

有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料的阻燃性能研究*

李 博 刘 岚** 罗鸿鑫 罗远芳 贾德民

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用机械混炼插层法制备有机蒙脱土/天然橡胶(TMT/NR)纳米复合材料.使用X-射线衍射(XRD)和红外表征了有机蒙脱土的结构特性,并用锥形量热仪测试了纳米复合材料的燃烧性能.结果表明,有机蒙脱土/NR纳米复合材料的热释放速率(HRR)、生烟速率(SPR)等较纯天然橡胶、未改性蒙脱土/NR复合材料均有所降低,表现出较好的阻燃性能.通过对纳米复合材料的燃烧性能和燃烧残余物分析,探讨了该体系的阻燃机理.

关键词 天然橡胶,有机蒙脱土,插层,纳米复合材料,阻燃性能

天然橡胶(NR)作为通用的橡胶材料,被广泛用于汽车、飞机轮胎、胶带、胶管、防水材料,及胶鞋、手套、电器配件等,和人们的生活息息相关.但是一般天然橡胶氧指数在17左右,容易燃烧,并且会在燃烧过程中释放大黑烟,因此天然橡胶的阻燃非常重要.传统的卤素类阻燃剂可以达到很好的阻燃效果,但其会在燃烧过程中释放有毒的卤化氢气体,对人体、环境造成危害;而无机阻燃填料往往需要很高的添加量才能满足阻燃要求,却影响材料的使用性能^[1,2].目前天然橡胶的阻燃大多还是采用含有卤素的阻燃剂,随着人们对环保以及对材料性能要求的提高,开发研制新型有效的、环境友好的阻燃剂体系已成为研究的热点.

近年来,随着人们对纳米技术的深入研究,利用纳米的尺寸的一些特殊效应来实现阻燃,引起人们的重视.纳米阻燃剂一般包括纳米粉体和层状硅酸盐两大类.纳米粉体主要为纳米氢氧化镁、纳米氢氧化铝等,但是他们的添加量一般都要达到30份以上才表现出较好的阻燃效果.而利用插层技术制备的有机层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料与传统填充聚合物相比,不仅能改善聚合物基体的力学性能、气体阻隔性能和耐溶剂性能,还具有潜在的阻燃性和燃烧自熄特征^[3-5]等特点.刘向峰等^[6]对原位聚合法制得的聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料进行研究发现,随着有机蒙脱土的加入,聚合物的热释放速率(HRR)、峰值热释放

速率(PHRR)、质量损失速率(MLR)、生烟速率(SPR)都有明显的降低. Gianelli 等^[7]的研究表明5%的有机改性蒙脱土的加入能明显降低聚合物的热释放速率和峰值热释放速率.但是,目前对于有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合体系的阻燃性的研究报道还不多见.本文利用锥形量热仪对有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料的阻燃性能进行了初步研究,通过分析复合材料的热释放速率、质量损失速率、烟释放速率以及燃烧残余炭渣形貌等重要参数,探讨了该体系的阻燃机理.

1 实验部分

1.1 主要原料

天然胶(NR)3#烟片胶马来西亚产;蒙脱土(MMT)南海市非金属开发公司;氧化锌(ZnO)广州市东红化工厂;硬脂酸(SA),促进剂CZ(*N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺)、DM(2,2'-二硫代二苯并噻唑),防老剂4010NA(*N*-异丙基-*N'*-苯基对苯二胺),硫黄(S),有机改性剂C(磷酸三丁酯),纳米Mg(OH)₂都是市售工业品.

1.2 主要设备

XK-160双滚开炼机(152×305 mm),上海橡胶机械一厂产品;25t电热式平板硫化机,上海橡胶机械一厂产品;JR2010型无转子硫化仪,台湾优肯科技股份有限公司产品;日本理学Hitachirfx-III型XRD仪;Hitachi RFX-65FTIR红外吸收光谱仪;锥形量热仪,标准型,英国FTT公司.

* 2006-04-21 收稿,2006-06-30 修稿.国家自然科学基金(基金号 50573021)、广东省自然科学基金团队项目(基金号 39172)、高校博士点专项基金(基金号 20020561006)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: pslulian@scut.edu.cn

1.3 有机蒙脱土(TMT)的制备

把 100 g 蒙脱土溶于乙醇,加入约 2 mL 的浓硫酸并搅拌 30 min,洗涤、过滤两次,洗去硫酸 把改性剂 C 溶于乙醇,滴入一定量的乙酸,控 pH 值 4 左右,常温下搅拌 30 min 把前面两步的产物混合搅拌 2~3 h,烘干、研磨、过筛即得到有机蒙脱土 TMT.

1.4 制备有机蒙脱土/天然橡胶(TMT/NR)纳米复合材料

按表 1 的配方配料,按质量份(phr)数配比. 配制好的 NR 试样在双滚开炼机上炼制,开始和结束分别薄通 5 次,双滚的温度在 60℃ 以下,时间控制在 10 到 15 min 之间.压片在 25t 平板硫化机上,硫化温度为 143℃,硫化时间在硫化仪上测定,模具为尺寸为 170 mm×120 mm×4 mm,压好的样片用裁刀裁成尺寸为 100 mm×100 mm×4 mm 样片.

Table 1 Formulations of NR/MMT and NR/TMT compounds(phr)

Sample	NR	ZnO	SA	CZ	DM	4010NA	S	MMT	TMT	Mg(OH) ₂
1	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5		0	
2	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5	10		
3	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5		10	
4	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5		20	
5	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5		30	
6	100	5	2	1.5	0.5	1.5	1.5			30

1.5 表征与测试

1.5.1 X-ray 衍射(XRD) 为研究有机插层剂或聚合物插层前后蒙脱土层间距所发生的变化,用 D/MAX-YAD 型阳极转靶 X 射线衍射仪记录扫描. CuKα 辐射源(波长 λ = 0.1542 nm),石墨单色器,扫描范围 2θ = 1°~50°.

1.5.2 红外测试 由 Hitachi RFX-65FTIR 吸收光谱仪测定,KBr 压片.

1.5.3 TEM 测试 硫化胶试样用 LKB-2088 型超薄切片机在 -120℃ 以下冷冻切片,在 JEM-100CX 型透射电子显微镜下观察并拍照.

1.5.4 燃烧性能测试 用英国 FTT 公司的标准型锥形量热仪(Cone calorimeter)进行燃烧性能测试,主要研究材料的热释放速率、质量损失速率、生烟速率以及质量变化,热辐射功率为 35 kWm⁻².

2 结果与讨论

2.1 样品结构的表征

本文利用具有一定阻燃作用的磷酸三丁酯作

为改性剂对蒙脱土进行有机插层反应,研制出层间含有磷酸基团的有机改性蒙脱土(TMT),并利用 XRD 和 FTIR 对其插层改性进行了表征.

2.1.1 XRD 分析 图 1 为 MMT、TMT 及 TMT/NR 纳米复合材料的 XRD 图谱.从图中可以看出,MMT 的(001)面的衍射峰出现在 7.06°处,TMT 的(001)面的衍射峰出现在 5.76°.由 Bragg 方程可以算出,MMT 的层间距为 1.25 nm,TMT 的层间距为 1.53 nm,可见有机改性后所制得的层间距增大了 0.28 nm,这表明有机分子已进入蒙脱土的层间,实现了蒙脱土层间的有机改性.

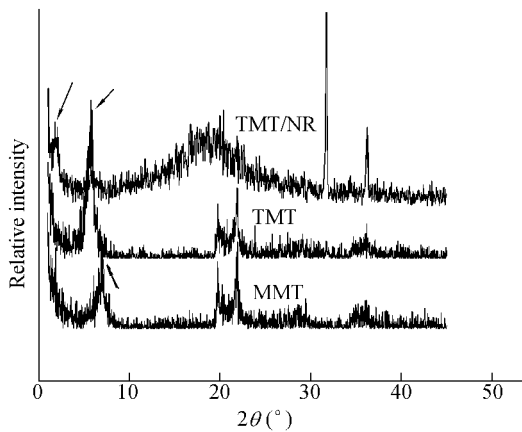


Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of MMT, TMT and TMT/NR

对于机械混炼插层法制备的 TMT/NR 纳米复合材料,XRD 图谱中在 2.18°出现了一个新的衍射峰,说明在硫化过程中,橡胶大分子链对蒙脱土片层进一步插层,层间距扩大至 4.06 nm,使得蒙脱土片层在橡胶基体中达到纳米级分散,从而制备了有机蒙脱土/橡胶插层纳米复合材料.

2.1.2 红外分析 采用 FTIR 对抽提后的改性蒙脱土进行了分析.图 2 为 TMT 和 MMT 的红外

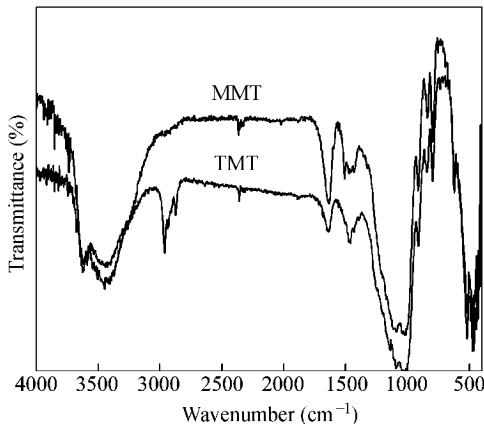


Fig. 2 FTIR spectrum of TMT and MMT

光谱对比图, TMT 的谱图中在 2950 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 处出现了 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, 在 1140 cm^{-1} 处出现 $\text{P}=\text{O}$ 的吸收肩峰, 此为改性剂 C 的磷酸基团的特征峰. 这进一步表明改性剂分子进入到蒙脱土的层间, 实现了蒙脱土层间的有机改性.

2.1.3 TEM 分析 图 3 是 TMT/NR 纳米复合材料的 TEM 照片. 图中白色透明的部分是橡胶基体, 黑色的细线代表蒙脱土的晶层. 蒙脱土晶层以细线状均匀分散在橡胶基体中, 部分有一定的取向, 部分呈散乱状分布, 片层长 $100\sim 200\text{ nm}$, 厚度为 $10\sim 20\text{ nm}$, 片层间距 $30\sim 50\text{ nm}$. 由此可见, 橡胶大分子链插入到了蒙脱土片层中间, 进一步撑大了层间距, 使得无机片层在橡胶基体中达到了纳米级分散, 形成了插层纳米复合材料.

2.2 燃烧性能测试

锥形量热仪是以氧消耗原理为基础的新一代聚合物材料燃烧测定仪. 它不受燃料类型、是否

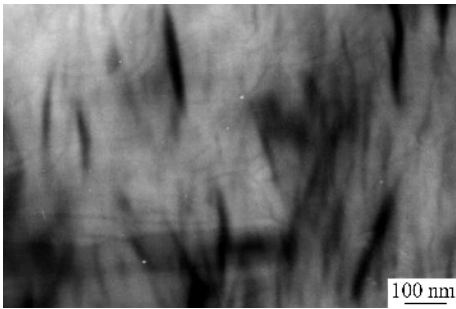


Fig. 3 Transmission electron microscope images of TMT/NR nanocomposite with 10 phr TMT

完全燃烧等因素的影响, 可以获得准确的热释放速率(HRR)、总释放热(THR)、有效燃烧热(EHC)、点燃时间(TTI)、烟及毒性参数、质量变化参数(MIR)等. 由于与大型实验结果相关性好等优点, 现已成为火灾科学中最具代表性的测试方法.

采用锥形量热仪对 NR、MMT/NR、TMT/NR 和纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 复合材料的燃烧性能进行了测试, 其结果见表 2.

Table 2 Cone calorimeter summary for samples

Sample	NR	MMT/NR (10/100)	TMT/NR (10/100)	TMT/NR (20/100)	TMT/NR (30/100)	$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ (30/100)
Time to ignition (s)	29	26	25	32	27	36
Average EHC ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	29.3	28.3	28.3	29.1	27.1	31.1
Peak HRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	1222	732	679	577	644	566
Average HRR ($\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$)	630	508	472	382	365	378
Average MLR ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	0.32	0.36	0.30	0.29	0.14	0.32
Combustion residue (%)	6.91	11.6	13.5	16.4	21.6	19.7

2.2.1 点燃时间 点燃时间是衡量燃烧性能的一个重要指标. 由表 2 可知, 加入 10 份 MMT 或者 10 份的 TMT 并未使材料的点燃时间延长, 反而有所缩短. 这是由于蒙脱土片层阻隔了材料表面的热量向基体内部传导, 使得热量在聚合物的表面富集, 从而更快达到燃点, 点燃时间缩短. 添加更多份量的蒙脱土后, 蒙脱土对聚合物起到了稀释的作用, 这时材料的点燃时间增加. 而添加纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合体系, 在加入 30 份的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 后, 点燃时间较长, 表现出较好的阻燃作用.

此外, 从表 2 还可以看出, 蒙脱土复合材料和空白硫化胶的平均 EHC 相差不大, 即有机蒙脱土的阻燃机理是固相阻隔机理.

2.2.2 热释放速率和峰值热释放速率 热释放速率(HRR)指单位面积样品释放热量的速率, 其最大值为峰值热释放速率(peak HRR). HRR 和 peak HRR 的值越大, 表明火焰越大, 有更多的热

量传递到材料表面. 材料的热裂解速度必然也加快, 火灾危险性增加. 因此, HRR 是评价火灾危害性的最重要参数.

由图 4 可知, 与纯 NR 相比, 加入一定量的 TMT 后, TMT/NR 纳米复合材料的 peak HRR 和平均 HRR 的值明显降低, 并且峰值出现的时间延后. 当 TMT 加入的量为 20 份的时候, peak HRR 和平均 HRR 的值进一步下降, 但下降趋势减缓. 这是由于橡胶大分子插层后形成了插层型纳米复合材料, 蒙脱土的片层对层间大分子产生了一定的阻隔保护作用. 在燃烧时蒙脱土还可以在材料表面形成隔离层, 有效阻碍燃烧热向未燃部分传递, 以及分解产物向火焰区扩散, 减缓了挥发物产生的速率, 从而使聚合物的 HRR 和 peak HRR 降低.

当 TMT 加到 30 份时, TMT/NR 纳米复合材料具有更低的平均 HRR, 但是 peak HRR 的值有所增加, 可见, 单纯的增加有机蒙脱土的量并不能很好的改善复合材料的阻燃性能. TMT 添加量太多

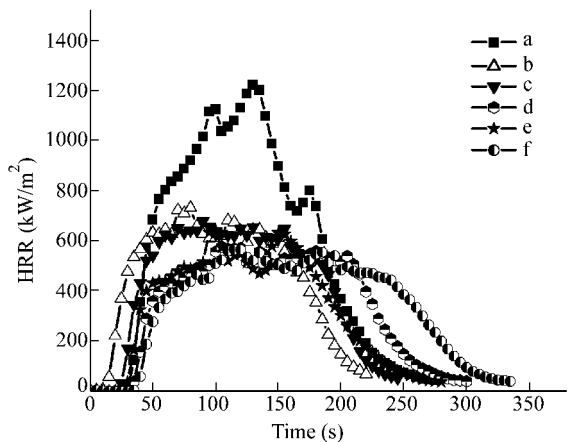


Fig. 4 Heat release rates of pure NR, TMT/NR, MMT/NR and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$
a) Pure NR ; b) MMT/NR 10 phr ; c) TMT/NR 10 phr ; d) TMT/NR 20 phr ; e) TMT/NR 30 phr ; f) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 30 phr

反而使得 TMT 自身团聚,不利于形成阻隔层.在与未改性蒙脱土 MMT/NR 复合体系的对比中,可以发现,加入 10 份 TMT 比 10 份 MMT 的复合体系具有更低的 peak HRR 和平均 HRR 值,改性后的蒙脱土片层能更好地在橡胶基体中实现纳米级分散,因而具有更好的阻燃性能.同时,添加 20 份的 TMT 的复合体系与添加 30 份的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合体系的 peak HRR 和平均 HRR 的值相当,说明添加 20 份的 TMT/NR 纳米复合材料已经表现出较好的阻燃效果.

2.2.2.3 质量损失速率 质量损失速率 (MLR) 表示聚合物在燃烧时质量损失的变化速度,反映聚合物材料在一定辐射强度下的热解速度和热解行为.

图 5 中可以看出,加入 10 份 MMT 或 TMT 的复合材料和 NR 相比,质量损失速率并没有明显降低,随着 TMT 份数的增加,质量损失速率稍有降低.加入 20 份 TMT 的复合体系(图 5d)与加入 30 份的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的复合体系(图 5f)在燃烧 200 s 之前具有较为接近的质量损失速率,而在 200 s 之后由于蒙脱土片层的阻燃作用抑制了燃烧,质量损失率也随之下降.此外,由于橡胶是交联的聚合物网络,在燃烧过程中没有熔融过程,只有大分子链的断裂、分解、燃烧,有局部过热现象,会产生一小部分的飞溅物,使得质量损失速率的曲线上出现一些跳跃的点.

2.2.2.4 生烟速率 生烟速率 (SPR) 是表征生烟快慢的速率参数.由图 6 知,TMT/NR 纳米复合材

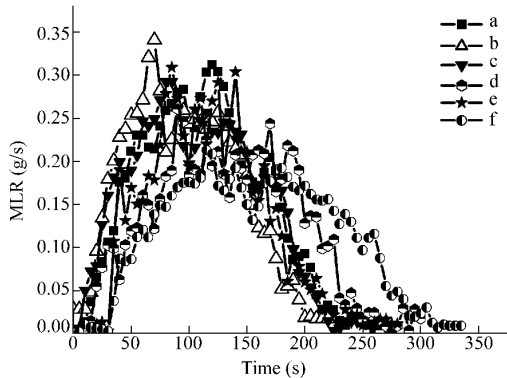


Fig. 5 Mass loss rates (MLR) of pure NR, TMT/NR, MMT/NR and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$
a) Pure NR ; b) MMT/NR 10 phr ; c) TMT/NR 10 phr ; d) TMT/NR 20 phr ; e) TMT/NR 30 phr ; f) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 30 phr

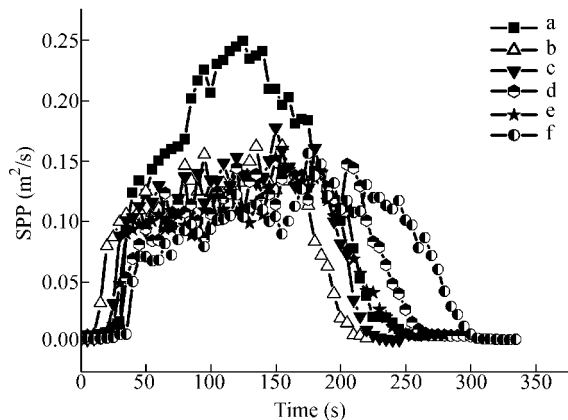


Fig. 6 Smoke production rates (SPR) of pure NR, TMT/NR, MMT/NR and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$
a) Pure NR ; b) MMT/NR 10 phr ; c) TMT/NR 10 phr ; d) TMT/NR 20 phr ; e) TMT/NR 30 phr ; f) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 30 phr

料的 SPR 值比纯 NR 的 SPR 值有明显的降低,并随着 TMT 的加入量的增加而进一步的降低.加入相同份数的有机蒙脱土比未改性的蒙脱土有更好的 SPR 值.这是由于蒙脱土片层具有很强的吸附作用,能够吸附生成的炭,从而降低了燃烧的生烟速率,使有机蒙脱土/天然橡胶纳米复合材料具有良好的抑烟效果.

2.2.2.5 燃烧残余 质量损失 (mass loss) 曲线反应了样品质量随时间变化的情况,曲线斜率越大,质量减小越快.由图 7(c),图 7(b) 可知,TMT/NR 和 MMT/NR 复合材料的质量损失曲线变化都比纯 NR 的质量损失曲线变化平缓,而 TMT/NR 的燃烧残余物更多,说明 TMT 有更好的成炭作用.加入 10 份数 TMT 和加入 10 份 MMT 的质量损失曲线斜率基本相同,表明 10 份改性蒙脱土与未改性蒙脱

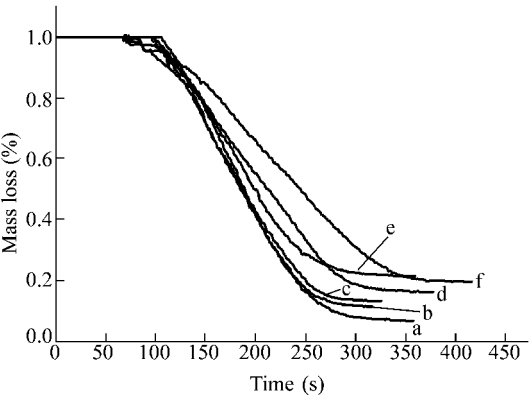


Fig. 7 Mass loss of pure NR,TMT/NR,MMT/NR and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$
a) Pure NR ;b) MMT/NR 10 phr ;c) TMT/NR 10 phr ;d) TMT/NR 20 phr ;e) TMT/NR 30 phr ;f) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 30 phr

土对体系的质量损失率相当.但当 TMT 添加至 20 份时,图 7(d)的斜率明显变缓,质量损失率变小,阻

燃效果较好.对于加入 30 份纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以得到更加平缓的质量损失曲线.对比图 7(e)和图 7(f),TMT 比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有更好的成炭作用,这在燃烧残余物照片上也可清楚看到(图 8).

2.3 燃烧残余物形貌分析

样品燃烧后的残余物的形貌有很大的不同,图 8 是不同添加量的 TMT/NR 燃烧残余物的形貌,纯 NR(图 8a)基本上没有什么残余物,而添加未改性蒙脱土 MMT(图 8b)及纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ (图 8c)复合体系的燃烧残余物表面有少量炭层,而 TMT/NR 纳米复合材料的燃烧残余物表面有较多炭层,进一步证明有机蒙脱土具有更好的成炭作用.由于片层在橡胶基体中的纳米级分散,使得片层在燃烧过程中结块成炭.但是在保持样品的燃烧炭形貌方面,有机蒙脱土还有待进一步提高.

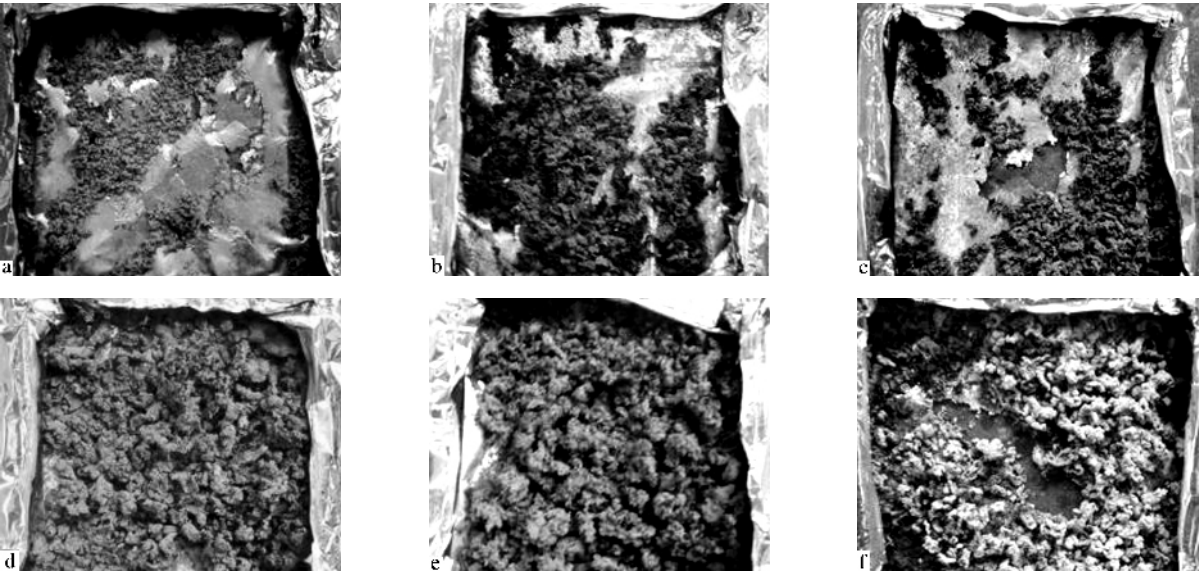


Fig. 8 Char residues of pure NR,TMT/NR,MMT/NR and $\text{NR}/\text{Mg}(\text{OH})_2$
a) Pure NR ;b) MMT/NR 10 phr ;c) TMT/NR 10 phr ;d) TMT/NR 20 phr ;e) TMT/NR 30 phr ;f) $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{NR}$ 30 phr

由以上对材料结构、燃烧性能以及燃烧残余物形貌的比较分析发现,蒙脱土经过插层处理后,不仅层间的无机环境变为有机环境,亲油性增加;而且有利于橡胶大分子的插层及蒙脱土片层在基体中的纳米级分散.橡胶大分子链插层后,一方面蒙脱土会对层间大分子产生一定的阻隔作用,另一方面蒙脱土能够促使 TMT/NR 复合材料燃烧表面形成炭层,炭层能够减缓燃烧热向未燃部分的热反馈以及分解产物向火焰区的扩散,抑制了挥发物产生,起到了良好的阻隔作用,从而能降低燃

烧过程中的热释放速率.同时,蒙脱土良好的吸附作用可以吸收一部分成炭,降低生烟速率.因此,有机插层蒙脱土的加入可以赋予材料较好的阻燃性和抑烟性^[8].

综上所述,采用机械混炼插层法制备了有机蒙脱土/NR 纳米复合材料,实现了无机片层在橡胶基体中的纳米级分散.该纳米复合材料能有效降低天然胶的 HRR 值,而且表现出良好的吸附成碳作用,明显改善了天然胶的抑烟效果.可见,有机蒙脱土/天然橡胶(TMT/NR)纳米复合材料是一

种新型具有阻燃效能且环境友好的阻燃材料.

REFERENCES

1 Lin Hailan(蔺海兰),Liao Shuangquan(廖双泉),Liao Jianhe(廖建和). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),2005,28(4) 241 ~ 247
2 Liao Xiaoxue(廖小雪),Tan Haisheng(谭海生). Chinese Journal of Tropical Agriculture(热带农业科学),2005,24(3) 70 ~ 75
3 Gilman J W. Clay Sci,1999,15 31 ~ 49
4 Lee J,Takekoshi T,Giannelis E. Mater Res Soc Symp Proc,1997,457 513 ~ 518
5 Gllman J W,Kashiwagi T,Lichtenhan J D. Sampe J,1997,33(4) 40 ~ 46
6 Liu Xiangfeng(刘向峰),Zhang Jun(张军),Lu Xiaodong(陆晓东),Wu Guobin(吴国斌). China Plastics(中国塑料),2002,16 23 ~ 26
7 Gianelli W,Camino G,Tabuani D,Bortolon V,Savadori T,Monticelli O. Fire Nater,2006,30 333 ~ 341
8 Liu Xiangfeng(刘向峰),Zhang Jun(张军),Zhang Heping(张和平). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2004,(5) 650 ~ 655

STUDIES ON FLAME RETADANCY OF THE ORGANOCLAY/
NATURAL RUBBER NANOCOMPOSITES

LI Bo, LIU Lan, LUO Hongxin, LUO Yuanfang, JIA Demin

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The organoclay (TMT)-natural rubber (NR) nanocomposites were prepared by mixing intercalation method.The structure of organoclay was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and FTIR.The heaf release rate and the smoke production of the TMT/NR nanocomposites are lower than those of montmorillonite/NR composites. The experimental flammability and mass loss curve were analyzed, and the flame retardant mechanism of TMT/NR was discussed.The results indicate that TMT/NR nanocomposites is a flame retardant and environmentally friend system.

Key words Natural rubber, Organoclay, Nanocomposites, Intercalation, Flame retardant