

# 复合阻燃剂FR105在天然橡胶中的应用研究

张国文<sup>1</sup>, 贺春江<sup>1</sup>, 赵云行<sup>1</sup>, 王 玮<sup>1</sup>, 吴会永<sup>2</sup>, 陈传志<sup>2</sup>

(1. 中国铁道科学研究院 金属及化学研究所, 北京 100081; 2. 中国铁道科学研究院 标准计量研究所, 北京 100081)

**摘要:** 研究氧化锌、复合阻燃剂FR105和炭黑N660用量及硫化温度对天然橡胶(NR)硫化胶物理性能和阻燃性能的影响。结果表明: 当氧化锌用量为3份、复合阻燃剂FR105用量为90份、炭黑N660用量为20份、硫化温度为140℃时, 可以制备出物理性能和阻燃性能良好的NR材料; 采用此阻燃NR材料制备的减震器性能与非阻燃产品基本相当。

**关键词:** 复合阻燃剂; 天然橡胶; 物理性能; 阻燃性能; 减震器

**中图分类号:** TQ330.38<sup>+</sup>7; TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

近年来, 随着我国轨道交通的发展, 城市轨道交通车辆及高铁动车组保有量持续快速增长。以天然橡胶(NR)为基材的轨道交通减震器在机车车辆上得到了大量的应用, 它们为机车车辆运行提供弹性, 显著降低了行车过程中的噪声, 有效提高了乘坐舒适性。橡胶减震器在机车车辆用的一系和二系悬挂系统中多有应用, 如橡胶空气弹簧、橡胶堆、橡胶垫、横向止挡及橡胶关节等<sup>[1-2]</sup>。

NR属于易燃材料, 燃烧时生烟量大, 最大平均热释放速率(MARHE)和毒性高, 这对于运行在地下的地铁车辆及高速运行的高铁列车都构成安全隐患, 不利于火灾发生时人员的疏散和逃生。因此, 从轨道交通工具人员的逃生要求及安全性方面考虑, 欧洲、美国及日本都建立了比较完善的轨道交通阻燃标准体系, 对减震器橡胶材料的阻燃性能都有严格要求。欧洲标准EN 45545-2:2013明确要求金属-橡胶复合减震器和空气弹簧等产品需要满足R9的要求, 即MARHE小于 $90 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ , 最大烟密度小于600, 毒性指数小于1.8。国内轨道交通相关阻燃标准体系和检验监督机制也在加紧建立和完善之中。随着中国高铁走出去战略的发展, 国产机车车辆在国外市场的份额逐渐增大, 使减震器橡胶材料的阻燃化任务

更为紧迫。

复合阻燃剂FR105为磷氮系膨胀阻燃剂, 具有阻燃效率高、MARHE和烟密度小等优点。目前国内关于EN 45545-2:2013标准用阻燃NR材料的文献报道较少<sup>[3-5]</sup>。

本工作研究氧化锌、复合阻燃剂FR105和炭黑N660用量及硫化温度对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响, 以期为阻燃NR材料的研究开发提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

NR, 牌号WF, 海南省农垦集团有限公司产品; 炭黑N660, 卡博特化工(天津)有限公司产品; 复合阻燃剂FR105, 上海懋通实业有限公司产品。

### 1.2 基本配方

NR 100, 硬脂酸 1, 防老剂RD 1.5, 防老剂4010NA 1.5, 微晶蜡 1.5, 硫黄 2, 促进剂CZ 1.5, 氧化锌、炭黑N660和复合阻燃剂FR105变量。

### 1.3 试样制备

采用上海科创机械设备有限公司的1 L密炼机混炼。先加入NR, 塑炼30 s后加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、阻燃剂等, 混炼4 min, 再加入硫黄和促进剂, 混炼1 min; 胶料在开炼机上薄通3次, 打3个三角包, 出片, 停放2 d后返炼8~10次。混炼胶在上海橡胶机械制造厂的25 t平板硫化机上硫化。

**基金项目:** 中国铁道科学研究院院基金资助项目(2015YJ076)

**作者简介:** 张国文(1986—), 男, 甘肃白银人, 中国铁道科学研究院助理研究员, 硕士, 主要从事铁路用橡胶及摩擦制动材料的研究与开发工作。

**E-mail:** wenguoZh@163.com

## 1.4 测试分析

邵尔A型硬度采用高铁检测仪器(东莞)有限公司的GT-GS-HB型邵尔A型硬度计按照GB/T 531.1—2008测试;拉伸性能采用上海化工机械四厂的Dxll 10000型电子拉力试验机按照GB/T 528—2009测试;MARHE采用英国火灾及燃烧特性测试科技有限公司(FTT)的锥型量热仪按照ISO 5660-1:2015测试,试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm,有焰燃烧,热流量为25 kJ·m<sup>-2</sup>,加格栅;烟密度采用英国FTT公司的烟密度箱按照GB/T 8323.2—2008测试,试样尺寸为75 mm×75 mm×4 mm,有火焰引燃;毒性指数采用英国FTT公司的傅里叶红外光谱仪按照EN 45545-2:2013测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化锌用量

氧化锌用量对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响如表1所示。

表1 氧化锌用量对NR硫化胶性能的影响

项 目	氧化锌用量/份				
	1	2	3	4	5
邵尔A型硬度/度	58	65	70	72	73
拉伸强度/MPa	11.4	14.3	15.6	15.5	15.7
拉断伸长率/%	536	437	396	381	363
MARHE/(kW·m <sup>-2</sup> )	69.3	75.7	78.2	87.6	113.4
烟密度	246	302	336	395	458
毒性指数	0.48	0.50	0.51	0.52	0.54

注:炭黑N660用量为20份,复合阻燃剂FR105用量为90份;硫化条件为140℃×t<sub>90</sub>。

从表1可以看出,随着氧化锌用量的增大,硫化胶的硬度和拉伸强度总体增大,拉断伸长率逐渐减小。分析认为,氧化锌是NR硫化过程中的活化剂,其用量增大,硫化胶交联网络结构形成得更完善,因此硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减小。从阻燃性能看,随着氧化锌用量的增大,硫化胶的MARHE、烟密度和毒性指数逐渐增大。

图1所示为含不同用量氧化锌试样烟密度测试后的灰烬照片。

从图1可以看出,3份氧化锌试样膨胀均匀,碳层完整,而5份氧化锌试样有多处裂缝。分析认为:氧化锌的存在干扰了燃烧过程中碳层的形



(a) 3份氧化锌



(b) 5份氧化锌

图1 含不同用量氧化锌试样烟密度测试后的灰烬照片成;氧化锌用量较大时形成的碳层不结实,在燃烧过程中容易破裂,使参与燃烧的NR量增大,因此MARHE和烟密度均随氧化锌用量的增大而增大。考虑到如果氧化锌用量太小,硫化可能不充分,兼顾硫化胶的阻燃性能,氧化锌用量以3份为宜。

### 2.2 复合阻燃剂FR105用量

复合阻燃剂FR105用量对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响如表2所示。

表2 复合阻燃剂FR105用量对NR硫化胶性能的影响

项 目	复合阻燃剂FR105用量/份				
	80	85	90	95	100
邵尔A型硬度/度	68	69	70	71	72
拉伸强度/MPa	16.9	16.3	15.6	15.0	14.3
拉断伸长率/%	437	423	396	385	359
MARHE/(kW·m <sup>-2</sup> )	98.3	87.6	78.2	80.2	78.4
烟密度	545	417	336	345	330
毒性指数	0.53	0.52	0.51	0.51	0.51

注:氧化锌用量为3份,炭黑N660用量为20份;硫化条件为140℃×t<sub>90</sub>。

从表2可以看出,随着复合阻燃剂FR105用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大,拉伸强度和拉断伸长率均逐渐减小。分析认为,阻燃剂颗粒比较粗,与橡胶界面的结合不如炭黑,因此其用量增大,对硫化胶的物理性能不利。

从表2还可以看出,随着复合阻燃剂FR105用量的增大,硫化胶的MARHE、烟密度和毒性指数均先迅速减小而后趋于稳定。分析认为,阻燃剂用量增大到一定程度时形成碳层,再增大阻燃剂用量并不能线性提高阻燃性能。

综合NR硫化胶的物理性能和阻燃性能,复合阻燃剂FR105用量以90份为宜。

### 2.3 炭黑N660用量

炭黑N660用量对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响如表3所示。

表3 炭黑N660用量对NR硫化胶性能的影响

项 目	炭黑N660用量/份				
	10	15	20	25	30
邵尔A型硬度/度	68	69	70	72	73
拉伸强度/MPa	15.1	15.3	15.6	15.8	16.0
拉伸伸长率/%	403	412	396	393	384
MARHE/(kW·m <sup>-2</sup> )	93.7	85.6	78.2	97.3	118.5
烟密度	394	368	336	411	489
毒性指数	0.54	0.52	0.51	0.52	0.53

注:氧化锌用量为3份,复合阻燃剂FR105用量为90份;硫化条件为140℃×t<sub>90</sub>。

从表3可以看出,随着炭黑N660用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大,拉伸强度略有增大,拉伸伸长率逐渐减小,MARHE、烟密度和毒性指数均先减小后增大。

图2所示为含不同用量炭黑N660试样烟密度



(a) 20份炭黑N660



(b) 30份炭黑N660

图2 含不同用量炭黑N660试样烟密度测试后的灰烬照片

测试后的灰烬照片。从图2可以看出,炭黑N660用量不同,烟密度测试后的灰烬外观不同。炭黑用量小,碳层膨胀大;炭黑用量增大,则碳层膨胀程度小。分析认

为:炭黑本身也是碳结构,且不易燃,有利于燃烧过程中形成碳层;但炭黑用量大,则增大了体系的粘度,使阻燃剂膨胀过程受阻。因此,炭黑用量增大到一定程度时,阻燃性能下降<sup>[6]</sup>。

综合NR硫化胶的物理性能和阻燃性能,炭黑N660的最佳用量为20份。

### 2.4 硫化温度

硫化温度对NR硫化胶物理性能和阻燃性能的影响如表4所示。

表4 硫化温度对NR硫化胶性能的影响

项 目	硫化温度/℃				
	130	135	140	145	150
邵尔A型硬度/度	71	70	70	69	67
拉伸强度/MPa	15.5	15.4	15.6	14.5	13.0
拉伸伸长率/%	413	402	396	363	322
MARHE/(kW·m <sup>-2</sup> )	78.8	80.6	78.2	79.4	77.6
烟密度	331	324	336	328	342
毒性指数	0.51	0.50	0.51	0.52	0.51

注:氧化锌用量为3份,炭黑N660用量为20份,复合阻燃剂FR105用量为90份;硫化时间为t<sub>90</sub>。

从表4可以看出,硫化温度对硫化胶阻燃性能的影响不大,但对物理性能的影响较显著。随着硫化温度的升高,硫化胶的硬度和拉伸强度总体减小,特别是当硫化温度高于140℃时,物理性能降幅较大,这是阻燃剂干扰了硫化过程。

考虑到硫化胶的物理性能和硫化效率,硫化温度以140℃为宜。

### 2.5 减震器性能

采用氧化锌用量3份、复合阻燃剂FR105用量90份、炭黑用量20份,在硫化条件为140℃×t<sub>90</sub>时,制备出阻燃NR材料,采用此阻燃NR材料制成了橡胶减震器(HXD3C大功率机车用垂直止挡),并与非阻燃橡胶减震器进行性能对比,试验结果如表5所示。

表5 阻燃和非阻燃橡胶减震器性能对比

项 目	阻燃产品	非阻燃产品
垂向刚度/(kN·mm <sup>-1</sup> )	3.57	3.28
粘合性能试验	合格	合格
70℃×14d热老化后		
刚度变化率/%	8.2	7.9
100万次疲劳试验后		
外观	合格	合格
刚度变化率/%	-8.1	-7.5

从表5可以看出,采用阻燃NR材料制备的减震器性能与非阻燃产品基本相当。

### 3 结论

(1) 随着氧化锌用量的增大,NR硫化胶的硬度和拉伸强度总体增大,拉断伸长率逐渐减小,MARHE、烟密度和毒性指数逐渐增大;氧化锌的适宜用量为3份。

(2) 随着复合阻燃剂FR105用量的增大,NR硫化胶的硬度逐渐增大,拉伸强度和拉断伸长率逐渐减小,MARHE、烟密度和毒性指数均先减小而后趋于稳定;复合阻燃剂FR105的适宜用量为90份。

(3) 随着炭黑N660用量的增大,NR硫化胶的硬度和拉伸强度增大,拉断伸长率减小,MARHE、烟密度和毒性指数均先减小后增大;炭黑N660的最佳用量为20份。

(4) 随着硫化温度的升高,硫化胶的硬度和拉伸强度总体减小,阻燃性能变化不大;硫化温度以140℃为宜。

(5) 采用优选的阻燃NR材料制备的减震器性能与非阻燃产品基本相当。

### 参考文献:

- [1] 荣继纲,黄友剑,程海涛,等. 轨道交通橡胶减振元件未来技术发展的探索[J]. 机车电传动,2013(2):15.
- [2] 何园,危银涛. 空气弹簧有限元仿真方法的研究[J]. 橡胶工业,2017,64(3):162-169.
- [3] 彭博,高敬民,李鸿岩,等. 不同无卤阻燃体系硫化天然橡胶的制备及性能[J]. 合成橡胶工业,2015,38(5):363-367.
- [4] 赖伟斌. 阻燃天然橡胶的研究[D]. 广州:华南理工大学,2015.
- [5] 杨娜,王学飞,王进. 膨胀型阻燃剂在橡胶中的应用[J]. 合成橡胶工业,2012,35(4):320-324.
- [6] 欧育湘,李建军. 阻燃剂——性能、制造及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2006.

收稿日期:2018-04-28

## Application of Composite Flame Retardant FR 105 in NR Compound

ZHANG Guowen, HE Chunjiang, ZHAO Yunxing, WANG Wei, WU Huiyong, CHEN Chuanzhi

(China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The effects of the addition level of zinc oxide, composite flame retardant FR105 and carbon black N660 and curing temperature on the physical properties and flame resistance of NR compound were investigated. The results showed that, when the addition level of zinc oxide, composite flame retardant FR105 and carbon black N660 was 3 phr, 90 phr and 20 phr, respectively, and the curing temperature was 140℃, the NR composite with good physical properties and flame resistance could be prepared. The performance of the absorber made of this flame retardant NR composite was basically equivalent to non flame retardant product.

**Key words:** composite flame retardant; NR; physical property; flame resistance; absorber