

三元乙丙橡胶环保阻燃密封件胶料的研究

吕 庆^{1,2}, 邱鼎峰², 肖建斌^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 江阴海达橡塑股份有限公司, 江苏 江阴 214424)

摘要:研究不同阻燃剂和软化/增塑剂对三元乙丙橡胶密封件胶料性能的影响。结果表明:环保型阻燃剂十溴二苯乙烷(EPB)是十溴二苯醚(Deca-DBE)的最佳替代品,EPB胶料的物理性能、阻燃性能和挤出工艺性能优于或相当于Deca-DBE胶料;在软化/增塑剂中,石蜡油KP6030的综合性能最好。

关键词:三元乙丙橡胶;阻燃剂;增塑剂

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38⁺4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)-0000-04

三元乙丙橡胶(EPDM)广泛应用于机动车辆和轨道交通车辆密封件和减振件,近年来随着国内外对公共设施高分子材料的阻燃和环保要求越来越高,EPDM制品面临诸多环保法规的压力^[1-2]。EPDM密封件使用的最有效阻燃剂——十溴二苯醚(Deca-DBE)在高温热分解时会与被阻燃材料发生反应,产生剧毒、致癌的多溴二苯并二噁英和多溴代二苯并呋喃,属于高持久性、高度生物积累性物质,已被欧盟RoHS法规^[3]和高度关注物质(SVHC)清单列为禁用危险物质,我国也将Deca-DBE列入汽车和轨道交通车辆禁用物质^[4]。另一种常用的阻燃剂氯化石蜡也因含有持久性有机污染物短链氯化石蜡而被禁用^[5]。近年来,人们一直通过研究寻找Deca-DBE的替代品^[6-7],包括溴系和磷系阻燃剂,其中溴系环保阻燃剂十溴二苯乙烷(EPB)、亚乙基双(四溴邻苯二甲酰亚胺)(EBTBP)和四溴双酚A(TBBPA)在高分子材料中替代Deca-DBE具有良好效果,这3种阻燃剂已有市售国产品,但其在我国橡胶制品中的应用未见报道。

由于环保法规限制多环芳烃(PAHs)的使用^[8],而EPDM密封件(特别是密封条)胶料中通常添加大量软化/增塑剂和炭黑,因此必须采用环保操作油和/或无PAHs的增塑剂,如加氢石蜡油和耐寒的非邻苯二甲酸酯类增塑剂。

作者简介:吕庆(1973—),男,江苏江阴人,江阴海达橡塑股份有限公司高级工程师,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事橡胶制品的研究开发工作。

*通信联系人

本工作通过几种环保溴系阻燃剂和软化/增塑剂对EPDM胶料物理性能和阻燃性能影响的对比试验,研究适用于EPDM密封件胶料的环保阻燃剂和软化/增塑剂,为生产EPDM环保阻燃密封件提供技术基础。

1 实验

1.1 原材料

EPDM,牌号3110M,门尼粘度[ML(1+4)125℃]为78,乙叉降冰片烯质量分数为0.05,乙烯质量分数为0.56,日本三井化学工业公司产品;炭黑,牌号SPHERON-SO,上海卡博特化工有限公司产品;癸二酸二辛脂(DOS),上海蓝帆化工有限公司产品;己二酸二(丁氧基乙氧基乙)酯,牌号Thiokol TP-95,美国罗门哈斯(Rohm & Haas)公司产品;石蜡油KP6030和YB6100,中国石油克拉玛依石化有限责任公司产品;EPB(商品名Saytex 8010)、EBTBP(商品名Saytex BT-93)和TBBPA(商品名Saytex CP-2000),美国雅宝(Albemarle)公司产品。其他原材料均为市售工业品。

4种溴系阻燃剂和软化/增塑剂的物理性质分别见表1和2。

1.2 试验配方

配方1:EPDM 100,炭黑 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,石蜡油 60,三氧化二锑 20,氧化钙 5,硫黄 1.5,促进剂ZDTP 2,促进剂TBzTD 0.5,促进剂M 1,阻燃剂(变品种) 60。

配方2:EPDM 100,炭黑 100,氧化锌 5,

表1 阻燃剂的物理性质

项 目	Deca-DBE	EPB	EBTBP	TBBPA
外观	白色粉末	白色粉末	淡黄色粉末	白色粉末
相对分子质量	959.2	971.2	951.5	543.9
相对密度(25℃)	3.25	3.25	2.77	2.18
熔点/℃	304	350	456	181
溴质量分数	0.833	0.823	0.672	0.588
水溶解度(质量比, 25℃)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
平均粒径/ μm	4.71	5.63	3.05	
不同质量损失率时 的温度 ¹⁾ /℃				
1%	290	314	321	210
5%	326	344	407	241
10%	344	359	424	257
50%	389	402	455	301
90%	408	423	600	351

注:1)氮气气氛,升温速率为10℃·min⁻¹。

表2 软化/增塑剂的物理性质

项 目	石蜡油 (KP6030)	石蜡油 (YB6100)	DOS	TP-95
外观	无色透明 粘稠液体	无色透明 液体	无色透明 油状液体	浅琥珀 色液体
相对分子质量	660.0		426.7	435.0
相对密度(25℃)	0.884	0.866	0.913	1.01
闪点(开口)/℃	292	274	215	≥280
苯胺点/℃	136	129	51	<23
粘度(25℃)/ (mPa·s)	550 ¹⁾	91.7 ¹⁾	19.9	15~25
溶解度常数	8	8	8.6	—
折射率(20℃)	1.481	—	1.449	1.445

注:1)40℃。

硬脂酸 1, EPB 60, 三氧化二锑 20, 氧化钙 5, 硫黄 1.5, 促进剂ZDTP 2, 促进剂TBzTD 0.5, 促进剂M 1, 软化剂(变品种) 60。

1.3 主要设备和仪器

SK-160A型开炼机, 上海轻工机械股份有限公司产品; 50 t平板硫化机, 湖州宏川橡胶机械厂产品; GT-TCS2000型电子拉力试验机、GT-708S2型门尼粘度机和GT-M2000-AN型无转子流变仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; XSS-300型转矩流变仪, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; JF-4型氧指数测定仪和CZF-4型水平垂直燃烧测定仪, 南京市江宁分析仪器厂产品。

1.4 试样制备

(1) 混炼。将EPDM生胶在开炼机上过辊, 调节辊距为2 mm左右, 包辊后先加入炭黑和硬脂酸, 均匀后分批少量加入软化/增塑剂, 再加入阻燃剂,

最后加入氧化锌、氧化钙、促进剂和硫黄, 混炼均匀后打6个三角包出片冷却, 停放24 h后返炼出片。

(2) 硫化。试样用平板硫化机硫化, 拉伸强度、撕裂强度、氧指数和垂直燃烧试样硫化条件为170℃×10 min, 压缩永久变形和回弹性试样硫化条件为170℃×20 min。

(3) 挤出。将在开炼机上预热好的混炼胶胶片迅速裁成约15 mm×5 mm的胶条, 放入转矩流变仪加料口挤出, 螺杆转速保持45 r·min⁻¹, 口型为伽维(Garvey)型, 口型温度控制在110℃左右, 待挤出胶坯尺寸稳定后, 切下250 mm长挤出胶坯进行评级。

1.5 性能测试

胶料硫化特性和各项物理性能均按相应国家标准测试, 压缩永久变形试验条件为100℃×24 h和-20℃×24 h, 压缩率为25%; 挤出性能按ASTM D 2230—1996《橡胶特性标准试验方法 未硫化橡胶化合物的可挤压性》测试。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂

配方1混炼胶和硫化胶性能分别见表3和4。

表3 阻燃剂品种对混炼胶性能的影响

项 目	Deca-DBE	EPB	EBTBP	TBBPA
门尼粘度 [ML(1+4)100℃]	85	83	83	78
硫化特性				
F_L /(dN·m)	14.0	12.7	14.0	10.8
F_{max} /(dN·m)	35.7	36.8	39.0	25.5
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	21.7	24.1	25.0	14.7
t_{s2} /min	1.15	1.06	1.12	1.32
t_{90} /min	5.58	4.35	6.17	5.55
硫化速率/min ⁻¹	22.6	30.4	19.8	23.6
挤出性能				
挤出膨胀等级	4	4	4	4
表面质量等级	4	4	4	3
边缘锐度等级	4	4	4	3
角部锐度等级	3	4	4	1

由表3可见, 添加Deca-DBE与EPB和EBTBP的胶料门尼粘度差异很小, 而添加TBBPA的胶料门尼粘度要低很多, 其原因是TBBPA在高温下具有润滑作用, 能够显著提高胶料的流动性。此外, EPB和EBTBP胶料硫化程度较Deca-DBE略高, 而TBBPA胶料硫化程度较Deca-DBE低得多, 这是与

表4 阻燃剂对硫化胶性能的影响

项 目	Deca-DBE	EPB	EBTBP	TBBPA
邵尔A型硬度/度	69	69	71	73
拉伸强度/MPa	12.7	12.8	11.9	10.3
拉断伸长率/%	588	540	522	521
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	35	34	38
压缩永久变形/%				
70℃×24 h	14	15	17	25
-20℃×24 h	77	74	78	86
回弹值/%	42	44	40	38
热空气老化后(100℃×70 h)				
邵尔A型硬度变化/度	+7	+6	+6	+4
拉伸强度变化率/%	-14.2	-7.8	-0.1	-6.8
拉断伸长率变化率/%	-57	-52	-50	-55
TE指数 ¹⁾	37.2	44.7	49.9	41.8
老化前后析出	无	无	无	前后均有
阻燃性能				
氧指数/%	25.35	26.10	25.78	23.65
垂直燃烧等级	FV-0	FV-0	FV-0	FV-2

注:1) $TE = T_1E_1/T_0E_0 \times 100$, T_1 和 E_1 分别为老化后的拉伸强度和拉断伸长率, T_0 和 E_0 分别为老化前的拉伸强度和拉断伸长率;TE值越大,耐老化性能越好。

TBBPA加入胶料中起到了润滑剂的作用以及其呈酸性影响硫化有关。EPB具有促进硫化和轻度促进焦烧的作用,而TBBPA的润滑作用和酸性发挥了延迟焦烧的作用,EBTBP与Deca-DBE的硫化特性差异较小。

由表3还可以看出:阻燃剂对胶料挤出性能影响较大,EPB和EBTBP挤出性能很好,4种胶料挤出性能评价指标全部为最高分(4级),TBBPA胶料挤出物的角部锐度非常差,表面质量和边缘锐度一般,且与EPDM的相容性较差,胶料发干。

由于4种阻燃剂粒径均为微米级,对EPDM基本不起补强作用,但对EPDM的填充增硬程度有些差异。由表4可见:EPB和Deca-DBE硫化胶硬度基本相同,EBTBP和TBBPA硫化胶硬度较高;EPB硫化胶的拉伸强度与Deca-DBE硫化胶接近,比EBTBP和TBBPA硫化胶高;由于EPB硫化胶的硫化程度较高、硫化速率快,因此相同硬度(与Deca-DBE比)的拉断伸长率较小;EPB和Deca-DBE硫化胶的压缩永久变形基本一致,EBTBP硫化胶略差,TBBPA硫化胶更差,其主要原因可能是TBBPA的酸性和润滑作用对硫化产生了不利影响;回弹值的变化趋势同压缩永久变形。

从表4还可以看出,EBTBP硫化胶的TE指数最大,EPB硫化胶次之,Deca-DBE硫化胶最差,这

与3种阻燃剂的耐热性能趋势一致,而TBBPA硫化胶规律不同,可能与其与EPDM相容性差,热老化时析出有关。

试验数据表明,EPB和EBTBP都是可替代Deca-DBE的环保阻燃剂。综合考虑物理性能、加工性能和阻燃特性,EPB更适合替代Deca-DBE用于EPDM密封件胶料,而TBBPA不适宜作EPDM密封件胶料的阻燃剂。

2.2 软化/增塑剂

配方2混炼胶和硫化胶性能分别见表5和6。

由于EPDM是非极性橡胶,石蜡油为非极性软

表5 软化/增塑剂对混炼胶性能的影响

项 目	石蜡油 KP6030	石蜡油 YB6100	DOS	TP-95
门尼粘度				
[ML(1+4)100℃]	83	78	65	30
硫化特性				
F_L /(dN·m)	12.7	13.9	12.1	11.5
F_{max} /(dN·m)	36.8	38.5	31.2	24.8
$F_{max} - F_L$ /(dN·m)	24.1	24.6	19.1	13.3
t_{S2} /min	1.06	1.08	1.18	0.90
t_{90} /min	4.35	4.26	4.46	7.48
硫化速率/min ⁻¹	30.4	31.4	30.5	15.2
挤出性能				
挤出膨胀等级	4	4	4	4
表面质量等级	4	4	4	2
边缘锐度等级	4	4	2	1
角部锐度等级	4	4	2	1

表6 软化/增塑剂对硫化胶性能的影响

项 目	石蜡油 ¹⁾	石蜡油 ²⁾	DOS	TP-95
邵尔A型硬度/度	69	69	65	67
拉伸强度/MPa	12.7	10.6	10.2	0.9
拉断伸长率/%	588	440	557	46
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	36	33	5
压缩永久变形/%				
70℃×24 h	14	16	27	29
-20℃×24 h	77	78	83	89
回弹值/%	42	42	42	29
热空气老化后(100℃×70 h)				
邵尔A型硬度变化/度	+6	+7	+9	+15
拉伸强度变化率/%	-7.8	-9.5	-4.9	+22.2
拉断伸长率变化率/%	-52	-52	-53	-72
TE指数 ³⁾	44.7	43.7	45.1	34.6
老化前后析出	无	无	无	前后均有
阻燃性能				
氧指数/%	26.10	25.54	25.71	26.37
垂直燃烧等级	FV-0	FV-1	FV-1	FV-1

注:1) KP6030,2) YB6100;3) 同表4注1)。

化剂,加入EPDM中,隔断了橡胶分子间的极性部分,使之不发生极性连接,破坏了聚合物分子间的偶极-偶极相互作用;而酯类增塑剂为极性增塑剂,其极性基团与EPDM的非极性基团发生耦合,增大了EPDM分子间的链段运动,从而降低了胶料的粘度、硫化速度和硫化程度。增塑剂TP-95的负面作用比DOS明显得多。

由表5还可见:软化/增塑剂对挤出性能影响很大,石蜡油KP6030和YB6100胶料挤出性能很好;DOS胶料挤出性能一般,边缘和角部锐度稍差;TP-95胶料表面质量、角部和边缘锐度非常差,与EPDM相容性差,胶料发干且松散,挤出性能很差。

由表6可见,用石蜡油KP6030作软化剂的硫化胶拉伸性能和阻燃性能最好,其他物理性能亦佳。因为石蜡油KP6030采用高压加氢的高度精制工艺生产^[9],饱和烃成分高,环保(无16种禁限多环芳烃),粘度高,闪点高。石蜡油YB6100硫化胶性能稍差,酯类增塑剂使硫化胶的硬度和拉伸性能下降,高低温压缩永久变形性能变差。TP-95与EPDM的相容性不好(析出),性能劣化比DOS更甚。

3 结论

(1) 在试验的3种环保阻燃剂中,EPB的综合性能最好,其物理性能、加工性能和阻燃性能优于或相当于Deca-DBE,是其优良的替代品,可作为EPDM密封件胶料的环保阻燃剂。EBTBP也是一种有效的Deca-DBE替代品。TBBPA与EPDM相容性差,阻燃效果不佳,混炼胶挤出工艺差,不适合用于EPDM密封件。

(2) 在试验的4种软化剂和增塑剂中,经过高压加氢精制的石蜡油KP6030最适宜用于EPDM密封件。添加KP6010的胶料物理性能良好,特别是拉伸性能、阻燃性能和挤出加工性能良好。酯类增塑剂与EPDM相容性差,混炼胶门尼粘度、硫化特性、挤出工艺性能以及硫化胶物理性能都有明显的负面影响。

致谢: 本文在编写过程中得到北京橡胶工业研究院设计院谢忠麟教授级高级工程师的指导和审阅,在此深表谢忱。

参考文献:

- [1] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规[J]. 橡胶工业, 2016, 63(9): 567-573.
- [2] 谢忠麟. 橡胶制品应对环保法规(续一)[J]. 橡胶工业, 2016, 63(10): 627-633.
- [3] 2011/65/EU, Directive on the Restriction of the Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment[S].
- [4] GB/T 30512—2014, 汽车禁用物质要求[S].
- [5] (EU) 2015/2030, Amending Regulation (EC) No 850/2004 on Persistent Organic Pollutants as Regards Annex I [S].
- [6] Danise Laflamme. Washington State Department of Health Office. Flame Retardant Alternatives[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-693244729.html>.
- [7] Illinois Environmental Protection Agency. Report on Alternatives to the Flame Retardant DecaBDE: Evaluation of Toxicity, Availability, Affordability, and Fire Safety Issues [EB/OL]. <http://www.docin.com/p-696134073.html>.
- [8] 谢忠麟. 多环芳烃与橡胶制品[J]. 橡胶工业, 2011, 58(6): 359-376.
- [9] 辛秀婷,熊春珠,周勇,等. 克拉玛依公司环保型橡胶填充油[J]. 橡胶科技市场, 2009, 7(17): 20-23.

收稿日期: 2016-08-25

Study on Flame-Resistant Compounds for EPDM Seals

LYU Qing^{1,2}, QIU Dingfeng², XIAO Jianbin¹

(1. Qindao University of Science and Technology, Qindao 266042, China; 2. Jiangyin Haida Rubber and Plastic Co., Ltd., Jiangyin 214424, China)

Abstract: The effects of different flame retardants and softener/plasticizers on the properties of EPDM seal compounds were studied. The results showed that ethane-1,2-bis(pentabromophenyl) (EBP) was the best alternative to decabromodiphenyl ether (Deca-DBE). The physical properties, flame resistance and extrusion processing properties of EBP compound were better than or equivalent to those of Deca-DBE compound. In the four kinds of softener/plasticizers, the overall performance of paraffin oil KP6030 was the best.

Key words: EPDM; flame retardant; plasticizer