

应用混料设计制备无卤膨胀型阻燃剂^{*}

陈 涛 林倬仕 郝冬梅 尹 亮 刘彦明 陈崇伟

(上海化工研究院新技术开发室,上海 200062)

摘要 应用混料设计方法设计了无卤膨胀型阻燃剂酸源、碳源和气源的混料试验,研究了无卤膨胀型阻燃剂酸源、碳源和气源的比例对阻燃改性聚丙烯材料拉伸强度、冲击强度、熔体流动速率和氧指数的影响。通过分析试验结果得到回归方程,得到了酸源、碳源和气源的优化质量比例为酸源:0.6314,碳源:0.0747,气源 1:0.1938,气源 2:0.10,对采用优化配方制备的试样进行了性能测试,并利用 SEM 观察了燃烧后试样的表面形貌。结果表明,利用混料设计方法对无卤膨胀型阻燃剂酸源、碳源和气源进行优化设计是可行的、高效的。

关键词 混料设计 无卤 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂^[1-4]一般由碳源(成炭剂)、酸源(脱水剂)和气源(发泡剂)三部分组成。碳源是形成泡沫炭化层的基础,主要是一些含碳量高的多烃基化合物,如淀粉、季戊四醇(PER)及其二聚物和含有羟基的有机树脂等;酸源一般为无机酸或加热至 100~250℃时能生成无机酸的化合物,如磷酸、硫酸、硼酸、各种磷酸铵盐等;气源多为含氮的化合物,如三聚氰胺、双氰胺、聚磷酸铵(APP)等。用于聚丙烯(PP)的膨胀型阻燃剂一般多以 APP 为酸源、PER 为碳源、三聚氰胺为气源,并加入一定量的助剂以增进其与 PP 的相容性^[5]。APP 在高温下分解生成聚磷酸和氨气,聚磷酸是强脱水剂,使 PP 脱水炭化,同时生成的聚磷酸与 PER 发生酯化反应,进一步脱水成炭,使炭层加厚,三聚氰胺受热分解释放出氨气,使炭层发泡膨胀,这种膨胀的炭层隔热、隔氧、抑烟,具有高效阻燃作用^[6]。

自从 H. Scheffe 于 1958 年提出单纯形格子设计理论以来,混料设计理论及其应用得到很大发展。人们针对各种数学模型、试验区域与各种意义下的“最优性”提出了各种设计方法与分析计算法。混料设计在工业、农业和科学试验中都得到广泛的应用。在混料设计中,每个分量的贡献都要表示成混料或合成的比例。每个分量的比例必须是非负的,而且它们的总和必须是 1,这就决定了混料设计是一种受特殊约束的回归设计问题。用 Y 表示试验指标, $X_1, X_2, \dots, X_n$ 表示混料系统中 n 种成分各占的百分比,混料设计就是要在混料条件 $X_i \geq 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$), $X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1$, 或者除混料条件之外再加上其它条件的约束下,合理地安排试验,得出关于 Y 的回归方程,使得分析容易、准确,便于计算和推测最佳混料比。

由于无卤膨胀型阻燃剂是由三源(酸源、气源和碳源)组成,人们重点关注的是“三源”匹配^[7]问题,试验设计时不能忽略三源的相互作用。混料设计就是用较少的试验次数研究分析各分量及相互间的作用。笔者现主要利用混料设计方法来研究无卤膨胀阻燃剂三源的优化配比问题。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T300, 上海石油化工股份有限公司;

APP: 浙江龙游戈德有限公司;

PER: 分析纯, 上海试剂公司;

三聚氰胺: 工业级, 富阳市永星化工有限公司;

氰尿酸三聚氰胺: 工业级, 上海旭森非卤消防阻燃剂有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: 40/36 型, 南京航空航天大学信立塑料机械厂;

注塑机: JX-760 型, 南京金星塑料机械厂;

电子万能试验机: CMT7000 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: XJ-50 型, 承德试验机厂;

熔体流动速率(MFR)仪: SRSY-1 型, 上海利浦实验仪器厂;

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京江宁分析仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型, 日本日立公司。

1.3 混料设计

利用 Minitab R15 软件创建混料设计^[8], 选用极

^{*} 上海市科研基金资助项目(06DZ11304)

收稿日期: 2008-02-27

端顶点设计方法,并采用“中心点增强设计”和“轴点增强设计”,设定各分量质量比例的上下限分别为:APP(酸源 A) 0.5 ~0.8;PER(碳源 B) 0 ~0.2;氰尿酸三聚氰胺(气源 1, C) 0.1 ~0.4;三聚氰胺(气源 2, D) 0.1 ~0.4。表 1 为混料设计试验表。

表 1 混料设计试验表

编号	A	B	C	D
1	0.50	0.20	0.20	0.10
2	0.53	0.15	0.18	0.14
3	0.60	0.20	0.10	0.10
4	0.53	0.05	0.14	0.28
5	0.50	0.20	0.10	0.20
6	0.50	0.00	0.40	0.10
7	0.56	0.10	0.17	0.17
8	0.80	0.00	0.10	0.10
9	0.53	0.05	0.28	0.14
10	0.68	0.05	0.14	0.13
11	0.53	0.15	0.14	0.18
12	0.58	0.15	0.13	0.14
13	0.50	0.00	0.10	0.40

1.4 试样制备

按表 1 将各组分进行混料,再按配方将 PP 和各组分(PP 与阻燃剂的质量比为 70:30)放入高速混合机中搅拌均匀,然后在双螺杆挤出机中挤出造粒(160 ~175℃),利用注塑机制备标准试样(注塑机各段温度分别为 175、190、190、190℃,注塑压力为 7 MPa),放置 24 h 后进行性能测试。

1.5 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,试样为 II 型,拉伸速率为 50 mm/min;

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682 - 2000 测试,190℃,2.16 kg;

氧指数按 GB/T 2406 - 1993 测试,试样厚度 3.0 mm,宽度 6.5 mm;

SEM 分析:表面燃烧后的试样经真空溅射法镀金后用 SEM 观察并进行拍照。

2 各配方试样性能测试结果的方差分析

将按照各配方制备的试样进行性能测试,结果列于表 2。

将表 2 的结果输入 Minitab R15 软件,依次选择统计→DOE→混料→分析混料设计”,在弹出的窗口中,选择各性能指标所在的列作为“响应”,在“项”选项卡中选择“分量项”为 2 次,对各试样的拉伸强度、MFR、冲击强度和氧指数等测试结果进行方差分析,其结果列于表 3 ~表 6。

表 2 各配方试样的性能测试结果

编号	拉伸强度 / MPa	MFR / g · (10 min) ⁻¹	氧指数 / %	冲击强度 / kJ · m ⁻²
1	30.64	0.528	30.5	2.19
2	29.76	0.568	32.5	2.40
3	29.45	0.505	34.5	1.82
4	29.74	0.646	24.0	1.90
5	29.16	0.538	30.5	2.20
6	31.37	0.693	22.8	2.06
7	30.27	0.509	31.5	2.14
8	30.76	0.709	27.0	2.00
9	30.99	0.592	27.5	1.79
10	30.13	0.714	34.5	2.23
11	29.26	0.676	32.5	2.06
12	29.56	0.662	35.0	1.93
13	29.79	0.675	23.8	1.89

表 3 拉伸强度的方差分析

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方和	F	P
回归	9	11.92	11.92	1.324	0.76	0.672
线性	3	6.706	3.240	1.080	0.62	0.648
二次	6	5.214	5.214	0.869	0.50	0.785
残差误差	3	5.227	5.227	1.742		
合计	12	17.15				

表 4 MFR 的方差分析

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方和	F	P
回归	9	0.05531	0.05531	0.006146	0.95	0.585
线性	3	0.03998	0.007194	0.002398	0.37	0.782
二次	6	0.01533	0.01533	0.002555	0.39	0.847
残差误差	3	0.01944	0.01944	0.006481		
合计	12	0.07475				

表 5 冲击强度的方差分析

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方和	F	P
回归	9	0.2578	0.2578	0.02865	0.65	0.731
线性	3	0.04374	0.008337	0.002779	0.06	0.976
二次	6	0.2141	0.2141	0.03569	0.81	0.625
残差误差	3	0.1328	0.1328	0.04428		
合计	12	0.3907				

表 6 氧指数的方差分析

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方和	F	P
回归	9	219.89	219.9	24.43	48.80	0.004
线性	3	157.90	47.47	15.82	31.60	0.009
二次	6	61.99	61.99	10.33	20.64	0.015
残差误差	3	1.5020	1.5020	0.5007		
合计	12	221.4				

从表 3 ~表 5 可以发现,在试验设定的范围内,以上测试结果的方差分析表中回归、线性、二次等的 P 值都大于显著水平 0.05,可以认为阻燃剂各组分的配比调整对于材料的拉伸强度、冲击强度和 MFR 影响不显著,所以实际生产过程中,如果需要改变这些性能就需要从基体材料本身着手。

从表 6 可以看出,在试验设定的范围内,氧指数

测试结果的方差分析表中回归, 线性、二次等的 P 值都小于显著水平 0.05, 可以认为各组分的调整对于材料的氧指数影响显著。利用软件对氧指数测试结果进行方差分析的同时, 可以得到氧指数的估计回归系数。对估计回归系数分析发现, 其中一个二次项 AD 的 $P=0.454>0.05$, 所以其相互作用在显著水平 0.05 时不显著, 在“分量项”的“所选项”菜单中将 AD 项移除, 重新进行方差分析计算得到表 7 和表 8。

表 7 移除 AD 项后的氧指数的方差分析

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方和	F	P
回归	8	219.520	219.5203	27.4400	58.68	0.001
线性	3	157.899	59.5182	19.8394	42.43	0.002
二次	5	61.622	61.6218	12.3244	26.36	0.004
残差误差	4	1.870	1.8705	0.4676		
合计	12	221.391				

表 8 氧指数的估计回归系数

项	系数	系数标准误差	P
A	-8.9	8.144	
B	-353.1	95.205	
C	-167.8	71.972	
D	128.1	16.451	
AB	580.2	111.790	0.007
AC	586.9	154.639	0.019
BC	464.3	117.890	0.017
BD	453.9	111.790	0.015
CD	-893.6	154.639	0.004

从表 7、表 8 可以看出, 利用混料设计可以方便地发现各变量间的相互作用, 各量之间的相互作用是显著的。利用表 8 的结果, 建立关于氧指数的回归方程为:

$$y = -8.9A - 353.1B - 167.8C + 128.1D + 580.2AB + 586.9AC + 464.3BC + 453.9BD - 893.6CD$$

在软件中, 依次选择“统计”→“DOE”→“混料”→“响应优化器”, 响应栏中选择氧指数, “设置”选项卡中, 目标选望大, 下限为已经取得的数值 22, 望目选择 40, 点击确定后得到的优化配比为酸源: 0.6314, 碳源: 0.0747, 气源 1: 0.1938, 气源 2: 0.10。对按优化配比制备的试样进行性能测试, 其拉伸强度、MFR、冲击强度、氧指数分别为 29.70 MPa、0.638 g/10 min、2.27 kJ/m²、35%。并对试样表面燃烧后

的炭层进行了 SEM 观察, 见图 1。从图 1 可以发现, 试样燃烧后炭层表面均匀致密, 表面气孔少。

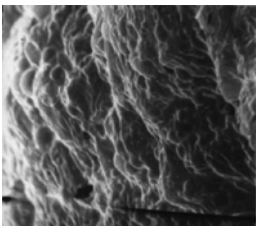


图 1 优化配方试样燃烧后表面炭层的 SEM 照片 (×500)

3 结语

利用 Minitab R15 软件设计了无卤膨胀型阻燃剂的酸源、气源和碳源的混料试验, 通过对实验结果的方差分析表明, 三源的比例对阻燃改性 PP 材料拉伸强度、冲击强度、MFR 和氧指数的影响明显不同。对于拉伸强度、冲击强度和 MFR, 在显著水平为 0.05 时, 可以认为三源比例对其没有影响; 对氧指数则影响显著。利用氧指数的结果进一步分析得到回归方程, 计算出优化配方。测试分析后发现, 采用优化配方所制备的阻燃改性材料的各项性能均较好, 材料燃烧后表面形成的膨胀炭层致密均匀, 证明了利用混料设计方法对无卤膨胀阻燃剂三源进行优化设计是可行的、高效的。

参考文献

[1] 欧育湘, 陈宇, 王筱梅. 阻燃高分子材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 32-40.

[2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 59-86.

[3] Wu Jiang, Qu Baojun. Synergistic effects of silicotungstic acid on intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 255-261.

[4] 李伟, 李晖, 冯开才, 等. 聚丙烯膨胀阻燃剂 PPN 的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(3): 59-62.

[5] 于莉, 程新建, 王艳飞, 等. 聚丙烯阻燃化的研究进展及发展趋势[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(3): 55-58.

[6] 刘敏江, 卢秀萍, 冯建新. 聚丙烯无卤阻燃体系的研究[J]. 塑料, 1999, 28(6): 24-28.

[7] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 56-59.

[8] 马逢时, 周晔, 刘传冰. 六西格玛管理统计指南——MINITAB 使用指导[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2007: 518-519.

PREPARATION OF HALOGEN-FREE INTUMESCENT FLAME RETARDANT BY MIXTURE DESIGN

Chen Tao, Lin Zhuoshi, Hao Dongmei, Yin Liang, Liu Yanming, Chen Chongwei

(Research & Development Department, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT The mixture experiments about three main components of acid source, carbon source and gas source for halogen-free intumescent flame retardant (IFR) were designed by mixture design. The effect of the proportion of three main components on the

tensile strength, Izod impact strength, melt flow index and limiting oxygen index(LOI) were studied. The optimized results with the proportion of acid source 0.6314, carbon source 0.0747, gas source 1 0.1938 and gas source 2 0.10 were obtained from regression equation and the surface morphology of burned sample was studied by SEM. The results showed the feasibility and efficiency of mixture design.

KEYWORDS mixture design, halogen-free, intumescent flame retardant

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市千山区旧堡 邮编: 114041

电话: 0412-2326259 传真: 0412-2326256

聚赛龙工程塑料有限公司

SUPER-DRAGON ENGINEERING PLASTICS CO.,LTD.

聚赛龙工程塑料有限公司为中国工程塑料工业协会副理事长单位,是专业从事研发、生产和销售改性塑料的高新技术企业。

聚赛龙人精心铸造了行业知名品牌——聚赛龙、聚宝龙、SELON,公司年生产能力4万吨,生产规模和研发能力国内领先。

公司主要产品为改性 PPS、LCP、MPPO、PP、PC、PBT、PC/ABS、ABS、PA6、PA66、AS、HIPS 等十几个系列百余种型号,广泛应用于军工、航天、家电、汽车、建筑、电子、通讯、医疗器械、办公用品等领域。多项成果获得省、市科技进步奖,专利十一项,主要产品已获得美国 UL 认证,远销美国、欧洲、东南亚等国家和地区。

SELON 聚赛龙®

地址: 广东·佛山市顺德区容桂大道南 16 号 A 邮编: 528305

Ronggui Road South 16-A, Shunde, Foshan, Guangdong

电话: 0757-28887799 传真: 0757-28871997

邮箱: selon@gzselon.com

网址: www.gdselon.com.cn www.gzselon.com www.gzselon.com.cn