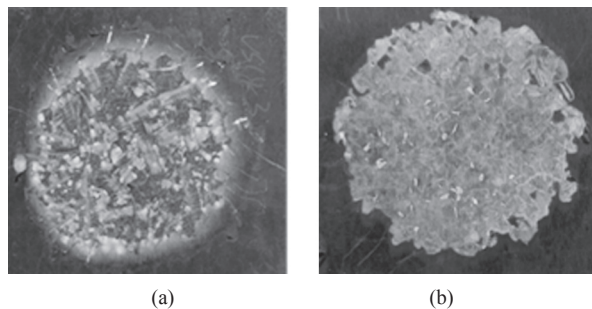
图 8 恒温 TG 曲线

表 6 恒温 TG 测试结果

试样	230℃ 恒温 70 min 的质量保持率/%
对比试样	97.49
实验试样	98.06

2.6 模具腐蚀性测试

为了分析表征材料对模具的腐蚀性,笔者选用 718 型号模具钢材,在 260℃ 的烘箱中,称取 10 g 对比试样和实验试样放在表面,平整铺开,烘烤 4 h,然后取出在室温放置 24 h,去除钢材表面的碳化物,比较材料下面钢材颜色的深浅,判断其对模具的腐蚀性。图 9 为对比试样与实验试样模具的腐蚀照片。



a—对比试样; b—实验试样

图 9 对比试样和实验试样模具的腐蚀照片

由图 9a 和图 9b 对比可知,放置实验试样的钢

材颜色较浅,放置对比试样的钢材发生严重变色,说明实验试样在高温下分解产生的卤化氢气体较少,对模具的腐蚀性较弱。

2.7 线性热膨胀系数

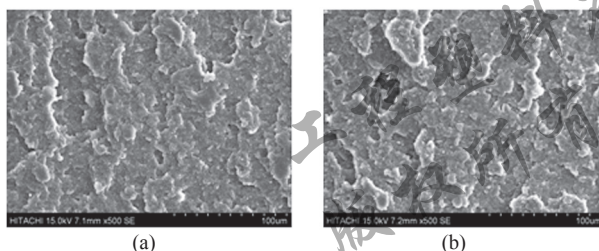
为了评估材料的尺寸稳定性,对比试样和实验试样从材料流动方向进行了线性热膨胀系数测试,温度为 0~70℃,实验结果如表 7 所示,实验试样的线性热膨胀系数低,说明具有更好的尺寸稳定性,主要因为实验试样减少了溴系阻燃剂的添加,针状结构的成炭剂,有助于提高材料的尺寸稳定性。

表 7 线性热膨胀系数测试结果

试样	流动方向测试值 / $[\mu\text{m} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}]$
对比试样	94.42
实验试样	94.35

2.8 表面形貌

图 10 为对比试样和实验试样的 SEM 照片。由图 10 可看到,各组分间处于良好的相容状态,成炭剂的添加对各组分的界面状态无较大影响,各组分分布相对均匀,使得材料保持了良好的力学性能。



a—对比试样; b—实验试样

图 10 对比试样和实验试样的 SEM 照片

3 结论

(1) 成炭剂具有较好的气相阻燃作用,可有效降低溴系阻燃剂的用量,阻燃等级达到 V-0 级。

(2) 低卤阻燃 PS-HI 材料具有较低的密度,较好的热稳定性和高温蠕变性能,较轻的模具腐蚀性,较低的线性热膨胀系数,综合性能优异。

(3) 低卤阻燃 PS-HI 材料各组分相容性好,具有

优异的力学综合性能,性价比较高。

参考文献

- [1] Wang D Y, Echols K D, Wilkie C A. Cone calorimetric and thermogravimetric analysis evaluation of halogen-containing polymer nanocomposites[J]. Fire Mater, 2005, 4(29):283-294.
- [2] Chang Suqin, Xie Tingxiu, Yang Guisheng. Effects of polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of HIPS composites[J]. Polymer, 2006, 91(12):3 266-3 273.
- [3] 李响, 钱立军, 孙凌刚, 等. 阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用 [J]. 塑料, 2003, 32(2):79-83.
Li Xiang, Qian Lijun, Sun Linggang, et al. Development of flame retardant and its application in flame retardant plastics[J]. Plastic, 2003, 32(2):79-83.
- [4] 唐若谷, 黄兆阁. 卤系阻燃剂的研究进展 [J]. 科技通报, 2012, 28(1):129-132.
Tang Ruogu, Huang Zhaoge. Research progress of halogen flame retardants[J]. Report of science and technology, 2012, 28(1):129-132.
- [5] 欧育湘, 干筱梅. 多溴二苯醚阻燃体系热裂及燃料产物的研究 [J]. 阻燃材料与技术, 1997, 2(1):7-12.
Ou Yuxiang, Gan Youmei. Study on thermal cracking and fuel product of polybromodiphenyl ether flame retardant system[J]. Flame Retardant Materials and Technology, 1997, 2(1):7-12.
- [6] 欧育湘. Exolit 系列新型无卤低烟低毒阻燃剂 [J]. 塑料科技, 2001(1):1-4.
Ou Yuxiang. Non-halogen, low-smoke and low-foxicity flame retardants-exolit series[J]. Plastic Science and Technology, 2001(1):1-4.
- [7] 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.
- [8] Zhang J, Silcock G H, Shields T J. Study of the combustion and fire retardancy of polyacrylonitrile and its copolymers by using cone calorimetry[J]. J Fire Sci, 1995, 13:141-161.

独石化高性能 PE100 管材专用料成功试产

独山子石化开发的高耐慢速裂纹增长性能聚乙烯 PE100 (简称 PE100-RC) 管材专用料成功试产,产品分子结构特性与进口料基本相当,标志着我国石油 PE 管材料家族又添新成员。

独山子石化公司研究院和乙烯厂结合 PE100-RC 管材标准,通过典型市售料结构剖析、分子量分布设计、聚合原料配方调整、结构—工艺关联性控制,最终成功试生产

PE100-RC 管材料 450 t。

此次开发的 PE100-RC 管材料将打破进口原料长期市场垄断,和独山子石化 PE100 级 PE 管材料 TUB121N3000, TUB121N3000B, UHXP-4808 形成管材专用料系列化等形成管材专用料系列化。

独山子石化开发的 PE100-RC 管材料进入市场后,将为大中城市、山地区域等施工条件恶劣的 PE 管道铺设提供更多的解决方案。
(中国石油新闻中心)