

原材料·配方

无卤氮磷系阻燃剂对阻燃三元乙丙橡胶胶料性能的影响

房孝栋, 吴明生*

(青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要:以三元乙丙橡胶(EPDM)为主体材料,分别采用5种无卤氮磷系阻燃剂FR-680, 206, AT-903C, FR35RP和FR21RP(用量为110份)制备阻燃EPDM胶料,考察5种无卤氮磷系阻燃剂对EPDM胶料性能的影响。结果表明:5种无卤氮磷系阻燃剂均能明显提高EPDM硫化胶的阻燃性能,EPDM硫化胶的极限氧指数均在30%以上;填充阻燃剂FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶具有优异的物理性能,但其阻燃性能相对较差;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的拉伸强度为7.0 MPa,极限氧指数为39%,总热释放量最大值为83.43 MJ·m⁻²,总烟释放量最小值为462.42 m²·m⁻²,其综合性能最佳。

关键词:三元乙丙橡胶;无卤氮磷系阻燃剂;阻燃性能;极限氧指数;总热释放量;总烟释放量

中图分类号:TQ333.4;TQ330.38⁺⁷

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)03-0182-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.03.0182



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

三元乙丙橡胶(EPDM)具有优异的耐老化性能和耐腐蚀性能,被广泛应用于建筑、汽车以及生活用品等领域^[1-7]。但EPDM属于易燃烧的高分子聚合物,其极限氧指数仅为19左右,所以改善EPDM胶料的阻燃性能成为目前的重要研究课题。

目前对EPDM胶料进行阻燃改性的最有效方法是添加适量的阻燃剂,卤系阻燃剂在EPDM胶料中可发挥阻燃作用,但在EPDM胶料剧烈燃烧时其会产生二噁英等巨毒性物质^[8],现已限制加入EPDM胶料中的卤系阻燃剂用量。无卤阻燃剂具有安全、抑烟、无毒等优点,其开发与应用已经成为热点^[9-10],较早广泛使用的无卤阻燃剂是氢氧化铝和氢氧化镁,但其用量较大时才能达到阻燃效果,而这又严重影响硫化胶的物理性能^[11-12];后来推广应用的无卤阻燃剂为磷系阻燃剂,但其用量过大也影响硫化胶的物理性能。针对上述阻燃剂的缺点,开发了同时含有氮和磷2种元素的无卤阻

燃剂,称为无卤氮磷系阻燃剂^[13-17],这类阻燃剂具有良好的阻燃性能。目前市场上应用于EPDM胶料的无卤氮磷系阻燃剂种类较多,其阻燃效果以及对EPDM胶料性能的影响各不相同。

本工作分别采用无卤氮磷系阻燃剂FR-680, 206, AT-903C, FR35RP和FR21RP制备阻燃EPDM胶料,研究这5种无卤氮磷系阻燃剂对EPDM胶料性能的影响,以期得到无卤氮磷系阻燃剂在EPDM胶料中应用的特点。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号512E,日本住友化学株式会社产品;炭黑CZ500R,山东青州博奥炭黑有限责任公司产品;纳米补强剂PF81,上海玄珞新材料有限公司产品;阻燃剂FR-680,由多种无卤环保阻燃剂复合而成的无卤氮磷系环保阻燃剂,某公司产品;

作者简介:房孝栋(1997—),男,山东临朐人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事阻燃剂复配及阻燃橡胶材料的研究。

*通信联系人(1941089561@qq.com)

引用本文:房孝栋,吴明生.无卤氮磷系阻燃剂对阻燃三元乙丙橡胶胶料性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(3):182-188.

Citation: FANG Xiaodong, WU Mingsheng. Effect of halogen-free nitrogen phosphorus flame retardants on properties of EPDM compounds[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(3): 182-188.

阻燃剂206, 氮磷系复配阻燃剂, 某公司产品; 阻燃剂AT-903C, EPDM专用的环保型无卤氮磷系阻燃剂, 某公司产品; 阻燃剂FR35RP和FR21RP, 环保型高效阻燃无卤氮磷系协效阻燃剂, 善贞实业(上海)有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

QJ-10型500 g多功能粉碎机, 上海兆申科技有限公司产品; X(S)M-500型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; BL-6175-AL型开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; HS-100T-2×2型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; HD-10型橡胶厚度计, 上海化工装备有限公司化工机械四厂产品; M-3000A型无转子硫化仪、XY-1型橡胶硬度计、AI-7000-M型电子拉力试验机和GT-7042-RE型回弹试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 401A型老化试验箱, 上海实验仪器厂有限公司产品; HC-2型氧指数仪, 南京江宁分析仪器有限公司产品; 阳屹沃尔奇(VOUCH)6810型锥形量热仪, 苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司产品。

1.3 试验配方

EPDM512E 120, 炭黑CZ500R 50, 纳米补强剂PF81 30, 氧化锌 6, 硬脂酸 1, 阻燃剂110, 环保石蜡油Sanepar916 25, 氧化钙 8, 聚乙二醇4000 1, 流动助剂L-24 1, 硫黄(S-80) 1.28, 促进剂AG-60 5。

1.4 试样制备

一段混炼在密炼机中进行, 密炼室初始温度为70℃, 转子转速为77 r·min⁻¹, 依次加入EPDM、阻燃剂、炭黑CZ500R、纳米补强剂PF81、环保石蜡油Sanepar916以及小料, 混炼5.5 min后排胶。二段混炼在开炼机上进行, 依次加入硫黄和促进剂AG-60, 混炼均匀后薄通5遍, 下片, 混炼胶停放24 h后使用。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 拉伸性能和撕裂强度测试试样硫化条件为180℃/10 MPa×6 min, 压缩永久变形、极限氧指数和锥形量热仪测试试样硫化条件为180℃/10 MPa×10 min。

1.5 性能测试

1.5.1 硫化特性

硫化特性按照GB/T 16584—1996进行测试,

测试温度为180℃, 试样质量不少于5 g, 下模腔摆动角度为±1°。

1.5.2 物理性能

(1) 密度按照HG/T 2728—2012进行测试。

(2) 邵尔A型硬度按照GB/T 531.1—2008进行测试。

(3) 拉伸性能和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009和GB/T 529—2008进行测试, 拉伸速率为500 mm·min⁻¹, 测试温度为25℃。

(4) 高温压缩永久变形按照GB/T 1683—2018进行测试, 测试条件为100℃×22 h。

(5) 耐热老化性能按照GB/T 3512—2014进行测试, 老化条件为100℃×70 h。

1.5.3 阻燃性能

(1) 极限氧指数按照GB/T 10707—2008进行测试, 试样尺寸为80 mm×6.5 mm×3 mm。

(2) 热释放速率(HRR)、有效燃烧热(EHC)、比消光面积(SEA)、总热释放量(THR)、生烟速率(SPR)、总烟释放量(TSR)、烟因子(SF)和质量损失率按照ISO 566-1:2015进行测试, 试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm, 热辐射功率为35 kW·m⁻²。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

填充不同阻燃剂的EPDM胶料的硫化特性(180℃)见表1。

从表1可以看出: 填充阻燃剂206的EPDM胶料的 $F_{\max}-F_L$ 最大, 表明胶料的交联程度最大, 且 t_{90} 最长, 故推断阻燃剂206可能含有硅烷偶联剂, 因为硅烷偶联剂具有一定的延迟硫化和增大交联程度的特点; 填充阻燃剂FR35RP和FR21RP的EPDM胶料的 t_{90} 较长, 这是因为阻燃剂含有的红磷或/和聚磷酸铵等组分在180℃下会分解产生偏磷酸等酸性物质, 而酸性物质具有延迟硫化的特点, 导致其胶料的 t_{90} 有所延长, 故推断阻燃剂FR35RP和FR21RP中磷元素含量较大。

2.2 物理性能

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出: 填充阻燃剂FR35RP的EPDM

表1 EPDM胶料的硫化特性
Tab. 1 Vulcanization characteristics of EPDM compounds

项 目	阻燃剂				
	FR-680	206	AT-903C	FR35RP	FR21RP
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	20.89	28.77	23.12	16.04	17.78
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	2.94	4.26	3.87	1.79	1.92
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.95	24.51	19.25	14.25	15.86
t_{s1}/min	0.35	0.28	0.25	0.35	0.32
t_{10}/min	0.45	0.40	0.30	0.43	0.42
t_{90}/min	2.27	3.57	2.65	3.43	3.40

表2 EPDM硫化胶的物理性能
Tab. 2 Physical properties of EPDM vulcanizates

项 目	阻燃剂				
	FR-680	206	AT-903C	FR35RP	FR21RP
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.348	1.318	1.302	1.387	1.380
邵尔A型硬度/度	74	75	75	68	73
100%定伸应力/ MPa	2.7	2.8	2.3	1.6	2.0
拉伸强度/MPa	8.4	7.8	7.0	8.0	7.0
拉断伸长率/%	486	560	591	601	519
撕裂强度/ $(\text{kN} \cdot \text{m}^{-1})$	30	33	35	29	33
高温压缩永久变 形/%	56.5	67.3	69.5	54.5	57.5

硫化胶的邵尔A型硬度最小,这可能与硫化胶的交联密度最小有关;填充阻燃剂FR-680,206和FR35RP的EPDM硫化胶的拉伸强度较大,为8.0 MPa左右,而填充阻燃剂AT-903C和FR21RP的EPDM硫化胶的拉伸强度较小,为7.0 MPa,这可能与阻燃剂的颗粒大小和在胶料中的分散性有关,若阻燃剂的颗粒较大和在胶料中的分散性较差,则硫化胶的拉伸强度较小;填充阻燃剂FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶的压缩永久变形较小,这是因为阻燃剂FR-680和FR35RP在EPDM胶料中具有较好的分散性。综合来看,填充FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶的物理性能较为优异。

2.3 耐热空气老化性能

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的耐热空气老化($100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ h}$)性能如表3所示。

从表3可以看出:热空气老化后填充阻燃剂FR-680,FR35RP和FR21RP的EPDM硫化胶的拉伸强度变化较小,而填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶的拉伸强度增幅较大,这可能是填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM胶料在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa} \times 6\text{ min}$ 的硫化条件下硫化不完全导致的,前

表3 EPDM硫化胶的耐热空气老化性能
Tab. 3 Heat air aging resistances of EPDM vulcanizates

项 目	阻燃剂				
	FR-680	206	AT-903C	FR35RP	FR21RP
邵尔A型硬度 变化/度	+5	+8	+3	+6	+5
100%定伸应力 变化率/%	+74.1	+89.2	+73.9	+56.3	+55.0
拉伸强度变化 率/%	-3.6	+21.8	+25.7	-7.5	+2.9
拉断伸长率变 化率/%	-55.3	-52.5	-19.3	-42.9	-41.2

面讨论提及阻燃剂206中可能含有延迟硫化的硅烷偶联剂等物质,所以在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 70\text{ h}$ 的老化过程中硫化胶可能进行了二次交联,从而使硫化胶的交联密度增大;填充5种阻燃剂的EPDM硫化胶的100%定伸应力和拉断伸长率都有较大变化,这是因为胶料中加入了一定量的环保石蜡油,而环保石蜡油一般热稳定较差,在热空气老化的过程中容易迁移到硫化胶的表面或者挥发损失,从而使硫化胶的模量变化较大。综合来看,填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的耐热空气老化性能较为优异。

2.4 极限氧指数

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的极限氧指数如图1所示。

从图1可以看出,填充5种阻燃剂的EPDM硫化胶的极限氧指数都达到30%以上,其中填充阻燃剂FR-680,206,AT-903C和FR35RP的EPDM硫化胶的极限氧指数约为32%,填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的极限氧指数最大,为39%,即填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的阻燃效果最佳。

2.5 锥形量热仪测试分析

2.5.1 HRR

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的HRR如表4

和图2所示。

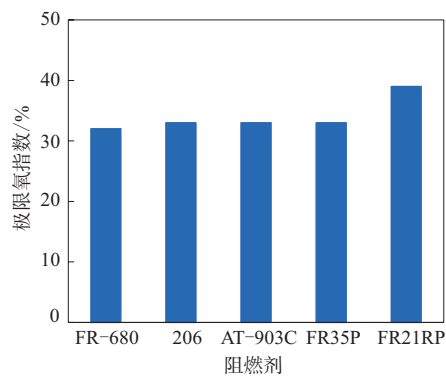


图1 EPDM硫化胶的极限氧指数
Fig. 1 Limiting oxygen index of EPDM vulcanizates

项 目	阻燃剂				
	FR-680	206	AT-903C	FR35RP	FR21RP
HRR最大值/ ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)	317.11	267.69	276.29	245.75	185.54
EHC/ ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	40.43	44.51	42.91	40.41	43.23
SEA/ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	470.78	329.12	371.99	391.03	161.26

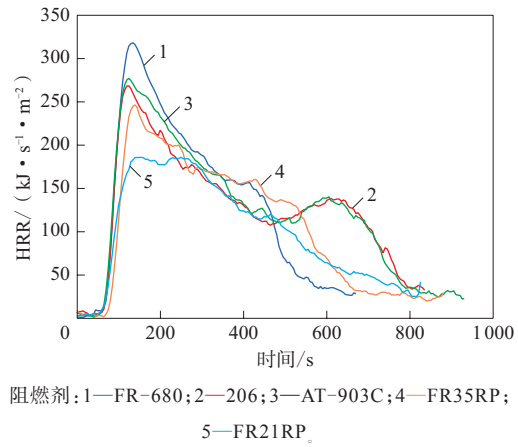


图2 EPDM硫化胶的HRR曲线
Fig. 2 HRR curves of EPDM vulcanizates

HRR表征材料的燃烧热量释放速率;EHC为材料的HRR与质量损失速率的比值,表征可燃性气体在气相中的燃烧程度;SEA可表征材料的抑烟性能。从表4可以看出:填充5种阻燃剂的EPDM硫化胶的EHC相差并不大,都为42 MJ·kg⁻¹左右,表明5种阻燃剂的阻燃机理一致,都是以凝聚相阻

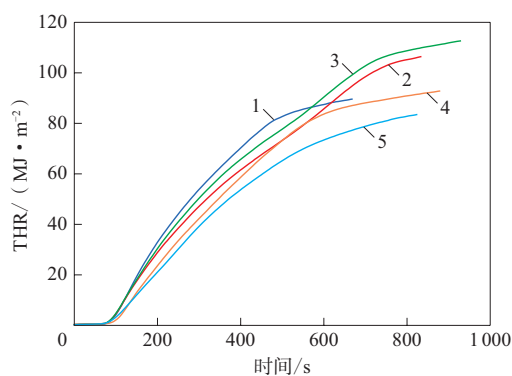
燃为主、气相阻燃为辅的阻燃机理;但填充5种阻燃剂的EPDM硫化胶的SEA相差较大,填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的SEA最大,为470.78 m²·kg⁻¹,而填充FR21RP的EPDM硫化胶的SEA最小,为161.26 m²·kg⁻¹,表明填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的抑烟性能较差,填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的抑烟性能优异。

从图2可以看出,填充阻燃剂FR-680,206,AT-903C和FR35RP的EPDM硫化胶在点燃后迅速热量释放,HRR迅速增大,且HRR最大值较大,其中填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的HRR最大,为317.11 kJ·s⁻¹·m⁻²,填充阻燃剂AT-903C,206和FR35RP的EPDM硫化胶的HRR最大值依次减小,但都为260 kJ·s⁻¹·m⁻²左右,且填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶的HRR曲线有2个峰。对于成炭材料来说,第1个峰一般对应炭层的出现,炭层阻止了热量向基体内部传递以及抑制一些可燃气体或者大烟颗粒向基体外部释放;第2个峰的出现,可能是因为炭层的耐热性能达到极限,导致炭层的破裂,使得EPDM硫化胶进一步燃烧。填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的HRR曲线较为平缓,HRR最大值最小,为185.54 kJ·s⁻¹·m⁻²。这是因为阻燃剂FR21RP在EPDM基体燃烧过程中促进更好耐热性能和更细密的炭层形成。综合来看,阻燃剂FR21RP对EPDM硫化胶的阻燃效果更好。

2.5.2 THR

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的THR曲线如图3所示。

从图3可以看出:填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶的THR最大值较大,分别为112.62和106.37 MJ·m⁻²;填充阻燃剂FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶的THR最大值分别为89.55和92.73 MJ·m⁻²;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的THR最大值最小,为83.43 MJ·m⁻²。分析原因:填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶形成的膨胀炭层的耐热性能较差,在热聚集后产生破裂,因此硫化胶的THR最大值较大;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶形成的膨胀炭层更为细密和稳定,硫化胶的HRR曲线比较平缓,THR最大值



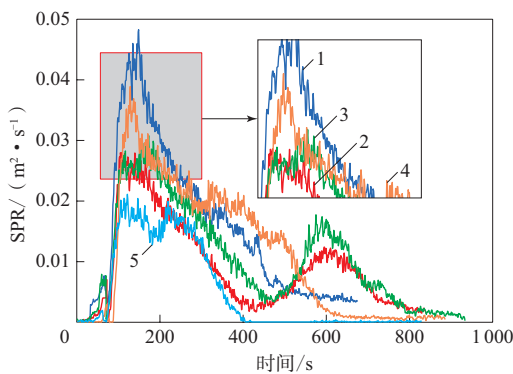
注同图2。

图3 EPDM硫化胶的THR曲线
Fig. 3 THR curves of EPDM vulcanizates

较小。

2.5.3 SPR

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的SPR曲线如图4所示。



注同图2。

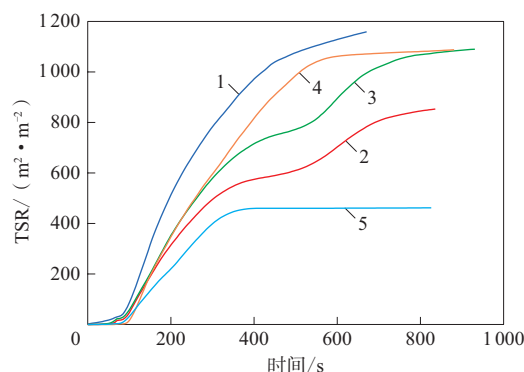
图4 EPDM硫化胶的SPR曲线
Fig. 4 SPR curves of EPDM vulcanizates

从图4可以看出:填充阻燃剂FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶的SPR最大值较大,分别为 0.048 和 $0.039 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶的SPR最大值较小,分别为 0.028 和 $0.031 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,但EPDM硫化胶的SPR曲线有2个峰,这与其HRR曲线规律一致,并导致其TSR也较大;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的SPR最大值最小,仅为 $0.021 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,且生烟过程较短,因此TSR最大值也较小。探究原因,与填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶相比,填充其他4种阻燃剂的EPDM硫化胶虽然在点燃后都产生了膨胀炭层,但一是膨胀炭层的致密性不够,无法阻止烟颗粒等不完全燃烧的产物进入燃烧区域,

二是膨胀炭层的耐热性能较差,在热量聚集后破裂,导致烟颗粒再次释放。综合来看,填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶形成炭层的致密性和耐热性能最佳。

2.5.4 TSR

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的TSR曲线如图5所示。



注同图2。

图5 EPDM硫化胶的TSR曲线
Fig. 5 TSR curves of EPDM vulcanizates

从图5可以看出:填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的TSR最大值最大,为 $1159.67 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$;填充阻燃剂AT-903C和FR35RP的EPDM硫化胶的TSR最大值相差不大,约为 $1090.00 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$;填充阻燃剂206的EPDM硫化胶的TSR最大值为 $853.77 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的TSR最大值最小,仅为 $462.42 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ 。综合来看,与SPR分析结果一致,填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的抑烟效果较差,而填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的抑烟效果最好。

2.5.5 SF

SF是THR与TSR的乘积。填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的SF曲线如图6所示。

从图6可以看出:填充阻燃剂FR-680的EPDM硫化胶的SF最大值最大,为 $367.74 \text{ MJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,说明阻燃剂FR-680在抑热和抑烟效果明显不足;填充阻燃剂AT-903C,FR35RP和206的EPDM硫化胶SF最大值分别为 301.35 , 267.47 和 $228.54 \text{ MJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,三者的抑热和抑烟效果一般;填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的SF仅为 $85.80 \text{ MJ} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,说明其在抑热和抑烟效果良好。

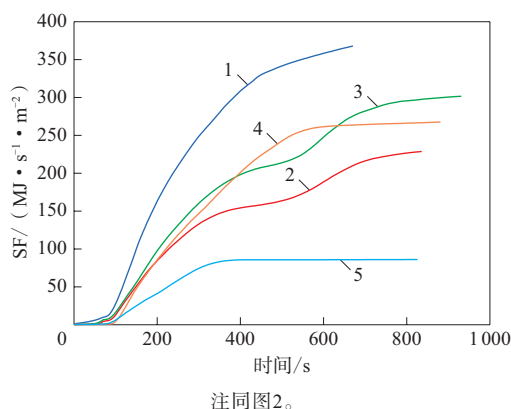


图6 EPDM硫化胶的SF曲线

Fig. 6 SF curves of EPDM vulcanizates

2.5.6 质量损失

填充不同阻燃剂的EPDM硫化胶的质量损失曲线如图7所示。

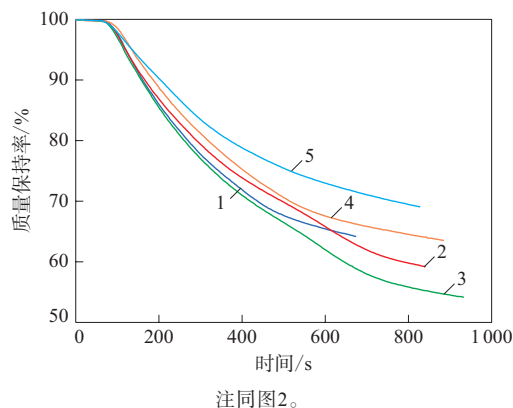


图7 EPDM硫化胶的质量损失曲线

Fig. 7 Mass loss curves of EPDM vulcanizates

从图7可以看出:填充阻燃剂FR-680,206和AT-903C的EPDM硫化胶在点燃后质量下降较快,其中填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶的最终炭渣质量较小;填充阻燃剂FR35RP和FR21RP的EPDM硫化胶在点燃后质量下降较慢,最终炭渣质量较大。这是因为填充阻燃剂206和AT-903C的EPDM硫化胶在点燃后形成的炭层的耐热性能和致密性较差,在燃烧过程中和在炭层破裂后有大量烟颗粒释放和可燃性气体或者其他小分子挥发,导致质量下降过快且最终炭渣质量较小,而填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶在点燃后形成的炭层的耐热性能和致密性好,其可作为保护层以有效制止氧气扩散到基体内部,故从根本上降低了可燃气体和烟颗粒的产生,其质

量保持率最大,这也与上述锥形量热仪测定的其他数据分析结果相吻合,表明阻燃剂FR21RP对EPDM硫化胶阻燃性能的改善效果最佳。

3 结论

(1)填充阻燃剂FR-680和FR35RP的EPDM硫化胶具有优异的物理性能,但其阻燃性能较差。

(2)5种阻燃剂均能显著提高EPDM硫化胶的阻燃性能,EPDM硫化胶的极限氧指数均在30%以上。

(3)填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的极限氧指数最大,为39%,而THR最大值和TSR最大值最小,分别为83.43 MJ · m²和462.42 m² · m⁻²,即填充阻燃剂FR21RP的EPDM硫化胶的阻燃性能最佳。

参考文献:

- [1] IBARRA L, POSADAS P, ESTEBAN-MARTÍNEZ M. A comparative study of the effect of some paraffinic oils on rheological and dynamic properties and behavior at low temperature in EPDM rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 97 (5): 1825-1834.
- [2] YEN Y Y, WANG H T, GUO W J. Synergistic effect of aluminum hydroxide and nanoclay on flame retardancy and mechanical properties of EPDM composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130 (3): 2042-2048.
- [3] KREMERS A, KRUSCHE A, HABERSTROH E. Analysis of the production of sponge rubber profiles[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2000, 284/285: 70-75.
- [4] ZHANG G G, HOU X X, LIANG K, et al. Mechanically robust and recyclable EPDM rubber composites by a green cross-linking strategy[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (13): 11712-11720.
- [5] HOFMAN W, ADAMS M. Rubber technology handbook[M]. Munich: Hanser Publisher, 1989.
- [6] 王倩, 刘波. 三元乙丙橡胶应用市场分析 & 改性技术研究进展[J]. 化工管理, 2020 (10): 91-92.
WANG Q, LIU B. Advances in market analysis and modification technology of EPDM rubber[J]. Chemical Enterprise Management, 2020 (10): 91-92.
- [7] 李向梅, 乔羽, 汪书苹, 等. EPDM阻燃热防护材料在锂离子电池热失控中的研究[J]. 北京理工大学学报, 2020, 40 (6): 674-682.
LI X M, QIAO Y, WANG S P, et al. EPDM flame retardant & thermal protection material in thermal runaway of Lithium-ion batteries[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2020, 40 (6): 674-682.

- [8] PRESTON C M L, AMARASINGHE G, HOPEWELL J L, et al. Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84 (3): 533–544.
- [9] 马雅琳, 王标兵, 胡国胜. 阻燃剂及其阻燃机理的研究现状[J]. *材料导报*, 2006, 20 (z1): 392–395.
- MA Y L, WANG B B, HU G S. The current study on flame retardants and their flame retardant mechanism[J]. *Materials Review*, 2006, 20 (z1): 392–395.
- [10] 樊晓伟, 孙洪波, 张盈, 等. CDP阻燃涂料对聚氯乙烯塑料电缆的保护作用研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49 (3): 52–55.
- FAN X W, SUN H B, ZHANG Y, et al. Study on the protective effect of CDP flame retardant coating on pvc plastic cable[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49 (3): 52–55.
- [11] 张琦, 胡伟康, 田明, 等. 纳米氢氧化镁/橡胶复合材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2004, 51 (1): 14–19.
- ZHANG Q, HU W K, TIAN M, et al. Properties of nano-magnesium hydroxide/rubber composite[J]. *China Rubber Industry*, 2004, 51 (1): 14–19.
- [12] 湛斌, 许展, 陈春花, 等. 并用不同增黏助剂的间甲白黏合体系对所填充阻燃三元乙丙橡胶性能的影响[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 40 (1): 84–90.
- CHEN B, XU Z, CHEN C H, et al. Effect of different adhesive systems on properties of EPDM vulcanizates[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 40 (1): 84–90.
- [13] 周勇. 国内外无卤阻燃剂的研究进展[J]. *江苏科技信息*, 2012 (3): 22–25.
- ZHOU Y. Research progress of halogen-free flame retardants[J]. *Jiangsu Science & Technology Information*, 2012 (3): 22–25.
- [14] TSAFACK M J, LEVALLOIS-GRÜTZMACHER J. Plasma-induced graft-polymerization of flame retardant monomers onto PAN fabrics[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200 (11): 3503–3510.
- [15] 肖雄, 叶文, 许保云. 磷氮阻燃剂/协效剂对PA9T的阻燃、热稳定性的影响[J]. *塑料科技*, 2022, 50 (1): 4–8.
- XIAO X, YE W, XU B Y. Effect of phosphorus nitrogen flame retardant/synergist on flame retardancy and thermal stability of PA9T[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50 (1): 4–8.
- [16] 张友强, 王旭华, 王宝生, 等. 无卤阻燃增强增韧PBT研制[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48 (8): 51–55.
- ZHANG Y Q, WANG X H, WANG B S, et al. Development of halogen-free flame-retardant reinforced and toughened PBT[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48 (8): 51–55.
- [17] 蒋金博. 高性能无卤阻燃硅酮耐候密封胶的研制[J]. *中国建筑防水*, 2011 (16): 18–21.
- JIANG J B. Development of high performance non-halogenated flame retarded silicone weatherproof sealant[J]. *China Building Waterproofing*, 2011 (16): 18–21.

收稿日期: 2022-11-09

Effect of Halogen-free Nitrogen Phosphorus Flame Retardants on Properties of EPDM Compounds

FANG Xiaodong, WU Mingsheng

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: In this study, flame-retardant ethylene-propylene-diene-propylene rubber (EPDM) compounds were prepared by adding five halogen-free nitrogen phosphorus flame retardants, FR-680, 206, AT-903C, FR35RP and FR21RP (110 phr), respectively, and the effects of those five halogen-free nitrogen phosphorus flame retardants on the properties of EPDM compounds were investigated. The results showed that, all five halogen-free nitrogen phosphorus flame retardants could significantly improve the flame retardant properties of the EPDM vulcanizates, and the limiting oxygen index of the EPDM vulcanizates was above 30%. Moreover, the EPDM vulcanizates filled with flame retardant FR35RP and FR-680 had excellent physical properties, but their flame retardant properties were relatively poor. It was found that the overall properties of the EPDM vulcanizates filled with flame retardant FR21RP were the best, with a tensile strength of 7.0 MPa, a limiting oxygen index of 39%, a maximum total heat release (THR) rate of $83.43 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2}$, and a minimum total smoke release (TSR) rate of $462.42 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$.

Key words: EPDM; halogen-free nitrogen phosphorus flame retardant; flame retardant property; limiting oxygen index; THR; TSR