

无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101 在三元乙丙橡胶中的应用

贺春江, 张国文, 党佳, 裴顶峰, 杨维坚
(中国铁道科学研究院金属及化学研究所, 北京 100081)

摘要: 研究无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101对三元乙丙橡胶(EPDM)阻燃性能及物理性能的影响。结果表明: 与氢氧化镁/红磷及聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺阻燃体系相比, 无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101用于EPDM, 阻燃性能优异, 用量为60份时胶料的垂直燃烧等级达到V0, 氧指数为30%, 压缩永久变形小, 耐热空气老化性能好。

关键词: 阻燃剂; 三元乙丙橡胶; 无卤磷氮系; 氢氧化镁; 红磷; 压缩永久变形

近年消防安全及环保等受到重视, 无卤阻燃三元乙丙橡胶(EPDM)成为橡胶制品行业的研究热点。EPDM易燃, 氧指数较小, 为了实现阻燃的目的, 一般要在EPDM中添加阻燃剂。EPDM常用的无卤阻燃剂有金属氢氧化物和磷氮系阻燃剂两大类^[1-2]。氢氧化物阻燃剂具有低烟和环保等优点, 但其用量较大, 胶料的耐热空气老化性能及耐压缩永久变形性能较差。磷氮系阻燃剂用量相对较小, 垂直燃烧等级较高, 目前发展较快。

由于具有阻燃作用的无卤增塑剂较少, 而液体阻燃剂有诸多缺点, 如磷酸酯类阻燃剂对胶料的压缩永久变形性能影响较大, 用量大还会喷霜, 所以目前已开发的阻燃EPDM的硬度都较高, 邵尔A型硬度在60度以下的无卤阻燃EPDM的研究还鲜有报道。

本课题参照资料^[3-4]将常用的几种磷氮系阻燃剂复配制成无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101, 将其应用于EPDM中, 成功制成邵尔A型硬度为55度的无卤阻燃EPDM。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号KELTAN 4331A, 朗盛化学(中

国)有限公司产品; 炭黑N330, 上海卡博特化工有限公司产品; 无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101, 自制; 氢氧化镁、红磷(微胶囊包覆)、聚磷酸铵、季戊四醇和三聚氰胺, 济南泰星精细化工有限公司产品; 其他均为市售工业品。

1.2 配方

1[#]配方: EPDM, 100; 炭黑N330, 30; 氢氧化镁, 50; 红磷, 10; 硫化剂DCP, 1.5。

2[#]配方: EPDM, 100; 炭黑N330, 30; 聚磷酸铵, 46; 季戊四醇, 13; 三聚氰胺, 1; 硫化剂DCP, 1.5。

3[#]配方: EPDM, 100; 炭黑N330, 30; 无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101, 60; 硫化剂DCP, 1.5。

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行。生胶包辊, 加炭黑、阻燃剂和硫化剂, 混炼均匀, 下片, 停放2 d后适当返炼。胶料硫化条件为170 °C × 12 min。

1.4 主要设备与仪器

25 t平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; Dxl1 10000型电子拉力试验机, 上海化工机械四厂产品; 401A型热空气老化试验高温老化箱, 启东市双棱测试设备有限公司产品; JF-3型氧指数测定仪和CZF-2型综合垂直燃烧测定仪, 江苏江宁县分

析仪器厂产品。

1.5 性能测试

氧指数和垂直燃烧等级按照GB/T 10707—2008测定,胶料其他性能按照相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

氢氧化镁/红磷阻燃体系和聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺阻燃体系是比较经典的阻燃体系。氢氧化镁/红磷阻燃体系的阻燃效果主要取决于氢氧化镁分解过程中的吸热作用^[5]。聚磷酸铵阻燃剂是磷氮系阻燃剂,通过在燃烧过程中膨胀发泡、成碳,阻止和终止热交换来实现阻燃^[6]。阻燃剂对EPDM阻燃性能的影响如表1所示。从表1可以看出:3[#]配方胶料的垂直燃烧等级为V0,氧指数为30%;1[#]配方胶料和2[#]配方胶料的氧指数不大于25%,垂直燃烧等级均达不到V0;在阻燃剂用量为60份的情况下,氢氧化镁/红磷阻燃体系的阻燃效果很不明显,聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺阻燃体系的阻燃效果相对稍好;无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101可以充分发挥各个阻燃剂的协同作用,成碳效果非常好,阻燃性能更好。

表1 阻燃剂对EPDM阻燃性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
垂直燃烧等级	—	—	V0
氧指数/%	24	25	30

2.2 拉伸性能

阻燃剂对EPDM拉伸性能的影响如表2所示。从表2可以看出:与3[#]配方胶料相比,1[#]配方胶料的硬度、100%定伸应力和拉伸强度较大,拉断伸长率小。这是因为氢氧化镁的粒径较小,在胶料中分

表2 阻燃剂对EPDM拉伸性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
邵尔A型硬度/度	59	55	55
100%定伸应力/MPa	1.7	1.3	1.3
拉伸强度/MPa	8.8	7.6	7.5
拉断伸长率/%	455	485	461

散性好,与橡胶结合较好。无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101与聚磷酸铵都是合成阻燃剂,粒径相对较大,补强效果较差,所以胶料的硬度和拉伸强度较小,硬度为55度。

2.3 热空气老化性能

阻燃剂对EPDM热空气老化性能的影响如表3所示(热空气老化条件150℃×72h)。从表3可以看出:与1[#]配方胶料相比,3[#]配方胶料热空气老化后的硬度、拉伸强度和拉断伸长率变化较小,耐热空气老化性能较好。这是因为无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101的表面性质为中性或弱酸性,而氢氧化镁的表面性质为碱性。橡胶的热氧老化是按自由基的链式反应机理进行的,碱性表面对自由基的链式反应有促进作用,因此无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101胶料的耐热老化性能比氢氧化镁胶料好^[7]。

表3 阻燃剂对EPDM热空气老化性能的影响

项 目	1 [#] 配方	2 [#] 配方	3 [#] 配方
邵尔A型硬度变化/度	+7	+4	+4
拉伸强度变化率/%	+8.3	-4.9	-5.5
拉断伸长率变化率/%	-51.7	-16.6	-14.2

2.4 压缩永久变形

阻燃剂对EPDM压缩永久变形的影响如图1所示(试验条件150℃×24h,压缩率为30%)。1[#]配方胶料的压缩永久变形为47.5%,2[#]配方胶料为40.3%,3[#]配方胶料为35.0%。无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101胶料的压缩永久变形较小,这是因为与氢氧化镁相比,无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101的粒径较大,同时其耐热性能较好。

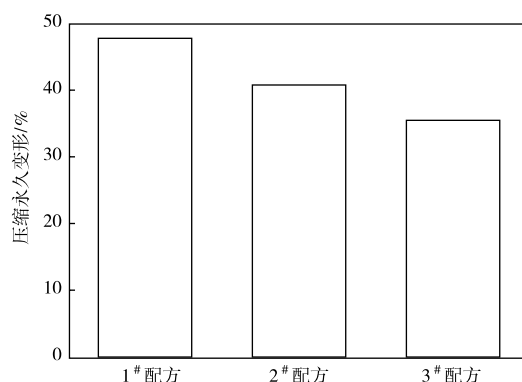


图1 阻燃剂对EPDM压缩永久变形的影响

3 结论

与氢氧化镁/红磷阻燃体系和聚磷酸铵/季戊四醇/三聚氰胺阻燃体系相比,无卤磷氮系复合阻燃剂JHFR101用于EPDM,胶料阻燃性能优异,用量为60份时胶料的垂直燃烧等级即可达到V0,氧指数为30%,耐热空气老化性能好,压缩永久变形小。

参考文献:

- [1] 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,2006:203.
- [2] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:378.
- [3] 隋毅,彭宗林. 微胶囊红磷阻燃剂在三元乙丙橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2012,59(8):483-486.
- [4] 赵杏梅. 膨胀阻燃三元乙丙橡胶/聚丙烯热塑性硫化胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2006,29(6):466-471.
- [5] 何小芳. 氢氧化镁阻燃剂在聚合物改性中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品,2011,19(1):11-16.
- [6] 何小芳. 聚磷酸铵膨胀型阻燃剂在聚合物中的应用的研究进展[J]. 塑料助剂,2011,86(2):14-19.
- [7] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2005:203-210.

Application Research of Halogen Free Nitrogen Phosphorus Composite Flame Retardant JHFR101 in EPDM

He Chunjiang, Zhang Guowen, Dang Jia, Pei Dingfeng, Yang Weijian

(Metals and Chemistry Research Institute, China Academy of Railway Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The influence of halogen free nitrogen phosphorus composite flame retardant JHFR101 on the flame retardant property and physical properties of EPDM was investigated in this study. The experimental results showed that, compared with magnesium hydroxide/red phosphorus and ammonium polyphosphate/pentaerythritol/melamine flame retardant systems, the flame retardant property of the EPDM with JHFR101 was better. When the JHFR101 loading was 60 phr, the compound reached V0 rating in vertical burning test, the limited oxygen index improved to 30%, the permanent set was reduced, and the hot air aging resistance was excellent.

Keywords: flame retardant; EPDM; halogen free nitrogen phosphorus composite flame retardant; magnesium hydroxide; red phosphorus; compression set

信息·资讯

正新在印尼新建轮胎厂

中国台湾正新橡胶公司计划投资23.6亿元新台币(约8000万美元)在印尼建设1家轮胎工厂,该厂位于雅加达郊外的Suryacipta工业区,占地27 hm²,预计2014年底前动工。这将是该公

司在东南亚设立的第3个轮胎生产基地。该厂轮胎产品除了内销和供应东盟市场外,也出口到中东及非洲等地。

鲁迪