

新技术

阻燃技术在橡胶中的应用进展

王 雅

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要 介绍了阻燃材料的分类、阻燃技术在橡胶中的研究和应用的特点以及阻燃性的表征, 通过分析阻燃技术的发展历史和应用现状, 提出了今后的发展趋势。

关键词: 阻燃剂; 橡胶; 发展趋势

1 前言

众所周知, 大多数高分子材料是易燃物质, 天然橡胶和合成橡胶都是可燃或易燃的。随着橡胶等高分子材料的广泛使用, 特别是在建筑、交通、电子电器及日用制品等方面的大量使用, 火灾的危险性和危害性大大增加, 提高其阻燃性是橡胶及其制品在应用上日益迫切的需要。

1.1 阻燃技术发展简史

从 1735年 Wyld发表第一篇关于阻燃剂的专利以来, 人类就开始了阻燃材料的研究历史。19世纪人类开始逐渐对高分子材料阻燃进行研究。1820年 Cay-Lussac发现了铵盐与硼砂混合物对织物的阻燃效果; 1908年英国 G A Engelard和 H H Day用天然橡胶与氯气反应制得了氯化橡胶, 开创了以化学方法阻燃改性高聚物的先河; 1913年 W. Perkin采用铵盐与硫酸盐处理织物也有阻燃协同效果; 20世纪 30年代, 阻燃材料由织物、橡胶、木材扩展到塑料, 并发现卤系阻燃剂与氧化锑有协同阻燃效果, 这些发现奠定了现代阻燃技术的基础。

自 20世纪 50年代以来, 随着高分子材料应用范围的扩大, 工业和日常生活中对于橡胶等高聚物产品的阻燃要求不断提高, 大多数制品需要经过阻燃处理, 目前阻燃剂已经成为在高分子中用量仅次于增塑剂的高分子改性剂。

国内阻燃技术的研究起步较晚, 20世纪 60年代末开始, 于 80年代迅速发展, 现已进入一个相对稳定的时期。1985年国内阻燃剂品种只有 40多种, 产量为 5000t, 仅为美国阻燃剂年产量的 1/10, 但到 1998年, 国内阻燃剂年产量超过 7万 t, 1999年 13万 t, 2005年仅无机阻燃剂 (占阻

燃剂总量不足 30%) 就达 6万 t。

近些年, 有关用于橡胶的新型阻燃剂和新型阻燃技术的研究取得了一些进展, 相继有对三元乙丙橡胶、硅橡胶、丁腈橡胶、天然橡胶等产品阻燃性的研究报道。与国外相比, 我国阻燃橡胶研究与开发工作还处在基础阶段, 产业化应用研究还较薄弱; 在阻燃橡胶的开发中, 阻燃剂在橡胶中的分散、稳定性、阻燃剂与橡胶组分间的相互作用机理、阻燃剂对橡胶性能改进的机理等方面的研究有待进一步深入。

1.2 无卤阻燃技术的开发

根据是否含卤素, 可以将阻燃剂分为有卤阻燃剂和无卤阻燃剂。目前有卤阻燃剂仍占主导地位, 但其发烟量大, 燃烧时释放卤化氢气体, 进而吸水形成具有强腐蚀性的氢卤酸而造成二次公害; 在火灾中扩散速度极快, 严重妨碍了消防人员的工作, 对人们生命和财产造成极大危害; 据公安部调查, 火灾中有大部分死亡是由于烟雾窒息所造成的, 其主要原因是火灾中所产生的毒气。另外, 随着环保意识的增强, 特别是欧洲委员会于 2001年提出禁用五溴二苯醚的建议, 其有关条款于 2003年 7月 1日起实施, 欧盟 2003年公布了 WEEE和 RoHS两个指令。鉴于上述情况, 人们对无卤阻燃剂及无卤阻燃材料的青睐, 有增无减。进入新世纪以来, 国际上又研制了一些新的无卤阻燃剂, 且已进入市场, 在橡胶等高分子材料领域颇受用户欢迎。

2 橡胶阻燃技术

2.1 阻燃材料的分类

阻燃材料通常可按获得阻燃性能的方式分为

本质阻燃材料和非本质阻燃材料。目前绝大部分橡胶等高分子材料都属于非本质阻燃材料,阻燃技术的开发就是为了使这类材料获得阻燃性。

根据添加方式不同,非本质阻燃材料可分为添加型阻燃材料和反应型阻燃材料。添加型阻燃材料是在高分子材料加工过程中通过物理机械方法与高分子材料混合在一起,以达到阻燃作用的阻燃材料。目前大部分非本质阻燃材料属于添加型阻燃剂。这类阻燃材料的阻燃剂种类多、应用广、操作简便,但由于阻燃剂存在分散不均的问题,也会造成性能的不稳定性。反应型阻燃材料是以阻燃剂为中间体,在高分子材料合成过程中参加反应,并键合到高分子的分子链上,起阻燃作用的阻燃材料。其特点是稳定性好、毒性小、阻燃性持久、阻燃剂对材料使用性能影响小,但其制备工艺复杂,所以生产不及添加型阻燃剂材料普遍。

2.2 添加型阻燃材料

添加型阻燃材料主要通过向材料中加入不同类型的阻燃剂,进行共混制成。由于橡胶对添加剂的相容性比塑料大,因此添加阻燃剂是橡胶阻燃的主要手段,阻燃剂是这类材料阻燃技术的研究核心。常见阻燃剂可以分为卤系和无卤类。

2.2.1 卤系阻燃剂

卤系阻燃剂是目前应用量最大的一类传统阻燃剂,其添加量小,阻燃效果显著,我国阻燃剂市场 69% 为氯系阻燃剂,溴系阻燃剂也占了 8%。这类阻燃剂通常是通过高温下碳卤键的断裂完成,断键释放出的 X 自由基能捕捉聚烯烃材料降解生成的自由基,从而延缓或终止燃烧的链反应;同时释放出的卤化氢是一种密度较大的难燃气体,可覆盖于材料表面,通过阻隔氧气来抑制燃烧。这类阻燃剂与其助阻燃剂协同使用,阻燃效果更显著。如与 Sb_2O_3 并用,可生成沸点高、密度大的卤化锑,附在树脂表面,将空气隔绝起到阻燃作用。

卤系阻燃剂的阻燃性与其结构有关:一般 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 脂肪族卤化物 > 脂环族卤化物 > 芳香族卤化物。常用的卤系阻燃剂有十溴二苯醚、四溴双酚、八溴醚、氯化石蜡等。

2.2.2 无卤阻燃剂

2.2.2.1 磷系

磷系阻燃剂按组成可分为无机磷系阻燃剂和

有机磷系阻燃剂,前者主要有红磷和磷酸盐,后者主要有磷酸酯、亚磷酸酯和膦酸酯等。有机磷系品种大多是油状,在高聚物加工过程中不易添加,喂料常要求侧向喂料,一般在天然橡胶和合成橡胶中使用。无机磷系中的红磷阻燃效果好,但由于色泽鲜艳,易氧化、吸湿,其应用也部分受限。磷系阻燃剂大部分是小分子磷酸酯类,耐热性及抗水解性不好,阻燃性欠佳,因而开发大分子化合物和齐聚物品种以及高含磷化合物有重要意义。

磷系阻燃剂在燃烧时,磷化合物分解生成磷酸的非燃性液态膜,其沸点可达 300°C ,同时磷酸进一步脱水生成偏磷酸,偏磷酸进一步聚合生成聚偏磷酸。在这个过程中,不仅有磷酸生成的液态膜起到覆盖作用,而且,聚偏磷酸是强酸,有很强的脱水作用,使高聚物脱水碳化,在高聚物表面形成碳膜,从而起到了阻燃作用。

2.2.2.2 氮系

氮系阻燃剂受热放出 CO_2 、 NH_3 、 N_2 、 NO_2 、 H_2 等不燃气体,这些气体可稀释氧气的浓度带走热量,同时氮氢能捕捉自由基,抑制高聚物的连锁反应,从而达到阻燃的目的。目前这种阻燃剂主要是三聚氰胺,这类阻燃剂也可被归为三嗪系,它的功能有多重反应,有益的热稳定性、耐久性和耐候性,与高聚物相容性好。由于氮系自身阻燃性能不佳,多与其它阻燃剂复合使用。

2.2.2.3 膨胀型阻燃剂

膨胀型阻燃剂一般以氮磷为主要阻燃元素。含这类阻燃剂的高聚物受强热或燃烧时,氮系阻燃剂受热产生气体,磷系阻燃剂分解产生偏磷酸保护膜,两者共同作用,在表面能生成一层均匀的多孔炭质泡沫层,起到隔热、隔氧、抑烟的作用,并能防止产生熔滴。膨胀型阻燃剂主要由三部分组成:酸源(脱水剂)一般可以是无机酸或加热至 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ 时生成无机酸的化合物;碳源(成碳剂)是形成泡沫、碳化层的基础;气源(发泡剂)常用的有双聚氰氨、双氰胺等。

随着膨胀型阻燃体系的不断发展,新型膨胀阻燃剂不限于氮磷系,天然鳞片石墨经化学处理而成可膨胀型石墨也是一种膨胀型阻燃剂。由于石墨层间结合力弱,外层结构很容易从其它相连的结构中外移,所以吸留在层间的化合物会分解,当石墨受热时,它的体积就会迅速膨胀使火焰室

息,从而达到阻燃的目的。

2.2.2.4 金属水合物阻燃剂

目前这类阻燃剂包括氢氧化铝、氢氧化镁和硼酸锌等。其阻燃机理是脱水、吸热。

氢氧化铝 (ATH)兼具填充、阻燃、抑烟多重功能,是目前用量最大的无机阻燃剂。其受热分解: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ 这是一个吸热反应 (吸热量每克为 1965 J)可降低燃烧时的温度;而且反应产物为水蒸气,可稀释可燃气体的浓度;分解产物 Al_2O_3 可附在聚合物表面形成一层保护膜,减小烧蚀速率。

氢氧化镁 (MH)阻燃机理与 ATH类似,但氢氧化镁分解温度为 $340 \sim 490^\circ\text{C}$,比氢氧化铝 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 高得多;但氢氧化镁吸热量较少,所以,相同填充量时,二者的阻燃效果差别并不明显。两种材料复合使用比单独使用效果要好,因为氢氧化镁在更高的温度下脱水起阻燃作用;ATH吸热量大,在抑制温度上升方面非常有效,两者复合,可扬长避短,起有效的协同作用。

此外,双羟基金属氧化物 IDHs也具有阻燃作用,最典型的是 $\text{Mg}_8\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 这种层状氢氧化物是铝镁水合物,阻燃机理和 ATH相近,曾有用卤水和石灰水制备符合阻燃材料的报道,但目前橡胶中还很少用到此类阻燃剂。

2.2.2.5 硅系阻燃剂

有机硅类阻燃剂是一种新型阻燃剂,其添加量虽然小,但能较好的保持原有材料的性能,如果提高用量则可得到阻燃性能特别优异的材料。有机硅的分子主链含 $-\text{Si}-\text{O}-$ 键,在燃烧时键合 $-\text{Si}-\text{C}-$,生成的白色燃烧残渣与碳化物构成复合物基层,可显著提高阻燃效果。另外,硅和卤素、氮、磷有阻燃协同效应,在具有本质阻燃性的高聚物硅橡胶中加入常规卤素、氮系或磷系阻燃剂 (如聚磷酸铵、十溴二苯醚、 Sb_2O_3 、三聚氰胺等)可使阻燃效果更理想。

2.2.3 纳米复合阻燃技术

各种类型纳米复合材料其阻燃性能较相应的宏观或微米级复合材料均有较大改善,材料的热稳定性和阻燃性也有较大幅度提高。目前,国内外对聚合物/层状无机纳米填料的研究相当活跃,利用多孔或层状无机化合物的特性,在高聚物中引用这种结构填料,燃烧时,可形成碳极无机盐多

层结构,起到隔热及阻止可燃气体逸出的作用。这是一种新型的无卤阻燃环境友好材料,已列入我国新材料领域的发展方向。

2.4 阻燃剂在橡胶中的应用进展

各种橡胶具有不同的燃烧性能 (见表 1) 因此对于不同的橡胶体系要采用适当种类的阻燃剂。

表 1 常用橡胶的燃烧性能

名 称	氧指数 %	分解温度 $^\circ\text{C}$	燃烧热 $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
天然橡胶 (NR)	19 ~ 21	260	46.05
顺丁橡胶 (BR)	19 ~ 21	382	44.80
丁苯橡胶 (SBR)	19 ~ 21	378	43.54
丁基橡胶 (IIR)	19 ~ 21	260	46.89
丁腈橡胶 (NBR)	20 ~ 22	380	
氯丁橡胶 (CR)	38 ~ 41	> 180	
氯磺化聚乙烯 (CSM)	26 ~ 30	> 200	
三元乙丙橡胶 (EPDM)	19 ~ 21		
氟橡胶 (FKM)	> 65	> 250	
硅橡胶	26 ~ 39	> 400	

2.4.1 卤系阻燃剂的应用

柳学义等研究了十溴二苯醚、氯化石蜡-70和三氧化二锑对氯化丁基橡胶的阻燃,通过氯化丁基橡胶与氯丁橡胶并用,提高氯化丁基橡胶阻燃性能。漆宗同等采用氯化石蜡-70和三氧化二锑并用体系产生协同效应,同时选用氢氧化铝作助阻燃剂,在燃烧时吸热脱水,制得的阻燃海绵橡胶制品阻燃性能较好。

智放等通过研究发现,将 25份 Sb_2O_3 和 35份氯化石蜡并用,因其协同效应,可使 NR阻燃性能提高。将红磷、含氯化合物和溴化铵 3种阻燃剂同时加入 NR中,可以获得阻燃性能较好的胶料;或用 5 ~ 10份 Sb_2O_3 和 3 ~ 10份碘组合,添加到 NR中,也能获得阻燃性能良好的胶料。

通过卤素阻燃剂和 ATH与 Sb_2O_3 并用获得优异阻燃效果的研究较多。谢希伯等研究发现,以 NR、SBR、BR和棉帆布等易燃材料为基材,采用氯化石蜡和 Sb_2O_3 的阻燃协同效应及 ATH的冷效应阻燃作用,研制的难燃胶管符合有关标准要求,并能降低成本。罗权焜等研究 ATH阻燃性时发现,将 ATH与硅橡胶和 ATH与 Sb_2O_3 并用可产生较好的阻燃协同效应。

采用 50份 NR与 50份 SBR配入 9份 Sb_2O_3 、15份氯化石蜡-52、15份中超耐磨炭黑,可以制得阻燃性能较好的钢缆输送带。通过比较还可得到不

同软化剂的续延时间分别为:石油树脂 75, 古马龙 45, 高速机油 6, 松焦油 4, 邻苯二甲酸二丁酯 4。姜明新等研究了十溴二苯醚、氯化石蜡-70、 Si_2O_3 、 ATH 过氧化二异丙苯(DCP)及其他配合剂对 EPDM 阻燃性的影响。

2.4.2 无卤阻燃剂的应用

磷系阻燃剂中的红磷由于稳定性差,使其应用受到限制,采用微胶囊化处理能够显著提高其阻燃作用。目前,微胶囊化红磷已得到广泛应用,如用谷胺甲醛树脂、聚乙烯醇、氢氧化铝包覆红磷。红磷阻燃是促使高聚物初期分解时脱水碳化,也有将红磷与氢氧化铝、氢氧化镁同时使用,通过协同效应达到良好阻燃作用的研究。谢希伯等研究发现,磷酸酰胺或聚磷酸酰胺加入 NR 中,可以制造阻燃性较好的输送带和三角带。

氮系阻燃剂现在常与其他阻燃剂复配使用,彭治汉等人重点研究了氰尿酸三聚氰胺(MCA)的阻燃性能,指出 MCA 的阻燃性与晶型有关。

膨胀型阻燃剂在国内外都取得了很大的研究进展,美国 Hoechst Celanese 公司的 Exolit IFR-10 和意大利 Monteflous 的 Spinfam MI82 都已商品化,但存在热稳定性差和吸湿性的缺点;周政懋等用有机硅通过化学反应置换亲水基团,使其吸湿性得到改善。

盛利元等采用磷酸盐、尿素、钼酸铵(即磷—氮—钼无卤阻燃体系)的合理配方及相关药液调制工艺,对泡沫橡胶进行处理,能产生良好的协同阻燃效果,其阻燃性能远远超过了中国民航的部颁标准。

燃烧时起到隔热、隔氧、抑烟的作用的膨胀石墨现在也开始被广泛应用,保定联碳化物有限公司生产的可膨胀型石墨已出口日本、美国。

在国内有不少研究者对无机阻燃剂制备阻燃橡胶作了研究。张保卫、谭英杰对不同品种的无机阻燃剂在丁苯橡胶中的阻燃性进行了研究,结果表明 ATH 能提高丁苯橡胶的阻燃性,且 ATH 粒径微细化能有效提高极限氧指数(LOI)及物理机械性能。张琦等研究了 MH 粒径对其填充橡胶复合材料阻燃性能和力学性能的影响,发现粒径效应对阻燃效果有一定的影响,纳米复合材料的阻燃性能优于微米复合体系。

部分硅系阻燃剂已经市场化,如美国 GE 公

司 SFR100 和美国道康宁公司的 DCR M 系列硅粉改性剂。目前已有高聚合的颗粒状 SFR-100 使其更适合于在高聚物阻燃加工过程中应用。我国四川晨光化工研究院已经批量生产与美国 SFR-100 相近的硅系列阻燃剂。日本与德国相续开发了硅系阻燃剂,广东佛山光华填料公司也开发了用于抑烟的有机硅粉末。

此外,有不少研究通过加入层状无机填料来改善橡胶的阻燃性,构成纳米复合材料,已取得了一定的进展。绢云母粉、陶土、碳酸钙等其他类无机填料也逐渐被用于橡胶制品中,改善阻燃性能。

2.4.3 其他阻燃技术的应用

阻燃剂复配构成协同阻燃。协同阻燃剂与主要阻燃剂复配,具有协同效应,能够更好的改善阻燃效果。 Si_2O_3 、硼酸锌、有机硅类化合物、钼化物等都有这样的作用。在橡胶体系中,磷系和硅系阻燃剂、炭黑与氢氧化镁的复合使用,都能够较好的提高阻燃性能。

对于氢氧化铝、氢氧化镁等无机阻燃剂进行表面处理和微粒化可以显著提高阻燃效率,可采用硅烷处理剂、硬脂酸锌、硅烷偶联剂等进行表面处理,但采用不同处理方法对于不同橡胶体系,可能出现不同效果。另外,无机阻燃剂微粒化和表面精细化也是其重要的发展方向。

微胶囊化技术是近年来逐渐应用的一项技术,微胶囊化是一种直径为 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 的“微小”容器,通常用天然高分子膜制这种容器的器壁(囊皮),由于囊皮很薄,用温度或压力既能破坏而放出囊皮内的有效物,因此可以达到保护有效物的目的。阻燃剂的微胶囊化能够提高阻燃剂的热稳定性及强度,因此具有很大的潜力。微胶囊化红磷就可以用于增效 ATH MH 的阻燃效果。

总之,对于不同橡胶体系,应该根据特性和需要来采用不同阻燃剂,才可能出现最佳的阻燃效果。

2.5 反应型阻燃材料

反应型阻燃材料是以反应型阻燃剂作为中间体,将橡胶等高分子材料进行化学改性,促使线性大分子发生交联或在聚合物主链上导入阻燃元素,使材料本身具有耐燃性。近年来,采用化学改性方法制备阻燃橡胶取得了一些进展,但尚未在工业中大量采用。

国内外的研究者通过化学改性在天然橡胶主链上引入氯原子,可制得阻燃和物理机械性能优良的氯化天然橡胶。在制备硅橡胶时,采用新的引发体系,在硅橡胶主链上结合大环配体,可有效提高硅橡胶的热分解温度,增加热分解产生的不燃残渣,减缓可燃性气体的释放速度,从而有效地提高硅橡胶的阻燃性能。

江婉兰将丁腈橡胶浸入含交联剂的苯溶液处理,其改性后的丁腈橡胶提高了耐燃料性。王大鹏采用丙烯基氯和甲基丙烯酸甲酯接枝改性天然胶乳后,可制得阻燃性和物理性能优良的接枝聚合物。殷红等采用乳液共聚法和共混法制得了一种阻燃环氧型聚丙烯酸酯橡胶,研究了含磷共聚单体及添加无机阻燃剂对其阻燃性能和力学性能的影响。结果表明,阻燃剂 MI 经过表面处理后可有效地提高胶料的阻燃性、力学性能, LO 均达到或优于阻燃高温橡胶的国家标准。

3 测试方法

橡胶在燃烧时,其着火的难易程度和燃烧传播的速度是评价材料燃烧性能的两个重要参数;此外还要考虑燃烧时的发烟、发热及毒性和腐蚀性的影响。随着新型设备的出现,已有专门用于橡胶及产品阻燃性能测定的方法,使人们能够定量对其一定条件下的燃烧进行测定。

3.1 极限氧指数法

氧指数 (OI)是用来衡量聚合物材料阻燃性能的一种较为定量的指标。空气中 O_2 的质量分数为 20.9%,一般 OI 小于 21% 的材料易在空气中点燃,为易燃材料;OI 为 22% ~ 27% 的材料是难燃材料;OI 大于 27% 的材料为难燃材料。

极限氧指数是指在规定的条件下,试样在氧、氮混合气流中维持平稳燃烧所需的最低氧浓度,通常以氧在混合气体中所占的百分数来表示。LOI 值越大,表示聚合物可燃性越小,阻燃性越好,用这种方法来评价阻燃等级和添加剂的阻燃效果,分辨率高,再现性较好。

3.2 UL-94 法

UL-94 法是目前国际上公认而被广泛采用的燃烧性能测试方法。燃烧试验分为水平法和垂直法。水平法主要用于缓燃性材料,自熄性材料主要采用垂直燃烧法。由于橡胶比塑料难燃,多

采用垂直燃烧法。在 UL-94 垂直燃烧试验中,根据试样的燃烧时间、熔滴是否引燃脱脂棉等试验结果将聚合物材料定为 V-2、V-1、V-0、5-V 4 个级别,V-2 级为最低阻燃级别,5-V 级为最高阻燃级别。

3.3 锥形量热计法

锥形量热计是 1982 年由美国国家标准技术研究所 (NIST) 研制成功,利用了氧消耗原理,即消耗每克 Q 时,材料所释放的热量大致为 13.1 kJ (误差仅为 $\pm 5\%$)。此方法用于测定橡胶的易燃性能,测量参数有点火时间、散热率、总散热量、失重率、燃烧热量和生烟量 (SL)。使用该量热计的试验结果与大型燃烧试验结果间存在很好的相关性。另外,ASTM D4205-84 规定了各类橡胶产品所需的各种美国现行燃烧性能的测试方法。

3.4 发烟试验

火灾中的死亡事故很多是由聚合物燃烧过程中产生的烟雾毒气造成的。生烟性常以烟密度或光密度表示。烟密度是在给定条件下,材料分解或燃烧生成的烟对光线和视觉的遮蔽程度。通常采用光法测量发烟量,获得光透过烟层时的消光系数,此外还可采用光学浓度、发烟系数和发烟速度等参数来表示材料发烟性的等级。常用的几种发烟性测定方法有 JIS D1201 发烟试验、NBS 发烟试验和 MD2843 试验。

3.5 自熄性法

在很多橡胶工业制品中,自熄性也是检验橡胶阻燃效果的一个指标之一,橡胶被引燃后无外界原因熄灭的时间是材料的自熄时间,时间越短,阻燃效果越好。自熄时间的单位,一般用 s 表示。

4 阻燃技术的发展方向

国内随着合成材料工业的快速发展,国家和行业各种阻燃法规不断完善,阻燃剂市场产销两旺,2000 年国内阻燃剂的市场需求为 11 ~ 12 万 t,2010 年将达到 20 万 t,目前国内仍进口各种阻燃剂,因而阻燃剂市场前景光明。Freedonia 咨询公司的最新研究报告显示,2009 年亚太地区将超过北美成为全球最大的阻燃剂消费地区,需求量将达到 220 万 t。

随着世界环保意识的增强,欧盟 2006 年全面禁用卤系阻燃剂,2004 年底大湖化学公司自愿停

止生产戊溴化联苯醚（PBDF）和辛溴化联苯醚阻燃剂。我国也在 2004 年 6 月制订了禁用五氯苯酚 / 四氯苯酚、铬（Ⅵ）含溴阻燃剂的相关规定。但是，在今后相当长的一段时期内，卤系这类占主要比例的传统阻燃剂仍将有很大市场。2004 年锑在我国阻燃剂应用方面所占比例为 45%，2006 年氯化石蜡阻燃剂受市场影响，需求量仍在不断上升。

另一方面，阻燃界人士认为，无卤阻燃剂将得到更为广泛的应用，是未来阻燃技术的发展趋势。氢氧化铝作为最常见的无机类无卤阻燃剂，在上世纪 80 年代就开始被积极开发，其用量占无机阻燃剂总用量的 81.55%。氢氧化镁已成为无机阻燃剂中仅次于氢氧化铝的极具有发展前景的阻燃

剂。磷系阻燃剂也是一类使用越来越广泛的阻燃剂，20 世纪末，无机磷和有机磷作为阻燃剂在美国消费量分别为 3 万 和 1.5 万 。[†] 近两年我国对于氮系阻燃剂、磷系阻燃剂的研究、无机纳米阻燃、环保阻燃剂等方面的研究文章被大量引用，另有一部分集中于阻燃剂在聚丙烯、聚碳酸酯用阻燃剂方面的研究。根据阻燃剂发展现状进行分析，今后新的研究方向主要为无机类、新种类的阻燃剂、微粒化、微胶囊技术、不同类型阻燃剂进行复配、合成新型阻燃材料和计算机优化。

参考文献: 略

（上接第 11 页）

表 3 两种胶料大配合对比试验结果

项 目	胎侧胶		试验		胎冠胶		试验	
硫化仪数据（143℃）								
M _L /(N· m)	0. 45		0. 51		0. 55		0. 56	
M _H /(N· m)	1. 26		1. 36		1. 31		1. 40	
T ₁₀ /(min)	14. 50		12. 01		8. 45		9. 03	
T ₉₀ /(min)	28. 36		28. 52		17. 15		16. 58	
硫化时间（143℃×min）								
	40	60	40	60	40	60	40	60
拉伸强度 /MPa	15. 4	16. 0	16. 1	16. 2	22. 5	22. 4	23. 1	23. 0
拉断伸长率 /%	590	578	532	555	605	590	585	580
300%定伸应力 /MPa	7. 2	7. 3	7. 8	8. 6	9. 5	9. 8	9. 4	9. 5
邵尔 A型硬度 /度	62	63	63	63	62	63	62	62
拉断永久变形 /%	18	17	15	18	14	13	15	15
撕裂强度 /(kN· m ⁻¹)	115	107	113	111	160	162	165	161
阿克隆磨耗 / cm ³	/	/	/	/	/	0. 062	/	0. 060
屈挠寿命 /5万次	/	完好	/	完好	/	/	/	/
热氧老化（110℃×24 h）								
拉伸强度 /MPa	13. 5	14. 7	14. 7	15. 1	19. 2	19. 8	19. 9	19. 7
拉断伸长率 /%	460	455	440	470	487	465	478	495
300%定伸应力 /MPa	10. 5	10. 4	11. 0	11. 3	11. 9	12. 1	12. 5	12. 3
邵尔 A型硬度 /度	65	67	66	67	66	65	65	65
拉断永久变形 /%	15	13	11	12	12	10	11	12
撕裂强度 /(kN· m ⁻¹)	98	95	96	99	121	125	120	120
屈挠寿命 /1万次	/	完好	/	完好	/	/	/	/

表 4 解剖试验各项物理机械性能对比结果

项目	试验轮胎			正常轮胎		
冠部	上层	中层	下层	上层	中层	下层
拉伸强度 /MPa	20.1	21.3	20.3	20.0	20.8	19.5
拉伸伸长率 /%	575	580	600	590	615	610
300%定伸应力 /MPa	9.1	8.6	8.9	8.5	8.0	7.9
邵尔 A 型硬度 /度	59	60	60	58	59	59
拉伸永久变形 /%	8	9	7	10	11	9
阿克隆磨耗 /cm ³	0.085			0.092		