

阻燃溴化丁基橡胶防护服表面材料的研制

陶 刚, 王月星

(中橡集团曙光橡胶工业研究设计院, 广西 桂林 541002)

摘要: 介绍环保型阻燃溴化丁基橡胶防护服表面材料的研制。结果表明: 采用阻燃剂HT/络合锑/硼酸锌并用, 胶料的阻燃性能好, 阻燃级别达到UL-94 V-0; 胶料具有良好的耐化学介质性能, 0.5 mm胶膜抗芥子气渗透时间超过6 h。

关键词: 阻燃材料; 防护服; 溴化丁基橡胶; 燃烧性能; 防护性能

近年, 欧盟的RoHS指令、REACH法规等一系列环保法律、法规对我国橡胶制品出口形成“绿色壁垒”。我国橡胶工业面临的环保压力越来越大。无论橡胶自身是否具有阻燃性能, 为大幅提高橡胶的阻燃性能, 必须选用有效阻燃剂体系。根据欧盟有关指令, 多溴联苯(PBB)和多溴二苯醚(PBDE)属于禁/限用之列。因为目前橡塑行业难以找到可有效替代十溴二苯醚的阻燃剂, 消防部门也提出异议, 欧盟委员会于2005年10月通过决议, 决定豁免“在聚合物应用中的十溴二苯醚”。但是, 国外的一些电气电子设备生产商至今仍坚持对“一溴”至“十溴”二苯醚的禁/限用, 有2个原因: 限用五溴二苯醚和八溴二苯醚的指令EU-D—2003/11/EC仍然有效, 它们未被豁免; 在十溴二苯醚的合成过程中会有2%的副产品八溴二苯醚和九溴二苯醚。对于另一种常用的阻燃剂四溴双酚A, 欧盟也在进行“危险评估”。因此, 开发和应用无卤阻燃剂特别是无溴阻燃剂, 是橡胶助剂厂和橡胶制品厂共同的迫切任务。符合环保与可持续发展理念的低毒、低烟、无环境污染、高效、综合性能优异的新型环保阻燃剂为阻燃材料的发展方向。

本课题采用通过瑞士SGS检测认证、符合欧盟RoHS指令2002/95/EC以及后续修正指令要求的环保型阻燃剂, 研发具有高阻燃性能的防护服面层材料。

1 防护服材料

在生产过程中, 人体可能会受到机械、化学品、

高/低温、辐射、电等外界因素的伤害, 有针对性的穿用防护服是保证安全与健康的重要措施之一^[1]。

按防护功能分类, 防护服可分为: (1) 健康型防护服, 如防辐射服、防寒服、隔热服及抗菌服等; (2) 安全型防护服, 如阻燃服、防静电服、防弹服、防刺服、宇航服、潜水服、防酸服及防虫服等; (3) 卫生型防护服, 如防油服、防尘服等。

防护服材料要满足高强度、高耐磨等基本要 求, 还因防护目的和防护原理不同而有所差异。有棉、毛、丝等天然材料, 橡胶、塑料、树脂等合成材料, 也有复合材料及新材料等, 如抗冲击的对位芳香族聚酰胺纤维、高强度高模量聚乙烯纤维、拒油的含氟化合物、抗辐射的聚酰亚胺纤维、抗静电集聚的腈纶络合铜纤维、抗菌纤维及经防臭处理的织物。常见的化学防护服材料如表1所示。

IIR及溴化丁基橡胶(BIIR)因具有低透气性以及良好的耐腐蚀、耐臭氧和耐紫外线等性能, 适用于制造防护类产品, 如防毒面罩、防毒手套等^[2]。BIIR不仅保持了IIR的原有特性, 而且硫化反应活性提高, 与不饱和橡胶的相容性改善, 自粘性、互粘性及共交联能力提高。研究表明, BIIR硫化反应活性较高, 与其他橡胶并用时容易形成共硫化结构, 这为并用奠定了良好的基础^[2]。BIIR与其他橡胶并用已得到广泛的应用。

阻燃橡胶材料是指能延缓着火, 自行降低火焰燃烧速度, 离开外部火焰后能迅速自行熄灭的橡胶材料^[3]。由于BIIR及IIR本身属于一般阻燃橡胶材料^[4], 不属于固有阻燃橡胶^[5], 欲使其具备良好的

表1 常见化学防护服材料

防护材质	组 成	性 能
聚氯乙烯 (PVC)	分3层, 中间为聚酰胺纤维, 内、外2层为PVC涂层	耐磨性能和耐酸性能优异, 耐油、耐油脂和耐苯性能良好
氯丁橡胶 (CR)	分3层, 中间为聚酰胺纤维, 内、外2层为CR涂层	耐油脂及耐多种腐蚀性化学介质, 柔韧性好, 不耐苯
丁基橡胶 (IIR)	分3层, 中间为聚酰胺纤维, 内、外2层为IIR涂层	耐化学介质特别是耐酮和耐酯类介质性能优异, 对气体防护性强, 不耐油或油基产品
氟橡胶 (FKM)	分4层, 从内到外分别为氯丁橡胶涂层、聚酰胺纤维、IIR涂层、FKM涂层	对气体防护性强, 耐溶剂三氯乙烯、二甲苯、甲苯性能优异

阻燃性能, 需要添加大量阻燃剂^[6]。根据调研, 具备阻燃性能的IIR防护服在国内尚未研制成功, 国外也极为少见。本课题选用BIIR与聚乙烯 (CPE) 并用作防护服表面材料的主体材料。

2 实验

2.1 原材料

BIIR, 牌号BB2244, 美国埃克森美孚化学公司产品; CPE, 牌号135B, 潍坊亚星化学股份有限公司产品; 阻燃剂HT、硼酸锌、氢氧化镁和氢氧化铝, 济南泰星精细化工有限公司产品; 络合锑, 青岛科技园新材料公司产品; 强威粉, 上海麒祥化工有限公司产品; 水滑石, 邵阳天堂助剂化工有限公司产品; 其它原材料均为市售工业品。

2.2 试验配方

基本配方 (1[#]配方) 为: BIIRBB2244, 90; CPE135B, 10; 硬脂酸, 2; 氧化锌, 3; 氧化镁, 1; 防老剂, 2.5; 石蜡, 2; 阻燃剂HT, 75; 络合锑, 30; 硫黄, 1.5; 促进剂, 2.75。

2[#]~6[#]配方是在1[#]配方基础上加入10份添加型环保阻燃剂。各配方环保阻燃剂为: 2[#]配方, 强威粉; 3[#]配方, 氢氧化镁; 4[#]配方, 水滑石; 5[#]配方, 硼酸锌; 6[#]配方, 氢氧化铝。

2.3 主要设备与仪器

Φ160 mm × 320 mm型开炼机, 广东省湛江机械厂产品; 45 t液压平板硫化机, 上海虹口机械厂产品; 冲片机, 上海中艺电子机械厂产品; XLL-2500N型拉力试验机, 上海化工机械四厂产品; LFY-26型垂直法织物阻燃性能测试仪, 山东纺织科学研究院产品。

2.4 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行, 辊温35 ~ 45 ℃。

BIIR塑炼8 ~ 9 min, 包辊后加入CPE, 打2 ~ 3个三角包, 混合均匀后加入防老剂、阻燃填料、硫化剂等, 打3 ~ 5个三角包, 混合均匀后下片, 停放24 h。试样在平板硫化机上硫化。

2.5 性能测试

2.5.1 物理性能

拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测定, 拉伸速率为500 mm · min⁻¹, 试样为Ⅱ型哑铃形, 宽度6 mm, 厚度2 mm, 无气泡和机械伤痕, 硫化条件为151 ℃ × 30 min。邵尔A型硬度按GB/T 531.1—2008进行测定。

2.5.2 燃烧性能

着火难易程度和燃烧传播速度是评价橡胶燃烧性能的2个重要参数, 此外, 还要考察燃烧时的发烟量、发热量、毒性和腐蚀性等。现已有橡胶及其产品燃烧性能的专用测试方法^[7], 主要有5种: 极限氧指数法、锥形量热仪法、发烟试验法、自熄性法和燃烧试验 (UL-94法)^[4]。UL-94法是目前国际上公认的、被广泛采用的燃烧性能测试方法。燃烧试验分为水平燃烧法和垂直燃烧法。水平燃烧法主要用于缓燃性材料的测试, 垂直燃烧法主要用于自熄性材料的测试。由于橡胶难燃, 多采用垂直燃烧法。按有焰时间、无焰时间和滴落物, 试样的阻燃级别分为V-0, V-1和V-2三个等级。V-2级为最低阻燃级别, V-0级为最高阻燃级别。

燃烧性能按GB/T 10707—2008进行测定, 采用UL-94法。试样厚度为3 mm, 无气泡和机械伤痕, 硫化条件为151 ℃ × 30 min。

2.5.3 防护性能

防护性能按照GJB 535—1993进行测定, 试验温度 (36 ± 1) ℃, 试验用胶膜厚度为0.5 mm, 无气泡和机械伤痕, 硫化条件为151 ℃ × 10 min。

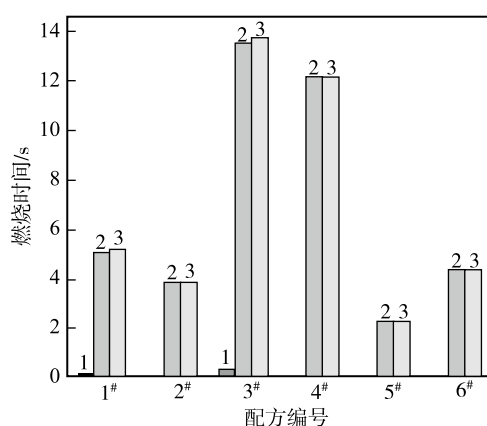
3 结果与讨论

3.1 物理性能

胶料物理性能如表2所示。从表2可以看出, 2[#]和5[#]配方胶料的综合性能较好, 说明强威粉和硼酸锌对胶料的补强效果较好。

表2 胶料物理性能

项 目	配 方 编 号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
邵尔A型硬度/度						
接触1 s	52	54	55	45	55	55
接触3 s	47	49	50	41	49	49
拉伸强度/MPa	6.2	7.3	5.9	5.7	7.0	6.9
拉断伸长率/%	860	870	830	730	860	880
拉断永久变形/%	34	39	36	28	38	38



1—有焰燃烧时间/s; 2—无焰燃烧时间/s; 3—总燃烧时间/s。

图1 胶料燃烧时间

方, 2[#]配方, 6[#]配方, 1[#]配方, 4[#]配方, 3[#]配方, 说明添加了硼酸锌的胶料的阻燃效果优于其它配方胶料。

3.3 防护性能

0.5 mm胶膜抗芥子气渗透试验6 h后, 6个配方胶膜均不渗透。说明胶料具有良好的抗化学介质渗透能力, 防护性能优良。

4 结论

(1) 采用不同环保阻燃剂的阻燃BIIR防护服表

3.2 燃烧性能

6个配方胶料的燃烧时间如图1所示。

从图1可以看出: 6个配方胶料的总燃烧时间都小于15 s, 即阻燃性能都达到了UL-94 V-0阻燃级别; 6个配方胶料的阻燃性能从高到低依次为: 5[#]配

面材料的阻燃性能全部达到UL-94 V-0阻燃级别。其中采用阻燃剂HT/络合锑/硼酸锌并用的胶料的阻燃性能最好。

(2) 阻燃BIIR防护服表面材料具有良好的抗化学介质渗透能力。抗芥子气渗透试验中, 0.5 mm胶膜6 h未渗透, 防护性能优良。

参考文献:

- [1] 王怀青. 防护服[J]. 中国个体防护装备, 2005, (1): 32-36.
- [2] 梁星宇. 丁基橡胶应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 285-333.
- [3] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 305-318.
- [4] 陈莹, 梁基照. 合成橡胶阻燃材料的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(3): 57-64.
- [5] 李昂. 橡胶阻燃及其阻燃剂[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(3): 25-30.
- [6] Tai C M, Robert K Y L. Studies on the Impact Fracture Behavior of Flame Retardant Polymeric Material[J]. Materials and Design, 2001(22): 15-19.
- [7] 廖小雪, 谭海生. 阻燃橡胶研究进展[J]. 热带农业科学, 2004, 24(3): 70-75.

Development of Flame Retardant Surface Material for Protective Clothing with BIIR

Tao Gang, Wang Yuexing

(Shuguang Rubber Industry Research and Design Institute, Guilin 541002, China)

Abstract: The environmentally friendly flame retardant surface material for protective clothing was developed based on BIIR. The results showed that, with the use of flame retardant HT/ antimony complex/zinc borate, the flame-retardant property was good and the flame retardant rating reached UL-94 V-0. In addition, the material had good chemical resistance, and no penetration of mustard agent was detected in the 6 hour mustard gas permeability test on the 0.5 mm film.

Keywords: flame retardant material; protective clothing; BIIR; combustion performance; protective properties

信息·资讯

中国合成橡胶工业协会第21次行业年会在京召开

2013年11月7-8日,中国合成橡胶工业协会第21次行业年会暨会员大会在北京召开,来自合成橡胶和石油化工行业企业、高等院校及科研单位的110余名代表出席了会议。会议选举产生了第7届理事会,新会长万涛提出新一届理事会要加强与合成橡胶市场的交流和衔接,加强与下游加工行业的联系,为实现我国合成橡胶工业的强国梦作出贡献。

出席会议的会员单位代表交流了企业的生产、科研和技改情况。大会同时举行专题报告会,内容主要包括3个方面:一是回顾和展望我国合成

橡胶发展历程,探讨合成橡胶的技术进展,分析我国合成橡胶的现状和发展战略;二是结合轮胎标签法规,分析绿色轮胎用橡胶新材料的开发和应用,并对橡胶材料的发展提出建议;三是交流稀土催化合成橡胶、高性能功能化合成橡胶的最新合成技术。北京化工研究院燕山分院院长梁爱民、北京橡胶工业研究设计院副总工程师李花婷、上海双钱集团副总工程师蒋琦、中科院长春应用化学研究所教授张学全、大连理工大学教授李杨、北京化工大学教授吴一弦等专家出席会议并作报告。

齐琳