

阻燃橡胶配方技术

通常,人们对于阻燃橡胶的认识是在一般燃烧条件下,橡胶不燃烧而已,其实这是一种误解。因为,不存在所谓一般的燃烧条件;聚合物产品不可能以某种形式阻止燃烧,所能做到的仅是改变其燃烧方式。

如果将聚合物置于足够长的时间,足够高的温度和足够多的氧气条件下燃烧,则任何防火措施都将是无效的。因此,当火燃烧起来以后,橡胶不可避免地也要燃烧。所以,所谓阻燃是指橡胶延缓着火的时间,降低火焰传播速度和离开火源后能迅速自行熄灭的能力。一般,它用氧指数来表示,氧指数越高,阻燃性能越好。

通常认为,氧指数超过27%为自熄性材料;低于该数值为易燃材料;而氧指数更高者则为难燃材料。如聚丙烯的氧指数为17%,在空气中即可燃烧,四氟乙烯的氧指数为95%,只有在空气中才能燃烧。

橡胶配方工作者的任务局限于改变着火条件、减慢火焰蔓延的速度和抑制火势增长的势头。因此,企图用一个配方、一种橡胶去满足所有耐火的要求也是不科学、不切实际的。所以说,有效的防火方法就是断绝燃烧所需的氧气供给或隔离热源。橡胶在高温下发生分解,生成可燃性气体。如果有一种物质能使可燃性气体变成不燃性气体,以隔离热源,那么就可以达到阻燃的目的。或者,有一种物质受热时释放出结晶水,吸收热量或提高热传导性,则也可起阻燃作用。属于前者的有卤素化合物,属于后者的有氢氧化铝等。

聚合物着火后,可燃气体的生成速度决定了燃烧速度。但是,非可燃性气体起着削弱气体混合物的作用。因此,发生燃烧时,由于非可燃性气体的作用,火焰将会减弱。目前,常用阻燃剂有两类,即添加型和反应型,以添加型为主,

前者的消耗量为后者的 6 倍。

添加型阻燃剂包括磷化合物,硼化合物,二茂铁,在某种意义上说,也包括卤化合物和氮化合物。

某些阻燃剂并用,也会相互抑制,从而减弱效果。如碳酸钙不能和卤化合物以及磷酸化合物一起使用,因为碳酸钙能消除卤素和其它酸性气体,对火无延缓作用。由于锑和亚磷酸具有对抗作用,这些化合物的并用效果通常低于其单独使用的效果,由于没有标出这些化合物的对抗作用,常常将这两种化合物一起使用。

我们知道热的多磷酸能破坏二茂铁,因为多磷酸是一种高活性阻燃剂。在亚磷酸存在下二茂铁无延缓火的效果。

许多阻燃剂的效果不与其浓度成比例,双倍用量往往得不到双倍效果。不管怎样,当加入两种阻燃剂时,通常可得到单一的和附加的两种效果。因此,使用两种或多种不同阻燃剂时常常可获得更大的效果,这种较大的效果通常是由于较高浓度非直线反应的结果,而不是真正的协同效应。

1) 锑和卤素 —— 这是真正发挥协同效应的很少见的实例之一。

2) 二茂铁和卤素 —— 有卤素存在时,二茂铁用量低对炭的形成起促进作用。无卤素时,它能降低烟尘,而且对燃烧略有影响。

3) 卤素和亚磷酸 —— 通过实验知道,卤素和亚磷酸化合物并不起协同效应,只是增加阻燃效果而已。

4) 有机过氧化物和卤素 —— 有机过氧化物本身不是阻燃剂。有人认为,含卤素的有机过氧化物可以当作阻燃剂使用,但这是不正确的。实际上,不含卤素的有机过氧化物不能减弱燃烧。

胶种的选择

一般来说含卤素橡胶和主链为无机物的橡胶 (如氯丁橡胶、氯磺化聚乙烯、硅橡胶等) 具有优良的阻燃性能。

我们对当今主要阻燃橡胶制品进行了分析, 发现绝大多数制品所使用的橡胶基体为含氯聚合物, 如氯磺化聚乙烯橡胶、氯化聚乙烯橡胶等。

以下是实际配方工作中有些经验, 可供参考。

- 1 就天然橡胶而言 两种阻燃剂可并用, 如 Sb_2O_3 25 份和氯化石蜡 50 份, 可获阻燃性。
- 2 就丁苯橡胶而言 Sb_2O_3 15 份和氯化石蜡 30 份或 Sb_2O_3 5 份, 氯化石蜡 20 份, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 25 份, 可获阻燃性。
- 3 就氯丁橡胶而言 含氯 (40%) 就具有自熄性, 但加入无机填充剂, 如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、陶土和碳酸钙, 可提高阻燃性
- 4 就乙丙橡胶而言 将 Sb_2O_3 15 份与氯化石蜡 30 份并用, 硫化胶拉伸强度下降; 在聚乙烯和聚丙烯中加入含磷化合物, 可获得自熄性。