

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

亢庆卫, 罗权焜

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:分别研究硼酸锌/三氧化二锑、氢氧化铝/三氧化二锑和三氧化钼/三氧化二锑并用体系对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)硫化胶阻燃性能和物理性能的影响。结果表明,硼酸锌/三氧化二锑并用体系可有效提高 MVQ 硫化胶的阻燃性能,并能保持较好的物理性能;氢氧化铝/三氧化二锑并用体系的阻燃效果十分显著,但 MVQ 硫化胶的发烟量稍大;三氧化钼/三氧化二锑并用体系虽可减小 MVQ 硫化胶的发烟量,但阻燃效果不明显,且硫化胶的物理性能受损严重。

关键词:三氧化二锑;硼酸锌;氢氧化铝;三氧化钼;甲基乙烯基硅橡胶;阻燃性能;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.93 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)11-0651-05

硅橡胶是一种无毒、无味,耐高低温、耐臭氧、耐候性和电绝缘性优良的特种橡胶。它在相当宽的温度范围(-70~+250℃)内使用仍能保持橡胶弹性^[1]。硅橡胶本身就具有一定的阻燃性能,但随着应用领域的日益广泛,某些环境对其阻燃性能提出了更高的要求。针对当今世界的环保潮流,阻燃技术中的绿色革命已引起人们极大关注。

三氧化二锑在与卤系阻燃剂或含卤高分子聚合物并用时,因锑卤协同效应而使其具有良好的气体阻燃作用,可提高阻燃效果,至今仍广泛应用^[2]。但是,含卤体系遇火后放出大量的卤化氢气体,不仅对电气开关及各种金属原件有较强腐蚀性,更对人体产生致命的伤害^[3]。由于阻燃剂的加入会破坏材料的物理性能,因此本研究试图将三氧化二锑分别与非卤无机阻燃剂硼酸锌、氢氧化铝、三氧化钼并用来提高硅橡胶硫化胶的阻燃性能,并在硅橡胶的阻燃性能和物理性能之间取得平衡。

1 实验

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),牌号 110-2,相对

分子质量 45 万~70 万,广东新会彩艳有机硅材料有限公司产品;气相法白炭黑,牌号 QS-20A,日本 Tokuyama 公司产品;三氧化二锑,天津石英钟厂霸州市化工分厂产品;氢氧化铝,水分质量分数 0.32~0.35,广东台山化工厂产品;其它助剂均为市售品。

1.2 基本配方

MVQ 100,气相法白炭黑 50,结构控制剂 4,硫化剂双 25 0.8,阻燃剂 变品种、变量。

1.3 仪器与设备

XK-160 型开炼机,广东湛江机械厂产品;MM4130C2 型无转子硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XLB-D250KN 油压平板硫化机,浙江湖州宏图机械厂产品;XXL-2500N 材料拉力机,上海橡胶机械厂产品;XHS-A 型邵氏硬度计,营口市北方检测仪器厂产品;HC-2 型氧指数测定仪,江苏省江宁县分析仪器厂产品。

1.4 试样制备

将 MVQ 在开炼机中包辊,然后依次加入气相法白炭黑、结构控制剂、阻燃剂、硫化剂,薄通 5 次,出片;停放 4 h 后返炼并薄通 10 次,出片,裁片。用无转子硫化仪测定 170℃时的正硫化时间,在 25 t 平板硫化机上模压成型。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测定。

2 结果与讨论

2.1 硼酸锌/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶性能的影响

2.1.1 阻燃性能

三氧化二锑的阻燃机理属于气相阻燃机理,在燃烧初期,首先是熔融过程,在材料表面形成保护膜以隔绝空气,通过内部吸热反应来降低燃烧温度;在高温状态下三氧化二锑被汽化,稀释空气中的氧浓度,从而起到阻燃作用^[4~6]。三氧化二锑的熔点为 656 °C,沸点为 1 425 °C,单独使用时阻燃效果不显著。通常利用三氧化二锑优良的协同效应,将其与其它阻燃剂并用来达到阻燃目的。硼酸锌是无机硼化合物中最重要的阻燃剂,具有阻燃、抑烟、成炭、抑阴燃和防熔滴等多种功能。研究结果^[7]已证明,硼酸锌在 300 °C 以上时能释放结晶水,同时还有助于降低烟密度。

硼酸锌/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响如图 1 所示。

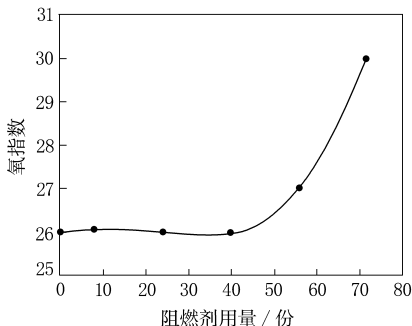


图 1 硼酸锌/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响

硼酸锌/三氧化二锑并用比为 1:1。

从图 1 可以看出,当硼酸锌/三氧化二锑并用量小于 40 份时,MVQ 硫化胶的氧指数基本不变;当并用量大于 40 份后,MVQ 硫化胶的氧指数随并用量的增大而迅速增大;当并用量为 72 份时,MVQ 硫化胶的氧指数达到 30,此时硫化胶燃烧仅产生较少的白烟。可见硼酸锌/三氧化二锑并用体系能有效提高 MVQ 硫化胶的阻燃性能。

2.1.2 物理性能

硼酸锌/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,随着硼酸锌/三氧化二锑并用量的增大,MVQ 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长

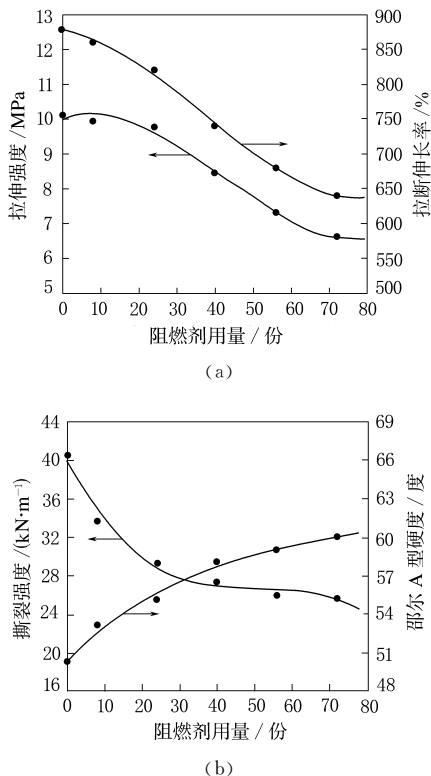


图 2 硼酸锌/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响

注同图 1。

率及撕裂强度均减小,邵尔 A 型硬度逐渐增大;当并用量为 72 份时,MVQ 硫化胶的物理性能仍可保持较好水平。

2.2 氢氧化铝/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶性能的影响

2.2.1 阻燃性能

氢氧化铝在受热温度高于 220 °C 时会放出结晶水,吸收大量热量,从而降低硫化胶温度,阻止硫化胶进一步分解;同时,脱水产生的水蒸汽又能稀释火焰区内可燃性气体,降低燃烧速率,缩短硫化胶离火熄灭时间;氢氧化铝还能促进硫化胶的燃烧区形成炭化层,阻止热和氧进一步进入硫化胶,防止可燃性气体逸出,可避免烟灰的形成,起到较好的阻燃、抑烟作用;另外,氢氧化铝作为填充剂可以降低燃烧物的浓度,从而进一步增强阻燃效果^[8~10]。

氢氧化铝可与诸多金属氧化物产生协同作用,如镍、锌、锰、钴、铅、铁、钛的氧化物,其中铁和铅的氧化物对提高阻燃效率和分散性的作用较为

突出^[11]。

氢氧化铝/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响如图 3 所示。

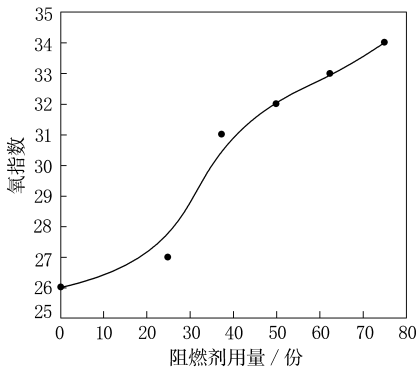


图 3 氢氧化铝/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响

氢氧化铝/三氧化二锑并用比为 4 : 1。

从图 3 可以看出,随着氢氧化铝/三氧化二锑并用量的增大,MVQ 硫化胶的氧指数不断增大;当并用量为 50 份时,MVQ 硫化胶的氧指数为 32,此时硫化胶燃烧仍可见稍多的浓黑烟;当并用量为 75 份时,MVQ 硫化胶的氧指数高达 34。可见氢氧化铝/三氧化二锑并用体系的阻燃效果十分显著。

2.2.2 物理性能

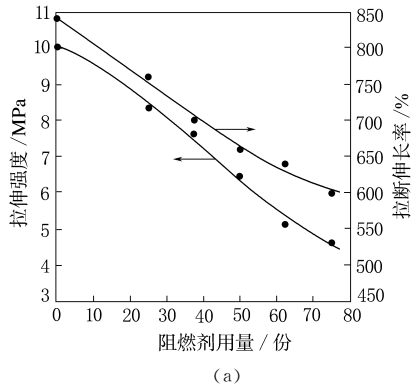
氢氧化铝/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着氢氧化铝/三氧化二锑并用量的增大,MVQ 硫化胶的拉伸强度、拉断伸长率及撕裂强度逐渐减小,邵尔 A 型硬度不断提高;当并用量为 50 份时,MVQ 硫化胶的物理性能仍保持较高水平。

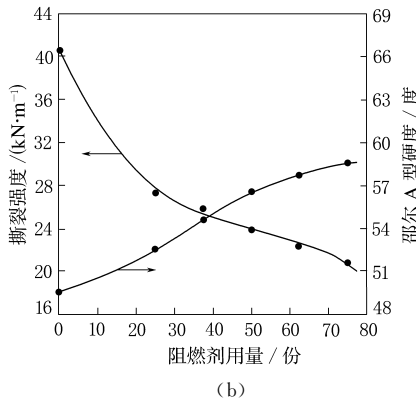
2.3 三氧化钼/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶性能的影响

2.3.1 阻燃性能

三氧化钼兼具阻燃和抑烟的双重功效,其阻燃机理与三氧化二锑的气相阻燃机理不同,它在燃烧时与聚合物形成残碳而保留在残渣中,覆盖于聚合物表面,从而起到阻燃和消烟的作用^[12]。单独使用三氧化钼,不仅添加量大、成本高,而且材料的物理性能会严重受损。据文献^[13]介绍,在塑料中(增塑剂用量较小),三氧化钼的阻燃作用与三氧化二锑相当,并且也具有一定的协同



(a)



(b)

图 4 氢氧化铝/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响

注同图 3。

效应。

三氧化钼/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着三氧化钼/三氧化二锑并用量的增大,MVQ 硫化胶的氧指数呈增大趋势;当并用量达到 72 份时,MVQ 硫化胶的氧指

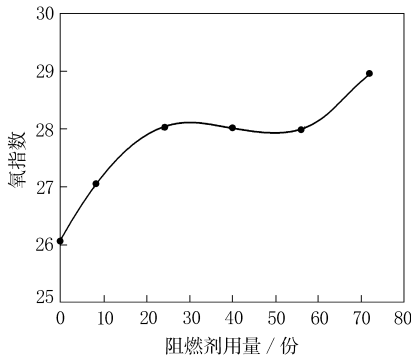


图 5 三氧化钼/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶阻燃性能的影响

三氧化钼/三氧化二锑并用比为 1 : 1。

数只有 29,此时硫化胶燃烧的发烟量明显减小。可见三氧化铈/三氧化二锑并用体系虽能减小硫化胶的发烟量,但阻燃效果不显著。

2.3.2 物理性能

三氧化铈/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响如图 6 所示。

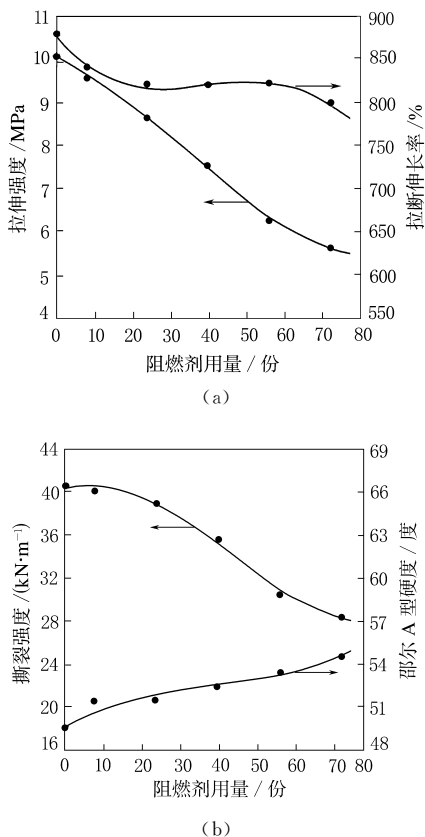


图 6 三氧化铈/三氧化二锑并用体系对 MVQ 硫化胶物理性能的影响

注同图 5。

从图 6 可以看出,随着三氧化铈/三氧化二锑并用量的增大,MVQ 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度明显减小,拉断伸长率呈缓慢下降趋势,邵尔 A 型硬度有一定提高;当并用量为 72 份时,MVQ 硫化胶的物理性能严重受损。

3 结论

(1) 硼酸锌/三氧化二锑并用体系可有效提高 MVQ 硫化胶的阻燃性能,并能保持较好的物理

性能;当并用量为 72 份时,MVQ 硫化胶的氧指数达到 30,此时硫化胶燃烧仅产生较少的白烟。

(2) 氢氧化铝/三氧化二锑并用体系的阻燃效果十分显著;当并用量为 50 份时,MVQ 硫化胶物理性能尚较好,氧指数达到 32,此时硫化胶燃烧仍可见稍多的浓黑烟。

(3) 三氧化铈/三氧化二锑并用体系可明显减小 MVQ 硫化胶的发烟量,但不能显著提高其阻燃性能;当并用量为 72 份时,MVQ 硫化胶的氧指数只有 29,此时硫化胶的物理性能已受到严重损害。

参考文献:

- [1] 徐 僖. 材料科学技术百科全书(上册). 高分子材料部分[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 490-491.
- [2] 胜伟民, 李国雄. 锑、锌、锡的氧化物对高分子物的阻燃效果[J]. 阻燃材料与技术, 1998(4): 8-10.
- [3] 李松岳. 非卤阻燃剂研究的最新进展[J]. 塑料技术, 1995, 16(3): 20-23.
- [4] 陆 伟, 谢萍华. 纸的阻燃技术[J]. 阻燃材料与技术, 1993(1): 6-8.
- [5] 张志新. 阻燃剂发展展望[J]. 阻燃材料与技术, 1995(6): 5-6.
- [6] 姚宝书. 谈氧化锑阻燃剂的性能和发展[J]. 阻燃材料与技术, 1992(4): 25-27.
- [7] 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): 75-78.
- [8] 岳名正, 戴法程. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 1990, 4(2): 53-56.
- [9] 罗权焜, 王真智. 氢氧化铝对 NBR 硫化胶阻燃性能的影响[J]. 橡胶工业, 2000, 47(9): 534-537.
- [10] Barta S, Bielek J, Dieska P. Thermal conductivity and limiting oxygen index of basic rubber blend/aluminum hydroxide particulate composite[J]. Plastics Rubber and Composites, 1999, 28(2): 62-64.
- [11] 李学锋, 陈绪煌, 周 密. 氢氧化铝阻燃剂在材料中的应用[J]. 中国塑料, 1999, 13(6): 79-85.
- [12] 石昌西, 赵瑞容, 蒋汉瀛. PVC 中金属氧化物的抑烟规律[J]. 中国塑料, 1994, 8(4): 41-44.
- [13] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 411-413.

收稿日期: 2004-05-09

Effects of compound flame retardants with Sb_2O_3 on flame retardance of MVQ vulcanizate

KANG Qing-wei, LUO Quan-kun

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of various compound flame retardants with Sb_2O_3 , such as $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ and $\text{MoO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$, on the flame retardance and physical properties of MVQ vulcanizate were investigated. The results showed that the flame retardance of MVQ vulcanizate improved significantly by using $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$, while the physical properties changed little; the better flame retardance was obtained by using $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$, but MVQ vulcanizate would generate more smoke; and the smoke generated by MVQ vulcanizate could be reduced by $\text{MoO}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$, but the flame retardance didn't improve significantly, and the physical properties of vulcanizate deteriorated severely.

Keywords: Sb_2O_3 ; $\text{Zn}_3(\text{BO}_3)_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; MoO_3 ; MVQ; flame retardance

中国台湾区橡胶工业同业公会赴烟台考察

中图分类号: TQ330.38⁺5 文献标识码: D

中国台湾区橡胶工业同业公会理事长、建大工业股份有限公司董事长杨银明一行 9 人于 2004 年 9 月 23~25 日赴烟台考察。考察期间, 台湾客人与烟台新特耐化工有限公司进行了友好交流, 探讨了深入开展合作的前景。

烟台新特耐化工有限公司总经理梅兆斌向客人介绍了新特耐的发展历程和目前生产经营状况。烟台新特耐化工有限公司的前身为烟台芝罘助剂厂, 是一家生产纺织助剂的集体所有制企业, 1995 年转为以生产防老剂为主的橡胶助剂厂。该厂于 2000 年改制为民营企业, 成立了烟台新特耐化工有限公司。公司成立以来, 发展迅速, 产销量不断提高, 产品品种范围不断扩大, 现生产的产品有橡胶防老剂、促进剂、分散剂以及塑料助剂等 4 个系列 20 多个品种。产品广泛应用于轮胎、橡胶制品和塑料制品等领域。

针对我国轮胎行业仍大量使用有毒有害促进剂 NOBS 的状况, 新特耐经过 3 年努力, 成功开发了可替代 NOBS 的新型橡胶硫化促进剂 XT580。XT580 中用含脂肪基的伯胺代替了 NOBS 中含吗啉基的仲胺, 因而不会产生致癌物质亚硝胺, 是一种绿色环保产品。该产品性能完全可与 NOBS 媲美, 优于促进剂 NS, 而且不用更

改配方其它成分便可等量替代 NOBS。因不用添加价格昂贵的防焦剂, 所以不会增加用户的生产成本。该产品自 2004 年 4 月份投放市场以来, 受到轮胎生产厂的广泛青睐, 订单纷至沓来, 在其推动下, 新特耐公司今年的销售额有望突破 6 000 万元。

杨银明理事长代表来访客人对新特耐的热情款待表示了衷心感谢, 对新特耐在短短几年来取得的瞩目成就表示钦佩, 并祝新特耐事业蒸蒸日上。访问团成员建大公司研发一部经理黄钦建议: 要让用户了解 XT580 的化学结构, 以使用户放心使用该产品; 积极在国内外申请专利, 寻求对该产品的专利保护。

杨银明先生对新特耐的促进剂 XT480(促进剂 CZ 与有机活性剂的复合物)和 XT580 很感兴趣, 要求提供样品回台湾作基础分析研究, 以便判断能否合乎其使用要求。

中国橡胶工业协会理事长鞠洪振出席了座谈会, 他赞扬杨银明先生来大陆办厂和积极利用大陆产原材料。他希望烟台新特耐化工有限公司尽可能向建大公司提供详尽的基础资料, 建大公司的应用试验越快开始越好, 祝愿双方合作成功。

这次访问座谈加深了双方的了解, 增进了友谊, 为今后加深合作打下了坚实基础。

(本刊编辑部 涂学忠供稿)