

氢氧化铝对 NBR 硫化胶阻燃性能的影响

罗权¹ 王真智

(华南理工大学 高分子系 广东 广州 510640)

摘要: 通过测定硫化胶燃烧速率和离火熄灭时间来考察氢氧化铝对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶的阻燃效果。研究表明, 氢氧化铝对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶具有良好的阻燃效果。在氢氧化铝的用量不超过 100 份时, 随着氢氧化铝用量增大, 硫化胶的燃烧速率降低和离火熄灭时间缩短; 氢氧化铝用量为 60~80 份时, 硫化胶的阻燃性能和物理性能达到最佳平衡。氢氧化铝与三氧化二锑或硅橡胶并用能产生较好的阻燃协同效应。

关键词: NBR; 氢氧化铝; 阻燃性; 燃烧速率; 离火熄灭时间

中图分类号: T Q333.7 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)09-0534-04

随着橡胶、塑料和复合聚合物在矿山设备、交通工具、家用电器、现代家俱和航空航天器等领域的广泛应用, 提高高分子材料的阻燃性能已成为十分重要的研究课题^[1]。

由于利用阻燃剂来制备阻燃制品具有工艺简单和加工方便等优点, 因此这一技术得到广泛的应用^[2~9]。本研究通过测定硫化胶燃烧速率和离火熄灭时间来考察氢氧化铝对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶的阻燃效果。

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号 N230S, 日本 JSR 公司产品; 沉淀法白炭黑, 广州人民化工厂产品; 氢氧化铝, 广州新港化工厂产品; 氢氧化镁, 北京试剂厂产品; 三氧化二锑, 上海试剂四厂产品; 硅橡胶, 牌号 110-2, 吉林化学工业公司产品; 其余均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试验配方

NBR 100; 氧化锌 5.0; 硬脂酸 1.0; 沉淀法白炭黑 40; 硫化剂 0.5~3.0; 促进剂 1.5~3.0; 防老剂 1.0~2.0; 软化剂 10~15; 阻燃剂 变品种、用量。

1.3 工艺和设备

工艺: 生胶塑炼^{薄通 10 次} → 下片^{停放 4 h} → 胶料混炼^{低温、小辊距} → 硫化特性测试 → 试样硫化(硫化时间为 t_{90})。

设备: XK-160 型开炼机, 广东湛江机械厂产品; LH-II 型振荡圆盘转子硫化仪, 上海橡胶机械一厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 浙江湖州宏图机械厂产品。

1.4 物理性能和阻燃性能测试

硫化胶拉伸性能、撕裂强度和邵尔 A 型硬度分别按 GB/T 528-92, GB/T 529-92 和 GB/T 531-92 标准测试。

硫化胶阻燃性能即离火熄灭时间(从试样离开本生灯起到试样停止燃烧的时间)和燃烧速率按 GB 2408/T-1996 标准测试。燃烧速率计算式为:

$$v = (100 - L) / t$$

式中 v —— 燃烧速率, $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$;

L —— 燃烧长度, mm;

t —— 离火熄灭时间, s。

2 结果与讨论

2.1 NBR 与其它胶种的阻燃性能比较

NBR 与其它胶种的阻燃性能比较见表 1。

从表 1 可以看出, 与 NR, SBR 和 EPDM 硫化胶相比, NBR 硫化胶的燃烧速率低且离火熄灭时

作者简介: 罗权¹(1945-), 男, 广东开平人, 华南理工大学副教授, 主要从事橡胶和塑料工程的教学和科研工作。

表 1 NBR 与其它胶种硫化胶的阻燃性能比较

项 目	NBR	NR	SBR	EPDM	CR
硫化时间(160 °C)/ min	10	8	9	15	12
燃烧速率/ (mm ² ·min ⁻¹)	5.0	7.9	7.4	7.0	离火即灭
离火熄灭时间/s	60	165	505	167	离火即灭

注: 氢氧化铝的用量为 40 份; 各胶料硫化剂和促进剂品种不同。

间短, 即 NBR 硫化胶的阻燃性能优于 NR, SBR 和 EPDM 硫化胶; 但与 CR 硫化胶相比, NBR 硫化胶的阻燃性能明显较差。CR 阻燃性能远远超过其它几个胶种的原因是: CR 是一种自熄性材料, 分子内含有大量的氯原子, 遇火时只碳化而不会使火焰蔓延, 即 CR 离开火源后其分解出的氯化氢会立即使火焰熄灭。但由于 CR 在燃烧时会放出有毒的氯气, 因此其应用受到很大限制。

从阻燃、耐油、耐热和无毒等多方面综合考虑, 选择 NBR 作为阻燃材料的主体材料最佳。

2.2 几种常用阻燃剂的阻燃性能比较

添加型阻燃剂的品种很多, 仅市售品种就有近百种。几种常用阻燃剂对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶阻燃性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 与空白试样相比, 这几种阻燃剂的阻燃效果都很明显, 而其中氢氧化铝和氢氧化镁的阻燃效果更为显著。氢氧化铝硫化胶的燃烧速率和离火熄灭时间分别仅为空白试样的 45% 和 34%。氢氧化铝对降低硫化胶燃烧速率和缩短硫化胶离火熄灭时间有如此大的作用完全取决于氢氧化铝的结构。氢氧化铝又叫氧化铝三水合物, 分子式为 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, 在受热温度高于 220 °C 时, 它会放出结晶水, 吸收大量热量, 降低硫化胶温度, 阻止硫化胶进一步分解; 同时, 氢氧化铝脱水产生的水蒸汽又能稀释火焰区内可燃气体, 降低燃烧速率。另外, 氢氧化铝还能促进硫化胶的燃烧区形成碳化层, 阻止热和氧进一步进入硫化胶^[4]。

表 2 几种常用阻燃剂的阻燃效果比较

项 目	空白	氢氧化铝	氢氧化镁	氧化镁	三氧化二锑	四硼酸钠	硅橡胶
阻燃剂用量/份	0	40	30	10	15	8	10
燃烧速率/(mm ² ·min ⁻¹)	20.9	9.3	11.9	18.2	12.8	17.2	16.3
离火熄灭时间/min	300	102	86	161	135	235	188

注: 硫化条件为 160 °C × 8 min。

从表 2 还可以看出, 氢氧化镁对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶的阻燃效果比氢氧化铝更好。但由于氢氧化镁的脱水反应比氢氧化铝发生得迟、工艺性能比氢氧化铝差(混炼时粘辊)及价格比氢氧化铝高, 因此本研究选用氢氧化铝作阻燃剂。

2.3 氢氧化铝用量对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶性能的影响

氢氧化铝用量对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶阻燃性能和物理性能的影响见图 1 和 2。从图 1 可以看出, 随着氢氧化铝用量增大, 硫化胶燃烧速率降低和离火熄灭时间缩短; 当氢氧化铝的用量达到 60 份后, 硫化胶燃烧速率降低和离火熄灭时间缩短的趋势减缓; 当氢氧化铝用量达到 100 份后, 硫化胶燃烧速率和离火熄灭时间趋于恒定, 即随着氢氧化铝用量

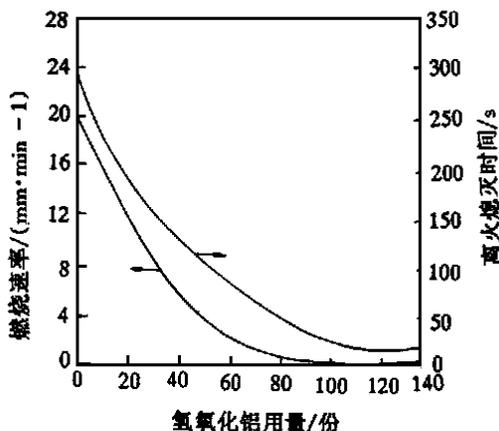


图 1 氢氧化铝用量对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶阻燃性能的影响

注同表 2

增大, 硫化胶的阻燃性能不再变化。这可解释为当氢氧化铝的用量达到 100 份时, 其在胶料

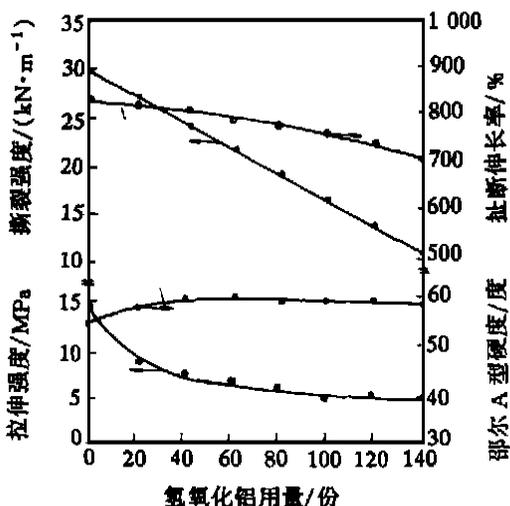


图2 氢氧化铝用量对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶物理性能的影响
注同表 2

表 3 阻燃剂并用对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶阻燃性能的影响

项 目	氢氧化铝	三氧化二锑	硅橡胶	氢氧化铝/三氧化二锑	氢氧化铝/硅橡胶
阻燃剂用量/份	30	20	10	30/3.5	30/5
燃烧速率/(mm ² ·min ⁻¹)	10.5	12.8	15.8	3.2	5.4
离火熄灭时间/min	123	138	185	36	59

注:同表 2。

二锑并用时,硫化胶的燃烧速率比氢氧化铝和三氧化二锑单用时低,离火熄灭时间短,即硫化胶的阻燃性能明显改善。氢氧化铝与硅橡胶并用也有相同的结果。这说明氢氧化铝与三氧化二锑和氢氧化铝与硅橡胶并用具有较好的阻燃协同效应。另外,氢氧化铝与其它阻燃剂并用时,由于其用量不大,硫化胶的物理性能可以得到保证。

2.5 硫化体系对硫化胶阻燃性能的影响

众所周知,交联键类型对硫化胶耐热性能影响很大,含单硫键多的硫化胶耐热性能明显优于含多硫键多的硫化胶。由于交联键的类型主要由硫化体系决定,因此为考察交联键类型对硫化胶阻燃性能的影响,对不同硫化体系进行了试验,试验结果见表 4。从表 4 看出,3 种硫化体系的硫化胶燃烧速率和离火熄灭时间有较大差异,这说明硫化体系对硫化胶阻燃性能有较大影响。进一步分析表明,普通硫化体系和半有效硫化体系硫化的硫化胶阻燃性(含多

中的分散和相容已接近饱和状态,即其阻燃性能已达到极限,再增多的氢氧化铝则只会降低硫化胶的物理性能,而不能改变硫化胶的阻燃性能。

从图 2 看出,随氢氧化铝用量增大,硫化胶各项性能变劣;当氢氧化铝的用量达到 80 份以后,变化趋势减缓。

综合考虑,氢氧化铝的用量为 60~80 份最佳。

2.4 阻燃剂并用对硫化胶阻燃性能的影响

从上面的分析可以得出,虽然氢氧化铝有较好的阻燃效果,但其用量不宜太高,否则会影响硫化胶的物理性能。为进一步改善沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶的阻燃性能,进行了氢氧化铝与其它阻燃剂并用的试验,试验结果见表 3。从表 3 可以看出,当氢氧化铝与三氧化

表 4 硫化体系对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶阻燃性能的影响

阻燃性能	普通硫化体系	半有效硫化体系	有效硫化体系
燃烧速率/(mm ² ·min ⁻¹)	3.6	5.0	6.5
离火熄灭时间/s	32	60	74

注:普通硫化体系:硫黄/促进剂 CZ/促进剂 TMTD

2.25/1.20/0.10;半有效硫化体系:硫黄/促进剂 CZ/促进剂 TMTD 0.50/1.00/2.00;有效硫化体系:促进剂 TMTD

4.00。氢氧化铝的用量为 40 份。硫化条件为 160℃×8 min。

硫键多的硫化胶)优于有效硫化体系硫化的硫化胶(含单硫键多的硫化胶),这与交联键类型对硫化胶耐热性能的影响相反。可见,使硫化胶交联键断裂的燃烧和受热反应机理不同。

3 结论

(1)氢氧化铝对沉淀法白炭黑补强的 NBR 硫化胶有较好的阻燃效果,其用量为 60~80 份时,硫化胶的阻燃性能和物理性能达到最佳平衡。

(2) 氢氧化铝与三氧化二锑并用和氢氧化铝与硅橡胶并用有较好的阻燃协同效应。

(3) 硫化体系对硫化胶的阻燃性能有较大影响, 普通硫化体系的阻燃效果优于有效和半有效硫化体系。

参考文献:

- [1] 蔡永源, 刘静娴. 高分子材料阻燃剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 1.
- [2] 杨慈文, 周行俊, 余红菱. 矿用整芯带全橡胶盖阻燃体系的探讨[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(5): 15.
- [3] 吴道虎, 李敬武. EPDM/EVA 无卤阻燃绝缘材料的开发与应用[J]. 橡胶工业, 1996, 43(5): 270.

- [4] 赵全义, 杨文君, 康 永, 等. PVC/SBS 阻燃电缆料的研究[J]. 特种橡胶制品, 1996, 17(1): 6.
- [5] 李玉华, 李尘尘. 氢氧化镁填充 VAMAC 的无卤低烟阻燃电缆[J]. 橡胶工业, 1997, 44(2): 75.
- [6] 李玉华. 矿用电缆阻燃护套胶料的研制[J]. 橡胶工业, 1997, 44(3): 143.
- [7] 杨书卿, 张恩波, 邢明海. 耐烧蚀输送带的研制[J]. 橡胶工业, 1997, 44(1): 26.
- [8] 李敬武, 贾文梨, 揭 卿, 等. 乙烯丙稀酸酯无卤低烟阻燃电缆护套的研究与开发[J]. 特种橡胶制品, 1997, 19(1): 1.
- [9] 吴道虎, 上官冬伟. 适用于恶劣环境作业的阻燃矿用电缆护套橡胶的研制[J]. 特种橡胶制品, 1997, 17(6): 7.

收稿日期: 2000-03-09

购最新资料启事

应广大橡胶制品加工厂家的要求, 特组织专家及技术人员新编一本《特种橡胶实用配方》。该资料主要收集整理了硅橡胶、氟橡胶、氟硅橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶、氯丁橡胶、丁基橡胶、聚胺酯橡胶、氯醇橡胶、丙烯酸酯橡胶、天然橡胶等, 耐特殊介质橡胶实用配方三百余例, 大部分配方附有生产工艺和实测数据及用途。

该资料的突出特点表现在实用性强, 配方均已受到生产实践的检验和认可, 且原材料及配合剂在国内可购, 同时还可大大减小配方设计人员再设计。

该资料均系内部咨询资料, 由于这些资料是根据广大查阅资料的用户要求而精心选编, 所以具有一定参考和实用价值, 有些内容则可直接用于生产实践。

凡购买资料的企业和个人, 可向邮局直接汇款。定价 150 元(含挂号邮费)。款到立即发书。(订购者请写明详细地址及邮编)。

联系地址: 西安市大雁塔村 15 号 西安市西京电子橡塑研究所 邮编: 710061

联系人: 许琼 电话: 029-5391355 传真: 029-5267384

咸阳市邮电局西橡报刊销售中心 邮编: 712023

联系人: 卢彦超 电话: 0910-3311242