

阻燃剂对橡胶基阻尼片燃烧和阻尼性能的影响

陈红, 谭亮红, 黄磊, 罗伦科, 李广龙

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:研究阻燃剂体系及用量对丁基橡胶阻尼片氧指数、烟密度和阻尼性能的影响。结果表明:氢氧化铝阻燃体系与聚氯乙烯阻燃体系相比具有更低的烟密度和更高的阻尼性能;阻燃协效剂的加入有利于提高阻尼片的阻燃性能并降低烟密度,但会使阻尼片的损耗因子最大值降低;当阻燃剂与阻燃协效剂用量比为 20:2 时,阻尼片的阻尼性能最稳定。

关键词:丁基橡胶;阻燃剂;协效剂;橡胶基阻尼片;烟密度;阻尼性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)12-0726-05

受某些高档车所用传统汽车热熔阻尼片含一级致癌物事件的影响,各主机厂对新型环保阻尼产品的需求日益迫切。具有环保高阻尼特性的橡胶阻尼片成为各主机厂保证其产品具有良好制振效果的优选材料。

但橡胶作为一种高分子材料,大多是可燃或易燃物,为保证其使用安全,必须加入阻燃剂^[1]。本工作通过试验,研究不同体系橡胶阻燃剂对橡胶基阻尼片阻燃效果和阻尼性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

丁基橡胶(IIR),上海科健高分子材料股份有限公司产品;聚氯乙烯(PVC)树脂,牌号 PX125 A1,武汉葛化集团有限公司产品;氢氧化铝,昆山金依坤阻燃材料有限公司产品;三氧化二锑,益阳市长塘锑业有限公司产品。

1.2 试样制备

将 6 份的 IIR 在试验用小型两辊开炼机上塑炼,在捏合机中加入 20 份 PVC 或氢氧化铝、1 份增塑剂聚异丁烯、2 份填料以及一定量的阻燃协效剂共混,以 1.5 mm 厚度压延出片,通过改变阻燃剂种类和阻燃协效剂用量得不同阻燃体系试样。

作者简介:陈红(1987—),男,四川简阳人,株洲时代新材料科技股份有限公司助理设计师,学士,主要从事噪声、振动与声振粗糙度(NVH)方案设计和 NVH 功能材料开发工作。

1.3 测试分析

(1)氧指数:采用 JYW-74JF-5 型智能氧指数测定仪按照 GB/T 10707—2008《橡胶燃烧性能的测定》进行测试,试样尺寸为 100 mm×10 mm×1.5 mm。

(2)烟密度:采用 JYH-90 型烟密度测试仪按照 GB/T 8323.2—2008《塑料 烟生成 第 2 部分:单室法测定烟密度试验方法》进行测试,功率为 25 kW·m⁻²,无火焰模式,测试 10 min 内的烟密度曲线,试样尺寸为 75 mm×75 mm×1.5 mm。

(3)动态热力学分析(DMTA):采用 EPLEX-OR 500N 型 DMTA 仪,按照 HB 7655—1999《塑料与复合材料动态力学性能的强迫非共振型试验方法》测试材料的损耗因子(tanδ),拉伸模式,升温速率 3 °C·min⁻¹,频率 1 Hz,温度范围 -40~+70 °C,试样尺寸 30 mm×6 mm×1.5 mm。

(4)扫描电子显微镜(SEM)分析:采用 S-3700 型 SEM,于样品拉伸断裂断口处截取 10 mm×10 mm 大小试样,真空镀金后观察断面微观结构。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂种类及阻燃机理

2.1.1 无机物

(1)水合氢氧化物

水合氢氧化物结构中含有结晶水,当遇火或

高温环境时会吸收周围的热量并生成水,降低环境温度,从而达到阻燃的目的^[2-3]。主要有氢氧化铝和氢氧化镁,它们的含水率分别高达 36.4% 和 30.9%。此类阻燃剂的优点是密度低、价格低廉,缺点是只有大量填充才能达到阻燃目的^[4]。

(2) 金属氧化物

金属氧化物能够不断吸收未完全燃烧的熔化残留物,从而延缓燃烧速率,阻止熔滴^[5]。金属氧化物阻燃剂主要有氧化镁和三氧化二锑。它们都有一定的阻燃效果,但价格较高,且氧化镁的储存稳定性差,三氧化二锑单用时阻燃效果不明显,一般作为阻燃协效剂使用,以增强阻燃效果^[6]。

(3) 无机盐

无机盐本身不可燃,可以大量填充到橡胶等有机物中,分散可燃物,发挥阻燃作用。某些无机盐还含有结合水,更有利于抑制燃烧。代表产品有硼酸锌、滑石粉等。

2.1.2 有机物

(1) 含卤阻燃剂

含卤阻燃剂燃烧后产生密度较大的氧化卤或卤化氢,会在空气中下沉,从而起到隔氧的作用,达到阻燃目的。代表产品有氯化石蜡和十溴二苯醚。

(2) 含磷阻燃剂

含磷阻燃剂受热时产生结构更加稳定的交联状固体物质或碳化层。碳化层的覆盖作用不但能阻止聚合物进一步热分解,而且能阻止燃烧物内部热分解的产物进入气相参与燃烧过程。代表产品有磷酸三苯酯(TPP)和磷酸三甲苯酯(TCP)^[7]。

2.2 单组分阻燃剂对阻尼片性能的影响

2.2.1 燃烧性能

分别加入 PVC 和氢氧化铝的橡胶基阻尼片的氧指数分别为 23% 和 24%,可以得出,两个试样的氧指数相差仅为 1 个百分点。由于阻燃剂和填料在试样中所占比例较大,其分散可燃物的阻燃作用远远大于阻燃剂本身对材料阻燃效果的影响,因此当阻燃剂大量填充时,阻燃剂种类对材料阻燃效果影响较小。

单组分阻燃剂阻尼片的烟密度测试结果如图 1 所示。

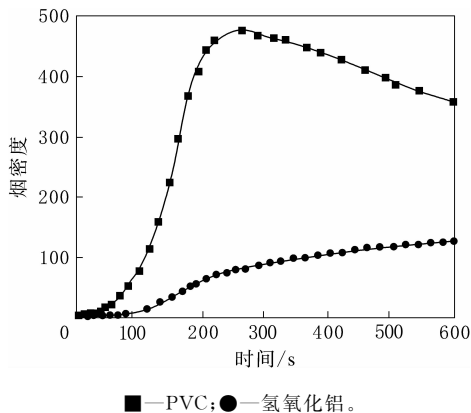


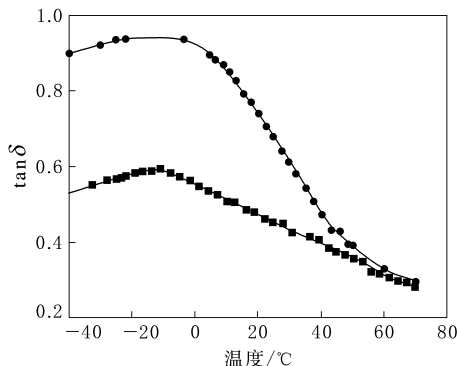
图 1 单组分阻燃剂阻尼片的烟密度曲线

从图 1 可以看出,PVC 阻燃体系的烟密度远远大于氢氧化铝阻燃体系,600 s 内最大值达到 470,而氢氧化铝阻燃体系最大值仅为 130,PVC 阻燃体系的产烟量约为氢氧化铝阻燃体系的 3.69 倍。这是由于两种阻燃剂阻燃机理不同所致。含卤阻燃剂 PVC 在受热分解时产生的氧化氯或氯化氢气体比例较大,起到隔氧的作用,导致材料不完全燃烧,从而产生大量的烟^[8]。氢氧化铝在高温下吸热分解并产生水,起到降温和隔氧双重效果,从而达到阻燃目的,并且氢氧化铝受热分解时不产生烟雾及有毒、有害物质,其分解产物还具有吸烟效果,因此烟密度低,更具环保效果^[9]。

2.2.2 阻尼性能

单组分阻燃剂阻尼片的 DMTA 曲线如图 2 所示。

从图 2 可以看出,PVC 阻燃体系和氢氧化铝阻燃体系的 $\tan\delta$ 均在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到最大值,分别为 0.59 和 0.94,并且在常用温度范围 $-10\sim$



注同图 1。

图 2 单组分阻燃剂阻尼片的 DMTA 曲线

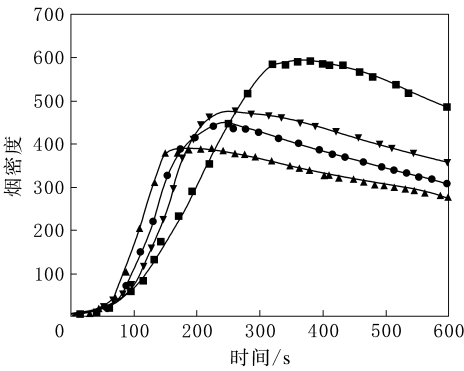
+40℃内氢氧化铝阻燃体系具有更加优异的阻尼性能。这是由于根据“相似相容”原理,极性PVC比无机氢氧化铝更难填充到非极性橡胶基体中,因此增大了材料固性,使材料粘弹性降低,振动的损耗模量减小,导致阻尼性能和制振效果更差。

2.3 阻燃协效剂对阻尼片性能的影响

2.3.1 燃烧性能

在PVC阻燃体系中加入0,1,2和4份阻燃协效剂三氧化二锑,测试其氧指数分别为23%,25%,25%和26%。在氢氧化铝阻燃体系中加入0,1,2和4份阻燃协效剂三氧化二锑,测试其氧指数分别为24%,25%,25%和26%。由此可知,采用阻燃协效剂可使试样的氧指数提高1~3个百分点。这是由于阻燃协效剂分解属于吸热反应,有助于阻燃。其主要作用是能与阻燃剂形成极易吸热分解的化合物,降低燃烧物温度;并且分解过程中产生的锑蒸气覆盖于燃烧物表面,阻碍燃烧,锑可吸收空气中的自由氧离子,还原为氧化锑,降低助燃剂浓度,从而达到阻燃的目的。

阻燃协效剂三氧化二锑用量对PVC阻燃体系烟密度曲线的影响如图3所示。



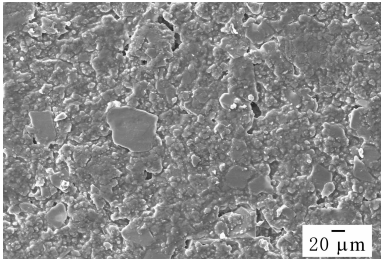
阻燃协效剂三氧化二锑用量/份:▼—0;●—1;▲—2;■—4。

图3 阻燃协效剂三氧化二锑用量对PVC阻燃体系烟密度曲线的影响

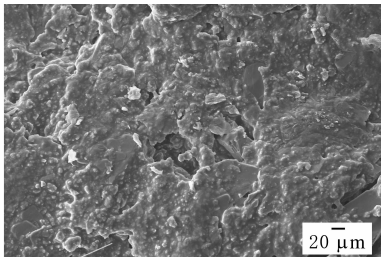
从图3可以看出,随着阻燃协效剂用量的逐渐增大,PVC阻燃体系的烟密度先逐渐减小,但当阻燃协效剂用量增大到4份时,PVC阻燃体系的烟密度急剧增大,且大于未添加4份阻燃协效剂的PVC阻燃体系。为了确定突变原因,将阻燃协效剂三氧化二锑用量为2和4份的PVC阻燃

体系进行SEM分析,结果如图4所示。

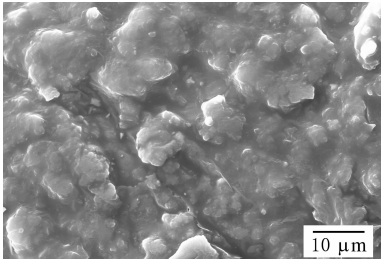
从图4可以看出:三氧化二锑用量为2份的PVC阻燃体系致密性和均匀性均较好;三氧化二锑用量为4份的PVC阻燃体系中PVC以颗粒形式分散于橡胶基体中,从其颗粒突出无粘连以及脱离的空洞可以推断出试样中PVC与橡胶的结合并不理想^[10]。分析原因认为,在PVC阻燃体



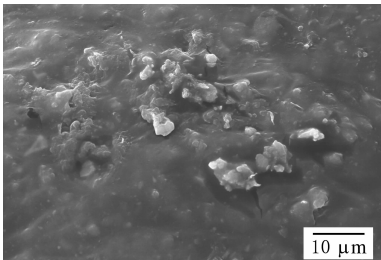
(a)三氧化二锑用量2份(放大500倍)



(b)三氧化二锑用量4份(放大500倍)



(c)三氧化二锑用量2份(放大4000倍)



(d)三氧化二锑用量4份(放大4000倍)

图4 PVC/阻燃协效剂阻燃体系的SEM照片

系中,阻燃协效剂用量较小时,增大其用量,试样的阻燃能力提升,燃烧能力下降,烟密度降低;但当阻燃协效剂用量继续增大时,由于 PVC 与橡胶相容性差,相当于对 PVC 树脂直接进行烟密度测试,因此烟密度上升。

综上所述,阻燃协效剂用量为 2~3 份时,PVC 阻燃体系的阻燃和烟密度性能均最佳。

阻燃协效剂三氧化二锑用量对氢氧化铝阻燃体系烟密度曲线的影响如图 5 所示。

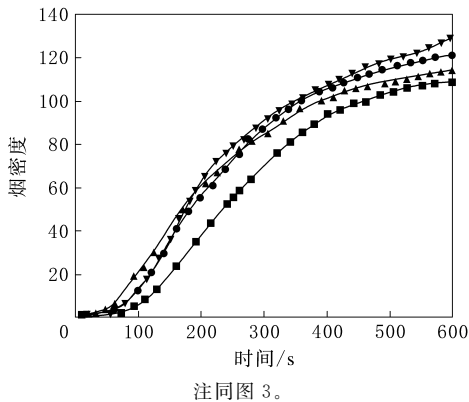


图 5 阻燃协效剂三氧化二锑用量对氢氧化铝阻燃体系烟密度曲线的影响

从图 5 可以看出,氢氧化铝阻燃体系的烟密度随着阻燃协效剂用量的增大而减小,这是由于三氧化二锑与氢氧化铝相容性好,能较好地体现出阻燃协效剂对阻燃性能的提升效果,在一定范围内,阻燃协效剂用量越大,试样的烟密度越低。

2.3.2 阻尼性能

阻燃协效剂三氧化二锑用量对 PVC 阻燃体系阻尼片 DMTA 曲线的影响如图 6 所示。

从图 6 可以看出,采用 0,1,2 和 4 份阻燃协效剂的 PVC 阻燃体系阻尼片的 $\tan\delta$ 最大值分别为 0.590 5,0.587 8,0.582 3 和 0.539 2,呈减小趋势,这是由于随着阻燃协效剂用量的增大橡胶所占比例下降的缘故。此外,从图 6 还可以看出,当阻燃剂与阻燃协效剂用量比为 20:2 时,试样的 $\tan\delta$ 对温度变化的敏感度最低。

阻燃协效剂三氧化二锑用量对氢氧化铝阻燃体系阻尼片 DMTA 曲线的影响如图 7 所示。

从图 7 可以看出,采用 0,1,2 和 4 份阻燃协效剂的氢氧化铝阻燃体系阻尼片的 $\tan\delta$ 最大值分别为 0.947 4,0.912 5,0.909 3 和 0.857 4,符

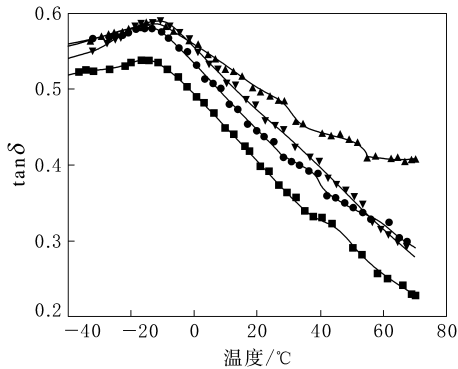


图 6 阻燃协效剂三氧化二锑用量对 PVC 阻燃体系阻尼片 DMTA 曲线的影响

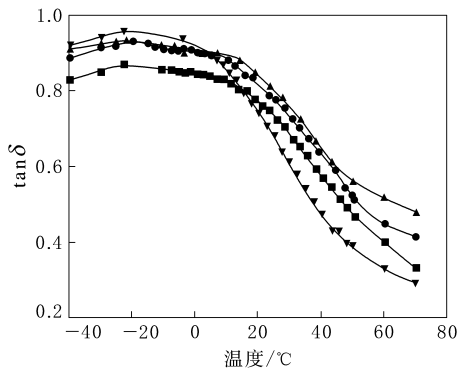


图 7 阻燃协效剂三氧化二锑用量对氢氧化铝阻燃体系阻尼片 DMTA 曲线的影响

合试样 $\tan\delta$ 最大值随阻燃协效剂用量增大而下降的规律,且当阻燃剂和阻燃协效剂用量比为 20:2 时,试样的 $\tan\delta$ 对温度变化敏感度最低,具有较宽的高阻尼温域范围。这与其在 PVC 阻燃体系中表现出的特性相同。

3 结论

(1)氢氧化铝阻燃体系与 PVC 阻燃体系相比,烟密度和阻尼性能均较优。

(2)阻燃剂/阻燃协效剂并用体系中,在一定用量比范围内,随着阻燃协效剂用量的增大,橡胶基阻尼片阻燃性能提高,烟密度下降,阻尼性能下降;当阻燃剂与阻燃协效剂用量比为 20:2 时,试样的损耗因子对温度变化的敏感度最低。

参考文献:

[1] 陈莹,梁基照. 合成橡胶阻燃材料的应用研究[J]. 特种橡胶

制品,2010,31(3):57-63.

- [2] Barta S,Bielek J. Thermal Conductivity and Limiting Oxygen Index of Basic Rubber Blend/Aluminum Hydroxide Particulate Composite[J]. *Plastics,Rubber and Composites*,1999,28(2):621.
- [3] 李天宇,方庆红,李艳民,等. 无卤阻燃橡胶的研制[J]. 沈阳化工学院学报,2009,23(3):243-245.
- [4] Zhang Qi. Effect of Particle Size on the Properties of $Mg(OH)_2$ Filled Rubber Composite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2004,94(6):2341-2346.
- [5] 赵光贤,张雪康. 无机阻燃剂——氢氧化铝[J]. 特种橡胶制品,2003,24(5):20-23.

- [6] 亢庆卫,罗权焜. 以三氧化二锑为协效剂的复合阻燃剂对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响[J]. *橡胶工业*,2004,51(11):651-654.
- [7] 君轩. 橡胶阻燃剂[J]. *世界橡胶工业*,2010,37(1):46.
- [8] 李波,张立群,马晨,等. 无卤阻燃三元乙丙橡胶燃烧性能的影响因素[J]. *特种橡胶制品*,2011,32(1):7-12.
- [9] 钱黄海,焦冬生,苏正涛,等. 阻燃橡胶配方研究[J]. *世界橡胶工业*,2006,33(2):14-17.
- [10] 屈爽,秦岩,黄志雄. CIIR/PVC 共混阻尼材料的改性研究[J]. *功能材料*,2009,(40)4:674-680.

收稿日期:2014-07-09

Effect of Flame Retardant on Combustion and Damping Performance of Rubber Damping Sheet

CHEN Hong, TAN Liang-hong, HUANG Lei, LUO Yi-ke, LI Guang-long

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The effects of flame retardant system and addition level on the oxygen index, smoke density and damping performance of the IIR damping sheets were investigated. The results showed that, $Al(OH)_3$ flame retardant system had lower smoke density and higher damping performance than PVC flame retardant system. Synergistic agent could improve the flame retardant properties and reduce the smoke density. But it decreased the maximum loss factor of the material at the same time. When the blend ratio of flame retardant and synergistic agent was 20 : 2, the damping sheets showed the most stable damping performance.

Key words: IIR; flame retardant; synergistic agent; rubber damping sheet; smoke density; damping performance

软控与西门子达成战略合作

——共建数字化工厂

中图分类号:TH166;TP391.9;U463.341 文献标志码:D

2014年10月15日,软控股份有限公司(简称软控)与西门子(中国)有限公司(简称西门子)在青岛签署数字化工厂战略合作伙伴协议,双方基于轮胎行业的数字化制造业务发展方向达成共识,并将建立长期战略合作关系。软控常务副总裁郑江家与西门子执行副总裁王海滨代表双方签约。

据了解,西门子是先进工业自动化电气产品及软件的供应商,不断创新的产品为实现全集成自动化解决方案及数字化制造提供了良好的平台。而软控是一家从事轮胎机械设备和信息化技术的专业化企业,能够为轮胎生产商提供技术服务和整体的解决方案。

软控与西门子有着多年的合作经历,随着软控国际化进程的推进,彼此之间的合作也更加深入。战略合作达成之后,西门子将全力支持软控在轮胎行业数字化制造方面的业务发展,为软控提供最新的电气化、自动化、数字化产品,并提供相关的技术支持及应用培训和售后服务,对软控所开展的轮胎行业数字化制造市场推广活动给予支持。同时,软控将在其数字化制造工程及服务项目中,针对西门子产品的应用进行技术开发、系统集成及服务工作。

软控与西门子战略合作关系的确定,将进一步加强双方在橡胶轮胎行业和自动化领域的优势,共同为全球橡胶轮胎客户提供更加优质的产品和服务,推动橡胶轮胎行业的智能化发展。

(软控股份有限公司 李令新)