

阻燃聚苯乙烯研究进展

Research Progress on Flame Retarding Polystyrene

雷自强, 王伟, 张哲, 宋小丽, 李天辉 Lei Ziqiang, Wang Wei, Zhang Zhe, Song Xiaoli, Li Tianhui

- 西北师范大学化学化工学院甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070

- Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China

● 摘要: 介绍了聚苯乙烯(PS)的阻燃方法, 包括本体阻燃、卤素阻燃、磷系阻燃、无机阻燃、膨胀阻燃、黏土阻燃等, 分析了各种阻燃 PS 的阻燃机理, 并指出了阻燃 PS 复合材料的发展方向。

● Abstract: The flame retarding methods for polystyrene (PS) were introduced, including bulk flame retardance, halogen flame retardance, phosphorus flame retardance, inorganic flame retardance, clay flame retardance, and etc. The flame retarding mechanisms of PS composites were analyzed. The development trends of flame retarding PS composites were predicted.

● 关键词: 聚苯乙烯; 阻燃; 研究进展

● 中图分类号: TQ325.2 ● 文献标识码: A

● Key words: Polystyrene; Flame retardance; Research progress

聚苯乙烯(PS)是五大通用塑料之一, 具有良好的力学性能、电绝缘性能和加工性能, 且尺寸稳定性好、易着色, 被广泛应用于电器、装饰、建筑、交通、军工等各行业之中。然而, PS 同大多数聚合物一样, 一旦与火焰接触即被点燃, 移开火源后仍能燃烧, 且放热量大、发烟量大, 并释放有毒气体。因此, 将 PS 用于制造要求防火安全的产品时, 必须进行阻燃处理。PS 阻燃改性经历了较长时间的发展, 已经形成了以本体阻燃材料、卤系阻燃体系、无机阻燃体系、磷系阻燃体系、膨胀阻燃体系、黏土阻燃体系等多元发展的格局。随着人们环保意识的增强, 近年来出现了用无卤阻燃剂替代卤系阻燃剂的发展趋势。本文将分类介绍阻燃 PS 复合材料的研究开发现状。

1 本体阻燃 PS

工业上一般采用添加各种阻燃剂的方法来生产阻燃 PS 树脂, 但这样往往会带来诸多不利的后果: 材料的力学性能下降, 阻燃剂渗析, 阻燃剂团聚, 阻燃剂在加工过程中挥发、分解而失效等。如果采用苯乙烯单体与反应型阻燃剂共聚, 在 PS 分子链

上引入具有阻燃效应的氮、磷、卤族元素生产阻燃 PS, 就可以克服上述缺点。并且, 阻燃剂在聚合物中分布均匀、效果持久、产品质量好, 而且对环境污染小。谢芳宁等^[1]使用反应型阻燃剂双(2,3-二溴丙基)反丁烯二酸酯, 通过悬浮聚合, 合成了具有良好阻燃性能的 PS。B A Howell^[2]用合成出的反应型阻燃剂 2,4,4,5,5-五苯基-1,3,2-二氧杂环磷烷作为引发剂, 在 70℃ 下引发苯乙烯单体聚合, 制得了一种无卤 PS 本体阻燃材料, 而且发现磷的引入并未改变 PS 的热稳定性能。

本体阻燃 PS 材料在取得优异的阻燃性能的同时, 有时会对材料的其他性能产生影响。例如, 溴代 PS 的热稳定性与主链烷基上氢的溴代产物含量有关^[3], 其含量越高热稳定性越低, 制备高热稳定性溴代 PS 的关键技术之一是减少主链烷基上的自由基取代反应。PAWIGA THAWEEPAN 等^[4]研究了芳环上不同取代位置对卤代 PS/PS 合金相的影响。发现卤原子取代位置对合金相有影响。所以寻求合适的反应型阻燃剂和合适的生产工艺, 同时考虑材料的其他性能, 对生产本体阻燃 PS 具有很重要的意义。

2 添加型阻燃 PS

2.1 卤系阻燃体系

卤系阻燃剂作为传统的阻燃剂,阻燃效率高,价格适中,品种多,在市场上占有很大份额,主要包括:十溴二苯醚、十溴二苯乙烷,1,2-双(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙烷、四溴双酚 A、氯化石蜡,溴代聚苯乙烯等^[5]。

黄险波等^[6]用十溴二苯醚和十溴二苯乙烷阻燃高冲击强度聚苯乙烯(HIPS),取得了较好的效果。李响等^[7]利用锥形量热仪研究了阻燃 HIPS 的燃烧性能,同时也采用垂直燃烧、氧指数等方法进行了对比测试。结果发现:含十溴二苯乙烷的 HIPS 试样不仅保持了原有的物理力学性能,而且阻燃效果明显,相对于使用十溴二苯醚阻燃的 HIPS,产品更符合环保要求。D Radloff 等^[8]使用 1,2-二(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙醚和十溴联苯醚作为阻燃剂考察它们对 HIPS 的影响。发现 1,2-二(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙醚是一种完全惰性的填料,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。相比之下,十溴联苯醚完全与 HIPS 相容,使 HIPS 中的聚丁二烯相的玻璃化转变温度提高。比较而言,1,2-二(四溴邻苯二甲酰亚胺)乙醚对 HIPS 冲击性能的影响更大。

锑类是卤系阻燃剂最高效的协效剂,很多学者对其协效阻燃机理进行了研究。李荣勋等^[9]发现十溴二苯乙烷具有与十溴二苯醚相同的阻燃机理,且阻燃效果相当,完全可以替代十溴二苯醚作为主阻燃剂使用;十溴二苯乙烷与氧化锑具有协同阻燃效应,其最佳比例为 2:1~3:1。E Jakab 等^[10]研究了分别以十溴联苯醚和十溴二苯乙烷为阻燃剂,以氧化锑作为协效剂的阻燃 HIPS 的降解过程。发现氧化锑能引起 PS 和阻燃剂的降解,两种溴系阻燃剂按不同的机理分解。对于十溴二苯乙烷,碳-碳键断裂形成溴甲苯是主反应;而十溴联苯醚则是通过分子内成环机理形成氧茚。吴中伟等^[11]对十溴二苯乙烷/氧化锑复配阻燃体系的热降解过程进行了研究,讨论了阻燃 HIPS 的凝聚相和气相阻燃机理。实验表明:HIPS 燃烧时主要发生 β -断裂,大量烟雾主要由苯乙烯、甲苯、 α -甲基苯乙烯、苯

乙烷、丁二烯等组成,其中凝聚相主要是 1,3,5-三苯基苯乙烯及其他部分低聚物。在加入了阻燃剂的 HIPS 的热降解过程中,主要产生丁二烯、苯乙烯、二聚体、三聚体等低聚物,在 HIPS 分解之前十溴二苯乙烷已经开始分解,从而阻燃剂在气相和凝聚相中起到了阻燃的作用。

卤-锑阻燃体系一直应用于各种塑料中。王勇等^[12]以溴代聚苯乙烯和氧化锑、硼酸锌共同阻燃 HIPS,阻燃效果良好。权英等^[13]以 PS 为基体树脂,40 份苯乙烯类树脂作为增韧改性剂,以 25 份十溴联苯醚、15 份氧化锑和 5 份水合氧化镁作为复合阻燃体系,复合材料的阻燃性能达到 UL94 V-0 级,且力学性能均达到了使用要求。

自 2003 年 2 月欧盟颁布 RoHS 指令及 WEEE 指令以来,阻燃剂及阻燃塑料的无卤化浪潮日趋高涨,对卤系阻燃剂有较大的冲击。但卤系阻燃剂仍是一类重要的阻燃产品,其发展方向应是在保持高效阻燃特点的同时向环保化方向转变。

2.2 无机阻燃体系

常用的无机阻燃剂主要是氢氧化铝和氢氧化镁,以及一些含硅、硼等元素的无机物。氢氧化铝和氢氧化镁主要通过燃烧过程中释放水、分解吸热及分解后产物的阻隔效应等发挥阻燃效果。Yonghua Hu 等^[14]研究发现:随着氢氧化镁含量的增加,PS 热降解过程中的二氧化碳含量减少,挥发物和半挥发物增多,且残炭量急剧上升。说明氢氧化镁改变了 PS 的降解机理,降低了 PS 的可燃性。

氢氧化物等无机阻燃剂阻燃效率较低,通常需要与其他阻燃剂复配才能有效降低其添加量。郭锡坤等^[15]以氢氧化镁、氢氧化铝和红磷以适量配比混合后阻燃 HIPS,阻燃效果优于单独使用氢氧化物阻燃剂;在此基础上,再添加少量的铜化合物或锌化合物,阻燃消烟效果更佳。Wenguang Cui 等^[16]以改性纳米氢氧化铝、包覆红磷为复合阻燃剂,制备阻燃 HIPS,当改性纳米氢氧化铝:包覆红磷:HIPS=12:20:68 时,复合材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级,且炭层坚固,但冲击性能较差。

氢氧化铝和氢氧化镁等无机阻燃剂最大的缺点是对聚合物材料的力学性能有很大的影响,这是由于无机填料和聚合物界面相容性差所致。研究者们通过用聚合物包覆无机物的方法来改善无机

填料和聚合物的界面相容性,以此来提高无机填料的阻燃效率。Suqin Chang 等用原位聚合法在氢氧化镁表面包覆了 PS,使得氢氧化镁的分散性和与基体 HIPS 的相容性得到了明显的改善,复合材料的阻燃性能得到了提高;而且发现包覆厚度对复合材料的阻燃性能有很大影响;还研究了 PS 包覆氢氧化镁包覆红磷在 HIPS 中的阻燃作用,结果表明:复合材料的热性能、力学性能、阻燃性能均优于未用 PS 包覆的材料^[17-19]。

界面改性剂也会影响无机阻燃剂的阻燃效果。Suqin Chang 等以苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物(SEBS)和马来酸接枝 SEBS (SEBS-g-MAH)为弹性体,以 PS 包覆氢氧化镁为阻燃剂,制备了弹性体/HIPS/阻燃剂复合材料,研究发现:在 SEBS-g-MAH/HIPS/PS 包覆氢氧化镁材料中,SEBS-g-MAH 能包覆在 PS 包覆氢氧化镁上,具有比 SEBS/HIPS/PS 包覆氢氧化镁材料更好的阻燃性能。并且,添加一定比例的界面改性剂 SEBS-g-MAH 能提高助剂的分散效果,但随其用量的增多,较多的界面改性剂会包覆在氢氧化镁周围起到隔热、隔质的作用,降低了阻燃性能。对复合材料形貌的研究表明:在 SEBS/HIPS/PS 包覆氢氧化镁复合材料中阻燃剂和弹性体是分离的,而 SEBS-g-MAH/HIPS/PS 包覆氢氧化镁复合材料中阻燃剂和弹性体是包覆的,分离结构具有较高的弯曲模量和冲击强度,包覆结构具有较好的阻燃性能^[20-22]。

无机阻燃剂改性的目的主要是提高其与树脂的相容性,但在阻燃剂用量较低时,改性对复合材料性能影响不大。Cui Wenguang 等^[23]用偶联剂(NDZ-201)改性纳米氢氧化铝作为阻燃剂,结果发现:较低的阻燃剂添加量对 HIPS 的氧指数、力学性能、分散状态几乎没有影响;只有在阻燃剂添加量较高时,对 HIPS 的氧指数、分散状态、力学性能等的影响才体现出来。

在环保和无卤的呼声下,廉价、低烟的无机阻燃剂将会在未来阻燃产品的市场上扮演重要角色。

2.3 磷系阻燃体系

常见磷系阻燃剂有红磷、多聚磷酸铵及有机磷阻燃剂等。其中常用的有机磷系阻燃剂有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、磷酸三(二甲苯)酯、丙苯系磷酸酯、丁苯系磷酸酯等。

学者们对磷系阻燃剂的阻燃机理及添加磷系阻燃剂的 PS 的降解过程进行了大量研究。Bernhard Schartel 等^[24]研究了红磷和氢氧化镁对 HIPS 的阻燃机理。研究表明:红磷主要是在气相中起自由基捕捉的作用,氢氧化镁主要通过分解吸热、释放水、形成氧化镁隔层而起到阻燃作用,而且两者之间有一定的阻燃对抗作用。Kunihiko Takeda 等^[25]研究发现:聚亚苯基醚(PPE)比 PS 更容易燃烧,PPE/PS 复合材料的阻燃性能取决于 PPE 和磷酸酯的用量。PPE 在高温时发生重排反应,在后期的炭化过程中,芳香族磷酸酯的加入可以加速重排和脱水进程。A B Boschetto 等^[26]研究了磷酸三苯酯阻燃 PPE/HIPS 复合材料,发现 PPE 在降解过程中发生重排形成炭层,而 PS 和聚丁二烯主要是产生可燃气体,磷酸三苯酯的阻燃作用主要是在凝聚相帮助 PPE 形成炭层,在气相起到抑制火焰的双重作用。

在磷系阻燃材料中添加一些橡胶不但能改善因加入阻燃剂而引起的力学性能下降的问题,而且可以和阻燃剂发生协效作用,提高 PS 复合材料的阻燃性能。刘南安^[27]讨论了以甲基乙烯基硅橡胶为增韧剂时,PS 阻燃体系的阻燃效果及物理力学性能的变化。结果表明:体系内加入适量的甲基乙烯基硅橡胶可提高复合材料的冲击强度和断裂伸长率,使断裂强度有所下降,同时复合材料的阻燃性能和玻璃化温度也得到提高。

一般情况下,磷系阻燃剂单独使用时复合材料的阻燃效果不佳,但如果和其他阻燃剂复合使用就可大幅度提高阻燃效率。李秀云等^[28]选用磷酸酯/聚苯醚作为复合阻燃剂,研制出具有优异力学性能和阻燃性能 of 无卤阻燃 HIPS。崔文广等^[29]研究了纳米改性氢氧化铝(CG-ATH)、改性聚苯醚(MPPO)和红磷母料对 HIPS 的阻燃作用。结果表明:CG-ATH 和 MPPO 与红磷母料之间有很好的协效阻燃作用,使 HIPS 的垂直燃烧达到 FV-0 级,氧指数达到 27.5%。李慧勇等^[30-31]发现酚醛环氧树脂(NR)和微胶囊红磷(MRP)对 HIPS 的阻燃具有协同效应。MRP 可有效降低 HIPS 燃烧时的热释放速率(HRR)和热释放总量(THR),但烟释放总量(TSR)有所增加;而 NR 可以抑制可燃产物的挥发,有效降低材料燃烧时的 TSR,但 THR 却有所增加。同时添加 MRP 和 NR, HIPS 的 HRR 和 THR

显著降低;与纯 HIPS 相比, TSR 也有所降低; 20 份 NR 和 8 份 MRP 阻燃 HIPS 的氧指数达到 28.8%, 垂直燃烧级别达到 UL94 V-0 级。并且, 在包覆红磷阻燃 HIPS 中添加适量的酚醛树脂成炭剂 (Novolac), 可同时改善复合材料的阻燃性能和热稳定性。Wenguang Cui 等^[32] 研究发现: 在阻燃 PS 复合材料中, 红磷和纳米氢氧化铝、改性氧化苯撑复合使用有很好的阻燃协效性, 此阻燃体系在燃烧后形成了坚固的炭层, 这种在凝固相形成的坚固炭层使 HIPS 的阻燃级别达到了 UL94 V-0 级。李慧勇等^[33] 研究了酚醛环氧树脂 (NR) 和磷酸三苯酯 (TPP) 对 HIPS 阻燃性能的影响。结果表明: NR 主要通过成炭在凝聚相中发挥作用, 而 TPP 则主要通过自身挥发在气相内抑制燃烧, 两者并用具有明显的阻燃和抑烟协同效应, 同时有效地降低了材料的有效燃烧热。

在未来的阻燃 PS 复合材料中, 磷系阻燃剂以其高效的阻燃效果、对环境友好、对材料性能影响小、可以和多种阻燃剂产生协效阻燃作用等优势, 仍将在 PS 阻燃中占有很大的比例。

2.4 膨胀阻燃体系

膨胀阻燃体系主要有 3 种组分: 酸源、气源、炭源。酸源主要是含磷、硼的一些强酸性物质; 气源主要是在受热时能产生氨等气体的物质; 炭源主要是像季戊四醇、淀粉、聚苯醚等一些容易成炭的物质。其阻燃机理是: 在受热过程中, 酸源形成酸使炭源脱水, 在气源的作用下形成蜂窝状的炭层。膨胀阻燃体系以其高效、环保等特点, 一经问世就受到广泛关注, 被应用于各种塑料中。

郑宝明等^[34] 用难燃、易成炭的聚苯醚和磷酸酯阻燃剂复配阻燃 HIPS, 在达到较好的阻燃效果的同时还具有很好的抑烟效果; 且该膨胀阻燃体系的力学性能也大大高于卤-锑阻燃或红磷阻燃的 HIPS。贾娟花等^[35] 采用正交设计法分析了聚磷酸铵 (APP)、季戊四醇 (PER)、三聚氰胺 (MEL) 作为混合体系对 PS 的阻燃作用。实验表明: 酸源、炭源、气源组成的膨胀型阻燃剂有良好的阻燃效果, 当 APP、PER、MEL 的物质的量之比为 30:20:5 时, 阻燃 PS 具有较好的综合性能。房群等^[36] 研究了 APP/淀粉阻燃体系在木粉/PS 复合材料中的阻燃作用。结果表明: APP 能有效降低木粉/PS 复合材

料的热释放速率和热释放总量, 增加成炭量, 延长点燃时间, 表现出显著的阻燃作用; 淀粉作为 APP 的辅助成炭剂, 能够提高阻燃效率并减少 APP 的用量。

虽然膨胀阻燃体系有诸多优点, 但也存在很多问题。例如: 作为炭源的 PER 价格昂贵, 对 PS 复合材料的力学性能影响较大, 而且易发生渗析。未来膨胀型阻燃剂的发展方向是: 降低成本; 将“三源”集中在一种物质中, 提高阻燃效率; 降低对基体材料其他性能的影响。

2.5 黏土类阻燃体系

黏土类阻燃剂是近年来出现的新型阻燃剂, 主要是一些具有层状结构的硅酸盐矿物, 如: 蒙脱土、斑托石、石、人造水滑石等。它不但能提高聚合物材料的阻燃性能, 而且使材料的其他性能 (如冲击强度、拉伸强度、弯曲模量、热稳定性等) 得到提高, 所以层状硅酸盐/聚合物阻燃复合材料一直是近年来的热点研究领域。

刘向峰等^[37] 制备了 HIPS/OMMT (有机蒙脱土) 复合材料, 结果表明: 与纯 HIPS 相比, 复合材料的热释放速率、质量损失速率及生烟速率等燃烧特性参数均显著降低, 这主要是插层复合结构起到的阻燃作用。Alexander B. Morgan^[38] 将氟化人造云母和 MMT 用烷基铵盐有机化后, 添加到 PS 中, 比较了两种复合材料的阻燃性能, 发现二者的点燃时间均显著下降, 且人造云母在减少热释放速率方面优于天然 MMT。

由于黏土所表现出来的优良的阻燃效果, 学者们开始研究黏土材料的热降解行为和阻燃机理。Alexander B. Morgan 等^[39] 发现 MMT 对聚合物炭层的形成具有催化和增强作用, 这两种作用都是由无机纳米粒子的不燃性所造成的。MMT 纳米复合材料体系的黏度对最大热释放速率的减小有重要作用, 而 MMT 的添加量对最大热释放速率有重要影响。Bok Nam Jang 等^[40] 研究了黏土的引入对 PS 材料降解行为的影响, 结果发现: 在 β -断裂后, 纯 PS 主要是链内反应形成苯乙烯单体、二聚体、三聚体; 引入黏土后, PS 复合材料的降解行为发生改变, 由于黏土的隔层效应, 自由基有机会通过转移形成三级自由基, 发生自由基结合反应, 导致聚合物的热降解过程变长, 复合材料的最大热释放速率

变小。Jeffrey W. Gilman 等^[41]研究了 PS/ 硅酸盐层状纳米复合材料的阻燃机理,发现复合材料在燃烧后形成两种炭,一种在氮气中加热分解,另一种在空气中加热到 700℃ 以上才发生分解。而后一种炭的形成就是因为层状硅酸盐的原因。

黏土阻燃剂的阻燃效果,取决于是否有合适的方法对其进行有机改性,使其在聚合物中达到纳米级分散。Hongyang Yao 等^[42]研究了用冠醚和穴状配体改性的钠基和钾基黏土 /PS 复合材料的性质,结果发现:钾基黏土能形成纳米级分散,与纯 PS 相比,复合材料的起始分解温度有所提高,热释放速率有很大的降低。Xiaoxia Zheng 等^[43]将磷酸盐接枝到氨盐低聚物上,然后通过阳离子交换到黏土的表面,使磷在 PS 基体中达到纳米级分散,结果发现:复合材料阻燃效果显著,热释放速率明显降低,但力学性能下降严重。Serge Bourbigot 等^[44]用 N,N- 二甲基 - 十六烷基 (4- 乙烯基) 氯化铵改性 OMMT, 添加到 PS 中考察热降解性能,发现复合材料的热稳定性明显优于纯 HIPS,热释放速率降低了一半。

黏土与其他阻燃剂也会产生协同作用,从而减少阻燃剂的用量,并改善复合材料的其他性能。尤飞等^[45]用“一步熔融共混法”制备了包含十溴联苯醚 (DBDPO)/ 氧化铈 /OMMT 阻燃体系的 HIPS 复合材料,发现在传统阻燃剂 DBDPO 存在的前提下,仍能获取具有插层结构的 HIPS/OMMT 纳米复合材料。燃烧特性实验表明:阻燃体系在 HIPS 基体中具有良好的协同性,复合材料热释放速率大幅下降。这种效应为减少溴系阻燃剂用量以降低生产成本和保护环境提供了依据。而且发现:在十溴二苯乙烷存在时,可以制备出层离型阻燃 HIPS/MMT 纳米复合材料。其中两种阻燃体系具有优异的阻燃协同性,其协同度取决于复合材料中各组分的复合比率,特别是 MMT 及十六烷基三甲基氯化铵的比率。研究发现,其他组分含量一定时(十溴二苯乙烷和氧化铈质量比率保持在 10:4),MMT 和十六烷基三甲基氯化铵比率为 4:2 时,复合材料具有相对较好的阻燃性,十溴二苯乙烷体系和改性 MMT 体系具有相对最优阻燃协同度。

崔文广等^[46]采用熔融共混法制备了 HIPS/ 高性能纳米氢氧化铝 (CG-ATH)/OMMT/ 包覆红

磷 (ERP) 纳米复合材料,测试结果发现:纳米 CG-ATH、OMMT 和 ERP 之间有很好的协同阻燃效果,当纳米 CG-ATH、OMMT、ERP 用量分别为 15%、3%、10% 时,复合材料的垂直燃烧可达到 UL94 V-0 级,并且复合材料具有较好的弯曲性能和拉伸性能。陈伯秋等^[47]利用混合酚制备了一种新型阻燃磷酸酯(P),同时合成了镁铝羟基磷灰石(LDHs),制备了 LDHs/P/PS 阻燃复合材料。结果表明:LDHs 和磷酸酯两种阻燃剂对 PS 的阻燃具有协同增效作用,当固定磷酸酯的份数为 10 份时,复合材料的氧指数随着 LDHs 的含量增大而逐渐升高;当 LDHs 用量为 15 份时,氧指数达到 23.1%;当固定 LDHs 为 15 份时,复合材料的氧指数也随着磷酸酯加入量的增大而逐渐升高;当磷酸酯用量为 15 份时,氧指数达到 23.9%。Calistor Nyambo 等^[48]发现有机双层氢氧化物(MAU-LDH)和 APP 单独使用时对 PS 的热稳定性和炭层的形成只有很小的影响,但如果在 10% 的范围内复合使用时,在热氧化分解阶段能表现出显著的稳定性,而且对 PS 在高温状态下的成炭具有促进作用,使材料的最大热释放速率减小,在燃烧过程中的可燃物挥发速率降低,平均质量损失速率也随之减少。

黏土作为新型阻燃剂,其价格低廉、环境友好,对 PS 基体的其他性能影响较小,甚至有改善作用,必将成为 PS 材料阻燃的未来的发展方向之一。

3 其他阻燃方法

随着阻燃科学的发展,新技术、新方法不断用于阻燃材料科学。辐射交联^[49]主要是利用辐射引发聚合物电离与激发,从而产生一些次级反应,进一步引起化学反应,实现高分子交联网络的形成。这种交联可有效降低散烟性,减少燃烧时的熔滴现象,从而提高阻燃性能,是一种有效的改进阻燃材料新技术。化学交联也是一种提高阻燃性的有效方法。Hongyang Yao 等^[50]合成了几种助剂,通过这些助剂使 PS 在高于加工温度、低于分解温度的范围内使 PS 链间发生傅克反应形成交联,在塑料燃烧过程中降低单体、二聚体等小分子向气相中的挥发,达到阻燃效果。纳米技术也对阻燃 PS 材料有深远影响。纳米级分散的阻燃剂可以表现出与普通阻燃剂不同的优异性能。Peng Liu 等^[51]用丙

烯酸对纳米氢氧化镁进行修饰,然后通过自由基聚合得到纳米针状 PS 材料,这是一种环境友好的阻燃材料。

4 结语

阻燃 PS 材料已经经历了较长的发展历程,作为阻燃材料家族中重要的一员,它随着阻燃技术的进步而进步。包覆技术、复配技术、交联技术、纳米技术、表面改性技术等先进的技术,以及高效、廉价的新型阻燃剂的不断出现推动着阻燃 PS 材料向前发展。未来的 PS 阻燃材料也同其他阻燃材料一样,将朝着环境友好、价格低廉、阻燃效率高,对 PS 复合材料其他性能影响小的方向发展。

参考文献:

- [1] 谢芳宁, 袁惠根, 潘仁云, 等. 阻燃聚苯乙烯的合成[J]. 合成树脂及塑料, 1995(12):16-19.
- [2] B A Howell, Joel Uzibor. Pentaphenyl-1, 3, 2-dioxaphospholane as a reactive flame retardant[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2006(12):192-197.
- [3] Pawiga Thaweephan, Scott Meng, Grigori Sigalov, et al. Effect of aromatic substitution on phase behavior of blends of halogenated polystyrene and conventional polystyrene[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2001, 39:1 605-1 615.
- [4] 刘治国, 王素敏. 溴代聚苯乙烯阻燃剂制备方法研究进展[J]. 河南化工, 2004(1):5-7.
- [5] 欧育湘, 李建军. 阻燃高冲击强度聚苯乙烯(HIPS) [J]. 塑料科技, 1994(5):1-3.
- [6] 黄险波, 王林, 陈宇, 等. 锥形量热仪对阻燃高抗冲聚苯乙烯燃烧性能的研究[J]. 阻燃材料与技术, 2005(2):9-11.
- [7] 李响, 徐晓楠, 杨亮, 等. 高抗冲聚苯乙烯的阻燃研究[J]. 塑料, 1994, 33(6):54-57.
- [8] D Radloff, H W Spiess, J T Books, et al. Interaction between polybrominated flame retardants and high impact polystyrene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60:715-720.
- [9] 李荣勋, 董理, 杨丰科, 等. 十溴二苯乙烷阻燃聚苯乙烯的性能研究[J]. 橡塑技术与装备, 2004, 30(3):1-4.
- [10] E Jakab, Md A Uddin, T Bhaskar, et al. Thermal decomposition of flame-retarded high impact polystyrene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 68:83-99.
- [11] 吴中伟, 焦清介, 臧充光, 等. 阻燃高抗冲聚苯乙烯热降解研究[J]. 化学通报, 2008(12):940-945.
- [12] 王勇, 杨利剑, 魏兆春. 溴代聚苯乙烯的阻燃性能评价[J]. 消防科学与技术, 2002(6):54-58.
- [13] 权英, 杨明山, 严庆, 等. 低烟阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制[J]. 中国塑料, 2003, 17(8):39-42.
- [14] Yong-hua Hu, Xu Han, Rui Tan, Shu-fen Li. Effects of magnesium hydroxide on combustion products of polystyrene[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2007, 20:185-190.
- [15] 郭锡坤, 刘庆大. 高抗冲聚苯乙烯的非卤阻燃消烟研究[J]. 塑料科技, 1994(1):6-9.
- [16] Wenguang Cui, Fen Guo, Jianfeng Chen. Preparation and properties of flame retardant high impact polystyrene[J]. Fire Safety Journal, 2007, 42:232-239.
- [17] Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang. Effects of polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide on rheological and flame-retarding properties of HIPS composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 3 266-3 273.
- [18] Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang. Effects of shell thickness of polystyrene-encapsulated Mg(OH)₂ on flammability and rheological properties of high-impact polystyrene composites[J]. Polymer International, 2007, 56:1 135-1 141.
- [19] Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang. Effects of interfacial modification on the thermal, mechanical, and fire properties of high-impact polystyrene/microencapsulated red phosphorous[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:2 139-2 144.
- [20] Suqin Chang, Tingxiu Xie, GuiSheng Yang. Effects of elastomer on morphology, flammability and rheological properties of HIPS/PS-encapsulated Mg(OH)₂ composites[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2007, 45:2 023-2 030.
- [21] Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang. Interfacial modification of high impact polystyrene magnesium hydroxide composites effects on flame retardancy properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110:578-583.
- [22] Suqin Chang, Tingxiu Xie, Guisheng Yang. Morphology and flame-retardancy properties of ternary high-impact polystyrene/elastomer/polystyrene-encapsulated magnesium hydroxide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108:2 488-2 493.
- [23] Cui Wenguang, Gao Yanlei, Wei Qing, et al. Influence

- of the surface modification of a filler on the properties of high-impact polystyrene composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112:359-365.
- [24]Ulrike Braun, Bernhard Schartel. Flame retardant mechanisms of red phosphorus and magnesium hydroxide in high impact polystyrene[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205:2185-2 196.
- [25]Kunihiko Takeda, Fumiko Amemiya, Masao Kingshita, et al. Flame retardancy and rearrangement reaction of polyphenylene-ether/ polystyrene alloy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64:1 175-1 183.
- [26]A B Boscoletto, M Checchin, L Milan, et al. Combustion and fire retardance of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) high impact polystyrene blends. II. chemical aspects[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67:2 231-2 240.
- [27]刘南安. 新型阻燃高抗冲聚苯乙烯的研究[J]. *塑料工业*, 1997(2):16-18.
- [28]李秀云, 唐安斌, 郑明嘉, 等. 磷系阻燃剂生产无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯试验[J]. *西南科技大学学报*, 2005, 20(4):17-19.
- [29]崔文广, 郭奋, 陈建峰, 等. 无卤阻燃高抗冲聚苯乙烯的研制[J]. *塑料工业*, 2006, 34(2):19-26.
- [30]李慧勇, 陈玉坤, 蔡长庚, 等. 微胶囊红磷和酚醛环氧树脂对高抗冲聚苯乙烯阻燃性能的影响[J]. *石油化工*, 2006, 35(2):165-168.
- [31]李慧勇, 蔡长庚, 贾德民. 环氧树脂/微胶囊红磷体系对高抗冲聚苯乙烯阻燃性能的研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(3):449-451.
- [32]Wenguang Cui, Fen Guo, Jianfeng Chen. Flame retardancy and toughening of high impact polystyrene[J]. *Polymer Composites*, 2007, 28:551-559.
- [33]李慧勇, 林少敏, 贾德民. 用锥形量热仪研究磷酸酯和酚醛环氧树脂阻燃高抗冲聚苯乙烯[J]. *河北化工*, 2008, 31(6):36-38.
- [34]郑宝明, 杨荣杰, 何吉宇, 等. 低烟阻燃高抗冲聚苯乙烯的研究[J]. *中国塑料*, 2002, 16(11):33-35.
- [35]贾娟花, 苑会林, 邵晶鑫. 聚苯乙烯的无卤阻燃研究[J]. *合成树脂及塑料*, 2006, 23(2):36-38.
- [36]房铁群, 王清文, 宋永明, 等. 聚磷酸铵-淀粉对木粉/聚苯乙烯复合材料的阻燃作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(11):83-86.
- [37]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(5):650-654.
- [38]Alexander B Morgan, Lih-Long Chu, Joseph D Harris. A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites[J]. *Fire and materials*, 2005, 29:213-229.
- [39]Alexander B Morganly, Richard H Harris Jr., Takashi Kashiwagi, et al. Flammability of polystyrene layered silicate (clay) nanocomposites: carbonaceous char formation[J]. *Fire and Materials*, 2002, 26:247-253.
- [40]Bok Nam Jang, Charles A Wilkie. The thermal degradation of polystyrene nanocomposite[J]. *Polymer*, 2005, 46:2 933-2 942.
- [41]Jeffrey W Gilman, Richard H. Harris Jr., John R Shields, et al. A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: layered silicate reinforced carbonaceous char[J]. *Polymer For Advanced Technologies*, 2006, 17: 263-271.
- [42]Hongyang Yao, Jin Zhu, Alexander B Morgan, et al. Crown ether-modified clays and their polystyrene nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2002, 42:1 808-1 814.
- [43]Xiaoxia Zheng, Charles A Wilkie. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81:539-550.
- [44]Serge Bourbigot, Jeffrey W Gilman, Charles A Wilkie. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84:483-492.
- [45]尤飞, 李玉臻, 杨玲, 等. 阻燃高抗冲聚苯乙烯/有机改性蒙脱土纳米复合材料阻燃效应的研究[J]. *火灾科学*, 2004, 13(2):123-132.
- [46]崔文广, 高岩磊, 魏青. 高冲击强度聚苯乙烯的协效阻燃研究[J]. *塑料科技*, 2008, 36(9):24-27.
- [47]陈伯秋, 陈丹, 许元花, 等. 镁铝羟基磷灰石/磷酸酯/聚苯乙烯复合材料的阻燃及力学性能研究[J]. *精细化工中间体*, 2008, 38(5):50-54.
- [48]Calistor Nyambo, Everson Kandare, Dongyan Wang, et al. Flame-retarded polystyrene: Investigating chemical interactions between ammonium polyphosphate and MgAl layered double hydroxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93:1 656-1 663.
- [49]周盾白, 贾德民, 黄险波. 辐射交联改善聚合物阻燃性能的研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2006, 24(2):72-76.
- [50]Hongyang Yao, Jin Zhu, Michael A Mckinney, et al. Cross-linking of polystyrene by Friedel-Crafts chemistry: multifunctional additives[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2000, 6(4):205-210.
- [51]Peng Liu, Jinshan Guo. Organo-modified magnesium hydroxide nano-needle and its polystyrene nanocomposite[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007(9):669-673.