

发射药塑料包装箱的阻燃性能研究

代久双¹, 毛长勇¹, 刘强¹, 戴秋洪¹, 邬晓飞¹, 田政富¹, 赵其林¹, 赵媛媛²
(1. 泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646005; 2. 中国五洲工程设计集团有限公司, 北京 100089)

摘要: **目的** 为提高发射药塑料包装箱的阻燃性能, 设计一种新型阻燃改性 HDPE 塑料箱。**方法** 利用燃烧和相容性实验研究了十溴二苯醚和三氧化二锑 2 种阻燃剂含量、比例对 HDPE 塑料阻燃性能和相容性的影响, 并通过理论分析探讨了 2 种阻燃剂对 HDPE 塑料的阻燃机理。**结果** 实验结果表明, 未经阻燃改性的 HDPE 塑料阻燃效果较差, 随着阻燃剂含量的增加, 阻燃性能得到提高, 相容性变差。**结论** 阻燃剂中十溴二苯醚和三氧化二锑的质量比为 2:1 时, 阻燃效果最佳, 阻燃剂含量(质量分数)低于 11% 时, 可以满足相容性要求。

关键词: 包装; 塑料箱; HDPE 材料; 阻燃; 相容性

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)01-0207-04

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.01.033

Flame Resistance of Plastic Box for Packaging of Gun Propellants

DAI Jiu-shuang¹, MAO Chang-yong¹, LIU Qiang¹, DAI Qiu-hong¹, WU Xiao-fei¹,
TIAN Zheng-fu¹, ZHAO Qi-lin¹, ZHAO Yuan-yuan²

(1. Luzhou North Chemical Industries Co., Ltd., Luzhou 646005, China;

2. China Wuzhou Engineering Design Group Co., Ltd., Beijing 100089, China)

ABSTRACT: The paper aims to design a new type of flame-resistant HDPE plastic box to improve the flame resistance of plastic box for the packaging of gun propellants. The effects of the content and ratio of two kinds of flame retardants, decabromodiphenyl ether and antimony trioxide, on the flame resistance and compatibility of HDPE plastics were investigated by combustion and compatibility tests and the flame resistance mechanisms of the two kinds of flame retardants on HDPE plastics were analyzed theoretically. The test results showed that the flame resistant effect of HDPE plastics without flame retardant modification was poor. With the increase of the content of flame retardant, the flame resistance was improved, and the compatibility was weakened. When the ratio between decabromodiphenyl ether and antimony trioxide is 2:1, the flame resistance effect is the best; when the content of fire retardant is lower than 11%, the compatibility requirements can be satisfied.

KEY WORDS: package; plastic box; HDPE material; flame resistance; compatibility

阻燃技术是为了适应社会安全生产和生活需要, 预防火灾发生, 保护人民生命财产而发展起来的^[1]。具有阻燃功能的材料, 在受到外界火源攻击时, 能够有效阻止、延缓或终止火焰的传播, 从而达到阻燃目的^[2]。

阻燃剂是阻燃技术在实际生活中的应用, 它是一种用于改善可燃、易燃材料燃烧性能的特殊化工助剂^[3]。阻燃剂是一种能够阻止燃烧而自己并不容易燃烧的物质, 或者是保证起火时不被烧着, 也不会使燃烧范围加剧、扩大^[4]。阻燃剂是赋予易燃聚合物难

收稿日期: 2019-09-30

基金项目: 基础产品创新计划火炸药科研专项

作者简介: 代久双(1983—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为发射药及装药研发。

燃性的功能助剂,主要是针对高分子材料的阻燃设计的。阻燃剂有多种类型,按使用方法分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂^[5]。添加型阻燃剂是通过机械混合的方法加入到聚合物中,使聚合物具有阻燃性;反应型阻燃剂则是作为一种单体参加聚合反应,其优点是对聚合物材料使用性能影响较小,阻燃性持久^[6]。目前阻燃剂主要有有机和无机、卤素和非卤素之分^[7]。有机是以溴系、氮系、红磷及其化合物为代表的阻燃剂;无机主要是三氧化二锑、氢氧化镁、氢氧化铝、硅系等阻燃剂体系^[8]。一般来讲有机阻燃剂具有很好的亲和力,在塑料中添加使用,其中溴系阻燃剂在有机阻燃体系中占据绝对优势,其阻燃效率高,虽然在环保问题上“非议”多,但难以被其他阻燃剂体系取代^[9]。

发射药为易燃易爆危险品,从生产、运输、贮存、使用等环节上分析,发射药在运输、使用过程中受到外界不可控的安全影响因素较多,其中最危险的因素是火源。为了防止意外火源造成的危害,发射药包装物应具有一定的防火阻燃能力。包装发射药用塑料箱主体材料为 HDPE 工程塑料,材料本身属于易发火、易燃烧物质,须对该材料进行改性,提高其阻燃性能,以满足发射药包装要求。但对发射药包装材料来讲,其与发射药直接接触,材料与发射药之间的相容性也是设计过程需要考虑的,以确保发射药在长期贮存过程的稳定性,因此,在阻燃剂的设计上,必须同时满足相容性和阻燃性 2 个要求。

文中以 HDPE 材料为主体材料,选择不同含量的阻燃剂,测试其燃烧性能,同时试验了其发射药的相容性,为包装发射药用塑料箱阻燃剂含量确定提供理论和测试依据,解决实际工程应用问题。

1 实验

1.1 塑料试样的准备

以 HDPE 材料为主体材料,以十溴二苯醚和三氧化二锑混炼后组成复合阻燃剂加入主体材料中,制成 6 个长×宽×厚为 125 mm×13 mm×4 mm 的样条。

设计阻燃剂质量比例为 1:1,阻燃剂含量不同的 HDPE 材料配方,分别编号 1[#]—6[#],其阻燃剂含量(质量分数)分别为 5%,7%,9%,11%,13%,15%。以松木为材料,制成标准样条,编号为 7[#];以未加阻燃剂的 HDPE 材料为空白样,制成标准样条,编号为 8[#]。

设计阻燃剂含量(质量分数)11%,阻燃剂质量比例分别为 2:1,1:1,2:3,分别编号 9[#],10[#],11[#]。

1.2 塑料阻燃性能试验

将 1[#]—6[#]在温度为(23±2)℃和相对湿度(50±5)%的环境下调节 48 h,在温度为 15~35℃和相对湿度为 45%~75%的实验室环境中进行试验。

测试 1[#]—6[#]样条的水平燃烧性能。对试样施加火焰,不改变火焰的位置施焰(30±1)s,如果低于 30 s 试样上的火焰前端达到 25 mm 处,就立即移开火焰;在移开火焰后,若试样继续燃烧,记录经过的时间 t (s),火焰前端通过 100 mm 标线时,记录损坏长度 L 为 75 mm,如果火焰前端通过 25 mm 标线但未通过 100 mm 标线的,要记录经过的时间 t (s),同时还要记录 25 mm 标线与火焰停止前标痕间的损坏长度 L (m)。

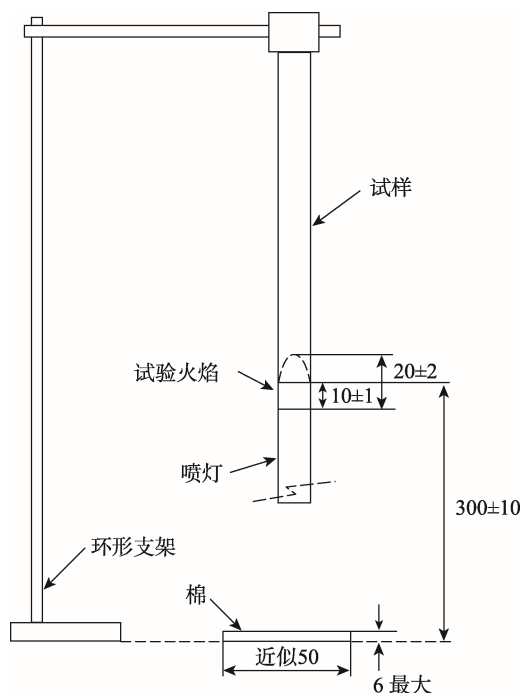


图 1 阻燃性能试验装置

Fig.1 Test setup of flame resistance

1.3 相容性试验

测试 1[#]—6[#]样条与典型发射药的相容性。称取试样置于坩埚内,密封后置于试样支持器中;称取与试样等量的参比物,置于坩埚内,密封后置于参比物支持器中;在 1~20 K/min 范围内,选择一种合适的加入速率,在氮气流量为 30~50 mL/min 条件下,得到 DSC 曲线。

将 2 倍于上述试样的混合试样,置于新的坩埚内,密封后置于试样支持器中,称取与混合试样等量的参比物,置于坩埚内,密封后置于试样支持器中,在 1~20 K/min 范围内,选用另外 3 种合适的加热速率重复操作。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能试验

2.1.1 空白样与木材的对比试验

采用水平燃烧试验方法,对空白样和松木的阻燃

性能进行测定，试验结果见表 1。

由表 1 可知，松木和空白样离开引燃源后，均有可见火焰燃烧，但是 7[#]木材满足标准规定的 HB75，而 8[#]空白样基本没有阻燃效果。说明需对 HDPE 材料的阻燃性能进行改性，达到或超过松木的阻燃效果，使 HDPE 材料制成的发射药包装塑料箱的阻燃性能达到现有木套箱的阻燃水平。

2.1.2 阻燃剂含量对阻燃性能的影响

1[#]—6[#]样条中十溴二苯醚和三氧化二锑质量比为 1：1，总的含量分别为 5%，7%，9%，11%，13%，15%。采用水平燃烧试验方法，测定样条的阻燃性能，结果见表 2。

从表 2 可以看出，添加 5%以上的阻燃剂，HDPE 材料的阻燃性能就得到提升，达到并超过了松木的燃烧性能。这可根据阻燃材料的反应机理来解释。阻燃剂受热分解出不燃气体，将可燃物分解出来的可燃气体浓度冲淡到燃烧下限以下，同时对燃烧区域的氧气具有稀释作用，阻止燃烧继续进行。任何燃烧在短时间内放出的热量是有限的，如果能在较短的时间内吸收火焰所放出的一部分热量，那么火焰温度就会降低，辐射到燃烧表面和作用于将已经气化的可燃分子裂解成自由基的热量就会减少，燃烧反应就会得到一定的抑制。在高温条件下，阻燃剂发生强烈的吸热反应，吸收燃烧放出的部分热量，降低可燃物表面的温

度，有效地抑制可燃气体的生成，阻止燃烧的蔓延。阻燃剂作用于气相燃烧区，捕捉燃烧反应中的自由基，使燃烧区的火焰密度下降，最终使燃烧反应速度下降直至终止燃烧。卤素阻燃剂的蒸发温度和聚合物的分解温度相同或接近，当聚合物受热分解时，阻燃剂也同时挥发出来，此时含卤素阻燃剂与热分解产物同时处于气相燃烧区，卤素便能捕捉燃烧反应中的自由基，从而阻止火焰的传播。

2.1.3 阻燃剂比例对阻燃性能的影响

从表 2 可以看出，按照 1：1 的质量比，阻燃剂添加量（质量分数）达到 5%以上，HDPE 材料就具有一定的阻燃性能。为进一步验证阻燃剂比例对材料阻燃性能的影响，设计阻燃剂添加量为 11%，十溴二苯醚和三氧化二锑质量比分别为 2：1，1：1，2：3，分别编号 9[#]，10[#]，11[#]，验证阻燃剂比例对燃烧性能的影响。

从表 3 可知，当材料中阻燃剂质量比为 2：1 时，效果较好。这可以根据十溴二苯醚和三氧化二锑具体的反应方程来解释。高分子材料中加入的含溴阻燃剂，遇火受热发生分解反应，生成自由基 Br·，它又与高分子材料反应生成溴化氢，溴化氢与活性很强的 OH·自由基反应，一方面使 Br 再生，一方面使 OH·自由基的浓度减小，使燃烧的连锁反应受到抑制，燃烧速度减慢直至熄灭。

表 1 空白样与松木的燃烧性能对比试验结果
Tab.1 Comparison of flame resistance test results between blank and pine wood

序号	燃烧性能			
	离引燃源后的燃烧情况	燃烧距离	燃烧速度/(mm·min ⁻¹)	是否符合标准要求
7 [#]	离引燃源后，仍有焰燃烧	前端超过 100 mm 标线	63	符合 GB/T 2408—2008 试验方法 A 中 HB75 级要求
8 [#]	离引燃源后，仍有焰燃烧	火焰前端超过 100 mm 标线	91	未达到 GB/T 2408—2008 试验方法 A 中 HB75 级要求

表 2 不同阻燃剂含量对 HDPE 材料阻燃性能的影响
Tab.2 Effects of different content of flame retardants upon the flame resistance of HDPE material

序号	阻燃剂质量分数/%	燃烧性能
1 [#]	5	燃烧速度为 71 mm/min，符合 GB/T 2408—2008 试验方法 A 中 HB75 级
2 [#]	7	燃烧速度为 54 mm/min，符合 GB/T 2408—2008 试验方法 A 中 HB75 级
3 [#]	9	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 GB/T 2408—2008 方法 A 中 HB40 级 c 款
4 [#]	11	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 GB/T 2408—2008 方法 A 中 HB40 级 a 款
5 [#]	13	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 GB/T 2408—2008 方法 A 中 HB40 级 a 款
6 [#]	15	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 GB/T 2408—2008 方法 A 中 HB40 级 a 款

表 3 不同比例阻燃剂含量对 HDPE 材料阻燃性能的影响
Tab.3 Effects of different ratio of flame retardants upon the flame resistance of HDPE material

序号	阻燃剂质量比	燃烧性能
9 [#]	2：1	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 HB40 级 a 款
10 [#]	1：1	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 HB40 级 b 款
11 [#]	2：3	火焰到达测量标线之前熄灭，符合 HB40 级 b 款

含溴阻燃剂 $\rightarrow\text{Br}\cdot$

$\text{Br}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{HBr}$

$\text{HO}\cdot + \text{HBr} = \text{H}_2\text{O} + \text{Br}\cdot$

十溴二苯醚受热分解生成的自由基抑制剂 HBr 能与高活性自由基(如 $\text{HO}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 等)反应,生成活性较高的溴自由基,使燃烧减缓或终止;分解产生的密度较大的 HBr 气体还能稀释空气中的氧气并覆盖于材料表面,隔绝可燃性气体与空气接触,致使材料的燃烧速度降低或熄灭; Sb_2O_3 能与 HBr 反应生成 Sb_2Br_3 或 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$,而 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$ 又可在很宽的温度范围内继续分解为 Sb_2Br_3 ; Sb_2Br_3 蒸汽能较长时间停留在燃烧区,具有稀释和覆盖作用, Sb_2Br_3 微粒的表面效应可降低火焰能量; Sb_2Br_3 能促进固相及液相的成炭反应,减缓聚合物的热分解和氧化分解,且生成的炭层可阻止可燃气体逸入火焰区,并保护下层材料免遭破坏; Sb_2Br_3 在燃烧区也可与自由基反应,改变气相中的反应模式,减少反应放热量而使火焰猝灭。

2.2 相容性试验

塑料箱用来包装发射药,长期存放过程中,其与发射药之间的相容性是保证储存安全性的关键。HDPE 材料用于多个产品的弹药包装上^[10],但应用于发射药产品包装上还是首次。对 1[#]—6[#]与发射药之间的相容性进行了试验验证,结果等级判定标准为: $\Delta t_p \leq 2^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a \leq 20\%$, 1 级; $\Delta t_p \leq 2^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a > 20\%$, 2 级; $\Delta t_p > 2^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a \leq 20\%$, 3 级; $\Delta t_p > 2^\circ\text{C}$, $\Delta E/E_a > 20\%$ 或 $\Delta t_p > 5^\circ\text{C}$, 4 级。结果见表 4。

表 4 相容性试验结果

Tab.4 Results of compatibility test

序号	试验结果 $\Delta T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta E/E_a/\%$	结果
1 [#]	< 2	5.3	1 级
2 [#]	< 2	2.9	1 级
3 [#]	< 2	7.6	1 级
4 [#]	< 2	4.6	1 级
5 [#]	< 2	27.3	2 级
6 [#]	> 2	9.1	3 级

从试验结果来看,阻燃剂含量不超过 11%,其相容性能达到 1 级。这可以根据十溴二苯醚和三氧化二锑的反应过程来解释。十溴二苯醚受热分解生成自由基抑制剂 HBr, HBr 气体覆盖于材料表面,且其活性较高,影响其与材料的相容性。而 Sb_2O_3 能与 HBr 反应生成 Sb_2Br_3 或 $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Br}_2$,降低了活性,使得相容性满足要求。在设计时,阻燃剂的含量(质量分数)不应超过 11%。

3 结语

为了使 HDPE 材料的阻燃性能达到设计要求,必须加入阻燃剂以改善其阻燃性能。通过理论分析和测

试,阻燃剂中十溴二苯醚和三氧化二锑的质量比为 2:1,阻燃剂总的含量(质量分数)不应超过 11%,这样在保证阻燃性能的同时,相容性也满足要求。

参考文献:

- [1] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2000.
SHEN Xin-yuan. Principles of Polymer Processing[M]. Beijing: China Textile Press, 2000.
- [2] 毛长勇, 代久双, 张晓志, 等. 火炸药产品用包装物现状及发展趋势[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 250—254.
MAO Chang-yong, DAI Jiu-shuang, ZHANG Xiao-zhi, et al. Current Situation and Development Trend of Packaging Materials for Propellant and Explosive Products[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 250—254.
- [3] 卢林刚, 周霞, 赵敏. 型阻燃环氧树脂复合材料的阻燃及燃烧特性[J]. 塑料, 2010, 39(5): 21—23.
LU Lin-gang, ZHOU Xia, ZHAO Min. Flame Resistance and Combustion Characteristics of New Flame Retardant Composites[J]. Plastic, 2010, 39(5): 21—23.
- [4] 卢林刚, 周霞, 赵敏, 等. 新型树状磷-溴协效阻燃剂 1,3,5-三(5,5-二溴甲基-1,3-二氧杂己内磷酰氧基)苯的合成及其应用研究[J]. 化学试剂, 2008(10): 4—7.
LU Lin-gang, ZHOU Xia, ZHAO Min, et al. Synthesis and Application of Novel P-Br Synergistic Arborescent Flame Retardant[J]. Chemical Reagent, 2008(10): 4—7.
- [5] 王会娅, 黄晓东, 张燕. 膨胀型无卤阻燃环氧树脂的制备及性能[J]. 塑料, 2009(4): 79—81.
WANG Hui-ya, HUANG Xiao-dong, ZHANG Yan. Preparation and Properties of Intumescent Halogen-free Flame Retardant Materials[J]. Plastics, 2009(4): 79—81.
- [6] 孙明亮, 雷坤. 炮弹塑料包装应用探讨[J]. 包装工程, 2003, 24(6): 107—109.
SUN Ming-liang, LEI Kun. Discussion on the Application of Shell Plastic Packaging[J]. Packaging Engineering, 2003, 24(6): 107—109.
- [7] 张勇, 刘刚. 弹药包装材料的发展[J]. 包装与食品机械, 2009, 27(6): 63—65.
ZHANG Yong, LIU Gang. Development of Packaging Material for Ammunition[J]. Packaging and Food Machinery, 2009, 27(6): 63—65.
- [8] 谭艳. 国内外弹药包装材料的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(21): 375—377.
TAN Yan. Research Progress of Ammunition Packaging Materials at Home and Abroad[J]. Materials Review, 2013, 27(21): 375—377.
- [9] 魏薇, 肖敏, 何建新. 军用包装箱材料研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 42—44.
WEI Wei, XIAO Min, HE Jian-xin. Research on Military Packaging Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2008, 5(5): 42—44.
- [10] 贾连隐, 顾艳君, 周建. 常规弹药包装设计及应用[J]. 国防技术基础, 2004(6): 16.
JIA Lian-yin, GU Yan-jun, ZHOU Jian. Design and Application of Package for Conventional Ammunition[J]. Technology Foundation of National Defense, 2004(6): 16.