

辐射交联聚乙烯泡沫塑料的阻燃研究

杨慧丽 姚占海 徐俊

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 以氯化聚乙烯(CPE), 十溴联苯醚(DBDPO)及三氧化二锑(Sb_2O_3)作为聚乙烯泡沫塑料的阻燃剂, 研究了氯化聚乙烯在辐照条件下对聚乙烯泡沫塑料的影响及其阻燃性。实验表明, 氯化聚乙烯的存在强化了聚乙烯的辐射交联, 而氯化聚乙烯、十溴联苯醚及三氧化二锑的联用使聚乙烯泡沫氧指数超过30, 甚至自熄, 同时三元体系的阻燃剂的使用不影响聚乙烯泡沫塑料的成型、发泡等工艺。

关键词 辐射交联, 聚乙烯泡沫塑料, 阻燃

辐射交联聚乙烯泡沫塑料已被广泛应用在包装、交通运输、农业、电工、建筑等方面, 但它用作建筑装饰材料, 它的易燃性已引起人们的关注。化学交联法生产的聚乙烯泡沫塑料的阻燃已有研究^[1~3]。本文以氯化聚乙烯、十溴联苯醚及三氧化二锑联用作为聚乙烯泡沫塑料的阻燃添加剂, 讨论辐射交联聚乙烯泡沫塑料的阻燃效果。

1 实验部分

1.1 原料

LDPE, 燕山石化公司生产, 型号 PE-M-180022(1 I 2A-1), GPC 测得 $M_n 1.7 \times 10^4$, $M_w 16 \times 10^4$ 。AC, 发泡剂, 工业品。CPE, 潍坊化工厂生产, 含氯 35%。DBDPO, 工业品。 Sb_2O_3 , 粉料。

1.2 成型工艺

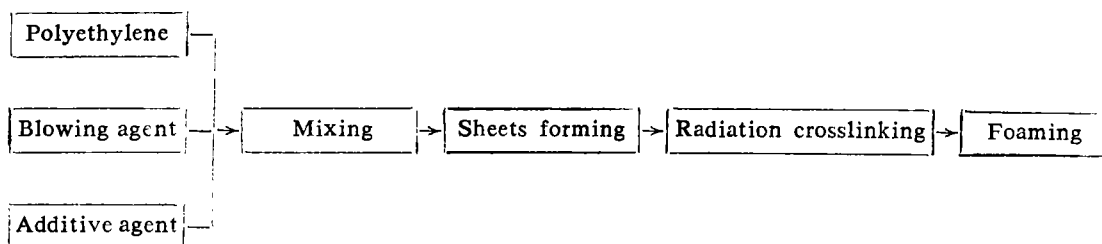


Fig 1. Flow diagram of radiation cross-linked polyethylene foam plastics sheet process

1.3 性能测试

1.3.1 凝胶百分数测定 将聚乙烯泡沫塑料破碎, 称取一定量用擦镜纸包好, 以二甲苯为溶剂, 回流 24 h 后, 烘干, 称重, 计算其凝胶百分数。

1.3.2 孔径测定 将聚乙烯泡沫塑料切成 2 mm 厚的薄片, 在横截面上用水溶性有机染料染色, 然后用变倍显微镜测定孔径。

收稿日期: 初稿 1995-07-28, 修改稿 1995-10-16

1.3.3 膨胀倍数测定 量取一定形状的长方体样品进行发泡, 然后用膨胀后的体积去除膨胀前的体积便得膨胀倍数。

1.3.4 燃烧试验 按氧指数 GB 3682-83 标准测试, 按 GB 2408-80 I、II、III 标准进行水平燃烧试验。

2 结果与讨论

2.1 CPE 对交联及发泡的影响

从图 2 中可见, CPE 在辐照条件下能够提高聚乙烯泡沫塑料的凝胶百分数, 且随 CPE 用量增加, 凝胶含量也增加。这说明 CPE 的存在对聚乙烯泡沫塑料的辐射交联有促进作用。这主要是由于 CPE 在高能射线作用下发生脱 HCl 而产生双键, 产生的双键在辐射反应中起到强化交联作用。

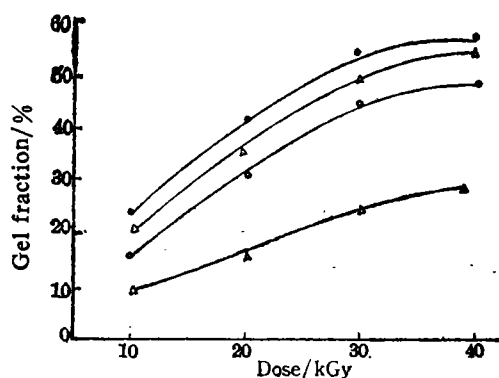


Fig 2. Effect of radiation dose on gel fraction
CPE content(phr), (▲)0 (○)7 (△)30 (●)40

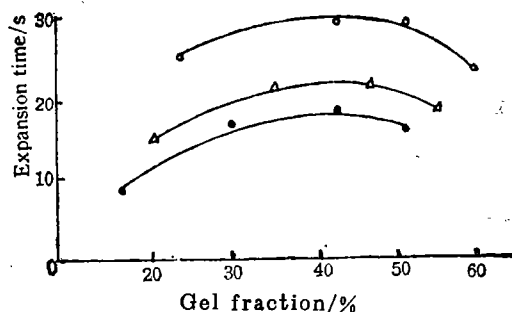


Fig 3. Effect of gel fraction on expansion times of radiation cross-linked PE foam
CPE content (phr), (○)7 (△)30 (●)40

对于高发泡聚乙烯泡沫塑料而言, 凝胶分数并不是越高越好。如图 3 所示, 凝胶含量过高(超过 50%)会限制聚乙烯泡沫塑料膨胀, 但也不能过低(低于 20%), 否则会使聚乙烯泡沫塑料的泡孔塌陷。因此为了制得高质量高发泡的聚乙烯泡沫塑料以低凝胶含量或低辐照剂量为佳。一般凝胶百分数 25%~45%, 剂量 10~50 kGy 范围内适宜高发泡。

2.2 CPE 对泡沫的影响

泡沫塑料的力学性能与其密度密切相关, 而密度直接受孔径的影响, 孔径的大小则受凝胶百分数、发泡剂种类及用量的影响。在使用同一批发泡剂和发泡条件相当稳定的条件下, 凝胶百分数成为控制泡沫塑料孔径的关键性的条件, 如图 4 所示。从图中可见, 随 CPE 用量增加, 孔径逐渐减小, 这主要由于 CPE 能够强化聚乙烯泡沫塑料的辐射交联, 从而使聚乙烯泡沫的凝胶含量增加, 使孔径变小。

2.3 CPE/DBDPO/Sb₂O₃ 三元添加剂的阻燃效果

从表 1 可以看到, 三元添加剂体系的阻燃效果要比二元添加剂的阻燃效果好得多。由于三元添加剂的协同效应, 阻燃效果甚佳。其阻燃机理^[4,5]为 CPE 和 DBDPO 的分解产物 HX 与 Sb₂O₃ 反应生成 SbX₃, SbX₃再通过一系列反应^[6]去捕捉 H·, OH·, CH₃· 及 O· 等自由基, 从而使热

氧分解中断, 减缓甚至终止燃烧过程, 实现阻燃。

因此, 含卤阻燃剂阻燃的关键在于聚乙烯泡沫塑料热氧分解时有足够的 HX 和 SbX_3 保持在气氛中, 从而能及时捕捉燃烧过程中的自由基, 延缓或终止热氧分解反应。实现这一目标取决于含卤阻燃剂的热分解温度, 与聚乙烯的热分解温度不应相差太大。过低, 在聚乙烯热氧分解时则阻燃剂的分解及反应产物 HX 和 SbX_3 早已逸入空气中, 已无阻燃物质, 无法阻燃。阻燃剂的分解温度较聚乙烯的分解温度过高, 则在聚乙烯发生热氧分解时体系中还没有阻燃物质, 当然就不会有阻燃效果。

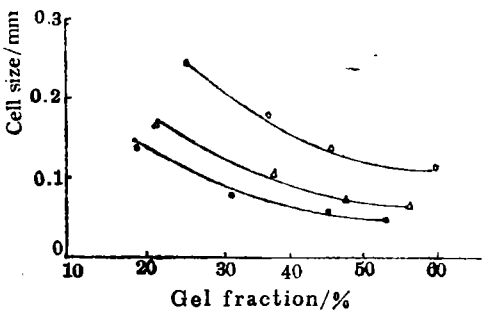


Fig 4. Effect of gel fraction on cell size of radiation cross-linked PE foam
CPE content(phr), (○)7 (△)30 (●)40

Tab 1. The flame retarding comparison of different flame retardant

Flame retardant	Oxygen index		Level burning test	
CPE/Sb ₂ O ₃	7/4	22.2	GB 2040-80 Ⅲ	45 mm/min
	30/14	24.7	GB 2040-80 Ⅲ	40 mm/min
	40/19	25.1	GB 2040-80 Ⅱ	40 mm
DBDPO/Sb ₂ O ₃	10/7	25.2	GB 2040-80 Ⅱ	42 mm
CPE/DBDPO/Sb ₂ O ₃	7/5/7	31.4	Self-extinguish	
	7/10/7	34.9	Self-extinguish	

CPE 的热分解温度与聚乙烯的热分解温度相差 80℃, 而 DBDPO 的热分解温度与聚乙烯的相差仅 30℃, 所以使用 CPE 与 Sb_2O_3 联用作为聚乙烯泡沫塑料阻燃剂时, 当 CPE 用量为 30 份于每 100 份聚乙烯中时, 其水平燃烧试验达到 GB 2040-80 Ⅲ 水平, 燃烧速度很快, 氧指数为 24.7, 当 CPE 用量增加到 40 份时, 才达到 GB 2040-80 Ⅱ 水平, 燃烧长度为 40 mm。但 CPE、DBDPO 和 Sb_2O_3 三者并用作为阻燃剂, 用量分别为 7 份、5 份和 7 份于每 50 份聚乙烯中时, 就能够自熄, 氧指数高达 31.4, 而一般情况下氧指数为 27 左右时就能满足阻燃要求, 纯聚乙烯的氧指数为 17。

在实验过程中观察到, 三元并用体系的加入不影响聚乙烯泡沫塑料的混炼、压片和辐照等工艺、发泡较 CPE/ Sb_2O_3 二元并用体系的发泡易控制。在燃烧试验中发现, 无论二元并用体系还是三元并用体系在燃烧时均有烟发出。

3 结 论

对于高发泡低密度聚乙烯泡沫塑料的阻燃处理, 无论是从工艺控制、阻燃要求以及阻燃剂的价格等方面考虑, 上述三元并用体系较二元体系更适合。

参 考 文 献

- 1 郭金全. 塑料工业, 1987, (1): 35
- 2 徐 清. 塑料通讯, 1992, (2): 24
- 3 徐明宇. 现代塑料加工应用, 1994, (5): 14
- 4 Pearce E M. Thermal Characterization of Polymeric Material, 1981, 793
- 5 薛思钰. 阻燃科学及应用, 北京: 国防工业出版社, 1988
- 6 田中秀穗. 塑料(日), 1984, 35(11): 73

STUDIES ON FLAME RETARDANCY OF RADIATION CROSSLINKED PE FOAM

Yang Huili Yao Zhanhai Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

ABSTRACT CPE, DBDPO and Sb_2O_3 were used as flame-retardant of PE foam. Effect of CPE on PE foam under radiation and it's flame- retardancy were studied. The result showed that CPE can enhance radiation cross-linking of PE, and trinary of addition being made of CPE, DBDPO and Sb_2O_3 made oxygen index of PE foam achieve over 30, and self-extinguish, it didn't influence manufacture and mechanical properties of PE foam.

KEYWORDS Radiation cross-linking, PE foam, Flame retardancy