http://pmse.scu.edu.cn

焦磷酸哌嗪/聚磷酸三聚氰胺复配阻燃体系在三元乙丙橡胶中的应用

颜泽培[1]，刘 鸣[1]，阮成煜[1]，苏路遥[1]，李 波[2]，吕 庆[2]，王 鹤[1]
（1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院/橡塑材料与工程教育部重点实验室，山东 青岛 266042；
2. 江阴海达橡塑股份有限公司，江苏 江阴 214400）

摘要：文中选用三元乙丙橡胶（EPDM）为基体，考察了焦磷酸哌嗪（PAPP）/聚磷酸三聚氰胺（MPP）并用比例对EPDM基复合材料硫化特性、填料分散性、力学性能和燃烧行为的影响。研究发现，当PAPP和MPP总量为40份时，随着PAPP比例的增多，EPDM混炼胶的交联密度逐渐降低，返原加剧。与空白样相比，PAPP和MPP的加入有利于提高EPDM硫化胶的硬度、拉伸强度和断裂伸长率，但会使EPDM热分解提前；但对于并用体系来说，随着PAPP并用比例的增加，硬度、撕裂强度、拉伸强度和100%定伸应力不断降低，热分解过程及燃烧过程有明显的促进成炭作用。与空白样相比，PAPP和MPP的加入有利于延长引燃时间，降低峰值热释放速率，火灾行为指数和氧指数提高，尤其是当PAPP/MPP用量比为20:20，EPDM硫化胶的峰值热释放速率相比空白样降低了40.9%，总释放热降低了9.4%，同时具有最低的总烟释放量。

关键词：三元乙丙橡胶；焦磷酸哌嗪；聚磷酸三聚氰胺；物理力学性能；阻燃性能
中图分类号：TQ333.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0050-10

三元乙丙橡胶（EPDM）是乙烯、丙烯及少量非共轭二烯烃的三元共聚物，属于主链为饱和碳链的非极性橡胶，具有优异的耐氧化、抗臭氧和抗侵蚀的能力。但是，EPDM本身易燃，用作电缆护套、汽车零部件等存在火灾隐患，因此，开发阻燃EPDM基复合材料变得至关重要[1]。为了提高其阻燃性，最简单有效的方法就是在加工过程中添加阻燃剂。尽管传统的含卤素阻燃剂阻燃效果好，但会对环境安全产生不利影响，而无机阻燃剂阻燃效率低，大量添加也会导致材料的加工性能和力学性能恶化。因此，开发无毒无害的高效绿色阻燃剂及阻燃剂协效配合已成为当前的发展趋势。

焦磷酸哌嗪（PAPP）是一种新型的含磷氮的聚合物型阻燃剂，具有较高的磷含量(23.5%)，集酸源、碳源、气源于一体，可直接作为三源一体的单组分膨胀型阻燃剂（IFR）使用[2]，主要用于聚丙烯（PP）[3]、聚乙烯[4]、尼龙[5]、环氧树脂[6]、聚氨酯[7]和弹性体[8,9]等，是极具发展潜力的阻燃剂。由于PAPP分子结构中的哌嗪环比较稳定，因此PAPP表现出良好的耐水性、热稳定性和阻燃性。但是PAPP含氮量偏低，发泡能力不足，通常与其他阻燃剂并用，如聚磷酸铵（APP）[10]、二乙基次膦酸铝[11]、三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)[6,12]、三聚氰胺聚磷酸盐（MPP）[13]、环氧-八乙烯基倍半硅氧烷[14]等，提高阻燃效果的同时还能降低成本。肖雄等[3]研究发现，当PAPP，APP和三嗪成炭剂(CFA)配比为2:4:1时，聚丙烯的LOI可达37%，垂直燃烧达到V-0级别，三者之间存在明显的协效阻燃作用。苏淑倩等[13]在聚丙烯中加入质量分数26%

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0217
收稿日期：2023-11-16
基金项目：山东省自然科学基金资助项目（ZR2020QE073）
通讯联系人：王鹤，主要从事高性能橡胶复合材料制备、结构与性能以及生物质材料在橡胶中的高值化利用等方面的研究，
E-mail: wanghepolymer@qust.edu.cn

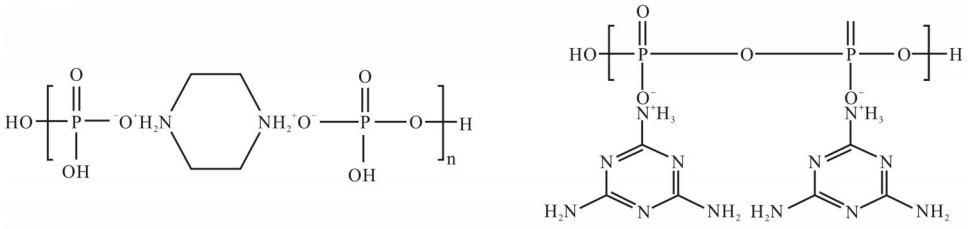


Fig. 1 Chemical structures of piperazine pyrophosphate (PAPP) and melamine polyphosphate (MPP)

的PAPP和MPP后，PP阻燃级别可达到V-0级，LOI为35.5%，并且添加PAPP/MPP对PP力学性能的不利影响明显小于传统APP基膨胀型阻燃体系。Yuan等[11]发现，当PAPP/二乙基次膦酸铝配比为4:1时，在丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物中质量分数为25%时，协同阻燃效果最佳，认为PAPP和二乙基次膦酸铝之间存在Lewis酸-碱相互作用，有利于燃烧过程中形成致密、均匀的稳定炭层，阻燃性能提高。目前PAPP在橡胶方面的相关配方、阻燃机理研究很少，特别是关于它和协效剂的协效作用研究几乎是空白，因此，开展PAPP基IFR的协效配合及阻燃作用机理研究对完善PAPP基IFR，扩大其应用范围和开发新的IFR具有重要的理论及实际意义。

基于以上问题，本文选用EPDM为基体，通过TG、LOI、锥形量热仪等方法研究了协效阻燃体系中PAPP与MPP的复配比例对EPDM基复合材料硫化特性、力学性能、低温性能、填料分散性、热稳定性及阻燃性能的影响。

1　实验部分

1.1　主要原料

EPDM：牌号KEP-350（第三单体为ENB，质量分数7.9%±1%；乙烯质量分数56.5%±3.5%；$M_{L(1+4)}$ 125 ℃为56±6，韩国锦湖石油化学株式会社产品；氧化锌：山东阳谷华泰化工股份有限公司产品；白炭黑：索尔维白炭黑（青岛）有限公司产品；PAPP：牌号JNP-2，四川精事达科技有限公司产品；MPP：卫东化工（寿光）有限公司产品；促进剂二硫化四甲基秋兰姆(TMTD)：蔚林新材料科技股份有限公司产品；促进剂二苄基二硫代氨基甲酸锌(ZBEC)：山东阳谷华泰化工股份有限公司产品；促进剂2-巯基苯并噻唑(MBT)、硫黄：莱茵化学（青岛）有限公司产品。其他原材料均为工业市售级产品。Fig.1为2种阻燃剂PAPP和MPP的化学结构式。

1.2　试样制备

基本配方（质量份，phr）：EPDM，100；ZnO，5；硬脂酸，1；硫黄，1；TMTD，1.5；MBT，1；ZBEC，0.5；CaO，2；白炭黑，20；Si-69，2.4；石蜡油，10；阻燃剂为0 phr或固定阻燃剂PAPP/MPP总量为40 phr，改变PAPP与MPP用量比分别为0:40，20:20，26.7:13.3，30:10和40:0，相应试样的标号分别为P0M0，P0M40，P20M20，P26.7M13.3，P30M10和P40M0。

设置密炼机初始温度为60 ℃，转子转速为45 r/min。首先加入EPDM生胶，然后加入氧化锌、硬脂酸，混炼均匀后依次加入硅烷偶联剂、白炭黑、阻燃剂等填料，最后加入促进剂和硫黄。将上述混炼均匀后的物料在双辊开炼机上薄通数次后下片，停放8 h以上。按照要求在平板硫化机特定模具中进行硫化成型，硫化温度为170 ℃，硫化压力为10 MPa，硫化时间为工艺正硫化时间(t_{c90})+2 min。

1.3　测试与表征

1.3.1　*硫化特性测试*：依据国标GB/T 16584-1996在无转子硫化仪（MDR2000，美国Alpha科技有限公司）上对EPDM硫化特性进行测试，测试温度为170 ℃。获得最大转矩（M_H）、最小转矩（M_L）、硫化程度（M_H-M_L）、焦烧时间（t_{s1}）、工艺最佳硫化时间（t_{c90}）等硫化特性参数。

1.3.2　*交联密度测试*：通过平衡溶胀法利用式(1)计算交联密度（V_e）[15]，

$$V_e=\frac{\ln(1-V_r)+V_r+\chi V_r^2}{V_s(V_r^{1/3}-V_r/2)} \quad (1)$$

式中：V_r——平衡溶胀试样中橡胶相所占的体积分

数；V_s——溶剂正己烷的摩尔体积，cm^3/mol；χ——EPDM与正己烷的相互作用系数，χ=0.35[16]。

V_r可按照式(2)进行计算，

$$V_r=\frac{m_3/\rho}{m_3/\rho+(m_2-m_3)/\rho_s} \quad (2)$$

式中：ρ——EPDM硫化胶的密度，g/cm^3；ρ_s——溶剂正己烷的密度，g/cm^3；m_2——平衡溶胀后胶料质量，g；m_3——胶料烘干后的质量，g。

1.3.3 动态力学性能测试：在橡胶工艺分析仪（RPA 2000，美国Alpha科技有限公司）对混炼胶进行应变扫描，测试温度为60 ℃，应变范围为0.28%~150%，频率为1 Hz。

1.3.4 力学性能测试：依据国标GB/T 528-2009在电子拉力机（Z005，德国Zwick/Roell有限公司）上测试标准哑铃型试样的拉伸性能，拉伸速率为500 mm/min；依据国标GB/T 529-2008测试直角型试样的撕裂强度，测试速度为500 mm/min；依据国标GB/T 1861-2009使用橡胶回弹试验机（MZ-065，江苏明珠试验机械有限公司）测试硫化胶的回弹性能；依据国标GB/T 2411-2008使用邵氏硬度计（GT-GS-MB，中国台湾高铁科技有限公司）对硫化胶硬度进行测试。

1.3.5 低温性能测试：依据国标GBT 15256-2014采用低温脆性测试仪（GT-7061-NDA，中国台湾高铁科技有限公司）对材料的脆性温度进行测试，传热介质为乙醇，在规定条件下一组试样不产生低温破坏的最低温度即为材料的脆性温度。

1.3.6 热重分析：采用热重分析仪（TGA，TG209，德国NETZSCH公司）在氮气氛围中测试试样的热稳定性，升温速率为20 ℃/min，测试温度区间为40~700 ℃。

1.3.7 阻燃性能测试：依据国标GB/T 10707-2008采用氧指数分析仪（HC-2，南京江宁分析仪器有限公司）测定试样极限氧指数（LOI）。依据EN 45545-2：2020标准采用锥形量热仪(CONE6810，苏州Vouch检测技术有限公司)对其防火性能进行评价，试样尺寸为100 mm×100 mm×4 mm，辐射功率为50 kW/m^2。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性和交联密度

EPDM混炼胶硫化过程中的转矩-时间曲线和硫化特性参数如Fig.2和Tab.1所示。可以看出，与空白样相比，单独添加40 phr MPP后，EPDM混炼胶的M_L，M_H和(M_H-M_L)增大，t_{s1}延长，t_{c90}缩短，有利于提高加工安全性和硫化效率；在PAPP和MPP总量不变的情况下，随着PAPP比例的增多，EPDM混炼胶焦烧时间变化不大，M_L，M_H，(M_H-M_L)和交联密度逐渐降低，并且出现了不同程度的返原现象。分析认为PAPP呈酸性，硫化过程中对橡胶的硫化有一定的抑制作用，导致硫化胶的交联网络密度降低，交联结构的不稳定性增加。

2.2 动态力学性能

EPDM混炼胶在RPA测试中剪切储能模量（G'）随应变的变化关系如Fig.3所示。可以看出，随着应

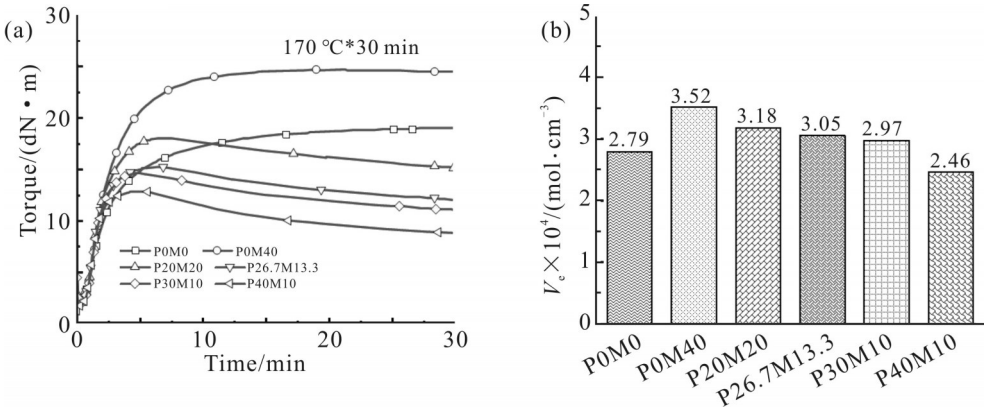


Fig. 2 (a) Curing curves and (b) crosslinking density of EPDM

Tab. 1 Curing characteristics

Samples	t_{s1}/min	t_{c90}/min	M_L/(dN·m)	M_H/(dN·m)	(M_H-M_L) /(dN·m)	$V_c\times10^4$ /(mol·cm^{-3})
P0M0	0.61	10.2	1.75	19.1	17.3	2.79
P0M40	0.77	6.90	2.29	24.7	22.4	3.52
P20M20	0.77	3.98	2.12	18.0	15.9	3.18
P26.7M13.3	0.74	3.24	2.07	15.2	13.1	3.05
P30M10	0.79	2.91	1.90	14.6	12.7	2.97
P40M0	0.76	2.52	1.70	12.8	11.1	2.46

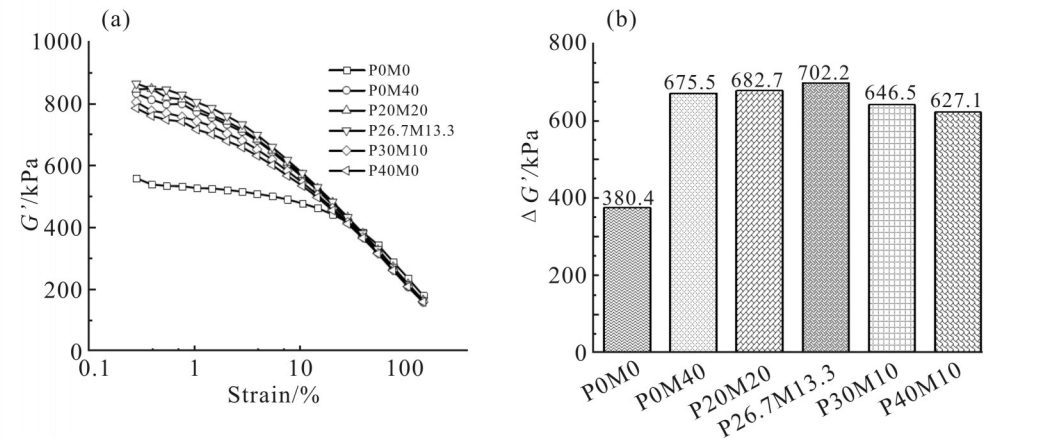


Fig. 3 (a) *G'*-strain curves and (b) Δ*G'* for different EPDM compounds

Tab. 2 Physical and mechanical properties

Samples	Hardness /Shore A	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%	100% Modulus/MPa	Tear strength /(N·mm^{-1})	Resilience /%
P0M0	56	8.84	288	2.35	43.9	68.4
P0M40	66	14.1	389	2.37	32.5	60.8
P20M20	63	13.6	560	2.13	31.5	61.6
P26.7M13.3	62	12.9	598	1.84	30.2	61.6
P30M10	61	12.3	605	1.76	28.6	62.2
P40M0	60	11.8	639	1.67	28.3	62.5

变的增加，*G'*出现非线性下降的Payne效应。与空白样相比，加入40 phr阻燃剂后，EPDM混炼胶的初始储能模量（G_0'）明显提高，临界剪切应变移向低应变区域，填料的有效体积增大，填料与橡胶分子的刚性点接触增加，使得Payne效应更明显。

Δ*G'*定义为高应变（150%）储能模量与低应变（0.28%）储能模量的差值，可用来表征Payne效应。由Fig.6(b)可以看出，加入PAPP/MPP复配阻燃体系EPDM的Δ*G'*明显高于对照组P0M0的Δ*G'*，且随着PAPP占比的增加，Δ*G'*呈现先增加后降低的变化趋势，推测与双相填料体系填料分散性下降有关。

2.3 力学性能

PAPP和MPP比例对EPDM基复合材料力学性能的影响如Tab.2所示。可以看出，与空白样相比，添加阻燃剂后EPDM硫化胶的硬度、拉伸强度、断裂伸长率均提高，撕裂强度和回弹性降低；另外，在阻

燃剂用量一定的情况下，随着阻燃剂中PAPP并用比例的增加，硬度、撕裂强度、拉伸强度和100%定伸应力逐渐降低，断裂伸长率增加，回弹性略有增加，这与硫化胶交联程度和交联密度的降低相关。

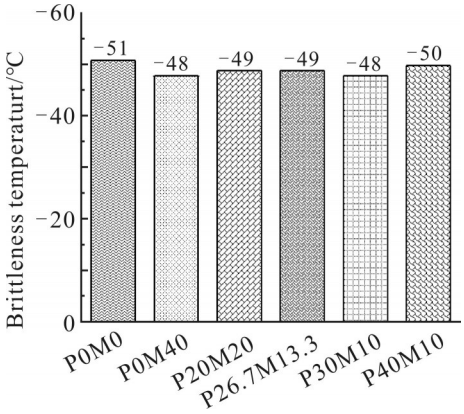


Fig. 4 Brittleness temperature of EPDM

2.4 低温性能

EPDM饱和的直链结构具有较低的内聚能，分子链具有很高的柔顺性，在低温表现出很好的力学性能。由Fig.4可以看出，在引入PAPP/MPP复配阻燃体系后，材料的脆性温度略有升高，耐寒性下降，这与分子链柔顺性的降低有关，但是PAPP/MPP复配比例的大小对于材料低温性能的影响不明显。

2.5 热重分析

PAPP和MPP的热重（TG）曲线及热重微分（DTG）曲线如Fig.5所示。由Fig.5(a)可以看出，PAPP的分解主要经历3个阶段。第1阶段的分解温度为265～325 ℃，主要由于PAPP中一些小分子(如水分子)脱除；第2、3阶段分解温度为325~700 ℃，该区间内热解最为剧烈，主要原因是在该温度区间内PAPP分子发生结构破坏，裂解为磷酸及其衍生物，催化哌嗪结构单元形成炭层，随后炭层或者交联产物降解，最终质量趋于稳定，在700 ℃残碳率为28.8%。由Fig.5(b)可以看出，MPP在320 ℃前质量基本保持稳定，有较好的稳定性。320~600 ℃出现3段急剧热失重，此时MPP受热分解产生聚磷酸及其衍生物、三聚氰胺衍生物并释放NH_3等不燃性气体，三聚氰胺吸热继续分解，进一步脱水形成炭层；继续升温后炭层逐渐分解[17]，比较发现MPP成炭能力明显低于PAPP。

EPDM/PAPP/MPP复合材料的TG及DTG曲线和数据如Fig.6和Tab.3所示。与未添加阻燃剂的P0M0试样相比，PAPP/MPP复配体系的加入使$T_{5\%}$和T_{max}略降低，其原因在于阻燃剂的小分子脱除。此外，阻燃剂受热分解产生的磷酸及其衍生物促进了EPDM基体的热解，使得分解略提前；加入PAPP/MPP复配阻燃体系后EPDM硫化胶的R_{max}明显降低，700 ℃的残碳率明显提高，其原因在于PAPP/MPP相互作用能够降低EPDM的分解反应活化能，并且发生酯化脱水促进炭层的形成，抑制热量的传递。PAPP/MPP并用体系和单独添加PAPP对EPDM的成炭有明显的促进作用，只添加PAPP时残碳率达到28.8%，说明PAPP有很好的成炭性，是炭层形成的主要组分；MPP的加入有利于提高炭层高温稳定性，二者相互作用能有效地抑制材料的热解，但是PAPP/MPP并用比例高低对成炭率影响不大。

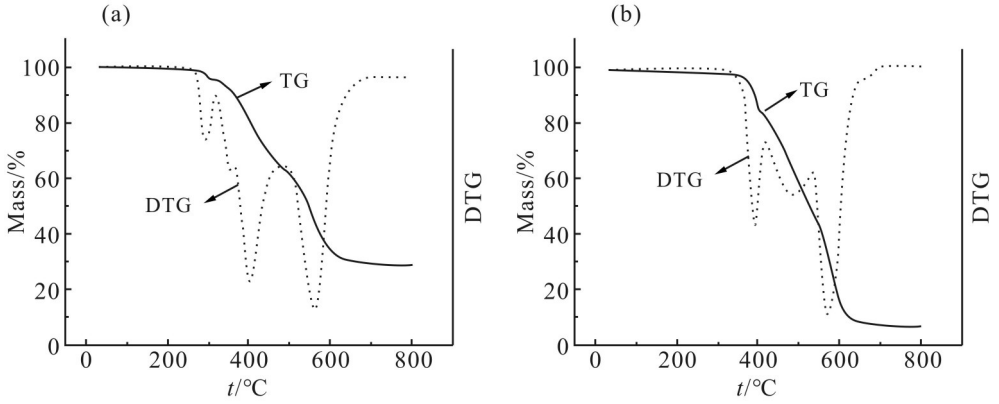


Fig. 5 Thermal mass loss and DTG curves of (a) PAPP and (b) MPP

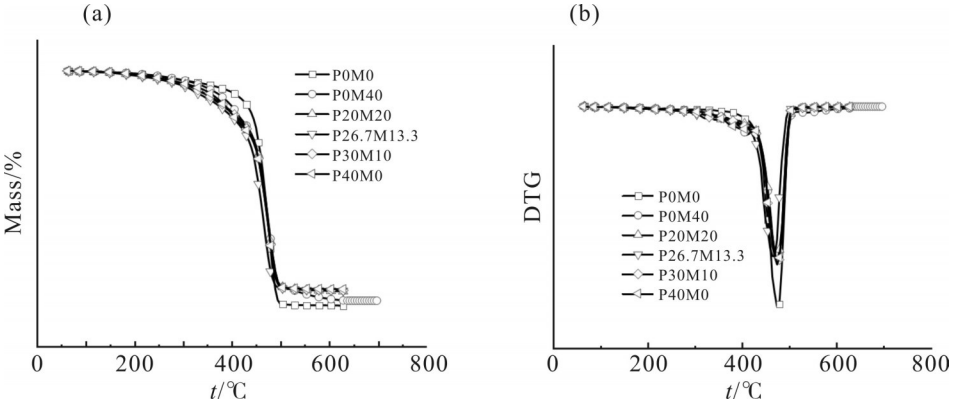


Fig. 6 (a) Thermal mass loss and (b) DTG curves of EPDM vulcanizates

Tab. 3 TG and DTG data of EPDM

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	R_{max}/(%·℃$^{-1}$)	Char residue at 700 ℃/%
P0M0	365.7	475.3	1.70	23.3
P0M40	341.9	469.8	1.31	25.1
P20M20	316.6	475.2	1.29	28.1
P26.7M13.3	302.5	465.4	1.26	28.3
P30M10	313.3	475.3	1.32	28.4
P40M0	323.3	475.7	1.32	28.8

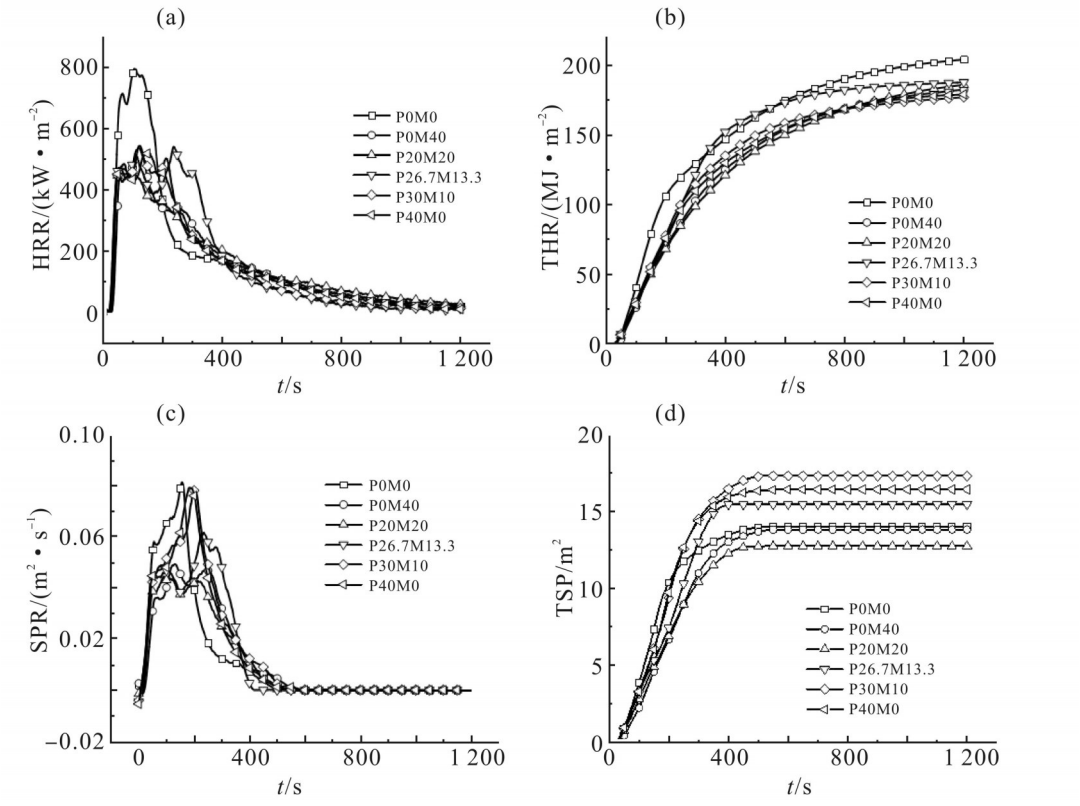


Fig. 7 Cone calorimeter test curves of EPDM: (a) HRR; (b) THR; (c) SPR; (d) TSP

Tab. 4 Combustion results and LOI of EPDM

Samples	TTI/s	pHRR /(kW·m^{-2})	MARHE /(kW·m^{-2})	THR /(MJ·m^{-2})	TSP/m^2	FPI /(s·m^2·kW^{-1})	LOI/%
P0M0	21	793.8	541.5	205.4	13.98	0.0265	22
P0M40	28	536.6	348.2	183.1	13.80	0.0522	29
P20M20	27	469.5	337.5	186.0	12.73	0.0575	28
P26.7M13.3	25	539.9	404.3	187.7	15.43	0.0463	27
P30M10	25	542.9	399.3	177.4	17.28	0.0460	27
P40M0	26	520.9	383.4	179.2	16.41	0.0499	26

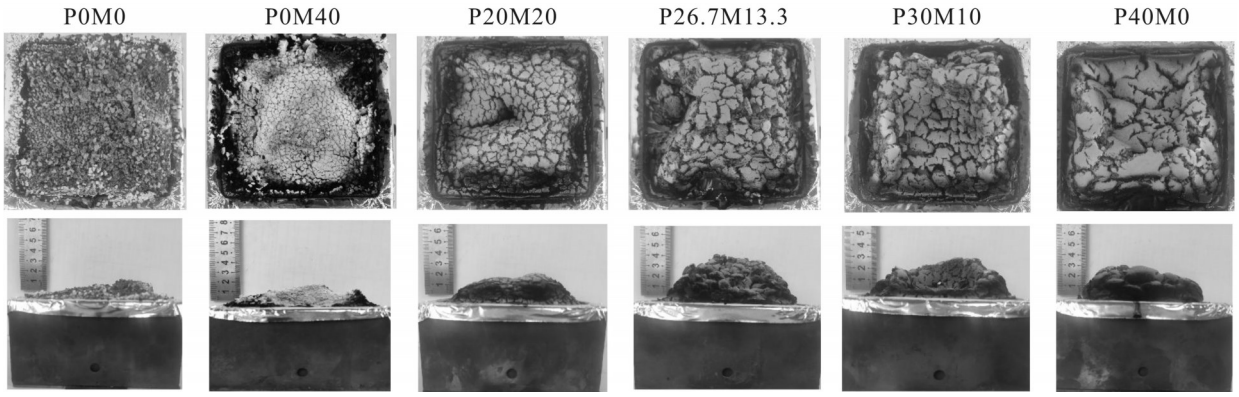


Fig. 8 Pictures of the samples after cone calorimeter test

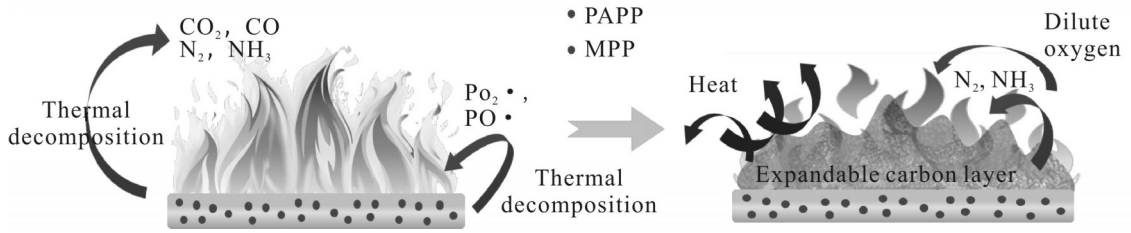


Fig. 9 Synergistic flame retardant mechanism of PAPP/MPP

2.6 阻燃性能

为进一步研究不同PAPP和MPP配比填充EPDM基复合材料燃烧性能的差异，采用锥形量热仪评估其燃烧行为。Fig.7为EPDM硫化胶燃烧过程中热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)和总烟释放量(TSP)随时间的变化关系，相应的数据与极限氧指数结果如Tab.4所示。由Fig.7和Tab.4可以看出，对于未添加PAPP和MPP的EPDM硫化胶来说，峰值热释放速率（pHRR）和THR可达到793.8 kW/m^{2}和205.4 MJ/m^2；随着不同配比的PAPP和MPP的加入，pHRR和THR均明显降低，HRR曲线变平缓，说明材料燃烧时的最大热释放程度明显降低。加入阻燃剂后EPDM的氧指数明显提高，单独添加MPP达到29%，相比空白样提升32%；而PAPP/MPP并用比例的高低对EPDM硫化胶的氧指数变化影响较小，LOI在26%~28%的范围。

火灾性能指数（FPI）定义为TTI与PHRR的比值，添加阻燃剂后EPDM硫化胶的FPI指数提高，火灾危险性降低。尤其当PAPP/MPP用量比为20:20，EPDM硫化胶的pHRR降低40.9%，THR降低9.4%，同时具有最低的烟气释放TSP。

Fig.8为EPDM硫化胶锥形量热仪测试后的残炭

形貌图。可以发现,对于空白样来说,EPDM硫化胶燃烧后炭层破碎,松散;对于仅添加MPP的P0M40试样来说,炭层的致密性提高但仍然不佳,因燃烧过程产生大量的气体和热量,内外压强差大使得炭层破坏,有较多孔洞,膨胀程度低;随着阻燃体系PAPP的并用,EPDM基复合材料燃烧后炭层完整性增加,膨胀程度增加,说明PAPP有利于促进致密炭层的形成。当PAPP/MPP并用比为20/20时,炭层相对更致密完整,在促进炭层形成的同时,还有利于提高炭层稳定性,这在燃烧过程中将有效阻挡热量及气体传递,保护EPDM基体。

结合Fig.5阻燃剂的热分解行为可以看出,在受热过程中,PAPP裂解生成磷酸及其哌嗪盐类化合物,MPP裂解为磷酸类物质,当温度进一步增加时,以上物质进一步脱水生成偏磷酸,起到脱水成炭的作用,形成不燃的无定形P—N—C结构残余物,当这些残余物处于熔融状态时,PAPP,MPP和EPDM等分解出的惰性气体如N_2,NH_3,CO_2,CO和水等使这些残余物形成膨胀炭层,致密性较好的炭层能够有效隔离外部可燃性气体和热量进入内部,发挥凝聚相阻燃作用;另外在燃烧过程中该阻燃体系可以捕捉燃烧过程中的活性自由基,同时PAPP/MPP热分解产生的惰性气体可以稀释周围可燃性气体浓度并带走大部分热量,抑制燃烧火焰的传播及燃烧,实现聚合物阻燃[18]。综上所述,基于磷-氮协同效应,PAPP/MPP协效阻燃体系发挥气相-凝聚相阻燃作用机理,有效阻止燃烧热量和烟气的生成,阻燃机理示意图如Fig.9所示。

3　结论

(1)PAPP/MPP复配阻燃体系的加入对混炼胶的加工安全性影响较小,随着复配阻燃体系中PAPP比例的增多,交联密度逐渐降低,并且返原加剧,导致EPDM硫化胶的硬度、撕裂强度、拉伸强度、100%定伸应力逐渐降低。

(2)与空白样相比,添加阻燃剂后EPDM硫化胶的硬度、拉伸强度、断裂伸长率均提高,耐寒性略有下降。PAPP/MPP的加入使EPDM硫化胶的初始分解温度提前,引燃时间延长,峰值热释放速率降低,成炭率明显提高。当PAPP/MPP用量比为20:20,EPDM硫化胶的火灾行为指数最高,协同阻燃效果最好。

(3)本文研究的焦磷酸哌嗪/聚磷酸三聚氰胺复配阻燃体系能够赋予三元乙丙橡胶良好的阻燃性能,为开发新型环保阻燃体系提供理论和数据参考。

参考文献:

[1] Han L X, Zhao Z Y, Deng C, *et al*. Piperazine/alkene-containing phosphoramide oligomer for the intumescent flame retardation of EPDM rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 601: 109990.

[2] Xu M J, Xia S Y, Liu C, *et al*. Preparation of poly(phosphoric acid piperazine) and its application as an effective flame retardant for epoxy resin[J]. Chinese Journal of Polymer Science,2018, 36: 655-664.

[3] 肖雄, 胡爽, 陈涛, 等. 磷氮阻燃剂聚焦磷酸哌嗪及其复配体系对聚丙烯材料性能的影响和阻燃机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 71-78.
Xiao X, Hu S, Chen T, *et al*. Properties and flame retarding mechanism of polypropylene with nitrogen- phosphorus flame retardant (piperazine polypyrophosphate) and its compound system[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (10): 71-78.

[4] 姜如愿, 肖雄, 王林, 等. 基于PAPP的新型磷氮阻燃体系对HDPE阻燃和力学性能的影响及阻燃机理分析[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 120-127.
Xiao R Y, Xiao X, Wang L, *et al*. The effects of novel p-n flame retardant system Based on PAPP on the flame retarding properties, mechanical properties of HDPE composites and the flame retarding mechanism analysis[J]. China Plastics Industry, 2021,49(5): 120-127.

[5] Xiao X, Zhai J G, Chen T, *et al*. Flame retardant properties of polyamide 6 with piperazine pyrophosphate [J]. Plastics, Rubber and Composites, 2017, 46: 193-199.

[6] 马静, 刘美哲, 朱明轩, 等. 聚焦磷酸哌嗪-埃洛石纳米管-三聚氰胺氰尿酸盐协效阻燃环氧树脂[J]. 材料工程, 2023, 51(6): 177-185.

Ma J, Liu M Z, Zhu M X, *et al*. Piperazine polypyrophosphat-halloysite nanotubes- melamine cyanurate synergistic flame retardant epoxy resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2023, 51(6): 177-185.

[7] 刘梦茹, 黄福临, 孙俊杰, 等. 基于焦磷酸哌嗪阻燃硬质聚氨酯泡沫制备及性能[J]. 过程工程学报, 2023, 23(4): 571-579.
Liu M R, Huang F L, Sun J J, *et al*. Preparation and properties of piperazine pyrophosphate based flame retardant rigid polyurethane foam[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(4): 571-579.

[8] Hu S, Peng J W, Tian J J, *et al*. Thermal performance of thermoplastic polyurethane composites with microencapsulated piperazine pyrophosphate[J]. Frontiers in Materials, 2023, 10: 118745

[9] 胡志. 无卤阻燃POE/PP复合材料的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2022, 34(4): 24-27.
Hu Z. Study on halogen-free flame retardant POE/PP composites [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2022, 34(4): 24-27.

[10] 张炎, 林凤龙, 吴银财, 等. 焦磷酸哌嗪/聚磷酸铵对硅灰石增强聚丙烯的阻燃应用研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(5):177-183.
Zhang Y, Lin F L, Wu Y C, *et al*. Flame retardant application of piperazine pyrophosphate/ammonium polyphosphate on wollastonite reinforced polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(5): 177-183.

[11] Yuan Z, Wen H, Liu Y, *et al*. Synergy between piperazine pyrophosphate and aluminum diethylphosphinate in flame retarded acrylonitrile- butadiene- styrene copolymer[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190: 109639.

[12] Liu W H, Wang Z W, Su S Q, *et al*. Synergistic flame retardancy of ZnO and piperazine pyrophosphate/melamine cyanurate in polypropylene [J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2023, 29: 202.

[13] 苏淑倩, 周福龙, 杜玉莹, 等. 焦磷酸哌嗪/MPP对PP阻燃作用和力学性能影响[J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(3): 1-4.
Su S Q, Zhou F L, Du Y Y, *et al*. Effect of piperazine pyrophosphate/MPP on flame retardancy and mechanical properties of PP[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021, 33(3): 1-4.

[14] Li S S, Liu Y, Liu Y S, *et al*. Synergistic effect of piperazine pyrophosphate and epoxy- octavinyl silsesquioxane on flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin[J]. Composites Part B, 2021, 223: 109115.

[15] Liu Y, Li Z L, Liu R J, *et al*. Design of self-healing rubber by introducing ionic interaction to construct a network composed of ionic and covalent cross- linking[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 14848-14858.

[16] 沈丽媛, 韩腾, 吴宏, 等. 硫化剂含量及填料类型对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(5): 64-68.
Shen L Y, Han T, Wu H, *et al*. Effect of peroxide content and filler type on the properties of EPDM rubber[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(5): 64-68.

[17] 王保, 江丙友, 苏明清, 等. 三聚氰胺聚磷酸盐抑制聚丙烯粉尘爆炸研究[J]. 消防科学与技术, 2022, 41(3): 291-295.
Wang B, Jiang B Y, Su M Y, *et al*. Research on suppression of polypropylene dust explosion by melamine polyphosphate[J]. Fire Science and Technology, 2022, 41(3): 291-295.

[18] Li J X, Yan Z P, Liu M, *et al*. Triple silicon, phosphorous, and nitrogen- grafted lignin- based flame retardant and its vulcanization promotion for styrene butadiene rubber[J]. ACS Omega, 2023, 8: 21549-21558.

Application of Piperazine Pyrophosphate/Melamine Polyphosphate Compound Flame Retardant System in Ethylene Propylene Diene Monomer

Zepei Yan[1], Ming Liu[1], Chengyu Ruan[1], Luyao Su[1], Bo Li[2], Qing Lü[2], He Wang[1]

(*1. College of Polymer Science and Engineering/Key Laboratory of Rubber and Plastic Materials and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Jiangyin Haida Rubber & Plastic Co., Ltd., Jiangyin 214400, China*)

ABSTRACT: In this paper, ethylene propylene diene monomer (EPDM) was selected as matrix, and the effects of the ratio of piperazine pyrophosphate (PAPP)/melamine polyphosphate (MPP) on the curing characteristics, filler dispersion, physical and mechanical properties and combustion behavior of EPDM- based composites were investigated. It is found that when the total amount of PAPP and MPP is 40 phr, with the increase of PAPP ratio, the crosslinking density of EPDM compound decreases gradually and the reversion is intensified. Compared with the blank sample, the addition of PAPP and MPP is beneficial to improve the hardness, tensile strength and elongation at break of EPDM vulcanizate, but it would advance the thermal decomposition of EPDM. However, for the blending system, with the increase of PAPP blending ratio, the hardness, tear strength, tensile strength and 100% elongation stress decrease continuously, and the thermal decomposition process and combustion process have obvious effect on promoting char formation. Compared with the blank sample, the addition of PAPP and MPP is beneficial to prolong the ignition time, reduce the peak heat release rate, and increase the fire performance index (FPI) and limiting oxygen index (LOI). Especially, when the dosage ratio of PAPP/MPP is 20:20, the peak heat release rate of EPDM vulcanizate is reduced by 40.9% compared with the blank sample, the total heat release is reduced by 9.4%, and the total smoke release is the lowest.

Keywords: ethylene propylene diene monomer; piperazine pyrophosphate; melamine polyphosphate; physical and mechanical properties; flame retardant property