

阻燃填料对陶瓷化耐火硅橡胶性能的影响

普 庆

(河南省产品质量监督检验院, 河南 郑州 450004)

摘要: 为探究阻燃填料对陶瓷化耐火硅橡胶性能的影响, 以硅橡胶为基材, 硼酸锌和玻璃粉为成瓷填料, 不同比例的氢氧化铝和氢氧化镁为阻燃填料, 制备了陶瓷化耐火硅橡胶。并对陶瓷化硅橡胶的硬度、拉伸性能、撕破性能、电气绝缘性能及耐火性能进行了测试分析, 结果表明: 相较于普通硅橡胶, 陶瓷化硅橡胶的邵氏硬度提高了 26.3%; 拉伸性能有不同程度的降低, 但仍可以满足电线电缆产品标准中的拉伸性能要求; 撕破性能最大增幅为 74%; 电气绝缘性能有一定程度的降低; 陶瓷化硅橡胶具有良好的耐火性能, 且在阻燃填料相同质量份数下, 氢氧化镁比氢氧化铝更有利于陶瓷化硅橡胶的阻燃性能的提高, 其极限氧指数相较于普通硅橡胶提高了 41.1%。

关键词: 陶瓷化; 硅橡胶; 阻燃填料; 机械性能; 耐火性能; 电气绝缘性能

中图分类号: TM215.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)10-0864-05

引用格式: 普庆. 阻燃填料对陶瓷化耐火硅橡胶性能的影响[J]. 中国材料进展, 2022, 41(10): 864-868.

PU Q. Effect of Flame-Retardant Fillers on Properties of Ceramicized Refractory Silicone Rubber[J]. Materials China, 2022, 41(10): 864-868.

Effect of Flame-Retardant Fillers on Properties of Ceramicized Refractory Silicone Rubber

PU Qing

(Henan Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: In order to investigate the effect of flame-retardant fillers on the properties of ceramicized refractory silicone rubber, ceramicized refractory silicone rubber was prepared with silicon rubber as the base material, zinc borate and glass powder as the ceramic filler, and different proportions of magnesium hydroxide and aluminum hydroxide as the flame retardant fillers. The hardness, tensile property, tear property, electrical insulation property and fire resistance of ceramicized silicone rubber were tested and analyzed. The results showed that the Shore hardness of ceramicized silicone rubber was increased by 26.3% compared with that of conventional silicone rubber. The tensile properties reduced by different degrees, but the tensile properties could still meet the requirements of wire and cable product standards. The maximum increase of tearing property was 74%. Electrical insulation performance had a certain degree decrease. Ceramic silicone rubber had good fire resistance, with the same mass fraction of flame retardant, magnesium hydroxide was more beneficial to the improvement of flame retardant resistance for ceramic silicone rubber than aluminum hydroxide, its limiting oxygen index was 41.1% higher than that of conventional silicone rubber.

Key words: ceramic; silicon rubber; flame-retardant fillers; mechanical properties; fire resistance; electrical insulation performance

1 前 言

陶瓷化耐火硅橡胶是以硅橡胶为基材, 加入成瓷填

料和阻燃填料, 经一定加工工序制成的特种硅橡胶材料^[1,2], 其在常温下能够保持普通硅橡胶良好的弹性和力学性能, 当遇到明火或处于高温环境时, 这种复合材料能转变为具有自支撑性能的陶瓷体, 从而阻止火焰向材料内部蔓延, 达到阻燃防火的目的。陶瓷化硅橡胶是近年来出现的一种新型防火材料, 因其优异的耐火性能而被广泛应用于耐火电线电缆、消防辅材、动力电池安全防护及航空航天等领域^[3-5]。

国外有关硅橡胶绝缘材料的研究始于 20 世纪 60 年

收稿日期: 2021-01-12 修回日期: 2021-06-23

基金项目: 河南省市场监督管理局科技计划项目(YZK201801)

作者简介: 普庆, 男, 1986 年生, 工程师,

Email: puqingvip@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202101006

代。Hanu^[6,7]作为可瓷化耐火复合材料研究的奠基人之一,研究了多种填料复配的可瓷化硅烷高分子材料,考察了云母、氧化铁、玻璃粉对复合材料燃烧性能和耐热性能的影响。随后可瓷化耐火复合材料的研究便受到许多学者的关注,主要集中在研究硅橡胶的热降解机制和总结多种无机填料对硅橡胶的阻燃性能影响和复合材料阻燃机理^[8,9]。李承斌等^[10]研究了 3 种硫化剂: 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(俗称“双二五”)、2,4-二氯过氧化苯甲酰(俗称“双二四”)、过氧化二异丙苯(DCP)对陶瓷化耐火硅橡胶力学性能和成瓷性能的影响,研究表明,使用双二四作硫化剂时陶瓷化耐火硅橡胶的力学性能最好,其最佳用量为 1.25 份。随后,李承斌等^[11]进一步研究了双二四和白炭黑对陶瓷化耐火硅橡胶力学性能的影响,发现当双二四质量分数为 1.5%、白炭黑质量分数为 10%、硫化温度为 120 °C、硫化时间为 10 min、硫化压力为 10 MPa 时,陶瓷化耐火硅橡胶常温力学性能最佳。葛欣国等^[12]研究了氧化铝/氧化硼对陶瓷化耐火硅橡胶性能的影响,发现随着氧化铝含量的增加,硅橡胶的高温瓷化性能和热稳定性提高,而氧化硼可起到助熔作用,有助于改善材料的成瓷性能。

本文在前人研究的基础上,通过添加玻璃粉和阻燃填料氢氧化铝、氢氧化镁制备了陶瓷化耐火硅橡胶,分析了氢氧化镁、氢氧化铝对陶瓷化硅橡胶力学性能、电学性能及耐火性能的影响,以期对陶瓷化耐火硅橡胶材料的生产加工及应用提供参考。

2 实 验

2.1 实验材料

甲基乙烯基硅橡胶,由东爵有机硅集团有限公司提

供; 羟基硅油,由郑州阿尔法化工有限公司提供; 2,4-二氯过氧化苯甲酰(双二四),由荷兰 Akzo Nobel 公司提供; 白炭黑,HN-150 型,由江苏昊能化工有限公司提供; 氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌,均由麦克林试剂公司提供; 玻璃粉,由佛山市优和化工科技有限公司提供。

2.2 主要仪器

电子分析天平,BSA224S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; 开放式炼胶机,HMYS-6,东莞市虎门研塑机械厂; 平板硫化机,GT-7014-H30C,高铁科技股份有限公司; 邵氏硬度计,TH220,南京时代检测设备有限公司; 微机控制电子万能试验机,WDW-050,上海华龙测试仪器股份有限公司; 撕裂度仪,C610H,济南兰光机电技术有限公司; 高绝缘电阻测试仪,ZC-36,上海安标电子有限公司; 击穿电压测试仪,ZJC-50 kV,北京中航时代仪器设备有限公司; 数显氧指数仪,5800,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司。

2.3 实验方法

2.3.1 制备方法

将各种原料按照表 1 中的配方称重,首先将硅橡胶置于开放式炼胶机上,依次加入羟基硅油、白炭黑、硼酸锌、玻璃粉、氢氧化铝和氢氧化镁后进行混炼。混炼均匀后加入双二四,继续混炼至均匀。然后,将混炼均匀的胶料置于平板硫化机上,在 140 °C、10 MPa 的条件下模压硫化成型。

2.3.2 表征方法

按照 ASTM D2240 标准,利用邵氏硬度计测试试样的邵氏硬度。试件厚度不小于 6 mm。每种试样测试 3 次,取平均值。

表 1 原料配方
Table 1 Ingredients list

Sample	Silicone rubber	2,4-dichloro, benzoyl peroxide	Hydroxyl silicone oil	Silica	Ceramic fillers		Flame retardant fillers	
					Zinc borate	Glass powder	Aluminum hydroxide	Magnesium hydroxide
0#	100	1.3	2	30	0	0	0	0
1#	100	1.3	2	30	25	75	0	0
2#	100	1.3	2	30	25	75	20	0
3#	100	1.3	2	30	25	75	0	20
4#	100	1.3	2	30	25	75	10	10

按照 IOS 37:2005 标准,采用微机控制电子万能试验机测试试样的拉伸性能。采用 I 型哑铃状试样,总长度为 115 mm,窄平行部分标距长度为(25.0±0.5)mm,宽度为(6.0±0.4)mm,厚度为(2.0±0.2)mm,夹持器的移动速度为(500±50)mm/min。每种试样测试 5 次,取平均值。

按照 IOS 34-1:2015 标准,采用撕裂度仪测试试样的撕裂强度。试样采用新月形,总长为 115 mm,总宽为(25±0.5)mm,厚度为(2.0±0.2)mm,拉伸速度为(500±50)mm/min。每种试样测试 5 次,取平均值。

按照 GB/T 1692—2008 标准,采用高绝缘电阻测试

仪测试试样的体积电阻率。试样采用直径为 100 mm 的圆片,厚度为 (1.0 ± 0.1) mm,测试环境温度为 (20 ± 2) °C,测试电压为 1 kV。每种试样测试 3 次,取中间值。

按照 GB/T 1695—2005 标准,采用击穿电压测试仪测试试样的击穿强度。试样采用直径为 100 mm 的圆片,厚度为 (1.0 ± 0.1) mm,测试环境温度为 (20 ± 2) °C,采用对称电极,升压速率为 2 kV/s。每种试样测试 3 次,取中间值。

按照 GB/T 10707—2008 标准,采用氧指数仪测试试样的极限氧指数(limit oxygen index, LOI)。试样长 150 mm、宽 (6.5 ± 0.5) mm、厚 (3 ± 0.25) mm。每种试样测试 15~30 次。

3 结果与讨论

3.1 阻燃填料对硅橡胶硬度的影响

5 种样品的硬度如图 1 所示,可以看出,普通硅橡胶(0#)的邵氏硬度为 57,4 种陶瓷化硅橡胶的邵氏硬度相差不多,均在 72 上下。这是由于陶瓷化硅橡胶中添加了无机填料,因而其邵氏硬度明显提高了,提高幅度高达 26.3%。

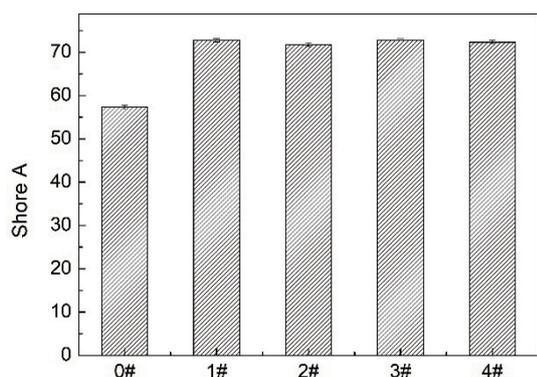


图 1 试样的邵氏硬度

Fig. 1 Shore hardness of the samples

3.2 阻燃填料对硅橡胶拉伸性能的影响

5 种试样的拉伸性能结果如图 2 所示,可以看出,普通硅橡胶的拉伸强度和拉伸断裂伸长率均最大,分别为 6.87 MPa 和 338%。加入成瓷填料和不同成分的阻燃填料后,1#、2#、3#、4#试样的拉伸强度和拉伸断裂伸长率均有不同程度的降低,分别为:5.63 MPa 和 202%、5.34 MPa 和 272%、5.48 MPa 和 226%、5.62 MPa 和 203%,这可能是成瓷填料和阻燃填料与基体材料的相容性不佳所致。陶瓷化硅橡胶的拉伸性能虽然有一定程度的降低,但仍可以满足电线电缆产品标准中拉伸强度不低于 5 MPa、拉伸断裂伸长率不低于 150%的拉伸性能要求。

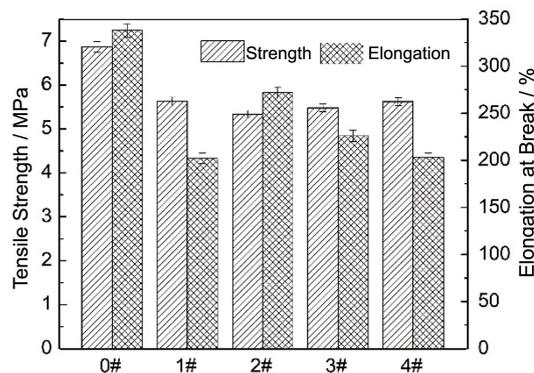


图 2 试样的拉伸性能

Fig. 2 Tensile properties of the samples

3.3 阻燃填料对硅橡胶撕破性能的影响

硅橡胶材料在应用过程中不仅会受到拉伸外力的作用,同样也会受到撕扯的作用。因此,本研究通过测试材料的撕破强度反映其抵抗撕裂作用的能力。5 种试样的撕破强度如图 3 所示,不难发现陶瓷化硅橡胶试样的撕破强度明显高于普通硅橡胶试样,这主要是由于陶瓷化硅橡胶的硬度显著高于普通硅橡胶。硬度差异不大的 4 种陶瓷化硅橡胶中,2#试样的平均撕破强度最大,为 22.8 kN/m,相较于 0#普通硅橡胶试样的 13.1 kN/m 提高了 74%。硬度基本相同的试样,撕破性能随其拉伸断裂伸长率的降低而降低,这一结果与文献[13]中的研究结果基本吻合。

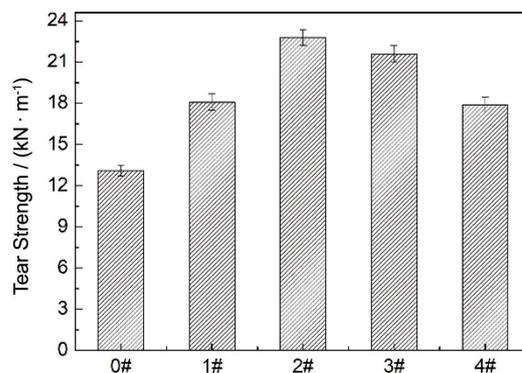


图 3 试样的撕破强度

Fig. 3 Tear strength of the samples

3.4 阻燃填料对硅橡胶电气绝缘性能的影响

由于陶瓷化耐火硅橡胶在电线电缆领域有广泛的应用,因此,电气绝缘性能是陶瓷化耐火硅橡胶的重要性需求。体积电阻率和击穿强度是材料电气绝缘性能的重要评价指标。材料的体积电阻率越大,其电气绝缘性能越好。特征击穿强度越大,表明其能承受的最高电场强度越大,电气绝缘性能越好。国家标准 GB/T 33430—2016《硅橡胶混炼胶 电线电缆用》中明确指出,应用于电

电线电缆的硅橡胶的体积电阻率至少应为 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot m$, 击穿强度至少应为 18 MV/m。

图 4a 和 4b 分别为本研究中 5 种试样的体积电阻率和特征击穿强度的测试结果。从中不难看出, 加入成瓷填料和阻燃填料后, 试样的体积电阻率和击穿强度相较于普通硅橡胶试样均明显降低。这主要是由于无机填料与硅橡胶的分子结构及表面性能差异太大, 很难在材料内部形成致密的结构。这种不致密结构在较

低电场下即可被起始电子破坏, 随着电场的增大, 不致密的结构使起始电子更容易移动, 随着起始电子的自由撞击, 产生更多的电子, 从而降低击穿强度。并且材料的组成成分越多(4#试样), 其击穿强度降低得就越明显。4#试样的体积电阻率和特征击穿强度均最低, 分别为 $2 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ 和 20.9 MV/m, 表明其电气绝缘性能最差, 但依然可以满足电线电缆材料对绝缘性能的要求。

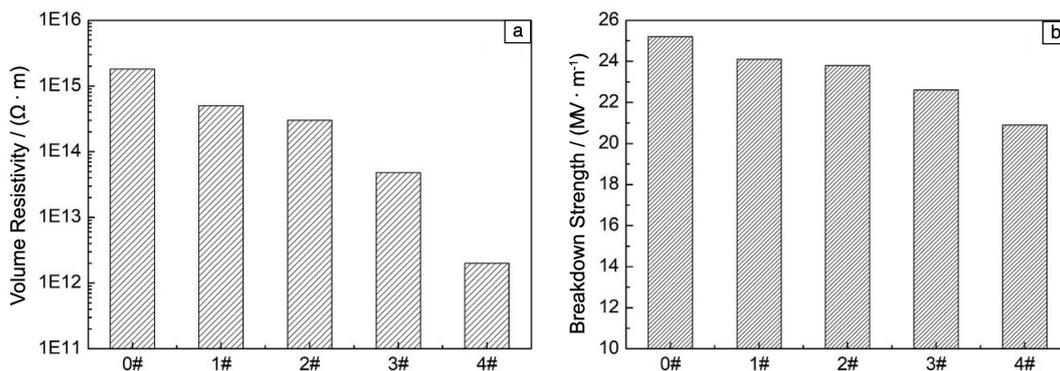


图 4 试样的体积电阻率(a)和特征击穿强度(b)

Fig. 4 Volume resistivity (a) and characteristic breakdown strength (b) of the samples

3.5 阻燃填料对硅橡胶耐火性能的影响

采用阻燃性的定量指标 LOI 评价陶瓷化硅橡胶的耐火性能。LOI 是指材料在氮-氧混和气体里点燃后维持燃烧所需要的最低含氧量(体积分数)。LOI 越大, 表明材料维持燃烧所需要的氧气浓度越高, 则材料的阻燃性能越好, 即越耐火。通常, LOI 大于 26 的材料被认为是阻燃材料, 具有自熄性^[14]。本研究中 5 种试样的 LOI 值如图 5 所示。

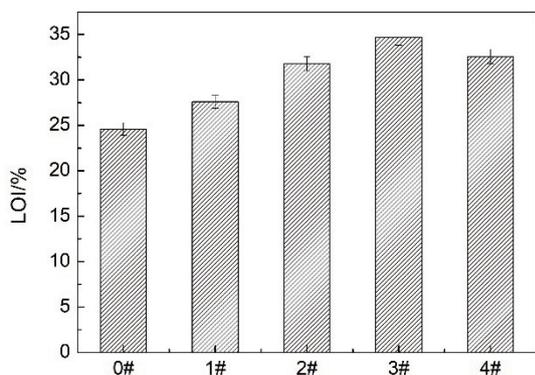


图 5 试样的极限氧指数

Fig. 5 Limiting oxygen index (LOI) of the samples

图 5 显示普通硅橡胶的 LOI 仅有 24.6, 加入硼酸锌、玻璃粉以及阻燃填料后, 1#、2#、3#、4#试样的 LOI 分别增加到 27.6%, 31.8%, 34.7% 和 32.6%, 增幅分别

为: 12.2%, 29.3%, 41.1% 和 32.5%。这主要归功于两方面的原因, 一是阻燃填料氢氧化铝、氢氧化镁的作用, 二是助熔剂硼酸锌和低熔点玻璃粉的作用。硼酸锌不仅具有良好的阻燃效果, 而且熔点较低, 在高温下与玻璃粉形成液相, 作为连接桥梁形成致密的陶瓷体, 阻止火焰继续燃烧。另外, 3#试样表现出了最好的阻燃性能, 主要是由于 3#试样中的阻燃填料氢氧化镁受热分解所需要的分解能(1.37 kJ/g)高于 1#试样中的阻燃填料氢氧化铝的分解能(1.17 kJ/g), 这有助于提高阻燃效率^[15]。同时, 氢氧化镁热分解产物 MgO 与材料在燃烧过程中产生的二氧化碳等酸性气体的反应速率较氢氧化铝的热分解产物 Al_2O_3 快。

为了更直观地呈现出陶瓷化耐火硅橡胶的耐火性能, 将 5 种试样在酒精灯的火焰下点燃 20 s 后离开, 离开后试样的燃烧情况如图 6 所示。0# 试样在离开火焰后保持剧烈燃烧, 直到全部燃烧完。1# 试样在离开火焰后保持燃烧片刻, 后渐渐熄灭。2#、3#、4# 试样在酒精灯外火焰下极难燃烧, 着火后的自熄灭时间短, 表明阻燃填料在陶瓷化耐火硅橡胶耐火性能方面起着重要作用, 本文制备的陶瓷化硅橡胶具有一定的耐火性能。

4 结 论

(1) 以硅橡胶为基材, 硼酸锌和玻璃粉为成瓷填料, 不同比例的氢氧化镁和氢氧化铝为阻燃填料, 在 140 ℃、

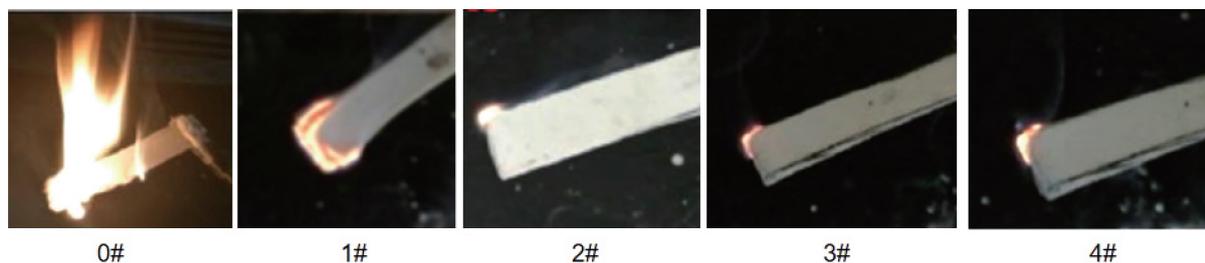


图 6 试样的燃烧试验结果

Fig. 6 Combustion test results of the samples

10 MPa 的模压硫化成型条件下制备了陶瓷化耐火硅橡胶。

(2) 相较于普通硅橡胶, 陶瓷化硅橡胶的邵氏硬度明显提高, 提高幅度高达 26.3%。

(3) 陶瓷化硅橡胶拉伸性能有不同程度的降低, 但仍可以满足电线电缆产品标准中的拉伸性能要求; 当阻燃填料氢氧化铝和氢氧化镁的质量份数比例为 20:0 时陶瓷化硅橡胶的撕裂性能最好, 为 22.8 kN/m。

(4) 陶瓷化硅橡胶的电气绝缘性能有一定程度的降低, 但仍满足电线电缆材料对绝缘性能的要求;

(5) 陶瓷化硅橡胶具有良好的耐火性能, 且在相同质量份数下, 氢氧化镁比氢氧化铝更有利于陶瓷化硅橡胶的耐火性能的提高, 仅以 20 份氢氧化镁为阻燃填料的陶瓷化硅橡胶的极限氧指数相较于普通硅橡胶提高了 41.1%。

参考文献 References

- [1] 李函坚. 陶瓷化硅橡胶的制备、结构与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
LI H J. Preparation, Structure and Properties of Silicone Rubber-based Ceramifying Composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [2] 季辰焘, 王金合, 宋佳男, 等. 功能材料[J], 2015, 46(4): 4001-4008.
JI C T, WANG J H, SONG J N, *et al.* Journal of Functional Materials [J], 2015, 46(4): 4001-4008.
- [3] ANYSZKA R, BIELINSKI D M, PEDZICH Z, *et al.* Journal of Thermal Analysis & Calorimetry[J], 2015, 119(1): 111-121.
- [4] 唐红川, 李鹏虎, 匡国文, 等. 绝缘材料[J], 2019, 52(7): 1-9.
TANG H C, LI P H, KUANG G W, *et al.* Insulating Materials[J], 2019, 52(7): 1-9.
- [5] ANYSZKA R, BIELINSKI D M, PEDZICH Z, *et al.* Polymer Bulletin [J], 2018, 75(4): 1731-1751.
- [6] HANU L G, SIMON G P, MANSOURI J, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2004, 153/154(1): 401-407.
- [7] HANU L G, SIMON G P, CHENG Y B. Polymer Degradation and Stability[J], 2005, 91(6): 1373-1379.
- [8] 许景, 伍川, 董红, 等. 杭州师范大学学报(自然科学版)[J], 2014, 13(5): 470-474.
XU J, WU C, DONG H, *et al.* Journal of Hangzhou Normal University (Natural Science Edition)[J], 2014, 13(5): 470-474.
- [9] 丁勇, 罗远芳, 薛锋, 等. 高分子材料科学与工程[J], 2017, 33(10): 58-64.
DING Y, LUO Y F, XUE F, *et al.* Polymer Materials Science and Engineering[J], 2017, 33(10): 58-64.
- [10] 李承斌, 赵源, 岳学民, 等. 有机硅材料[J], 2014, 28(5): 363-366.
LI C B, ZHAO Y, YUE X M, *et al.* Silicone Material[J], 2014, 28(5): 363-366.
- [11] 李承斌, 张静, 赵源. 河南机电高等专科学校学报[J], 2014, 22(3): 16-18.
LI C B, ZHANG J, ZHAO Y. Journal of Henan Mechanical and Electrical Engineering College[J], 2014, 22(3): 16-18.
- [12] 葛欣国, 刘微, 张秉浩, 等. 合成橡胶工业[J], 2018, 41(6): 45-48.
GE X G, LIU W, ZHANG B H, *et al.* China Synthetic Rubber Industry[J], 2018, 41(6): 45-48.
- [13] LI Z X, LIANG W J, SHAN Y F, *et al.* Fire and Materials[J], 2020, 44(4): 487-496.
- [14] 冯坤豪, 吴樊, 陈美玲, 等. 中国塑料[J], 2015, 29(6): 7-12.
FENG K H, WU F, CHEN M L, *et al.* China Plastics[J], 2015, 29(6): 7-12.
- [15] 汪关才, 卢忠远, 胡小平, 等. 材料导报[J], 2007, 21(2): 47-50.
WANG G C, LU Z Y, HU X P, *et al.* Materials Reports[J], 2007, 21(2): 47-50.

(编辑 惠琼)