

TCP/OMMT 复配阻燃体系在 NR 中的应用

王锦成,陈月辉,杨科,郑晓昱

(上海工程技术大学 化学化工学院,上海 201620)

摘要:研究磷酸三芳基酯(TCP)/有机改性纳米蒙脱土(OMMT)复配阻燃体系在 NR 中的应用效果。试验结果表明,复配阻燃体系有效提高了 NR 的热稳定性和阻燃性能,相应复合材料的物理性能和耐磨性能较优;阻燃机理分析表明,TCP 和 OMMT 的磷-硅协同效应增强了 NR 体系的阻燃效果。

关键词:TCP;OMMT;复配阻燃体系;NR

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ332.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)01-0030-04

NR 作为一种性能优良的高分子材料被广泛应用于各个领域,但 NR 易燃,使其在应用上存在严重缺陷,制约了 NR 制品的阻燃化^[1]。传统卤素类阻燃剂具有很好的阻燃效果,但其在燃烧过程中会释放有毒的卤化氢气体,对人体及环境造成危害;而无机阻燃填料往往需要很高用量才能满足阻燃要求,这极大地影响了材料的使用性能^[2]。目前 NR 的阻燃仍多采用卤素类阻燃剂。随着人们对环保以及材料性能要求的提高,开发研制新型有效、对环境友好的阻燃体系已成为研究热点。

有机磷系阻燃剂是一种阻燃性能较好的阻燃体系,具有阻燃和增塑双重功效,可替代卤素类阻燃剂使阻燃无卤化,但其对聚合物的物理性能影响较大。近年来,随着人们对纳米技术的深入研究,利用纳米尺寸的特殊效应来实现阻燃逐渐引起人们的重视。与传统填充聚合物相比,利用插层技术制备的有机层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料不仅具有较好的力学性能、气体阻隔性能和耐溶剂性能,还具有潜在的阻燃和燃烧自熄^[3]等特点。

本工作采用有机磷系阻燃剂磷酸三芳基酯(TCP)和有机改性纳米蒙脱土(OMMT)复配制备了有机/无机杂化阻燃剂,并将其应用于 NR 体

系,以期制备阻燃性能等良好的 NR 复合材料。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 3[#] 烟胶片,泰国产品;OMMT,牌号 DK2,工业级,有机插层剂为质量分数约为 0.3 的双羟乙基十二烷基三甲基氯化铵等,浙江丰虹粘土有限公司提供;TCP,河北振兴化工有限公司提供。

1.2 试验配方

1[#]~7[#] 配方 OMMT 用量分别为 0,0,0,5,10,5,10 份,TCP 用量分别为 0,5,10,0,0,10,10 份,其余组分及用量为:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,变压器油 8,硫黄 2.5,促进剂 M 1.2,促进剂 D 0.3,促进剂 TMTD 0.2。

1.3 试样制备

橡胶经塑炼、混炼和硫化后,制成测试所需各种试样,硫化条件为 150 °C×10 min。

1.4 测试分析

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。硫化特性采用无锡市蠡园电子化工设备有限公司 MDR-2000 型硫化仪进行测试;拉伸性能采用中国台湾高铁检测仪器有限公司 TCS-2000 型电子拉力机进行测试,拉伸速度为 500 mm·min⁻¹;阿克隆磨耗量采用江都市新真威试验机械有限责任公司 WML-76 型橡胶磨耗测试仪进行测试;极限氧指数采用南京江宁分析仪器厂 HC-2 型氧指数仪进行测试;热重分析(TGA)采用德国 Linseis

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(50803034);上海高校知识创新工程建设项目(JZ0904)

作者简介:王锦成(1973—),江苏扬州人,上海工程技术大学教授,博士,主要从事纳米插层材料与功能性橡胶材料的研究。

公司 PT-1000 型热重分析仪进行测试,升温速率 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 室温 $\sim$ 600 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的硫化特性如表 1 所示。

表 1 TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的硫化特性(150 $^{\circ}\text{C}$)

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
t_{10}/min	3.72	1.94	1.46	1.06	0.98	0.86	0.84
t_{90}/min	5.90	3.30	2.58	4.30	3.62	2.34	2.42
V_c/min^{-1}	45.87	73.53	89.29	30.86	37.88	67.57	63.29

表 2 TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的物理性能

项 目	配方编号						
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#
拉伸强度/MPa	18.06	17.14	14.14	20.99	15.16	15.54	14.36
拉断伸长率/%	678	503	539	714	627	672	624
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.22	0.38	0.42	0.61	0.93	0.51	0.63

长为 714%，比不添加任何阻燃剂的 NR 提高了 5%。当 TCP 和 OMMT 复配加入后,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率比直接加入 TCP 的复合材料均有所提高(只加入 5 份 TCP 的拉伸强度除外)这在一定程度上归因于 OMMT 的补强作用^[5]。

从表 2 还可以看出,不添加任何阻燃剂的 NR 阿克隆磨耗量为 0.22 cm^3 ,加入阻燃剂后增大,即加入阻燃剂后 NR 的耐磨性能下降,其中加入 TCP 后体系的耐磨性能下降相对较小,加入 OMMT 后体系耐磨性能下降较大,阿克隆磨耗量增大 3 倍,这主要是由于该阻燃剂与橡胶的相容性不佳导致体系的交联密度降低,体系中孔洞增多,阻燃剂粉末易从橡胶中脱落,导致体系的耐磨性能下降。加入复配型阻燃剂的 NR 体系耐磨性能与单加入 OMMT 的 NR 体系相比降幅较小,这是由于 TCP 改善了 OMMT 与 NR 相容性的缘故^[6]。

2.3 热稳定性能

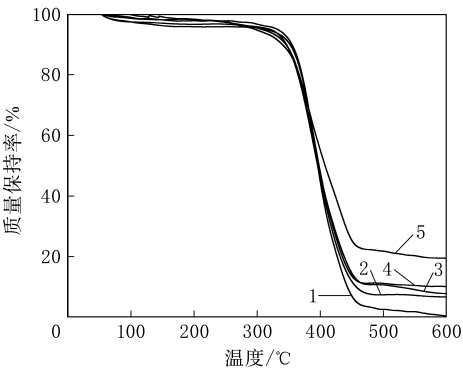
TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的 TGA 曲线如图 1 所示,相关热特征参数如表 3 所示。

从表 1 可以看出,TCP 和 OMMT 的加入缩短了 NR 的 t_{10} 和 t_{90} ;OMMT 的加入降低了 NR 的 V_c ,TCP 却使 NR 的 V_c 大幅提高,说明 TCP 对 NR 具有明显的硫化促进作用^[4]。

2.2 物理性能

TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的物理性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,不添加任何阻燃剂的 NR 拉伸强度和拉断伸长率分别为 18.06 MPa 和 678%。随着 TCP 的加入,复合材料的拉伸强度和拉断伸长率减小。加入 OMMT 后,NR 的物理性能在一定范围内得到提高,OMMT 用量为 5 份时,复合材料的拉伸强度为 20.99 MPa,比不添加任何阻燃剂的 NR 提高了 16%;拉断伸



配方编号:1—1#;2—2#;3—4#;4—6#;5—7#。

图 1 TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的 TGA 曲线

表 3 相关热特征参数

项 目	配方编号				
	1#	2#	4#	6#	7#
残余炭层质量分数	0	0.1	0.15	0.17	0.23
起始降解温度/ $^{\circ}\text{C}$	320	330	335	320	335
最大降解速率温度/ $^{\circ}\text{C}$	400	415	410	410	425

从表 3 可以看出,加入 TCP 和 OMMT 后复合材料的起始降解温度和最大降解速率温度提高

了 10~15 ℃;加入复配阻燃剂后复合材料的起始降解温度最大提高了 15 ℃,最大降解速率温度最大提高了 25 ℃。此外,体现材料阻燃性能的最终残余炭层质量分数的差别最为明显,当温度达到 600 ℃时,NR 无残余,加入复配阻燃剂的复合材料炭层残余量最大,这可能是由于 OMMT 与 TCP 的协同效应提高了 NR 体系的热稳定性能,从而导致体系的最终残余量增大^[7]。

2.4 阻燃性能

对含有不同阻燃剂的 NR 进行燃烧试验得出,纯 NR 极易燃烧,火焰极旺;加入 TCP 或 OMMT 后阻燃性能提高,火焰减小;加入复配阻燃剂后燃烧火焰较小,其中复配阻燃剂中 OMMT 用量为 10 份时,复合材料不易点燃。

TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的极限氧指数如图 2 所示。

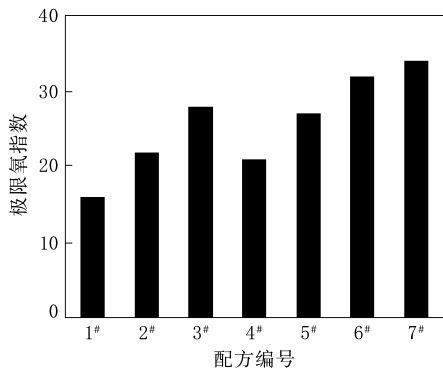


图 2 TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料的极限氧指数

从图 2 可以看出,NR 的极限氧指数仅为 16,极易燃烧,这说明了胶料中加入阻燃剂的必要性。随着不同种类阻燃剂用量的增大,NR 体系的极限氧指数也逐渐增大,说明阻燃剂用量对体系阻燃效果有极为重要的影响。其中 OMMT 和 TCP 复配阻燃剂阻燃效果最好,相应复合材料的极限氧指数最大可达 34,这说明 TCP 不但能提高 OMMT 与 NR 体系的相容性,而且能与 OMMT 起到协同阻燃的效果^[8]。

2.5 阻燃机理分析

NR 的燃烧过程经历受热熔融、热降解、分解、燃烧和延燃过程。TCP、OMMT 及其复配阻燃剂填充 NR 复合材料阻燃机理是:在高温作用

下,NR 大分子分解,但其分解程度受到 OMMT 的阻隔和限制,且硅酸盐片层能够在 NR 复合材料表面形成炭层,减缓燃烧热向未燃烧部分的热反馈以及分解产物向火焰区的扩散,抑制挥发物的产生,起到良好的阻隔作用,从而降低燃烧过程中的热释放速率。TCP 降解产物也能够与 NR 降解产物环化形成更多的炭层,进一步起到隔热、防火和阻燃作用^[9]。TCP 和 OMMT 的磷-硅协同效应增强了 NR 体系的阻燃效果。

3 结论

TCP/OMMT 复配阻燃体系有效提高了 NR 的热稳定性和阻燃性能,与单独采用 TCP 或 OMMT 作阻燃剂的复合材料相比,复配阻燃体系复合材料的物理性能和耐磨性能达到较好的平衡。阻燃机理分析表明,TCP 和 OMMT 的磷-硅协同效应增强了 NR 体系的阻燃效果。

参考文献:

- [1] 李志娟,李青山,杨德志. 走向 21 世纪的新型阻燃剂[J]. 化学工程师,2001,85(4):34-36.
- [2] 李博,刘岚,罗鸿鑫. 有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料的阻燃性能研究[J]. 高分子学报,2007(5):456-461.
- [3] 陈树柏,陈玉坤,贾德民. 天然橡胶/固相改性钙基蒙脱土纳米复合材料的结构与性能[J]. 弹性体,2009,19(2):1-5.
- [4] 孙玉海,傅伟文,刘岚,等. 天然橡胶/固相改性蒙脱土纳米复合材料的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(5):246-249.
- [5] Wang J C, Chen Y H, Jin Q Q. Organic Montmorillonite as Substitute of Aerosilica in Addition-type Liquid Silicone Rubber Systems[J]. Macromol. Chem. and Phys., 2005, 206(24):2512-2520.
- [6] Madhusoodanan K N, Varghese S S. Technological and Processing Properties of Natural Rubber Layered Silicate-nanocomposites by Melt Intercalation Process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3):2537-2543.
- [7] Alex R, Nah C. Preparation and Characterization of Organo-clay-rubber Nanocomposites Via a New Route with Skim Natural Rubber Latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(4):3277-3285.
- [8] Wang J C, Yang S L, Li G, et al. Synthesis of a New-type Carbonific and Its Application in Polyurethane Coating[J]. Journal of Fire Sciences, 2003, 21(1):245-266.
- [9] 王锦成. 膨胀型阻燃剂的研制及其在聚氨酯涂料中的应用[D]. 上海:东华大学,2003.

Application of TCP/OMMT Complex Flame Retardant System in NR Compound

WANG Jin-cheng, CHEN Yue-hui, YANG Ke, ZHENG Xiao-yu

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: The application of tricresylphosphate(TCP)/organic montmorillonite(OMMT) complex flame retardant system in NR compound was investigated. The test results showed that, the thermal stability and flame retardance of NR were effectively improved by adding the complex flame retardant system, and the physical properties and wear resistance were good. The flame retardant mechanism analysis showed that, the flame retardance of NR compounds were improved by synergistic effect between phosphorus and silicon in TCP and OMMT.

Key words: OMMT; complex flame retardant system; NR

米其林最大投资项目沈阳奠基

中图分类号: F276.7; TQ336.1 文献标志码: D

发展节能环保绿色轮胎产业, 中国蕴藏着巨大的市场潜力。2010 年 11 月 21 日, 总投资 14.57 亿美元的米其林沈阳轮胎有限公司高性能子午线轮胎环保搬迁改造及扩产项目奠基仪式在沈阳经济技术开发区举行。这是法国米其林集团最大的投资项目, 也是沈阳市改革开放以来引进的最大外商投资项目。该项目预计 2014 年实现生产线和设备同期安装, 年产能将达到轿车和轻型载重轮胎 1 000 万条、载重轮胎 180 万条、载重轮胎翻新胎面 29.5 万条, 绝大部分是高性能、低滚动阻力的绿色环保轮胎。

出席仪式的有: 中共辽宁省委书记王珉、省长陈政高、副省长郎志刚, 沈阳市市长陈海波, 中国石油和化学工业联合会常务副会长李寿生, 中国橡胶工业协会会长范仁德, 法国驻沈阳总领事馆总领事孔颂龙, 法国米其林集团管理合伙人盛纳德, 米其林(中国)投资有限公司总裁夏逸夫等。国家发改委、工信部、环保部等有关部门的领导也出席了仪式。盛纳德表示, 米其林非常重视在世界新兴市场的投资, 中国尤其是重中之重, 米其林对中国市场的未来充满信心。作为米其林集团战略性的项目, 沈阳新工厂的投资是米其林最重要的投资之一。

沈阳新工厂将采用米其林集团最新技术和先进的生产工艺, 进一步提高中国轮胎产业的生产效率和促进环保升级。如新工厂中全新的成型工艺是米其林现代化制造技术的体现, 实现了从轮胎成型、硫化到质检整个流程的完全自动化。此外, 新工厂还将采用大型设施一次性炼胶工艺, 从而大大减少能源消耗。新工厂生产的绿色环保轮胎不仅节约原材料, 也降低了轮胎的滚动阻力, 从而减少车辆的能源消耗。据介绍, 每 1 000 万条绿色轿车轮胎年可节油约 2.7×10^7 L, 减少二氧化碳排放约 6.8 万 t。载重轮胎也全部是高性能子午线轮胎, 其中 80% 以上是高技术含量的无内胎轮胎。

业内人士表示, 米其林沈阳项目技术起点高, 对国内轮胎行业技术进步和节能环保将起到促进作用, 也将引领国内轮胎新产品的开发和应用。同时, 该项目投资大、规模大, 对国内轮胎企业既是压力也是动力, 将促使国内轮胎行业改变同质化发展现状, 促进行业加快产品结构调整和技术升级。

据了解, 该项目完成后, 加上上海基地的轮胎产能, 米其林在中国的轮胎年产能将扩至轿车和轻型载重轮胎 1 700 万~1 800 万条、载重轮胎 180 万条。

(摘自《中国化工报》, 2010-11-23)