

十溴二苯乙烷/三氧化二锑复合阻燃 丁苯橡胶的协同效应

鲍中村,宗成中

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东 青岛 266042)

摘要:研究十溴二苯乙烷(DBDPE)/三氧化二锑(Sb_2O_3)复合阻燃丁苯橡胶(SBR)的协同效应。结果表明:DBDPE/ Sb_2O_3 协同阻燃 SBR,氧指数可达 26.5%,UL-94 达 V-1 级,热释放速率大幅降低,有一定协同效应;空气气氛下,DBDPE 和 Sb_2O_3 相互促进成炭,且形成的炭层在 800 °C 不分解。

关键词:丁苯橡胶;阻燃;协同效应;热重分析

中图分类号:TQ333.1;TQ330.38

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2014)08-0458-05

丁苯橡胶(SBR)被广泛应用于轮胎和输送带行业,但其极易燃烧并产生大量黑烟,极大地限制了其应用范围。为提高 SBR 的阻燃性能,前人做了许多研究,其中以添加多溴联苯醚(PBDEs)居多,但 PBDEs 高温分解时生成致癌物质,不符合环保要求。十溴二苯乙烷(DBDPE)是一种新型溴系阻燃剂,分子中不含醚键,分解不产生剧毒致癌物质。目前 DBDPE 在塑料等领域应用较多^[1-6],但在橡胶中应用较少。本工作研究 DBDPE 和三氧化二锑(Sb_2O_3)对 SBR 阻燃性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石化齐鲁石化公司产品;DBDPE,山东潍坊寿光卫东化工有限公司产品; Sb_2O_3 ,分析纯,上海试剂四厂产品;炭黑 N330,青岛德固赛化学有限公司产品。

1.2 试验配方

SBR 100,炭黑 N330 40,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 1,促进剂 CZ 0.5,促进剂 DM 0.3,促进剂 TMTD 0.05,硫化剂 2,阻燃剂变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

XSM-1/10-120 型密炼机,上海科创橡塑机

械设备有限公司产品;X(S)K-160 型开放式炼(塑)胶机,上海轻工机械股份有限公司产品;GT-M2000-A 型硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;XLB-D 400×400 型平板硫化机,浙江湖州东方机械有限公司产品;标准型锥形量热仪,英国 FTT 公司产品;TG209F1 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 性能测试

热释放速率采用锥形量热仪按 ASTM E 1354—2013《用氧气消耗热量计测定材料和制品热及可见烟释放率的试验方法》进行测定,热辐射功率为 $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。TG 分析升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 $0 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$,分别在空气和氮气气氛下进行。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂配比

本研究采用 CAD 技术中均匀设计数学模型优化 SBR 阻燃体系配比。试验考察 DBDPE 用量和 Sb_2O_3 用量两个因子,选定 DBDPE 用量范围为 $0 \sim 30$ 份, Sb_2O_3 用量范围为 $0 \sim 10$ 份,设计 7 水平试验,结果见表 1。

从表 1 可见,7 组试样的氧指数均在 20%~27%之间,2 组试样的 UL-94 能够达到 V-1 级。利用 FRCAD 模拟试验,分析 DBDPE 和 Sb_2O_3 对比对 SBR 阻燃体系氧指数的影响,结果如图 1 所示。

作者简介:鲍中村(1987—),男,山东淄博人,青岛科技大学硕士研究生,主要从事高聚物制备及性能表征研究。

表 1 DBDPE 和 Sb ₂ O ₃ 用量及 SBR 体系阻燃性能							
项 目	试样编号						
	1	2	3	4	5	6	7
DBDPE 用量/份	15	10	20	5	0	30	25
Sb ₂ O ₃ 用量/份	5	10	0	1.67	6.67	3.33	8.33
氧指数/%	24.5	23.0	22.5	20.5	21.0	24.5	27.0
UL-94	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格	V-1	V-1

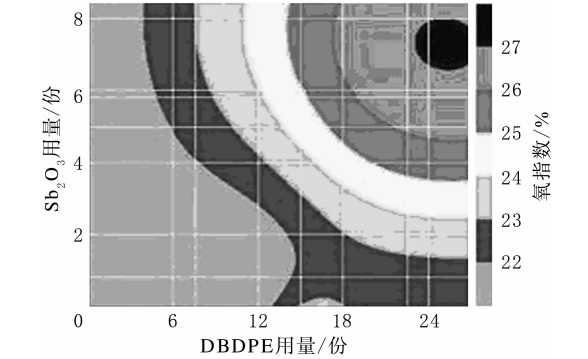


图 1 DBDPE/Sb₂O₃ 对比对 SBR 阻燃体系氧指数的影响

从图 1 可见:当 DBDPE 用量为 24 份左右、Sb₂O₃ 用量为 7 份左右时,SBR 阻燃体系氧指数可达 27%。单独使用 DBDPE 阻燃 SBR,氧指数最高达 23%;而单独使用 Sb₂O₃,氧指数仅为 21%,证实了 DBDPE 与 Sb₂O₃ 存在协同效应。后续试验固定阻燃剂用量为 40 份,为方便用量选择,将 DBDPE/Sb₂O₃ 配比固定为 23/7。

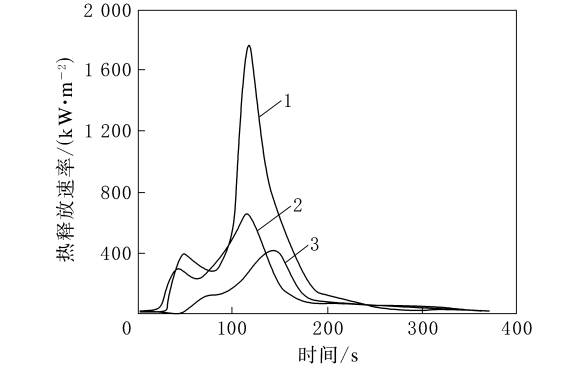
考察 DBDPE 单用和 DBDPE/Sb₂O₃ 并用对 SBR 阻燃体系性能的影响,结果见表 2。

表 2 阻燃剂对 SBR 阻燃体系性能的影响			
项 目	SBR	DBDPE/ SBR	DBDPE/Sb ₂ O ₃ / SBR
氧指数/%	19.0	21.5	26.5
UL-94	不合格	不合格	V-1
拉伸强度/MPa	23.1	19.5	18.2

从表 2 可见,加入阻燃剂 DBDPE 和 DBDPE/Sb₂O₃ 的 SBR 氧指数高于纯 SBR,其中 DBDPE 和 Sb₂O₃ 协同使用可使 SBR 的氧指数提高到 26.5%、UL-94 达到 V-1 级。但加入阻燃剂会降低胶料的拉伸强度。

2.2 热释放速率

热释放速率是指材料燃烧时单位面积内释放的热量,是衡量材料综合火灾性能和潜在火灾危害性的重要参数。纯 SBR 和 SBR 阻燃体系热释放速率曲线见图 2。



1—SBR;2—DBDPE/SBR;3—DBDPE/Sb₂O₃/SBR。

图 2 纯 SBR 和 SBR 阻燃体系热释放速率曲线

从图 2 可见,纯 SBR 的热释放速率曲线先缓慢升高,80 s 开始迅速上升,在 120 s 达到峰值,随后 SBR 有少量残余,热释放速率迅速降低。DBDPE/SBR 体系热释放速率曲线在 16~45 s 之间快速上升,45 s 后阻燃剂发挥作用形成炭层,热释放速率降低,随后炭层遭到破坏,热释放速率继续上升,到 116 s 达到峰值,整个热释放速率曲线呈“后单峰型”。DBDPE/Sb₂O₃/SBR 体系的热释放速率曲线缓慢升高,140 s 达到峰值后缓慢下降,呈“单峰型”,原因可能是 DBDPE/Sb₂O₃ 高温分解时释放大量惰性气体,稀释氧气和气态可燃物浓度,通过内部吸热反应,降低燃烧温度,形成保护膜隔绝空气阻止燃烧,在热释放速率曲线上表现为约 50 s 热释放速率先迅速上升后缓慢上升,随阻燃剂消耗,保护能力下降,到阻燃剂全部受热分解,惰性气体溢出,此时 SBR 未完全分解,热释放速率继续上升出现峰值,最后剩下残余 SBR,曲线下降。这是气相阻燃机理的表现。

热释放速率参数见表 3。峰值热释放速率和平均热释放速率越小,潜在火灾危险越小,阻燃性越好;引燃时间与峰值热释放速率比值越大,达到轰燃时间越长,火灾安全性越高。

表 3 SBR 及 SBR 阻燃体系热释放速率参数			
项 目	SBR	DBDPE/ SBR	DBDPE/ Sb ₂ O ₃ /SBR
引燃时间/s	25	16	48
峰值热释放速率/(kW·m ⁻²)	1 757	651	418
平均热释放速率/(kW·m ⁻²)	510	266	156
引燃时间与峰值热释放速率			
比值/(s·m ² ·kW ⁻¹)	0.014 229	0.024 578	0.114 833

从表3可见,DBDPE/Sb₂O₃/SBR峰值热释放速率为418 kW·m⁻²,比纯SBR降低76%,说明DBDPE和Sb₂O₃协同阻燃SBR有较好效果。DBDPE/Sb₂O₃/SBR试样的平均热释放速率最小,说明DBDPE和Sb₂O₃协同阻燃SBR能明显降低热释放速率,降低材料火灾危害。DBDPE/Sb₂O₃/SBR复合材料引燃时间与峰值热释放速率比值最大,这是由于DBDPE和Sb₂O₃在SBR中燃烧形成骨架致密,轰燃时间延长。

2.3 TG分析

2.3.1 氮气气氛

纯SBR和SBR阻燃体系氮气气氛下的TG和DTG曲线见图3,相关参数见表4。

从图3和表4可见,在氮气气氛下SBR的热质量损失过程有一个质量损失峰,峰值温度为453℃,质量损失率为67.6%,700℃的残炭量为32.7%,推测残分为氧化锌和炭黑。加入阻燃

表4 SBR及SBR阻燃体系氮气气氛下的TG参数

项 目	SBR	DBDPE/ SBR	DBDPE/ Sb ₂ O ₃ /SBR
T _{P1} ¹⁾ /℃	453	428	321
T _{P2} ²⁾ /℃	—	—	451
W ₁ ³⁾ /%	67.6	70.9	14.5
W ₂ ⁴⁾ /%	—	—	50.0
700℃的残炭量/%	32.7	29.6	32.8

注:1),3)第一质量损失区间最大降解速率温度、质量损失率;2),4)第二质量损失区间最大降解速率温度、质量损失率。

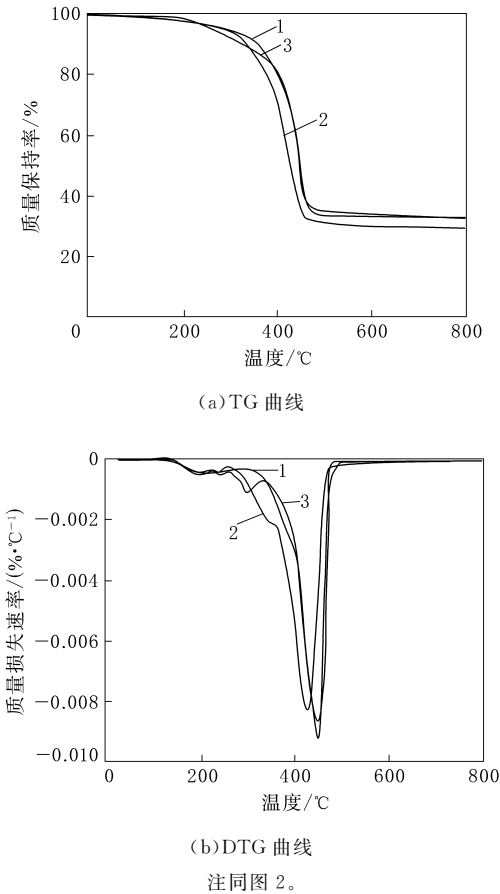
剂的试样比纯SBR残分质量大。在285~363℃之间,DBDPE/SBR的质量损失速率明显大于SBR,这是DBDPE分解造成的。氮气气氛下DBDPE/SBR热质量损失过程有1个明显的质量损失峰,峰值温度为428℃,质量损失率为70.9%。在SBR热分解之前,DBDPE分解释放溴化氢,夺取SBR中高活性的H·,促进SBR提前分解,700℃的残炭量为29.6%。DBDPE/Sb₂O₃/SBR在氮气气氛下的热质量损失过程有2个明显的质量损失峰,峰值温度分别为321和451℃,第一质量损失区间质量损失率为14.5%,应该为阻燃剂DBDPE和Sb₂O₃反生化学反应生成溴氧化锑同时放出三溴化锑气体产生的质量损失峰;第二质量损失区间质量损失率为50.0%,为SBR的热质量损失峰。700℃的残炭量为32.8%,比理论值(27.7%)多5.1%,进一步证实了第一个质量损失峰是两种阻燃剂反应峰。

2.3.2 空气气氛

材料在空气气氛下的热质量损失与实际火灾相似,有助于分析材料阻燃性能。纯SBR和SBR阻燃体系空气气氛下的TG和DTG曲线见图4,相关参数见表5。

空气气氛下SBR热质量损失过程有2个质量损失峰,峰值温度分别为458.5和547.8℃,质量损失率分别为56.3%和28.8%,该配方体系SBR和炭黑质量分数分别为0.588和0.25,因此上述2个质量损失峰应该分别对应SBR的热氧分解和炭黑的分解。800℃的残炭量为7.0%,推测为氧化锌。

空气气氛下DBDPE/SBR的热质量损失过程有3个质量损失峰,峰值温度为297.2,379.8和518.7℃,质量损失率为5.5%,41.4%和47.3%。第一质量损失区间为DBDPE氧化分解



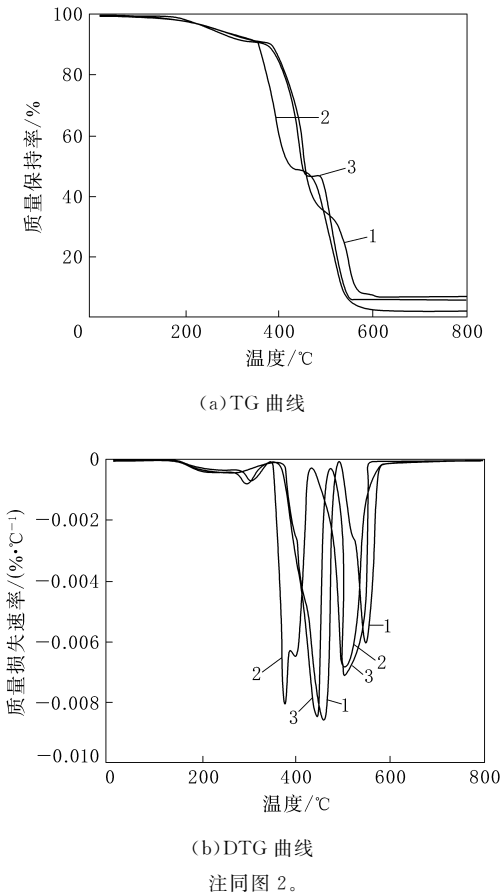


图 4 纯 SBR 和 SBR 阻燃体系空气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

项 目	SBR	DBDPE/ SBR	DBDPE/ Sb ₂ O ₃ /SBR
$T_{P1}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	—	297.2	312.1
$T_{P2}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	458.5	379.8	450.6
$T_{P3}^{3)}/^{\circ}\text{C}$	547.8	518.7	519.7
$W_1^{4)}/\%$	—	5.5	9.4
$W_2^{5)}/\%$	56.3	41.4	44.0
$W_3^{6)}/\%$	28.8	47.3	41.1
800 °C 的残炭量/%	7.0	2.1	5.5

注:1),4)第一质量损失区间最大降解速率温度、质量损失率;2),5)第二质量损失区间最大降解速率温度、质量损失率;3),6)第三质量损失区间最大降解速率温度、质量损失率。形成惰性气体溴化氢。第二质量损失区间为 SBR 受热分解,分解温度比纯 SBR 提前,原因是释放的溴化氢夺取 SBR 中高活性 $\text{H}\cdot$,促使 SBR 提前热分解;同时其质量损失率也比纯 SBR 少 14.9%,原因是溴化氢发生“毯子效应”,残留在 SBR 表面,使其不能与氧气发生反应。第三质量

损失区间是炭黑和 SBR 残留受热分解。空气气氛下 DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 热质量损失过程有 3 个质量损失峰,峰值温度为 312.1, 450.6 和 519.7 °C,质量损失率为 9.4%,44.0% 和 41.1%。第一质量损失区间是 DBDPE 和 Sb_2O_3 发生反应,形成大量惰性气体溴化氢和三氧化二锑。第二质量损失区间是 SBR 受热分解,分解温度较纯 SBR 提前;但 DBDPE 含量减小,热质量损失只比纯 SBR 少 12.3%,原因是 DBDPE 和 Sb_2O_3 反应,生成气体留存于 SBR 表面和内部,使 SBR 不能与氧气反应,这也是导致该体系发烟量高的原因;第三质量损失区间是炭黑和 SBR 残留部分热分解,800 °C 的残炭量为 5.5%,推测为氧化锌和炭层。

2.4 阻燃体系残炭形貌

纯 SBR 和 SBR 阻燃体系燃烧后炭渣扫描电子显微镜(SEM)照片见图 5。

从图 5 可见,纯 SBR 完全燃烧后残渣主要是

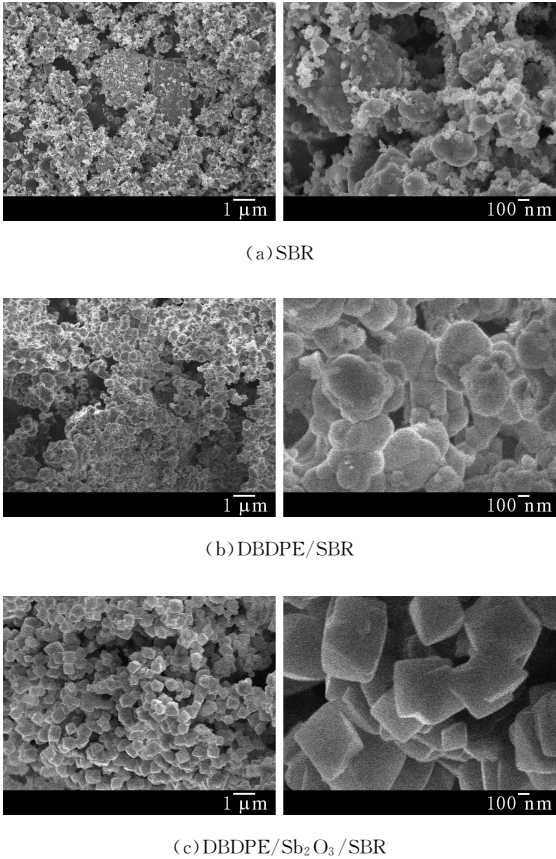


图 5 纯 SBR 和 SBR 阻燃体系燃烧后炭渣 SEM 照片
左侧图放大 1 万倍,右侧图放大 5 万倍。

一些小颗粒炭黑粒子和较大颗粒氧化锌粒子,没有明显炭层出现;局部放大图显示炭黑粒子呈几十纳米团聚堆积在氧化锌颗粒上,两者形成不规则堆积,空隙较大。添加 DBDPE 后,残余物颗粒大小相对均匀并相互紧凑团聚在一起,但存在较大裂痕,局部放大图显示炭渣颗粒变大,团聚更明显,这可能是 DBDPE 分解反应造成的。DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 结构相对有规律,炭渣为棱柱形物质,相对平行排列,可能是 DBDPE 和 Sb_2O_3 协同作用导致;由于燃烧后没有形成有效阻隔性炭层,分析认为 DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 体系阻燃机理为气相阻燃机理。

3 结论

(1)固定阻燃剂用量为 40 份,选择 DBDPE/ Sb_2O_3 配比为 23/7, SBR 阻燃体系氧指数提高到 26.5%, UL-94 达到 V-1 级别。

(2)DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 阻燃体系热释放速率曲线呈“后单峰型”,是气相阻燃机理,其峰值热释放速率和平均热释放速率分别较纯 SBR 降低 76.2% 和 69.4%,说明 DBDPE/ Sb_2O_3 阻燃 SBR 效果很好。

(3)氮气气氛下, DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 有 2 个分离的热质量损失区间,分别是 DBDPE/ Sb_2O_3 和 SBR 的降解峰。空气气氛下, DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 和 DBDPE/SBR 均有 3 个热质量损失区间,是炭黑分解造成的; DBDPE/ Sb_2O_3 使得 SBR 分解提前,进一步印证其阻燃机理是气相阻燃。

(4)DBDPE/ Sb_2O_3 /SBR 阻燃体系燃烧后的 SEM 照片表明阻燃机理是气相阻燃,燃烧后没有形成有效阻隔性炭层。

参考文献:

- [1] 孙凌刚, 周政懋, 李响, 等. 阻燃剂十溴二苯乙烷的合成与应用[J]. 塑料, 2004, 33(1): 60-63.
- [2] 李响, 杨亮, 黄险波, 等. 十溴二苯乙烷阻燃 PBT 性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(4): 75-77.
- [3] 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 23-25.
- [4] Nakajima Yuji, Taniguchi Masahiko. Flame-retardant Fiber and Nonwoven Fabric[P]. USA: USP 5618623, 1997-04-08.
- [5] 李荣勋, 李超勤, 李少香, 等. 十溴二苯乙烷协同三氧化二锑阻燃聚对苯二甲酸丁二醇酯[J]. 塑料工业, 2004, 32(5): 5-7.
- [6] 陈福花, 李荣勋, 陈国昌, 等. 十溴二苯乙烷阻燃改性聚丙烯的研究[J]. 塑料科技, 2004(6): 30-34.

收稿日期: 2014-02-08

Synergistic Flame Retardant Effect of DBDPE and Sb_2O_3 on SBR

BAO Zhong-cun, ZONG Cheng-zhong

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The synergistic flame retardant effect of DBDPE and Sb_2O_3 on SBR composite was investigated. The experimental results showed that with both DBDPE and Sb_2O_3 flame retardants the oxygen index of SBR increased to 26.5%, the composite reached the UL-94 V-1 rating, and the heat release rate decreased significantly. In air atmosphere, DBDPE and Sb_2O_3 could promote the carbon generation and the formed carbon layer did not decompose at 800 °C.

Key words: SBR; flame retardant; synergistic effect; TGA

一种利用废旧轮胎生产高强度橡胶粉的生产方法

中图分类号: X783.3 文献标志码: D

由山东舜合胶业有限公司申请的专利(公开号 CN 102950672A, 公开日期 2013-03-06)“一种利用废旧轮胎生产高强度橡胶粉的生产方法”, 提供了一种利用废旧轮胎生产高强度橡胶粉的生产方法。其生产流程为: 废旧轮胎→胎冠分

离→切块→常温精碎→强力磁选→振动筛选→强力磁选→等温研磨→除尘→成品。即先精选外直径在 90 cm 以上的载重轮胎, 分离出胎冠部分, 利用切块机将胎冠割成块状, 再喂入精碎机, 粉碎成 10~15 mm 的颗粒, 由输送机送入橡胶磨粉机, 然后添加增强剂进行充分混合, 经风冷降温 and 除尘, 生产出高强度橡胶粉(拉伸强度达 17 MPa)。

(本刊编辑部 赵 敏)