

无卤复配阻燃剂在天然橡胶胶料中的应用

闫 闯¹,程庆魁¹,白鹏翔¹,孙东立²,林润雄^{1*}

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物研究院, 山东 青岛 266042; 2. 山东智衡减振科技股份有限公司 青岛橡胶实验室, 山东 青岛 266045)

摘要:采用铝酸酯偶联剂对氢氧化镁进行表面改性,并将改性氢氧化镁分别与氢氧化铝、三氧化二锑以及磷系、氮系、硅系阻燃剂等进行复配,研究无卤复配阻燃剂对天然橡胶(NR)胶料硫化特性、物理性能和燃烧性能的影响及其在NR硫化胶中的分散性。结果表明:与填充未改性氢氧化镁的NR胶料相比,填充改性氢氧化镁以及复配阻燃剂的NR胶料 t_{10} 均明显延长,交联程度增大,硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率提高;填充改性氢氧化镁/聚磷酸铵/三聚氰胺复配阻燃剂的NR硫化胶阻燃性能最好,填充氢氧化镁和改性氢氧化镁的NR硫化胶阻燃性能较差;改性氢氧化镁/聚磷酸铵/三聚氰胺复配阻燃剂在NR硫化胶中分散均匀。

关键词:天然橡胶;氢氧化镁;铝酸酯偶联剂;表面改性;复配阻燃剂;物理性能;燃烧性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2020)03-0200-05

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2020.03.0200



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氢氧化镁是一种新型填充型阻燃剂,通过受热分解释放出的结合水而吸收大量潜热,降低其所填充的聚合物材料在火焰中的表面温度,具有抑制聚合物分解及对所产生的可燃气体进行冷却的作用。氢氧化镁分解生成的氧化镁和水也是良好的阻燃物,能帮助提高聚合物的耐火性能,同时水分蒸发形成水蒸气也有很好的抑烟作用。因此,氢氧化镁是橡塑行业中公认的具有阻燃、抑烟、填充三重功能的优秀阻燃剂。氢氧化镁与同类无机阻燃剂相比具有更好的抑烟效果。

但单独使用氢氧化镁需要较大填充量才能达到阻燃效果,阻燃效率较低,且对聚合物材料性能影响较大,而将氢氧化镁与磷系、氮系和硅系等其他无卤阻燃剂以适当比例配合而制成复配阻燃剂,各组分之间具有协同阻燃作用,阻燃效率明显提高。复配阻燃剂各组分之间的协同作用不仅可以提高阻燃效率^[1-4],而且复配阻燃剂与聚合物的相容性得到较大改善。

氢氧化镁外层表面具有大量的羟基,采用铝酸酯偶联剂对其进行表面修饰、改性,金属性质偶

联剂与氢氧化镁之间有更好的结合性,可使其与天然橡胶(NR)具有更好的相容性^[5-10]。本工作采用铝酸酯偶联剂对氢氧化镁进行表面改性,并将改性氢氧化镁分别与氢氧化铝、三氧化二锑以及磷系、氮系、硅系阻燃剂等进行复配,研究无卤复配阻燃剂对NR胶料硫化特性、物理性能和燃烧性能的影响及其在NR中的分散性。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCR5,国营孟定农场产品;白炭黑165N,山东联科科技股份有限公司产品;铝酸酯偶联剂911,实验室自制;氢氧化镁和聚磷酸铵(APP),济南泰星精细化工有限公司产品;磷酸三苯酯(TPP),德国朗盛公司产品;硅烷偶联剂Si69、三氧化二锑、有机硅酮粉、三聚氰胺(MEL)、热塑性酚醛树脂(TPPFR)和微晶纤维素,市售品。

1.2 配方

基本配方为:NR 100,炭黑N330 4,白炭黑165N 20,硅烷偶联剂Si69 2,氧化锌 7,硬脂酸 1.5,阻燃剂 70,防老剂4010 1.5,防老剂RD 1.5,不溶性硫黄S80 1.8,促进剂NOBS 1.5,促进剂TBTB-70 0.7。

配方A采用未改性氢氧化镁阻燃剂,配方B采

作者简介:闫闯(1994—),男,吉林省吉林市人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料合成和橡胶助剂加工方面的研究。

*通信联系人(254480428@qq.com)

用改性氢氧化镁阻燃剂,配方C采用氢氧化镁/氢氧化铝(并用比为1:1)复配阻燃剂,配方D采用改性氢氧化镁/三氧化二锑(并用比为5:2)复配阻燃剂,配方E采用改性氢氧化镁/TPP/TPPFR(并用比为15:4:2)复配阻燃剂,配方F采用改性氢氧化镁/TPP/微晶纤维素(并用比为15:4:2)复配阻燃剂,配方G采用改性氢氧化镁/APP/MEL(并用比为25:6:4)复配阻燃剂,配方H采用改性氢氧化镁/有机硅酮粉(并用比为5:2)复配阻燃剂。

1.3 主要设备和仪器

LN-1.5型密炼机,广东利拿实业有限公司产品;X(S)K-160型两辊开炼机,无锡第一橡塑机械有限公司产品;KY-3201D-30T型平板硫化机,开研精密机械有限公司产品;UR-2030SD型无转子硫化仪和UT-2060型拉力测试机,优肯科技股份有限公司产品;LX-A型硬度分析仪,江苏明珠试验机械有限公司产品;401B型换气老化箱,上海弘韵实验设备制造厂产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

1.4.1 改性氢氧化镁

采用铝酸酯偶联剂对氢氧化镁进行改性:在水浴恒温加热磁力搅拌器(搅拌桨转速为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)中于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下先将适当比例的去离子水和酒精(共 245 g)混合溶剂部分加入 500 mL 三口烧瓶中,再加入一定比例的氢氧化镁和铝酸酯偶联剂(铝酸酯偶联剂质量占氢氧化镁粉体质量的6%)(共 105 g),最后加入剩余溶剂进行反应,反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 30 min ,反应完成后将得到产物在恒温干燥箱中于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 5 h ,制得白色粉末状改性氢氧化镁。

1.4.2 NR混炼胶和硫化胶

胶料采用三段混炼工艺。一段混炼在密炼机

中进行,转子转速为 $60\sim 80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:NR塑炼 $0.5\sim 1\text{ min}$,加入氧化锌、硬脂酸和防老剂,混炼 $2\sim 3\text{ min}$,排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。二段混炼在密炼机中进行,转子转速为 $60\sim 80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,密炼室初始温度为 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$,混炼工艺为:加入一段混炼胶、 $1/2$ 炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂Si69和阻燃剂,压压砣,混炼 $2\sim 3\text{ min}$,加入另外的 $1/2$ 炭黑,压砣升压3次,混炼 $3\sim 4\text{ min}$,排胶($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)。三段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:加入二段混炼胶、硫黄和促进剂,调整辊距为 1 mm ,左右各割刀3次,调整辊距为 0 mm ,薄通5次,调整辊距为 1.6 mm ,下片。混炼胶室温停放备用。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times t_{90}$ 。硫化胶室温下停放 16 h 以上进行性能测试。

1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 16584—1996测定;邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008测定;拉伸性能按照GB/T 528—2009测定;撕裂性能按照GB/T 529—2008测定,直角形试样;耐热氧老化性能按照GB/T 3512—2014测定;垂直燃烧性能按照GB/T 10707—2008测定;阻燃剂分散性采用SEM进行观察。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

阻燃剂对NR胶料硫化特性的影响见表1。

从表1可以看出:与填充未改性氢氧化镁的NR胶料相比,填充改性氢氧化镁以及复配阻燃剂的NR胶料 t_{10} 均明显延长,配方H胶料的 t_{10} 延长最为明显,说明胶料的加工安全性变好;配方B和H胶料的 t_{90} 明显延长,其生产效率降低,配方E和F胶料的 t_{90} 明显缩短,其生产效率提高;配方G胶料的硫化

表1 阻燃剂对NR胶料硫化特性($150\text{ }^{\circ}\text{C}$)的影响

项 目	配方编号							
	A	B	C	D	E	F	G	H
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.46	1.77	1.22	1.31	1.06	1.27	1.01	1.28
$F_{\max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	16.70	18.54	17.49	17.45	16.70	16.67	16.30	16.68
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	14.24	16.77	16.27	16.14	15.64	15.40	15.29	15.40
t_{10}/min	0.60	1.27	2.48	2.27	1.60	1.87	0.83	3.35
t_{90}/min	5.93	9.47	7.85	5.65	3.13	3.57	6.17	8.73

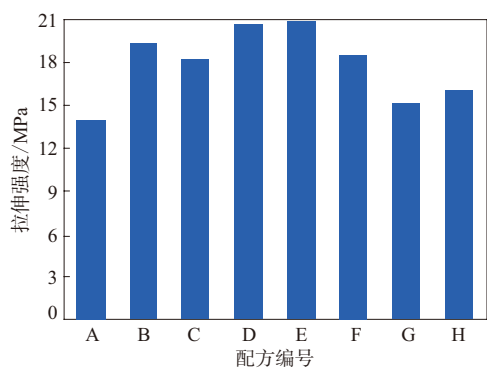
特性与配方A胶料最为接近;填充改性氢氧化镁以及复配阻燃剂的NR胶料的 $F_{\max}-F_L$ 均增大,表明其交联程度增大。总之,胶料加工安全性由好到差的配方顺序为H,C,D,F,E,B,G,A,生产效率由高到低的配方顺序为E,F,D,A,G,C,H,B。

2.2 物理性能

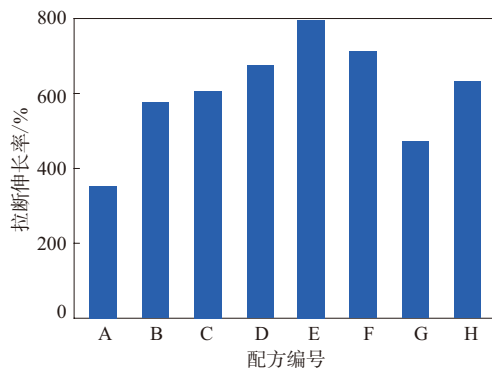
配方A,B,C,D,E,F,G和H硫化胶的邵尔A型硬度分别为68,55,58,54,50,50,67和56度。由此可知,配方A和G硫化胶的邵尔A型硬度较高,配方E和F硫化胶的邵尔A型硬度较低。分析认为,偶联剂与氢氧化镁表面结合后,改善了其表面相容性,改性氢氧化镁在NR中的分散程度更好,因此改性氢氧化镁具有一定的增韧作用。胶料的邵尔A型硬度由高到低的配方顺序为A,G,C,H,B,D,E,F。

阻燃剂对NR硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响如图1所示。

从图1可以看出:配方A硫化胶的拉伸强度和



(a) 拉伸强度



(b) 拉断伸长率

图1 阻燃剂对NR硫化胶拉伸强度和拉断伸长率的影响

拉断伸长率最低,这与未改性氢氧化镁与NR相容性较差有关;填充改性氢氧化镁和复配阻燃剂的NR硫化胶拉伸强度提高,配方E硫化胶的拉伸强度最高,达到20.7 MPa,比配方A硫化胶的拉伸强度提高48.9%,这是由于改性氢氧化镁和复配阻燃剂与NR的相容性有所提升;填充改性氢氧化镁和复配阻燃剂的NR硫化胶的拉断伸长率增大,配方E硫化胶的拉断伸长率最大。

阻燃剂对NR硫化胶撕裂强度的影响如图2所示。

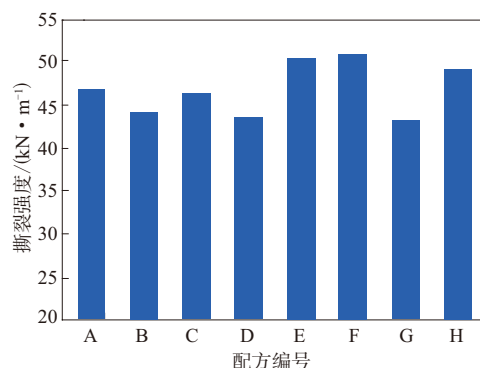


图2 阻燃剂对NR硫化胶撕裂强度的影响

从图2可以看出,与配方A硫化胶相比,填充改性氢氧化镁和复配阻燃剂的NR硫化胶的撕裂强度整体变化不大,配方E和F硫化胶的撕裂强度较高,达到50 kN·m⁻¹以上。

阻燃剂对NR硫化胶热氧老化(100 °C×72 h)后拉伸强度的影响如图3所示。

从图3可以看出,热氧老化后,NR硫化胶的拉伸强度均降低,配方A硫化胶的老化程度最为严重,拉伸强度下降了47.2%,配方B和E硫化胶仍然具有较高的拉伸强度。

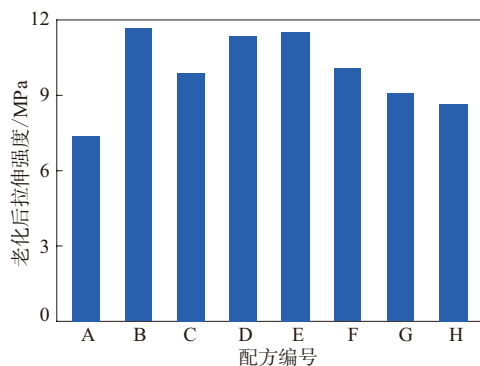


图3 阻燃剂对NR硫化胶热氧老化后拉伸强度的影响

2.3 燃烧性能

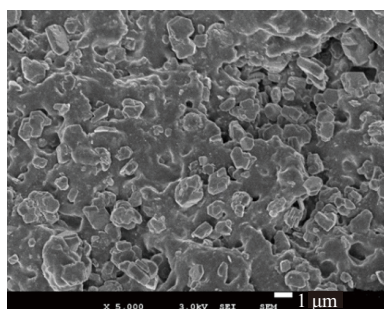
配方A,B,C,D,E,F,G和H硫化胶的垂直燃烧等级分别为:无,无,FV-1,FV-2,FV-1,FV-2,FV-0和FV-2。对硫化胶施加两次10 s的火焰点燃,结果表明:配方A和B硫化胶都无法在60 s内自行熄灭,配方D,F和H硫化胶可以在60 s内停止燃烧,燃烧时有黑烟和黑色滴落物;配方C和E硫化胶可以在60 s内缓慢停止燃烧,且没有可燃物滴落;配方G硫化胶可以在30 s内自行熄灭,且燃烧时无黑烟和可燃物滴落,协同阻燃效果最好。

2.4 SEM分析

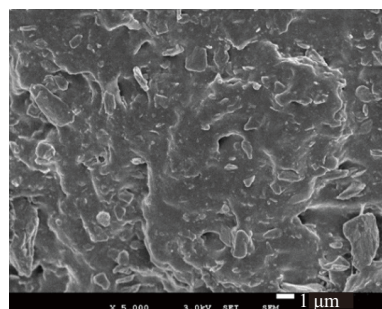
配方F和H硫化胶静置16 h后,表面出现结晶

物和油状物,表明改性氢氧化镁/TPP/微晶纤维素和改性氢氧化镁/有机硅酮粉复配阻燃剂与NR相容性较差。配方A,B,C,D,E和G硫化胶的SEM照片如图4所示。

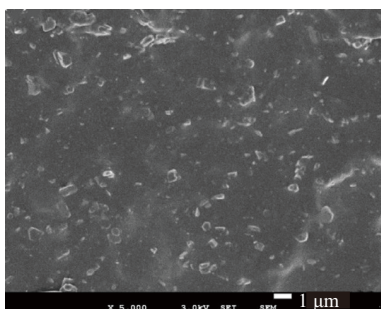
从图4可以看出:配方A硫化胶中氢氧化镁分布最不均匀,氢氧化镁粒子团聚比较严重,其与NR的相容性较差;配方B硫化胶中改性氢氧化镁分散比较均匀,其与NR的相容性改善;配方C硫化胶中改性氢氧化镁/氢氧化铝复配阻燃剂分散比较均匀,与NR的相容性较好;配方D和E硫化胶中复配阻燃剂分散比较均匀,但存在团聚现象,改性氢氧化镁/三氧化二锑复配阻燃剂和改性氢氧化镁/



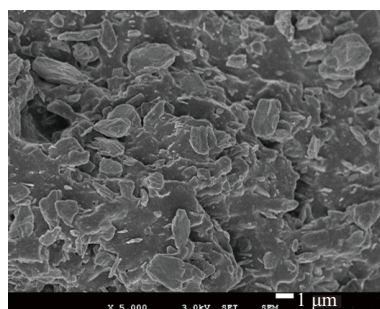
(a) 配方A



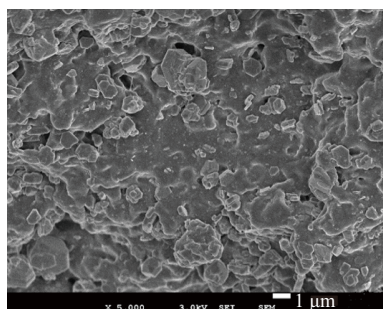
(b) 配方B



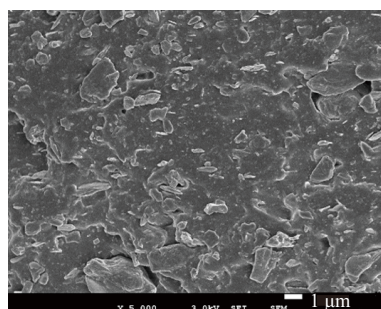
(c) 配方C



(d) 配方D



(e) 配方E



(f) 配方G

放大5 000倍。

图4 配方A,B,C,D,E和G硫化胶的SEM照片

TPP/TPPFR复配阻燃剂与NR的相容性一般;配方G硫化胶中改性氢氧化镁/APP/MEL复配阻燃剂分散比较均匀,其与NR的相容性良好。

3 结论

利用铝酸酯偶联剂对氢氧化镁进行表面改性,减少氢氧化镁表面的亲水羟基,改善氢氧化镁与NR的相容性。将改性氢氧化镁分别与氢氧化铝、三氧化二锑以及磷系、氮系、硅系等阻燃剂进行复配,并将复配阻燃剂应用于NR胶料中。结果表明,与填充未改性氢氧化镁的NR胶料相比,填充改性氢氧化镁以及复配阻燃剂的NR胶料 t_{10} 均明显延长,交联程度增大,硫化胶的拉伸强度和拉伸伸长率提高;填充改性氢氧化镁/APP/MEL复配阻燃剂的NR硫化胶阻燃性能最好,填充氢氧化镁和改性氢氧化镁的NR硫化胶阻燃性能较差;改性氢氧化镁/APP/MEL复配阻燃剂在NR硫化胶中分散均匀,其与NR具有良好的相容性。

参考文献:

[1] 陈蓉蓉. 聚合物接枝氢氧化镁阻燃剂的制备及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2007.

- [2] 胡先海, 刘曼莉, 王射林, 等. 氮-磷-无卤阻燃剂对热塑性聚酯弹性体性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(1): 148-152.
- [3] 卢克磊. 无卤阻燃HDPE的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2005.
- [4] 游翰荆, 张建耀. 无卤阻燃剂对阻燃聚烯烃材料耐热氧化性能的影响[J]. 中国塑料, 2018, 32(3): 104-109.
- [5] 王念贻. 硅烷偶联剂改性氢氧化镁及其在EVA中的应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
- [6] 刘晓玲, 王丽丽, 石晓凯, 等. 微晶纤维素-二氧化硅杂化体的制备及应用研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 5-8.
- [7] 刘权, 谭莲影, 陈晓艳. 硅烷偶联剂KH550对炭黑填充天然橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(1): 51-55.
- [8] Guo X, Zhao L, Zhang L, et al. Surface Modification of Magnesium Aluminum Hydroxide Nanoparticles with Poly (Methyl Methacrylate) via One-pot in Situ Polymerization[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(7): 2404-2409.
- [9] Cabrera-Alvarez E N, Ramos-deValle LF, Sanchez-Valdes S, et al. Study of the Silane Modification of Magnesium Hydroxide and Their Effects on the Flame Retardant and Tensile Properties of High Density Polyethylene Nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2014, 35(6): 1060-1069.
- [10] 李楠, 吴明生. 混炼工艺对偶联剂Si69改性白炭黑填充丁苯橡胶/稀土顺丁橡胶并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2018, 65(10): 1160-1163.

收稿日期: 2019-08-10

Application of Halogen-free Composite Flame Retardant in NR Compound

YAN Chuang¹, CHENG Qingku¹, BAI Pengxiang¹, SUN Dongli², LIN Runxiong¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Zhiheng Vibration Reduction Technology Co., Ltd, Qingdao 266045, China)

Abstract: In this study, magnesium hydroxide was surface modified by using aluminate coupling agent, and then halogen-free composite flame retardant was formulated by using the modified magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, antimony trioxide, and phosphorus-based, nitrogen-based and silicon-based flame retardants. The dispersion of the halogen-free composite flame retardant in NR was studied, and the effects of the composite flame retardant on the vulcanization characteristics, physical properties and combustion properties of NR compound were investigated. The results showed that, compared with the NR compound filled with unmodified magnesium hydroxide, t_{10} of the NR compound filled with modified magnesium hydroxide or the composite flame retardant was significantly longer, the crosslinking degree increased, and the tensile strength and elongation at break of the vulcanizates were improved. The flame retardant property of the NR vulcanizates filled with modified magnesium hydroxide/ammonium polyphosphate/melamine composite flame retardant was the best, and that of the NR vulcanizates filled with magnesium hydroxide and modified magnesium hydroxide was poor. It was found that the dispersion of modified magnesium hydroxide/ammonium polyphosphate/melamine composite flame retardant in NR compound was quite uniform.

Key words: NR; magnesium hydroxide; aluminate coupling agent; surface modification; composite flame retardant; physical property; combustion performance