

文章编号: 1000-5013(2012)05-0543-04

新型无卤阻燃聚烯烃泡沫塑料的制备

林文辉, 许绿丝

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用乙烯-辛烯共聚物(POE)对低密度聚乙烯(LDPE)进行改性,制备阻燃聚烯烃泡沫塑料.在质量比为 60 : 40 的 LDPE/POE 发泡体系中,探讨无卤阻燃剂 $Mg(OH)_2$ 对材料性能的影响,以及红磷、MCA(氰尿酸三聚氰胺)和有机硅等 3 种协效剂对聚烯烃阻燃发泡体系的阻燃性能和力学性能的影响.结果表明: LDPE/POE 发泡材料的力学性能和加工性能随着 $Mg(OH)_2$ 的加入而降低;而密度、氧指数随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增加而上升;红磷、有机硅和 MCA 的加入均有利于提高 $Mg(OH)_2$ 的阻燃效率.最后,通过正交设计实验得到最优协效阻燃剂配方(质量比),即 $Mg(OH)_2$: 红磷 : 有机硅 : MCA 为 60 : 6 : 6 : 15.

关键词: 无卤阻燃; 聚烯烃泡沫塑料; 阻燃协效剂; 氢氧化镁

中图分类号: TQ 325.1; TQ 328.9

文献标志码: A

聚烯烃泡沫塑料具有缓冲性能好、密度小、热导率低和抗老化性能好等优异特点,还可以进行二次加工,被广泛地应用于减震包装和建筑等许多领域上.聚烯烃泡沫塑料极易燃烧,而且随着材料密度下降,会更易燃,火灾的危险性也更大,因此,必须对聚烯烃泡沫塑料进行阻燃处理^[1-2].目前,常用的含卤阻燃剂对聚烯烃具有优良的阻燃性能,但它也会造成二次灾害,满足不了阻燃材料低烟、无卤的要求.无机阻燃剂氢氧化镁具有低烟无毒等优点,但所需添加量很大,会影响其加工性能和力学性能.因此,如何得到阻燃剂填充量较低,阻燃效果好的无卤、低烟、低毒的无机阻燃体系,是该领域研究的主要方向^[3-7].本文选用乙烯-辛烯共聚物(POE)对低密度聚乙烯(LDPE)进行改性,制备一种新型的无卤阻燃聚烯烃泡沫塑料.

1 实验部分

1.1 实验原料

低密度聚乙烯(LDPE 2426H),广东博创(东莞)塑胶原料有限公司;聚烯烃弹性体(POE 7476),美国杜邦-陶氏公司;活性纳米氢氧化镁、氰尿酸三聚氰胺(MCA)、有机硅、红磷、硬脂酸、硬脂酸锌、偶氮二甲酰胺(AC)、过氧化二异丙苯(DCP)、氧化锌均为市售工业品.

1.2 仪器及设备

X(S)-3 型密炼机,福建龙岩瑞晶机械有限公司;SXK-160 型双滚筒开炼机,福建永春轻工机械厂;MZ-3012 型平板硫化机,江苏明珠试验机械有限公司;万能力学实验机,美国英斯特朗公司;HC-2 型氧指数仪,江苏南京江宁分析仪器厂;RM-200 型转矩流变仪,黑龙江哈尔滨哈普电气技术有限责任公司.

1.3 试样制备

将质量比为 60 : 40 的 LDPE 与 POE 加入密炼机中,待完全塑化包辊后加入原先配好的阻燃剂和其他助剂;取出混炼好的物料,投放到以 3 mm 辊距的开炼机中并加入交联剂和发泡剂,再混炼 10 min 后出片.预先把平板硫化机加热至 170~180 °C,称取适量的料片置于预热的模具中,在 10 MPa,400 s 下压制发泡.脱模后取出样片,放置 24 h 再进行测试.

收稿日期: 2012-01-22

通信作者: 许绿丝(1963-),女,教授,主要从事大气污染控制工程、清洁生产、燃烧与污染物控制的研究. E-mail: xul-vsi0505@126.com.

基金项目: 福建省科技厅重大科研项目(2011H6017)

1.4 性能测试

拉伸强度(T_s)和断裂伸长率(E_b),按 GB/T 1040.1—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 1 部分:总则》的规定测试;密度(ρ),按 GB/T 6342—1996《泡沫塑料与橡胶 线性尺寸的测定》的规定测试;氧指数(oxygen index, OI)按 GB/T 2406.1—2008《塑料 用氧指数法测定燃烧行为 第 1 部分:导则》的规定测试. 流变性能采用转矩流变仪,测定被测体系剪切速率与粘度关系.

2 结果与分析

2.1 $Mg(OH)_2$ 用量对泡沫塑料性能的影响

在 100 份的 LDPE/POE 发泡体系中,考察 $Mg(OH)_2$ 用量($n(Mg(OH)_2)$)对发泡体系材料性能的影响,结果如表 1 所示. 从表 1 可知:发泡体系拉伸强度和断裂伸长率随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增加而下降. 这主要是由于 $Mg(OH)_2$ 与聚合物基体间的相容性差, $Mg(OH)_2$ 粒子间发生团聚形成大的粒子,在外力作用下,聚合物从填料颗粒表面被拉开,形成很多空穴,承受外力的总面积减小,故材料的拉伸强度和断裂伸长率急剧下降.

由表 1 还可知:聚烯烃泡沫塑料的密度、氧指数(OI)随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增加而上升,尤其是 $Mg(OH)_2$ 用量从 40 份增至 100 份时,氧指数明显上升至 26.9%. 这是由于 $Mg(OH)_2$ 受热分解释放出结晶水,水蒸发变成蒸汽会吸收大量的热量,所生成的氧化镁覆盖在可燃物表面,同时促进碳化层的形成,阻碍了聚合物的热分解;其次,生成的水蒸汽会稀释气相中可燃物的浓度,从而降低气相中可燃物的燃烧速度^[8]. 由上述分析可知:当 $Mg(OH)_2$ 的用量达到 90 份时,材料的断裂伸长率只有 174.4%,远远不能达到阻燃塑料泡沫对断裂伸长率的要求.

2.2 $Mg(OH)_2$ 填充量对泡沫塑料加工性能的影响

在 100 份的 LDPE/POE 发泡体系中,考察 $Mg(OH)_2$ 用量对发泡体系材料流变性能的影响,结果如图 1 所示. 图 1 中: γ 为剪切速率; η_a 为表观粘度. 从图 1 可知:随着 $Mg(OH)_2$ 用量的增加,LDPE/POE 发泡体系材料的表观粘度不断上升,氢氧化镁的填充量对复合体系的粘度变化有很大的影响. 一方面氢氧化镁填料本身的流动性差,导致填充后的复合体系流动性能很差. 另一方面由于氢氧化镁的加入,占用了高分子链间的部分自由体积. 这样使得自由体积减小,不仅减少了高分子链的可运动单元,导致高分子向自由体积跃迁的几率下降,而且使体系刚性增加,增大了流动阻力,其表观粘度自然随之增大,从而影响体系的加工性能^[9].

2.3 阻燃协效剂对发泡体系材料性能的影响

利用红磷, MCA 和有机硅等阻燃协效剂与 $Mg(OH)_2$ 的协同作用来提高阻燃效率,减少 $Mg(OH)_2$ 用量. 不同红磷, MCA 和有机硅等阻燃协效剂配方对发泡体系材料性能的影响,如表 2 所示.

由表 2 可知:当 $Mg(OH)_2$ 份数为 60 份时,加入 4 份的红磷就可以使体系氧指数从 22.6% 上升到 24.9%,且随着红磷添加量的增加,氧指数呈上升趋势. 这说明红磷加入后, $Mg(OH)_2$ 阻燃效率提高. 这是由于 $Mg(OH)_2$ 受热分解释放出结晶水,使红磷在燃烧时的氧化物迅速水化成磷酸,磷酸缩合生成聚偏磷酸玻璃状覆盖物,充分发挥了红磷的凝聚相阻燃作用. 由于聚偏磷酸生成,加之氢氧化镁的存在,促进了燃烧时形成碳化层. 此碳化层既可以阻挡热量和氧气进入,也可阻挡热分解产生的小分子可燃性气体进入气相.

表 1 $Mg(OH)_2$ 用量对泡沫塑料性能影响

Tab. 1 Influence of $Mg(OH)_2$ content on foam properties

$n(Mg(OH)_2)$ /份	T_s /MPa	E_b /%	ρ /kg·m ⁻³	OI/%
40	1.54	360.4	122.9	19.0
50	1.46	294.9	129.8	21.0
60	1.39	229.7	134.6	22.6
70	1.25	218.4	147.9	23.0
80	1.17	191.1	154.6	24.5
90	1.13	174.3	170.0	26.5
100	1.02	159.5	176.3	26.9

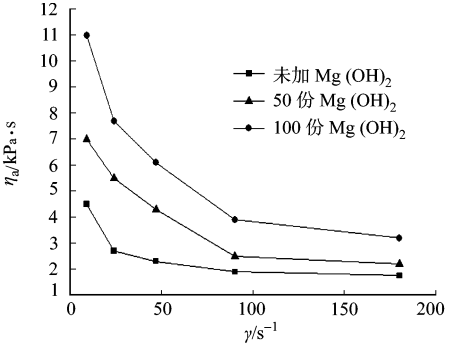


图 1 $Mg(OH)_2$ 填充量对泡沫塑料流变性能的影响

Fig. 1 Effect of $Mg(OH)_2$ content on foam rheological properties

从表 2 还可看出:MCA 和有机硅的加入有利于提高材料的阻燃性能,氧指数随着 MCA 和有机硅用量的增加而上升.一方面 MCA 在形成炭质泡沫层时,分解有水产生,可协助红磷水化成磷酸;加之 MCA 的存在,促进了燃烧时氧化镁形成炭化层^[10-11].有机硅的阻燃主要是在燃烧表面炭层形成一层具有耐高温、刚韧性好和结构致密的玻璃态阻隔层,显著提高了碳化层的物理性能和阻隔效应,从而进一步提高其阻燃效果^[3].

表 2 不同阻燃协效剂配方对发泡体系材料性能的影响

Tab. 2 Influence of variety of flame retardant synergist on foam properties

$n(\text{Mg}(\text{OH})_2)/\text{份}$	$n(\text{红磷})/\text{份}$	$n(\text{MCA})/\text{份}$	$n(\text{有机硅})/\text{份}$	T_s/MPa	$E_b/\%$	$\text{OI}/\%$
60	0	0	0	1.39	229.7	22.6
60	4	0	0	1.35	220.5	24.9
60	8	0	0	1.28	217.5	26.5
60	0	5	0	1.37	229.7	23.9
60	0	15	0	1.31	264.7	25.5
60	0	0	4	1.43	223.5	24.1
60	0	0	8	1.49	214.5	26.9
60	6	10	6	1.12	195.0	30.5

2.4 无卤阻燃协效剂的配方优化实验

由上面的实验结果可知:在阻燃发泡体系中,红磷,MCA 和有机硅的加入均有利于提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效率,从而可以降低 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的添加量,改善阻燃材料的力学性能和加工性能.但如果单一加入某一种协效阻燃剂,体系的氧指数很难达到一个较高水平,且用量过多时,体系的力学性能反而受到损坏.

表 3 $L_9(3^4)$ 正交实验因素-水平表

Tab. 3 $L_9(3^4)$ orthogonal experimental factors and levels

水平	因素		
	A ($n(\text{红磷})/\text{份}$)	B ($n(\text{MCA})/\text{份}$)	C ($n(\text{有机硅})/\text{份}$)
1	4	5	4
2	6	10	6
3	8	15	8

因此,以阻燃协效剂红磷、MCA 和有机硅为 3 因素,通过 $L_9(3^4)$ 正交试验表(表 3)设计正交实验,并寻找最佳协效阻燃剂的配方.表 4,5 分别为正交试验结果及其分析表.

表 4 正交试验结果

Tab. 4 Result of orthogonal experimental test

试验号	A ($n(\text{红磷})/\text{份}$)	B ($n(\text{MCA})/\text{份}$)	C ($n(\text{有机硅})/\text{份}$)	$\text{OI}/\%$	T_s/MPa	$E_b/\%$
1	4	4	5	28.5	1.31	218.7
2	4	6	10	29.1	1.27	210.3
3	4	8	15	30.1	1.18	207.8
4	6	4	10	28.8	1.21	206.9
5	6	6	15	31.5	1.14	198.0
6	6	8	5	30.0	1.25	196.4
7	8	4	15	31.9	1.05	181.2
8	8	6	5	31.2	1.22	174.5
9	8	8	10	32.5	1.16	162.4

表 5 正交试验结果分析

Tab. 5 Analysis of orthogonal experimental test

参数	$\text{OI}/\%$			T_s/MPa			$E_b/\%$		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
K_1	29.2	29.8	29.9	1.25	1.19	1.26	212.3	202.3	196.5
K_2	30.1	30.6	30.0	1.20	1.21	1.21	200.4	194.3	193.2
K_3	31.8	30.7	31.3	1.14	1.20	1.12	172.7	188.9	195.7
R	2.6	0.9	1.4	0.11	0.02	0.14	39.6	13.4	3.3

由表 4,5 可知:各组分对体系燃烧性能均有提高作用,对体系的氧指数影响次序:红磷> MCA>

有机硅;在红磷存在的条件下,MCA 的阻燃效果更好.这可能因为通过调节磷、氮、硅、元素在阻燃体系中的比例,优化阻燃剂在凝聚相和气相的阻燃作用,使材料获得比单一阻燃剂更为优异的阻燃性能.对体系的氧指数而言,当红磷、有机硅和 MCA 配比为 8 : 8 : 15 时,其体系的氧指数最高,阻燃效果最好.

由表 4,5 还可知:MCA 对拉伸强度影响最大,而对体系的断裂伸长率影响最大是红磷.对于拉伸强度指标,红磷、有机硅和 MCA 的最佳配比为 6 : 4 : 10;而对于断裂伸长率指标,红磷、有机硅和 MCA 因的最佳配比为 6 : 6 : 15.综合考虑,配方中红磷 : 有机硅 : MCA 的最佳配比(质量比)为 6 : 6 : 15.该条件下,发泡材料的密度为 $149.5\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$,拉伸强度为 1.14 MPa,断裂伸长率为 198.0%,氧指数为 31.5%,泡孔大小均匀,表现性能良好.

3 结 束 语

选用乙烯-辛烯共聚物(POE)对低密度聚乙烯(LDPE)进行改性,制备无卤阻燃聚烯烃泡沫塑料,并讨论无机阻燃剂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对聚烯烃发泡体系综合性能的影响.通过正交设计法,进一步探讨红磷、MCA(氰尿酸三聚氰胺)及有机硅 3 种阻燃协效剂之间的相互作用,以及对阻燃聚烯烃泡沫塑料力学性能及阻燃性能的影响,为无卤阻燃聚烯烃泡沫塑料的制备及应用提供依据.

参考文献:

[1] 杜少忠,夏延致,张靖宗,等. 无卤阻燃聚乙烯泡沫塑料的制备与性能研究[J]. 塑料,2008,37(2):37-41.
[2] 郭素华. 聚乙烯泡沫塑料阻燃性能的研究[J]. 塑料,2004,33(4):47-49.
[3] 吴洁,李建新. 有机硅和 EVA 对阻燃聚乙烯体系的影响[J]. 消防科学与技术,2011,30(2):149-151.
[4] 崔小明. 我国环保型无机阻燃剂的研究开发新进展[J]. 塑料制造,2010(9):81-85.
[5] CARPENTIER F,BOURBIGOT S,BRAS M L,et al. Charring of fire retarded ethylene vinyl acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations[J]. Polymer Degradation and Stability,2000,69(1):83-92.
[6] 钟磊,梁基照. 高密度聚乙烯熔体拉伸流动特性分析[J]. 华侨大学学报:自然科学版,2010,31(2):149-152.
[7] 张耀飞. 无卤阻燃剂的开发与应用研究进展[J]. 塑料,2008,37(4):62-65.
[8] 安晶,陆荣. 氢氧化镁填充量对聚乙烯阻燃性能的研究[J]. 化工技术与开发,2010,39(4):12-14.
[9] 李红霞. 高性能无卤阻燃聚烯烃复合材料的研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.
[10] 王海军,陈立新,缪桦,等. 氮系阻燃剂的研究及应用概况[J]. 热固性树脂,2005,20(4):36-41.
[11] 张志军,肖鹏. 包覆红磷与 MCA 协效阻燃 PA66 的研究[J]. 塑料助剂,2007(5):29-32.

Preparation of New Type of Halogen-Free
Flame-Retardant Polyolefin Foam Plastic

LIN Wen-hui, XU Lü-si

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: The flame-retardant polyolefin foam plastic was formed by using low density polyethylene (LDPE) modified by ethylene-octene copolymer (POE). When the mass ratio of LDPE/POE foam system was 60 : 40, the effects of halogen-free flame retardant (magnesium hydroxide), red phosphorus, MCA (melamine cyanuric acid) and organic silicon on mechanical properties and flame retardant properties of the flame-retardant polyolefin foam were discussed. The results showed that mechanical properties and processing properties reduced with increasing $\text{Mg}(\text{OH})_2$ content while the density and the oxygen index increased. The addition of red phosphorus, MCA (melamine cyanuric acid) and organic silicon could improve the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flame retardant efficiency. Finally, an optimal flame-retardant synergist formula was obtained by orthogonal experiment, i. e., the mass ratios of $\text{Mg}(\text{OH})_2$: red phosphorus : organic silicon : MCA were 60 : 6 : 6 : 15.

Keywords: halogen-free flame-retardant; polyolefin foam; flame-retardant synergist; magnesium hydroxide