



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112341743 A

(43) 申请公布日 2021.02.09

(21) 申请号 202011167090.5 *C08L 53/02* (2006.01)
(22) 申请日 2020.10.27 *C08L 25/10* (2006.01)
(71) 申请人 青岛海尔新材料研发有限公司 *C08L 51/06* (2006.01)
地址 266300 山东省青岛市胶州市经济技术
开发区海尔国际工业园 *C08L 51/00* (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
(72) 发明人 王灿灿 高洋 向以贵 任俊杰 *C08K 3/22* (2006.01)
赵光发 张小虎 张秀文 *C08K 5/03* (2006.01)
(74) 专利代理机构 济南尚本知识产权代理事务 *C08K 5/136* (2006.01)
所(普通合伙) 37307 *C08K 5/3492* (2006.01)
代理人 张晓瑾

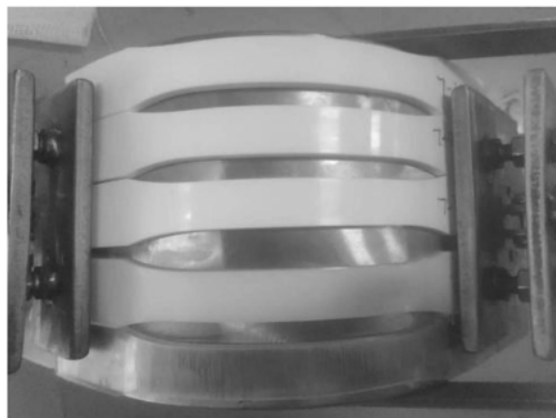
(51) Int. Cl.
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称
一种耐化学阻燃HIPS材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐化学阻燃HIPS材料及其制备方法,主要涉及复合材料技术领域。其原料按重量百分比包括:HIPS树脂60-70%;CPE 2-5%;增韧剂2-5%,聚乙烯5-10%,相容剂3-6%,溴系阻燃剂10-15%;锑系阻燃剂3-5%,成碳协效剂2-4%,硅硼系阻燃协效剂2-4%,抗氧剂0.2-0.5%;润滑剂0.5-1.0%;抗滴落剂0.2-0.3%。本发明的有益效果在于:它拓展了对环境的适应,扩大了阻燃HIPS的应用领域,在通用环境下能够保持良好的物理性能,并可耐受多种常用化学试剂。



1. 一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,其原料按重量百分比包括:

HIPS树脂60-70%;CPE 2-5%;增韧剂2-5%,聚乙烯5-10%,相容剂3-6%,溴系阻燃剂10-15%;锑系阻燃剂3-5%,成碳协效剂2-4%,硅硼系阻燃协效剂2-4%,抗氧剂0.2-0.5%;润滑剂0.5-1.0%;抗滴落剂0.2-0.3%。

2. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述HIPS树脂的橡胶含量为5%-10%,橡胶平均粒径为2-5 μ m,所述树脂牌号选自盛喜奥1300,台化HP8250,锦湖425TVL,高福R-851中的任意一项或几项的组合。

3. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述增韧剂包括SBS、SEBS、SIS、K胶中的任意一项或几项的组合。

4. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述相容剂为石蜡基接枝共聚物,包括聚PE接枝PS、PE接枝AS、PE接枝PMMA、PP接枝AS、GEMA接枝PS、GEMA接枝AS、GEMA接枝PMMA、EEA接枝AS、EEA接枝PMMA中的任意一项或几项的组合。

5. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述溴系阻燃剂包括十溴二苯乙烷、六溴环十二烷、四溴双酚A、溴代三嗪中的任意一项或几项的组合。

6. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述锑系阻燃剂包括三氧化二锑、五氧化二锑、锑酸钠中的任意一项或几项的组合。

7. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述抗氧剂包括巴斯夫亚磷酸酯抗氧剂168、627A,受阻酚抗氧剂1010、Irganox1076、Irganox1098中的任意一种或者几种的组合。

8. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,所述润滑剂包括乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸钙或者硬脂酸锌的硬脂酸盐、水滑石中的任意一种或者几种的组合。

9. 根据权利要求1所述一种耐化学阻燃HIPS材料,其特征在于,
通过以下方法制得:

将原料投入混合机中,设置混合机的转速为200-300r/min,搅拌时间为2-5min,搅拌混匀后出料,用双螺杆挤出机挤出造粒,所述双螺杆挤出机的螺杆转速为500-600r/min,加工温度为170-190 $^{\circ}$ C,即得到颗粒料。

10. 一种耐化学阻燃HIPS材料的制备方法,其特征在于,使用如权利要求1所述的原料,并包括以下步骤:

将原料投入混合机中,设置混合机的转速为200-300r/min,搅拌时间为2-5min,搅拌混匀后出料,用双螺杆挤出机挤出造粒,所述双螺杆挤出机的螺杆转速为500-600r/min,加工温度为170-190 $^{\circ}$ C,即得到颗粒料。

一种耐化学阻燃HIPS材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料技术领域,具体是一种耐化学阻燃HIPS材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前阻燃HIPS广泛应用于电子电器、电机箱体、音响外壳、TV外壳等领域,具有阻燃好、价格低等优势。但随着阻燃HIPS材料应用越来越广,遇到的使用环境要求也越来越高。其中就包括厨卫环境下的接触食用油烟问题,清洗环境下接触到的洗涤剂残留问题,医用环境下的酒精消毒问题,装配环境下的接触润滑油问题等。由于普通阻燃HIPS的冲击性能普遍在80-120J/m,仅能够满足正常环境下的使用,当接触到食用油类、化学洗涤剂、润滑油例如凡士林等,极易开裂。目前解决开裂的方法主要是通过添加增韧剂提高冲击,比如将冲击提高到150J/m以上,但是过量的增韧剂导致材料的拉伸、热变形等性能下降,不能满足使用要求。还有将阻燃HIPS材料替换成阻燃ABS或者PC/ABS等材料,但是成本增加较大且有模具收缩率不匹配等问题,需要重新开模。因此,阻燃HIPS产品的市场应用受限于其自身对应用环境的局限。

[0003] 专利CN106633455A公开了一种高光泽且耐油好的HIPS/PP合金塑料及制备方法,采用以下组分及重量份含量的原料制备得到:通用级聚苯乙烯45-90、共聚聚丙烯5-45、增韧剂5-35、相容剂1-10、抗氧剂0.1-2.5、润滑剂0.2-0.5、其他助剂0-2.5,将原料按配方置于高速混合机内搅拌,混合均匀后经计量装置送入双螺杆挤出机中挤出、拉条、冷却、切粒,即得到高光泽耐油的HIPS/PP合金塑料。此材料耐油效果好,但是阻燃等级较低,不适用于有阻燃要求的环境,且材料质地偏软,拉伸强度、弯曲强度以及热变形温度偏低,仅限冰箱内胆等要求不高的环境下使用,对于一些黑电外壳类,远远不能满足高低温循环、冷冻跌落等型式试验的要求。专利CN111154213A公开了一种超耐食用油耐低温PS合金材料,其原料按重量份包括:高抗冲聚苯乙烯45-75份,丙烯基弹性体10-25份,线性低密度聚乙烯5-15份,相容剂10-16份,抗氧剂0.2-0.4份,润滑剂0.3-0.9份。上述发明通过将高抗冲聚苯乙烯与丙烯基弹性体及线性低密度聚乙烯交联与复合,提高聚苯乙烯材料的耐化学品性、低温韧性和延展性,从而使得PS具有超高耐食用油腐蚀性能,耐寒性和低温韧性好,延展性好,易挤塑加工。此发明将聚苯乙烯与丙烯基弹性体及线性低密度聚乙烯交联与复合,则PS合金材料的物理性能比HIPS下降较多,质地偏软,应用受限。专利CN105061880A公开了一种高光泽、高韧性冰箱内胆用合金材料及其制备方法,该合金材料的原料包括一定配比的通用型聚苯乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、相容剂、增韧剂、抗氧剂和润滑剂,制备方法包括物料混合和造粒过程。该专利中虽然具有较好的耐油性,材料的韧性获得极大提升,但是其他性能大幅度降低,仅适用于冰箱内胆等特殊环境。上述专利均是通过共混交联方式,使几种树脂均匀分布,提升合金材料的韧性,从而增加耐化学性。但是这种合金材料普遍存在增韧相过多造成质地偏软的缺点,不适用于产品外观件或者受力件的使用要求。

[0004] 对于应用范围的研讨,在上述拓新的情况下都没有得到很好的解决,如何打破对应用环境的局限,获得理化性能稳定的PS材料,仍然是本行业难以攻克的技术难题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种耐化学阻燃HIPS材料及其制备方法,它拓展了对环境的适应,扩大了阻燃HIPS的应用领域,在通用环境下能够保持良好的物理性能,并可耐受多种常用化学试剂。

[0006] 本发明为实现上述目的,通过以下技术方案实现:

[0007] 一种耐化学阻燃HIPS材料,其原料按重量百分比包括:

[0008] HIPS树脂60-70%;CPE 2-5%;增韧剂2-5%,聚乙烯5-10%,相容剂3-6%,溴系阻燃剂10-15%;锑系阻燃剂3-5%,成碳协效剂2-4%,硅硼系阻燃协效剂2-4%,抗氧剂0.2-0.5%;润滑剂0.5-1.0%;抗滴落剂0.2-0.3%。

[0009] 所述HIPS树脂的橡胶含量为5%-10%,橡胶平均粒径为2-5 μ m,所述HIPS树脂牌号选自盛喜奥1300,台化HP8250,锦湖425TVL,高福R-851中的任意一项或几项的组合。

[0010] 所述增韧剂包括SBS、SEBS、SIS、K胶中的任意一项或几项的组合。

[0011] 所述相容剂为石蜡基接枝共聚物,包括PE接枝PS、PE接枝AS、PE接枝PMMA、PP接枝AS、GEMA接枝PS、GEMA接枝AS、GEMA接枝PMMA、EEA接枝AS、EEA接枝PMMA中的任意一项或几项的组合。

[0012] 所述溴系阻燃剂包括十溴二苯乙烷、六溴环十二烷、四溴双酚A、溴代三嗪中的任意一项或几项的组合。

[0013] 所述锑系阻燃剂包括三氧化二锑、五氧化二锑、锑酸钠中的任意一项或几项的组合。

[0014] 所述抗氧剂包括巴斯夫亚磷酸酯抗氧剂168、627A,受阻酚抗氧剂1010、Irganox1076、Irganox1098中的任意一种或者几种的组合。

[0015] 所述润滑剂包括乙烯基双硬脂酰胺、硬脂酸钙或者硬脂酸锌的硬脂酸盐、水滑石中的任意一种或者几种的组合。

[0016] 进一步的,本材料通过以下方法制得:

[0017] 将原料投入混合机中,设置混合机的转速为200-300r/min,搅拌时间为2-5min,搅拌混匀后出料,用双螺杆挤出机挤出造粒,所述双螺杆挤出机的螺杆转速为500-600r/min,加工温度为170-190 $^{\circ}$ C,即得到颗粒料。

[0018] 上述制备方法以一种耐化学阻燃HIPS材料的制备方法作为本发明的另一个方面。

[0019] 对比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0020] 本发明通过引入石蜡基接枝共聚物,使HIPS与PE形成双层结构,即表层为PE层,内层为HIPS层。此结构形成的原因是石蜡基接枝共聚物的结构为主侧链结构,主链是聚烯烃类,侧链是接枝的聚合物。当PE与HIPS共混时,根据相似相容原理,主链聚烯烃类极易与聚乙烯相容,侧链与HIPS相容性佳,从而形成独特的双层结构。而PE层的耐化学性良好,从而赋予HIPS良好的耐化学性。HIPS处于内层,物理性能保持良好,使耐化学HIPS的物理性能损失较少。

[0021] 本组分的HIPS树脂具有优良的冲击性能和流动性。所述CPE为氯化聚乙烯,具有良好的耐油性、阻燃性及着色性能。韧性良好(在-30 $^{\circ}$ C仍有柔韧性),与其它高分子材料具有良好的相容性,分解温度较高。所述成碳阻燃协效剂,能够在燃烧过程中加快碳化、吸收热能从而起到阻燃抑烟的效果。所述硅硼系阻燃协效剂,是一种采用硅、锡、硼及氟系等复合

产品,此协效阻燃剂在溴、锑复配阻燃体系中使用,可同时降低溴锑阻燃剂的用量。所述抗滴落剂为特殊改性的聚四氟乙烯 (PTFE) 粉末,四氟固含量 $\geq 99\%$,起到阻燃抗滴落作用。

附图说明

[0022] 附图1是本发明的夹具示意图。

[0023] 附图2是本发明的样条试验过程的示意图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所限定的范围。

[0025] 下述实施例中所涉及的仪器、试剂、材料等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规仪器、试剂、材料等,可通过正规商业途径获得。下述实施例中所涉及的实验方法,检测方法等,若无特别说明,均为现有技术中已有的常规实验方法,检测方法等。

[0026] 实施例1:HIPS树脂60%;CPE 2%;增韧剂2%,HDPE聚乙烯10%,相容剂6%,溴系阻燃剂12%;锑系阻燃剂3%,成碳协效剂2%,硅硼系阻燃协效剂2%,抗氧剂0.3%;润滑剂0.5%;抗滴落剂0.3%。

[0027] 实施例2:HIPS树脂60%;CPE 5%;增韧剂2%,HDPE聚乙烯5%,相容剂3%,溴系阻燃剂15%;锑系阻燃剂3%,成碳协效剂2%,硅硼系阻燃协效剂4%,抗氧剂0.5%;润滑剂0.5%;抗滴落剂0.2%。

[0028] 实施例3:HIPS树脂60%;CPE 2%;增韧剂4%,HDPE聚乙烯10%,相容剂3%,溴系阻燃剂10%;锑系阻燃剂5%,成碳协效剂4%,硅硼系阻燃协效剂2%,抗氧剂0.3%;润滑剂1.0%;抗滴落剂0.2%。

[0029] 实施例4:HIPS树脂70%;CPE 2%;增韧剂2%,HDPE聚乙烯5%,相容剂3%,溴系阻燃剂10%;锑系阻燃剂3%,成碳协效剂2%,硅硼系阻燃协效剂2%,抗氧剂0.3%;润滑剂0.5%;抗滴落剂0.2%。

[0030] 实施例5:基于上述实施例1、2、3、4的材料进行对比试验

[0031] 对比例一:HIPS树脂75%;CPE 5%;增韧剂2%,溴系阻燃剂10%;锑系阻燃剂4%,成碳协效剂2%,硅硼系阻燃协效剂4%,抗氧剂0.3%;润滑剂0.6%;抗滴落剂0.2%。

[0032] 对比例二:HIPS树脂80%;增韧剂3%,溴系阻燃剂15%;锑系阻燃剂3%,成碳协效剂2%,硅硼系阻燃协效剂2%,抗氧剂0.3%;润滑剂1.0%;抗滴落剂0.2%。

[0033] 上述实施例与对比例的制备方法:

[0034] 将各组分原料按相应配方的重量份称量好,将称取的原料投入混合机中,300r/min混合2min,搅拌混匀后出料,然后用双螺杆挤出机挤出造粒,双螺杆挤出机的螺杆转速为600r/min,加工温度为180-200℃;双螺杆挤出机包括七个温区,其中一段170℃,二段175℃,三段180℃,四段180℃,五段180℃,六段190℃,七段190℃。

[0035] 如下表1所示,为实施例1-4与对比例1-2的原料组成及其重量份配比。

[0036] 表1实施例1-4与对比例1-2的树脂复合材料的原料配方

原料名称	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
HIPS 树脂	60	60	60	70	75	80
CPE	2	5	2	2	5	0
增韧剂	2	2	4	2	2	3
PE	10	5	10	5	0	0
相容剂	6	3	3	3	0	0
溴系阻燃剂	12	15	10	10	10	15
锑系阻燃剂	3	3	5	3	4	3
成炭协效剂	2	2	4	4	2	2
硅硼系阻燃协效剂	2	4	2	2	4	2
抗氧化剂	0.2	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
润滑剂	0.5	0.5	1.0	0.5	0.6	1.0
抗滴落剂	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

[0038] 对实施例1-4以及对比例1-2制备得到的树脂材料进行耐化学性能测试,测试结果如下表2所示:

[0039] 在测试拉伸断裂情况中,使用了夹具对产品的延展性进行夹持和拉伸,详见附图1的夹具,其目的为使材料的拉伸样条具有一定的弯曲,跨度10cm,挠度2cm。然后借鉴ESCR评价方法,在样条表面裹附吸满化学试剂的棉布,每四个小时往棉布滴加一次化学试剂,同时观察材料表面裂纹的出现时间,从而科学的表征了材料的耐化学性。

[0040] 表2实施例1-4与对比例1-2的耐化学试剂对比

实施 例	零下 19°C 环 境测试	常温环境测试						备注
	LBA 发 泡剂	冰醋酸	乙醇	橄 榄 油	防 晒 霜	凡 士 林	花 王 洗 涤 剂	
1	> 28d ○	> 20min ○	> 50min ○	> 21d	> 28d ○	> 21d ○	> 21d ○	○: 轻微裂 纹 △: 明显裂 纹 □: 断裂
2	> 28d ○	> 20min ○	> 50min △	> 14d	> 28d ○	> 21d ○	> 21d ○	
3	> 28d ○	> 20min ○	> 50min ○	> 21d	> 28d ○	> 28d ○	> 28d ○	
4	> 21d ○	> 20min △	> 50min △	> 14d	> 28d ○	> 21d △	> 14d ○	
对 比 例							所有化学 试剂纯度 为 100%	
1	< 1d ○	< 1min □	< 1min □	< 2h □	< 4h ○	< 4h □		< 8h △
2	< 1d ○	< 1min □	< 1min □	< 2h □	< 4h ○	< 4h □		< 8h △

[0042] 通过表2的耐化学试剂裂纹情况可知,对比例1-2在很短的时间内,样条就发生断

裂与裂纹,实施例1-4通过添加石蜡基接枝共聚物、相容剂和PE,使得阻燃HIPS的耐化学性有明显提升,且耐化学试剂涵盖酸、醇、酯、洗涤剂、发泡剂、润滑剂等各种使用环境,极大地扩展了应用领域。

[0043] 表3实施例1-4以及对比例1-2树脂复合材料的性能测试结果

测试项目	测试标准	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1	对比例2
熔指 /g·min ⁻¹	ASTM D1238	6.3	6.5	7.1	6.8	7.8	5.4
密度 g/cm ²	ASTM D792	1.168	1.185	1.177	1.172	1.165	1.174
拉伸强度 /MPa	ASTM D638	23	24	21	21	26	27
[0044] 弯曲强度 /MPa	ASTM D790	36	38	37	39	41	42
缺口冲击 强度/J·m ⁻¹	ASTM D256	168	133	147	116	107	96
热变形温 度/°C	ASTM D648	73	72	75	76	79	77
阻燃 UL-94	1.5mm V0 2.0mm 5VB	合格	合格	合格	合格	合格	合格

[0045] 由上述实施例1和3测试实验可知,PE除了具有一定的耐化学性,还具有一定的增韧效果,冲击提升明显。实施例1在增韧剂添加少的情况下,通过增加相容剂的量,PE与PS更好的形成层状结构,使得冲击性能明显高于实施例3。

[0046] 经过试验证明本发明所得材料有效的保持了改性阻燃HIPS树脂高等级的阻燃性能和物理性能,达到UL 94-1.5毫米V0和5VB阻燃要求;其次通过引入石蜡基接枝共聚物与PE,形成独特的双层结构,从而具有良好的耐化学性,扩大阻燃HIPS产品的应用领域。

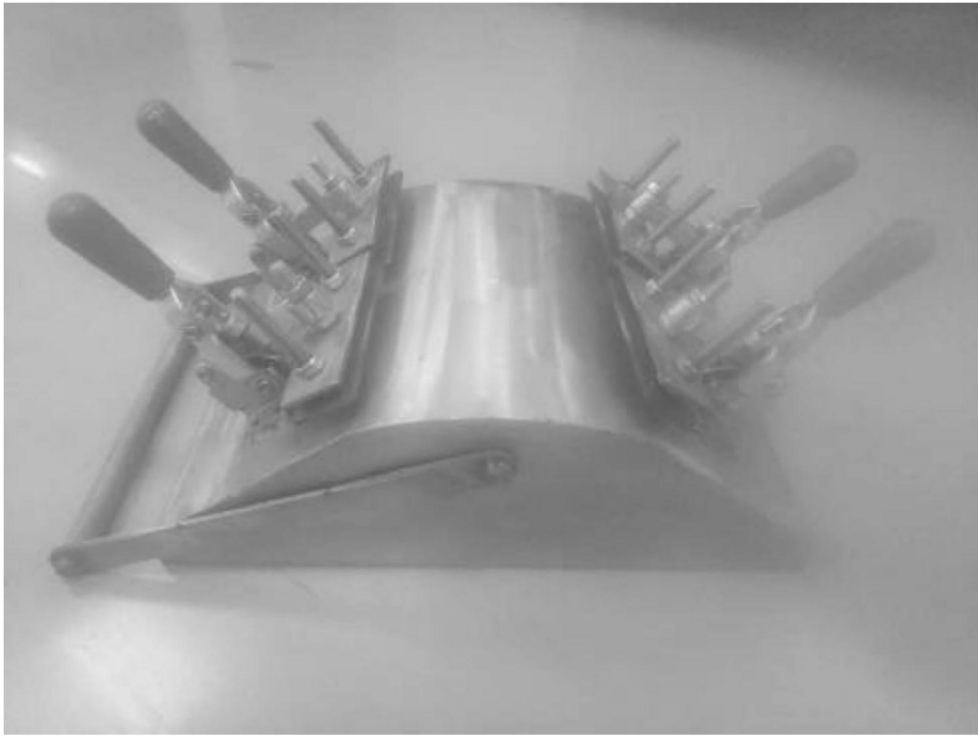


图1

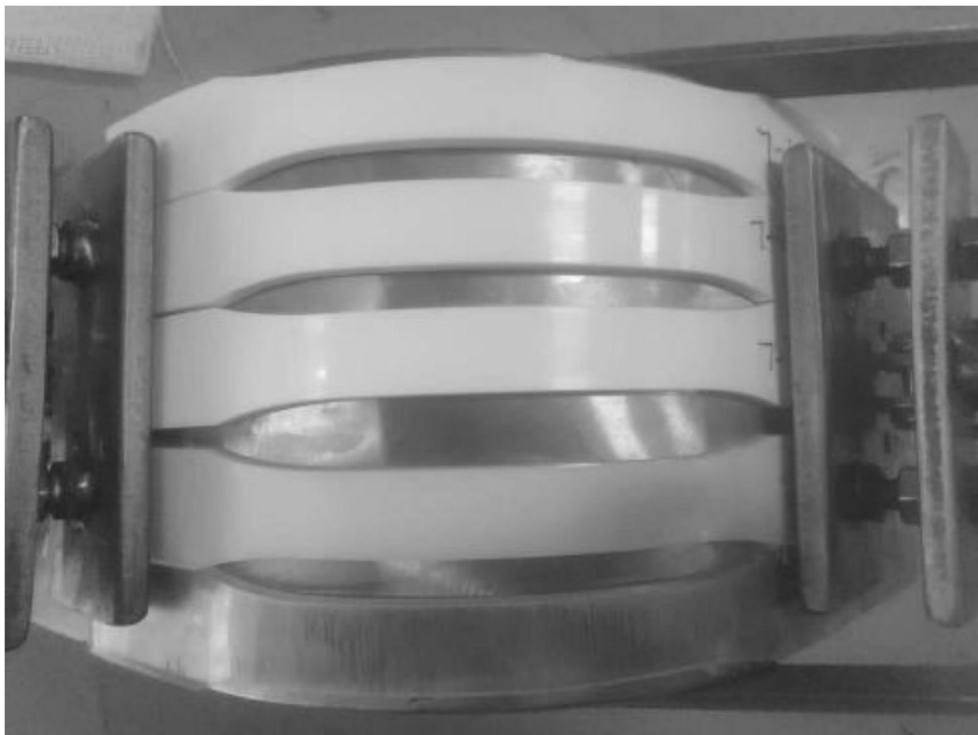


图2