

科学研究

氢氧化物阻燃剂的改性 及其对乙丙橡胶/苯基硅橡胶共混胶性能影响研究

赵思伟 钱家盛* 苗继斌 夏 茹 陈 鹏 杨 斌

(安徽大学化学化工学院,安徽省绿色高分子材料重点实验室,合肥 230601)

摘 要 采用硬脂酸(SA)和硅烷偶联剂 KH570 对阻燃剂氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)进行表面改性,并将其填充到乙丙橡胶(EPR)/苯基硅橡胶(MPVQ)共混胶中,利用红外光谱、锥形量热仪等手段对改性效果及共混胶性能进行表征。结果表明:改性剂成功包覆到阻燃剂表面,且 KH570 改性效果最佳。当 KH570/MH 填充量在 20% (质量分数)时,复合材料的极限氧指数(LOI)由 27.6 增加到 36.3,总热释放量从 62.31mJ/m² 降低到 34.39mJ/m²,最大热释放速率从 349.54kW/m² 降至 269.32kW/m²,且老化性能更好。

关键词 氢氧化镁,氢氧化铝,表面改性,乙丙橡胶,苯基硅橡胶,阻燃性能

Study on modification of hydroxide flame retardant and its effect on EPR/MVPQ blend

Zhao Siwei Qian Jiasheng Miao Jibin Xia Ru Chen Peng Yang Bin

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Anhui Province
Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, Hefei 230601)

Abstract The flame retardants of magnesium hydroxide(MH) and aluminum hydroxide(ATH) were modified on the surface by stearic acid(SA) and silane coupling agent KH570 and then filled in ethylene-propylene rubber (EPR)/phenyl silicone rubber (MPVQ) blend. The modified effect and the performance of blend were characterized by infrared spectroscopy and cone calorimeter, etc. The results showed that the two modifiers were successfully coated onto the surface of flame retardant, and the comprehensive performance of KH570 modified MH-filled blend was the best. Compared with the blank sample without flame retardant, when the filling amount was 20%, the tensile strength of composite increased from 5.79MPa to 6.93MPa, the oxygen index LOI increased from 27.6 to 36.3, the total heat release decreased from 62.31mJ/m² to 34.39mJ/m², the maximum heat release rate went down from 349.54 kW/m² to 269.32 kW/m² and aging performance was better.

Key words magnesium hydroxide, aluminum hydroxide, surface modification, ethylene propylene rubber, phenyl silicone rubber, flame retardant property

两种或多种橡胶共混,可以兼有两种或两种以上的优异性能^[1-2],从而获得综合性能优异的共混胶。将乙丙橡胶(EPR)与苯基硅橡胶(MPVQ)共混能够改进 EPR 的耐热性,同时可以提高共混胶的阻燃性能和电绝缘性^[3-4]。EPR/MVPQ 共混胶的耐候性好,但阻燃性能不佳,经阻燃改性后可提升其阻燃性能,并扩展其应用领域。无机氢氧化物阻燃

剂氢氧化镁(MH)和氢氧化铝(ATH)因其无毒无害、成本低,已成为最常用的阻燃剂^[5-6]。然而其作为阻燃剂在材料中的填充量要达到 40—50 份以上才具有可见的阻燃效果,且无机粉体与基体相容性差,导致复合材料机械性能下降^[7]。为此,在提高 MH 和 ATH 阻燃效率的同时,促进其在基体中的分散十分必要。目前,氢氧化物改性方法主要有:表

基金项目:国家自然科学基金(51273001)

作者简介:赵思伟(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为阻燃共混胶材料。

联系人:钱家盛(1965-),男,教授,博士研究生导师。

面改性^[8]、涂覆改性^[9]、超细化改性^[10]、协同增效^[11]等。李又兵等^[12]以密胺树脂为囊材制备出微胶囊化 MH 阻燃剂并添加至硅橡胶中,结果表明:添加同等份密胺树脂改性 MH 的硅橡胶,拉伸强度提高了 16.3%,极限氧指数(LOI)提高了 27%。王艳飞等^[13]采用油酸作为 ATH 阻燃剂的改性剂,当改性剂用量 2.5%,改性温度 90℃,改性时间 45min,油酸改性后的 ATH 与聚合物相容性得到显著增强。

本研究通过选用硬脂酸 SA 和硅烷偶联剂 KH570 对无机氢氧化物 MH、ATH 进行表面改性处理,以 EPR/MVPQ 共混胶为基体橡胶材料,从改性剂的种类和改性机理角度对比研究了改性效果及改性 MH 和 ATH 对共混胶力学性能、老化性能及阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

二元乙丙橡胶胶(EPR,G168),美国埃克森美孚公司;苯基硅橡胶生胶(MPVQ,120-1),上海中骏化工公司;硫化剂 DBPH、硬脂酸,合肥安邦化工有限公司;KH570,南京曙光化工公司;氢氧化镁(MH)、氢氧化铝(ATH),天津光复精细化工公司;其他试剂均为市售。

傅里叶红外光谱仪(NEXUS-870 型),美国 Nicolet Instrument 公司;接触角张力仪(DSA10-MK2 型),德国 KRUSS 公司;拉伸试验机(UMT-2000 型),深圳市新三思材料检测有限公司;邵氏硬度计(LX-A 型),乐清市艾德堡仪器公司;氧指数测试仪(HC-2CZ 型),南京上元分析仪器公司;锥形量热仪(CTT 型),莫帝斯燃烧技术公司。

1.2 MH 或 ATH 表面改性

称取一定量 MH 或 ATH 和去离子水置于 250mL 烧瓶内,保持液固比在 4—5,搅拌 20min,使 MH 或 ATH 分散均匀,将其置于水浴锅中,加入相对于 MH 或 ATH 质量 8%(wt,质量分数,下同)的 SA 或 KH570,升温至 80℃ 搅拌 4h。反应完成后,用去离子水洗涤 5 次,再将无机粉末放入真空干燥箱 50℃ 条件下干燥 24h,制得改性 MH 或 ATH。

1.3 EPR/MVPQ 共混胶的制备

称量 EPR 生胶并加到开炼机中,待其包辊后依次加入防老剂、部分白炭黑和羟基硅油,待混炼均匀后再将 MPVQ、剩余的白炭黑及羟基硅油和相容剂分多次加入,依次加入氧化铈、MH 或 ATH,反复混炼制得混炼胶,然后在 170℃ 的平板硫化机上于

10MPa 压力下硫化 15min,得到 EPR/MPVQ 共混胶。

实验配方表见表 1。此表为基础配方表,其中 MH 或 ATH 的用量为变量,其他配方为:白炭黑 40,羟基硅油 10,DBPH 2,防老剂 MBZ/MC 2/2,氧化铈 3。

表 1 实验配方表

样品 编号	EPR	MPVQ	MH	SA/ MH	KH570/ MH	ATH	SA/ ATH	KH570/ ATH
1	70	30	0	0	0	0	0	0
2	70	30	20	0	0	0	0	0
3	70	30	0	20	0	0	0	0
4	70	30	0	0	20	0	0	0
5	70	30	0	0	0	20	0	0
6	70	30	0	0	0	0	20	0
7	70	30	0	0	0	0	0	20

2 结果与讨论

2.1 改性 MH 及改性 ATH 的红外光谱分析

图 1 为改性前后 MH 的红外谱图。由图可知,3700 和 1400~1500cm⁻¹ 处为 MH 上 O—H 的伸缩和弯曲振动峰。SA 改性 MH 在 2920 和 2838cm⁻¹ 处出现了甲基、亚甲基中的 C—H 特征峰,证明了表面改性层的存在。KH570 改性 MH 不仅在 2922cm⁻¹ 处出现了 C—H 特征峰,而且在 1096cm⁻¹ 处出现了 Si—O 特征峰^[14],表明 KH570 成功包覆在 MH 上。与改性前相比,改性后 MH 在 3700cm⁻¹ 处的 O—H 特征峰强度明显减弱,说明改性剂在 MH 表面发生了化学键合反应。

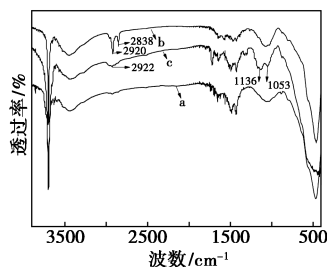


图 1 改性前后 MH 的红外谱图

(a:未改性 MH;b:SA 改性 MH;c:KH570 改性 MH)

图 2 为改性前后 ATH 的红外谱图。由图可知,3650 和 1500cm⁻¹ 附近为 ATH 上的 O—H 特征峰,1000cm⁻¹ 处为 Al—O 键的特征峰。SA 改性 ATH 在 2915 和 2830cm⁻¹ 处也出现了明显的

—CH₃、—CH₂ 特征吸收峰,而 O—H 峰变小,证明硬脂酸 SA 成功改性了 ATH。KH570 改性 ATH 在 2930cm⁻¹ 处也出现 C—H 伸缩振动峰。另外, KH570 改性 ATH 在 1020cm⁻¹ 处特征峰的峰强大于 ATH 和 SA 改性 ATH,这是因为此处是 Al—O 与 Si—O 特征峰叠加的结果,此外 3650cm⁻¹ 处 O—H 峰的强度也有一定程度的减小,也证实了 KH570 成功表面改性 ATH。

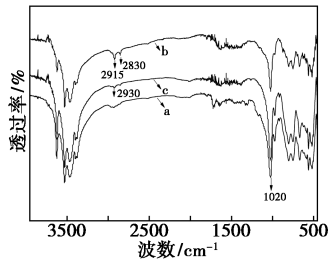


图 2 改性前后 ATH 的红外谱图

(a:未改性 ATH;b:SA 改性 ATH;c:KH570 改性 ATH)

2.2 MH 和 ATH 的接触角分析

改性前后 MH 和 ATH 的接触角变化情况见图 3。由图可知,未改性 MH 的疏水性略优于未改性 ATH,MH 和 ATH 的接触角分别为 15°和 8°。经 SA 和 KH570 改性后 MH 的接触角分别增加到 49°和 57°,SA 和 KH570 改性后 ATH 的接触角也分别增至 46°和 55°。这是因为 SA 包覆在 MH(或

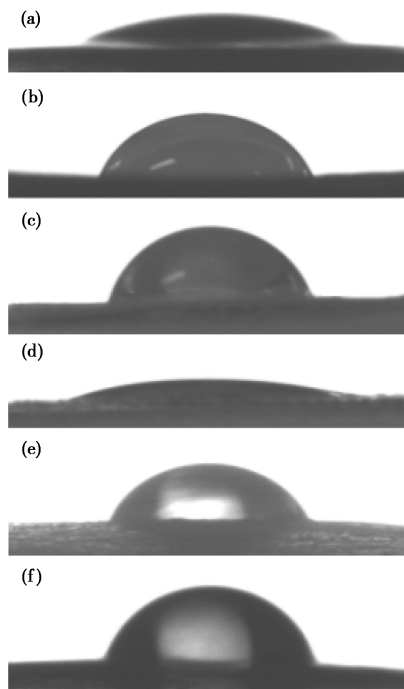


图 3 改性前后 MH 和 ATH 的接触角变化情况图

[(a)未改性 MH;(b)SA 改性 MH;(c)KH570 改性 MH;
(d)未改性 ATH;(e)SA 改性 ATH;(f)KH570 改性 ATH]

ATH)表面形成新界面,而甲基、亚甲基等基团具有强疏水性,导致 MH(或 ATH)表面性能改变^[15-16]。而 KH570 在对 MH(或 ATH)的改性过程中,自身经过水解产生硅羟基,硅羟基能与 MH(或 ATH)表面羟基反应使其包覆在粉体表面,从而改善了 MH(或 ATH)的疏水性能^[17-18]。相比 KH570 改性,SA 改性后的 MH(或 ATH)表面会残余一些极性基团,从而导致改性后的产物亲水性强,疏水性弱。因此,经 KH570 改性后的 MH(或 ATH)具有更强的疏水性能。

2.3 改性 MH/ATH 对共混胶力学性能的影响

在以前的研究中本课题组探讨过共混比对 EPR/MPVQ 共混胶一系列性能的影响,发现共混比为 70:30(质量比,下同),共混材料具备良好的耐热性和阻燃性,同时能保持较高的力学性能,成本相对较低,因此选用 EPR/MPVQ:70/30 共混胶作为橡胶基体。此外添加 MH 和 ATH 虽然能显著提升共混胶阻燃性能,但研究发现,其用量越大,共混胶的力学性能损失越大,综合考虑选用 20%(wt,质量分数,下同)MH 或 ATH 阻燃剂,研究其改性前后对共混胶各项性能的影响。

SA 和 KH570 改性前后 MH(或 ATH)对共混胶力学性能的影响见表 2。由表可知,加入 20 份未改性阻燃剂 MH(或 ATH)后共混胶的力学性能变差,且 MH/EPR/MPVQ 的力学性能优于 ATH/EPR/MPVQ。这是因为 MH 的疏水性大于 ATH,因此 MH 和橡胶基体的相容性相对较好,力学性能较高。SA(或 KH570)改性 MH 后,共混胶拉伸强度有所提升,其中 KH570 改性 MH 对共混胶的拉伸强度提升最为显著,从空白样的 5.79MPa 提高到 6.93MPa。这是因为改性后的 MH(或 ATH)疏水性增大,与橡胶相容性变好,在基体中形成更为致密的网状结构,导致共混材料的拉伸强度提高,由于 KH570 自身还有 Si—O 键,与苯基硅橡胶结构相似,因此 KH570 改性的 MH(或 ATH)与橡胶基体相容性更好,表现出更出色的力学性能。在断裂伸长率上,由于改性后 MH(或 ATH)-橡胶网状结构更加紧密牢固,分子链难以滑移运动,柔性下降,导致断裂伸长率变差。此外,改性 MH(或 ATH)共混胶的力学性能在 200℃×12h 老化条件下的保持率有一定程度的提高,其中相比于空白样 EPR/MPVQ,KH570/MH/EPR/MPVQ 老化后拉伸强度保持率从 77.2%提升至 81.0%,断裂伸长率从 74.4%增至 79.5%。这是因为改性 MH(或 ATH)

与共混胶之间的界面结合力增强,限制了橡胶分子链段在高温老化条件下的运动和断裂。同时,共混胶在经历热老化过程中会产生过度交联反应,因而其弹性减弱。

表 2 MH(或 ATH)对共混胶力学性能的影响

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
拉伸强度/MPa	5.79	5.71	6.21	6.93	4.74	5.36	5.68
断裂伸长率/%	634.96	616.78	574.20	559.51	568.35	481.47	494.13
邵氏 A 硬度	49	51	52	48	52	55	53
200℃×12h 老化							
拉伸强度							
保持率/%	77.2	73.2	80.7	81.0	70.5	74.7	78.9
断裂伸长率							
保持率/%	74.4	72.3	77.1	79.5	71.6	76.3	80.4
硬度变化	+6	+6	+9	+8	+5	+7	+7

2.4 改性 MH(或 ATH)对共混胶阻燃性能的影响

共混胶的阻燃性能测试结果见表 3。由表可知,加入阻燃剂 MH(或 ATH)后共混胶的阻燃性能明显改善:极限氧指数明显提高,熄灭时间变短表

明阻燃程度得到提升,同时燃烧后的成炭率呈增加趋势。此外,共混胶燃烧过程中的氧气释放量、总热释放量及热释放速率均有一定程度的降低;并且由于 MH 疏水性好于 ATH,在共混胶中的相容性更好,因此添加 MH 后共混胶的阻燃性能要优于添加 ATH。而经过 SA 和 KH570 改性后的阻燃剂进一步提高了共混胶的阻燃性能,其中 KH570 改性 MH 的提升效果最大,共混胶的极限氧指数由不加任何阻燃剂样品的 27.6 增至 36.3,总热释放量从 62.31MJ/m² 降低到 34.39MJ/m²,最大热释放速率也从 349.54kW/m² 降至 269.32kW/m²。未改性无机粉体疏水性差,在橡胶基体中分散性不好,导致橡胶在燃烧时速度不均一,阻燃性能不稳定。而改性后的 MH(或 ATH)粒子的疏水性增大,这些无机粒子能均匀分散在橡胶基体中,导致燃烧速度均匀,因而共混胶的阻燃性能变好。同时 KH570 改性后 MH(或 ATH)表面的亲油性更强,与有机基体共混胶之间的相容性更优,因此阻燃性能表现最佳。

表 3 MH(或 ATH)对共混胶燃烧性能的影响

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
极限氧指数/%	27.6	33.3	34.7	36.3	32.4	34.9	35.6
点燃时间/s	42	43	44	56	47	50	58
熄灭时间/s	613	572	548	565	563	584	552
总热释放量/(MJ·m ⁻²)	62.31	52.78	45.39	34.39	54.30	42.35	39.78
氧气消耗量/g	38.3	32.1	26.7	21.2	28.4	27.8	23.1
最大热释放速率/(kW·m ⁻²)	349.54	321.64	283.49	269.32	312.10	260.04	268.92
平均热释放速率/(kW·m ⁻²)	135.7	124.5	118.4	95.3	133.2	89.3	130.2
单位质量产热率/(MJ·kg ⁻¹)	213.035	192.664	141.424	123.025	203.619	127.234	136.783
成炭率/%	38.0	49.0	55.9	53.8	47.5	55.1	50.7

3 结论

本方法成功将 SA 和 KH570 分别包覆在 MH 和 ATH 表面;改性后 MH(或 ATH)的接触角变大,疏水性能得到明显的改善。掺入改性 MH(或 ATH)的共混胶拉伸强度明显上升,其中 KH570 改性 MH 填充共混胶后拉伸强度由未加阻燃剂样品的 5.79MPa 提升至 6.93MPa;老化后拉伸强度保持率从 77.2%提高到至 81.0%,断裂伸长率保持率从 74.4%增至 79.5%。此外,SA(或 KH570)改性 MH(或 ATH)均能提高复合材料的阻燃性能,其中 KH570 改性 MH 的共混胶阻燃性能最佳,其极限氧指数提高到 36.3,总热释放量下降到 34.39MJ/m²,

最大热释放速率降低到 269.32kW/m²。

参考文献

- [1] 刘杰斐.氟橡胶-氢化丁腈橡胶共混胶粘合剂与内聚强度[J].橡胶参考资料,2016,46(3):27-29.
- [2] Moustafa A B, Mounir R, Miligy A A E, et al. Effect of gamma irradiation on the properties of natural rubber/styrene butadiene rubber blends [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2016, 9: 124-129.
- [3] 殷俊, 陈朝霞, 艾书伦, 等. 三元乙丙橡胶共混改性的研究进展 [J]. 合成橡胶工业, 2015, 38(3): 244-248.
- [4] Xu Y, Gao Q, Liang H, et al. Effects of functional graphene oxide on the properties of phenyl silicone rubber composites [J]. Polymer Testing, 2016, 54: 168-175.

(下转第 132 页)