

对聚合物氧指数测试值影响因素的研究

徐桂琴

(北京燕化石油化工股份有限公司树脂应用研究所, 102500)

影响测定聚合物氧指数的因素很多, 通过对阻燃 PP、LDPE、HIPS 三大树脂氧指数的测试、分析、研究及对比, 总结出几个影响测定聚合物氧指数值的重要因素。

关键词: 氧指数 影响因素

随着时代的发展, 在材料科学中, 高分子阻燃材料得到越来越广泛的应用, 特别是交通运输、航天航空、国防工业、建筑材料、电器仪表、日用家具、室内装饰等各个领域的重要作用日趋扩大, 对阻燃材料的各种物理、化学性能指标已引起人们的高度重视。为此, 世界各国制定出各种测试聚合物的阻燃标准、法规, 并逐步完善测试方法, 生产了各种测试仪器设备。下面就通过对阻燃聚合物: 聚丙烯(PP)、低密度聚乙烯(LDPE)、高抗冲聚苯乙烯(HIPS)三大树脂氧指数的测试、分析、研究及对比, 总结出几个影响测定氧指数的重要因素, 以供参考。

1 实验部分

1.1 仪器的选择

分别选择了进口(FTA- II)、国产(HC- 2)两种不同型号的氧指数仪进行实验。英国惠港实业公司生产的氧指数仪 FTA- II, 不但操作简单, 同时亦保留了以往设备的多种优点。使用 FTA- II 仪器测定氧指数(LOI), 试样的制备、测试过程, 计量等都采用国际标准, 测出的 LOI 值符合多种国际标准要求。包括 ISO4589- 1986、BS2782、PART1、Method141、IEC332 - 3 - Feb 1990 及 ASTM - 2863- 87。与以前的各种氧指数测定仪相比, 该仪器在实验原理及性能方面改进的地方: 采用了更加稳定的氧气分析, 缩短了气体在分析仪中的行程, 藉以加快反应速度, 采用数

码式显示以减少操作人员的错误及误差, 具有自动化程度高, 氧指数结果由数码显示出来, 不必经过计算、具有直观、简单等优点。

1.2 使用标准

FTA- II、HC- 2 两台设备都采用国家新标准 GB/2406- 93, 以体积百分数表示的氧指数, 按下式计算:

$$OI = \Psi_F + Kd$$

式中: OI—氧指数, %

Ψ_F — N_T 系列最后一个氧浓度, 取一位小数, %

d—使用和控制的二个氧浓度之差, 即步长, 取一位小数

K—系数

调解气体(高纯氮、高纯氧)混合及流量控制装置, 以 40 ± 10 mm/s 的速度流经燃烧筒, 洗涤燃烧筒至少 30s。

氧指数是在氧、氮(这里氧、氮均指高纯氧、高纯氮, 纯度均在 99.5% 以上, 以下再出现氧、氮不再特指。)混合气流中, 测定刚好维持试样燃烧所需的最低氧浓度的实验方法, 所以它是评定、划级可燃性的重要手段, 也是衡量可燃性的一项重要指标。因此, 我们选择至少以上两种不同型号的氧指数仪, 用以测定几种阻燃聚合物的氧指数。

1.3 样品的制备

(1) 注塑样条: 用料约 2kg, 用模具在精密注塑机 BA - C800/170(Battenfeld) 上注塑成型为矩形柱体, 其长度 125mm, 宽度 6.5 ± 0.5 mm, 厚度 3 ± 0.25 mm。

(2) 压片样条: 用料约 70g, 在双工位压机 TDM - 50 - Z(日本东邦机械) 上进行压片, 预热

作者简介

徐桂琴 工程师, 1983 年毕业于。主要从事聚合物结晶速率以及阻燃性能等方面的测试和研究工作。

时间 6min, 打压时间 4min, 冷却时间 4min。压制成片后, 裁成矩形柱体样条, 其长度 125mm, 宽度 $6.5 \pm 0.5\text{mm}$, 厚度 $3 \pm 0.25\text{mm}$ 。

1.4 塑料试样状态调节和试验的标准环境

制好的样品不能马上进行氧指数测定, 首先要进行状态调节, 按 GB 2918 有关规定进行。试验前把试样在规定环境中放置一定时间(不少于 88h, 对已知能与环境温度, 相对湿度很快达到或接近平衡的材料, 状态调节时间可少于 88h), 使试样达到或接近所需温度、相对湿度的平衡过程。

实验环境: 在整个试验过程中, 试样所处的温度、相对湿度和气压。既温度: 23°C ; 相对湿度: 50%; 气压: 86~106kPa。

1.5 测试原辅材料

1.5.1 所用试验原料

低密度聚乙烯(LDPE): 北京燕化石油化工股份有限公司化工一厂

高抗冲聚苯乙烯(HIPS): 北京燕化石油化工股份有限公司

聚丙烯(PP): 北京燕化石油化工股份有限公司化工二厂

1.5.2 阻燃剂影响因素及确定

(1) 阻燃剂影响因素

阻燃剂是价格最昂贵的一种塑料添加剂, 其作用非常重要, 因此, 优化使用适当的阻燃剂在发挥其最大作用的前提下, 尽可能降低用量是十分必要的。其中热解重量分析、纯度、熔融范围、混溶性这几点都是要考虑的因素。有特殊要求时应考虑紫外稳定性、耐化学性和高温刚性。其他方面还应考虑到成本、安全和满足阻燃技术指标。PP 和 LDPE 氧指数都很低, 容易着火, 且燃烧时产生滴落现象, 燃烧的滴落物会使其它可燃物着火, 加速火灾蔓延扩大, 因此, 对于 PP 和 LDPE 这样的塑料阻燃作用来说, 不仅要提高阻燃性能, 还应克服熔融滴落这一弱点。阻燃剂可分为有卤及无卤两大类, 有卤阻燃剂有毒、成本高。而无卤阻燃剂优点很多, 具有热稳定性好、无毒、不产生腐蚀性气体、发烟量少、无滴落物等优点。

(2) 阻燃剂的确定

根据以上几方面因素综合考虑, 分别选择了以下几种阻燃剂。

无卤阻燃剂: $\text{Mg}(\text{OH})_2$	市售
红磷	市售
有卤阻燃剂: 溴类	市售

将上述两类阻燃剂分别加入 LDPE、PP、HIPS 三大树脂中, 并对其氧指数进行测量、分析、对比。

2 结果与讨论

2.1 仪器对氧指数测试值的影响

HC-2 型和 FTA-II 型氧指数仪的实验原理及性能, 见表 1。

表 1 HC-2 型和 FTA-II 型氧指数仪性能比较

设备名称	精度	线性度	氧指数校正值
HC-2	± 0.5		17.0~17.5
FTA-II	± 0.1	± 0.2	17.2~17.5

HC-2 型和 FTA-II 型氧指数仪实验原理见图 1。

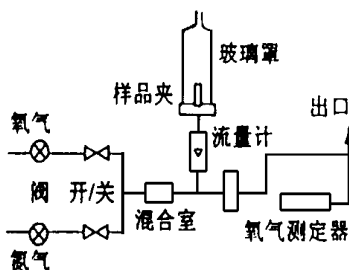


图 1 氧指数仪实验原理示意

选用三批 LDPE 无卤阻燃样品, 其中阻燃剂添加成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 将双辊开炼机升温到 140°C 左右, 然后将称好的 LDPE 加到双辊上使其完全塑化。对其所造的粒, 使用两种不同型号的氧指数仪 FTA-II 和 HC-2, 对其配方相同的 LDPE 无卤阻燃样品氧指数进行了测量对比。结果见表 2。

表 2 配方相同、氧指数仪不同对 LDPE 氧指数的影响

样品名称	HC-2 氧指数, %	FTA-II 氧指数, %
9608-1	29.0~29.5	29.4
9608-2	25.0~25.5	25.7
9608-3	30.0~30.5	30.2
9611-1	24.0~24.5	24.5
9611-2	24.5~25.0	25.4
9611-3	23.5~24.0	24.0
9611-4	23.0~23.5	23.5
9612-1	48.0~48.5	48.6
9612-2	40.0~40.5	40.7

2.2 制样方法不同对氧指数测试值的影响

选用 HIPS 无卤阻燃样品, 其添加成分为红磷。工艺过程: 将红磷与其它助剂按比例与 HIPS 充分混合, 送往双螺杆挤出机在 $190\sim 220^\circ\text{C}$ 下进行共混造粒。然后用同一种氧指数仪 HC-2, 对

无卤阻燃样品配方相同、制样方法不同,即注塑样条和压片样条进行了氧指数的测量对比,结果见表 3。

表 3 HIPS 样品注塑样条与压片样条氧指数的对比

样品名称	氧指数, %	
	注塑样条	压片样条
HIPS1 [#]	22.0	21.5
HIPS2 [#]	23.0	22.5
HIPS3 [#]	22.5	22.0
HIPS4 [#]	21.5	21.0

2.3 阻燃剂颗粒大小及加入量对氧指数测试值的影响

2.3.1 阻燃剂颗粒大小对氧指数测试值的影响

同样选用表 2 中的三批 LDPE 无卤阻燃样品,其中阻燃剂添加成分为 Mg(OH)₂,重量相同、粒径为大、中、小三种不同的粒径。对其所造的粒料,使用同一种氧指数仪 FTA- II,进行了氧指数的测量对比。结果见表 4。

表 4 无卤阻燃剂粒径不同、设备相同对 LDPE 样品氧指数的影响

样品名称	氧指数, %	Mg(OH) ₂ 粒径/μm
9608- 1	29.4	中
9608- 2	25.7	中
9608- 3	30.2	小
9611- 1	24.5	大
9611- 2	25.4	中
9611- 3	24.0	大
9611- 4	23.5	大
9612- 1	48.6	小
9612- 2	40.7	小

根据表 4 结果,以氢氧化镁重量为横坐标,氧指数为纵坐标。不难画出大、中、小三种不同粒径的阻燃剂对氧指数、阻燃性能影响的曲线,见图 2。

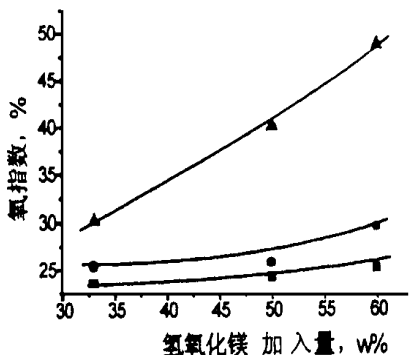


图 2 Mg(OH)₂ 粒径对 LDPE 氧指数的影响

注: 大■; 中●; 小▲

2.3.2 阻燃剂加入量对氧指数测试值的影响

在基料 PP 中, 分别加入不同量的溴类阻燃

剂。图 3 是阻燃剂加入量与材料氧指数之间的关系曲线。溴化物是卤族元素中仅次于氯化物而被大量使用的阻燃剂。由于溴化物的价格要昂贵得多, 所以在加工使用中, 阻燃剂所占比例在很小范围之内。并且随着阻燃剂加入量的增加, 氧指数数值相应提高。结果见表 5、图 3。

表 5 阻燃剂的加入量对 PP 阻燃效果的影响

样品名称	溴类, w%	氧指数, %
PP1 [#]	5	22.5
PP2 [#]	6	24.5
PP3 [#]	7	25.5
PP4 [#]	8	28.0

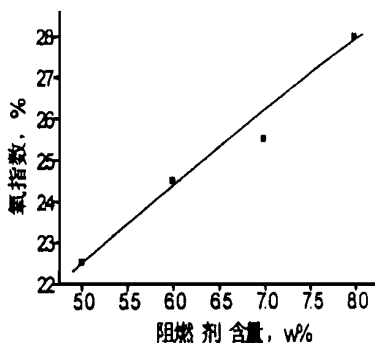


图 3 阻燃剂加入量与氧指数的关系

2.4 共混工艺对氧指数测试值的影响

在 PP 基料中加入溴类有卤阻燃剂及其它助剂共混。使用两台不同型号双螺杆挤出机造粒, 用同一种氧指数仪(进口 FTA- II), 同种制样方法, 分别对样品的氧指数进行测量。

使用设备: 双螺杆挤出机, 型号分别为: ZSK53、SJ57。

测试结果表明: 用两台不同型号双螺杆挤出机造粒, 氧指数值都是 27.0。

通过对 LDPE、HIPS、PP 三大树脂样品的氧指数在上述几种情况下的测量, 可得出如下看法:

(1) 由表 1 可见, 国产 HC- 2 与进口 FTA- II 氧指数仪从性能上相比, 进口 FTA- II 比国产 HC- 2 氧指数仪精度高, 而且从表 2 氧指数测试结果看出: 对同一种样品, 进口比国产氧指数仪测出来的氧指数要高出 0.5, 上下相差 ±0.5, 误差在范围之内。

(2) 由表 3、图 2 可以看出, 同一种阻燃剂 Mg(OH)₂, 粒径不同, 测定的氧指数不同, 在基料

重量相同, 燃剂加入量相同的情况下, 随着粒径减小, 氧指数逐渐增高。如同碳酸钙一样, 氢氧化镁颗粒的大小对阻燃和抑烟效果有明显影响, 颗粒越小, 效果越好。这是由于颗粒小, 分解速度快, 需要吸烟效果高的缘故。另外, 无卤阻燃剂氢氧化镁能在凝聚相和气相两项中起作用。当它们吸热分解时发生在凝聚相中, 而释放出来的蒸汽却是在气相中起作用。由于分解时为吸热过程, 且热量大, 时间长, 并释放不燃性气体, 达到窒息火焰的作用。所以燃烧过程无烟、无味、无腐蚀, 熄灭后形成碳状, 无滴落物, 兼有阻燃、消烟、填充三大功能。尽管无卤阻燃剂优点很多, 但工艺复杂, 加工困难, 因为填充量达到 40% ~ 70%, 才会起到阻燃作用, 这样不可避免地引起被填充的合成材料的机械物理性能的劣化, 严重者不堪使用。因此, 既要提高阻燃性能, 又要达到物理性能, 使之成为一大难题。经过两年的努力, 使阻燃性能氧指数、力学性能都达到了要求指标。

(3) 由表 4 看出: 注塑样条与压片样条相差 0.5, 这是因为压片样条用裁刀裁成样条后, 有毛刺、不光滑。而注塑样条由于螺杆剪切力的作用, 使共混均匀、塑化充分、样条光滑、无毛刺所致。另外, PP 阻燃样品工艺相同、配方相同、共混工艺及设备不同, 在我们实验范围内, 由于选择的造粒机只有两种型号, 而且只做了一次实验, 所以可能受到条件、频率等因素的影响, 所测量出来的氧指数相同。实际上, 造粒机不同, 螺杆剪切力各不相同, 应该对氧指数是有影响的, 这还有待于我们今后进一步探讨、研究。

由于任何阻燃剂对于 PP、HIPS 也可以说是一种杂质, 其加入量越大, 首先使材料的机械物理性能降低, 特别是对冲击强度的下降影响很大; 二是使材料表面失去光泽色彩质感差而失去装饰性, 而这两项对于家电生产的阻燃 PP、HIPS 来讲是非常重要的。为了提高聚合物的物性, 又能改善其装饰性, 针对各树脂在应用中所要求指标不一样, 因而所用阻燃剂也不同, 加入量也各不相同。因此选择了有卤阻燃剂溴类、无卤阻燃剂红磷。如表 5、图 3 可见, 阻燃剂加入量不同, 对材料的阻燃效果也不同。随着溴类阻燃剂在一定小比例范围用量的增加, 氧指数值相应提高。另外红磷与溴类阻燃剂反应机理不同, 所以有卤阻燃剂, 燃烧过程释放出大量有毒气体, 如溴化氢等有

害气体。而红磷阻燃树脂在燃烧时首先生成氧化磷, 它促使树脂脱水、炭化, 使可燃裂解产物减少。同时由于磷酸、亚磷酸、聚偏磷酸的生成, 在树脂表面形成一层玻璃状的熔融物, 阻止火焰向聚合物表面传热和由聚合物表面向外扩散分解产物, 成为割断氧气的障碍层, 从而抑制了燃烧的蔓延。

3 结论

通过以上对 LDPE、HIPS、PP 三种阻燃聚合物测试及实验的研究、分析、对比, 不难得出如下结论。

(1) 聚合物注塑样条与压片样条的测定结果区别不大, 注塑样条比压片样条氧指数稍高些, 最高不超过 0.5。这就表明, 如果在试料不多的情况下, 用压片法制成的样条也可以进行氧指数的测量, 说明制样方法不同, 对氧指数值影响是一个方面的因素。

(2) 测试设备不同、所使用标准相同, 即为 GB/T2406-93。通过大量实验结果表明, 进口 FTA-II 与国产 HC-2 氧指数仪相比, FTA-II 具有自动化程度高、测试精度高、操作快捷等优点。一般情况下, 测出的氧指数比 HC-2 高出 0.5。这是影响氧指数值的又一个方面的因素。

(3) 加入无卤阻燃剂的样品, 燃烧过程无烟、无味、无毒、无滴落物。而加入有卤阻燃剂的样品, 燃烧过程有烟、有毒、有滴落物、流延等现象。从测试结果表明无卤阻燃剂优于有卤阻燃剂, 而且无卤阻燃剂价格便宜, 资源丰富, 用途广泛, 深受人们的欢迎。

(4) 同种阻燃剂, 加入量相同, 粒径不同, 氧指数也不同, 随着粒径的减小, 氧指数逐渐增加。

(5) 阻燃剂添加量在一定的比例范围内, 随着加入量的增加, 氧指数值也呈增加趋势。

(6) 由于氧指数法有很好的精确性和重复性, 因此氧指数仪已被广泛接受并在实际中得到广泛应用。

[收稿日期: 1998-05-16]

参 考 文 献

- 1 GB/T2406 1993
- 2 GB2918 1982
- 3 阻燃材料与技术, 1996, (1): 7~10

(下转第 57 页)

应管根数的方法, 减弱反应状态的差异。(2) 用串联多个不同反应器的方法, 使从前一个活塞流反应器流出的产物, 进入全混流反应器迅速冷却、混合均匀, 再进入下一个活塞流反应器, 其示意如下。

→ 活塞流反应器 → 全混流反应器 → ... → 活塞流反应器 →

3.2 反应器换热方式的改进

随工业生产的深入, 已对反应器换热方式进行了一定的改进, 如把换热介质由导热油改为中压蒸气包, 由于沸水在膜状沸腾时的传热效果明显优于导热油, 减少了催化剂床层与撤热介质间的温差, 降低了床层内的温度, 有利于抑制环氧乙烷的深度氧化和异构化的发生。因此, 寻找新的换热介质、换热方式及余热回收方式将是一条有效的途径。

3.3 原料气组成的改进

根据物理化学^[1]中有关理论可知, 在相同的温度和压力下, 乙烯和氧气在氮气内反应的爆炸极限要低于在甲烷内反应的爆炸极限, 因此用甲烷代替氮气可增加反应强度。比较表 6 中(1)和

(2) 两种原料气组成, 用甲烷代替氮气可提高原料混合气的爆炸极限, 增加反应强度, 同时由基尔戈夫方程可知每摩尔致稳气前者能多带出 2.77kJ 的热量, 对反应有利。

因此, 可选择一种其他气体或几种气体的混合物作致稳气, 达到如下目的: (1) 可提高原料混合气的爆炸极限, 从而提高乙烯和氧气的浓度; (2) 可为吸附态的氧和吸附态的乙烯加强按主反应进程发生、减弱按副反应进程发生提供有利的气氛; (3) 有利于带走反应放出的热量。

3.4 抑制剂的改进

在生产过程中, 向原料气中掺入适量的二氯化乙烷可抑制二氧化碳的生成, 提高环氧乙烷的选择性。现已发现氮的氧化物和硝基化合物对选择性的提高有明显的效果, 因此, 寻找新的抑制剂也将是一条有效途径。 [收稿日期: 1998-09-20]

参 考 文 献

- 1 宋世谟等. 物理化学, 北京: 高等教育出版社, 1991
- 2 王福安等. 化工数据索引, 北京: 化学工业出版社, 1995
- 3 朱炳辰. 化学反应工程, 北京: 化学工业出版社, 1993

THE IMPROVEMENT FOR REACTION CONDITION OF ETHYLENE WITH OXYGEN TO PRODUCE ETHYLENE OXIDE

Li Hongquan and Wan Yueliang

(Research Institute, Beijing Yanshan Petrochemical Group Co., Ltd)

ABSTRACT

The reaction process data for the reaction of ethylene with oxygen to produce ethylene oxide were determined by the analysis of thermodynamics process, and the method to improve process condi-

tion was provided.

Keywords: Gibbs free energy, Activation energy, Ethylene oxide, Silver catalyst

(上接第 33 页)

THE COMPARATIVE STUDY ON FACTORS AFFECTING THE DETERMINATION OF POLYMER'S OXYGEN INDEX

Xu Guiqin

(Resin Application Research Institute, Beijing Yanhua Petrochemical Co., Ltd.)

ABSTRACT

There are many factors which affect the determination of polymer's oxygen index. Several important factors have been summarized in this paper by determining, analyzing, studying and comparing

the oxygen index of PP, LDPE and HIPS which are flame-retardant resins.

Keywords: oxygen index, factors