

氢氧化铝在乙丙橡胶共混物中的阻燃性研究

杨清芝 张殿荣 刘晓燕

(青岛化工学院 266042)

摘要 研究了不同品种的无机阻燃剂在乙丙橡胶共混物中的氧指数及其有关性能。结果表明,单用氢氧化铝的氧指数比较高,燃烧时没有可见的烟雾。随氢氧化铝用量增加,氧指数上升,当用量为240份时,氧指数可高达37。A151改性的氢氧化铝,未能提高氧指数,但物理性能有所改善。氢氧化铝粒径微细化,能有效地提高乙丙橡胶共混物的氧指数及物理性能。

关键词 氢氧化铝,氧指数,阻燃橡胶

现在越来越多的使用场合要求所用的橡胶制品具有阻燃性,例如煤矿中的运输带、导风筒、电缆;建筑领域用的铺地材料、门窗密封条;家用电器、船舶中使用的许多橡胶制品等。我国从70年代开始研制阻燃橡胶,目前普遍使用含卤聚合物制造阻燃橡胶材料,其优点是橡胶本身就具有较高的阻燃性,缺点是燃烧时产生大量烟雾、毒性物质和强腐蚀性物质,令人窒息、妨碍视线,是造成人身伤亡事故的重要原因之一^[1]。

近年来,国外已开发出燃烧时不产生或少产生烟雾及毒性物质的阻燃材料^[2],即低烟、低毒阻燃材料。国内在这方面才刚刚起步。一般非卤化橡胶的氧指数(OI)都在20左右,无阻燃性,如欲达到一定的阻燃效果,必须配用各种阻燃配合剂,通常是填充无机阻燃剂。常用的无机阻燃剂有氢氧化铝 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 、氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、三氧化二锑 (Sb_2O_3) 、硼酸锌 $(\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O})$ 、碳酸镁 (MgCO_3) 等,其中最常见的是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。据美国1985年统计, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的用量占无机阻燃剂的81.55%,这是因为它集阻燃、抑烟、填充三重功能于一体,燃烧时无毒、无腐蚀性物质产生,与某些阻燃剂有协同效应,原料易得、价廉,且本身为白色,适于

制造浅色或彩色制品。

衡量聚合物阻燃性能的标准有氧指数法GB2406,燃烧性能标准GB2408,GB2409;衡量烟雾的有烟雾浓度舱法ASTM E662,衡量毒性的有NASA USF B法、LD50法。氧指数方法是评价聚合物阻燃性普遍采用的方法,其重现性较好。本文主要以OI为衡量指标,研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在乙丙橡胶共混物中的阻燃性。

1 实验

1.1 主要原材料

氢氧化铝:牙膏级,含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 98.0%,山东铝厂产品;氢氧化镁:含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 50%,山东友谊化工厂产品;A151(乙烯基三乙氧基硅烷),哈尔滨化工研究所实验厂产品;三氧化二锑、三氧化二铁 (Fe_2O_3) 、硼酸锌 $(\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O})$ 均为市售阻燃级商品;三氧化钼 (MoO_3) :试剂级,化学纯。

1.2 试样制备

母料配方:三元乙丙橡胶(EPDM)+乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA) 100;硫化剂 3.1;软化剂 10;氧化锌 5;硬脂酸 1。

工艺:在 $\Phi 150\text{mm}$ 开炼机上,按常规混炼方法混炼,用25t电热平板硫化机在 160°C

×30min 下硫化试样。Al51 在混炼时直接加入。

1.3 测试方法

OI 采用 HC-2 型氧指数仪测定,按 GB2406 方法进行;烟雾浓度用目视方法;其它性能均按相应的国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 Al(OH)₃ 与 Mg(OH)₂ 及其并用的阻燃性

试验了 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 分别单用、两者以 1 : 1 并用以及在 Al(OH)₃/Mg(OH)₂并用基础上再掺用少量其它无机阻燃剂的阻燃效果和力学性能,试验配方及结果见表 1。由表 1 可见,单用 Al(OH)₃ 的

OI 值比单用 Mg(OH)₂ 的高 2.5 个百分点,比两者 1 : 1 并用的高 2 个百分点,这可能与 Mg(OH)₂ 的纯度较低有关。此外,单用 Al(OH)₃ 的 OI 值比分别掺用 20 份 Sb₂O₃, Fe₂O₃、硼酸锌及 MoO₃ 的高, Al(OH)₃/Mg(OH)₂/Sb₂O₃/聚氧化二溴苯(50/50/5/15)并用胶料的 OI 值稍高于单用 Al(OH)₃ 的。由此可见,Sb₂O₃ 与含卤化合物并用,对提高胶料的阻燃性有明显的效果,然而这种配合的硫化胶燃烧时有少量可见的烟雾,另一个掺用 Sb₂O₃ 的硫化胶也有少量可见烟雾,而配合其它阻燃剂的硫化胶则没有。

从物理性能看,单用 Al(OH)₃ 及掺用 Fe₂O₃ 的胶料较好,并用 MoO₃ 和硼酸锌的扯断伸长率较低。综上可见,Al(OH)₃ 单用

表 1 Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 及其并用的硫化胶阻燃性

阻燃剂与性能	编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Al(OH) ₃ ,份	120	0	60	50	50	50	50	50
Mg(OH) ₂ ,份	0	120	60	50	50	50	50	50
硼酸锌,份	0	0	0	20	0	0	0	0
Sb ₂ O ₃ ,份	0	0	0	0	20	0	0	5
Fe ₂ O ₃ ,份	0	0	0	0	0	20	0	0
MoO ₃ ,份	0	0	0	0	0	0	20	0
聚氧化二溴苯,份	0	0	0	0	0	0	0	15
OI,%	27.5	25.0	25.5	26.0	26.0	26.0	25.5	28.0
烟雾	无	无	无	无	少量	无	无	少量
邵尔 A 型硬度,度	85	86	90	90	86	86	86	88
拉伸强度,MPa	8.9	7.9	6.9	7.7	8.2	9.1	7.0	8.0
扯断伸长率,%	520	490	500	300	510	500	320	530
100%定伸应力,MPa	3.7	5.1	5.3	6.4	5.3	5.2	6.0	5.8

的综合性能比较好。

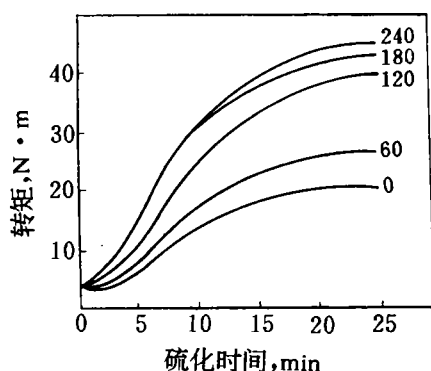
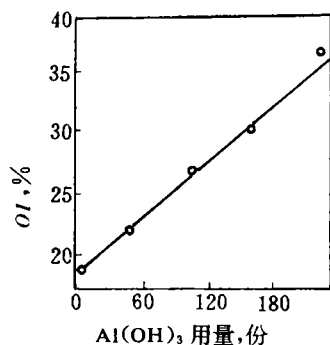
以 Al(OH)₃ 为主,并用少量其它无机阻燃剂的试验结果见表 2。结果表明,并用其它无机阻燃剂未能使 OI 值上升,反而稍有下降。从离火后自熄时间看,Sb₂O₃ 和单用 Al(OH)₃ 的时间较短,物理性能除并用硼酸锌的较差外,其它均相近。这再次表明,单用 Al(OH)₃ 的阻燃性较好。

2.2 Al(OH)₃ 用量对 OI 和其它性能的影响

在 0—240 份内,试验了 Al(OH)₃ 用量对乙丙橡胶共混物硫化胶阻燃性能和物理性能的影响,试验结果如图 1,2 和 3 所示。随 Al(OH)₃ 用量增加,其表观交联密度增大。OI 随 Al(OH)₃ 用量增加,呈线性上升;不含 Al(OH)₃ 的纯乙丙橡胶共混物的 OI 为

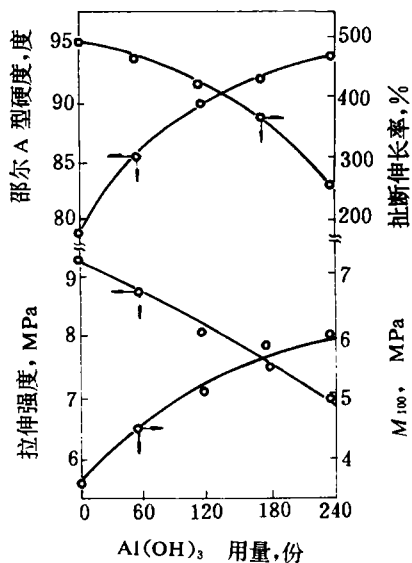
表2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与其它无机阻燃剂并用的硫化胶性能

阻燃剂与性能	编 号				
	1	2	3	4	5
$\text{Al}(\text{OH})_3$, 份	100	100	100	100	120
Sb_2O_3 , 份	20	0	0	0	0
Fe_2O_3 , 份	0	20	0	0	0
硼酸锌, 份	0	0	20	0	0
MgCO_3 /硼酸锌, 份	0	0	0	15/5	0
OI , %	26.0	26.0	25.0	26.0	27.5
离火自熄时间, s	6	37	13	40	8
邵尔 A 型硬度, 度	86	86	86	88	85
拉伸强度, MPa	8.4	8.7	6.7	8.5	8.9
扯断伸长率, %	460	450	370	450	520
100%定伸应力, MPa	3.8	4.3	4.7	5.0	3.7

图1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量对硫化特性的影响图2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量对 OI 的影响

18.5, 而填充 120 份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时, OI 上升为 27, 当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为 240 份, OI 可高达 37。图 3 是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量与胶料力学性能的关系, 随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加, 硬度和定伸应力增大, 拉伸强度和扯断伸长率下降。另外, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量变化, 胶料的燃烧状况不同, 见表 3。

上述结果说明, 在乙丙橡胶共混物中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量大于 120 份才能成为难燃性

图3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量对硫化胶物理性能的影响表3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量对燃烧状况的影响

燃烧状况	$\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量, 份				
	0	60	120	180	240
燃烧状况	熔化	熔化	炭化	炭化	炭化
	掉滴	掉滴	掉滴		

材料。

2.3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面处理对阻燃性的影响

用硅烷偶联剂 A151 改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 进行了对比试验, 试验配方及结果见表 4。由表 4 可见, 经 A151 改性处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的 OI 值稍有下降, 这与文献^[4]报道一致。而拉伸强度有所增加, 硬度和定伸应力则有明显提高。这是因为 A151 改善了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 EPDM 的相容性, A151 本身含有双键, 能参与交联

表4 A151 改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对硫化胶性能的影响

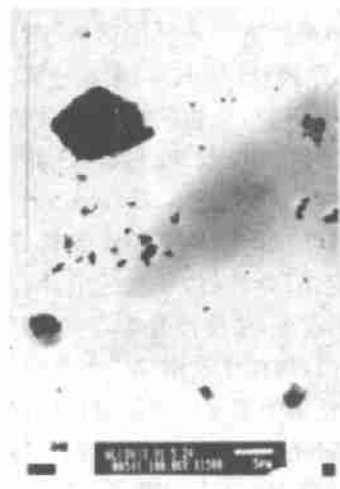
阻燃剂与性能	编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{Al}(\text{OH})_3$, 份	120	140	160	180	120	140	160	180
A151, 份	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0	0
OI, %	26	28	29	31	27	28	30	32
邵尔 A 型硬度, 度	82	83	84	86	78	80	82	86
拉伸强度, MPa	8.6	6.8	5.9	5.5	6.7	6.0	5.3	4.7
扯断伸长率, %	570	550	550	520	590	560	540	530
100%定伸应力, MPa	2.30	2.33	2.71	2.82	1.45	1.52	1.64	1.70

反应,总的看来,A151 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充乙丙橡胶共混物的性能影响不很大。

2.4 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒径的影响

将原牙膏级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 A151(1.5 份)存在下机械粉碎,粉碎前后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体粒子的形状及大小的电镜照片见图 4 和 5,两者对比可以发现,经粉碎的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子的平均粒径较小,尺寸比较均匀。将上述两种

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 分别制成混炼胶,其硫化胶的性能见表 5。由表 5 可见,采用机械粉碎 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的胶料的 OI 值明显高于用未粉碎者,而其物理性能也均优于未粉碎者。这说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径微细化后,对提高胶料的 OI 值及力学性能是比较有利的,这一结果与文献^[3]的研究结果一致。

图4 机械粉碎后的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体电镜照片图5 原牙膏级 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的电镜照片表5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒径对硫化胶 OI 和物理性能的影响

$\text{Al}(\text{OH})_3$	OI, %	体积电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	邵尔 A 型硬度, 度	拉伸强度, MPa	扯断伸长率, %	100%定伸应力, MPa
粉碎	29.0	7.7×10^{14}	87	9.1	490	4.0
未粉碎	26.5	3.0×10^{14}	87	7.9	450	4.4

3 结论

(1)单用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充的乙丙橡胶共混物的 OI 比其它并用体系的高,且燃烧时无可见烟雾发生。

(2)随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加,其 OI 值几乎呈线性上升,当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量为 240 份时, OI 可高达 37。

(3)用 A151 改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$,不能提高乙
(下转第 82 页)

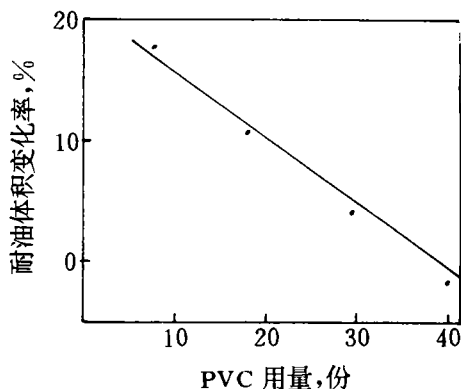


图2 PVC用量对共混胶耐油性能的影响

浸渍条件: 苯: 汽油为 25: 75, 常温, 24h

然后, 在中低温的开炼机上加入经过塑炼的 NBR, 薄通, 使之分散均匀, 从而获得均匀的橡塑共混物。

2.5 增塑剂的影响

通常在印刷胶辊中为降低其表面胶硬度, 采用加入大量的油膏, 但油膏的耐油性能稍差, 直接影响了胶辊的整体耐油性能。通过试验, 选用邻苯二甲酸二丁酯作增塑剂较好, 其产地不同对胶料的硬度影响颇大, 需引起注意。

2.6 硫化体系及稳定剂用量

本 NBR/PVC 并用体系选用硫黄作硫化剂。硫黄用量按聚合物总量计算。促进剂选用 M 与 DM 并用, 用量 1.8—2.5 份。

为了克服 PVC 在高温塑化时的不稳定性, 胶料中还须加入一定量的稳定剂, 通常是添加 1—2 份的硬脂酸盐类作热稳定剂。

2.7 PVC 对工艺性能的影响

在 NBR 中并用一定量的 PVC 时, 对胶料的工艺性能有一定的影响。试验表明, 当胶辊成型采用热贴合工艺时, 并用 PVC 胶片较之单用 NBR 的光滑, 粘性适中, 有利于成型时气泡的排出。胶辊硫化后, 对其表面进行研磨也表现出优于单用 NBR 的: 表面易于研磨光滑, 胶辊成品的表面性能大为提高。

3 结论

(1) 采用 NBR/PVC 并用制造中低硬度的印刷胶辊, 其物理性能有很大的改善。PVC 并用量可达 30—40 份, 性能满足胶辊的技术条件要求。

(2) 选用 PVC PSH-10 乳液法糊状产品, 采取高温塑化、中低温混炼的共混方法, 工艺简单, 对共混胶性能有保证。

(3) NBR/PVC 并用的胶辊面胶, 其工艺性能与表面性能比非并用胶有很大的改善。

(4) 用 NBR/PVC 并用胶制成的印刷胶辊经湖北京丰机械有限公司在配套出口印刷机中使用, 耐油、耐磨性能良好, 传墨均匀, 不易带静电, 提高了使用环境的安全性。

(5) 可以降低胶辊的生产成本。

收稿日期 1994-02-26

(上接第 79 页)

丙橡胶共混物的 OI , 但可使硫化胶的力学性能得到改善。

(4) $Al(OH)_3$ 粒子微细化, 可有效地提高乙丙橡胶共混物的 OI 及其力学性能。

参考文献

- 1 Holloway L R. Application of magnisium Hydroxide as a flame retardant and smoke suppressant in elastomers.

Rubber Chem. Technol., 1988; 61(2): 186

- 2 Sweet G C. Offshose cables——the role different classes of elastomers in the tire situation. Rubber World, 1985; 189(2): 18
- 3 邵长生等. 氢氧化铝阻燃剂的研究. 塑料工业, 1988; (6): 40
- 4 杨清芝等. 氢氧化镁表面改性对 EPDM 的力学性能和阻燃性能的影响. 炭黑工业, 1993; (1): 33

收稿日期 1993-10-30