

原材料·配方

碱式碳酸镁阻燃天然橡胶复合材料的制备与性能研究

文渊^{1,2}, 章飞¹, 沈家伟¹, 何浏炜^{1,2}

(1. 武汉金发科技有限公司, 湖北 武汉 430000; 2. 金发科技股份有限公司 企业技术中心, 广东 广州 510000)

摘要:在天然橡胶(NR)中添加碱式碳酸镁以制备阻燃橡胶复合材料, 研究碱式碳酸镁对NR复合材料性能的影响。结果表明:随着碱式碳酸镁用量的增大, NR胶料的硫化转矩增大, 焦烧时间缩短, 硫化胶的300%定伸应力和撕裂强度先增大后减小, 氧指数逐渐增大, 阻燃性能提高; 碱式碳酸镁的分解温度范围较宽, 其填充NR硫化胶的残炭较密集, 且均匀地覆盖在硫化胶表面。

关键词:碱式碳酸镁; 天然橡胶; 复合材料; 硫化特性; 物理性能; 阻燃性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)05-0347-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.05.0347



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)的综合性能优异,同时还具备较好的加工性能,被广泛应用于各行各业。NR以及大多数合成橡胶和塑料都属于易燃材料,尤其是NR和烃类合成橡胶,它们在空气中极易燃烧,氧指数较小(约为18%)。其制品也具有可燃性或易燃性,且在燃烧过程中火焰传播速度快,产生大量的烟尘,并释放有腐蚀性、刺激性和毒害性的气体,严重危害人体健康^[1-3]。因此,开发阻燃、低烟、低毒的橡胶制品已成为近年来国内外研究的重点。使橡胶材料具有阻燃性的方法较多,其中最经济、最简便且最实用的方法是添加阻燃剂^[4]。

碱式碳酸镁 $[x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}]$ 的热稳定性较好,分解温度在240~500℃之间。与传统阻燃剂(氢氧化镁和氢氧化铝等)相比,碱式碳酸镁具有更宽的分解温度范围,分解时会吸收大量的热量而降低材料的温度,分解产生大量的水蒸气和二氧化碳而起到减小周围氧浓度的作用,分解产物氧化镁覆盖在材料表面而使其隔绝

氧气与热量,从而阻止燃烧的蔓延^[5-8]。

本工作是在NR中添加碱式碳酸镁以制备阻燃橡胶复合材料,研究碱式碳酸镁对NR复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,海南天然橡胶产业集团股份有限公司产品;碱式碳酸镁,自制;氢氧化镁,上海缘钛化工产品有限公司产品;氢氧化铝,合肥中科阻燃新材料有限公司产品;氧化锌、硬脂酸和硫黄,国药集团化学试剂有限公司产品;防老剂4010NA,浙江黄岩浙东橡胶助剂有限公司产品;操作油,深圳中润通化工有限公司产品;促进剂CBS,东北助剂化工有限公司产品。

1.2 试验配方

NR 100, 阻燃剂(变品种) 50~100, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 1, 操作油

作者简介:文渊(1988—),男,湖北武汉人,武汉金发科技有限公司工程师,硕士,主要从事高分子复合材料的改性研究。

E-mail: 18086017936@163.com

引用本文:文渊,章飞,沈家伟,等.碱式碳酸镁阻燃天然橡胶复合材料的制备与性能研究[J].橡胶工业,2022,69(5):347-351.

Citation: WEN Yuan, ZHANG Fei, SHEN Jiawei, et al. Preparation and properties of flame retardant NR composites with basic magnesium carbonate[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(5): 347-351.

1,70#氯化石蜡 0~27,三氧化二锑 0~15,硫黄 2.5,促进剂CBS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

TY-160型开炼机,江都市天源试验机械有限公司产品;HPE-63型半自动压力成型机,西玛伟力塑胶机械有限公司产品;KY6002型无转子硫化仪,江都市开源试验机械厂产品;LX-A型硬度计,上海伦捷机电仪表有限公司产品;JF-3型氧指数测试仪,江苏正瑞泰邦电子科技有限公司产品;STA-449C型综合热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;JSM-5610LV型扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品。

1.4 试样制备

将生胶在开炼机上塑炼,待塑炼到包辊时分批加入小料、阻燃剂和操作油,待胶料吃粉完毕后进行割炼与翻炼,最后加入硫黄进行混炼与翻炼,薄通5~6次后调节辊距并下片,胶片放置8 h后在硫化平板机上硫化,硫化条件为180 °C × 8 min。

1.5 测试分析

(1) 硫化特性:裁剪5~10 g混炼胶,按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试其硫化特性,测试温度为180 °C。

(2) 物理性能:密度按照GB/T 533—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶密度的测定》进行测试,采用方法A;邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为500 mm · min⁻¹;撕裂强度按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用裤形试样,拉伸速率为500 mm · min⁻¹。

(3) 阻燃性能:氧指数按照GB/T 10707—2008《橡胶燃烧性能的测定》进行测试。

(4) TG分析:测试条件为温度范围 室温~800 °C,氮气气氛,升温速率 20 °C · min⁻¹。

(5) 残炭率:在TG分析中,阻燃橡胶复合材料分解产生的具备隔绝热量与氧气作用的碳物质含量可表征其阻燃效果,其值按下式进行计算:

$$\zeta = \omega_0 - \omega_1$$

式中 ζ ——残炭率,%;

ω_0 ——TG分析中的平衡剩余量,%;

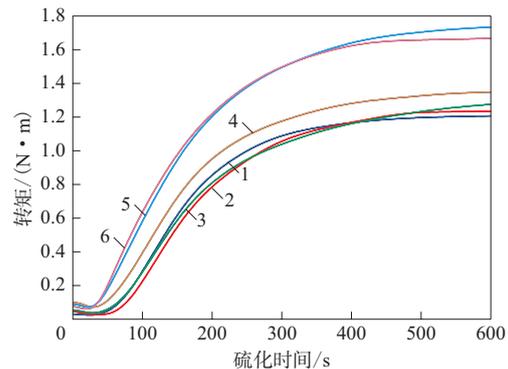
ω_1 ——阻燃剂分解后难挥发物质含量,%。

(6) SEM分析:将燃烧后的试样经喷金处理后用SEM观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

碱式碳酸镁用量对NR胶料硫化特性的影响如图1和表1所示。



碱式碳酸镁用量/份:1—50;2—60;3—70;4—80;5—90;6—100。

图1 不同碱式碳酸镁用量NR胶料的硫化曲线
Fig. 1 Vulcanization curves of NR compounds with different basic magnesium carbonate amounts

表1 碱式碳酸镁用量对NR胶料硫化特性参数的影响
Tab. 1 Effect of basic magnesium carbonate amounts on vulcanization characteristics parameters of NR compounds

项 目	碱式碳酸镁用量/份					
	50	60	70	80	90	100
$F_L/(N \cdot m)$	0.020	0.021	0.031	0.059	0.066	0.054
$F_{max}/(N \cdot m)$	1.214	1.251	1.281	1.353	1.738	1.675
t_{10}/s	93	90	87	76	66	58
t_{90}/s	314	357	394	335	345	304

从图1和表1可以看出,加入碱式碳酸镁后胶料的硫化过程分为3个阶段:诱导期、热硫化期和硫化平坦期。随着硫化时间的延长,胶料的转矩逐渐增大,最后达到硫化平衡,硫化交联反应基本完成。在碱式碳酸镁用量为50~90份时,胶料的 F_L 从0.02 N · m增大到0.066 N · m, F_{max} 从1.214 N · m增大到1.738 N · m,这说明在NR中随着阻燃剂用量的增大,胶料的流动性变差,剪切模量和

硬度提高;在碱式碳酸镁用量为50~100份时,胶料的 t_{10} 从93 s缩短到58 s,硫化速度整体上先减慢后加快^[9]。

2.2 物理性能和阻燃性能

碱式碳酸镁用量对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响如表2所示。

表2 碱式碳酸镁用量对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响

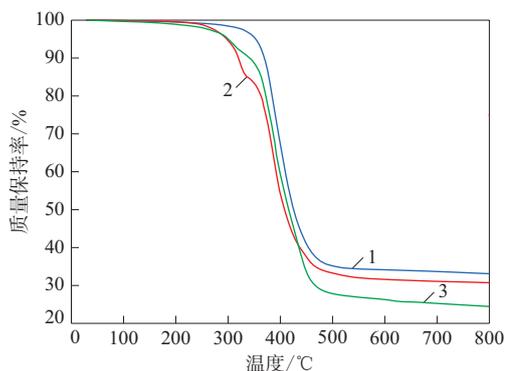
项 目	碱式碳酸镁用量/份					
	50	60	70	80	90	100
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.196	1.224	1.250	1.275	1.303	1.337
邵尔A型硬度/度	52	53	54	54	55	56
300%定伸应力/MPa	8.0	8.7	8.9	9.0	8.6	8.1
拉伸强度/MPa	20.6	19.5	19.1	18.8	14.2	12.0
拉断伸长率/%	462	458	457	428	433	406
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	38	39	42	38	35	33
氧指数/%	22.7	23.1	23.5	23.8	24.3	24.9

从表2可以看出,随着碱式碳酸镁用量的增大,硫化胶的密度和氧指数逐渐增大,邵尔A型硬度总体增大,拉伸强度逐渐减小,拉断伸长率总体减小,300%定伸应力和撕裂强度先增大后减小,二者分别在碱式碳酸镁用量为80和70份时达到最大值。

2.3 TG分析

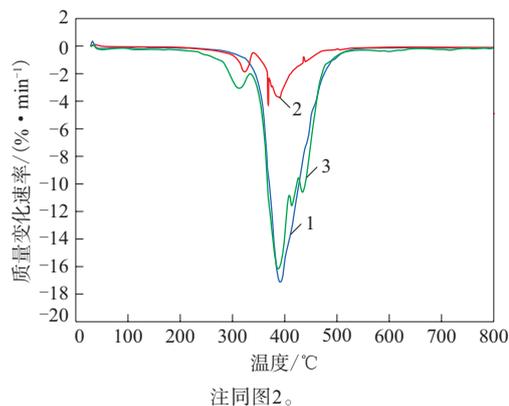
氢氧化镁、氢氧化铝和碱式碳酸镁填充NR硫化胶的TG和微分热重(DTG)曲线分别如图2和3所示(阻燃剂用量为80份)。

从图2和3可以看出:氢氧化镁填充NR硫化胶在300 °C以后开始出现质量损失,质量损失速度较快,在390.9 °C时质量损失率达到最大,在500 °C以后整个质量损失过程趋于稳定,在300~500 °C之间的质量损失包含氢氧化镁的分解与橡胶的热降解,氢氧化镁的分解一般在300~350 °C之间,而橡胶的热降解则在250~550 °C之间;氢氧化铝和碱式碳酸镁填充NR硫化胶在分解过程中都出现了明显的分段现象,氢氧化铝填充NR硫化胶的质量损失分别在200~340 °C与340~500 °C之间,在324和387 °C时出现了质量损失速率峰值,分别为1.8和3.8 %·min⁻¹;碱式碳酸镁填充NR硫化胶分别在313,387,413和433 °C时出现了质量损失速率峰值,且碱式碳酸镁的分解温度范围更宽,在413和



1—氢氧化镁;2—氢氧化铝;3—碱式碳酸镁。

图2 不同阻燃剂填充NR硫化胶的TG曲线
Fig. 2 TG curves of NR vulcanizates filled with different flame retardants



注同图2。

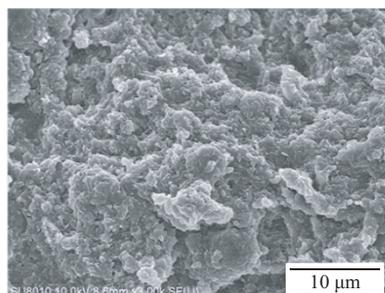
图3 不同阻燃剂填充NR硫化胶的DTG曲线
Fig. 3 DTG curves of NR vulcanizates filled with different flame retardants

433 °C时出现的质量损失为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解失水与释放二氧化碳造成,其中残炭率最大的是碱式碳酸镁填充NR硫化胶(5.9%),其次是氢氧化镁填充NR硫化胶(4.8%),氢氧化铝填充NR硫化胶最小(3.9%)。由此可见,碱式碳酸镁的阻燃效果优于氢氧化镁和氢氧化铝,这是因为硫化胶受热时碱式碳酸镁分解温度范围更宽,分解产生水和二氧化碳,这具有吸热效应和稀释氧气的作用,而分解产物氧化镁有覆盖材料表面的作用^[10-13]。

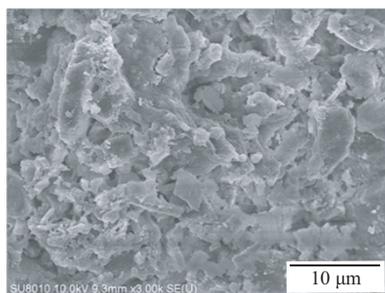
2.4 SEM分析

氢氧化镁、氢氧化铝和碱式碳酸镁填充NR硫化胶燃烧后的SEM照片如图4所示(阻燃剂用量为80份)。

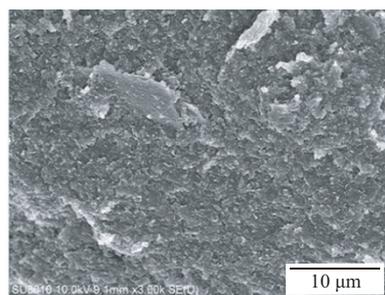
从图4可以看出:氢氧化镁填充NR硫化胶燃



(a) 氢氧化镁



(b) 氢氧化铝



(c) 碱式碳酸镁

图4 不同阻燃剂填充NR硫化胶燃烧后的SEM照片

Fig. 4 SEM photos of NR vulcanizates filled with different flame retardants after combustion

烧后的残炭比较密集;氢氧化铝填充NR硫化胶的残炭量较少,能比较清晰地观察到氢氧化铝分解产物与橡胶基材之间“裸露”的间隙,较少的残炭并不能有效地对橡胶基材进行隔绝保护;碱式碳酸镁填充NR硫化胶的残炭最密集,且均匀地覆盖在橡胶表面。

分析认为,这可能是因为3种阻燃剂的分解温度与分解过程的不同造成的,碱式碳酸镁的分解温度范围最宽,氢氧化镁的分解温度范围次之,氢氧化铝的分解温度范围最窄。NR在250℃左右开始出现质量损失,在310℃左右出现最大质量损失速率,在550℃左右质量损失平衡,因此在NR开始分解时氢氧化铝已经分解,不能对硫化胶起到很

好阻燃保护。氢氧化镁的分解温度在NR的最大质量损失速率温度附近,但是其分解温度范围有限,具有一定的阻燃作用。碱式碳酸镁的分解温度范围较宽,涵盖了NR分解的全温度区间,重要的是碱式碳酸镁分解质量损失率达到了54%,释放的水蒸气与二氧化碳能够有效地稀释周围氧气,并使可燃物碳化形成保护层^[14-15]。

3 结论

(1) 随着碱式碳酸镁用量的增大,NR胶料的硫化转矩增大,焦烧时间缩短,硫化胶的300%定伸应力和撕裂强度先增大后减小,氧指数逐渐增大,阻燃性能提高。

(2) 碱式碳酸镁填充NR硫化胶的残炭率最大,氢氧化镁填充NR硫化胶次之,氢氧化铝填充NR硫化胶最小。碱式碳酸镁的分解温度范围较宽,涵盖了NR分解的全温度区间,其填充NR硫化胶的残炭最密集,且均匀地覆盖在硫化胶表面。

参考文献:

- [1] 夏英,胡林燕,李姿潼,等. 无卤阻燃橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2009,56(2):121-126.
XIA Y, HU L Y, LI Z T, et al. Research progress of halogen-free flame retardant rubber[J]. China Rubber Industry,2009,56(2):121-126.
- [2] 殷小波. 基于天然橡胶的无卤阻燃型及橡胶阻燃技术探究[J]. 科技创新与应用,2013(31):22.
YIN X B. Halogen free flame retardant based on natural rubber and its flame retardant technology[J]. Technology Innovation and Application,2013(31):22.
- [3] 付瑶,刘大晨,张宏亮,等. 环保阻燃体系在三元乙丙橡胶中的应用研究[J]. 沈阳化工大学学报,2013,27(4):338-342.
FU Y, LIU D C, ZHANG H L, et al. Application of environmental friendly flame retardants in EPDM[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology,2013,27(4):338-342.
- [4] 廖小雪,谭海生. 无卤阻燃型天然橡胶的研究[J]. 世界橡胶工业,2008,35(7):13-16.
LIAO X X, TAN H S. Study on halogen-free flame retardant natural rubber[J]. World Rubber Industry,2008,35(7):13-16.
- [5] 王伟,汪艳,张俊,等. 碱式碳酸镁阻燃LDPE/EVA的性能研究[J]. 应用化工,2012,41(6):1106-1108,1111.
WANG W, WANG Y, ZHANG J, et al. Effect of modified basic magnesium carbonate flame retardant on the properties of low density polyethylene/EVA[J]. Applied Chemical Industry,2012,41

- (6): 1106-1108, 1111.
- [6] 张俊, 胡珊, 韩宏昌, 等. 碱式碳酸镁阻燃低密度聚乙烯的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(8): 11-13.
ZHANG J, HU S, HAN H C, et al. Study on properties of low density polyethylene with basic magnesium carbonate flame retardant[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(8): 11-13.
- [7] 姚春花, 吴义强, 胡云楚, 等. 3种无机镁系化合物对木材的阻燃特性及作用机理[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1): 18-23.
YAO C H, WU Y Q, HU Y C, et al. Flame-retardation characteristics and mechanisms of three inorganic magnesium compounds as fire-retardant for wood[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2012, 32(1): 18-23.
- [8] 阮恒, 黄尚顺, 桑艳霞, 等. 花球状碱式碳酸镁的合成及其阻燃性能[J]. 化工技术与开发, 2016, 45(6): 13-16.
RUAN H, HAUNG S S, SANG Y X, et al. Synthesis of spheroidal basic magnesium carbonate and its flame retardant performance test[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2016, 45(6): 13-16.
- [9] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 等. 膨胀型阻燃剂对热硫化硅橡胶阻燃性能的影响[J]. 弹性体, 2011, 21(4): 5-9.
GUO J H, ZENG X R, LI H Q, et al. Effect of intumescent flame retardants on flame-retarded properties of silicone rubber vulcanizates[J]. China Elastomerics, 2011, 21(4): 5-9.
- [10] 张保卫, 谭英杰. 氢氧化铝在丁苯橡胶中的阻燃性研究[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(2): 15-17.
ZHANG B W, TAN Y J. Study on Flame retardance of SBR added Al(OH)₃[J]. Special Purpose Rubber Products, 2003, 24(2): 15-17.
- [11] 闫闯, 程庆魁, 白鹏翔, 等. 无卤复配阻燃剂在天然橡胶胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67(3): 200-204.
YAN C, CHENG Q K, BEI P X, et al. Application of halogen-free composite flame retardant in NR compound[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(3): 200-204.
- [12] 柴德超, 刘大晨. 水滑石/红磷/磷酸三甲苯酯复配体系在丁苯橡胶阻燃中的应用[J]. 沈阳化工大学学报, 2011, 25(3): 256-259.
CHAI D C, LIU D C. Flame retardance of SBR add LDH/MRP/TCP[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology, 2011, 25(3): 256-259.
- [13] 郑楠, 田朋, 朱兴坤, 等. 碱式碳酸镁复合阻燃剂的制备及其阻燃性能研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(2): 47-50.
ZHENG N, TIAN P, ZHU X K, et al. Preparation and flame retardant properties of basic magnesium carbonate composite flame retardant[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(2): 47-50.
- [14] 秦麟卿, 刘以波, 黄志雄, 等. 碱式碳酸镁阻燃环氧树脂的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(4): 19-22, 102.
QIN L Q, LIU Y B, HUANG Z X, et al. Combustion behavior and flame retardation mechanism of epoxy resins blended with basic magnesium carbonate[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(4): 19-22, 102.
- [15] 秦麟卿, 李金桦, 黄志雄, 等. 氯氧镁复合物阻燃环氧树脂的研究[J]. 塑料工业, 2011, 39(2): 94-96.
QIN L Q, LI J H, HUANG Z X, et al. The Research of magnesium oxychloride complex flame retardant in epoxy resin[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(2): 94-96.

收稿日期: 2021-11-14

Preparation and Properties of Flame Retardant NR Composites with Basic Magnesium Carbonate

WEN Yuan^{1,2}, ZHANG Fei¹, SHEN Jiawei¹, HE Liuwei^{1,2}

(1. Wuhan Kingfa Technology Co., Ltd, Wuhan 430000, China; 2. Kingfa Science and Technology Co., Ltd, Guangzhou 510000, China)

Abstract: The flame retardant rubber composites were prepared by adding basic magnesium carbonate to natural rubber (NR), and the effect of basic magnesium carbonate on the properties of NR composites was studied. The results showed that with the increase of the amount of basic magnesium carbonate, the vulcanization torque of the NR compound increased, the scorch time was shortened, the tensile stress at 300% elongation and tear strength of the vulcanizate increased at first and then decreased, the oxygen index gradually increased, and the flame retardancy was improved. The decomposition temperature range of basic magnesium carbonate was wide, and the residual carbon of NR vulcanizate filled with basic magnesium carbonate was dense and evenly covered on the vulcanizate surface.

Key words: basic magnesium carbonate; NR; composite; vulcanization characteristics; physical property; flame retardancy