

轨道车辆减振橡胶材料阻燃改性研究进展

颜渊巍,黄自华,秦伟,高玮

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:介绍轨道车辆减振元件用橡胶材料阻燃改性研究进展。为提高阻燃性能而大量添加阻燃剂会严重恶化橡胶基材的物理性能;采用金属氢氧化物/磷系阻燃剂/纳米阻燃剂复配体系的阻燃天然橡胶可在满足EN 45545-2阻燃性能要求的同时保持较好的物理性能;表面涂覆阻燃涂料是橡胶材料阻燃的理想方式,但涂料的疲劳性能及延展性能不足及其与橡胶基材之间的附着力不够等问题有待解决;双层橡胶阻燃方式提供了橡胶材料阻燃的新思路,但需要对两层橡胶之间的共硫化工艺进行深入研究。

关键词:轨道车辆;橡胶材料;减振;阻燃

中图分类号:TQ336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2017)10-09-06

橡胶制品包括轮胎、垫圈、输送带、缓冲垫、器材护套以及机车上的缓冲连接装置等在工业领域应用非常广泛。随着我国经济水平和工业技术的迅猛发展,橡胶减振元件因其良好的弹性和优良的耐疲劳性能而广泛应用于轨道车辆、轨道线路和轨道桥梁等交通减振领域。在轨道车辆中,转向架一、二系悬挂上装备了大量的橡胶元件,包括用于弹性定位的橡胶弹簧、起“弹性关节”作用的橡胶弹性球铰和起悬挂功能的橡胶旁承等,为确保转向架的正常运行发挥了重要作用^[1]。目前在这类橡胶减振元件中,天然橡胶(NR)用量占橡胶用量的比例达到70%以上,其余30%用量的橡胶为氯丁橡胶(CR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶和硅橡胶等。

橡胶容易燃烧,且在燃烧时会产生浓烟,在火灾中会加剧火焰蔓延和加大火灾危害性^[1]。为了提高轨道车辆的防火安全性,欧盟在2013年出台了EN 45545-2标准《轨道应用 轨道车辆防火-第2部分:材料和元件的防火性能要求》,其对轨道车辆用高分子材料提出了明确的阻燃要求。该标准对轨道车辆减振元件用橡胶材料的最大平均热辐射速率、最大烟密度以及烟毒性的要求见表1。该标准于2018年1月开始执行,无法满足其指标标准

表1 EN 45545-2对轨道车辆减振元件用橡胶材料的阻燃要求

项 目	HL-1	HL-2	HL-3	测试标准
最大平均热辐射速率/(kW·m ⁻²)	90	90	60	ISO 5660-1
最大烟密度		600	300	ISO 5659-2
烟毒性		1.8	1.5	ISO 5659-2

注:辐射功率为25 kW·m⁻²。

的材料将被限制使用。因此,解决轨道交通减振橡胶材料的阻燃以及抑烟问题刻不容缓。

从轨道交通车辆减振元件常用的NR,EPDM和CR的燃烧性能(见表2)可知,除烟毒性以外,3种橡胶的最大平均热辐射速率和最大烟密度均远超出EN 45545-2的要求,这就对其阻燃改性提出了严苛的要求。由于橡胶的烟毒性极少超过1.5,因此本文中对橡胶材料阻燃性能的讨论主要集中在最大平均热辐射速率和最大烟密度,默认烟毒性满足要求。

表2 3种轨道车辆减振元件常用橡胶的燃烧性能

项 目	NR	EPDM	CR
最大平均热辐射速率/(kW·m ⁻²)	282.8	306.2	189.1
最大烟密度	1 320	1 020	1 320
烟毒性	<1.5	<1.5	<1.5

注:最大烟密度测试的极限值为1 320。

除了阻燃要求,轨道车辆橡胶减振元件发挥好减振降噪功能还要求橡胶材料具备良好的物理性能,包括拉伸性能、弹性和耐疲劳性能等。这就

作者简介:颜渊巍(1988—),男,湖南娄底人,株洲时代新材料科技股份有限公司工程师,博士,主要从事高分子材料阻燃性能研究工作。

对橡胶材料的阻燃改性提出了更高的要求,即在阻燃的同时保持良好的物理性能。

橡胶材料阻燃方式主要分为3种:一是橡胶本体阻燃,即向橡胶基体中添加阻燃剂,这是最主要的阻燃方式,该方式工艺简单、容易实施;二是在橡胶材料表面涂覆阻燃涂料,该方式工艺相比橡胶本体阻燃复杂,且对涂料的耐疲劳性、延展性能以及涂料与橡胶基材间的附着力要求严苛;三是双层橡胶阻燃方式。

本文根据阻燃方式,主要从我公司的产品研究文献为例,简介轨道车辆减振橡胶阻燃改性研究进展。

1 橡胶本体阻燃

橡胶本体阻燃机理与大多数高聚物阻燃剂的阻燃机理一样,主要为固相阻燃和气相阻燃。

固相阻燃是利用燃烧过程中生成固相物质来阻止橡胶热分解和抑制橡胶材料中可燃性气体释放,具体表现在如下两个方面。(1)阻燃剂快速分解并大量吸热,这一类以金属氢氧化物为代表。金属氢氧化物具有高热容特性,在受热至一定温度时会迅速发生脱水等吸热反应,有效降低橡胶材料的表面及内部温度,进而延缓橡胶分解,从而达到阻燃目的^[2]。(2)阻燃剂在橡胶材料表面生成保护炭层,可以有效阻止热量和氧气进入橡胶基体,从而有效保护橡胶材料。其中以磷系阻燃剂为代表的无卤阻燃剂是该阻燃方式的主要阻燃剂。磷系阻燃剂在受热过程中会生成具有强脱水作用的聚磷酸等物质,促进橡胶材料或阻燃剂本身脱水成炭,形成保护炭层^[3]。

气相阻燃是通过化学或者物理方式切断橡胶燃烧过程中的自由基链式反应或者稀释可燃气体^[4]。化学方式是指阻燃剂在燃烧过程中释放出活性自由基,中断燃烧链式反应。例如卤系阻燃剂以及部分含磷阻燃剂可以通过产生自由基在气相中发挥消耗火焰中氢自由基的作用。物理方式主要是在燃烧过程中阻燃剂生成不燃性气体以稀释气相中可燃性挥发物并降低橡胶材料燃烧区域的氧气浓度。例如氮系阻燃剂大多在燃烧过程中释放氨气,稀释燃烧区域的可燃性气体及降低氧气浓度,从而起到阻燃作用。

一般来说,橡胶材料的阻燃往往是多种阻燃机理共同作用的结果。

1.1 卤系阻燃剂体系

卤系阻燃剂最大的优点是阻燃效率高且对橡胶基体的物理性能影响小。NR/卤系阻燃剂体系的阻燃性能和物理性能见表3。由表3可见:在100份NR基体(本文所有体系的橡胶基体都是100份)中添加60份卤系阻燃剂就可以大幅降低NR的最大平均热辐射速率,且保持了很高的物理性能;但是卤系阻燃剂会加大体系的最大烟密度,无法满足EN 45545-2的要求。因此,卤系阻燃剂体系不适合于轨道交通用橡胶材料的阻燃改性。

表3 NR/卤系阻燃剂体系的阻燃性能和物理性能

项 目	NR	NR+60份卤系 阻燃剂	NR+100份卤系 阻燃剂
最大平均热辐射速率/(kW·m ⁻²)	282.8	113.0	116.0
最大烟密度	1 320	>1 320	>1 320
邵尔A型硬度/度	56	60	66
拉伸强度/MPa	27.5	22.0	19.0
拉断伸长率/%	604	554	533

1.2 金属氢氧化物

以氢氧化铝和氢氧化镁为代表的金属氢氧化物是用量最大的无卤阻燃剂。金属氢氧化物在受热过程中会发生脱水反应,吸收大量热量,降低燃烧区域温度;脱水反应释放的水蒸气能够降低燃烧区域的可燃物浓度以及氧气浓度,降低燃烧程度。此外,金属氧化物分解生成的不燃性氧化物覆盖在材料表面,能够起到隔热隔氧作用。

研究表明,随着氢氧化铝用量的增大,EPDM最大平均热辐射速率降低,但降低幅度不大,在100份高氢氧化铝用量的情况下,EPDM的最大平均热辐射速率仍高达163 kW·m⁻²。这表明在橡胶材料燃烧过程中,氢氧化铝有减小最大平均热辐射速率和生烟量的作用,但阻燃效率低,单独添加氢氧化铝难以达到EN 45545-2对橡胶材料最大平均热辐射速率的要求。物理性能方面,在100份氢氧化铝用量的情况下,EPDM的拉伸强度保持在15.0 MPa,拉断伸长率为511%,这说明金属氢氧化物对橡胶基体物理性能影响较小。

1.3 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂是最重要的无卤阻燃剂,阻燃效

率接近卤系阻燃剂但又不产生大量烟雾。下面重点介绍红磷和膨胀阻燃剂(聚磷酸铵体系)对橡胶材料阻燃的研究。

红磷用作阻燃剂时,兼具气相及固相阻燃机理,一方面释放出含磷自由基,捕捉燃烧链式反应中的活性自由基;另一方面氧化生成聚磷酸类物质,促进橡胶材料形成保护炭层。红磷用量对EPDM拉伸强度和氧指数的影响如图1所示。

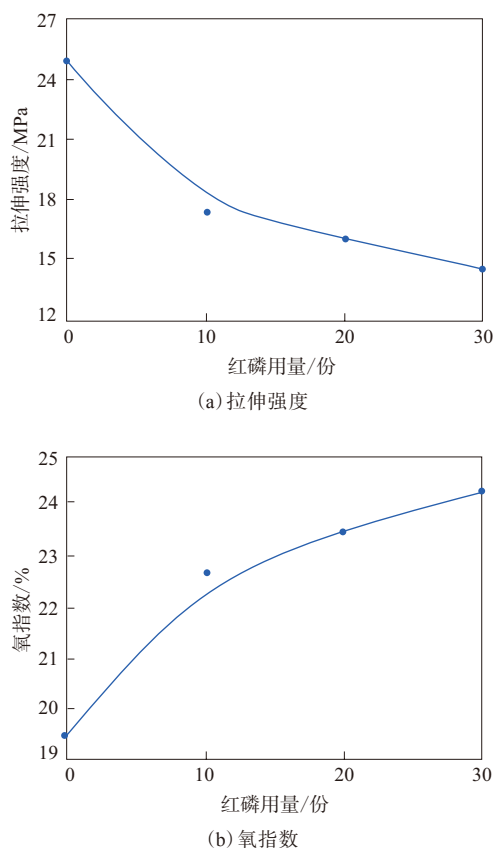


图1 红磷用量对EPDM拉伸强度和氧指数的影响

由图1可见:红磷的阻燃效率较高,30份的用量可以使EPDM的氧指数从19.5%上升至24.3%;但红磷使EPDM的物理性能恶化,仅30份的用量就

使EPDM的拉伸强度由25 MPa下降到14.5 MPa,因此其用量不宜超过10份。

膨胀阻燃剂由炭源、酸源以及气源组成,其阻燃机理为:在受热情况下,酸源催化炭源成炭,所形成的炭层又在气源的吹胀作用下形成膨胀炭层,膨胀炭层相比普通炭层具有更好的隔热隔氧及隔绝火焰的作用,起到良好的阻燃效果。使用膨胀阻燃剂(山东旭锐新材料有限公司产品)对NR进行阻燃改性,结果见表4。

表4 NR/膨胀阻燃剂体系的阻燃性能及物理性能

项 目	NR	NR+60份 膨胀阻燃剂	NR+100份 膨胀阻燃剂
最大平均热辐射			
速率/(kW·m ⁻²)	282.8	113.0	85.6
最大烟密度	1320	825	516
邵尔A型硬度/度	56	70	76
拉伸强度/MPa	27.5	14.8	11.3
拉伸伸长率/%	604	327	271

由表4可见,膨胀阻燃剂对NR阻燃效果很好,在100份用量时,NR的阻燃性能满足EN 45545-2的HL-2等级要求,说明膨胀阻燃剂能够起到优异的阻燃及抑烟效果。但是跟红磷一样,膨胀阻燃剂会严重降低NR的物理性能,表现为NR的硬度增大、拉伸强度和拉伸伸长率大幅下降。

总体来说,磷系阻燃剂对橡胶阻燃效率较高,但对其物理性能恶化程度也较高,这可能是由于红磷和膨胀阻燃剂属于无机物,与橡胶基体相容性差。

1.4 可膨胀石墨

可膨胀石墨是一种高效阻燃剂,受热膨胀后体积大幅增长,表面积大大增大,形成蠕虫状多孔炭层,如图2所示。其阻燃机理属于固相阻燃,多孔状的炭层会将阻燃主体与热源隔开,而且本身无毒,受热时不生成有毒和腐蚀性气体,大大减小了生烟量。

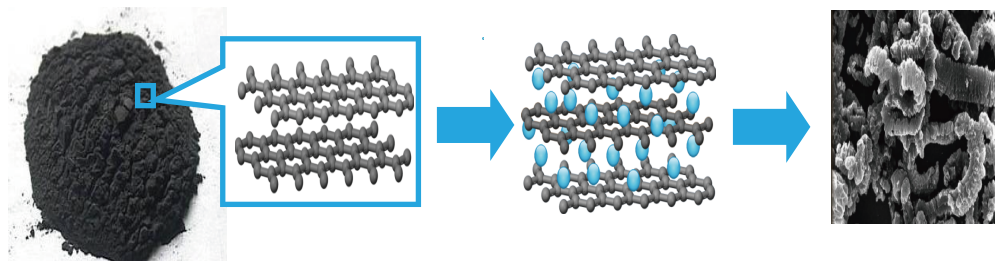


图2 可膨胀石墨的微观结构以及膨胀效果

不同用量EPDM/可膨胀石墨体系阻燃性能及物理性能见表5。由表5可见:可膨胀石墨对橡胶阻燃效率极高,仅10份用量就可使EPDM的最大平均热辐射速率从 $306.2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 降至 $126.7 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$,降幅高达59%;随着可膨胀石墨用量的增大,EPDM的最大平均热辐射速率进一步降低,生烟量进一步减小,当其用量为40份时,EPDM最大平均热辐射速率降至 $79.4 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$,最大烟密度仅为101.4,达到EN 45545-2中的HL-2等级(R9)。但是,可膨胀石墨的添加大幅恶化了EPDM的物理性能,这可能是由于可膨胀石墨尺寸较大,在橡胶基体中会变成应力集中点;此外,可膨胀石墨与橡胶基体相容性极差,很难分散均匀。

表5 EPDM/可膨胀石墨体系的阻燃性能及物理性能

项 目	可膨胀石墨用量/份			
	10	20	30	40
最大平均热辐射速率/($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	126.7	99.6	96.0	79.4
最大烟密度				101.4
邵尔A型硬度/度	64	65	68	69
拉伸强度/MPa	8.2	11.3	11.9	8.4
拉伸伸长率/%	497	513	534	515

总而言之,橡胶/石墨体系的制备面临两大难点:一是如何在橡胶基体中获得纳米级分散的石墨;二是如何在保证阻燃性能的同时不对橡胶基体的物理性能有影响。

1.5 纳米阻燃剂

纳米阻燃剂是目前阻燃领域最具应用前景的阻燃剂之一,其用量小,且可同时提高橡胶材料的阻燃性能和物理性能。

将纳米蒙脱土(OMMT)用于EPDM阻燃时发现:少量OMMT可以大幅降低EPDM的最大平均热辐射速率和最大烟密度,5份OMMT即可使EPDM最大平均热辐射速率从 $306.2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 降至 $138.7 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$,且物理性能基本没有下降;值得注意的是,继续增大OMMT用量,并没有进一步降低EPDM的最大平均热辐射速率,甚至有所提高,添加了45份OMMT的EPDM相比添加5份OMMT的EPDM最大平均热辐射速率反而增大了 $2 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$,即阻燃性能并没有任何提升,甚至有所下降。

在对橡胶/纳米阻燃剂体系进行大量试验及分析后得出以下结论:(1)少量纳米阻燃剂即可

大幅降低橡胶材料的最大平均热辐射速率及最大烟密度,且对橡胶材料的物理性能影响小,但仍难以满足EN 45545-2的HL-2等级要求;(2)随着纳米阻燃剂用量的增大,橡胶材料的阻燃性能基本保持不变,甚至恶化,说明纳米阻燃剂用量增大后,其分散受到影响,出现团聚,因此橡胶材料的阻燃性能并未进一步改善。

1.6 复配阻燃剂

将不同类型阻燃剂复配,能够同时发挥不同阻燃剂的特点,起到协同阻燃的作用。

金属氢氧化物阻燃效率低,但对橡胶基体的物理性能影响较小;磷系阻燃剂阻燃效率高,但严重恶化橡胶基体的物理性能;少量纳米阻燃剂即可大幅降低橡胶基体的最大平均热辐射速率及最大烟密度,但随着纳米阻燃剂用量增大,阻燃效果并未进一步改善。将三者复配用于NR,体系的阻燃性能及物理性能见表6。结果表明,采用复配阻燃剂的NR有着良好的阻燃性能,且物理性能保持好,在总用量为98份的情况下,NR的阻燃性能达到EN 45545-2的HL-2等级(R9)要求,且保持了17.4 MPa的高拉伸强度。

表6 NR/金属氢氧化物/磷系阻燃剂/纳米阻燃剂体系的阻燃性能及物理性能

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
氢氧化铝用量/份	100	90	80
磷系阻燃剂用量/份	10	10	10
纳米阻燃剂用量/份	10	9	8
最大平均热辐射速率/($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$)	74.1	77.9	84.4
最大烟密度	<600	<600	<600
邵尔A型硬度/度	67	66	64
拉伸强度/MPa	16.0	15.8	17.4
拉伸伸长率/%	445	462	482

除此之外,还尝试了大量的阻燃剂复配,包括次磷酸阻燃剂/三聚氰胺盐类阻燃剂复配、膨胀阻燃剂/纳米阻燃剂复配等,但均未取得金属氢氧化物/磷系阻燃剂/纳米阻燃剂复配一样的阻燃效果。

2 橡胶材料表面涂覆阻燃涂料

在橡胶材料表面涂覆阻燃涂料的阻燃方式是近年发展起来的一种新方法。阻燃涂料的优势在

于能有效隔热隔氧,发挥阻燃作用,且不影响橡胶基体的物理性能,是橡胶材料最理想的阻燃方式。

特雷勒堡公司在2009年研制出一种适用于减振橡胶元件的弹性阻燃涂料,该涂料由聚氨酯基体添加硼酸锌、可膨胀石墨、氢氧化铝等阻燃剂制成。涂覆该涂料的橡胶元件氧指数可从20%提高到35%。

我公司是国内较早研究橡胶用阻燃涂料的企业之一,制备的阻燃聚脲涂料涂覆于CR后,能有效延长橡胶材料的点燃时间,并大幅降低最大平均热辐射速率以及最大烟密度。该涂料具有良好的延展性并对橡胶基材附着力大,能够在橡胶元件发生屈挠时与基材协同应变,数万次屈挠后仍不会脱落。

但是,轨道车辆橡胶减振元件在实际应用过程中将发生数十乃至数百万次屈挠,而绝大多数涂料无法满足如此高要求,特别是阻燃涂料中加入一定量的阻燃剂,而阻燃剂将恶化涂料的屈挠性能。涂覆阻燃涂料的空气弹簧在10万次疲劳试验后的效果如图3所示,可以发现10万次疲劳试验后,阻燃涂料开始出现开裂、鼓泡现象。



图3 涂覆阻燃涂料的空气弹簧疲劳试验前后对比

提高阻燃涂料的疲劳性能以及延展性能、增大阻燃涂料与橡胶基材之间的附着力是阻燃涂料应用的关键所在。

3 双层橡胶阻燃方式

双层橡胶表层为阻燃的EPDM/EVA并用胶,提供阻燃性能;内层为NR,提供物理性能。特殊的双层结构可使双层橡胶既满足EN 45545-2阻燃要求,又具备橡胶元件所需的疲劳性能。

4 结论与展望

对于轨道车辆减振橡胶阻燃改性可以得出以下结论。

(1) 对于橡胶本体阻燃方式,阻燃橡胶要满足

EN 45545-2阻燃要求,必须添加大量阻燃剂,而阻燃剂的加入会严重恶化橡胶基体的物理性能,存在阻燃性能与物理性能相矛盾的现象;采用金属氢氧化物/磷系阻燃剂/纳米阻燃剂复配体系的阻燃NR在满足EN 45545-2的HL-2等级要求的同时,仍然保持了较高的物理性能,但其能否具体应用还有待进一步验证。

(2) 表面涂覆阻燃涂料是橡胶材料阻燃的理想方式,但涂料的疲劳性能及延展性能不足、与橡胶基材之间的附着力不够的问题仍有待解决。

(3) 双层橡胶阻燃方式提供了橡胶阻燃的新思路,但需要对两层橡胶之间的共硫化工工艺进行深入研究。

经过近些年橡胶技术的不断发展,国内橡胶材料阻燃研究多点开花,但这些研究更多集中在基础研究领域,缺少实际应用推广,且轨道车辆减振橡胶阻燃研究几乎空白。随着欧盟阻燃标准EN 45545-2的即将推行,轨道车辆减振阻燃橡胶材料需求越来越迫切,为了攻克这个难题,需要广大橡胶工作者在以下几个方向共同努力。

(1) 寻找高效且与橡胶基体相容性好的新型无卤阻燃体系,解决轨道交通阻燃橡胶材料存在的阻燃性能与物理性能难以平衡的难题。

(2) 开发具有良好疲劳性能、延展性能并与橡胶基材长期协同应变而不脱落的阻燃涂料。

(3) 采用新型热塑性材料代替传统橡胶材料。新型热塑性材料相比橡胶材料具有更好的阻燃性能以及更低的烟密度,如果新型热塑性材料能在其他功能上与橡胶材料相当,其阻燃性能将更容易满足EN 45545-2的要求。

参考文献:

- [1] 荣继刚,黄友剑,程海涛,等. 轨道交通橡胶减振元件未来技术发展的探讨[J]. 机电传动,2013(1):14-16.
- [2] 王丽丽,邱桂学,潘炯玺,等. 氢氧化物阻燃剂在聚乙烯中的应用技术和研究进展[J]. 塑料助剂,2005(1):12-16.
- [3] Chen L, Wang Y Z. Aryl Polyphosphonates: Useful Halogen-free Flame Retardants for Polymers[J]. Materials,2010(3):4746-4760.
- [4] 张军,纪奎江,夏延致. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:366-422.

收稿日期:2017-04-27

Research Progress on Flame Retardation of Damping Rubber Material for Rail Vehicle

YAN Yuanwei, HUANG Zihua, QIN Wei, GAO Wei

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: The research progress on flame retardation of damping rubber materials for rail vehicle was introduced. In general, when a large amount of flame retardant was used to improve the flame-retardant properties of rubber material, the physical properties were seriously deteriorated. It was reported that the flame retardant natural rubber with a blended flame retardant system of metal hydroxide/phosphorus-based flame retardant/nano flame retardant possessed good physical properties while it met the flame retardant requirements of EN 45545-2. Another approach was surface flame retardant coating. However, the fatigue resistant property and ductility of the coating, and the adhesion between the coating and rubber material did not meet application requirements and needed improvement. A new approach of double layer structure is under development, and the key technical focus is in-depth studying of co-curing of these two layers of rubber materials.

Key words: rail vehicle; rubber material; vibration suppression; flame retardation

国家建立重点新材料首批次应用 保险补偿机制

中图分类号: TQ333.93; TQ333.7 文献标志码: D

为贯彻落实《新材料产业发展指南》,推动实施中国制造2025,工业和信息化部、财政部、保监会(以下统称三部门)决定建立新材料首批次应用保险补偿机制(以下简称新材料首批次保险机制)并开展试点工作,并发布了《重点新材料首批次应用示范指导目录(2017年版)》(以下简称目录)。

两种特种橡胶被列入目录。(1)高氟含量氟橡胶材料,性能要求为:门尼粘度[ML(1+4) 100℃] 30~60,拉伸强度 ≥ 12 MPa,拉断伸长率 $\geq 120\%$; 275℃老化后拉伸强度 ≥ 10 MPa,拉断伸长率 $\geq 100\%$,甲醇浸泡后质量增长率 $\leq 5\%$,应用领域为航空航天、化工。(2)氯化丁腈橡胶,性能要求为:丙烯腈质量分数 0.17~0.50,饱和度 80%~99%,门尼粘度[ML(1+4) 100℃] 20~130,应用领域为汽车、高铁、轮船、油田和航空航天。

新材料是先进制造业的支撑和基础,其性能、生产技术和工艺等直接影响电子信息、高端装备

等下游领域的产品质量和生产安全。新材料进入市场初期,需要经过长期的应用考核与大量的资金投入,下游用户首次使用存在一定风险,客观上导致了“有材不好用,好材不敢用”、生产与应用脱节、创新产品推广应用困难等问题。

建立新材料首批次保险机制,坚持“政府引导、市场运作”的原则,旨在运用市场化手段,对新材料应用示范的风险控制和分担作出制度性安排,突破新材料应用的初期市场瓶颈,激活和释放下游行业对新材料产品的有效需求,对于加快新材料创新成果转化和应用,促进传统材料工业供给侧结构性改革,提升我国新材料产业整体发展水平具有重要意义。

首批次新材料是用户在首年度内购买使用目录内的同品种、同技术规格参数的新材料产品。用户在目录有效期内首次购买新材料产品的时间为计算首年度的起始时间。生产首批次新材料的企业是保险补偿政策的支持对象。使用首批次新材料的企业是保险的受益方。目录将根据新材料产业发展和试点工作情况做动态调整。

(本刊编辑部)