http://pmse.scu.edu.cn

硼酸锌/三氧化二锑/可膨胀石墨协同体系阻燃氯丁橡胶及作用机理

刘丽红[1,2]，张 艳[1]，马畅畅[1]，方征平[1]，王滕滕[3]

（1. 浙大宁波理工学院 材料科学与工程学院，浙江 宁波 315100；2. 浙江大学 化学工程与生物工程学院，浙江 杭州 310012；
3. 宁波裕江特种胶带有限公司，浙江 宁波 315131）

摘要：为了提高氯丁橡胶（CR）的阻燃及抑烟性能，以硼酸锌（ZnB）、三氧化二锑（Sb_2O_3）和膨胀石墨（EG）为复合阻燃体系，制备了阻燃CR复合材料。通过极限氧指数测定仪、垂直燃烧测定仪、热失重分析、锥形量热测试仪等进行性能表征。结果表明，当引入17 phr ZnB、3 phr Sb_2O_3与7 phr EG到阻燃CR体系，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG氧指数可达到39.7%，并通过UL94 V0级，热释放峰值及总热释放量降低了约84.0%和44.3%，CO和CO_2产量也分别降低了52.0%和80.3%，明显抑制毒性气体的释放。此外，对残炭和气相产物的分析表明，该复合体系以气-固相机理为主，在CR复合材料中表现出良好的协同阻燃效应。

关键词：氯丁橡胶；膨胀石墨；硼酸锌；三氧化二锑；阻燃；协同效应

中图分类号：TQ333.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0065-09

氯丁橡胶（CR）又称氯丁二烯橡胶，是以氯丁二烯（即2-氯-1,3-丁二烯）为单体通过乳液聚合而生成的一种高分子弹性体，具有耐油、耐侯、耐臭氧、抗弯曲等优势，在输送带、电线电缆、耐油软管和密封材料中得到了广泛应用[1~3]。然而，随着消防安全标准要求的日益严格和公众意识的提高，在相对封闭的应用场所，如轨道交通、电梯等场所，CR的火安全性不足使其应用受到一定的局限。CR燃烧过程中会形成大量烟雾及有毒、腐蚀性挥发物（如HCl），这些都给人们的逃生带来了很大的问题[4~6]。因此，CR材料的阻燃已成为研究热点之一。

毕松海等[7]通过正交实验得出了氯丁橡胶叠层阻燃输送带的最优配方，将10 phr十溴二苯醚、25 phr硼酸锌（ZB）、10 phr氯化石蜡、9 phr聚磷酸铵以及5 phr三氧化二锑（Sb_2O_3）添加到输送带基体中，酒精喷灯测试为离火即熄。该体系以卤素作主阻燃剂，不符合目前绿色环保阻燃的趋势。赵盛钦等[8]采用氢氧化铝/硼酸锌（ATH/ZB）为协效体系阻燃CR，发现当阻燃剂用量为80phr时，能够显著降低其火安全性，然而较大的阻燃剂用量降低了CR的力学性能。

膨胀石墨（EG）作为一种绿色环保、高效无卤的无机阻燃剂，被广泛应用于阻燃聚合物[9,10]。当含有EG的材料暴露于热源时，EG膨胀并产生具有“蠕虫”状结构的低密度膨胀隔离层[11,12]，为聚合物基体提供阻燃性。然而，EG单独使用时阻燃能力较弱，往往与其他阻燃剂复配阻燃。考虑到CR分子链中氯基团本身的阻燃性能以及相应的抑烟要求，本文采用ZnB，Sb_2O_3与EG作为协效阻燃体系用于提高CR的火安全性。通过热失重分析（TG）、极限氧指数（LOI）、垂直燃烧（UL94）及锥形量热（CONE）等测试对不同配方的CR复合材料进行了性能评价，发现ZnB，Sb_2O_3与EG复配阻燃CR体系表现出良好的协同效应，并对其阻燃抑烟机理进行了讨论。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0179
收稿日期：2024-01-23
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51991355)；宁波市重大科技攻关项目 (2022Z004)
通讯联系人：张艳，主要从事阻燃高分子材料研究，E-mail: zhangyan@nbt.edu.cn

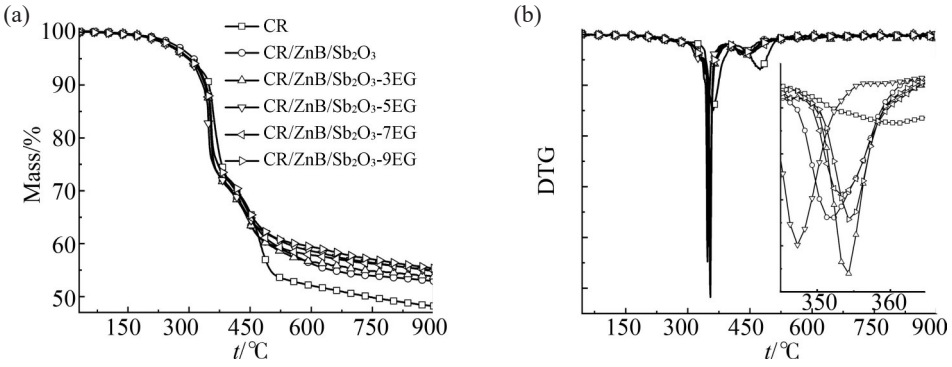


Fig. 1 (a) TG and (b) DTG curves of CR-M and its fire retardant composites in N_2 atmosphere

Tab. 1 Formula of CR and its fire retardant composites

Sample ID	CR-M/phr	ZnB/phr	Sb_2O_3/phr	EG/phr
CR-M	100			
CR/ZnB/Sb_2O_3	100	17	3	
CR/ZnB/Sb_2O_3-3EG	100	17	3	3
CR/ZnB/Sb_2O_3-5EG	100	17	3	5
CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG	100	17	3	7
CR/ZnB/Sb_2O_3-9EG	100	17	3	9

1 实验部分

1.1 主要原料

氯丁橡胶基料：CR-M，宁波裕江特种胶带有限公司，具体配方为100 phr氯丁橡胶（CR1211）、60 phr炭黑（N660）、6 phr对苯二甲酸二辛酯、5 phr氧化锌、4 phr氧化镁、2 phr 4-异丙氨基二苯胺和0.5 phr 3-甲基-2-噻唑硫酮等；三氧化二锑（Sb_2O_3）：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；硼酸锌（$2ZnO\cdot 3B_2O_3\cdot 3.5H_2O$）：2~5 μm，上海阿拉丁生化科技有限公司；可膨胀石墨：直径75 mm，上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 实验过程

先将CR-M放入双辊开炼机（ZG精密开炼机，东莞市正工机电设备有限公司）中，在35~40 ℃软化约5 min。然后按Tab.1中的配方将CR-M与不同阻燃助剂进行混炼。待混炼均匀后，使用平板硫化机（R3201，武汉启恩科技发展有限公司）在150 ℃和15 MPa下硫化20 min。硫化完成后取出样品，冷却到室温进行样条裁切，用于后续相关性能测试，具体配方及样品名称如Tab.1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 燃烧性能测试：按照标准ASTM D2863，使用氧指数分析仪（南京江宁分析仪器有限公司，型号HC-2）测试样品（150 mm× 6 mm × 3 mm）的极限氧指数（LOI）。根据标准ASTM D3801，在垂直燃烧试验仪（南京江宁分析仪器有限公司，型号CZF-III）上进行了垂直燃烧UL-94试验（127 mm × 12.7 mm× 3 mm），取5次平行试验后的算术平均值进行燃烧等级的评定。根据标准ISO5660，在35 kW/m^2 的热通量下，采用锥形量热仪（FTT测试技术公司，英国）对试样（100 mm× 100 mm× 3 mm）进行燃烧测试，数据取3次平行试验后的算术平均值。

1.3.2 形貌表征和结构分析：为了进一步明晰阻燃机理，对残炭的形貌和组成进行了表征。在场发射扫描电子显微镜（SEM，Hitachi S4800，日本）上分析残炭的形貌。在X射线光电子能谱仪（Thermo Scientific K-α）上对阻燃剂和残炭的组成进行了表征。

1.3.3 热稳定性能分析：采用热失重-红外联用技术（TG-IR）表征了CR-M及其阻燃复合材料的热稳定

性和气态分解产物。其中，采用热失重仪（TGA，209 F1，德国Netzsch）以20 ℃/min的升温速率和氮气气氛在室温至900 ℃温度范围内进行样品的热失重分析；将红外光谱（Thermo Fisher Scientific，Thermo Nicolet iS10，德国）用于分析TGA热降解产生的挥发物，红外光谱的扫描间隔为2.23 s，光谱分辨率为4 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　热稳定性分析

在N_2气氛下对CR-M及其阻燃复合材料的热稳定性进行了研究。热失重数据如初始分解温度（$T_{5\%}$）、最大分解温度（T_{max}）、最大热失重速率（Maximum mass loss rate）和900 ℃时的残炭量（Residual mass at 900 ℃）等如Fig.1和Tab.2所示。

根据热失重数据可知，ZnB和Sb_2O_3的加入将阻燃复合材料CR/ZnB/Sb_2O_3的$T_{5\%}$从292 ℃提高到309 ℃。这是因为ZnB结晶水蒸发形成的冷却作用[13]，以及CR与Sb_2O_3的热分解产物氯化锑在CR材料表面沉积形成的保护作用结合所致[14]。同时，CR/ZnB/Sb_2O_3的T_{max}与CR-M相比也有所降低，这与产生了沸点较低的热解产物有关[15]。对于添加了EG的阻燃体系，$T_{5\%}$和T_{max}均进一步降低。比如，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的$T_{5\%}$降低到292 ℃，2个最大分解温度T_{max}值也分别降低到344 ℃和429 ℃。这是因为热源下石墨结构层间插层的H_2SO_4分子分解释放的SO_2及C元素与H_2SO_4反应生成了气体产物CO_2和H_2O所导致[16]。同时，可以看出添加7 phr EG到CR/ZnB/Sb_2O_3中，其最大热降解速率相较CR/ZnB/Sb_2O_3从30.8%·min^{-1}降低到了26.0%·min^{-1}，残炭值也从52.9%提高到54.7%。由于EG在热源下会迅速膨胀并在材料表面产生膨胀状炭残留物，因此使得复合材料的热降解被显著延缓[16]，因此EG的加入在一定程度上提高了阻燃CR体系的热稳定性。

2.2　阻燃性能分析

2.2.1　LOI和UL-94分析：采用LOI和UL-94垂直燃烧实验对CR及其阻燃复合材料的阻燃性能进行了研究，数据如Tab.3所示。

在燃烧测试中，CR-M燃烧剧烈，伴随大量黑色飞絮和烟雾，LOI值仅为28.1%，UL-94等级也只通过V-1级。随着17 phr ZnB和3 phr Sb_2O_3的加入，CR/ZnB/Sb_2O_3的LOI值提高到39%并通过V-0级。这是因为ZnB和Sb_2O_3协同作用所致。当受热时，ZnB固有结晶水可发生汽化起到冷却作用的同时，

Tab. 2　Detailed thermal stability data of fire retardants and CR blends in N_2 atmosphere

Sample ID	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃		Maximum mass loss rate /(%·min^{-1})	Residual mass at 900 ℃/%
CR-M	292	356	469	12.0	48.2
CR/ZnB/Sb_2O_3	309	349	437	30.8	52.9
CR/ZnB/Sb_2O_3-5EG	297	348	434	35.8	54.8
CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG	291	344	429	26.0	54.7
CR/ZnB/Sb_2O_3-9EG	295	348	420	31.0	55.3

Tab. 3　LOI and UL-94 data of CR-M and its fire retardant composites

Sample ID	LOI/%	UL-94		
		(t_1+t_2)/s	Dripping	Rating
CR-M	28.1	1.95+11.78	No	V-1
CR/ZnB/Sb_2O_3	39.0	0.75+0.73	No	V-0
CR/ZnB/Sb_2O_3-5EG	39.1	1.38+1.28	No	V-0
CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG	39.7	1.33+1.63	No	V-0
CR/ZnB/Sb_2O_3-9EG	39.7	1.60+1.48	No	V-0

还可进一步脱水生成具有高热稳定性的含锌氧化物和含硼氧化物，作为物理屏障保护CR基体[17]。另一方面，Sb_2O_3在燃烧过程中高效形成挥发性卤化物和氧卤化物，它们在气相中起到自由基清除剂的作用[18]。因此，ZnB和Sb_2O_3的结合可以发挥这两者优势，从而在一定程度上提高CR的火安全性。EG的加入可进一步提高CR的氧指数。当加入7 phr的EG时，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的LOI值提高到39.7%，表明EG与ZnB，Sb_2O_3的复配阻燃体系更有利于降低CR的火灾风险。这是因为在燃烧过程中，EG可在聚合物基体受热区分解，形成蠕虫状膨胀石墨的致密炭层，对易燃气相产物的逸出起到一定的阻隔效应，同时还能抑制氧气和热量传递到燃烧区[16]；并且在气相中，EG释放的H_2O和CO_2等不燃气体具有稀释可燃气体的作用[12]。但是再增加EG的添加量到9phr时，LOI值已不再增加。因此，17 phr ZnB，3 phr Sb_2O_3与7 phr EG是阻燃CR较佳的配方比例。

2.2.2 锥形量热分析：为了评估真实火灾情景下的CR橡胶及其阻燃复合材料的燃烧行为，对其进行了锥形量热测试。燃烧参数如点燃时间（TTI）、最高热释放峰值（pHRR）、总热释放速率（THR）、烟生成速率峰值（peak SPR）、总生烟量(TSR)、CO产量总值（COY）以及CO_2产量总值（CO_2Y）、火灾潜在指数（FPI）、残炭量（Char residue）等如Fig.2和Tab.4所示。

由Fig.2和Tab.4可知，CR-M的pHRR和THR最高，分别达到666.2 kW/m²和55.8 MJ/m²。当添加了ZnB和Sb_2O_3后，CR/ZnB/Sb_2O_3的pHRR明显降低到346.2 kW/m²。结合增加的残炭量（21.4%）可知，ZnB和Sb_2O_3可以从固相和气相两方面机理结合的角度降低CR-M的热释放速率。EG的加入虽然使点燃时间提前，但CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的pHRR和THR值进一步降低（106.6 kW/m²和31.1 MJ/m²），与CR-M相比降低了约84.0%和44.3%。同时，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的残炭量也明显增加到41.9%。以上数据说明，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG具有出更好的阻燃性，这可归结于EG所产生的蠕虫状炭层保护性作用可以与ZnB/Sb_2O_3的气-固相阻燃体系形成更好的协同效应。

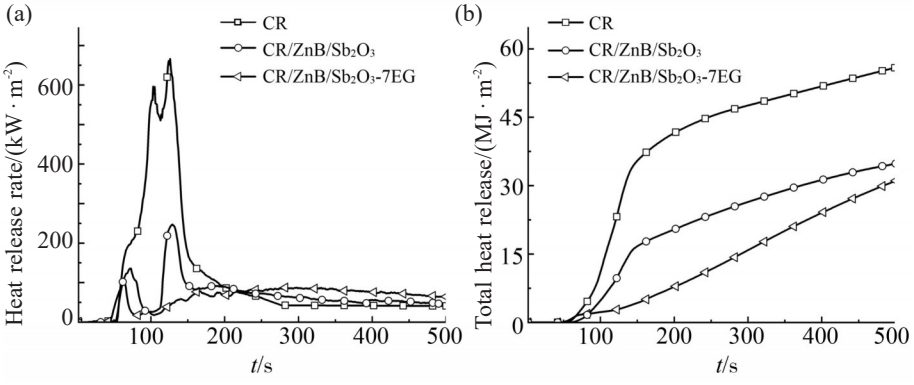


Fig. 2 (a) HRR and (b) THR curves of CR-M and its fire retardant composites

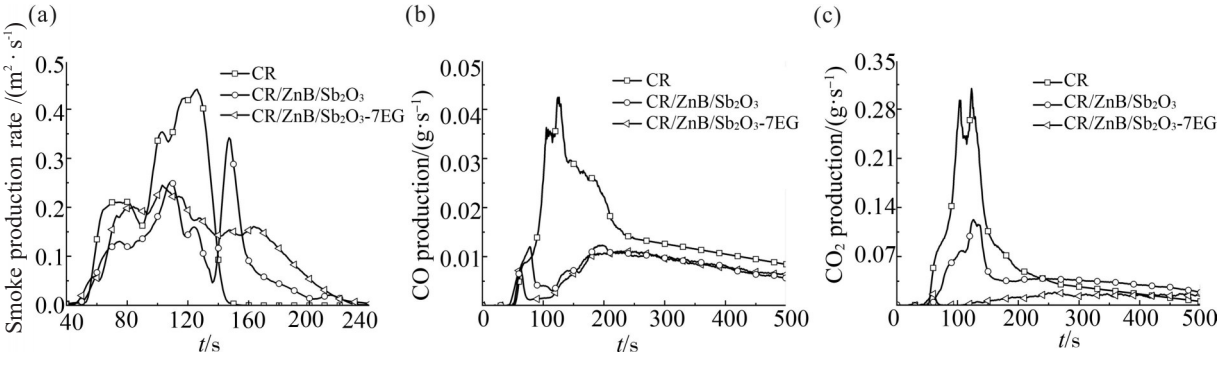


Fig. 3 (a) SPR, (b) CO production and (c) CO_2 production curves of CR-M and its fire retardant composites

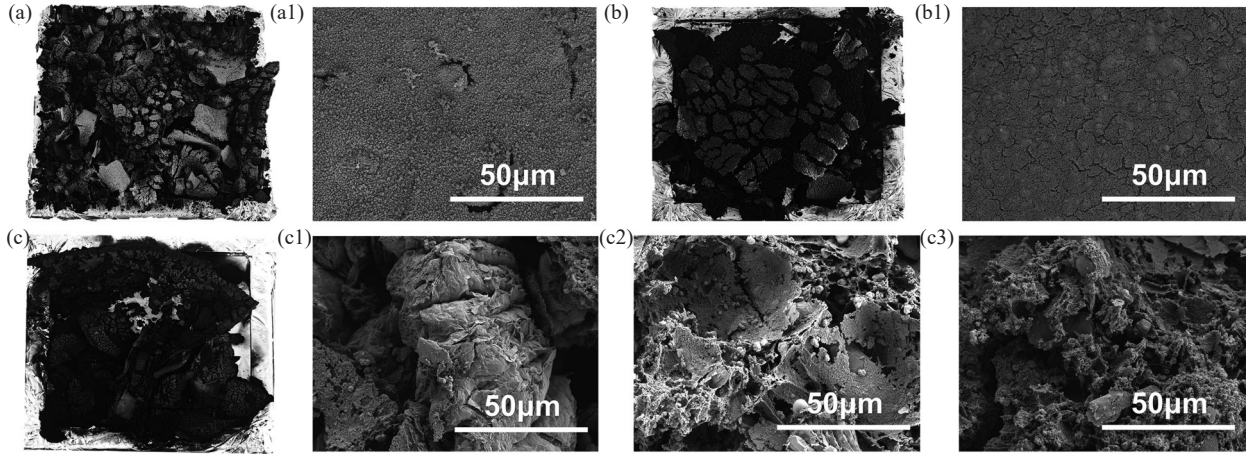


Fig. 4 Digital photos and SEM images of char residues for (a, a1) CR, (b, b1) CR/ZnB/Sb_2O_3, (c, c1, c2, c3) CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG after cone test

Tab. 4 Results of cone calorimetric test for CR-M and its fire retardant composites

Sample ID	TTI /s	pHRR /(kW·m^{-2})	THR /(MJ·m^{-2})	peak SPR /(m^2·s^{-1})	TSR /(m^2·m^{-2})	COY /(kg·kg^{-1})	CO_2Y /(kg·kg^{-1})	FPI /(s·m^2·kW^{-1})	Char residue /%
CR-M	54 ±1	666.2 ±10	55.8 ±2.5	0.4407	2319.8 ±14	0.1630 ±0.0009	0.6270 ±0.0015	0.083	16.6 ±0.1
CR/ZnB/Sb_2O_3	52 ±7	346.2 ±19	34.8 ±3.1	0.3418	1829.4 ±20	0.0840 ±0.0001	0.4048 ±0.0011	0.199	21.4 ±2.6
CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG	45 ±1	106.6 ±2	31.1 ±1.0	0.2448	2323.2 ±16	0.0782 ±0.0048	0.1234 ±0.0186	0.427	41.9 ±0.1

根据Fig.3和Tab.4可知，与CR-M和CR/ZnB/Sb_2O_3相比，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的peak SPR降低到最低值0.2448 m^2/s，这是因为凝聚相中的石墨炭层和硼酸锌脱水产物共同作用阻碍了烟的释放，故烟释放速率有了明显降低[19]。然而，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG在整个燃烧过程中烟累积量TSR值2323.2 m^2/m^{2}高于CR/ZnB/Sb_2O_3，这可能和EG的“爆米花效应”有关，EG所形成的的蠕虫状膨胀炭层质轻且多孔，在热量和气流的作用下，易破碎成颗粒型炭[20]，故CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的TSR值与CR/ZnB/Sb_2O_3相比会有所提高。需要注意的是，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的COY和CO_2Y分别为0.0782 kg/kg和0.1234 kg/kg，分别比CR-M降低了52.0%和80.3%，并均优于CR/ZnB/Sb_2O_3，意味着EG可高效抑制有毒气体的释放。也就是说，ZnB，Sb_2O_3和EG的复合阻燃体系可在一定程度上降低CR材料的火灾烟毒危害。

同时，从Tab.4的火灾性能指数FPI值可以看出，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的FPI值（0.427 s·m^2/kW）明显高于其他材料的FPI值，这说明该阻燃材料能够明显推迟轰燃的发生时间，因此亦表现出较好的火安全性。

2.3　阻燃机理

2.3.1　固相角度分析：为了从固相的角度明晰阻燃机理，对锥形量热测试后的残炭数码照片和SEM表面形貌进行了研究，如Fig.4所示。

如Fig.4所示，与锥形量热测试后的CR-M残炭相比，CR/ZnB/Sb_2O_3形成了更致密的炭层，因此能够明显降低阻燃CR的热释放速率及烟释放量。当将7 phr EG添加到CR/ZnB/Sb_2O_3后，发现CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG残炭在1k倍电镜下有3种不同的形貌，这与EG层间插入物汽化推开石墨片层使之形成多种孔隙结构有关[21]，对阻燃及产烟具有不同的影响。比如，Fig.4(c1)所示的蠕虫状膨胀石墨的致密炭层不仅可有效减缓热量传递以及易燃气相产物的释放，而且表面的多孔膨胀石墨层的高表面积还有助于吸

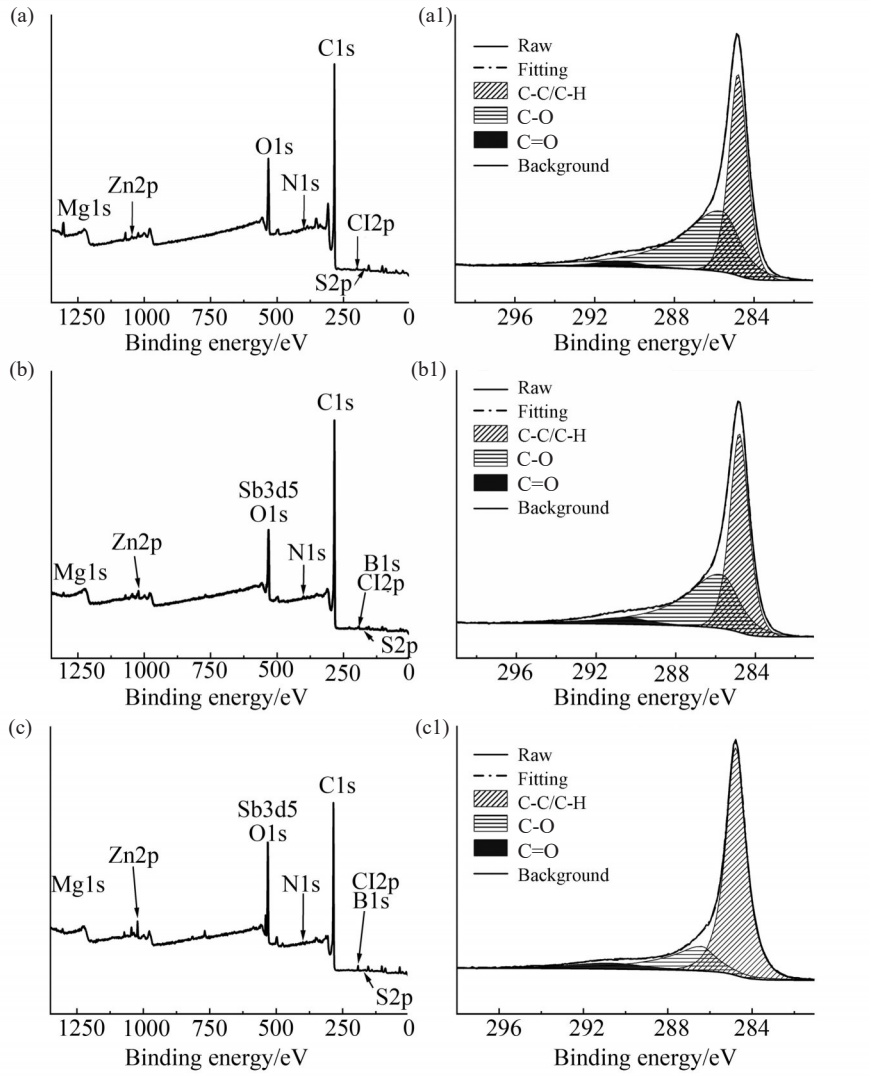


Fig. 5 XPS spectra of char residue after cone calorimetry test of (a, a1) CR-M, (b, b1) CR/ZnB/Sb_2O_3 and (c, c1) CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG

收热解区排放的烟雾颗粒，因此能降低阻燃材料的热释放速率和烟雾释放量[10,16]。然而，Fig.4(c2)和Fig.4(c3)中出现了疏松或含有裂缝的炭层，可形成烟雾颗粒的传输通道，故难以产生较好的抑烟效应。因此，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG残炭中多种形貌结构的共同作用下，热释放速率、CO及CO_2均有明显降低，但烟释放量未有相应的改善。

为了进一步厘清阻燃机理，残炭的元素组成通过XPS方法进行分析，如Fig.5所示。根据Fig.5(a~c)可知，残炭中各元素与CR基料及其复合材料组成相关，各个配方的助剂元素，以及C和O元素均有呈现，其中C元素是残炭的主要元素组成部分。将不同残炭中未被氧化的C—C/C—H、氧化了的C—O和C=O等C结构通过XPS精细谱图(Fig.5(a1~c1))进行详细分析，并将C—C/C—H，C—O和C=O等结构所占的比例，以及氧化了和未氧化的C结构含量比值（用Cox/Ca表示）列于Tab.5。从Fig.5(a~c)可以明显看出，阻燃剂ZnB和Sb_2O_3的加入可明显提高C—C/C—H与C—O，C=O的峰面积比例，CR/ZnB/Sb_2O_3的Cox/Ca明显低于CR-M，说明CR/ZnB/Sb_2O_3的残炭抗氧化能力提高，炭层的石墨化程度和保护性作用增强[22]。对于CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG，发现其残炭C1s分峰图中C—C/C—H几乎与曲线拟合，通过计算发现C—C/C—H在C1s峰中占比73.26%，比CR/ZnB/Sb_2O_3增加了13.93%，Cox/Ca值从64.91%减小到36.49%，残炭的抗热氧化性得到明显提升。因此，

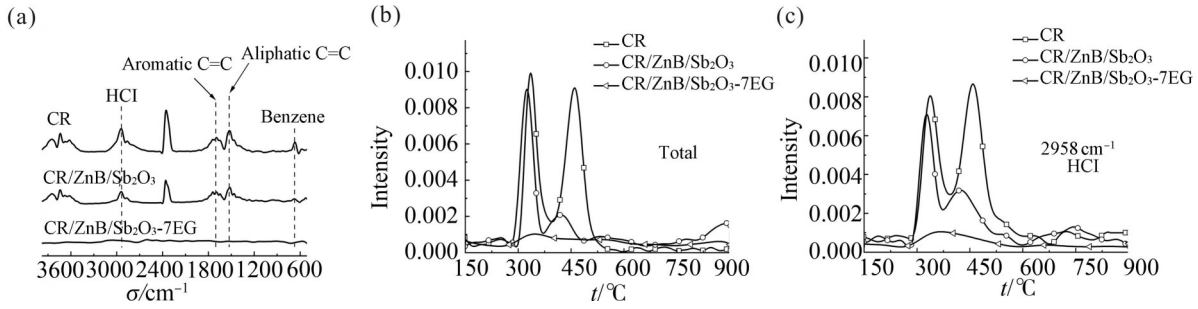


Fig. 6 (a) IR spectra at T_{max}, (b) total IR absorption and (c) IR absorption of HCl of CR-M and its flame-retardant composites

Tab. 5 C1s peak separation data of char of CR and its composites after cone calorimetry

Sample	C—C/C—H/%	C—O/%	C=O/%	Cox/Ca/%
CR-M	51.04	44.06	2.14	90.52
CR/ZnB/Sb_2O_3	59.33	35.07	3.44	64.91
CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG	73.26	20.49	6.24	36.49

CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG所产生的残炭保护性更强，这也是其具有最小热释放速率的原因之一。

2.3.2 气相角度分析：从气相角度分析阻燃机理，在氮气氛围下做了热重-红外联用测试，如Fig.6所示。

根据Fig.6(a)可知，CR-M的主要裂解挥发物包括红外特征峰位于2958 cm^{-1}的HCl、1697 cm^{-1}的脂肪族C=C双键、1519 cm^{-1}的芳香族C=C双键以及675 cm^{-1}的苯。CR/ZnB/Sb_2O_3相比CR-M，4种挥发物的特征峰强度均有不同程度的削弱，尤其苯的特征峰几乎消失。其中，ZnB与CR-M的主要挥发物HCl发生反应，生成一种强路易斯酸$ZnCl_2$，可促进基体更快的交联成炭[23]，减少环化成芳香化合物的过程[6]，这也是苯的特征峰明显削弱的主要原因。将7 phr EG添加到CR/ZnB/Sb_2O_3后，挥发物的特征峰强度几乎为0，这可能是因为Sb_2O_3，ZnB与EG协同阻燃抑制了烟气和腐蚀性气体的释放[24]，几乎阻隔了第1阶段的大部分气相挥发物（苯及小分子芳香碳）。另外从Fig.6(b)和Fig.6(**c**)可以清晰地看出，CR-M的挥发物总吸光度从300~600 ℃出现了2个阶段的红外吸收峰。ZnB和Sb_2O_3的添加可明显降低吸收峰值，尤其第二阶段的峰强度明显降低。这得益于路易斯酸$ZnCl_2$促进生成的炭层在高温阶段起到了保护作用，进而抑制挥发物和HCl的释放[23]。当添加7 phr EG到CR/ZnB/Sb_2O_3中，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的整体红外吸收强度几乎减弱为0，归功于EG在第1阶段开始时就在层间气体推动力下的迅速膨胀[16]，膨胀的炭层覆盖表面使得挥发物和HCl被更好地抑制。

3 结论

金属氧化物ZnB，Sb_2O_3与EG在合适的配方比例下在CR基体材料中具有较好的协同阻燃效果。其中，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG的LOI值最高（39.7%），并通过V-0等级；而且pHRR和THR值与CR-M相比降低了约84.0%和44.3%，特别是CO和CO_2释放量比CR-M降低了52.0%和80.3%，均优于CR/ZnB/Sb_2O_3，表明ZnB，Sb_2O_3和EG的复合阻燃体系在一定程度上可有效降低CR材料的火灾危害。在阻燃机理方面，CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG以气-固相协同机理为主，在发挥气相阻燃作用的同时，也提高了残炭的产量及其抗氧化能力，表现出了较好的协同效应。因此，本工作为CR基复合材料的高性能化及安全性方面提供了一定的技术支持和数据基础，有望开拓其在相关领域的应用。

参考文献：

[1] 史博, 邹华, 张继阳, 等. 特种耐油胶管用氯丁橡胶复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2023, 70(6): 427-431.

Shi B, Zou H, Zhang J Y, *et al*. Study on properties of CR composite for special oil resistant rubber hoses[J]. China Rubber

Industry, 2023, 70(6): 427-431.

[2] 刘长顺, 谢家振, 邓涛. 新型纳米碳材SG5在氯丁橡胶胶管内外胶中的应用研究[J]. 特种橡胶制品, 2023, 44(4):16-19.
Liu C S, Xie J Z, Deng T. Application research on new nanomaterial SG5 in the inner and outer rubber of neoprene rubber tube[J]. Special Purpose Rubber Products, 2023, 44(4): 16-19.

[3] Xu Z C, Zheng L, Wen S P, *et al*. Graphene oxide-supported zinc oxide nanoparticles for chloroprene rubber with improved crosslinking network and mechanical properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124:105492.

[4] Han X K, Li J X, Lu T Y, *et al*. Effects of decabromodiphenyl ethane flame retardant on the combustion behavior and physical-mechanical properties of chloroprene rubber: experimental and molecular dynamic simulation[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2023, 29: 311-321.

[5] Gardner E C. Methods of reducing smoke evolution from burning neoprene foam and neoprene foam products produced thereby: US, 4315075[P]. 1982-02-09.

[6] 孙艺, 姜润韬, 金晶, 等. 高分子材料阻燃与抑烟的分立设计思想[J]. 化工学报, 2022, 73(1): 18-31.
Sun Y, Jiang R T, Jin J, *et al*. Separation design concept of flame retardancy and smoke suppression in polymer materials[J]. CIESC Journal, 2022, 73(1): 18-31.

[7] 毕松海, 刘焕章, 谢燕霞, 等. 叠层阻燃输送带用高效弹性体阻燃配方及机理研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(5): 77-82.
Bi S H, Liu H Z, Xie Y X, *et al*. Research on efficient elastomer flame retardant formula and mechanism for laminated flame retardant conveyor belt[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(5): 77-82.

[8] 赵盛钦, 李建兴, 赵树高, 等. 氧化铝/硼酸锌协同配合对炭黑填充氯丁橡胶性能的影响[J]青岛科技大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 67-71.
Zhao S Q, Li J X, Zhao S G, *et al*. The effect of aluminum oxide/zinc borate synergistic coordination on the properties of carbon black filled chloroprene rubber[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2021, 42 (4): 67-71.

[9] 窦艳丽, 张天琪, 姚卫国, 等. 可膨胀石墨阻燃半硬泡聚氨酯材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 50-56.
Dou Y L, Zhang T Q, Yao W G, *et al*. Preparation and properties of fluorinated silicone modified epoxy resin composite[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(1): 50-56.

[10] Chen X L, Zhuo J L, Song W K, *et al*. Flame retardant effects of organic inorganic hybrid intumescent flame retardant based on expandable graphite in silicone rubber composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2014, 25(12): 1530-1537.

[11] 张国萍, 马博宇. 碳材料阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 山西大同大学学报(自然科学版), 2023, 39(6): 5-9.
Zhang G P, Ma B Y. Research progress of carbon materials flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Shanxi Datong University (Natural Science Edition), 2023, 39(6): 5-9.

[12] 葛兰兰, 段宏基, 康海泉, 等. 可膨胀石墨/聚磷酸铵协同阻燃低密度聚乙烯的性能研究[J]. 塑料工业, 2012, 40(8): 89-92.
Ge L L, Duan H J, Kang H Q, *et al*. Study on the performance of expandable graphite/ammonium polyphosphate synergistic flame retardant low- density polyethylene[J]. China Plastics Industry, 2012, 40(8): 89-92.

[13] Giúdice C A, Ben´ıtez J C. Zinc borates as flame- retardant pigments in chlorine-containing coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 42: 82-88.

[14] Zhang L, Chen T T, Xu H, *et al*. Simultaneously enhanced flame retardancy and smoke suppression properties of flexible polyvinyl chloride with the incorporation of modified $Mg(OH)_2$ and Sb_2O_3[J]. Materials Today Communications, 2023, 34: 105448.

[15] Yang Y M, Shi X C, Zhao R R. Flame retardancy behavior of zinc borate[J]. Journal of Fire Science, 1999, 17: 355-361.

[16] Zhu C K, Li S H, Li J J, *et al*. Fire performance of sandwich composites with intumescent mat protection: evolving thermal insulation, post-fire performance and rail industry testing[J]. Fire Safety Journal, 2020, 116: 103205.

[17] Qu H Q, Wu W H, Zheng Y J, *et al*. Synergistic effects of inorganic tin compounds and Sb_2O_3 on thermal properties and flame retardancy of flexible poly(vinyl chloride)[J]. Fire Safety Journal, 2011, 46: 462-467.

[18] Kaminsky W, Mennerich C J, Andersson T, *et al*. Pyrolysis of polychloroprene rubber in a fluidised- bed reactor- product composition with focus on chlorinated aromatic compounds[J]. Polymer Degradation Stability, 2001, 71(1): 39-51.

[19] Xie R C, Qu B J. Expandable graphite systems for halogen-free flame- retarding of polyolefins. I. flammability characterization

and synergistic effect[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 1181-1189.

[20] Sun H W, Chen K X, Liu Y, *et al*. Improving flame retardant and smoke suppression function of ethylene vinyl acetate by combining the piperazine pyrophosphate, expandable graphite and melamine phosphate[J]. European Polymer Journal, 2023, 194: 112148.

[21] 刘国钦, 赖奇, 李玉峰, 等. 膨胀石墨粒的尺寸效应[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 985-990.
Liu G Q, Lai Q, Li Y F, *et al*. The size effect of expanded graphite particles[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(5): 985-990.

[22] Wang X, Song L, Yang H Y, *et al*. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide with POSS for reducing fire hazards in epoxy composites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 22037-22043.

[23] Fang Y Q, Xue A J, Wang F Q, *et al*. The influence of zinc compounds on thermal stability and flame retardancy of wood flour polyvinyl chloride composites[J]. Construction and Building Materials, 2022, 320: 126203.

[24] 寇波, 谈玲华, 杭祖圣. 可膨胀石墨协同阻燃的研究进展[J]. 材料导报:综述篇, 2010, 24(5): 84-88.
Kou B, Tan L H, Hang Z S. Research progress on synergistic flame retardant properties of expandable graphite[J]. Materials Review: Overview, 2010, 24(5): 84-88.

Chloroprene Rubber Flame Retarded by Zinc Borate/Antimony Trioxide/Expandable Graphite Synergistic System and Its Mechanism

Lihong Liu[1,2], Yan Zhang[1], Changchang Ma[1], Zhengping Fang[1], Tengteng Wang[3]

(*1.School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China;*
2. School of Chemical Engineering and Bioengineering, Zhejiang University, Hangzhou 310012, China;
3. Ningbo Yujiang Special Rubber Belts Co., Ltd, Ningbo 315131, China)

ABSTRACT: In order to improve the flame retardancy and smoke suppression performance of chloroprene rubber (CR), flame retardant CR composite materials were prepared using zinc borate (ZnB), antimony trioxide (Sb_2O_3), and expanded graphite (EG) as flame retardant systems. The characterizations were carried out through limited oxygen index tester, vertical combustion tester, thermogravimetric tests, and cone calorimeter. The results show that when 17 phr ZnB, 3 phr Sb_2O_3, and 7 phr EG were introduced into the CR system, CR/ZnB/Sb_2O_3-7EG achieves the limited oxygen index of 39.7%, passes UL94 V0 level and the peak heat release and total heat release are reduced by 84.0% and 44.3%. The CO and CO_2 production are also reduced by 52.0% and 80.3%, respectively, significantly inhibiting the release of toxic gases. In addition, the analysis of residual char and gas-phase products indicates that the composite system performs mainly with gas- condensed mechanism, and exhibits good synergistic flame retardant effect in CR composite materials.

Keywords: chloroprene rubber; expanded graphite; zinc borate; antimony trioxide; flame retardant; synergistic effect