

新型阻燃三元乙丙橡胶的制备及其阻燃性能研究

孙德斌¹, 邢伟义²

(1. 江苏省泰州市公安消防支队, 江苏 泰州 225300;
2. 中国科学技术大学 火灾科学国家重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用微胶囊化聚磷酸铵与季戊四醇复配(APP: PER = 3:1)填充三元乙丙橡胶(EPDM), 制备新型阻燃 EPDM 材料, 考察膨胀型阻燃剂(IFR)的填充量对 EPDM 材料的燃烧性能和热学性能的影响。结果表明, APP 和 PER 复配使用, 可协同提高 EPDM 的阻燃性能。当 IFR 填充量为 40% 时, 材料的极限氧指数(LOI)可达到 31%, UL94 垂直燃烧等级达到 V0 级; 最大热释放速率下降 81.2%, 总释放热降低 30.4%; 同时 EPDM 材料高温区热稳定性明显提高, 且材料燃烧后可形成膨胀炭层, 700 ℃ 下残渣量从 0.9% 提高至 17.0%。

关键词:三元乙丙橡胶; 膨胀型阻燃剂; 微胶囊; 阻燃性能

中图分类号:TQ333.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2015)02-0044-05

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种由乙烯、丙烯以及非共轭二烯烃构成的三元共聚物, 其分子主链饱和的碳氢结构赋予其优异的电绝缘性、耐候性、耐腐蚀性、耐臭氧和低温柔韧性, 广泛应用于电缆等行业^[1-2]。EPDM 的极限氧指数(LOI)为 19%, 属于易燃材料, 且燃烧时会产生大量的黑色浓烟, 所以 EPDM 应用于电缆行业时必须采取阻燃措施。目前, 国内外 EPDM 等聚烯烃材料广泛采用的阻燃剂有卤系阻燃剂^[3]和无机阻燃剂^[4-5]。卤系阻燃剂的优势在于阻燃效率高、用量少、价格低, 缺点是燃烧过程中会有大量有毒烟气产生以及由此引起的严重腐蚀问题; 无机阻燃剂具有低毒、低烟、低腐蚀、价格低廉等优点^[6](氢氧化铝和氢氧化镁是最常用的两类无机阻燃填料^[7]), 但无机阻燃剂的填充量非常高, 以至于严重影响材料的机械性能而使之达不到使用要求。

近年来, 膨胀型阻燃剂(IR)作为一种新型阻燃剂因其阻燃效率高、有毒物质少而备受业界关注, 认为它是实现阻燃材料无卤化的重要途径之一^[8]。膨胀型阻燃剂通常包括酸源、碳源和气源 3 个部分, 酸源(通常为无机酸或磷酸盐, 如聚磷

酸铵(APP)、碳源(富碳的多元醇化合物, 如淀粉、糊精和季戊四醇(PER)等) 以及气源(一般为含氮的多碳类化合物, 如三聚氰胺等) 又可相互复配, 形成新的阻燃剂, 如聚磷酸铵(APP) 通常与季戊四醇(PER) 复配形成一种新的阻燃剂, 有效应用于聚烯烃等材料的阻燃。阻燃剂的阻燃机理是: 酸源、碳源和气源有效复配后填充至阻燃材料, 材料在燃烧过程中形成的致密炭层起到隔热阻氧的作用, 有效阻止聚合物热解生成可燃性小分子, 同时膨胀炭层的形成又能防止材料熔融滴落; 此外, 材料燃烧时气源阻燃剂会释放出不可燃气体, 稀释了材料周围的氧气浓度, 有效延缓了材料的降解。

本文采用微胶囊技术制备二氧化硅凝胶包裹的 APP, 与 PER 复配作为 IFR 填充 EPDM, 制备成新型的 EPDM 阻燃材料(目前关于微胶囊化 APP 膨胀型阻燃剂在阻燃 EPDM 材料中的应用研究还很少^[9]), 通过热重分析 TGA、极限氧指数 LOI、垂直燃烧 UL94、锥形量热和扫描电子显微镜 SEM, 考察 IFR 填充量对 EPDM 燃烧性能和热学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

三元乙丙橡胶 (EPDM, 型号为 820P), 工业级, 美国陶氏化学公司产品; 聚磷酸铵 (APP), 工业级, 山东世安化工有限公司产品; 季戊四醇 (PER), 工业级, 湖北宜化化工股份有限公司产品; 正硅酸乙酯、无水乙醇、乳化剂 OP-10、氨水、分析纯, 均购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 测试与表征

热重分析 (TG) 采用美国 TA 公司 Q5000 型热重分析仪测定, 测定条件为: 气体流量为 100 mL/min, 温度范围为 25 ~ 800 ℃, 升温速率为 20 ℃/min, 样品量为 5 ~ 10 mg; 极限氧指数测试 (LOI) 采用 HC-2 型氧指数仪按 GB/T 2406-93 标准测试, 试样尺寸为 100 mm × 6.5 mm × 3 mm; UL-94 垂直燃烧测试采用江宁分析仪器厂 CFZ-2 型水平垂直燃烧测定仪按照 ASTM D3801-1996 标准进行测试, 样品尺寸为 100 mm × 12.7 mm × 3 mm, 对垂直放置的样条底端分别施加 2 次火焰, 10 s 后记录燃烧现象, 根据燃烧时间和滴落是否引燃脱脂棉对材料进行燃烧评定; 锥型量热实验采用英国 Fire Test Technology 公司锥形量热计按照 ISO 5600 标准进行测试, 试样尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm, 辐射热通量为 35 kW/m²; 扫描电子显微镜 (SEM) 采用荷兰 PHILIPS XL30ESEM 环境扫描电子显微镜, 观察 EPDM 材料燃烧后炭层的表面形貌。为了增强样品的导电性能, 样品在测试前均需进行喷金处理。

1.3 微胶囊 APP 的制备

在装有温度计、搅拌器和冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入 50 mL 去离子水和 150 mL 无水乙醇, 边搅拌边升温到 40 ℃, 依次加入 100 g APP、1 g 乳化剂和一定量氨水, 调节反应体系 pH 值至 9 ~ 10, 接着搅拌 15 min; 然后将 10 g 正硅酸乙酯以 1 ~ 2 d/s 的速度滴加到四口烧瓶中, 滴加完毕后, 继续反应 2 h; 反应结束冷却至室温, 水洗并干燥得到微胶囊 APP 产物。

1.4 阻燃 EPDM 材料的制备

将 EPDM、APP 和 PER 按表 1 配比, 在 80 ℃ 条件下真空干燥 8 h, 再将 EPDM 移至密炼机在 170 ℃ 条件下密炼至融化, 然后将 IFR 缓缓加入, 在 80 r/min 的转速下密炼 10 min。密炼后的混合样品在 180 ℃、10 MPa 条件下, 采用平板硫化仪热压 10 min 制成 3 mm 厚的试样, 供测试使用。

2 结果与讨论

2.1 燃烧性能

LOI 和 UL94 是评价材料阻燃性能的主要方法。通过 LOI 和 UL94 对新型阻燃 EPDM 材料进行表征, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 纯 EPDM 的 LOI 为 19.5%, UL94 垂直燃烧级别为无级别, 说明 EPDM 是一种极易燃烧的聚合物材料; 当 IFR 含量为 10% ~ 30% 时, EPDM 材料的阻燃级别没有变化, 但其 LOI 从 22.5% 提高至 26%, 表明膨胀阻燃体系可以有效提高 EPDM 的 LOI 值; 当 IFR 含量达到 40% 时, EPDM 材料可达到 UL-94 的 V0 级别, LOI 同时迅速上升到 31%, 说明该膨胀阻燃体系可以有效提高 EPDM 的阻燃性能。

表 1 EPDM 组成及相应的阻燃性能
Table 1 The composition and flame retardant tests results of FR-EPDM composites

样品	组成 / %			LOI	UL94/ (3.2 mm bar)		
	EPDM	APP	PER		$t_1 \cdot t_2$ ①/s	dripping	Rating
EPDM	100	-	-	19.5	BC ^②	Y	NR ^③
EPDM-1	90	7.5	2.5	22.5	BC	Y	NR
EPDM-2	80	15	5	24	BC	Y	NR
EPDM-3	70	22.5	7.5	26	BC	Y	NR
EPDM-4	60	30	10	31	1.2/8.4	N	V0

① t_1/t_2 , average combustion times after the first and the second applications of the flame
②BC, burns to clamp
③NR, not rated

2.2 热重分析(TG)

阻燃 EPDM 材料的热降解行为可以通过 TG 来分析,通常将热失重 5% 对应的温度称为初始降解温度 T5%,最大热失重速率温度 T_{max} 为 DTG 曲线峰值所对应的温度,这些参数可以用来衡量聚合物的热稳定性。常温常压下阻燃 EPDM 材料,热降解参数 T5%、T_{max1}、T_{max2}、T_{max3} 和残渣含量如表 2 所示。从表 2 可以看出:(1)纯 EPDM 材料的 T5% 为 423 ℃,且存在一个显著的热降解过程;(2)阻燃 EPDM 材料的 T5% 随着 IFR 含量的增加而不断降低,当 IFR 含量达 40% 时,EPDM 的 T5% 下降至 287 ℃,可见加入 IFR 后,EPDM 在高温区的热稳定性显著提高;(3)随着 IFR 填充量的增加,EPDM 残渣量不断提高,从 0.9% 提高至 17.0%。

表 2 不同 IFR 含量的阻燃 EPDM 材料的 TG 分析结果
Table 2 Tests results of thermogravimetric analysis of FR-EPDM composites

样品	T5%/ ℃	Tmax1/ ℃	Tmax2/ ℃	Tmax3/ ℃	Residue at 700 ℃ /%
EPDM	423	431	-	-	0.9
10% IFR	382	414	454	-	6.8
20% IFR	344	416	439	486	11.8
30% IFR	303	350	440	483	14.1
40% IFR	287	355	440	486	17.0

2.3 锥形量热测试

为了能够客观评价真实火灾中材料的燃烧性能,锥形量热仪利用氧消耗原理对纯 EPDM 及不同 IFR 含量阻燃 EPDM 材料的样品点燃时间

(TTI)、热释放速率(HRR)、到达 HRR 峰值的时间(tp)和总释放热(THR)等参数进行测定^[10],结果如表 3 所示。从表 3 可以看出,纯 EPDM 的 PHRR 和 THR 分别为 1 225 kW/m² 和 99.8 MJ/m²,IFR 的加入使得 EPDM 材料的 PHRR 和 THR 值大大降低。当 IFR 含量分别为 20% 和 40% 时,EPDM 材料的 PHRR 分别下降至 487 kW/m² 和 230 kW/m²(降幅分别为 60.2% 和 81.2%),EPDM 材料的 THR 分别下降 12.7% 和 30.4%,表明 IFR 可有效提高 EPDM 的火灾安全性能。

表 3 阻燃 EPDM 的锥形量热结果 (35 kW/m²)
Table 3 Cone calorimeter data of FR-EPDM composites at 35 kW/m²

样品	TTI /s	tp/s	PHRR/ (kW · m ⁻²)	THR/ (MJ · m ⁻²)
EPDM	108	183	1225	99.8
20% IFR	41	117	487	87.1
40% IFR	59	92	230	69.5

2.4 炭渣形貌和 SEM 分析

图 1 为纯 EPDM 和阻燃 EPDM 材料燃烧产物形貌图。从图 1 可以明显看出,纯 EPDM 燃烧后基本无炭渣,随着 IFR 添加量的增加,EPDM 材料在燃烧过程中的成炭率明显提高,炭渣层更加致密,这主要是由于 APP 降解产物可以有效促进 EPDM 分子链催化成炭。IFR 含量越高,炭层越致密,越有利于阻隔燃烧区域物质和能量的交换,从而有效提高 EPDM 材料的火灾安全性能。燃烧产物形貌结果与 LOI 和 UL94 试验结果一致,说明 IFR 的加入的确可以有效提高 EPDM 材料的

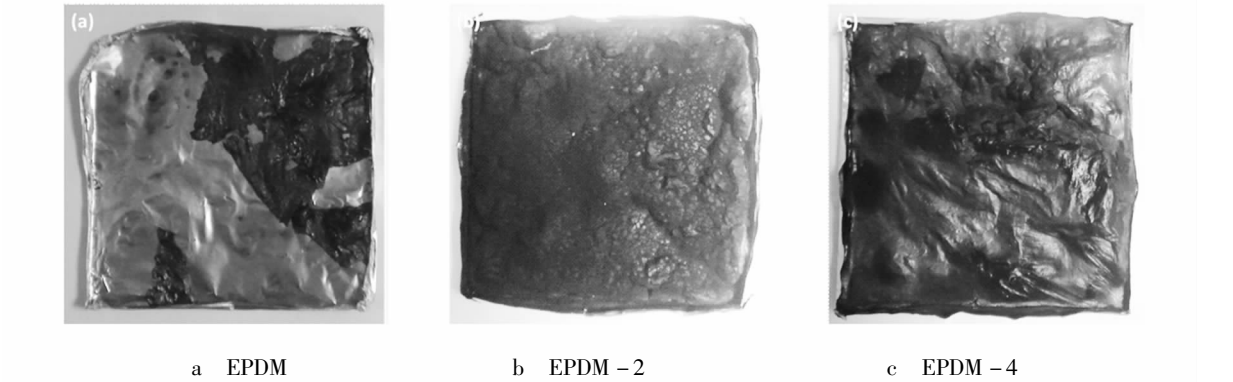


图 1 部分样品锥形量热碳渣照片
Fig. 1 Digital photographs of part samples after cone calorimeter test

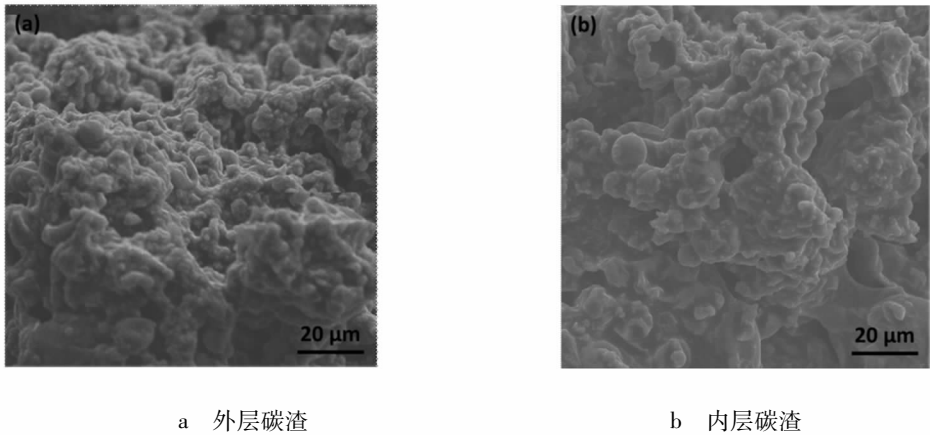


图 2 锥形量热后阻燃样品 SEM 照片

Fig.2 SEM images of char residues of FR – EPDM composites after cone calorimeter test

阻燃性能。为进一步研究 IFR 对 EPDM 材料的阻燃机理,取 IFR 含量为 40% 的 EPDM 材料经锥形量热测试后的炭渣样品,进行 SEM 观察,炭渣外层和内层的 SEM 图如图 2 所示。从图 2 可以看出,炭渣的内、外层表现为致密的炭层,少有孔洞,说明 IFR 的加入能明显提高 EPDM 材料的阻燃性能。

3 结论

本文采用微胶囊技术对 APP 表面处理后与

PER 复配成膨胀型阻燃剂 IFR,填充 EPDM 制备新型阻燃的 EPDM 材料,研究 IFR 对 EPDM 燃烧性能和热学性能的影响。结果表明,IFR 可以显著提高 EPDM 的阻燃性能。加入 IFR 后,材料燃烧形成的致密膨胀炭层使 EPDM 材料在高温区的热稳定性更好,尤其是当 IFR 含量达 40% 时,EPDM 材料的 LOI 可达到 31%,UL94 垂直燃烧等级达到 V0 级;比纯 EPDM 的 PHRR 下降了 81.2%,THR 降低了 30.4%,700 ℃ 下残渣量从 0.9% 提高至 17.0%。

参考文献:

[1] 吴道虎,李玉华. 用于电线电缆的三元乙丙橡胶配方与工艺[J]. 电线电缆,1994(2):22-25.

[2] 许建雄,郭一帆. 三元乙丙橡胶在线缆行业中应用和改性[J]. 电线电缆,2001(6):30-32.

[3] 于莉,肖卫东,程新建,等. 十溴二苯醚与 Sb₂O₃ 对 EPDM/PP 的阻燃化研究[J]. 合成树脂及塑料,2004,21(2):17-20.

[4] 洪旭东,谢春灼. ATH 在乙丙橡胶中的阻燃性研究[J]. 合成材料老化与应用,1997(4):1-4.

[5] 刘斌,吴南屏,谢大荣. Mg(OH)₂ 在三元乙丙橡胶阻燃电缆料中的应用[J]. 电线电缆,1996(1):18-22.

[6] 尹云山,李晓林,张立群,等. 挤出型无卤阻燃三元乙丙橡胶材料的制备与性能[J]. 特种橡胶制品,2009,30(2):35-39.

[7] 李波,张立群,马晨,等. 无卤阻燃三元乙丙橡胶燃烧性能的影响因素[J]. 特种橡胶制品,2011,32(1):7-12.

[8] 董明哲,谷晓昱,吴卫东,等. 蒙脱土对膨胀阻燃三元乙丙橡胶/乙酸乙烯酯橡胶共混胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2012,35(5):378-381.

[9] 洪晓东,杨东旭,黄金辉,等. 微胶囊聚磷酸铵的制备及阻燃环氧树脂的性能研究. 涂料工业,2012,42(12):7-10.

[10] Cheng K C, Yu C B, Guo W J, et al. Thermal properties and flammability of polylactide nanocomposites with aluminum tri-hydrate and organoclay[J]. Carbohydr. Polym. 2012,87(2):119-123.

Reserch on the Preparation and Properties of New Flame Retardant EPDM

SUN Debin¹, XING Weiyi²

1. Taizhou Municipal Detachment of Public Security of Fire Control, Taizhou Jiangsu 225300, China;

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei Anhui 230026, China)

Abstract: New flame retardant EPDM material was prepared by microencapsulation poly ammonium polyphosphate and pentaerythritol (APP;PER = 3:1) filled EPDM, investigating the effect of the filling quantity of the expansion type flame retardant (IFR) on the combustion and thermal properties of EPDM. The results show that the PER and APP can be used to improve the flame retardant properties of EPDM. When IFR filler content is 40% , the limiting oxygen index (LOI) materials can be up to 31% and UL-94 level reached V0 grade, the maximum heat release rate decreased 81.2% , total heat release decrease 30.4% ; while markedly improved the thermal stability of EPDM material high temperature area and materials after burning can the inflation coal layer is formed and 700 DEG C residue from 0.9% increase to 17.0% .

Keywords: EPDM; inrumescent flame retardants; microcapsules; flame retardant properties

(责任编辑:孙新华)

我校三个专业入选江苏高校品牌专业建设工程一期项目

2015 年 6 月 8 日,江苏高校品牌专业建设推进会公布了江苏高校品牌专业建设工程一期项目评审结果,我校材料科学与工程、机械设计制造及其自动化、土木工程三个专业获立项建设。

实施高校品牌专业建设工程,是继优势学科建设工程、协同创新计划、特聘教授计划等专项之后,江苏高等教育领域启动的又一重点工程。本期品牌专业建设的三个专业的成功获批,表明我校这三个专业建设的水平在同类高校中得到高度认可,也是我校专业建设长期坚持的成果展示。

江苏省品牌专业建设工程是省政府关于深化教育领域综合改革的一项重要举措,2014 年 10 月份开始启动,以"建设一流专业、造就一流人才、打造一流平台、产出一流成果"为重点任务,按照"突出优势、强化特色、创新机制、打造品牌"的要求,分理、工、文不同类别,每个项目给予千万元左右建设经费支持。旨在到 2020 年,建设 200 个左右在全国同层次同类专业中具有领先优势、高标准通过国际专业认证、在世界同领域具有影响力和竞争力的本专科品牌专业,培养大批适应经济社会发展需求的高素质人才,形成富有弹性、充满活力的人才培养机制,产出一系列优秀教学成果和优质教学资源。