

抑烟剂对氢氧化镁/氯丁橡胶共混胶 阻燃性能的影响

胡仕凯¹, 贺春江², 王 玮², 赵云行²

(1. 北京中铁科新材料科技有限公司, 北京 100081; 2. 中国铁道科学研究院 金属及化学研究所, 北京 100081)

摘要: 研究三氧化二锑、八钨酸铵、锡酸锌和炭黑N330对氢氧化镁/氯丁橡胶共混胶阻燃性能的影响。结果表明: 三氧化二锑和锡酸锌能提高共混胶的氧指数; 三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌能降低共混胶的烟密度, 其中八钨酸铵的抑烟效果较好; 三氧化二锑、八钨酸铵、锡酸锌和炭黑N330能降低共混胶的烟气毒性指数(CIT_g), 其中添加锡酸锌的共混胶CIT_g较小。

关键词: 氯丁橡胶; 氢氧化镁; 抑烟剂; 氧指数; 烟密度; 烟气毒性指数

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ333.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-5448(2017)06-25-04

随着社会的发展, 高分子材料被广泛应用于化工、建筑、装饰和轨道交通等领域, 但其具有易燃或可燃的特性, 容易引起火灾, 且燃烧时产生大量危害人体安全的毒烟^[1]。氯丁橡胶(CR)分子中含有氯原子, 其具有优异的物理性能、耐油性能、耐溶剂性能和阻燃性能^[2-3]。由于燃烧时烟大且产生有毒气体, 因此CR的应用受到限制。随着防火安全标准要求的日益严格和火灾防范意识的提高, 高分子材料的抑烟是现阶段的研究热点^[4-5]。高分子材料的抑烟主要通过添加阻燃抑烟剂实现, 常用于高分子材料阻燃的抑烟剂有氢氧化镁、氢氧化铝、三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌等^[5-6]。

抑烟剂在聚氯乙烯等塑料中的应用研究较多, 三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌等对CR的抑烟效果和烟气毒性指数(CIT_g)影响的报道尚不多。本工作研究抑烟剂种类(不包括氢氧化镁, 下同)和用量对氢氧化镁/CR共混胶阻燃性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, 牌号S40V, 日本电气化学工业株式会社

基金项目: 中国铁道科学研究院基金资助项目(2015 YJ 076)

作者简介: 胡仕凯(1988—), 男, 福建永安人, 北京中铁科新材料科技有限公司助理工程师, 硕士, 主要从事铁路减震及密封用橡胶材料的研究。

产品; 氢氧化镁, 上海懋通实业有限公司产品; 三氧化二锑, 济南泰星精细化工有限公司产品; 八钨酸铵和锡酸锌, 广州埃登达化工有限公司产品; 炭黑N330, 潍坊科伦比恩化工有限公司产品。

1.2 试验配方

CR 100, 氧化锌 5, 氧化镁 4, 硬脂酸 1, 防老剂4010NA 2, 防老剂MB 2, 促进剂NA-22 0.5, 促进剂DM 0.5, 氢氧化镁 60, 抑烟剂(变品种) 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 上海双翼橡塑机械有限公司产品; XLB型平板硫化机, 上海齐才液压机械有限公司产品; 220型电子拉力机, 德国Zwick公司产品; JF-3型氧指数测试仪, 江苏江宁县分析仪器厂产品; SDB型烟密度测试箱, 莫帝斯燃烧技术有限公司产品; Nicolet6700型傅里叶红外光谱分析仪, 美国尼高力仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

将开炼机辊距调至1 mm, 加入CR, 包辊塑炼1 min, 依次加入氧化锌、硬脂酸、氢氧化镁、抑烟剂、防老剂、氧化镁和促进剂混炼10 min, 混炼胶停放24 h后返炼, 在平板硫化机上硫化, 硫化条件为170 °C/15 MPa×10 min。

1.5 性能测试

邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2009《硫化橡

胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸强度和拉伸伸长率按GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;氧指数按GB/T 10707—2008《橡胶燃烧性能的测定》进行测试;烟密度按GB/T 8323.2—2008《塑料 烟生成 第2部分:单室法测定烟密度试验方法》进行测试,测试条件为 $25\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 有焰燃烧; CIT_g

按EN-45545-2—2013《轨道交通车辆材料烟火毒性测试》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶物理性能的影响如表1所示。从表1可以看出:随着抑烟剂用量增大,共混胶的邵尔A型硬度增大;添加

表1 抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶物理性能的影响

项 目	三氧化二锑用量/份					八钨酸铵用量/份				锡酸锌用量/份				炭黑N330用量/份			
	0	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
邵尔A型硬度/度	61	62	63	64	64	63	64	65	66	63	64	64	65	64	69	72	74
拉伸强度/MPa	14.8	14.2	14.1	14.0	13.9	14.4	13.9	13.7	13.1	14.4	14.0	13.4	13.0	15.0	15.5	15.9	16.5
拉断伸长率/%	631	628	624	620	614	627	625	620	617	625	620	618	615	625	618	604	590

炭黑N330的共混胶邵尔A型硬度增大幅度较大,拉伸强度增大,添加三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌的共混胶拉伸强度减小,这是因为三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌的结构性低,并非补强填料,而炭黑为补强填料。

2.2 氧指数

抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶氧指数的影响如图1所示。从图1可以看出,在抑烟剂用量相同情况下,氧指数由高到低的共混胶所用抑烟剂分别为三氧化二锑、锡酸锌、八钨酸铵和炭黑N330。随着抑烟剂用量增大,添加三氧化二锑和锡酸锌的共混胶氧指数提高,当三氧化二锑和锡酸锌用量为5份时,共混胶氧指数分别提高6.6%和

4.7%,当三氧化二锑和锡酸锌用量为10份时,共混胶氧指数分别提高10.0%和9.5%;添加八钨酸铵的共混胶氧指数稍有下降;添加炭黑N330的共混胶氧指数明显下降,当炭黑N330用量为5份时,共混胶氧指数下降11.8%,之后趋于稳定。

2.3 烟密度

抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶烟密度的影响如图2所示。从图2可以看出:添加三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌的共混胶烟密度下降明显;在用量大于10份时,对降低共混胶烟密度效果优劣的抑烟剂依次为八钨酸铵、三氧化二锑和锡酸锌;添加炭黑N330后,共混胶的烟密度急剧升高;当抑烟剂用量为5,10,15和20份时,添加三氧化二

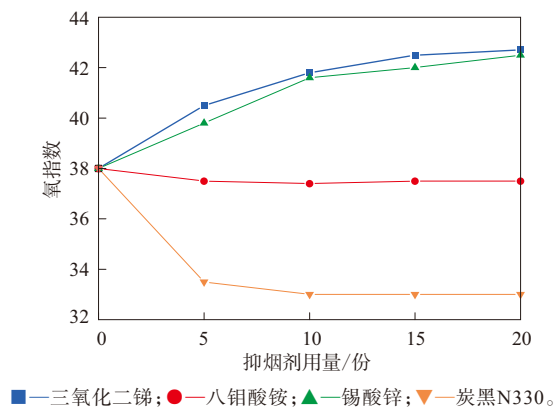


图1 抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶氧指数的影响

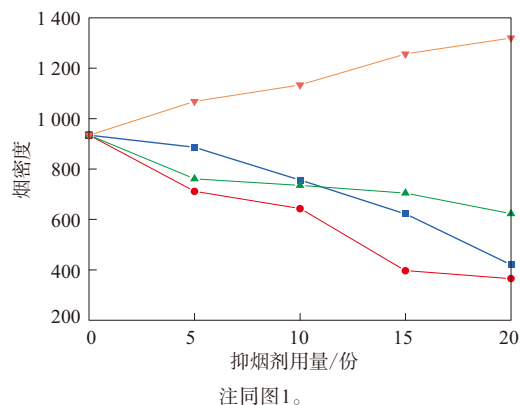


图2 抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶烟密度的影响

铈的共混胶烟密度分别下降5.2%, 19.1%, 33.5%和55.1%, 添加八钨酸铵的共混胶烟密度分别下降23.9%, 31.2%, 57.5%和60.9%, 添加锡酸锌的共混胶烟密度分别下降18.6%, 20.4%, 24.6%和33.4%。

分析认为, CR在热裂解过程中释放出的氯化氢(HCl)与三氧化二锑反应生成 SbOCl , 而 SbOCl 可在较宽的温度范围内吸热分解, 从而降低CR表面的温度和分解速度, 同时生成的 SbCl_3 又能促进固相及液相的成炭反应, 相对减缓生成可燃气体聚合物的热分解和氧化分解, 生成的炭层可阻止可燃气体进入火焰区, 避免材料遭到破坏。八钨酸铵能促进分子间交联反应, 提高残炭量, 起到抑烟的作用, 同时促使机体改变热分解模式, 抑制芳香族化合物的生成。钼系化合物的机制是脱HCl形成反式多烯, 从而减少芳烃的释放^[1]。

2.4 CIT_g

抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶 CIT_g 的影响如图3所示。从图3可以看出: 未添加抑烟剂时, 共混胶的 CIT_g 较高, 这主要是因为CR中含有大量C—Cl键, 在燃烧过程中会产生大量HCl; 添加抑烟剂后, 共混胶的 CIT_g 总体呈减小趋势; 用量相同时, 锡酸锌的 CIT_g 较小; 当抑烟剂用量为5份时, 添加三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌和炭黑N330的共混胶 CIT_g 分别下降30.1%, 32.5%, 56.3%和13.7%。

分析认为, CR含有大量的C—Cl键, 燃烧时产

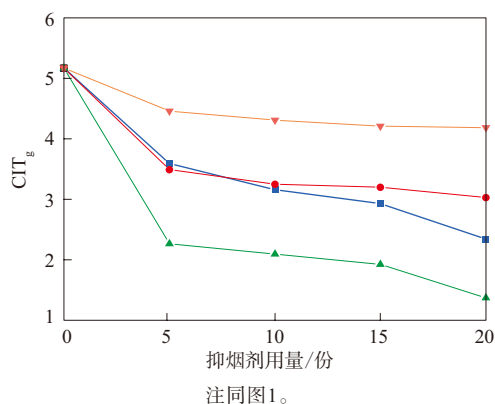


图3 抑烟剂种类和用量对氢氧化镁/CR共混胶 CIT_g 的影响

生大量酸性气体HCl。一方面, 炭黑N330呈碱性, 少量的炭黑N330能吸附中和大量HCl气体; 另一方面, 炭黑N330的加入稀释了体系中CR的含量。添加三氧化二锑后, 产生的HCl能与三氧化二锑反应生成 SbCl_3 , 从而减少HCl对CR的裂解催化作用, 促进成炭, 减少毒性气体的产生。八钨酸铵和锡酸锌能促进分子间发生交联和碳化反应, 从而降低由顺式多烯结构生成苯的可能性。因此, 抑烟剂的加入促使CR在热解过程中更早地脱除HCl, 进而更早交联, 形成大量炭, 使热解产物中芳烃的生成量减小以减缓CR降解, 从而达到阻燃抑烟、减小 CIT_g 的作用。

3 结论

抑烟剂用于氢氧化镁/CR共混胶时, 炭黑N330能提高共混胶的拉伸强度; 三氧化二锑和锡酸锌能提高共混胶的氧指数; 三氧化二锑、八钨酸铵和锡酸锌能降低共混胶的烟密度, 其中八钨酸铵的抑烟效果较好; 三氧化二锑、八钨酸铵、锡酸锌和炭黑N330能减小共混胶的 CIT_g , 其中添加锡酸锌的共混胶 CIT_g 较小。

参考文献:

- [1] 张军, 纪奎江, 夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社环境科学与工程出版中心, 2005.
- [2] 李森, 李洪成, 李健, 等. 协同阻燃氯丁橡胶的无焰燃烧与阻燃性能[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(6): 42-47.
- [3] 吴青芬, 田丰, 王新盛, 等. 氢氧化铝在阻燃高抗撕氯丁护套中的应用[J]. 电线电缆, 2001(2): 32-34.
- [4] Lattimer R P, Kroenke W J. The Functional Role of Molybdenum Trioxide as a Smoke Retarder Additive in Rigid Poly(Vinyl Chloride) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 26(4): 1191-1210.
- [5] Camino G, Costa L, Trossarelli L, et al. Study of the Mechanism of Intumescence in Fire Retardant Polymers: Part IV—Evidence of Ester Formation in Ammonium Polyphosphate-Pentaerythritol Mixtures[J]. Polymer Degradation & Stability, 1985, 12(3): 213-228.
- [6] Patil C B, Kapadi U R, Hundiwal D G, et al. Effect of Nano-Magnesium Hydroxide on Mechanical and Flame-Retarding Properties of SBR and PBR: A Comparative Study[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, 47(11): 1174-1178.

收稿日期: 2017-03-10

Effect of Smoke Suppressant on Flame Retardancy of Magnesium Hydroxide/Chloroprene Rubber Compound

HU Shikai¹, HE Chunjiang², WANG Wei², ZHAO Yunxing²

(1. Beijing CARS New Materials Co., Ltd, Beijing 100081, China; 2. CARS Metals and Chemistry Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: The effects of antimony trioxide, ammonium octamolybdate, zinc stannate and carbon black N330 on the flame retardancy of magnesium hydroxide/chloroprene rubber compound were studied. The results showed that antimony trioxide and zinc stannate improved the oxygen index of the compound. Antimony trioxide, ammonium octamolybdate and zinc stannate reduced the smoke density of the compound, and ammonium octamolybdate showed the best smoke suppressing effect. Antimony trioxide, ammonium octamolybdate, zinc stannate and carbon black N330 could reduce the toxic gas index (CIT_g) of the compound, and the compound with zinc stannate showed the smaller CIT_g.

Key words: chloroprene rubber; magnesium hydroxide; smoke suppressant; oxygen index; smoke density; toxic gas index

我国对原产于日本、美国和欧盟的 进口氯丁橡胶继续征收反倾销税

中图分类号: TQ333.5; F752 文献标志码: D

我国商务部日前发布了关于对原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶继续征收反倾销税的期终复审裁定。

商务部裁定,如果终止反倾销措施,原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶对中国的倾销可能继续或再度发生,对中国国内氯丁橡胶产业造成的损害可能继续或再度发生。

依据《中华人民共和国反倾销条例》第五十条的规定,商务部根据调查结果向国务院关税税则委员会提出继续实施反倾销措施的建议。国务院关税税则委员会根据商务部的建议做出决定,自2017年5月10日起,对原产于日本、美国和欧盟的进口氯丁橡胶继续征收反倾销税,实施期限为5年。

征收反倾销税的氯丁橡胶产品描述和反倾销税税率与商务部前几次征收日本、美国和欧盟进口氯丁橡胶反倾销税的公告,即2005年第23号公告、2010年第49号公告、2011年第21号公告、2013

年第45号公告、2015年第68号公告、2016年第62号公告的规定相同。

征收反倾销税的氯丁橡胶产品归在《中华人民共和国海关进出口税则》的税则号为:40024910[其他初级形状的氯丁二烯(氯丁)橡胶]和40024990[未列名氯丁二烯(氯丁)橡胶]。

对各公司征收的氯丁橡胶反倾销税税率为:

(1)日本公司:日本电化株式会社 20.8%,东曹株式会社 10.2%,昭和电工株式会社 20.8%,其他日本公司 43.9%;(2)美国公司 151%;(3)欧盟公司:阿朗新科德国有限公司 11%,埃尼橡胶法国有限公司 53%,其他欧盟公司 151%。

自2017年5月10日起,进口经营者在进口原产于日本、美国和欧盟的氯丁橡胶时,应向中华人民共和国海关缴纳相应的反倾销税,反倾销税以海关审定的完税价格从价计征,计算公式为:反倾销税税额=海关完税价格×反倾销税税率。进口环节增值税以海关审定的完税价格加上关税和反倾销税作为计税价格从价计征。

(本刊编辑部)

欢迎在《橡胶科技》《橡胶工业》《轮胎工业》上刊登广告