

复合阻燃剂对溴化丁基橡胶性能的影响

王文台¹, 田学发², 马东利², 周双德², 宋建华², 赵学光², 徐天宇², 刘子笑³, 刘伟³

(1. 北京邦维高科新材料科技股份有限公司, 北京 100043; 2. 北京华腾橡塑乳胶制品有限公司, 北京 101116; 3. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究三氧化二锑/氢氧化铝/十溴二苯乙烷复合阻燃剂对溴化丁基橡胶(BIIR)胶料性能的影响。结果表明:三氧化二锑/氢氧化铝/十溴二苯乙烷的优选配比为30/25/15;随着硫化温度的升高,不同复合阻燃剂用量的BIIR胶料的门尼粘度增大, t_{90} 呈缩短趋势,交联程度呈增大趋势;当复合阻燃剂用量为35份、硫化温度为143℃时,BIIR胶料的硫化特性、力学性能和耐老化性能较优,阻燃等级达到UL-94V-0,能够较好地满足产品的需求。

关键词: 溴化丁基橡胶;复合阻燃剂;力学性能;耐老化性能;阻燃性能

中图分类号: TQ330.38⁺7

文章编号: 2095-5448(2023)07-0330-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.07.0330



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

溴化丁基橡胶(BIIR)是由异丁烯和异戊二烯共聚而成的弹性体,主链由饱和聚异丁烯组成,在保持丁基橡胶(IIR)的气密性、耐候、耐臭氧、耐老化以及耐化学药品性能的同时,硫化速度降低,粘合性能提高,并且与天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)的相容性也得到改善^[1-4]。不同牌号的BIIR中溴含量不同,对其硫化特性、力学性能以及耐老化性能都有不同的影响。BIIR优异的气密性和加工性能有利于提高轮胎气密层与胎体之间的粘合性能和轮胎耐久性能,使其在轮胎中很快得到推广和使用,相应的研究不断完善,并在其他防护制品上也得到广泛应用^[5-6]。

BIIR与NR混合使用可以改善其加工性能和硫化特性,进而获得物理性能和气密性更优异的BIIR防护制品。

在以三氧化二锑为主体的阻燃剂体系中,仅添加氢氧化铝时的阻燃效果较差,复合添加氢氧化铝及十溴二苯乙烷时的阻燃效果较好^[7],且低用量

阻燃剂即可有效地提高BIIR胶料的阻燃等级,同时保持胶料的力学性能,降低阻燃产品的成本。

本工作先根据试验确定三氧化二锑/氢氧化铝/十溴二苯乙烷复合阻燃剂的各成分的最优配比,然后研究该复合阻燃剂的用量和硫化温度对BIIR胶料硫化特性、力学性能和耐老化性能的影响,优选出复合阻燃剂用量和硫化温度,可为BIIR防护制品的制备提供参考。

1 实验

1.1 原材料

BIIR,牌号为Butyl 2030,溴质量分数为1.8%,德国朗盛化学公司产品;NR,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;氧化锌,莱茵化学(青岛)有限公司产品;三氧化二锑、氢氧化铝和十溴二苯乙烷,济南泰星精细化工有限公司产品;硫黄,嘉兴北化高分子助剂有限公司产品;白炭黑和滑石粉等,市售工业级产品。

1.2 配方

BIIR 80, NR 20, 白炭黑 20, 滑石粉 5, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫黄 0.5, 促进剂

作者简介: 王文台(1982—),女,天津人,北京邦维高科新材料科技股份有限公司工程师,学士,主要从事纺织、橡胶类产品的生产管理以及配方研究等工作。

E-mail: 87613983@qq.com

TMTD 0.42,复合阻燃剂 变量。

1.3 主要设备和仪器

XSM-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;SK-160型两辊开炼机,青岛力创橡塑机械有限公司产品;XLB型平板硫化机,青岛亚东机械有限公司产品;KY6006型硫化仪,江苏开源检测设备有限公司产品;GT-GS-MB型硬度计、AT-7000M型万能电子拉力机和GT-7017-E型热空气老化试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

在密炼机中依次加入生胶、小料、白炭黑、滑石粉、复合阻燃剂进行混炼,排胶后,在开炼机上添加促进剂和硫黄,混合均匀,薄通3次,打三角包3次,下片。

混炼胶在室温下停放24 h,然后在平板硫化机上硫化、制备试样。硫化温度分别为138,143,148 °C,压力为15 MPa,硫化时间为($t_{90}+2$ min)。

1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试。邵尔A型硬度、拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 531.1—2008, GB/T 528—2009 和 GB/T 529—2008进行测试,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试。

2 结果与讨论

2.1 复合阻燃剂的成分及配比

在基本配方基础上,保持复合阻燃剂中基本成分用量不变(三氧化二锑/氢氧化铝用量比为30/25),改变十溴二苯乙烷的用量,对比BIIR胶片的阻燃效果,结果如表1所示。

从表1可以看出:与复合阻燃剂中不含十溴二苯乙烷的BIIR胶片相比,添加十溴二苯乙烷的BIIR胶片的有焰时间和无焰时间明显缩短;随着

复合阻燃剂中十溴二苯乙烷用量的增大,BIIR胶片的有焰时间逐步缩短,这是因为卤锑并用体系在燃烧过程中产生三氯化锑(高沸点挥发物);无焰时间变化不大,均满足阻燃要求(≤ 5 s)。从BIIR胶片性能和经济成本考虑,本工作复合阻燃剂的优选成分配比为:三氧化二锑/氢氧化铝/十溴二苯乙烷 30/25/15。

2.2 硫化特性

选用优选配比的复合阻燃剂,在基本配方的基础上,复合阻燃剂用量分别为25,30,35,40份,在138,143,148 °C下进行BIIR胶料硫化特性测试,结果如表2所示。

表2 不同复合阻燃剂用量及硫化温度下BIIR胶料的硫化特性

项 目	复合阻燃剂用量/份			
	25	30	35	40
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]				
138 °C	58	61	69	69
143 °C	60	64	70	70
148 °C	61	65	71	72
硫化仪数据				
t_{10}/min				
138 °C	3.23	2.88	2.92	2.29
143 °C	2.75	2.70	2.63	2.62
148 °C	2.59	2.43	2.25	2.08
t_{90}/min				
138 °C	10.32	9.72	7.56	6.26
143 °C	9.68	9.40	7.32	6.02
148 °C	9.06	8.04	7.32	5.25
$F_{\max}-F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$				
138 °C	4.62	4.80	5.06	6.15
143 °C	4.92	5.03	5.66	6.26
148 °C	5.18	5.94	6.08	6.12

从表2可以看出:随着复合阻燃剂用量的增大,BIIR胶料的门尼粘度和 $F_{\max}-F_L$ 增大,说明胶料形成协同交联;随着硫化温度的升高,不同复合阻燃剂用量的BIIR胶料的 t_{90} 呈缩短趋势,胶料的门尼粘度和 $F_{\max}-F_L$ 呈增大趋势;当复合阻燃剂的用量从35份增至40份时,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 都缩短,对 t_{90} 的影响尤其明显,说明复合阻燃剂的用量对BIIR胶料的硫化特性影响增大,这是因为虽然BIIR中溴含量只有1.8%,对应活性点的3-溴基-1-丙烯十分有限,但是十溴二苯乙烷的溴含量高达82.3%,随着复合阻燃剂用量的增大,十溴二苯乙烷的含

表1 十溴二苯乙烷用量对BIIR胶片阻燃效果的影响 s

项 目	十溴二苯乙烷用量/份			
	0	15	20	30
有焰时间	19.5	3.2	2.8	1.6
无焰时间	8.5	2.4	2.6	3.2

注:按照HB:UL94标准进行阻燃效果检验。

量增大,溴的含量随之增大,其与氧化锌和硫黄更易发生反应,可以有效地提升BIIR胶料的交联程度^[8-9]。

2.3 力学性能

不同复合阻燃剂用量及硫化温度下BIIR硫化胶的力学性能如表3所示。

表3 不同复合阻燃剂用量及硫化温度下BIIR硫化胶的力学性能

项 目	复合阻燃剂用量/份			
	25	30	35	40
邵尔A型硬度/度				
138 ℃	45	48	53	55
143 ℃	48	52	57	58
148 ℃	52	56	62	63
300%定伸应力/MPa				
138 ℃	1.32	1.42	1.70	1.66
143 ℃	1.56	1.84	1.92	1.82
148 ℃	1.95	2.16	2.50	2.24
拉伸强度/MPa				
138 ℃	8.54	9.46	10.56	10.27
143 ℃	11.24	11.38	12.45	12.52
148 ℃	11.96	12.13	12.82	12.35
拉断伸长率/%				
138 ℃	710	780	798	802
143 ℃	740	760	824	780
148 ℃	710	725	761	732
拉断永久变形/%				
138 ℃	15	15	15	15
143 ℃	15	16	16	15
148 ℃	15	16	16	14

从表3可以看出,随着复合阻燃剂用量的增大,BIIR硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率基本呈先增大后减小的趋势,拉断永久变形变化不大。

当复合阻燃剂用量为35份、硫化温度为143 ℃时,BIIR胶料的硫化特性及力学性能较优,阻燃等级达到UL-94V-0,能够较好地满足产品的需求。

2.4 耐老化性能

复合阻燃剂用量对BIIR硫化胶耐老化性能的影响如表4所示。

从表4可以看出:随着复合阻燃剂用量的增大,BIIR硫化胶老化后的拉伸强度变化率呈减小趋势,拉断伸长率变化率和拉断永久变形变化率先减小后略增大;与复合阻燃剂用量为30和35份时相比,复合阻燃剂用量为40份时BIIR硫化胶的耐老化性能差异不大,同时从经济角度考虑,成本

表4 复合阻燃剂用量对BIIR硫化胶耐老化性能的影响

项 目	复合阻燃剂用量/份			
	25	30	35	40
70 ℃×168 h老化后				
邵尔A型硬度变化/度	+5	+5	+4	+5
拉伸强度变化率/%	-15.5	-8.0	-7.9	-2.2
拉断伸长率变化率/%	+7.8	+3.9	+1.0	+2.2
拉断永久变形变化率/%	+20.0	+12.5	+12.5	+13.3

注:硫化温度为143 ℃。

较高,因此复合阻燃剂用量不宜超过35份。

3 结论

(1)在复合阻燃剂中三氧化二锑和氢氧化铝用量不变的情况下,随着十溴二苯乙烷用量的增大,BIIR胶料的阻燃效果提高。三氧化二锑/氢氧化铝/十溴二苯乙烷的优选配比为30/25/15。

(2)随着硫化温度的升高,不同复合阻燃剂用量的BIIR胶料的门尼粘度增大, t_{90} 呈缩短趋势,交联程度呈增大趋势。

(3)当复合阻燃剂用量为35份、硫化温度为143 ℃时,BIIR胶料的硫化特性、力学性能和耐老化性能较优,阻燃等级达到UL-94V-0,能够较好地满足产品的需求。

参考文献:

- [1] 张阔亮. 溴化丁基橡胶的制备过程优化及性能改进研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2019.
- [2] 张秀彬. 溴化丁基橡胶合成助剂对其气密层应用的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [3] 黄金秀. 溴化反应条件对溴化丁基橡胶性能的影响探究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [4] 邱立武, 牛西冉, 朱逸飞, 等. 树脂硫化体系在溴化丁基橡胶/再生丁基橡胶/天然橡胶并用气密层胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2022, 42(11): 666-670.
- [5] 胡录伟, 曾清, 杨利伟, 等. 国产BIIR2302在全钢载重子午线轮胎气密层胶中的应用[J]. 橡胶科技, 2016, 14(10): 36-38.
- [6] 曲明, 傅国娟, 史新妍. 炭黑与白炭黑补强溴化丁基橡胶性能对比[J]. 特种橡胶制品, 2016, 37(2): 5-9.
- [7] 李亚飞, 孙小杰, 孙苗苗, 等. 滚塑用耐低温冲击阻燃交联聚乙烯的研制[J]. 塑料科技, 2021, 49(2): 36-39.
- [8] 郑方远, 王雷雷, 解希铭. 溴化丁基橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(9): 1016-1020.
- [9] 曹仁伟, 尹田雨, 赵慧, 等. 溴化丁基橡胶对天然橡胶基并用胶性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(9): 661-664.

收稿日期: 2023-04-05

Effect of Composite Flame Retardant on Properties of Brominated Butyl Rubber

WANG Wentai¹, TIAN Xuefa², MA Dongli², ZHOU Shuangde², SONG Jianhua²,
ZHAO Xueguang², XU Tianyu², LIU Zixiao³, LIU Wei³

(1. Beijing Bonwei Technology New Material Co., Ltd, Beijing 100043, China; 2. Beijing Huateng Rubber and Plastic Latex Products Co., Ltd, Beijing 101116, China; 3. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of antimony trioxide/aluminum hydroxide/decabromodiphenylethane composite flame retardant on the properties of brominated butyl rubber (BIIR) compound was studied. The results showed that the optimal ratio of antimony trioxide/aluminum hydroxide/decabromodiphenylethane was 30/25/15. As the vulcanization temperature increased, the Mooney viscosity of BIIR compound with different amounts of composite flame retardants increased, the t_{90} decreased, and the crosslinking degree increased. When the amount of composite flame retardant was 35 phr and the vulcanization temperature was 143 °C, the vulcanization characteristics, mechanical properties and aging resistance of BIIR compound were better, and the flame retardant level reached UL-94V-0, which met the product requirements.

Key words: BIIR; composite flame retardant; mechanical property; aging resistance; flame retardant property

胎侧质量和尺寸波动问题解决措施

我公司生产某规格胎侧时经常出现质量偏大或偏小、关键测量点尺寸不合格的情况,对轮胎质量和尺寸稳定性等产生影响。

1 原因分析

(1) 胎侧终口型开型比与整体胶料的压力不匹配,当胶料变化后挤出压力随之发生变化。

(2) 胎侧胶由2个工厂生产,各密炼机混炼工艺和效果存在差异,胶料在挤出过程中的流动性和膨胀系数发生变化。

(3) 生产设备故障等影响整体胎侧的收缩。

结合现场情况,最主要的影响因素是终口型开型比不匹配,故以此为突破口采取解决措施。

2 解决措施

(1) 重新确定新口型开型比。为保证挤出压力的稳定性及增强整体胶料流动到终口型处的增压效果,尽量减少胶料波动时所带来的压力变化,使胎侧胶的膨胀率不受到影响,新口型各关键点的实际开型尺寸都进行了减小处理。

(2) 为配合采用新口型开型比后整体压力的波动,控制压力稳定,调整挤出机的各螺杆转速,

$\Phi 250$, $\Phi 200$ 和 $\Phi 150$ 挤出机的螺杆转速分别由6.5, 6.8和12.0 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 调整为6.5, 8.0和11.0 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

3 改进效果

(1) 以标准总宽度为350 mm的胎侧为例,采取措施前测量的总宽度最大值为354.95 mm,最小值为345.25 mm;采取措施后总宽度最大值为354.49 mm,最小值为350.24 mm,总宽度波动减小。同样,测得关键测量点胎侧厚度波动减小。

(2) 采取措施前,胎侧质量基本上在中值以上波动;采取措施后胎侧质量基本上在中值上下波动,波动幅度减小。

(3) 采取措施前,生产5 404条胎侧,返回不合格胎侧条数为285条,返回率为5.27%;采取措施后,生产5 481条胎侧,返回不合格胎侧条数为194条,返回率为3.54%,胎侧质量明显提高。

(4) 采取措施前,轮胎质量波动 $\pm 1\%$ 以内合格率为95.06%,波动 $\pm 0.5\%$ 以内合格率为72.52%;采取措施后,轮胎质量波动 $\pm 1\%$ 以内合格率为95.13%,波动 $\pm 0.5\%$ 以内合格率为79.23%,轮胎质量合格率提升。

[双钱集团(新疆)昆仑轮胎有限公司
张斌武,张明香]