

LDPE/LLDPE/APP 阻燃体系的成型工艺和阻燃性能研究

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(60:40)为基础物质, 添加阻燃剂聚磷酸铵, 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: APP 含量为 30% 时, 阻燃性能达到 FV-0 级; 造粒时, 螺杆转速选择 28~37 r/min, 牵引速度选择 2.8~5.5 m/min; 制造哑铃型试样时, 料筒温度在 185~200 °C 之间, 模具温度在 91~105 °C 之间, 预热 5~10 min, 充模时间 12~21 s, 制造矩形试样时, 料筒温度在 185~190 °C 之间, 模具温度在 85~110 °C 之间, 预热 5~10 min, 充模时间 8~13 s。

关键词: 聚乙烯; 聚磷酸铵; 阻燃; 成型

中图分类号: TB487; TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)19-0054-03

Molding Technology and Fire-retardant Properties of LDPE/LLDPE/APP 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 and ammonium polyphosphate was added into them to prepare fire-retardant system. The molding technology parameters and fire-retardant properties of the fire-retardant system were studied. The results showed that when ammonium polyphosphate content is 30%, the fire-retardant level can reach FV-0; the rotational speed of main screws is 28~37 r/min, the pulling speed is 2.8~5.5 m/min; when molding dumbbell samples, the cylinder temperature is between 185~200 °C, the mold temperature is between 91~105 °C, the warm-up time is from 5 to 10 min and molding time is from 12 to 21 s; when molding rectangular samples, the cylinder temperature is between 185~190 °C, the mold temperature is between 85~110 °C, the warm-up time is from 5 to 10 min and molding time is from 8 to 13 s.

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

聚磷酸铵(APP)是近年来迅速发展起来的一种最重要的磷系无机阻燃剂, 为白色粉末, 分解温度大于 256 °C^[1-2]。APP 比有机阻燃剂价廉、毒性低、热稳定性好, 可单独与其他阻燃剂复合用于塑料的阻燃。高温下, APP 迅速分解成氨气和聚磷酸, 氨气可以稀释气相中的氧气, 从而阻止燃烧。聚磷酸是强脱水剂, 可使聚合物脱水碳化形成碳层, 隔绝聚合物与氧气的接触, 在固相起阻止燃烧的作用^[3-7]。在聚烯烃加工改性中显示出了良好的发展前景^[8-9]。

笔者以 LDPE 与 LLDPE(质量比 60:40)为基

材, 加入不同比例的 APP 来组成阻燃体系, 研究 LDPE/LLDPE/APP 阻燃体系的加工成型性能与阻燃性能。

1 实验

1.1 原料和仪器设备

原料: LDPE(LD-163), 中国石化北京燕化石油化工有限公司; LLDPE(FV-149M), 韩国 SK 公司; APP, 天津乐泰化工超市。

收稿日期: 2012-06-08

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, 天津商业大学机械与包装工程系本科生, 主要研究新型包装材料。

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, 主要研究阻燃材料及功能性保鲜材料。

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。

1.2 工艺流程

实验的工艺流程见图 1。

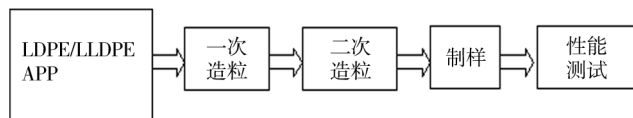


图 1 工艺流程

Fig. 1 Technological process

2 结果与讨论

实验配方的代号及含义见表 1。

表 1 实验配方

Tab.1 Experimental formula

配方代号	质量/g			APP 质量分数 /%
	LDPE	LLDPE	APP	
APP00	600	400		0
APP20	192	128	80	20
APP30	168	112	120	30
APP40	144	96	160	40
APP50	120	80	200	50

2.1 APP 用量对成型工艺参数的影响

挤出造粒机各段设定温度如下:(机头到料斗方向)160,160,180,180,190,180,170,160℃。

挤出造粒的工艺参数见表 2。由表 2 可以看出:

表 2 挤出造粒工艺参数

Tab.2 Technological parameters of extruder pelletization

配方		主螺杆转速	机头压力	牵引速度
		$/(r \cdot \min^{-1})$	$/MPa$	$/(m \cdot \min^{-1})$
APP00		37	6.4	5.5
APP20	一次造粒	34	6.5	5.0
	二次造粒	28	4.2	3.0
APP30	一次造粒	33	6.2	5.5
	二次造粒	28	4.2	2.8
APP40	一次造粒	30	5.7	4.5
	二次造粒	28	4.0	3.0
APP50	一次造粒	31	4.9	4.5
	二次造粒	28	3.8	2.8

主螺杆转速保持在 28~37 r/min 的范围内,机头压力保持在 3.0~6.5 MPa 的范围内,牵引速度保持在 2.8~5.5 m/min 的范围内,挤出速度与牵引速度相

匹配,使得机械运转正常。实验过程中,随着 APP 含量的增加,由于无机填料 APP 与 PE 之间的相容性很差,挤出越发困难,同样的挤出速度下,会导致扭矩过大,机头压力过大,挤出不稳定,因此,一次造粒时主螺杆转速要相应降低。二次造粒时,主螺杆转速稍有下降,造成了机头压力的较大下降。这是由于二次造粒时,APP 已经分散在 PE 中,此时熔融的聚乙烯起到了“润滑剂”的作用,因此,物料内部的剪切力较小,挤出稳定流畅。实验中看到,在一次造粒中,当主螺杆转速稍大时,挤出物料表面出现鲨鱼皮或者竹节形,形成不稳定流动。

挤出造粒机成型的物料各段实际温度见表 3(从

表 3 物料挤出温度

Tab.3 Extruder temperature of materials

配方		挤出温度/℃			
		I	II	III	IV
APP00		171	182	185	171
APP20	一次造粒	174	185	187	174
	二次造粒	171	182	185	173
APP30	一次造粒	170	182	185	173
	二次造粒	170	181	183	175
APP40	一次造粒	173	185	188	173
	二次造粒	171	183	185	173
APP50	一次造粒	173	183	182	170
	二次造粒	169	181	183	173

料斗到机头方向依次为 I, II, III 和 IV)。由表 3 可以看出,一次造粒的物料挤出温度比二次造粒的温度高,这是由于一次造粒中物料混合不均匀,粉状 APP 与 PE 之间产生强烈的剪切作用,由于物料之间的摩擦,产生热量多,导致挤出温度上升;二次造粒时物料混合已经比较均匀,熔融的 PE 填充在 APP 之间起到润滑的作用,可以适当降低物料之间的剪切摩擦作用,使温度有所降低。随着 APP 质量分数增加,虽然主螺杆转速下降,但是由于聚乙烯与 APP 之间强烈的剪切混合作用,使得物料的实际温度并没有多少下降,反而有的配方稍有上升。

注射成型哑铃型标准样条时的工艺参数见表 4。由表 4 可以看出 APP 五种配方在制造哑铃型试样时,料筒温度在 185~200℃之间,模具温度在 91~105℃之间,预热 5~10 min 之后即可成型,充模时间在 12~21 s 之间。随着 APP 质量分数的增加,物料流动性变差,模具温度相应提高了 10~15℃。由于模具温度提高,相应充模时间缩短;但也看到,当 APP

表 4 哑铃型试样注模参数

Tab. 4 Molding parameters of dumbbell samples

配方	料筒温度 /℃	模具温度 /℃	预热时间 /min	充模时间 /s
APP00	200	91	10	18
APP20	185	105	6	15
APP30	185	100	5	12
APP40	185	100	5	12
APP50	195	100	5	21

质量分数达到 50% 时,物料流动性很差,充模时间增加到了 21 s。

注射成型矩形标准样条时的工艺参数见表 5。由

表 5 矩形试样注射参数

Tab. 5 Molding parameters of rectangular samples

配方	料筒温度 /℃	模具温度 /℃	预热时间 /min	充模时间 /s
APP00	185	85	10	12
APP20	185	105	10	8
APP30	190	105	5	10
APP40	190	110	5	13
APP50	180	100	5	12

表 5 可以看出:5 种配方在制造矩形试样时,料筒温度在 185~190 ℃ 之间,模具温度在 85~110 ℃ 之间,预热 5~10 min 之后即可压料,充模时间在 8~13 s 之间。随着 APP 质量分数增加,模具温度有所上升以适应流动性变差带来的影响,充模时间也相应增加。

表 6 APP 质量分数对阻燃性能的影响

Tab. 6 Influence of APP dosage on fire-retardant properties

配方	燃烧现象	有焰燃烧时间/s	燃烧等级
APP00	火焰上黄下蓝,有熔滴,冒白烟,燃烧至夹具,燃烧后成透明状,无碳化膜	>250	<FV-2 级
APP20	火焰为黄色,剧烈燃烧至夹具,有熔滴,冒白烟,有膨胀碳化层	>250	<FV-2 级
APP30	1~5 s 内自熄,膨胀碳化层加厚,黄色火焰,有熔滴	10	FV-0 级
APP40	1~3 s 内自熄,少量黄火焰,少量白烟,无熔滴,有较厚的膨胀碳化层	9	FV-0 级
APP50	离火自熄,无熔滴,有较厚的膨胀碳化层	0	FV-0 级

3 结论

随着 APP 质量分数的增加,阻燃体系的样条经过灼烧后,都出现了一层完整紧密的膨胀层;阻燃级别逐渐提高;体系样条的生烟量大大减少;逐步消除了熔滴现象。APP 质量分数为 30% 时,1~5 s 内自熄,膨胀碳化层加厚,黄色火焰,阻燃级别达到 FV-0 级,PE 的阻燃性能得到明显改善。

造粒时,主螺杆转速保持在 28~37 r/min 的范

对比表 4、表 5 发现,由于矩形试样在成型过程中充模时物料所受到的阻力比哑铃型试样小,所以充模容易,因此,矩形试样的料筒温度比哑铃型试样的料筒温度稍低 5 ℃ 左右即能充满模腔,充模时间也相应的有所缩短。

2.2 APP 质量分数对阻燃性能的影响

由于 APP 表面未经过处理,所以 APP 未能与聚乙烯相容,导致在造粒机挤料的过程中,挤出口处有析出物的存在,挤出物的表面粗糙易断;而且,这是有一定规律的,随着 APP 质量分数的增加,挤出口处析出物也会随着增多,挤出物的表面也会越来越粗糙,挤出也不稳定。在二次造粒时挤出比一次造粒时稳定,其原因是由于一次造粒时物料混合不均匀,而到二次造粒时物料混合比较均匀。

阻燃体系的阻燃性能见表 6。由表 6 可以看出,不加阻燃剂的纯料燃烧火焰呈现上黄下蓝,而且有熔滴,冒白烟,燃烧至夹具,燃烧后成透明状,无碳化膜,没有阻燃性能。APP20 燃烧火焰为黄色,剧烈燃烧至夹具,有熔滴,冒白烟,有膨胀碳化层。APP30 燃烧 1~5 s 内自熄,膨胀碳化层加厚,黄色火焰,有熔滴。APP40 燃烧 1~3 s 内自熄,少量黄火焰,少量白烟,有较厚的膨胀碳化层。APP50 燃烧离火自熄,无熔滴,有较厚的膨胀碳化层。由此可见 APP 含量达到 30% 以上,燃烧等级就达到 FV-0 级。

围内,机头压力保持在 3.0~6.5 MPa 的范围内,牵引速度保持在 2.8~5.5 m/min 的范围内。

制造哑铃型试样时,料筒温度在 185~200 ℃ 之间,模具温度在 91~105 ℃ 之间,预热 5~10 min 之后即可成型,充模时间在 12~21 s 之间。

制造矩形试样时,料筒温度在 185~190 ℃ 之间,模具温度在 85~110 ℃ 之间,预热 5~10 min 之后即可压料,充模时间在 8~13 s 之间。

(下转第 71 页)

型系统进行了机构设计。该底托成型样品机的实际生产能力为每分钟 10~15 个,可基本满足缓冲包装衬垫的实际生产需要。

参考文献:

- [1] 杨铭锐,余华,徐少科,等.缓冲包装材料的开发应用[J].中国包装工业,2009(12):41-44.
YANG Ming-rui, YU Hua, XU Shao-ke, et al. Development and Application of the Cushion Packaging Materials[J]. China Packaging Industry, 2009(12):41-44.
- [2] 郭彦峰,张景绘,许文才,等.蜂窝纸板及其衬垫缓冲特性研究[J].包装工程,2002,23(5):110-112.
GUO Yan-feng, ZHANG Jing-hui, XU Wen-cai, et al. Research on the Cushioning Properties of Honeycomb Paperboard and Its Cushion[J]. Package Engineering, 2002,23(5):110-112.
- [3] 杨昌茂.波轮洗衣机包装缓冲衬垫:中国,CN201756283U[P].2011-03-09.
YANG Chang-mao. The Packaging Cushion of Washing Machine;China,CN201756283U[P]. 2011-03-09.
- [4] 张进.工业炸药中包包装生产线关键技术的研究与设计[D].武汉:武汉工业学院,2008.
ZHANG Jin. Research and Design of the Key Technologies of Industrial Explosives in the Packaging Production Line[D]. Wuhan:Wuhan Polytechnic University,2008.
- [5] 段瑞侠,孙诚.浅谈折叠纸盒结构的优化设计[J].印刷技术,2009(4):21-24.
DUAN Rui-xia, SUN Cheng. Optimization Design of Folding Carton Structure[J]. Printing Technology, 2009(4):21-24.
- [6] 刘天植,张新昌.纸盒的高速自动折叠机构及其原理[J].包装工程,2008,29(2):41-43.
LIU Tian-zhi, ZHANG Xin-chang. High Speed Carton Automatic Folding Mechanism and Its Principle[J]. Package Engineering, 2008,29(2):41-43.
- [7] 宋晓明,赵华.热熔胶涂布技术的应用[J].广东印刷,2009(6):21-24.
SONG Xiao-ming, ZHAO Hua. The Application of Hot Melt Adhesive Coating Technology [J]. Guangdong Print, 2009(6):21-24.
- [8] 陆建萍,李小宁.复杂多叶面小型纸盒气动自动包装机的研究与开发[J].中国制造业信息化,2004(11).
LU Jian-ping, LI Xiao-ning. Research and Development of Automated Packing Machine for Multi-leaf Cardboard Cartons[J]. Manufacturing Information Engineering of China, 2004(11).
- [9] CAROSIO Federico, ALONGI Jenny, et al. Layer by Layer Ammonium Polyphosphate-based Coatings for Flame Retardancy of Polyester-cotton Blends[J]. Carbohydrate Polymers, 2012,88(4):1460-1469.
- [10] DREVELLE C, LEFEBVRE J, et al. Thermal And Fire Behaviour of Ammonium Polyphosphate/Acrylic Coated Cotton/PESFR Fabric[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005,88(1):130-137.
- [11] WANG Jun-sheng, LIU Yun, et al. Metal Compound-enhanced Flame Retardancy of Intumescent Epoxy Resins Containing Ammonium Polyphosphate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(4):625-631.
- [12] LIU Gou-sheng, CHEN Wen-yan, et al. Controllable Synthesis and Characterization of Ammonium Polyphosphate with Crystalline form V by Phosphoric Acid Process[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010,95(9):1834-1841.
- [13] KE Chen-hao, LI Juan, et al. Synergistic Effect between A Novel Hyperbranched Charring Agent and Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardant and Anti-Dripping Properties of Polylactide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010,95(5):763-770.
- [14] ZHAO Chun-xia, LIU Ya. Synergistic Effect of Ammonium Polyphosphate and Layered Double Hydroxide on Flame Retardant Properties of Poly(vinyl alcohol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7):1323-1331.
- [15] BOURBIGOT Serge, BRAS Michel Le, et al. XPS Study of an Intumescent Coating: II. Application to the Ammonium Polyphosphate/Pentaerythritol/Ethyleneic Terpolymer Fire Retardant System with and without Synergistic Agent[J]. Applied Surface Science, 1997,120(1):15-29.
- [16] DUQUESNE S, DELOBEL R, BRAS M Le, et al. A Comparative Study of the Mechanism of Action of Ammonium Polyphosphate and Expandable Graphite in Polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002,77(2):333-344.
- [17] VROMAN I, GIRAUD S, et al. Polypropylene Fabrics Padded with Microencapsulated Ammonium Phosphate: Effect of the Shell Structure on the Thermal Stability and Fire Performance[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010,95(9):1716-1720.

(上接第 56 页)

参考文献: