

复合阻燃剂FR602对丁苯橡胶 阻燃性能的影响

贺春江¹, 张国文¹, 党佳², 张宪清², 陈传志²

(1. 中国铁道科学研究院金属及化学研究所, 北京 100081;

2. 中国铁道科学研究院标准计量研究所, 北京 100081)

摘要: 研究复合阻燃剂FR602替代三氧化二锑物对丁苯橡胶(SBR)阻燃性能、硫化特性和物理性能的影响。结果表明, 阻燃剂FR602可以完全替代三氧化二锑与十溴二苯醚组成协效阻燃体系, 胶料具有较大的氧指数及较高的垂直燃烧等级, 阴燃现象显著减少, 硫化特性和物理性能变化不大。

关键词: 复合阻燃剂; 三氧化二锑; 阻燃性能; 丁苯橡胶; 氧指数

卤系阻燃剂阻燃效率高, 价格相对较低, 在我国仍有很大的应用市场^[1]。煤矿用阻燃输送带等橡胶制品的阻燃体系依然以有卤阻燃体系为主。有卤阻燃体系中最有效的阻燃协效剂是三氧化二锑^[2]。但是卤锑复合阻燃体系中的三氧化二锑有一定毒性, 使用受到限制, 而且锑资源有限, 三氧化二锑价格较高, 所以寻求替代三氧化二锑的理想阻燃增效剂是一个迫切需要解决的课题^[3]。上海懋通实业有限公司新推出的复合阻燃剂FR602采用多种阻燃剂复配而成, 主要成分为双季戊四醇和季戊四醇磷酸酯的混合物。该阻燃剂在燃烧过程中膨胀成碳且能与有卤阻燃体系达到协同效应最大化。

本工作初步探讨复合阻燃剂FR602替代三氧化二锑对丁苯橡胶(SBR)性能的影响, 以期为该产品的推广及应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号1502, 中国石化齐鲁石油化工有限公司产品; 炭黑N220, 上海卡博特化工有限公司产品; 十溴二苯醚和三氧化二锑, 济南泰星精细化工有限公司产品; 复合阻燃剂FR602, 上海懋通实

业有限公司产品。

1.2 配方

1[#]配方: SBR, 100; 炭黑N220, 45; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 硫黄, 1.8; 促进剂CZ, 1.3; 促进剂TMTD, 0.2; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4010NA, 1.5; 石蜡, 1.5。

2[#]配方: SBR, 100; 炭黑N220, 45; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 硫黄, 1.8; 促进剂CZ, 1.3; 促进剂TMTD, 0.2; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4010NA, 1.5; 石蜡, 1.5; 十溴二苯醚, 32。

3[#]配方: SBR, 100; 炭黑N220, 45; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 硫黄, 1.8; 促进剂CZ, 1.3; 促进剂TMTD, 0.2; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4010NA, 1.5; 石蜡, 1.5; 十溴二苯醚, 32; 三氧化二锑, 8。

4[#]配方: SBR, 100; 炭黑N220, 45; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 1; 硫黄, 1.8; 促进剂CZ, 1.3; 促进剂TMTD, 0.2; 防老剂RD, 1.5; 防老剂4010NA, 1.5; 石蜡, 1.5; 十溴二苯醚, 32; 阻燃剂FR602, 8。

1.3 试样制备

胶料在开炼机上混炼。SBR包辊后, 依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、十溴二苯醚、三氧化

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2142038)。

二锑和炭黑N220,混炼均匀,加入促进剂CZ、促进剂TMTD、石蜡和硫黄,下片停放48 h后适当返炼。在25 t平板硫化机上硫化试样,硫化条件为160℃×10 min。

1.4 性能测试

拉伸性能和撕裂强度,用上海化工机械四厂生产的Dx11强度10000型电子拉力试验机分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008测试;压缩永久变形,按照GB/T 7759—1996测试,试验条件70℃×24 h,压缩率30%;磨耗量,用高铁检测仪器有限公司生产的GT-7012-D3型辊筒磨耗试验机按GB/T 9867—2008测试;氧指数和垂直燃烧性能,用江苏江宁县分析仪器厂生产的JF-3型氧指数仪和CZF-2型综合垂直燃烧测定仪按照GB/T 10707—2008测试;冲击回弹性,用恒准仪器科技有限公司生产的HZ-1006型冲击回弹测试仪按照GB/T 1681—2009测试;质量保持率,用天津天有利科技有限公司生产的SX2-12-10A型高温箱式电阻炉测试,质量保持率=(烧蚀后试样质量/烧蚀前试样质量)×100%。胶料其他性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

阻燃剂FR602对SBR胶料阻燃性能的影响如表1所示。

从表1可以看出:未添加阻燃剂的1#配方胶料氧指数很小,仅为18%,添加十溴二苯醚的2#配方

胶料氧指数为23.2%,添加十溴二苯醚和三氧化二锑的3#配方胶料氧指数为25.4%,用阻燃剂FR602替代三氧化二锑的4#配方胶料氧指数为27.4%;只使用十溴二苯醚的胶料氧指数较小,且有焰燃烧时间较长,未达到国家标准垂直燃烧等级要求;三氧化二锑与十溴二苯醚有很好的协同阻燃效果,但垂直燃烧存在着阴燃和红碳现象,而使用阻燃剂FR602替代三氧化二锑,不仅使胶料的氧指数提高,而且可以消除阴燃现象。

把直径10 mm、高10 mm的圆柱形试样放在坩锅中,置于马弗炉中在500℃下烧蚀20 min,烧蚀前后试样的外观形貌和质量保持率分别见图1和图2。

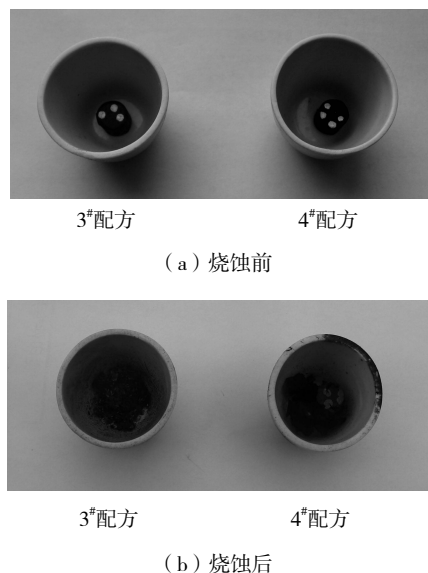


图1 马弗炉烧蚀前后试样外观对比

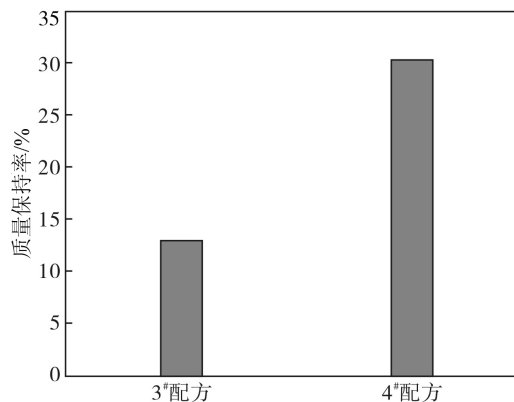


图2 马弗炉烧蚀后试样的质量保持率

项 目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
氧指数/%	18.0	23.2	25.4	27.4
垂直燃烧时间				
t_1/s	> 60	> 60	0	0
t_2/s	—	—	0	0
t_3/s	—	—	> 60	0

注: t_1 为第1次施加火焰后的有焰燃烧时间; t_2 为第2次施加火焰后的有焰燃烧时间; t_3 为第2次施加火焰后的无焰燃烧时间。

从图1和2可以看出,在马弗炉中500℃下烧蚀20 min,添加三氧化二锑的3#配方试样粉化,而添加阻燃剂FR602的4#配方试样只是裂成碎块,且烧蚀后试样的质量保持率明显大于3#配方试样,阻燃性能较好。分析原因,这可能是因为阻燃剂FR602的阻燃机理和三氧化二锑的气相阻燃机理不同,阻燃剂FR602有多种阻燃组分,可以在气相和固相同时起阻燃作用,阻燃效率高,成碳性好,胶料燃烧分解的速度慢,质量保持率高。

2.2 硫化特性和物理性能

阻燃剂FR602对SBR胶料硫化特性和物理性能的影响如表2所示。从表2可以看出,与3#配方胶料相比,4#配方胶料的硫化特性和物理性能无明显变化,这是因为阻燃剂FR602粒径较小,且用量较小,对胶料的硫化特性和物理性能影响非常小。

3 结论

阻燃剂FR602可以完全替代三氧化二锑,与十溴二苯醚组成协效阻燃体系,用于提高SBR胶料的阻燃性能。与三氧化二锑胶料相比,阻燃剂FR602具有较大的氧指数和较高的垂直燃烧等级,阴燃现象显著减少,硫化特性和物理性能无明显变化。

表2 阻燃剂FR602对SBR胶料硫化特性和物理性能的影响

项 目	3#配方	4#配方
硫化仪数据 (160℃)		
M_L / (dN·m)	2.18	2.22
M_H / (dN·m)	20.19	20.51
t_{10} / min	1.47	1.54
t_{90} / min	4.50	4.49
硫化胶性能 (160℃ × 10 min)		
邵尔A型硬度/度	72	72
100%定伸应力/MPa	2.9	2.9
300%定伸应力/MPa	12.0	11.6
拉伸强度/MPa	21.8	21.3
拉伸伸长率/%	465	453
压缩永久变形/%	19.7	20.5
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	40
体积磨耗量/cm ³	161.5	165.1
回弹值/%	30.5	30.5

参考文献:

- [1] 欧育湘, 李建军. 阻燃剂——性能、制造及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [2] 张小燕. 阻燃剂的生产现状及发展前景[J]. 塑料工业, 2011, 39(4): 1-5.
- [3] 戈兆凤. 锑环境效应的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2011, 28(7): 649-653.

Effect of Composite Flame Retardant FR 602 on the Flame Retardant Properties of SBR

He Chunjiang¹, Zhang Guowen¹, Dang Jia², Zhang Xianqing², Chen Chuanzhi²

(1. Metals and Chemistry Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China; 2. Standards & Metrology Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: In this study, the influence of composite flame retardant FR602 on the flame retardant property, curing characteristics and physical properties of SBR was investigated. FR602 was applied in the compound to replace flame retardant antimony trioxide. The experimental test results showed that, comparing with antimony trioxide, by using FR602 in the flame retardant system with decabromodiphenyl oxide, the compound possessed higher limiting oxygen index and higher rating in vertical burning test, smoldering phenomenon was significantly reduced, and the curing characteristics and physical properties of the vulcanizates change little.

Keywords: composite flame retardant; antimony trioxide; flame retardant; SBR; oxygen index