

LDPE/LLDPE/APP/Sb₂O₃ 阻燃体系的成型工艺和阻燃性研究

贺超, 方帅, 许春花, 蒙亚州, 张琪, 郭玉花, 黄震

(天津商业大学, 天津 300134)

摘要:以低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯为基础物质, 添加阻燃剂聚磷酸铵和三氧化二锑, 构成阻燃体系, 研究了阻燃体系的成型加工工艺参数和阻燃性能。研究表明: 随着阻燃剂添加量的增大, 主螺杆转速需要逐步降低, 牵引速度随之下降, 主螺杆转速的较小变化, 可引起机头压力的急剧增加, 物料的实际挤出温度相应提高; 当阻燃剂总添加量达到 40% 时, 达到 FV-0 阻燃等级。

关键词: 聚乙烯; 聚磷酸铵; 三氧化二锑; 阻燃; 成型

中图分类号: TB484.3; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)21-0048-03

Molding Technology and Fire-retardant Properties of LDPE/LLDPE/APP/Sb₂O₃ Systems

HE Chao, FANG Shuai, XU Chun-hua, MENG Ya-zhou, ZHANG Qi, GUO Yu-hua, HUANG Zhen

(Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: Low density polyethylene and linear low density polyethylene were used as basic materials, ammonium polyphosphate and diantimony trioxide were added into them as fire-retardant agent content to prepare fire-retardant system. The molding technological parameters and fire-retardant performance of the fire-retardant systems were tested. The results showed that with increase of fire-retardant agent content, the rotational speed of main screws needed decreases gradually and the pulling speed decreases accordingly; small change of the rotational speed of main screw causes the pressure of die increases sharply, and the real extrusion temperature increases accordingly; when the fire-retardant addition dosage is 40%, the fire-retardant level can reach FV-0.

Key words: polyethylene; ammonium polyphosphate; diantimony trioxide; fire-retardant; molding

低密度聚乙烯(LDPE)具有优异的电性能、机械性能和低温性能, 易于加工, 是应用最为广泛的聚合物之一^[1-3]。但是由于其易于燃烧, 目前普遍采用添加阻燃剂的方法对其改性, 使之具有更广泛的应用前景。

聚磷酸铵(APP)作为磷系阻燃剂, 是一种满足无卤、低毒、低烟的环保膨胀型阻燃剂。由于其热稳定性高, 且可与其它阻燃剂复配组成混合阻燃体系, 经济适应性强是一种应用前景十分广阔的阻燃剂^[4-7]。三氧化二锑(Sb₂O₃)为典型的添加型无卤阻燃剂, 多与卤系阻燃剂组成卤-锑阻燃体系, 亦可与其他种类

无机阻燃剂组成复合阻燃体系, 起到增强阻燃效果的作用^[8-9]。

笔者以 LDPE 与 LLDPE(质量比 60 : 40)为基材, 加入不同比例的 APP/Sb₂O₃ 来组成阻燃体系, 研究了 PE/APP/Sb₂O₃ 阻燃体系的加工成型性能与阻燃性能。

1 实验

1.1 原料

原料: LDPE(LD-163), 中国石化北京燕化石油化

收稿日期: 2012-08-08

基金项目: “天津市高等学校国家级大学生创新创业训练计划”(201210069007)

作者简介: 贺超(1991-), 男, 湖北人, 天津商业大学本科生, 专业方向为新型包装材料。

通讯作者: 郭玉花(1973-), 女, 河北泊头人, 博士, 天津商业大学副教授, 主要研究方向为阻燃材料及功能性保鲜材料。

工有限公司; LLDPE (FV-149M), 韩国 SK 公司; APP 和 Sb₂O₃, 天津乐泰化工超市。

1.2 仪器设备

仪器设备: 小型注模制样机 (RR/TSMP), 英国 RAY-RAN 公司; 双螺杆挤出造粒系统 (LZ-80), 瑞典 Labtech 公司。

1.3 工艺流程

实验的工艺流程见图 1。

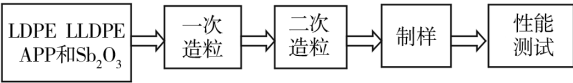


图 1 工艺流程
Fig. 1 Technological process

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂用量对成型工艺参数的影响

LDPE/LLDPE/APP/Sb₂O₃ 无卤阻燃体系配方见表 1。

表 1 阻燃体系配方

Tab.1 Formula of the fire-retardant system

配方	F1	F2	F3	F4
LDPE/LLDPE (60 : 40)	100	70	60	50
$\omega_{APP}/\%$		20	30	40
$\omega_{Sb_2O_3}/\%$		10	10	10

一次造粒时的工艺参数见表 2。为了保证造粒

表 2 一次造粒参数

Tab.2 Parameters of first time extruder pelletization

配方	F1	F2	F3	F4
主螺杆转速/(r · min ⁻¹)	37	33	31	31
功率/%	41	42	38	38
机头压力/MPa	6.40	6.35	6.25	6.00
牵引速度/(m · min ⁻¹)	5.5	5.0	5.0	4.0
切料长度/mm	1.75	1.74	1.65	1.65

过程的平稳实现, 最大功率百分数需要处于 38% ~ 42% 之间。可见, 随着阻燃剂含量的增加, 阻燃体系的内摩擦力愈来愈大, 流动性越来越差, 因此, 主螺杆转速需要逐步降低, 本实验中, 由未添加阻燃剂时的 37 r/min 下降至 31 r/min。此时, 机头压力保持在 6.0 ~ 6.4 MPa 之间, 挤出平稳。若不调整挤出速度, 则机头压力过大, 不能保证挤出的平稳进行。由于随着阻燃剂含量增加, 物料的力学强度下降, 故而挤出时的牵引速度随之下降, 一次造粒时由 5.5 m/min 下降

至 4.0 m/min。

一次造粒时物料的实际挤出温度(从料斗到机头方向依次为 I, II, III 和 IV), 见表 3。可见, 虽然随着

表 3 一次造粒挤出温度

Tab.3 Extruder temperature of first time pelletization

配方	F1	F2	F3	F4
I	171	172	173	175
II	185	185	186	186
III	182	182	183	183
IV	170	171	172	172

阻燃剂含量增加, 主螺杆转速已经下调。但是, 物料的实际挤出温度仍然逐渐上升。其中, 当阻燃剂总添加量(质量分数)为 50% 时, II 段物料和 III 段物料的实际温度上升了 1 ℃, IV 段物料的实际温度上升了 2 ℃。这也充分说明随着阻燃剂含量的增加, 物料的内摩擦力变大, 摩擦热增加了, 从而导致物料实际温度的上升。

二次造粒时的工艺参数见表 4。经过二次造粒,

表 4 二次造粒参数

Tab.4 Parameters of second time extruder pelletization

配方	F2	F3	F4
主螺杆转速/(r · min ⁻¹)	28	31	28
功率/%	42	38	43
机头压力/MPa	4.0	6.3	4.0
牵引速度/(m · min ⁻¹)	2.8	5.0	3.5
切料长度/mm	1.60	1.65	1.75

阻燃剂在体系中的分布更加均匀。可见, 主螺杆转速的较小变化, 可引起机头压力的急剧增加。比如, F3 配方的主螺杆转速为 31 r/min 时的机头压力为 6.3 MPa, 而 F4 配方的主螺杆转速为 28 r/min 时的机头压力仅为 4.0 MPa。二次造粒的挤出过程比一次造粒平稳得多。

二次造粒时的物料实际挤出温度(从料斗到机头方向依次为 I, II, III 和 IV)见表 5。可见, 由于 F3 选

表 5 二次造粒挤出温度

Tab.5 Extruder temperature of second time pelletization

配方	F2	F3	F4
I	172	173	173
II	183	186	185
III	181	183	182
IV	169	172	171

择的主螺杆转速比其他配方大,从而其物料的实际挤出温度比其他配方稍高。这也说明了随着主螺杆转速提高,物料受到的剪切力增加,会导致物料的实际温度上升。

注塑哑铃型样条时的注模参数见表6。从表6可

表6 哑铃型样条注模参数

Tab.6 Molding parameters of dumbbell samples

配方	F1	F2	F3	F4
料筒温度/℃	190	180	180	195
模具温度/℃	85	100	100	100
熔融时间/min	5	5	5	5
充模时间/s	18	20	20	21

知,随着阻燃剂含量的增加,物料更加不容易熔融,因此需要设置的料筒温度和模具温度要提高,充模时间增加。矩形样条的注模参数见表7。与表6比较可知,

表7 矩型样条注模参数

Tab.7 Molding parameters of rectangular samples

配方	F1	F2	F3	F4
料筒温度/℃	185	180	180	190
模具温度/℃	85	100	100	100
熔融时间/min	5	5	5	5
充模时间/s	10	10	10	12

由于矩形样条注塑时熔融物料流动阻力较小,因此,充模时间比注塑哑铃型样条时大大降低。哑铃型样条的充模时间为20~21 s,而矩形样条的充模时间仅为10~12 s,就能够充满模具型腔。

2.2 阻燃剂用量对复合体系阻燃性能的影响

参照 GB/T 13488—92 橡胶材料垂直燃烧性能进行实验,LDPE/LLDPE/APP/Sb₂O₃ 复合阻燃体系阻燃性能见表8。可见:当阻燃剂总的质量分数达到40%

表8 阻燃体系的阻燃性能

Tab.8 Fire-retardant performance of the system

配方	燃烧现象	有焰燃烧 总时间/s	燃烧 等级
F1	火焰上黄下蓝,有熔滴、冒白烟,燃烧至夹具、无膨胀层	>250	<FV-2
F2	缓慢燃烧至剧烈,有气味,黄色火焰,有熔滴,有膨胀层	>250	<FV-2
F3	5个试样均在1~2 s自熄,无熔滴,膨胀层加厚。	8	FV-0
F4	移开火焰后,试样不能燃烧,有非常明显的膨胀层。	0	FV-0

时,该材料为 FV-0 阻燃级别。此时,试样在1~2 s内自熄,无熔滴,有较厚膨胀层。实验中还发现,添加了 Pb₂O₃ 以后,挤出成型加工更加容易,物料挤出更加平稳。这可能是由于 Pb₂O₃ 的粒径较小(0.3~0.9 μm),而 APP 粒径较大(15 μm),因此,以 Pb₂O₃ 替代部分 APP 提高了阻燃体系的加工性能。

3 结论

- 1) 当阻燃剂总添加量(质量分数)达到40%时,材料达到 FV-0 阻燃等级。
- 2) 造粒时,随着阻燃剂添加量增加,主螺杆转速需要逐步降低,牵引速度随之下降。
- 3) 造粒时,主螺杆转速的较小变化,可引起机头压力的急剧增加,物料的实际挤出温度相应提高。

参考文献:

[1] AFFATATO S,ZAVALLONI M. Comparative Study on the Wear Behaviour of Different Conventional and Cross-linked Polyethylenes for Total Hip Replacement[J]. Tribology International,2008,41(8):813-822.

[2] 唐静静,贾长学. 樱桃保鲜运输包装系统研究[J]. 包装工程,2011,32(19):22-24.

TANG Jing-jing,JIA Chang-xue. Cherry Fresh-keeping and Transport Packaging System [J]. Packaging Engineering, 2011,32(19):22-24.

[3] SEMSARZADEH M A,POURSORKHABI V. Synthesis and Kinetics of Non-isothermal Degradation of Amide Grafted High Density Polyethylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(10):1860-1866.

[4] CAROSIO Federico,ALONGI Jenny. Layer by Layer Ammonium Polyphosphate-based Coatings for Flame Retardancy of Polyester-cotton Blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 88(4):1460-1469.

[5] DREVELLE C,LEFEBVRE J. Thermal and Fire Behaviour of Ammonium Polyphosphate/Acrylic Coated Cotton/PESFR Fabric[J]. Polymer Degradation and Stability,2005,88(1):130-137.

[6] WANG Jun-sheng,LIU Yun. Metal Compound-enhanced Flame Retardancy of Intumescent Epoxy Resins Containing Ammonium Polyphosphate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(4):625-631.

构见图4。

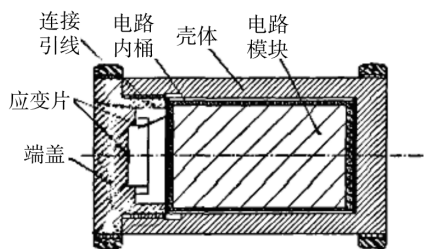


图4 内置式电子测压系统总体结构示意图

Fig.4 Structure sketch of built-in electronic manometry system

4 结论

采用电磁铁作为原动机,通过调节电阻来实现电磁力大小的调节,再通过弹簧随着力拉伸压缩的特点来调节进气道直径的大小,并应用于冲压式快速空投硬式气囊中。设计计算了机构所需的电池、弹簧、电磁铁、可变电阻,并设计了用于测量冲压式快速空投缓冲装置内部空气压力的内置式电子测压系统,先进行了总体方案设计,接着设计了压力传感器的结构,对弹性敏感元件进行了力学分析。设计的硬式气囊进气道和测压机构具有结构简单、便于维护、体积小、质量轻等特点,能短时间内使空气充满气囊,缩短空投时间,体现快速空投的特点。

参考文献:

- [1] 杨卫,齐明思,张皎. 冲压式快速空投硬式气囊缓冲技术研究[J]. 包装工程,2010,31(5):106-108.
YANG Wei, QI Ming-si, ZHANG Jiao. Research on Punched Quick Airdrop Cushion[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(5):106-108.
- [2] 齐明思,于丽娜,殷强,等. 基于 ansys 的冲压式快速空投硬式气囊应力分析[J]. 包装工程,2010,31(15):69-72.
QI Ming-si, YU Li-na, YIN Qiang. Stress Analysis on Ram Rigid Airbag for Quick Airdrop Based on ANSYS[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(15):69-72.
- [3] BENNETT Andrew W. Design of a Precision Airdrop System [R]. AIAA-97-1469, 1997.
- [4] 宋旭民. 先进的精确空投系统[J]. 航天返回与遥感, 2004, 25(1):6-10.
SONG Xu-min. Advanced Precision Airborne Delivery Systems[J]. Spacecraft Recovery & Remote Sensing, 2004, 25(1):6-10.
- [5] 于成果. 精确空投模式分析[J]. 兵工自动化, 2007, 26(11):L05-L07.
YU Cheng-guo. Precision Airdrop Mode Analysis[J]. Ordnance Industry Automation, 2007, 26(11):L05-L07.
- [6] 丁毅. 重装备空投系统的缓冲包装设计[J]. 包装工程, 2008, 29(3):96-97.
DING Yi. Cushion Design of Air Drop System for Heavy Equipment[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(3):96-97.
- [7] 王亚伟,杨春信,柯鹏. 货台空投系统气囊缓冲过程[J]. 仿真系统仿真学报, 2007(7):3176-3179.
WANG Ya-wei, YANG Chun-xin, KE Peng. Airbag Cushion Process Simulation for Cargo Airdrop System[J]. Journal of System Simulation, 2007(7):3176-3179.
- [8] 张慧原. 重型货物空投突变过程的变结构控制[J]. 中国航学报, 2008(9):46-48.
ZHANG Hui-yuan. Variable Structure Control of Catastrophic Course in Airdropping Heavy Cargo[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2008(9):46-48.
- [9] 万志敏,王莉,谢志民. 缓冲气囊的特征内压[J]. 力学与实践, 1998(20):18-20.
WAN Zhi-min, WANG Li, XIE Zhi-min. Characteristic Pressure of Airbag[J]. Mechanics in Engineering, 1998(20):18-20.
- [10] Swarming/flocking and Collision Avoidance for Mass Airdrop of Autonomous Guided Parafoils Calise, AJ; Preston, D[J]. Journal of Guidance, Control, and Dynamics, 2008, 31(4):1123-1132.
- [7] LIU Gou-sheng, CHEN Wen-yan. Controllable Synthesis and Characterization of Ammonium Polyphosphate with Crystal-line form V by Phosphoric Acid Process[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9):1834-1841.
- [8] YU Li, WANG Wen-jun. The Effect of Decabromodiphenyl Oxide and Antimony Trioxide on the Flame Retardation of Ethylene-propylene-diene Copolymer/Polypropylene Blends [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(1):69-73.
- [9] ZHANG Ping, SONG Lei. The Influence of Expanded Graphite on Thermal Properties for Paraffin/High Density Polyethylene/Chlorinated Paraffin/Antimony Trioxide as a Flame Retardant Phase Change Material[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(12):2733-2737.

(上接第50页)