

微胶囊红磷阻燃剂在三元乙丙橡胶中的应用

隋毅,彭宗林*

(上海交通大学 化学化工学院,上海 200240)

摘要:研究微胶囊红磷(MRP)作为阻燃剂在三元乙丙橡胶(EPDM)胶料中的应用。结果表明:MRP对EPDM有优异的阻燃作用;在纳米碳酸钙填充的EPDM硫化胶中加入MRP,当其与氢氧化镁或氢氧化铝并用时具有较好的协同效应,能大幅度提高硫化胶的阻燃性能。

关键词:微胶囊红磷;阻燃剂;三元乙丙橡胶;阻燃性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)08-0483-04

三元乙丙橡胶(EPDM)是一种综合性能较好的橡胶,具有极佳的耐老化、耐水、耐热变形以及电绝缘性能。但与大多数高聚物材料一样,EPDM很容易燃烧,纯胶的氧指数只有19左右。目前普遍采用金属氢氧化物(主要是氢氧化铝和氢氧化镁)作为阻燃剂来制备无卤阻燃EPDM材料。为了得到高氧指数,必须添加大量的氢氧化铝和氢氧化镁,从而造成其拉伸率大幅度减小,产品物理性能明显下降^[1-2]。

作为磷系阻燃剂的红磷,只要添加少量即可有效提高材料的阻燃性能,且对物理性能影响很小,但在实际应用中存在容易着火的危险。因此,红磷作为阻燃剂,只有经过表面处理后才具有实际的应用价值。对红磷进行表面处理最有效的方法是微囊化^[3]。微胶囊红磷(MRP)阻燃剂已广泛应用于聚乙烯和聚丙烯中,但有关在EPDM中的应用报道较少。

本工作采用MRP作为阻燃剂,研究MRP单用以及与氢氧化镁或氢氧化铝并用对EPDM硫化胶阻燃性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号为Keltan 4703,ENB型,乙烯质量分数为0.48,荷兰DSM公司产品。氢氧化铝,

牌号为OL-111 LE,平均粒径为0.9~1.4 μm ;氢氧化镁,牌号为MAGNIFIN H7,平均粒径为0.8~1.1 μm ,美国雅宝公司产品。MRP,牌号为HP1250,平均粒径为0.01 mm,上海洽普化工有限公司产品。

1.2 基本配方

EPDM 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,硫黄 1.5,促进剂CZ 1,促进剂TMTD 1,阻燃剂变品种、变量。

1.3 试验设备与仪器

SK-160B型两辊开炼机和XQL-350×350型平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;HC-2型氧指数测定仪,天津阻燃材料厂产品;1121型拉伸试验机,英国Instron公司产品。

1.4 试样制备

将胶料在开炼机上进行混炼,薄通5遍,停放3 d后返炼。在平板硫化机上硫化(硫化条件为180 $^{\circ}\text{C}$ ×15 min),制成2 mm厚试片,再按不同试验要求切成样条。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 MRP用量对无填充EPDM硫化胶性能的影响

本试验采用以三聚氰胺-甲醛树脂包覆的MRP。三聚氰胺-甲醛树脂是一种细密交联且十分坚硬、热稳定性优良的树脂,具有较高的机械强

作者简介:隋毅(1978—),男,上海人,现为陶氏化学(中国)有限公司工程师,硕士,从事材料化学方面的研究。

* 通信联系人

度以及良好的耐热、耐水等性能,用于包覆 MRP 还有望在被阻燃材料中发挥 P-N 协效作用^[4]。

为了考察 MRP 对 EPDM 的阻燃效果,在

EPDM 基本配方中直接加入 MRP,研究其用量对无填充 EPDM 硫化胶性能的影响,结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 MRP 用量对无填充 EPDM 硫化胶性能的影响

项 目	MRP 用量/份						
	0	2.5	5	7.5	10	12.5	15
邵尔 A 型硬度/度	56	56	55	55	54	54	53
拉伸强度/MPa	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7
拉断伸长率/%	120	131	139	164	166	162	166
垂直燃烧等级	—	—	V2	V2	V1	V1	V2

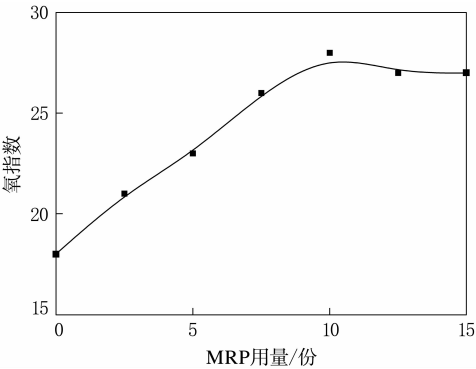


图 1 MRP 用量对无填充 EPDM 硫化胶氧指数的影响

从表 1 和图 1 可以看出,未加 MRP 的无填充 EPDM 硫化胶的氧指数为 18。随着 MRP 用量的增大,硫化胶的氧指数逐渐增大,当 MRP 用量达到 10 份时,硫化胶的氧指数最大(28),继续增大 MRP 的用量,硫化胶的氧指数反而略有减小。垂直燃烧试验发现,试样离火后火焰迅速熄灭,但有少许滴落,部分滴落物能够引燃脱脂棉。当 MRP 用量为 10~12.5 份时,垂直燃烧等级可达到 V1,当 MRP 用量为 15 份时,滴落明显,垂直燃烧等级反而达不到 V1,说明 MRP 对无填充 EPDM 硫化胶有很好的阻燃效果。

分析认为,MRP 阻燃 EPDM 主要是在凝聚相起作用,其阻燃机理是燃烧时红磷先被氧化,再吸水后水化成磷酸,磷酸可进一步脱水生成偏磷酸,进而聚合生成聚偏磷酸,在可燃性碳化物表面形成玻璃状物质,覆盖于硫化胶的表面,抑制其燃烧^[5]。本试验中无填充 EPDM 硫化胶主要是碳氢化合物,供水不足,这种水化过程缓慢,因而不能充分发挥凝聚相阻燃作用,但加入的 MRP 却大幅度地提高了硫化胶的氧指数,说明 MRP 还是发挥了一定的气相阻燃作用。随着 MRP 用量

的增大,硫化胶的氧指数开始呈增大趋势,余焰时间缩短,但当 MRP 用量达到 10 份后,硫化胶的氧指数逐渐达到饱和,MRP 用量过大则会降低材料的阻燃性能,这是因为红磷本身是易燃品,其氧化反应属于放热反应,添加量大,则放出的热量多,有利于 EPDM 的燃烧。因此,MRP 在 EPDM 燃烧过程中的“炭化-放热”竞争要求 MRP 的用量要适宜。

从表 1 还可以看出,随着 MRP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度呈减小趋势,拉伸强度和拉断伸长率呈增大趋势,说明 MRP 对无填充 EPDM 硫化胶有一定的增塑作用,但效果不明显。

2.2 MRP 用量对纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶性能的影响

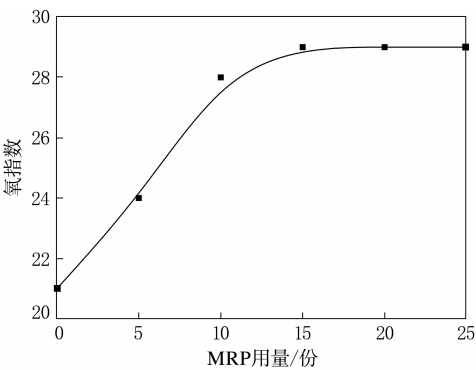
在纳米碳酸钙填充的 EPDM 胶料中直接加入 MRP,研究其用量对 EPDM 硫化胶性能的影响,结果如表 2 和图 2 所示。

从表 2 和图 2 可以看出,未加 MRP 的纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶的氧指数为 21,比无填充 EPDM 硫化胶略高。随着 MRP 用量的增大,硫化胶的氧指数逐渐增大。MRP 用量对纳米

表 2 MRP 用量对纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶性能的影响

项 目	MRP 用量/份					
	0	5	10	15	20	25
邵尔 A 型硬度/度	56	56	55	55	54	54
拉伸强度/MPa	1.9	2.1	2.2	2.4	2.5	2.6
拉断伸长率/%	194	201	206	210	213	227
垂直燃烧等级	—	V2	V1	V1	V1	V1

注:纳米碳酸钙 80,液体石蜡 20。



注同表 2。

图 2 MRP 用量对纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶氧指数的影响

碳酸钙填充硫化胶氧指数的影响规律与无填充硫化胶基本一致。当 MRP 用量达到 15 份时,硫化胶的氧指数最大(29),继续增大 MRP 的用量,硫化胶的氧指数不再增大。垂直燃烧试验发现,试样离火后火焰迅速熄灭,但仍有少许滴落物能够引燃脱脂棉,MRP 用量为 10~25 份时垂直燃烧等级可达到 V1,说明 MRP 对纳米碳酸钙填充的 EPDM 硫化胶有很好的阻燃效果。

比较图 1 和 2 可以看出,当 MRP 用量为 10 份时,加入纳米碳酸钙和液体石蜡的硫化胶氧指数与无填充的硫化胶相同,说明 MRP 和纳米碳酸钙并没有协同阻燃作用,这与碳酸钙属于无水

体系有关。

从表 2 还可以看出,随着 MRP 用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度呈减小趋势,拉伸强度和拉伸伸长率略有增大,说明 MRP 的加入并没有降低纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶的物理性能。

2.3 MRP 与金属氢氧化物并用对纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶性能的影响

在纳米碳酸钙填充的 EPDM 胶料中将 MRP、氢氧化镁和氢氧化铝复配,研究其用量对 EPDM 硫化胶性能的影响,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,加入 10 份 MRP 但未加金属氢氧化物的 EPDM 硫化胶氧指数为 28,垂直燃烧等级达到 V1。在此体系中加入氢氧化镁或氢氧化铝,硫化胶的氧指数随着各自用量的增大而增大,当用量小于 120 份时,两种氢氧化物的阻燃效果相当;而当用量高达 240 份时,硫化胶的氧指数分别为 41 和 39,说明氢氧化镁比氢氧化铝具有更好的阻燃作用。只加入氢氧化镁或氢氧化铝,而不加入 MRP,硫化胶的氧指数又明显减小,分别为 36 和 37。氢氧化镁与氢氧化铝并用的阻燃效果与氢氧化镁、氢氧化铝单用时的效果相当。所有试样的垂直燃烧等级都达到 V0,均表现为离火即灭,无浓烟,无阴燃,无滴落,说明 MRP 与

表 3 MRP 与金属氢氧化物并用对纳米碳酸钙填充 EPDM 硫化胶性能的影响

MRP/氢氧化镁/氢氧化铝 并用比	邵尔 A 型 硬度/度	拉伸强度/ MPa	拉伸伸长率/ %	氧指数	垂直燃烧 等级
10/0/0	68	3.0	206	28	V1
10/30/0	70	3.1	210	29	V0
10/60/0	70	3.6	215	32	V0
10/90/0	69	3.8	235	33	V0
10/120/0	69	4.1	220	34	V0
10/240/0	69	4.5	90	41	V0
0/240/0	77	3.3	78	36	V0
10/0/30	70	3.1	211	29	V0
10/0/60	70	3.4	215	31	V0
10/0/90	69	3.6	214	33	V0
10/0/120	73	3.9	165	34	V0
10/0/240	76	3.9	105	39	V0
0/0/240	76	3.6	91	37	V0
10/60/60	67	4.4	221	32	V0
10/90/90	75	4.4	225	37	V0
10/120/120	77	3.5	180	39	V0
10/240/240	92	2.7	12	59	V0

注:同表 2。

金属氢氧化物并用有显著的协同阻燃作用,这种协同作用使得只要加入少量金属氢氧化物和MRP即可获得较高的氧指数和垂直燃烧等级V0的高效阻燃性。

分析认为,随着金属氢氧化物用量的增大,化学冷却作用及释放水蒸气对燃烧反应的稀释作用加强,从而提高阻燃效果。当金属氢氧化物达到一定用量时,供水作用充分,使MRP在燃烧时的氧化物迅速水化成磷酸。磷酸进一步缩合生成聚偏磷酸,其强烈脱水作用又会反过来促进金属氢氧化物的脱水作用,加速了燃烧时形成碳化层。该碳化层既可阻挡热量和氧气进入,也可阻挡热分解产生的小分子可燃性气体进入气相^[6]。

由于MRP与金属氢氧化物主要都在凝聚相燃烧,不像卤系阻燃剂那样通过干扰气相中可燃性气体的燃烧而阻燃,因此有明显的抑烟效果。从垂直燃烧试验看,燃烧时无浓黑烟放出,也无滴落,只有淡白色雾状物释出,且无刺激性气味。

从表3还可以看出,在提高硫化胶的增韧效果和拉伸强度方面,单用氢氧化镁的硫化胶略好于单用氢氧化铝的硫化胶。金属氢氧化物用量超过120份时,硫化胶的拉断伸长率大幅度减小。当MRP/氢氧化镁/氢氧化铝并用比为10/90/90时,硫化胶的氧指数达到37,垂直燃烧等级达到V0,实现了硫化胶阻燃性能和物理性能的良好平衡。

3 结论

(1)在无填充EPDM胶料中加入10份MRP,硫化胶的氧指数明显增大,垂直燃烧等级达到V1,MRP对EPDM有很好的阻燃作用。

(2)在纳米碳酸钙填充的EPDM硫化胶中加入MRP,其阻燃效果与无填充EPDM的硫化胶相当,但未显示出协同作用。

(3)在氢氧化镁或氢氧化铝填充的EPDM硫化胶中加入MRP,能大幅度提高硫化胶的阻燃性能,MRP与氢氧化镁或氢氧化铝并用表现出显著的协同作用。

参考文献:

- [1] 李宝莲. 乙丙橡胶的应用技术进展[J]. 合成橡胶工业, 1996, 29(6): 378-382.
- [2] 张军. 聚合物燃烧及阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 352-355.
- [3] 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, 2005: 357-359.
- [4] 乔吉超, 胡小玲, 管萍. 微胶囊阻燃剂的制备及应用[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 72-74.
- [5] 张志军, 肖鹏. 包覆红磷与MCA协效阻燃PA66的研究[J]. 塑料助剂, 2007(5): 29-32.
- [6] Lu H D, Hu Y, Yang L, et al. Study of the Fire Performance of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate-whisker Flame Retardant Polyethylene[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(11): 984-989.

收稿日期: 2012-02-15

Application of Microencapsulated Red Phosphorus as Flame Retardant in EPDM Compound

SUI Yi, PENG Zong-Lin

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The application of microencapsulated red phosphorus(MRP) as flame retardant in EPDM compound was investigated. The results showed that the flame retardancy of MRP in EPDM compound was excellent. In the calcium carbonate filled EPDM, by blending MRP with magnesium hydroxide or aluminum hydroxide which provided good synergetic effect, the flame retardance of vulcanizate was significantly improved.

Key words: microencapsulated red phosphorus; flame retardant; EPDM; flame retardance