

无卤阻燃型 EPDM 材料的研制

邹德荣, 徐 宇, 毛晓明

(上海航天技术研究院 第 806 研究所, 浙江 湖州 313002)

摘要: 以 EPDM、氧化锌、促进剂 TMTD、白炭黑、温石棉、磷酸三苯酯(TPP)、聚磷酸铵(APP)等为原材料制备无卤阻燃型 EPDM 材料, 并研究配方中各主要组分用量变化对阻燃材料性能的影响。结果表明, 采用如下配方: EPDM 100; 氧化锌 7.5; 促进剂 TMTD 4; 硫黄 2; 白炭黑 30; 温石棉 30; TPP 5; APP 50, 可以获得物理性能稳定、阻燃性能优异的无卤阻燃型 EPDM 材料。

关键词: EPDM; 阻燃性; 磷酸三苯酯; 聚磷酸铵; 温石棉

中图分类号: TQ333.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0467-04

为了更好地防范日益频繁的火灾, 要求橡胶制品具有良好的阻燃性能。含卤族元素的阻燃剂是目前橡胶制品的主要添加剂, 其虽具有高效阻燃效果, 但同时释放出许多有毒有害物质, 产生大量有毒烟雾, 使逃离者窒息或迷失方向, 且产生的卤化氢类等腐蚀性气体对设备和线路等重要设施会造成腐蚀性损坏。目前美国对在军用设施、地铁、计算机房及公共场所所用的橡胶制品制定了无卤阻燃要求和标准, 我国也在积极进行此方面的研究试验。

在无卤阻燃技术的研究和开发中氮、磷型阻燃剂正异军突起, 一般是将氮、磷元素结合在分子结构中, 或者是将两种分别含氮、磷的阻燃剂进行复配使用。由于氮、磷间的增效和协同作用, 产品不仅具有高效的阻燃性能, 而且低烟、低毒、无污染, 对材料的加工性能和物理性能的影响也甚小。聚磷酸铵(APP)是目前研究与应用比较广泛的一种阻燃剂, 是强脱水剂, 在热解时转化为磷酸, 最后转化成玻璃态的聚偏磷酸, 并在材料表面形成一固相层, 隔绝空气和热量, 其分解生成的氨气也能隔绝空气。同时, 由于磷酸的酸性催化作用, 可以促进材料分子结构中的正碳离子脱水碳化, 脱水碳化产物中的游离态氢与磷结合生成磷化氢,

使一氧化碳和二氧化碳的生成量减小; 含氮组分在高温下吸热分解, 放出氮气, 促进泡沫碳保护层的形成, 有效地防止材料进一步燃烧^[1-3]。

本工作以 EPDM 为基体材料, APP 作阻燃剂, 研制一种高性能的无卤阻燃型 EPDM 材料。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 4505, 工业级, 吉林化工研究院产品。磷酸三苯酯(TPP), 化学纯, 上海试剂一厂产品。硫黄, 化学纯; 氧化锌, 化学纯; 促进剂 TMTD, 工业一级, 南京化工厂产品。硬脂酸, 化学纯; 温石棉, 机选二级; 白炭黑, 工业级, 上海沪东化工厂产品。聚磷酸铵(APP), 300 目, 工业级, P_2O_5 质量分数为 0.65, 氮质量分数为 0.12, 聚合度为 20, 海宁丰士阻燃剂厂产品。

1.2 基本配方

基本配方: EPDM 100; 氧化锌 5~10; 促进剂 TMTD 3~4; 硫黄 2~3; 白炭黑 10~40; 硬脂酸 2; 温石棉 10~30; APP 0~40; TPP 0~15。

1.3 主要仪器和设备

XK-160 开炼机和 250 kN 油压平板硫化机, 上海橡胶机械一厂产品; Instron 4505 型电子拉力机, 德国 Instron 公司产品; 邵尔 A 型硬度计, 江都市明珠试验机械厂产品。

作者简介: 邹德荣(1969-), 男, 浙江湖州人, 上海航天技术研究院第 806 研究所工程师, 工学学士, 主要从事固体火箭发动机用高分子材料的研究。

1.4 试样制备

分别称取配方中的各组分(白炭黑、温石棉和APP在120℃下烘干4h后方可使用)。先在开炼机上进行EPDM和TPP的塑炼(有效塑炼时间达到15min),再加入硬脂酸、白炭黑、温石棉和APP进行混炼,薄通后加入其余组分。薄通与打三角包次数不少于18次。混炼胶存放1周后,热炼5min,出片,制成2mm厚的试样。试样硫化条件为:150℃×30min,压力为5MPa。试样硫化后冷却至室温取出,进行性能测试。

1.5 性能测试

试样力学性能(定伸应力、拉伸强度和扯断伸长率等)采用GB/T 528—92测定(哑铃状试样,拉伸速度100mm·min⁻¹,温度20℃)。邵尔

A型硬度采用GB/T 531—92测定。自熄性测试:将试样裁成长150mm、截面为2mm×2mm的长方体,用明火点燃后,移离火焰,水平燃烧,计算点燃到熄灭之间的时间。氧指数参数采用GB/T 2406—93测定。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系变化对配方物理性能的影响

为了使EPDM内部分子之间硫化完整,建立一个完善的空间网状结构,以硫黄为硫化剂,TMTD为硫化促进剂,氧化锌为促进剂,并且调整各自在配方中的用量,以获得最佳的硫化体系。硫化体系变化对胶料物理性能的影响见表1。

从表1可以看出,对配方中的氧化锌/促进剂

表1 硫化体系变化对胶料物理性能影响

项 目	氧化锌/促进剂 TMTD/硫黄质量比						
	5/3/2	7.5/3/2	10/3/2	7.5/4/2	10/4/2	7.5/4/3	10/4/3
拉伸强度/MPa	5.78	5.81	5.97	6.32	5.62	5.65	6.04
扯断伸长率/%	560	580	540	650	620	510	540
300%定伸应力/MPa	3.50	3.60	3.30	4.20	3.10	3.10	3.30
密度/(Mg·m ⁻³)	1.010	1.010	1.030	1.020	1.030	1.010	1.030
邵尔A型硬度/度	53	54	53	53	53	54	53

注:其余组配方:EPDM 100;白炭黑 30;硬脂酸 2。

TMTD/硫黄配比进行调整(固定二个因素,调整第三因素),基本上对胶料的定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率、硬度和密度等影响不大,当氧化锌/促进剂TMTD/硫黄配比为7.5/4/2时胶料综合物理性能最好,此时300%定伸应力最大,表明达到此比例时胶料内部分子之间的交联密度达到最高状态,可以建立一个比较完善的空间网状结构。

2.2 白炭黑/温石棉用量对胶料物理性能的影响

白炭黑和温石棉是橡胶材料比较常用的补强剂,尤其是纤维比较长、强度比较大的温石棉。在

EPDM配方中添加部分白炭黑和温石棉,以提高材料的物理性能,降低成本。试验所得白炭黑/温石棉用量对胶料物理性能的影响见表2。

从表2可以看出,适量增大白炭黑用量,可以提高胶料的拉伸强度和扯断伸长率,但当白炭黑用量大于40份时,则胶料的拉伸强度和扯断伸长率略有下降,硬度和密度略有增大,300%定伸应力基本不变。因此,白炭黑用量在30~40份时可以对EPDM起补强作用,若继续增大用量则会增大成本。将白炭黑的用量固定在30和40份后调

表2 白炭黑/温石棉用量对胶料物理性能的影响

项 目	白炭黑/温石棉质量比											
	10/0	20/0	30/0	40/0	50/0	40/20	40/30	40/40	30/20	30/30	30/40	30/50
拉伸强度/MPa	5.61	5.87	6.32	6.11	6.00	6.20	6.40	5.87	6.40	7.28	7.00	6.48
扯断伸长率/%	570	620	650	655	620	617	620	600	667	712	700	679
300%定伸应力/MPa	4.00	4.16	4.20	4.10	4.10	4.12	4.27	4.21	4.39	4.35	4.31	4.46
密度/(Mg·m ⁻³)	1.010	1.010	1.020	1.030	1.050	1.080	1.100	1.120	1.090	1.120	1.140	1.200
邵尔A型硬度/度	52	52	53	53	54	56	58	60	55	59	61	64

注:其余组配方:EPDM 100;氧化锌 7.5;促进剂TMTD 4.0;硫黄 2.0;硬脂酸 2。

整温石棉的用量,从表 2 可以看出,随着温石棉用量的增大,胶料的拉伸强度和扯断伸长率先增大后又略有下降,硬度和密度略有增大,300%定伸应力基本不变。当白炭黑/温石棉质量比为 30/30 时,胶料的拉伸强度和扯断伸长率最高。

2.3 TPP 对胶料物理性能的影响

为了降低胶料的硬度,提高胶料的扯断伸长

率、柔韧性、屈挠性以及工艺性能,在配方中添加适量的有机增塑剂(由于增塑剂 TPP 具有较好的阻燃功效,故在配方中适量添加 TPP)。TPP 对胶料物理性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,随着配方中 TPP 用量的增大,胶料的 300%定伸应力和密度基本不变,硬度、拉伸强度和扯断伸长率降低,并且当用量大于

表 3 TPP 用量对胶料物理性能的影响

项 目	TPP 用量/份					
	0	2.5	5	7.5	10	15
拉伸强度/MPa	7.28	7.20	7.23	7.00	6.47	5.89
扯断伸长率/%	712	720	710	681	634	580
300%定伸应力/MPa	4.35	4.40	4.22	4.18	4.27	4.23
密度/(Mg·m ⁻³)	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120	1.120
邵尔 A 型硬度/度	59	55	51	48	46	44

注:其余配方:EPDM 100;氧化锌 7.5;促进剂 TMTD 4;硫黄 2;白炭黑 30;温石棉 30;硬脂酸 2。

7.5 份后,降低幅度急剧增大。这是由于 EPDM 的溶解度参数为 8.1,TPP 溶解度参数为 9.3,两者有一定的差距,根据“相似相容原理”可知不能大量添加 TPP。当 TPP 用量为 5 份时,胶料的物理性能较好。

2.4 APP 对胶料性能的影响

在 EPDM 配方中添加适量的 APP,研究其对胶料物理性能和燃烧性能的影响,试验结果见表 4。

从表 4 可以看出,随着配方中 APP 用量的增

表 4 APP 对胶料物理性能和燃烧性能的影响

项 目	APP 用量/份						
	0	10	20	30	40	50	60
拉伸强度/MPa	7.23	7.40	7.25	7.11	7.02	7.14	7.12
扯断伸长率/%	710	730	723	712	722	700	706
300%定伸应力/MPa	4.22	4.15	4.11	4.20	4.23	4.22	4.31
密度/(Mg·m ⁻³)	1.120	1.130	1.200	1.240	1.290	1.340	1.370
邵尔 A 型硬度/度	51	51	51	52	54	55	58
氧指数	27	30	31	37	45	48	49
自熄性/s	14	11	7	5	4	0	0

注:其余配方:EPDM 100;氧化锌 7.5;促进剂 TMTD 4;白炭黑 30;温石棉 30;TPP 5;硬脂酸 2。

大,胶料的拉伸强度、扯断伸长率和 300%定伸应力基本上没有变化,表明 APP 与 EPDM 具有良好的相容性;邵尔 A 型硬度和密度也逐渐增大;作为燃烧性能指标的氧指数也增大,自熄性从 14 s 降至零(说明材料的阻燃性能提高)。APP 用量大于 50 份时,胶料用明火不能点燃。

3 结论

通过研究硫化体系、白炭黑/温石棉用量、

TPP 用量及 APP 用量对无卤阻燃型 EPDM 胶料性能的影响,确定配方为:EPDM 100;氧化锌 7.5;促进剂 TMTD 4;硫黄 2;白炭黑 30;温石棉 30;TPP 5;APP 50;硬脂酸 2。采用此配方可以获得物理性能稳定、阻燃性能优异的无卤阻燃型 EPDM 材料。

参考文献:

[1] 阎拥军. 高效膨胀型阻燃炭化剂的研究[J]. 阻燃材料和技

术, 1997(2): 1-6

[2] 张泽江. 膨胀型阻燃剂的热稳定性研究[J]. 阻燃材料和技术, 1998(1): 9-11.

[3] 匡建新. 阻燃剂及阻燃处理[J]. 塑料工业, 1985(6): 36-41.

致谢: 在本课题研究过程中得到黎明化工研究院

周集义总工程师和上海新风化工研究所徐泽明的支持, 特此表示衷心感谢。

收稿日期: 2002-02-15

双星赢取“市场占有率”

中图分类号: TS943 文献标识码: D

在中国轻工业信息中心与中国资信评价中心联合举办的“2001年中国市场名牌轻工业产品质量、服务满意品牌”调查活动中(采用问卷调查和入户调查相结合的方法,按“质量美誉度”、“品牌知名度”、“服务满意度”、“未来首选率”4项指标进行统计),双星进入同行业前10名,这足以证明“双星”赢取市场占有率(产品或服务对市场占有的深度)取得明显成效。

作为目前国内实际生产规模最大的制鞋企业,双星集团不仅市场占有率连续9年稳居同行业第1位,其市场占有率也远超其它品牌,这主要归功于总裁汪海的全面市场管理理论。

(1)创造客户认同的具有个性和特色的价值。双星把鞋文化融入企业文化中,并与民族文化融为一体,使文化魅力、审美个性和亲情文化成为双星鞋的闪光之处。在经营上注重体现个性,创造卖点,如在新建大型连锁店门前摆放黑猫和白猫雕像,引起人们的好奇心,从而进店观鞋买鞋。

(2)坚持打价值战,而不从价格战中找出路。在低迷、饱和、过剩的鞋业市场竞争中单纯靠降价是不能取胜的,只有不断创新,提高产品的科技含量,才能使产品真正实现物有所值,才能长久赢得消费者。据此,双星先后投资建立集信息、培训、高科技研究及新产品开发于一体的国家级技术开发中心,与青岛大学联合创办了国内首所鞋业工程学院,定期选派开发、设计和科研人员出国考察学习,开阔双星设计人员的眼界和思路。2001年,双星集团“MD-EVA的工程开发应用”项目被国家经贸委授予“九五”国家技术创新优秀项目奖;双星橡塑共混微孔底的研发被国家经贸委认定为年度国家重点新产品;纳米材料运动鞋、外置型双气道运动鞋、外置型气垫皮鞋也通过青岛市委和青岛科协等的鉴定,产品质量达到了国际先

进水平。打价值战,除加大开发力度、加强管理外,还必须抓好市场经营中的服务工作。双星提出“以200%的服务弥补非100%的产品质量”标准。在双星的每一个连锁店都设有顾客意见簿,倾听顾客心声,为有残疾或其它特殊原因不能上门的顾客提供预约登记、送货服务;同时还发挥国家级技术中心的优势,为特殊顾客定做鞋子,如曾经设计制作了鞋底厚薄不一的鞋子,圆了河南一跛足少年踢足球的梦想。

(3)勇于挑战新领域。十几年来,双星遵循行业规律,不断进行调整,从1984年开始就向外转移生产线,陆续在青岛经济技术开发区、即墨及沂蒙山区建起了双星开发区、工业园和鲁中等十大鞋城。1997年双星集团总部结束了76年的制鞋历史,这标志着双星“出城”、“下乡”、“上山”战略大调整的胜利结束。在调整中双星资产总额由20世纪80年代初的不足1000万元增加到33.8亿元,其三产已涉及30多个行业,形成了鞋业带三产,三产促鞋业,两者共同发展的格局。

(4)善于推出能捕捉到居民生活新“亮点”的新概念。双星集团善于捕捉社会上流行或需求的新“亮点”,及时推出新产品,走进各个消费群体。如开发出适合老年人的一系列新鞋及适合矮个子男青年的内增高鞋。

(5)细分市场,发现并培养属于自己的客户群。不同层次、不同职业、不同地域、不同消费习惯等均蕴藏着一定的市场,关键是如何去创造和深挖市场潜力。双星在细分市场上可谓匠心独具,如注重给产品起个好名字——双星好爸爸鞋等。双星还挖掘人的内心想法和情感,将之赋予产品,形成品牌文化,通过适当的消费文化引导,唤起消费者的感觉,形成消费情感定势。如根据市场开发出婚恋鞋系列产品。双星研发的有安全绝缘作用的“电工鞋”等也深受欢迎。

(青岛双星集团公司 王开良 供稿)