

# 阻燃剂对聚苯乙烯挤出发泡性能的影响

罗祎玮<sup>1</sup> 信春玲<sup>1</sup> 闫宝瑞<sup>1</sup> 郭亚峰<sup>1</sup> 李晓虎<sup>1</sup> 何亚东<sup>1,2\*</sup>

(北京化工大学 1. 机电工程学院; 2. 教育部高分子材料加工装备工程研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 利用超临界二氧化碳挤出发泡法制备了聚苯乙烯(PS)挤塑板,研究了新型复合阻燃剂(FR)的添加量对PS/FR体系流变特性的影响,表征测试了发泡材料的微观泡孔结构,并与国产阻燃剂(DFR)进行了比较,同时比较了不同FR添加量下发泡制品的阻燃性能。研究表明,FR的添加会降低树脂的黏度;在FR质量分数为3.5%时,发泡制品的表观密度和平均泡孔直径最小,泡孔密度最大,开孔率较低,同时制品的阻燃性能较好。

**关键词:** 聚苯乙烯; 阻燃剂; 流变特性; 泡孔形态; 阻燃性

**中图分类号:** TQ332

## 引言

挤塑聚苯乙烯泡沫塑料(XPS)作为一种目前常用的绝热材料,虽然具有优异的绝热性能、抗压缩强度等特性<sup>[1-2]</sup>,但是由于阻燃性不高,限制了其在建筑等领域的使用。添加阻燃剂是提高聚苯乙烯泡沫塑料阻燃性最简单有效的方式。其中,卤系阻燃剂(溴系为主)性价比最高、应用最广<sup>[3]</sup>,但是它会造成阻燃剂分解腐蚀设备、有毒元素在生物体内累积<sup>[4]</sup>等问题,因此新型环保阻燃剂得到了越来越多的关注。

阻燃剂等添加剂的使用同时会对聚苯乙烯等聚合物的挤出发泡过程和最终制品性能产生影响,包括流变性能、泡孔形态结构、力学性能、隔热性能等<sup>[5-7]</sup>。赵敏等<sup>[8]</sup>借助毛细管流变仪,研究了聚苯乙烯/阻燃剂体系的流变性能,发现填充阻燃剂的混合体系剪切黏度更小,更易受剪切速率的影响。卢家荣等<sup>[9]</sup>利用平板动态流变仪研究了高抗冲聚苯乙烯/阻燃剂体系在设定温度下动态流变性能对剪切速率以及温度的依赖性,并探讨其动态流变性能参数与阻燃剂含量的关系,得出体系的弹性较黏性强的结论。Radloff等<sup>[10]</sup>使用1,2-二(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙醚作为阻燃剂,考察它对高抗冲聚苯

乙烯(HIPS)结构与性能的影响,发现阻燃剂对HIPS的结晶状态没有影响,只是使材料的熔体黏度升高,冲击强度有所降低。

本文以新型环保阻燃剂与聚苯乙烯的共混体系为研究对象,通过分析体系的流变特性及其最终制品性能,初步探讨了环保阻燃剂对PS挤出发泡过程和发泡制品的影响方式。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料和仪器

#### 1.1.1 实验原料

聚苯乙烯,牌号PG-33,熔体流动速率8.0 g/min(200℃,5 kg),密度1.05 g/cm<sup>3</sup>,镇江奇美化工有限公司;复合阻燃剂(FR)母粒,CESA-flame SLA0425033,有效阻燃成分为小分子溴化物,质量分数约为35%,科莱恩化工(中国)有限公司;国产阻燃剂(DFR)母粒,六溴环十二烷(HBCD)质量分数为55%,滑石粉母粒,质量分数为50%,北京格瑞尔斯挤塑板设备有限公司;二氧化碳,纯度99.5%,北京氧气厂。

#### 1.1.2 实验仪器

ZE25A×30-UTX同向旋转双螺杆挤出机,德国克劳斯玛菲-贝尔斯托夫公司;ZSK25同向旋转双螺杆挤出机,德国WP公司;Polylab OS哈克多功能转矩流变仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;HYSA-JS-08超临界CO<sub>2</sub>定量泵,日本富士技术工业公司;SHR-25A高速混合机,张家港万科机械有限公司;S4700扫描电子显微镜(SEM),日本株式会社日立制作所;TG209C热重分析仪,德国耐驰公司;Ultra-

收稿日期: 2013-03-29

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2011BAD24B01)

第一作者: 男,1988年生,博士生

\* 通讯联系人

E-mail: heyd@mail.buct.edu.cn

foam 1000 开孔率测试仪, 美国康塔仪器公司; JA5003 分析天平, 上海恒平科学仪器有限公司; CFZ-3 型氧指数仪, 南京江宁分析仪器厂。

挤出发泡实验装置采用 ZE25A × 30-UTX 同向旋转双螺杆挤出机, 如图 1 所示。

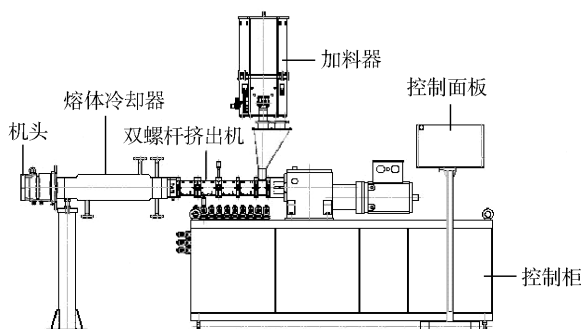


图 1 PS 挤出发泡实验装置

Fig. 1 Extrusion foaming device

表 1 各组实验配方、工艺参数及 185 °C 下测得的幂律模型主要参数

Table 1 Formulations and their variables in power-law equations at 185 °C and the experimental parameters

编号	原配方	修正后的配方	注气压力/MPa	机头压力/MPa	熔体温度/°C	$m/\text{Pa}\cdot\text{s}^n$	$n$
1	PS	PS	16.0	9.0	123	10034.2	0.4105
2	PS + 5% FR	PS + 1.75% FR	16.5	9.8	125	11947.7	0.3523
3	PS + 10% FR	PS + 3.5% FR	13.5	8.0	125	10516.1	0.3651
4	PS + 15% FR	PS + 5.25% FR	14.2	8.1	125	7916.3	0.4318
5	PS + 20% FR	PS + 7% FR	14.7	8.5	125	13502.6	0.3345
6	PS + 10% DFR	PS + 5.5% DFR	11.7	7.3	125	10082.9	0.3571

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 热失重分析

对两种阻燃剂进行热失重分析, 得出其阻燃剂含量及分解温度等信息。

#### 1.3.2 流变性能分析

用 WP 公司的双螺杆挤出机将 PS 树脂和两种阻燃剂按照表 1 的配方造粒, 使用哈克多功能转矩流变仪测试其流变性能, 得到物料的幂律方程及其曲线。

#### 1.3.3 泡孔结构参数测定

**表观密度** 按照 GB1033—1986 测试样品表观密度, 每个样品随机制备 5 个试样, 结果取平均值。

**开孔率** 将所得板材制品切成约 2 cm × 2 cm × 3 cm 的小块, 使用开孔率测定仪直接测得开孔率。

**泡孔直径和泡孔密度** 采用 SEM 观察制品喷金后的横截面, 利用 Image-Pro Plus 软件计算泡孔直径, 统计个数大于 100 个, 根据式(1)计算泡孔密度。

$$N_0 = \left( \frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\rho_m}{\rho_f} \quad (1)$$

其中,  $N_0$  为泡孔密度,  $\text{cm}^{-3}$ ;  $n$  为统计面积中的泡孔

### 1.2 样品制备

按照表 1 中的原配方质量分数称料(添加滑石粉母粒质量分数为 2%), 加入高速混合机混合均匀后, 将物料加入挤出发泡实验装置中进行发泡实验。首先调节 1 号配方的发泡生产工艺, 待稳定后取样, 记录工艺参数。随后的 5 组配方的发泡实验工艺参数均与第一组实验的工艺参数保持一致, 观察并记录实验过程中的压力、扭矩等参数, 待挤出稳定后取样。每组实验中,  $\text{CO}_2$  注入量为 5% (质量分数), 挤出机上各段温度依次为 180、180、175、175、180 °C, 螺杆转速 150 r/min, 所用机头为窄缝型流道的片材机头 40 mm × 1 mm × 1 mm。在加工过程中, 当含有二氧化碳发泡剂的物料从口模挤出后, 依次逐渐降低熔体冷却器和机头 3 区温度至 122、122、122、130 °C。实验过程中记录的各组工艺参数如表 1 所示, 其中配方内添加的 FR 均为质量分数。

数量;  $A$  为 SEM 照片中所选择的实际统计面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\rho_m$  为未发泡样品的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\rho_f$  为发泡样品的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 1.3.4 阻燃特性测试

**氧指数** 按照 GB/T2406.1—2008, 将发泡样品制成 100 mm × 7 mm × 7 mm 的样条, 利用氧指数仪测试样条的氧指数。

**自熄时间** 根据 SG232—81, 将发泡样品制成 120 mm × 25 mm × 10 mm 的样条。将试样置于与水平方向成 45° 角的方位, 用火源点燃 5 s 后, 移开火源, 同时用秒表记录火源离开后样品的持续燃烧时间, 每种试样试验 5 根样条, 以结果的平均值作为自熄时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阻燃剂母粒的热性能

从图 2 可看出, 复合阻燃剂和国产阻燃剂中阻燃成分的分解温度分别为 275 °C 和 300 °C, 在发泡温度范围内可以稳定存在, 满足加工要求。两种母粒中溴化物质量分数分别为 35% 和 55%, 而且复合

阻燃剂母粒中还含有大约 20% (质量分数) 的无机成分。由此将表 1 中原配方的阻燃剂含量修正为溴化物含量后,实际配方变为表中的修正后的配方。

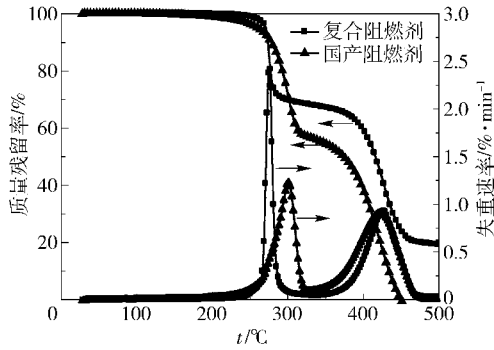


图 2 两种阻燃剂母粒的热失重分析

Fig.2 Thermogravimetric analyses of two flame retardants

### 2.2 聚苯乙烯/阻燃剂共混物的剪切流变特性

利用哈克多功能转矩流变仪测试不同阻燃剂含量的物料在 185 °C 时的剪切流变特性,得到其幂律型本构方程和特性曲线分别如表 1 和图 3 所示。

从表 1 和图 3 可以看出,物料的黏度随着剪切速率的提高而下降,添加阻燃剂以后,体系黏度较纯料黏度都有不同程度的降低,说明阻燃剂对 PS 具有增塑作用。相比之下,国产阻燃剂的增塑作用更明显。复合阻燃母料使体系黏度降低较少,这对挤出

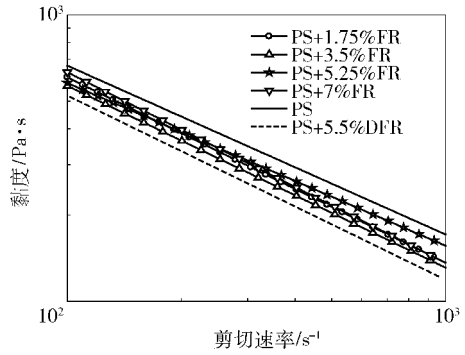


图 3 不同配方物料在 185 °C 时的剪切流变特性曲线

Fig.3 Shear rheological properties of all formulations at 185 °C

发泡工艺控制有利。复合阻燃母料对于体系流变性能的影响并不是随着阻燃剂含量的增加而呈单调变化,其本构方程中的稠度指数  $m$  值先下降后上升,而幂律指数  $n$  值先上升后下降。这种现象可能与阻燃剂母粒中小分子阻燃剂以及无机灰分有关,因为小分子阻燃剂能降低体系黏度,而无机灰分使体系的黏度增大,两者共同作用结果决定体系流变性能。

### 2.3 阻燃剂种类和含量对泡孔结构与形貌的影响

#### 2.3.1 泡孔结构参数

阻燃剂添加量对 PS 挤出发泡制品微观泡孔结构的影响结果如图 4 所示。图 4(a) 中,除阻燃剂质

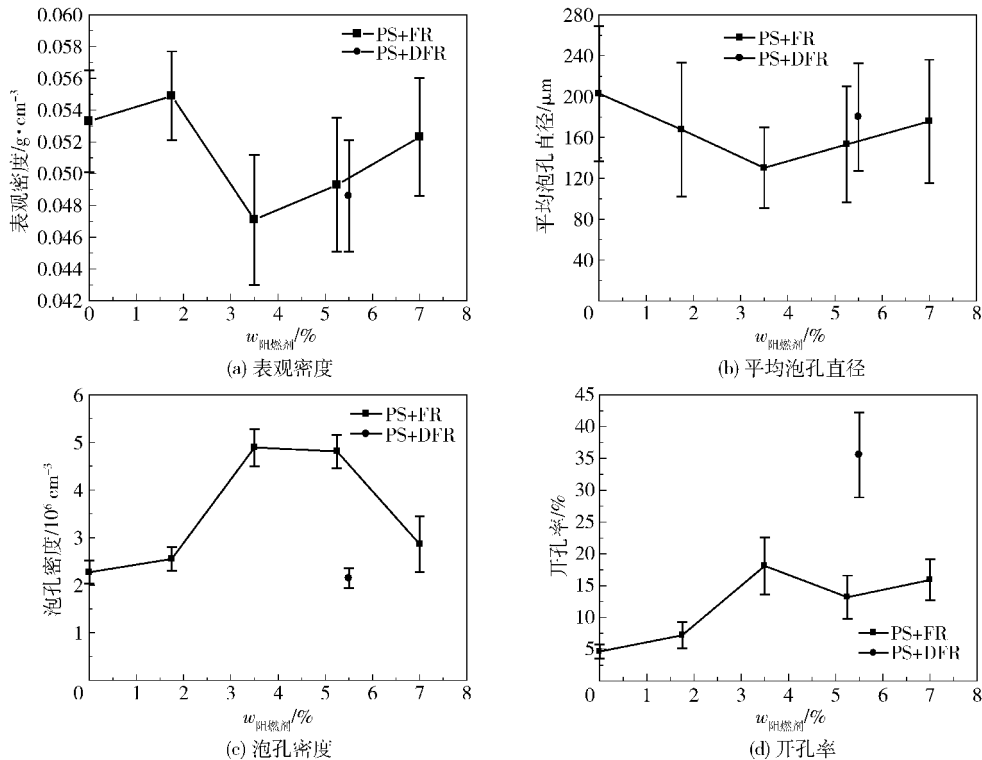


图 4 阻燃剂含量对泡孔结构的影响

Fig.4 Effects of flame retardant content on the morphology of foams

量分数为 1.75% 的点外, 相比未添加阻燃剂的样品, 添加阻燃剂后样品的表观密度呈现出小幅的下降。在阻燃剂质量分数为 3.5% 时, 制品的表观密度最小。同时, 在相近阻燃剂添加量的情况下, 国产阻燃制品的表观密度与复合阻燃制品的相差不多。

在发泡倍率(或表观密度)相近的情况下, 可以认为平均泡孔直径和泡孔密度具有互斥关系, 即平均泡孔直径随着泡孔密度的上升而下降。在图 4(b) 中, 相比未添加阻燃剂的样品, 复合阻燃制品在平均泡孔直径方面表现出比较明显的下降, 其值稳定在 120 ~ 200  $\mu\text{m}$ ; 而泡孔密度则呈现相反的趋势(图 4(c)), 其值在  $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  范围内波动。在阻燃剂质量分数为 3.5% 时, 这两个参数同时达到最小和最大值。相比之下, 国产阻燃制品的平均泡孔直径较大, 泡孔密度较小。产生这种现象的原因主要取决于体系中成核点数目和体系的熔体强度。对于复合阻燃剂, 其母粒中含有的无机物灰分在发泡过程中充当了泡孔形成所必须的成核点<sup>[11]</sup>, 因而在曲线开始阶段, 泡孔密度有较大的上升, 平均泡孔直径有较大下降。然而, 随着阻燃剂含量的升高, 小分子阻燃剂对体系的增塑作用变得越来越强, 体系的黏度和熔体强度快速下降, 此时熔体包裹气体的能力变弱, 直接造成了平均泡孔直径的

增加和泡孔密度的下降。相比之下, 国产阻燃剂中没有可以作为成核点的灰分, 并且在较高阻燃剂添加量的情况下, 其小分子增塑现象非常明显, 使得体系的熔体强度很低, 造成了大量的泡孔合并, 从而使平均泡孔直径增大, 泡孔密度减小。

阻燃剂的添加会对开孔率造成一定的影响。较未添加阻燃剂时 4.64% 的开孔率而言, 复合阻燃制品的开孔率在 7.21% ~ 18.1% (图 4(d)), 阻燃剂含量较低时其增加幅度不大, 说明较低含量的这种阻燃剂不会显著提高制品的开孔率, 造成大量的破孔。国产阻燃制品的开孔率较高, 其原因就是体系的黏度降低较多, 熔体强度不够, 在机头出口处熔体裹挟气体的能力很低, 造成大量的破孔。

### 2.3.2 泡孔的微观形貌

由图 5 可以直观地看出, 相比图 5(a) 中的泡孔, 图 5(c) 和 (d) 的平均泡孔直径较小, 泡孔较均匀, 泡孔合并现象较少。很明显, 图 5(f) 中的泡孔较大, 泡孔密度较小, 破孔较多。这些形态结构和图 4 中的曲线非常吻合, 同时也说明, 复合阻燃剂比国产阻燃剂能更好地控制泡孔形态。

一些文献报道了阻燃剂对于泡沫塑料力学性能和隔热性能的影响<sup>[12-13]</sup>, 文献[14]证明了泡孔形态(包括泡孔直径、泡孔密度和开孔率等)影响发泡

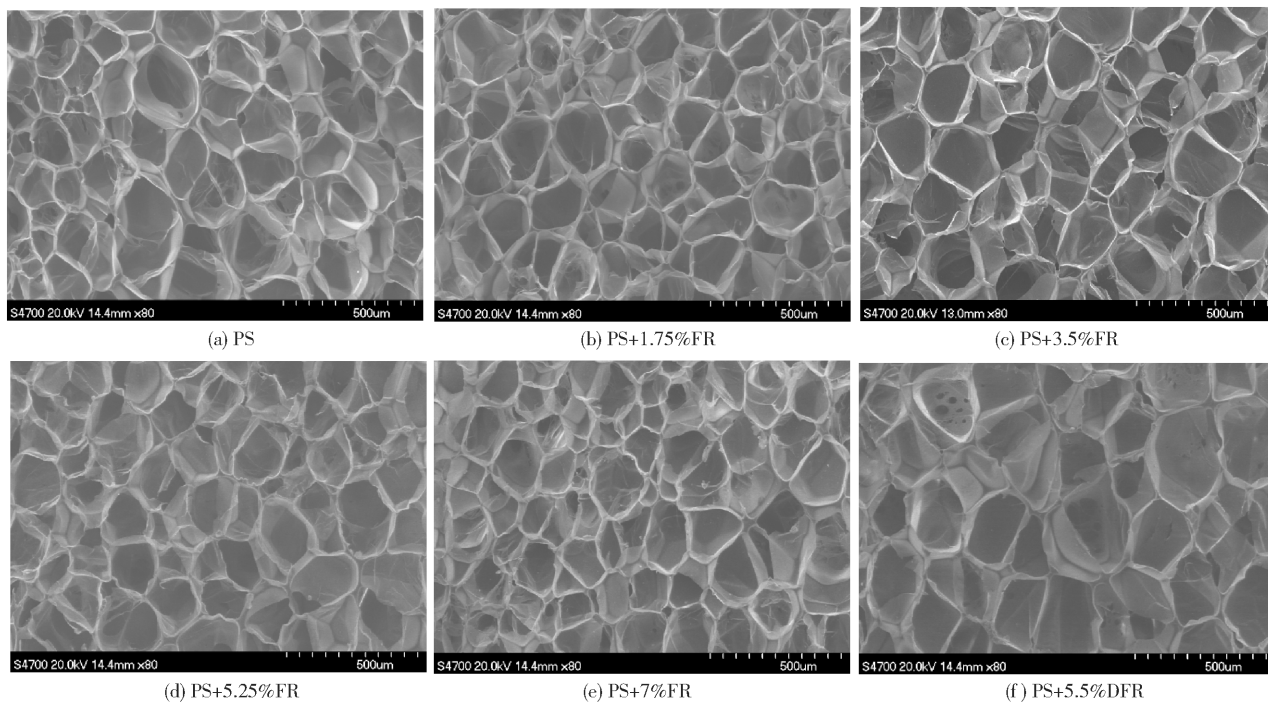


图 5 不同阻燃剂添加量的阻燃制品泡孔结构 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of foams with different flame retardant contents

制品性能的原理。因此可以预测,复合阻燃泡沫在力学性能、隔热性能等方面会优于国产阻燃泡沫。

## 2.4 阻燃剂种类和含量对发泡制品阻燃性能的影响

### 2.4.1 氧指数

从图 6 可以看出,阻燃剂的添加可以大幅提高泡沫的氧指数,在阻燃剂质量分数大于 3.5% 时,氧指数有小幅下降。在阻燃剂质量分数为 3.5% 时,氧指数最大,此时的阻燃性能最好。这说明阻燃剂的添加量并不是越多越好,而是存在最佳添加量。相比之下,国产阻燃剂的阻燃效果较好,说明其中的阻燃剂 HBCD 的效率高于复合阻燃剂。

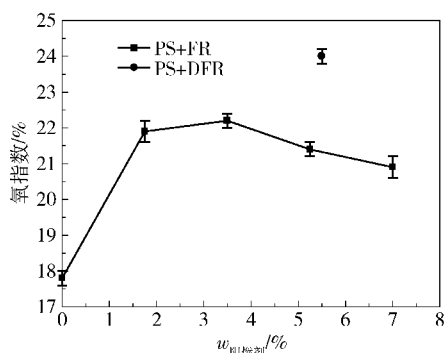


图 6 阻燃剂含量对氧指数的影响

Fig. 6 Effect of flame retardant content on the oxygen index of foams

### 2.4.2 自熄时间

阻燃剂添加量对自熄时间的影响很大,如图 7 所示。随着复合阻燃剂含量的升高,自熄时间不断下降,在质量分数为 5.25% 以上时,自熄时间低于 2 s,此时其阻燃性能接近国产阻燃剂的阻燃效果。

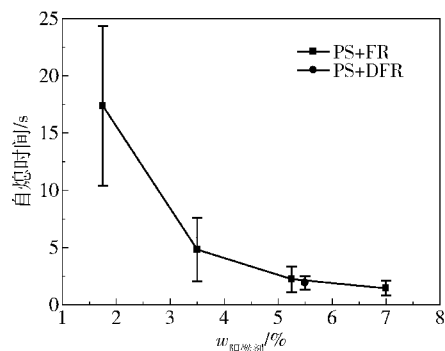


图 7 阻燃剂含量对自熄时间的影响

Fig. 7 Effect of flame retardant content on the self-extinguishing time of foams

## 3 结论

(1) FR、DFR 两种阻燃剂都会降低聚苯乙烯发

泡体系的黏度,国产阻燃剂的降黏效应更强;但体系的黏度并不随复合阻燃剂添加量的增加而持续下降,而是呈现先下降后上升的趋势。

(2) 阻燃剂添加量直接影响 PS 挤出发泡制品的表观密度、平均泡孔直径、泡孔密度以及开孔率等泡孔结构参数。复合阻燃剂质量分数在 3.5% 时,得到的泡孔表观密度和泡孔直径最小,泡孔密度最大。

(3) 阻燃剂的添加对于 PS 具有明显的阻燃效果,复合阻燃剂质量分数在 3.5% 时,氧指数达到最大值,而自熄时间在阻燃剂质量分数为 7% 时达到最小值。

## 参考文献:

- [1] 王勇,王向东,李莹. 挤塑聚苯乙烯泡沫塑料(XPS)的主要性能及应用领域分析[J]. 中国塑料, 2011, 25(8): 75-80.  
Wang Y, Wang X D, Li Y. Research on properties and applications of XPS boards[J]. China Plastics, 2011, 25(8): 75-80. (in Chinese)
- [2] 刘继纯,付梦月,李晴媛,等. 聚苯乙烯无卤阻燃研究进展[J]. 中国塑料, 2008, 22(6): 1-4.  
Liu J C, Fu M Y, Li Q Y, et al. Research progress in halogen-free flame retardation of polystyrene[J]. China Plastics, 2008, 22(6): 1-4. (in Chinese)
- [3] 王勇,崔正,董明哲,等. 聚苯乙烯泡沫塑料阻燃技术研究进展[J]. 中国塑料, 2011, 25(9): 6-10.  
Wang Y, Cui Z, Dong M Z, et al. Research progress in flame retardant technologies for polystyrene foams[J]. China Plastics, 2011, 25(9): 6-10. (in Chinese)
- [4] Hakk H, Letcher R J. Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants - a review[J]. Environment International, 2003, 29: 801-828.
- [5] Weil E D, Levchik S V. Flame Retardants for Polystyrenes in Commercial Use or Development[J]. Journal of Fire Sciences, 2007, 25: 241-265.
- [6] Demir H, Sipahioglu M, Balköse D, et al. Effect of additives on flexible PVC foam formation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 195: 144-153.
- [7] Czupryński B, Sadowska J P, Liszkowska J. Properties of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams modified with the selected fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115: 2460-2469.
- [8] 赵敏,王平,贾惠敏. 阻燃 PS 的流变性能[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(4): 30-32.  
Zhao M, Wang P, Jia H M. Rheological behavior of

- flame retardant PS[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2005, 22(4): 30–32. (in Chinese)
- [9] 卢家荣, 曾钊, 赵建青, 等. 阻燃高抗冲聚苯乙烯的动态流变性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2008, 37(3): 19–22.
- Lu J R, Zeng F, Zhao J Q, et al. Dynamic rheological properties of flame retardant HIPS[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2008, 37(3): 19–22. (in Chinese)
- [10] Radloff D, Spiess H W, Books J T, et al. Interaction between polybrominated flame retardants and high impact polystyrene [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60: 715–720.
- [11] Colton J S, Suh N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives; part II: experimental results and discussion[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(7): 493–499.
- [12] Yan Y W, Chen L, Jian R K, et al. Intumescence: An effect way to flame retardant and smoke suppression for polystyrene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97: 1423–1431.
- [13] Hu X M, Wang D M, Wang S L. Synergistic effects of expandable graphite and dimethyl methyl phosphonate on the mechanical properties, fire behavior, and thermal stability of a polyisocyanurate-polyurethane foam[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2013, 23: 13–20.
- [14] Wong S, Naguib H E, Park C B. Effect of processing parameters on the cellular morphology and mechanical properties of thermoplastic polyolefin (TPO) microcellular foams[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2007, 26(4): 232–246.

## Influence of flame retardants on the extrusion foaming of polystyrene

LUO YiWei<sup>1</sup> XIN ChunLing<sup>1</sup> YAN BaoRui<sup>1</sup> GUO YaFeng<sup>1</sup> LI XiaoHu<sup>1</sup> HE YaDong<sup>1,2</sup>

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering; 2. Polymer Processing Equipment Engineering Research Center, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Extruded polystyrene (PS) foam board was prepared by extrusion foaming with supercritical carbon dioxide as a blowing agent. The influence of the content of a new flame retardant (FR) compound on the rheological properties of the PS/FR system were investigated, and then the microcellular morphologies of foams were characterized and measured. The results were compared with those obtained using a domestic flame retardant (DFR). The flame resistance of foams with different FR contents was also compared. The results indicate that the addition of FR causes a reduction in the viscosity of the resin. The apparent density and mean cell diameter reach their minimum, and the cell density reaches its maximum when the mass fraction of FR is 3.5%. The resulting foam has a low open cell content and exhibits good flame resistance.

**Key words:** polystyrene; flame retardant; rheological property; cell morphology; flame resistance