

橡塑助剂

壳聚糖包覆三聚磷酸钠微胶囊-可膨胀石墨协同 阻燃天然/杜仲并用胶

刘艳吉¹, 程欣宇¹, 李政¹, 付琬璐², 李庆鹏^{1,2}, 王娜^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳先进涂层材料产业技术研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以三聚磷酸钠 (STPP) 为芯材, 壳聚糖 (CS) 为壁材, 通过离子凝胶法成功制备了微胶囊 CS@STPP。采用 SEM、FTIR 及 TG 对所制备的微胶囊形貌、化学结构和热性能进行了表征。将 CS@STPP 与可膨胀石墨 (EG) 以一定比例添加到天然/杜仲 (NR/EUG) 并用胶中, 探究 CS@STPP 与 EG 之间的协同作用对 NR/EUG 阻燃性能的影响。采用极限氧指数 (LOI)、垂直燃烧测试 (UL-94)、锥形量热仪、拉曼光谱、SEM 和电子万能试验机对 NR/EUG 并用胶的阻燃性能进行了分析。结果表明, 当 $m(\text{CS@STPP}) : m(\text{EG}) = 4 : 1$ 时, 制备的 NR/EUG 并用胶 (记为 FRBR-5) 阻燃效果最优, 这归因于 CS@STPP 与 EG 的协同作用使形成的炭层结构更稳定致密、连续性更好。此外, FRBR-5 的燃烧性能显著降低, 其 LOI 达到 28.4%, UL-94 达到 V-0 等级, 最大热释放速率为 471.7 kW/m^2 。

关键词: 壳聚糖; 三聚磷酸钠; 微胶囊; 天然橡胶; 杜仲橡胶; 橡塑助剂

中图分类号: TQ332.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1250-07

Chitosan coated sodium triphosphate microcapsules-expandable graphite synergistic flame retardant natural rubber/eucommia ulmoides gum

LIU Yanji¹, CHENG Xinyu¹, LI Zheng¹, FU Wanlu², LI Qingpeng^{1,2}, WANG Na^{1,2*}

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Preparation and Application of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Research Institute of Industrial Technology for Advanced Coating Materials, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Sodium tripolyphosphate (STPP) and chitosan (CS) were used as core material and wall material to prepare microcapsules CS@STPP by ionic gel method. The surface morphology, chemical structure and thermal property of microcapsules were characterized by SEM, FTIR and TG. The effect of synergistic effect between CS@STPP and expandable graphite (EG) on flame retardant performance of natural rubber/eucommia ulmoides gum (NR/EUG) was investigated by adding CS@STPP and EG to NR/EUG in a certain proportion. The flame retardancy of NR/EUG was analyzed by limiting oxygen index (LOI), vertical combustion test (UL-94), cone calorimeter, Raman spectroscopy, SEM and electronic universal testing machine. The results showed that the prepared NR/EUG with $m(\text{CS@STPP}) : m(\text{EG}) = 4 : 1$ (denoted as FRBR-5) had the best flame retardant effect, which was attributed to the synergistic effect of CS@STPP and EG to the formation of more stable and compact carbon layer structure and better continuity. In addition, the combustion performance of FRBR-5 was significantly reduced, with LOI of 28.4% and UL-94 reaching V-0 rating, and the maximum heat release rate was 471.7 kW/m^2 .

Key words: chitosan; sodium triphosphate; microcapsules; natural rubber; eucommia ulmoides gum; rubber and plastics auxiliaries

收稿日期: 2021-11-29; 定用日期: 2022-02-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211216

基金项目: 国家自然科学基金 (51973124); 功能性高端镁质化工品生产技术和示范应用 (2020YFC1909302); 辽宁省“兴辽英才计划”项目资助 (XLYC2005002); 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091); 2020 年辽宁省教育厅科学研究经费项目 (LZ2020002); 沈阳市科学技术计划-重大关键核心技术攻关专项 (20-202-1-15)

作者简介: 刘艳吉 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: llyyjj3611@163.com. 联系人: 王娜 (1977—), 女, 教授, E-mail: iamwangna@sina.com.

随着橡胶工业的发展,天然橡胶(NR)短缺已成为制约中国橡胶行业发展的瓶颈之一^[1]。目前,利用NR与其他橡胶共混是应对NR不足的重要方法之一。中国杜仲橡胶(EUG)资源占世界杜仲资源的99%以上,EUG与NR互为同分异构结构,二者之间的相容性极佳,且EUG的橡塑二重性使NR/EUG并用胶的力学性能也有一定的提升^[2-4]。将NR与EUG共混,一方面可以降低天然橡胶的使用量;另一方面,也使中国特有的杜仲资源得到持续、健康的发展^[5]。

NR/EUG并用胶同样继承了橡胶内在易燃性的缺点,这限制了其在橡胶运输带、电线电缆、压块、压敏导电橡胶等阻燃要求相对较高领域的应用^[6]。目前,橡胶的阻燃改性方法主要是通过向基体中添加阻燃剂^[7],但与NR等单一组分不同,对于NR/EUG并用胶的阻燃来说,其存在的结晶、相形态演变、氢键、以及加工热历史等诸多因素使NR/EUG并用胶的阻燃研究变得很复杂^[8]。在此条件下,阻燃剂是否能够起到阻燃效果还需进一步探究。生物基阻燃剂在使用过程中,无卤代物产生、阻燃强度高、具有低烟、低毒等优点^[9],受到越来越多学者的关注。生物基阻燃剂是一种多组分体系,由于其添加方式通常是多种组分共混^[10],所以造成本应发挥协同作用的阻燃元素不均匀地分散在基体中,导致阻燃效率弱化^[11-12],从而使生物基阻燃剂添加量较大,对基体聚合物的其他性能,如热稳定性、加工性能、力学性能等不利^[13]。面对这些问题,通常采用微胶囊化包覆技术对生物基阻燃剂的各组分进行预处理,形成一种包覆结构,然后再将微胶囊化阻燃剂作为一个整体分散在聚合物基体中,对于提升组分间的协同作用有促进作用,并且壁材对芯材的保护作用使芯材流失降低,进一步提升阻燃性能^[14-15]。LIU等^[16]用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)交联羧甲基壳聚糖(CMCS)对聚磷酸三聚氰胺(MPP)进行微胶囊化,制备了阻燃微胶囊(MCMPP)。另有研究将环糊精与苯-2,4-二异氰酸酯反应,制备了阻燃性能较好的微胶囊阻燃剂^[17]。本课题组也通过原位聚合法^[18]、反相乳液聚合等^[19-20]方法制备了一系列具有核壳结构的微胶囊阻燃剂和阻燃微球。结果表明,这些方法制备的微胶囊具有一定的阻燃性能。但均存在合成过程繁琐、反应条件难以精确控制、产率低等问题。壳聚糖(CS)又被称为脱乙酰甲壳素,是一种富含羟基的生物物质多糖^[21],结构中含有大量羟基,可用作聚合物阻燃体系中的成炭剂,在阻燃方面应用广泛^[22]。

本文拟采用含有大量磷元素且易溶于水的三聚磷酸钠(STPP)为芯材,以CS为壳材,通过离子凝胶法来制备阻燃微胶囊CS@STPP,通过可膨胀石墨(EG)与CS@STPP之间协同作用,将二者添加到NR/EUG并用胶中,对阻燃NR/EUG并用胶(FRBR)复合材料的性能进行探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NR,西双版纳景阳橡胶有限公司;EUG,湘西老爹橡胶公司;CS(相对分子量 5×10^5 ,脱乙酰度 $>90\%$),天津市大贸化学试剂公司;EG(y-066),青岛天霖石墨有限公司;STPP,兴泰化工有限公司;无水乙醇(体积分数为95%),沈阳化学试剂厂;防老剂4010、炭黑N330、硫磺、促进剂NOBS、硬脂酸,天津市有机化工一厂;ZnO,大连氧化锌厂。

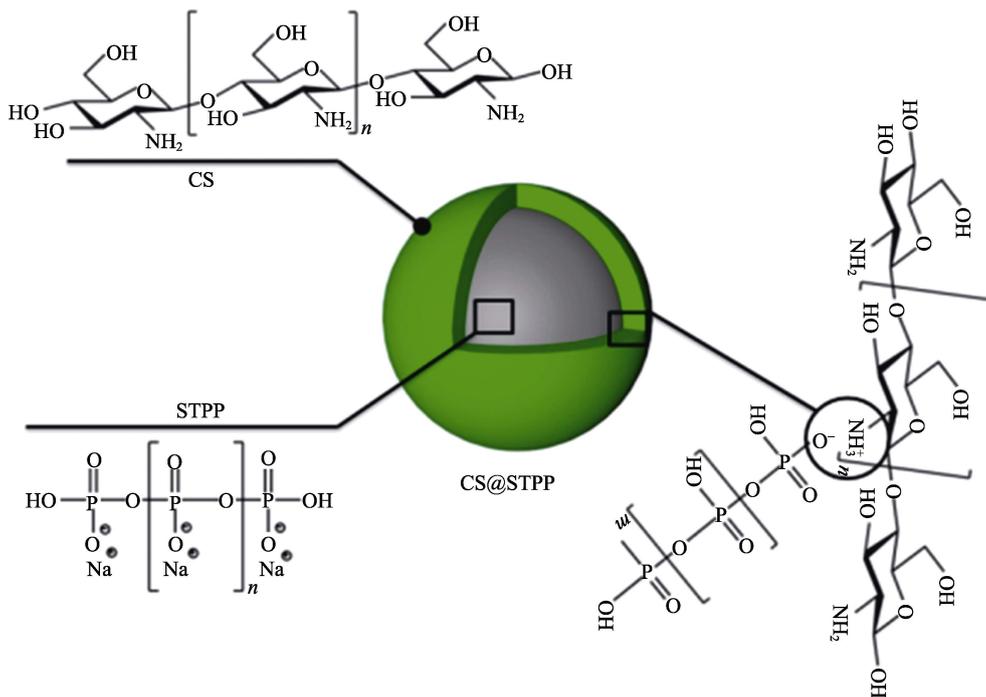
JF-3型氧指数测定仪(LOI),上海精密仪器仪表有限公司;CZF-2型垂直燃烧测定仪(UL-94),南京江宁分析仪器有限公司;STA449C型热失重分析仪(TG),德国驰耐公司;EN ISO 1716型锥形量热仪(CCT),英国FTT公司;Instron 2360型电子万能试验机,深圳瑞格尔仪器检测有限公司;JSM-6360 LV型扫描电子显微镜(SEM),日本JEOL;GT-M2000-A型橡胶硫化测定仪,高铁科技股份有限公司;XK-160型炼胶机($\Phi 160$),青岛环球机械股份有限公司;XLB型平板硫化机,中国青岛亚东橡胶有限公司;XploRA显微共焦拉曼光谱仪,法国HORIBA Jobin Yvon公司。

1.2 CS的提纯

将50 g CS粉末加入到300 mL蒸馏水中,在 $(90 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下搅拌至凝胶状,趁热抽滤,抽滤后固体使用无水乙醇洗涤2~3次,放置在 $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下真空干燥23~24 h,得到提纯后的CS粉末,备用。

1.3 CS@STPP阻燃剂的制备

将20 g提纯后的CS粉末溶于500 mL质量分数为1%的醋酸溶液中,超声搅拌直至凝胶呈透明状。称取5 g STPP溶于500 mL蒸馏水中,室温下缓慢向STPP水溶液中滴加CS溶液,溶液中STPP的 Na^+ 从表面电离出来后导致STPP表面呈电负性,CS中的 NH_3^+ 质子化后呈正电荷,由于粒子之间相互吸引进而形成包覆体系,自发地形成CS@STPP凝胶,持续搅拌60 min,取悬浊液在 (1600 ± 20) r/min下离心14~15 min,沉淀物置于 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 (48 ± 1) h,得到 (20 ± 1) g产物,产率为80%。CS@STPP合成机理如下所示。



1.4 实验方法及配方设计

FRBR 的制备过程如下：首先，将 70.0 g NR 在炼胶机室温 $[(28 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}]$ 下塑炼 10~15 次；将 30.0 g EUG 在炼胶机 $(80 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ 下塑炼至包辊略显透明，调大辊距将 NR 加入到已经包辊的 EUG 中。待整个橡胶颜色均匀，依次加入填料 ZnO、硬脂酸、炭黑 N330、CS@STPP、EG、防老剂 4010、促进剂 NOBS、硫磺（加填料的过程中，逐渐调整辊距），详细配方见表 1。填料加入后，调小辊距，打三角包 7~10 次，使胶料与填料完全均匀，适当调大辊距，压延出片。室温下放置 24 h 后可依次进行后续测试。使用硫化测定仪测定 FRBR 正硫化时间 (T_{90})，平板硫化机（硫化压力 9~11 MPa、硫化温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 、硫化时间：正硫时间）对 FRBR 进行硫化，利用特定模具制备好标准试样后待后续测试^[23-24]。

表 1 不同配方的 FRBR
Table 1 FRBR samples with different formulations

样品	CS@STPP/g	EG/g
FRBR-1	0	0
FRBR-2	30.0	0
FRBR-3	28.0	2.0
FRBR-4	26.0	4.0
FRBR-5	24.0	6.0
FRBR-6	22.0	8.0

注：每个样品中 NR 和 EUG 的质量均为 70.0 和 30.0 g。此外，需加入硬脂酸 2.0 g、ZnO 4.0 g、防老剂 4010 2.0 g、促进剂 NOBS 1.2 g、硫磺 2.5 g、炭黑 N330 30.0 g。

1.5 结构表征与性能测定

1.5.1 FTIR 测试

取少量样品与 KBr 共混压片制样，在 $4000\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 的扫描范围进行 FTIR 测试。

1.5.2 LOI 测试

按照 GB/T 10707—2008，将 $150 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm}$ 样品垂直置于不同 O_2 浓度条件下，要求 5 min 燃烧长度 3 cm 进行测试。

1.5.3 UL-94 测试

按照 GB/T 10707—2008，将 $260 \text{ mm} \times 13.0 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm}$ 样品置于操作台上，点燃，记录燃烧时间。

1.5.4 TG 测试

取待测样品 5~8 mg，在 N_2 下以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 测试^[25]。

1.5.5 锥形量热测试

将 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 待测样品置于辐射强度为 $50 \text{ kW}/\text{m}^2$ 的锥形量热仪中进行锥形量热测试。

1.5.6 SEM 测试

将微胶囊粉体分散在载物台上，通过导电胶黏结，进行表征。

1.5.7 拉曼光谱测试

将燃烧后的橡胶样品，置于波长为 532 nm 的激光器中进行测试

1.5.8 拉伸性能测试

按照 ASTM D683—1999，将 $150 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的哑铃型样条置于电子万能试验机中，设置拉伸速度为 $50 \text{ mm}/\text{min}$ ，每组实验样品数为 5 个，结果取平均值^[26]。

2 结果与讨论

2.1 CS@STPP 结构分析

图 1 为 STPP、CS、CS@STPP 的 FTIR 谱图。如图 1 所示，CS 在 1652 和 1589 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动和 NH_2 的弯曲振动；

1251 cm^{-1} 处为 STPP 中 P=O 键的特征吸收峰, 3400 cm^{-1} 处为一 OH 键的伸缩振动吸收峰。CS@STPP 中同时含有 STPP 和 CS 的特征吸收峰, 说明所制备的 CS@STPP 中含有 STPP 和 CS。其中, CS 在 1652 和 1589 cm^{-1} 处的特征峰向 1635 和 1543 cm^{-1} 处偏移, 表明 CS 的氨基和 STPP 的磷酸基团发生了相互作用, 增强了壳聚糖固体颗粒的分子与分子间作用力, 形成微胶囊结构^[27]。

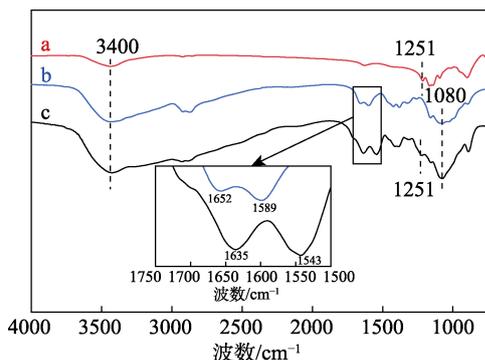


图 1 STPP (a)、CS (b)、CS@STPP (c) 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of STPP (a), CS (b) and CS@STPP (c)

STPP 和 CS@STPP 的 SEM 图见图 2。

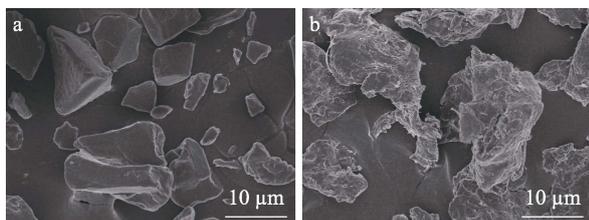


图 2 STPP (a)、CS@STPP (b) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM images of STPP (a) and CS@STPP (b)

由图 2 可知, STPP 和 CS@STPP 的外观有明显差异, STPP 表面规整, 尺寸较小; 而 CS@STPP 尺寸变大, 且表面有明显的包覆褶皱^[28], 这与 FTIR 结果一致, 表明微胶囊 CS@STPP 合成成功。

2.2 CS@STPP 的热性能分析

图 3 为 CS、STPP、CS@STPP 的 TG 曲线。

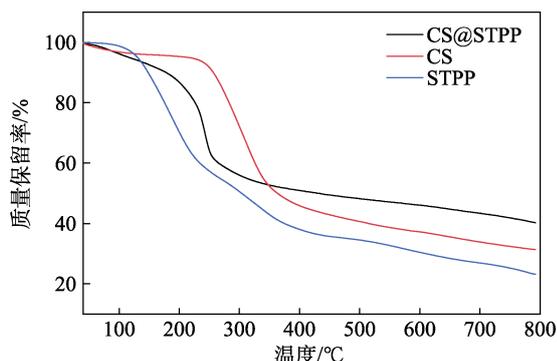


图 3 CS、STPP、CS@STPP 的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of CS, STPP and CS@STPP

由图 3 可以看出, CS@STPP 在 (120 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 下的质量损失率比 STPP 和 CS 都高, 这是由于 CS@STPP 在合成过程中产生的结合水低温分解。随着温度的升高, CS@STPP 具有明显的热稳定性, 500 $^{\circ}\text{C}$ 时 CS@STPP 的质量保留率远高于 CS 和 STPP, 这是由于 CS@STPP 中 STPP 分解产生的磷酸类物质使 CS 脱水炭化, 产生绝热 P—O—C 键, 导致质量保留率升高^[29]。根据热分析数据可以得出, 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以上, CS@STPP 比 CS 或纯 STPP 具有更好的热稳定性。因此, CS@STPP 可以作为阻燃剂在高温下应用。

2.3 FRBR 的阻燃性能分析

图 4 为 CS@STPP 与 EG 不同添加量 FRBR 样品的 TG 曲线。

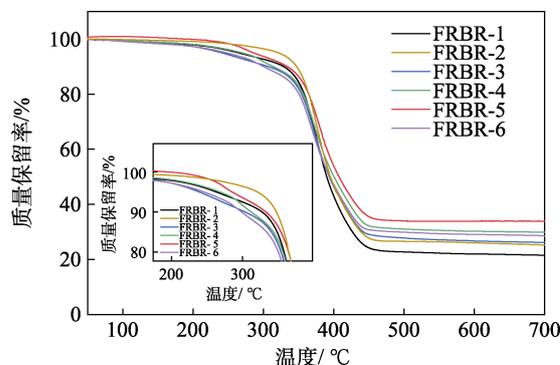


图 4 不同 FRBR 样品的 TG 曲线
Fig. 4 TG curves of different FRBR samples

从图 4 可以看出, FRBR 样品的热失重曲线主要有两个阶段。300 $^{\circ}\text{C}$ 之前为第 1 阶段, 在此阶段, FRBR-1 质量损失率为 7.4%, FRBR-2 质量损失率为 4.6%, FRBR-5 的质量损失率为 6.4%。这是由于聚合物结构中水分蒸发, 以及 CS 分子中多糖结构的降解所致^[30]。300~450 $^{\circ}\text{C}$ 为第 2 阶段, 在此阶段, FRBR-1 的质量损失率为 73.0%, 而未添加 EG 的 FRBR-2 质量损失率为 71.4%, 其中, FRBR-5 质量损失率仅为 62.0%。这可能是, CS@STPP 分解后, STPP 与环境中的 O_2 发生氧化反应并进一步失水生成偏磷酸, 使 CS 脱水炭化, 在 NR/EUG 并用胶表面形成炭层, 进而降低热损耗^[31]。FRBR-5 由于 EG 的引入, 质量损失率明显降低, 原因可能是 STPP 受热分解产生磷酸类物质, 其在促进 CS 脱水炭化的基础上, 还与 EG 受热膨胀所形成的炭层结构相互作用, 填充 EG 膨胀留下的孔洞, 形成更加稳定的凝聚相复合炭层结构, 极大地减少了热量以及可燃性气体的传递, 达到阻燃效果^[32]。

从整体看, FRBR 样品的热分解速率和 EG 的添加量呈非线性变化, 原因是 CS@STPP 与 EG 之间的协同作用虽然使 FRBR 产生了厚且致密的炭层结

构, 但 EG 含量过多的情况下 (FRBR-6), EG 在基体中发生团聚, 膨胀现象明显破坏已经生成的炭层结构, 导致阻燃性能下降^[33]。

表 2 为不同含量阻燃剂的 NR/EUG 并用胶材料的 LOI 和 UL-94 测试结果。

表 2 不同 FRBR 样品的 LOI 和 UL-94 测试结果

Table 2 LOI and UL-94 results of different FRBR samples

样品	LOI/%	UL-94/级
FRBR-1	19.0	无
FRBR-2	25.7	V-1
FRBR-3	28.1	V-0
FRBR-4	28.3	V-0
FRBR-5	28.4	V-0
FRBR-6	28.0	V-0

由表 2 可知, FRBR-1 的 LOI 仅为 19.0%, 未达到阻燃等级; 与 FRBR-2 相比, FRBR-5 的阻燃性能大幅提升, 其 UL-94 由 V-1 提升到 V-0 等级, LOI 也由 25.7% 提升至 28.4%。说明 CS@STPP 与 EG 协同作用下形成的炭层结构比 CS@STPP 所形成的炭层结构更加稳定, 对热量以及可燃性气体的隔绝能力更强^[33]。而 FRBR-6 的 LOI 下降为 28.0%, 可能是由于过量 EG 受热膨胀, 使生成的炭层结构被破坏, 造成阻燃能力下降, 这也与 TG 的测试结果一致。因此, 在 FRBR-5 组分配比下 CS@STPP 与 EG 协同阻燃效果最好。

采用锥形量热仪 (CCT) 对 FRBR 样品的阻燃性能进行了测试, 结果如图 5 所示。图 5a、b 分别为 FRBR 样品的热释放速率 (HRR) 曲线以及总热释放量 (THR) 曲线。

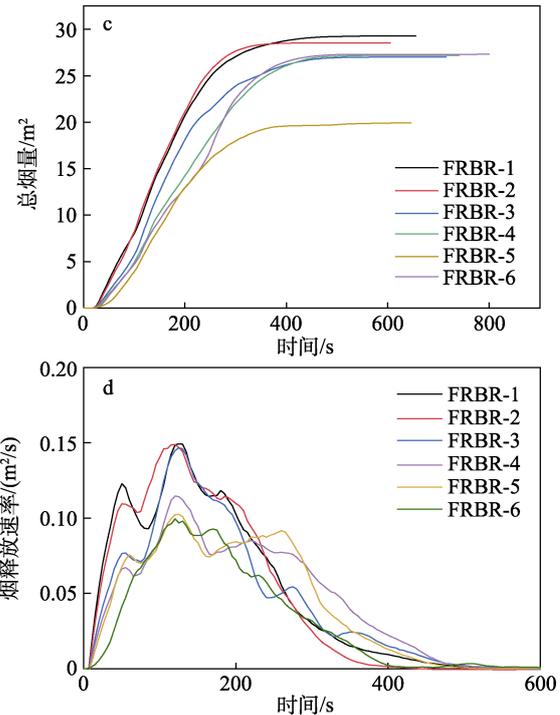
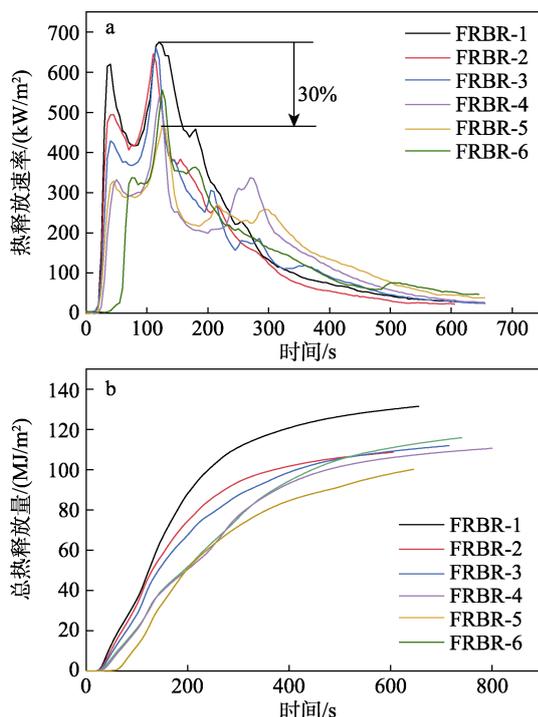


图 5 不同 FRBR 样品的 HRR 曲线 (a)、THR 曲线 (b)、TSP 曲线 (c) 及 SPR 曲线 (d)

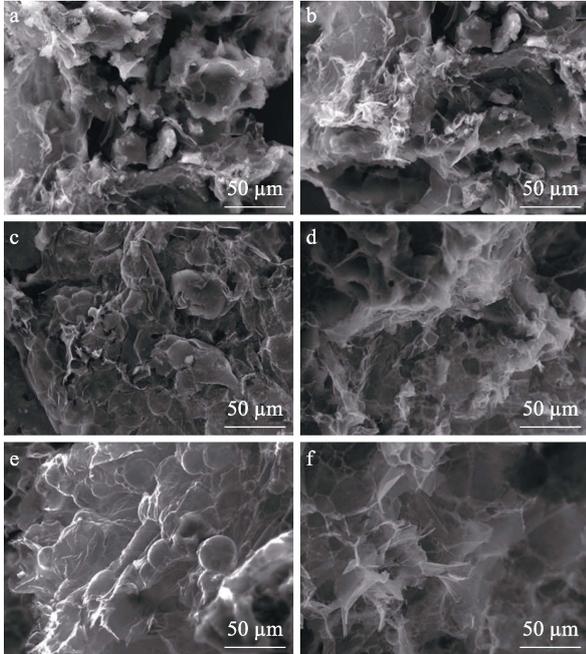
Fig. 5 HRR curves (a), THR curves (b), TSP curves (c) and SPR curves (d) of different FRBR samples

由图 5a 和 b 可知, FRBR-1 点燃后热释放速率急剧增加并在极短的时间内达到峰值, 最大热释放速率可以达到 674.0 kW/m², 总热释放量为 129.9 MJ/m²。加入阻燃剂后, 热释放速率均明显降低, 燃烧时间增加。但 FRBR-5 的热释放速率峰值和总热释放量最低, 分别为 471.7 kW/m² 和 91.0 MJ/m², 比 FRBR-1 分别下降了 30% 和 30%。此结果再次验证了 CS@STPP 与 EG 在质量比为 4 : 1 时, 协同作用所形成隔绝炭层连续性最好, 阻燃效果最明显。由图 5c、d 的总烟量 (TSP) 曲线、烟释放速率 (SPR) 曲线可知, FRBR-1 的 TSP 为 29.2 m³, 添加 CS@STPP 后 NR/EUG 并用胶的 SPR 峰值降低, 当 CS@STPP 与 EG 质量比为 4 : 1 (FRBR-5) 时, TSP 仅为 19.9 m³, 比 FRBR-1 下降了 31.8%, 表明 CS@STPP 与 EG 在此比例下协同作用下形成的炭层的连续性好, 对气体的隔绝能力强, 可以作抑烟剂使用^[34]。

2.4 FRBR 的残炭分析

图 6a~f 分别为 FRBR-1~FRBR-6 的 CCT 测试后残炭的 SEM 图。由图 6a 可知, FRBR-1 残炭表面多呈缝隙且结构松散, 不具备隔绝能力, 无阻燃效果。这是由于 NR/EUG 并用胶在高温下内部水分蒸发以及分解出的挥发性气体, 破坏了炭层结构, 因此阻燃性能较差^[35]。图 6b 为仅添加 CS@STPP 的 NR/EUG 并用胶组分, 其炭层较为平整, 且结构致密, 但炭层表面仍存在较大的空隙, 并且经过 TG

结果可以判断, 炭层稳定性较差, 阻燃效果不理想。与图 6b 相比, 图 6e 的炭层表现出更为紧凑的结构, 表面仅有一些小的裂缝和空隙, 说明 CS@STPP 与 EG 在质量比为 4 : 1 的情况下, CS@STPP 形成的炭层结构在 EG 的协同作用下表现更致密, 炭层结构更好, 对 NR/EUG 并用胶的阻燃能力更强。



a—FRBR-1; b—FRBR-2; c—FRBR-3; d—FRBR-4; e—FRBR-5; f—FRBR-6

图 6 不同 FRBR 样品 CCT 测试后残炭的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of carbon residue of different FRBR samples

为了验证 EG 的加入与 CS@STPP 单独阻燃 FRBR 样品的炭层差异性。图 7 为 FRBR-2 和 FRBR-5 燃烧后残炭的拉曼谱图。如图 7 所示, 在 1585 和 1360 cm^{-1} 处分别呈现 G 和 D 带。通常用 D 带和 G 带的积分强度比 (I_D/I_G) 来表示炭的石墨化程度。一般来说, I_D/I_G 越低, 石墨化程度越高, 炭层的结构越好^[36]。由图 7 可知, FRBR-2 的 I_D/I_G 为 3.165, 大于 FRBR-5 (2.583), 表明 EG 的加入能显著提升 CS@STPP 阻燃 FRBR 的石墨化水平, 使炭层的结构变好, 起到更好的隔绝作用, 增强阻燃效果。

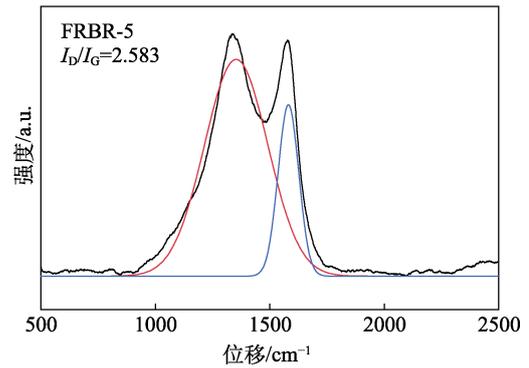
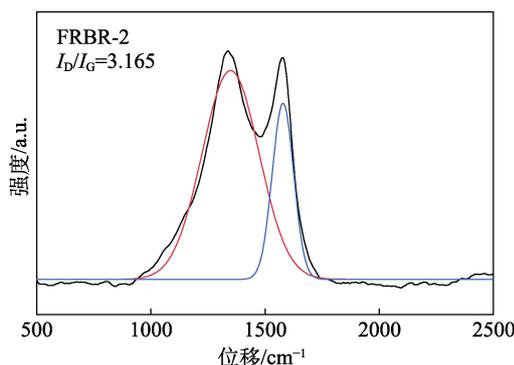


图 7 FRBR-2 和 FRBR-5 的拉曼谱图

Fig. 7 Raman spectra of FRBR-2 and FRBR-5

2.5 FRBR 的应力-应变测试

图 8 为 FRBR 样品的应力-应变测试结果。

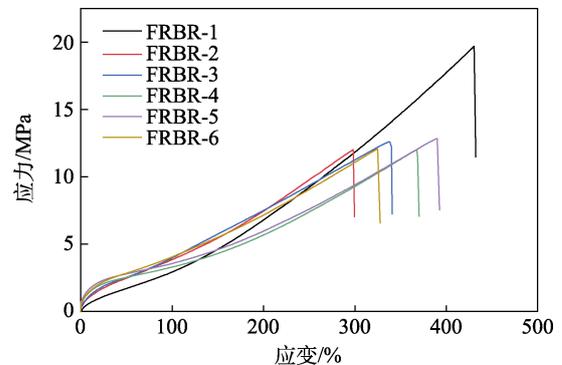


图 8 FRBR 样品的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of FRBR samples

由图 8 可知, FRBR-1 的拉伸强度和断裂伸长率分别为 20.0 MPa 和 430%。添加阻燃剂的组份力学性能明显下降, FRBR-2 的拉伸强度和断裂伸长率分别下降为 11.1 MPa 和 297%。这是由于 CS@STPP 与基体之间相容性不好, 进而导致断裂伸长率以及拉伸强度下降。而添加 EG 后, 材料的断裂伸长率、拉伸强度得到一定改善, 可能原因是 EG 对基体具有一定的补强作用, 并且 EG 表面的 C 原子可以氧化成羧基活性基团, 进而改善橡胶的力学性能^[37]。但随着 EG 含量的增多, 团聚现象较为明显, 分散性变差, 从而导致材料的断裂伸长率降低。因此, CS@STPP 与 EG 以质量比为 4 : 1 制备的 FRBR-5 对橡胶应力-应变, 以及断裂伸长率影响最小, 其拉伸强度为 12.0 MPa, 断裂伸长率为 390%。

3 结论

采用 FTIR、SEM 对微胶囊 CS@STPP 的结构进行了表征, 结果表明, 通过离子凝胶法成功合成了 CS@STPP。

通过阻燃性能测试, 当 CS@STPP 与 EG 在质量比为 4 : 1 下协同阻燃 NR/EUG 并用胶效果最好,

LOI 达到 28.4%，UL-94 达到 V-0 等级。

与未添加阻燃剂的组分相比，添加 CS@STPP 以及 EG 的 NR/EUG 并用胶材料力学性能均有所降低。在所有阻燃体系中 CS@STPP 与 EG 以质量比为 4 : 1 加入到 NR/EUG 并用胶中的阻燃橡胶力学性能最好，拉伸强度为 12.0 MPa，断裂伸长率为 390%。

参考文献

- [1] ZHU F (朱峰), YUE H (岳红), ZU E F (祖恩峰). The effects of gutta upon properties of vulcanizate of ternary blend[J]. Xi'an: Xi'an University of Technology (西安理工大学), 2006, 22(1): 99-101.
- [2] BABOO M. Study on thermal and mechanical properties of *cis*- and *trans*-polyisoprene blends implanted by carbon ions[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2011, 269(21): 2479-2486.
- [3] BABOO M, SHARMA K, SAXENAN S. Viscosity, glass transition and activation energy of solid *cis*-polyisoprene and *trans*-polyisoprene blends[J]. Phase Transitions, 2011, 84(11/12): 901-907.
- [4] YAN R F (严瑞芳). The high elastic vulcanizate of gutta-percha and its vulcanizing-elasticity mechanism[J]. China Elastomerics (弹性体), 1991, (3): 12-15.
- [5] ZHANG J C, XUE Z H. A comparative study on the properties of eucommia ulmoides gum and synthetic *trans*-1,4 polyisoprene[J]. Polymer Testing, 2011, 30(7): 753-759.
- [6] ZHANG Y Z (张尧州), QIAN H H (钱黄海), LIU L L (刘丽萍). Properties of halogen-free and flame retardant EVM/EPDM blend[J]. China Rubber Industry (橡胶工业), 2007, 54(9): 539-542.
- [7] LI L P (李良平). Rubber fire retardant and fire retardant agents[J]. Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品), 2002, 3: 1-3.
- [8] ZHANG Z N (张子男). Study on the crystallization behaviors and flame-retardant properties of thermoplastic polyolefins[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University (上海交通大学), 2015.
- [9] WANG N (王娜), XIN Y H (辛远航), ZHANG X Y (张鑫雨), *et al.* Carrageenan/metal oxide synergistic ammonium polyphosphate to prepare flame-retardant natural rubber[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 176-182.
- [10] CHAO W, WU Y, LI Y, *et al.* Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 29(1): 668-676.
- [11] WANG C, WU Y C, LI Y C, *et al.* Flame-retardant rigid polyurethane foam with a phosphorus-nitrogen single intumescent flame retardant[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1): 668-676.
- [12] LI Z S (李茁实), CHENG W H (程文华), DONG C (董春), *et al.* Synergistic properties of microencapsulated intumescent flame retardant-organically modified montmorillonite/ethylene-vinyl acetate copolymer composites[J]. Acta Materialia Compositae Sinica (复合材料学报), 2021, 38(8): 2546-2553.
- [13] RAN G W, LIU X, GUO J, *et al.* Improving the flame retardancy and water resistance of polylactic acid by introducing polyborosiloxane microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 173: 106-113.
- [14] WEN Y F (文玉峰), MA X P (马晓谱), SHENG F Y (盛方园). Preparation of microencapsulated intumescent flame retardant and its use in polylactic acid[J]. Journal of Textile Research, 2021, 42(6): 71-77.
- [15] ZHU J Q, QIAN G, LU X, *et al.* Vinyl polysiloxane microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polypropylene[J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(4): 107-116.
- [16] LIU X D, SUN J, ZHANG S, *et al.* Effects of carboxymethyl chitosan microencapsulated melamine polyphosphate on the flame retardancy and water resistance of thermoplastic polyurethane[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 160: 168-176.
- [17] WANG B B, QIAN X D, SHI Y Q, *et al.* Cyclodextrin microencapsulated ammonium polyphosphate: Preparation and its performance on the thermal, flame retardancy and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 69: 22-30.
- [18] WANG N (王娜), WANG S (王升), ZHANG J (张静). Modified microencapsulated ammonium polyphosphate flame retardant for natural rubber[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(4): 451-455, 462.
- [19] WANG N (王娜), YANG F (杨菲), ZHANG J (张静). Inflammation-retardant water-borne epoxy resin of APP microsphere with Carrageenan cladding[J]. Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 2019, 40(2): 385-392.
- [20] WANG N (王娜), YOU J Q (尤家奇), BI Q Q (毕晴晴). Enhancing the flame retardant and smoke suppression properties of waterborne epoxy resin by carrageenan coated APP and MnO₂[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(10): 2125-2131.
- [21] ALI N, AWAI S, KAMAL T, *et al.* Chitosan-coated cotton cloth supported copper nanoparticles for toxic dye reduction[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 832-838.
- [22] LIU L X, PAN Y, WANG Z, *et al.* Layer-by-layer assembly of hypophosphorous acid-modified chitosan based coating for flame-retardant polyester-cotton blends[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 9429-9436.
- [23] WANG F (王斐), DENG Q G (邓启刚), CHEN C H (陈朝晖). Flame retardant finish of linen fabric with degraded chitosan/cyclotriphosphazene complex system[J]. China Dyeing & Finishing (印染), 2015, (3): 14-16.
- [24] YANG Q Z (杨清芝). Practical rubber technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2005: 6-12.
- [25] Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber: Determination of the burning: GB/T 10707—2008[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2008: 1-7.
- [26] ZHOU M H (周美慧). Study on preparation and properties of butyl rubber/eucommia ulmoides gum high damping material[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology (沈阳化工大学), 2020.
- [27] QI L F, XU Z R, JIANG X, *et al.* Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles[J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(16): 2693-2700.
- [28] LIU C, HUANG J M, ZHU J H, *et al.* Synthesis of a novel azaphosphorine flame retardant and its application in epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(9): 45721.
- [29] PRABHAKAR M N, RAGHAVENDRA G M, VIJAYKUMAR B, *et al.* Synthesis of a novel compound based on chitosan and ammonium polyphosphate for flame retardancy applications[J]. Cellulose, 2019, 26(12): 8801-8812.
- [30] KAYA M, BARAN T, ASAN M, *et al.* Extraction and characterization of chitin and chitosan with antimicrobial and antioxidant activities from cosmopolitan orthoptera species (Insecta)[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2015, 20(1): 168-179.
- [31] FENG J, HAO J W, DU J X, *et al.* Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10): 2041-2048.
- [32] WANG N (王娜), YU F (于芳), WANG S (王升). Caged pentaerythritol phosphate-expandable graphite synergistic flame retardant nature rubber[J]. Acta Materialia Compositae Sinica (复合材料学报), 2018, 35(11): 2966-2972.
- [33] YANG B X (杨冰雪), YU F P (于法鹏), YANG Z Y (杨志远). The invention relates to a preparation method of a silicon-phosphorus synergistic flame retardant graphene polymer material: CN106893274B [P]. 2018-07-20.
- [34] MILENA M, MAJA P, MIRJANA M, *et al.* The influence of β -FeOOH nanorods on the thermal stability of poly(methyl methacrylate)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2007, 92(1): 70-74.
- [35] WANG N (王娜), ZHANG X Y (张鑫雨), TENG H W (滕海伟), *et al.* Synergistic effect of carrageenan and nano-aluminum hydroxide on flame retardancy of natural rubber[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 598-603.
- [36] GONG M (弓铭), KANG H L (康海澜), FANG Q H (方庆红). Preparation and characterization of performance of eucommia ulmoides gum thermoplastic vulcanizate[J]. Journal of Shenyang University of Chemical Technology (沈阳化工大学学报), 2019, 33(1): 68-75.
- [37] SHI L, LI Z M, XIE B H, *et al.* Flame retardancy of different-sized expandable graphite particles for high-density rigid polyurethane foams[J]. Polymer International, 2010, 55(8): 862-871.