

橡胶的阻燃技术进展

王明清

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:介绍烃类橡胶、含卤素橡胶及硅橡胶等的阻燃性能与阻燃技术。烃类橡胶一般采用与有较高阻燃性能的高聚物共混、添加无机填料、改善交联反应或阻燃剂并用;含卤素橡胶采用氯化石蜡、三氧化二锑及氢氧化铝等阻燃剂,辅以碳酸钙类填料抑制卤化氢产生;硅橡胶等一般采用反应型或添加型阻燃剂。目前阻燃技术研究主要集中在微胶囊技术、纳米复合材料技术和膨胀阻燃技术,这些是未来阻燃技术发展的方向。

关键词:橡胶;阻燃剂;氧指数;橡胶燃烧性能测试;膨胀阻燃技术

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)05-0309-04

随着科学技术的进步,橡胶的用途不断扩大。但 NR 和大多数 SR 都可燃,电线、电缆护套,橡胶绳索,矿井下使用的输送带,胶管,导风管及真空泵上使用的橡胶带,电子电器工业使用的橡胶制品,公共场所使用的橡胶板等,在阻燃性能方面都已有相应的要求和法规。由于对橡胶制品阻燃性能的要求越来越高,阻燃橡胶的开发和应用已变得越来越重要。

1 橡胶的阻燃性能

橡胶按照分子链的结构和特性分为烃类橡胶、含卤素橡胶和主链含杂原子的其它橡胶。

烃类橡胶主要有 NR, SBR, BR, IIR, EPM, EPDM 及 NBR 等。其电性能良好,但氧指数一般只有 19~20,热分解温度范围为 200~500 ℃,耐热及阻燃性能一般较差。

含卤素橡胶主要有 CR、氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化聚乙烯(CM)和氟橡胶(FKM)。卤素质量分数为 0.28~0.40,氧指数一般为 28~45。含卤素橡胶的卤素含量越高,氧指数也越高。一般 200 ℃开始分解,300~350 ℃分解加剧;200~400 ℃时主要反应为脱卤化氢,400~500 ℃时分子链断裂,产生低分子碳氢化合物,500 ℃以上时生成石墨结构的碳。

主链含杂原子的橡胶有氯醚橡胶、硅橡胶等。

作者简介:王明清(1975-),女,山东烟台人,现清华大学在读博士研究生,主要从事高分子材料的阻燃技术研究。

常用橡胶的燃烧性能如表 1 所示。

表 1 常用橡胶的燃烧性能

名 称	氧指数	分解温度/℃	燃烧热/(kJ·mol ⁻¹)
NR	19~21	260	46.05
BR	19~21	382	44.80
SBR	19~21	378	43.54
IIR	19~21	260	46.89
NBR	20~22	380	
CR	38~41	>180	
CSM	26~30	>200	
EPDM	19~21		
FKM	>65	>250	
硅橡胶	26~39	>400	

2 橡胶燃烧及阻燃机理

橡胶燃烧是一个循环过程,即橡胶受高温加热裂解,产生大量可燃气体在空气中燃烧,燃烧后产生的热量加剧这一循环过程。阻燃剂可以抑制自由基、隔绝氧气或减缓生热和传热,从而阻止这一循环过程的形成。由于橡胶对添加剂的相容性比塑料大,因此添加阻燃剂是橡胶阻燃的主要手段。也有通过共聚或交联提高橡胶阻燃性的报道。如殷红等^[1]以乳液共聚引入含磷的阻燃成分阻燃丙烯酸酯橡胶。橡胶阻燃剂主要包括磷系、卤系及无机阻燃剂。目前工业上用量较多的阻燃剂为卤化物、磷酸酯、氢氧化铝和硼酸锌等。

2.1 磷系阻燃剂的阻燃机理

橡胶燃烧时,磷化合物分解生成磷酸的非燃

性液态膜(磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸),沸点可达 300 ℃。偏磷酸生成的覆盖层具有覆盖效应,且由于生成的聚偏磷酸是强酸,可使聚合物脱水炭化,改变燃烧过程的模式,并在表面形成碳膜以隔绝空气,从而发挥更强的阻燃作用。因此,磷系阻燃剂只在火灾初期的高聚物分解阶段起作用。常用的磷系阻燃剂有红磷、聚磷酸铵和氯类磷酸酯。

2.2 卤系阻燃剂的阻燃机理

卤系阻燃剂主要在气相中发挥作用。卤化物分解产生的卤化氢气体是不燃性气体,有稀释效应、覆盖效应及清除自由基的作用。含溴阻燃剂遇火受热分解生成的溴化氢与活性很强的羟基反应,可抑制燃烧的连锁反应,使燃烧速度减慢直至停止燃烧;与三氧化二锑并用有很大的增强效应。常用的卤系阻燃剂有氯化石蜡、十溴联苯醚、四溴双酚 A 及三(2,3-二溴丙基)异三聚氰酸酯(TBC)等。

2.3 无机阻燃剂的阻燃机理

无机阻燃剂主要为比热容较大的填料,其蓄热和导热性能使材料达不到分解温度或通过阻燃剂受热分解吸热,从而使温升减缓或终止。无机阻燃剂主要有铝、镁的化合物(如氢氧化铝和氢氧化镁),硼化物及铋、锑、钼的化合物。为进一步提高阻燃效果,通常对其进行微细化、表面处理或与协效剂如红磷、有机硅及硼酸锌并用。实际使用中很少用单一阻燃剂,而是数种阻燃剂并用,以便减小阻燃剂用量。另外,以固相阻燃为主的含磷化合物和以气相阻燃为主的含卤化合物间协同作用,可以形成从固相到气相更佳的阻燃效果。

3 阻燃技术

3.1 烃类橡胶的阻燃

(1)与具有较高阻燃性的高聚物共混

可共混的高聚物有 PVC、CM、CSM 及乙烯-乙酸乙酯等。在橡胶整芯输送带中,母胶选用 NBR 与 PVC 共混。

(2)添加无机填料

添加如碳酸钙、陶土、滑石粉、氢氧化铝及氢氧化镁等无机填料。如在低损耗的阻燃导电绝缘 EPDM 中添加用硅烷偶联剂和硬脂酸锌处理的氢氧化铝和氢氧化镁^[2]。

(3)通过交联反应提高聚合物的耐热性

试验表明,以过氧化二异丙苯(DCP)为硫化剂的 EPR,加入异氰尿酸三烯丙酯(TAIC)和亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)作共硫化剂,可提高硫化效率,增大橡胶的交联度,从而提高氧指数^[3]。

(4)添加各种阻燃剂并通过阻燃剂的协同效应来提高阻燃效果

河北工学院研制的电缆护套中加入 TBC,氧指数可达到 50^[4]。肖文胜等^[5]将氢氧化铝与氯化石蜡及三氧化二锑并用取得了很好的阻燃效果。另外,在 NBR 中加入木质素和少量氢氧化铝,燃烧时可形成蓬松炭层,起到很好的阻燃效果^[6]。

3.2 含卤素橡胶的阻燃

含卤素橡胶的阻燃比烃类橡胶更容易实现,可通过添加氯化石蜡、三氧化二锑和氢氧化铝等阻燃剂进一步提高阻燃性,但应使用碳酸钙之类的填料抑制卤化氢的释放。

3.3 主链含杂原子的橡胶的阻燃

最典型的主链含杂原子的橡胶为硅橡胶,它一般采用反应型阻燃剂,如在分子主链中引入对亚苯基等。对亚苯基可使二甲基结构的硅橡胶热分解温度提高 80~100 ℃。也可使用添加型阻燃剂,常用的有铜及铜化合物、铂及铂化合物、硅酸盐和芳香族溴化物等。邹德荣^[7]在硅橡胶中加入三聚氰胺,得到了具有自熄性的硅橡胶。

4 阻燃橡胶制品的配方及工艺特点

阻燃橡胶可用于矿山和发电厂使用的阻燃电缆、阻燃胶管、阻燃输送带等^[8]。下面以阻燃输送带为例说明阻燃橡胶的配方特点。

(1)生胶

输送带胶料要求具有弹性、耐磨性、耐撕裂及耐老化性能,因此可选用 CR。为进一步改善 CR 的加工性能,可选用 CR 与 NR 或 BR 并用。

(2)硫化体系

CR 的硫化体系主要采用氧化锌或氧化镁。

(3)阻燃剂

阻燃输送带要求具有一定的阻燃性和物理性能,又要价格便宜,故可选用微胶囊红磷。

(4)促进剂

促进剂选用 NA-22。

(5) 补强体系

氢氧化铝、碳酸钙和陶土为常用的补强剂。氢氧化铝受热可释放出结晶水,起到冷却、稀释可燃气体、消烟的作用;碳酸钙除了具有一定的阻燃性外,还可减轻胶料粘辊;陶土的加入可提高胶料的强度、耐撕裂性和耐热性能。

无机阻燃剂(如氢氧化铝)与橡胶的相容性差,在橡胶中分散不均匀,因此,在橡胶共混操作中,阻燃剂必须以细料形式在其它填充剂加入之前加入橡胶中或制成阻燃剂母胶,也可对阻燃剂进行表面改性处理。阻燃剂会影响橡胶的硫化:氯化石蜡延迟硫化;三氧化二锑呈弱酸性,也延迟硫化;氢氧化铝呈弱碱性,加速硫化。阻燃剂用量增大,阻燃效果增强,但会影响材料的物理性能。如单独使用氯化石蜡用量超过 30 份及单独使用氢氧化铝用量超过 100 份才能达到阻燃效果。阻燃剂间的配比也很重要。

5 橡胶燃烧性能测试^[9]

许多测定塑料燃烧性能的方法均可用于橡胶,也有一些专门用于橡胶及其制品耐燃性的测定方法。

(1) 氧指数法(GB 10707—89)

氧指数是在规定的条件下,试样在氧气和氮气的混合气流中维持稳定燃烧所需的最低氧气浓度,用混合气流中氧所占的体积百分数表示。氧指数法可以用来评价阻燃等级和添加剂的阻燃效果,分辨率高,再现性较好。

(2) 燃烧试验(UL94HB)

燃烧试验分为水平法(GB 2408—80)和垂直法(GB 4607—84)。水平法主要用于缓燃性材料,自熄性材料主要采用垂直燃烧法。按有焰、无焰时间和滴落物分为 V-0、V-1 和 V-2 三个等级。由于橡胶比塑料难燃,多采用垂直燃烧法。

(3) 发烟试验

聚合物燃烧过程中产生的烟危害很大,火灾中的死亡事故大多是由于燃烧时产生有害气体造成的。发烟性的测试方法很多,常用方法可参照 JIS D 1201、NBS 和 ASTM D 2483 法。

(4) 锥形量热仪

锥形量热仪是美国国家标准技术研究所

(NIST) 的 Babrauskas 于 1982 年研制成功的。它是以氧耗原理为基础的新一代聚合物材料燃烧测试仪器。使用该量热仪的试验结果与大型燃烧试验结果间存在很好的相关性。

其它聚合物燃烧性能试验标准与方法还有测定塑料点燃温度和利用泡沫橡胶和塑料小样品小火火焰水平燃烧试验的方法。ASTM D 4205—84 规定了各类橡胶产品所需的各种美国现行燃烧性能的测试方法。

6 阻燃新技术

6.1 微胶囊技术

目前,将无机或有机的阻燃剂进行微胶囊化处理的阻燃技术已得到应用。阻燃剂微胶囊化可以减少阻燃剂中有毒成分在聚合物加工过程的释放,减轻环境污染,改善阻燃剂的热稳定性及阻燃剂与高聚物的相容性等。阻燃剂微胶囊的大小、囊壁的厚度和强度及阻燃剂的释放度等物理性质均会影响阻燃剂的阻燃效果。

阻燃剂微胶囊化的制备方法见参考文献[10]。

国内对阻燃剂的微胶囊化也做了大量研究,实现了对 TBC、红磷、聚磷酸铵的微胶囊化,并应用于橡胶输送带等制品中^[11~13]。

6.2 纳米技术

纳米技术在阻燃领域中的应用主要是纳米粒子填充技术和阻燃聚合物/纳米蒙脱土复合材料。

蒙脱土是粘土的一种,为两层 Si-O 四面体中间夹一层 Al-O 八面体的三明治结构,由于 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 与 Al-O 中的 Al^{3+} 发生同晶置换,粘土层间带负电荷,这些负电荷被吸附可交换的 Na^{+} 和 K^{+} 所平衡。利用蒙脱土层间的可膨胀性和有机阳离子的吸附与交换性,很容易将其吸水性变为亲水性,从而制取层间距纳米级的聚合物/蒙脱土复合材料^[14~16]。因为蒙脱土矿物本身具有优良的热稳定性和隔热作用,聚合物分解所产生的小分子自由基能被蒙脱土片吞噬,且自由基的运动因片层的阻隔而大大延长了输送路径,插层聚合物的阻燃性因此得到提高。

6.3 膨胀阻燃技术(IFR)

最近发展起来的膨胀阻燃体系具有燃烧过程

发烟量少、无滴落和不产生毒气等优点。膨胀型阻燃剂主要由三部分组成:碳化剂、碳化催化剂和膨胀剂。典型的膨胀阻燃体系为聚磷酸铵(APP)+季戊四醇(PER)+三聚氰胺(MEL)。

当含 IFR 的聚合物燃烧时,各组分间按下面的顺序发生化学反应生成膨胀炭层:

(1)在较低温度下,由酸源释放出能酯化多元醇和可作为脱水剂的无机酸;

(2)在稍高于释放酸的温度下,铵作为酯化催化剂发生酯化反应;

(3)体系酯化前或酯化过程中熔化;

(4)反应产生的水蒸气和由气源产生的不燃性气体使熔融体系膨胀发泡,同时多元醇磷酸酯脱水炭化,形成无机物及碳残余物,体系进一步膨胀发泡;

(5)反应接近完成时,体系胶化和固化,最后形成多孔泡沫炭层。

国外有报道称可以将呋喃类低聚物和三异氰酸酯的聚合衍生物作为成炭剂^[17]。为了提高膨胀体系的阻燃效果,减小阻燃剂用量,在协效剂方面的研究也取得了较大进展。研究人员发现少量沸石能增效膨胀磷酸酯体系,减小炭层中的石墨区的大小,并因此产生稍脆的炭层。Leychil 等证明滑石粉和粘土也具有类似的作用^[18]。某些官能团高分子如 EVA-8 共聚物可用作 IFR 体系的协效剂,它有两个作用:提高体系的极限氧指数;可作为聚合物中添加剂的分散剂(如 EVA-8 可使界面间的键合最强)。

膨胀型石墨(EG)是最近开发的一种新型无机膨胀型阻燃剂。天然石墨为两向大分子片层结构,将其处理后,形成特殊层间结构。EG 为黑色片状物,当其被迅速加热至 300℃ 以上时,可沿 C-C 轴方向膨胀数百倍。EG 资源丰富、制造简单、无毒、低烟,但必须与其它阻燃剂如红磷、APP、MPP(三聚氰胺磷酸盐)、GP(磷酸胍)、金属氧化物等协同作用才具有阻燃作用。

已商品化的 IFR 有 Mented 公司的 MF-80, Hoechst 公司的 Exolit, 孟山都的 Spinflam, 大湖公司的 CN-329 和 CN-197 等,主要用于 PP, PE 和 PU,已试用于橡胶/弹性体复合材料。

7 结语

橡胶制品的阻燃技术及其产业化尚有待进一步发展。最新的技术研究主要为微胶囊技术、纳米复合材料技术和膨胀阻燃技术,这些新技术代表了阻燃技术的发展方向,有以下共同特点:①无卤化;②阻燃剂向功能化发展;③各种增效剂协同应用,复配技术进一步发展;④阻燃剂向高效、低烟或无烟、低毒化方向发展。

参考文献:

- [1] 殷红,焦书科. 阻燃型丙烯酸酯橡胶的制备和功能[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 92-94.
- [2] 张卫英. 阻燃乙丙胶电缆料的研究进展[J]. 弹性体, 1999, 9(2): 45-48.
- [3] Katto H, Adachiand H, Fujita H. 耐燃和耐热三元乙丙胶配方改进[J]. 吴生泉译. 橡胶参考资料, 1984, 14(3): 6-12.
- [4] 刘汗虎. 阻燃剂 TBC 在橡胶制品中的应用[J]. 阻燃材料与技术, 1990(2): 23-26.
- [5] 肖文胜, 邓许义. 橡胶阻燃工艺[J]. 湖北化工, 1996, 13(5): 22-25.
- [6] 王迪珍. 木质素在阻燃丁腈胶中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 126-128.
- [7] 邹德荣. 三聚氰胺对 RTV 硅橡胶阻燃性能的影响[J]. 有机硅材料, 2000, 14(4): 10-11.
- [8] 贾剑砥, 葛长淮. MGBCV 型矿用阻燃运输带带面修复胶的研制[J]. 橡胶工业, 1997, 44(9): 533-536.
- [9] 王贵一. 橡胶燃烧性能测试[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(4): 57.
- [10] 陈卫, 冯开才. 阻燃剂的微胶囊化[J]. 阻燃材料与技术, 1998(1): 1-3.
- [11] 洪旭东. 氢氧化铝在乙丙胶中的阻燃研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 1997(4): 1-4.
- [12] 葛世成, 李盛伟. 微胶囊化红磷对橡胶阻燃作用的研究[J]. 阻燃材料与技术, 1994(2): 1-3.
- [13] 熊孝通. 微胶囊 TBC 阻燃剂及其应用[J]. 塑料工业, 1997, 25(3): 26-29.
- [14] 隋圆. 粘土/橡胶纳米复合材料的制备[D]. 北京: 北京化工大学, 1996.
- [15] 王胜杰, 李强. 硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料制备的结构与性能[J]. 高分子学报, 1998, 11(2): 149-152.
- [16] Baraside S D, Giannelis E P. Synthesis and properties of new poly(dimethyl silane) nano composites[J]. Chemistry of Materials, 1995, 7(9): 9-12.
- [17] Waranabe M, Sakarai M, Yamagnchi Y, et al. Book of Abstracts of the 4th International Conference on Phosphorus Chemistry[C]. Cincinnati: 1998. 102.
- [18] Lecchik S V, Lechik G I. Fire retardancy of polymers: The use of intumescent[A]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998. 267.