

脱醇型 RTV-1 阻燃硅橡胶的制备与性能研究

李建隆,王安营,段继海,李兴建

(青岛科技大学 化工学院,山东 青岛 266042)

摘要:以碱催化平衡聚合法制备的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷为基胶制备脱醇型 RTV-1 阻燃硅橡胶,研究阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶阻燃性能、物理性能和热稳定性能的影响。结果表明:当阻燃剂 MPP 用量超过 30 份时,硅橡胶的阻燃性能达到美国 ANSI/UL 94—2010 标准 V-0 级。随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶的热释放速率峰值和烟气释放速率减小,邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度增大,拉伸伸长率呈减小趋势。与未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶相比,阻燃剂 MPP 填充硅橡胶的初始分解温度下降。

关键词:硅橡胶;阻燃性能;物理性能;热稳定性

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)01-0020-05

硅橡胶具有耐高低温、耐候、耐臭氧等优异的性能,在国民经济的各个领域得到广泛应用^[1-2]。但硅橡胶本身具有可燃性,一遇明火就会持续燃烧,从而在一定程度上限制了其在电子电气、电线电缆、汽车、航空航天等领域的应用。因此需要对硅橡胶进行阻燃改性以扩大其使用范围。

近年来,硅橡胶阻燃改性成为硅橡胶应用研究的主要方向之一。早期用作硅橡胶阻燃剂的主要有十溴二苯醚、四溴双酚 A、聚 2,6-二溴苯醚、氯化石蜡等卤系阻燃剂。这些阻燃剂虽然对硅橡胶有较好的阻燃效果,但由于燃烧时会释放有害气体,对环境的危害较大,因而使其应用受到诸多限制。目前常用的氢氧化镁、氢氧化铝等无机阻燃剂在燃烧时无有害气体释放,燃烧残渣也不会对环境造成污染,但氢氧化镁、氢氧化铝只有在用量较大时才具有明显的阻燃效果,而大量填充氢氧化镁等会对硅橡胶的物理性能等产生较大损害^[3]。目前膨胀型阻燃剂作为无卤化发展的方向,其对硅橡胶阻燃性能影响的研究报道较少。本工作采用碱催化平衡聚合法制备的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷为基胶制备脱醇型 RTV-1 阻燃硅橡胶,研究膨胀型阻燃剂用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶阻燃性能、物理性能和热稳定性能

的影响。

1 实验

1.1 原材料

甲基三氯硅烷和八甲基环四硅氧烷(工业级)、氢氧化锂(分析纯)和二甲基硅酸二丁基锡(化学纯),天津广成化学试剂有限公司产品。N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)和氧化锌(分析纯,平均粒径为 150 μm),天津博迪化工股份有限公司产品。甲醇钠,分析纯,天津市光复精细化工研究所产品。白炭黑,分析纯,平均粒径为 15 nm,比表面积为 360 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,南京海泰纳米材料有限公司产品。偶联剂 KH-550,工业级,江苏晨光偶联剂有限公司产品。三聚氰胺聚磷酸盐(MPP),平均粒径为 15 μm ,镇江星星阻燃有限公司产品。

1.2 试验配方

α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 100,白炭黑 10,氧化锌 30,催化剂二月硅酸二丁基锡 0.75,偶联剂 KH-550 0.8,交联剂 4,阻燃剂 MPP 变量。

1.3 设备与仪器

S212-90C+型恒速搅拌器,上海申顺生物科技有限公司产品;GT-7010-AE 型拉力试验机和智能型电子天平,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;HS-74 型邵氏硬度计,上海化工机械四厂产品;NDJ-4 型旋转粘度计,上海群昶科学仪器有

作者简介:李建隆(1953—),男,山东青岛人,青岛科技大学教授,博士,主要从事有机硅材料和多相流体的流动与分离的研究。

限公司产品;RE52CS-2 型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂产品;Bruker AV-500 型核磁分析仪,德国 Bruker 公司产品;CZF-3 型水平垂直燃烧仪,南京江宁区分析仪器厂产品;锥形量热仪,英国 Fire Testing 科技有限公司产品;STA-409C 型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷

将 200 g 八甲基环四硅氧烷、0.02 g 氢氧化锂、10 g N,N-二甲基甲酰胺及 0.1 g 水在 140 ℃ 下搅拌反应 3 h,进行催化重排反应;然后在减压(−0.1 MPa)及 140 ℃ 下蒸出二甲基甲酰胺及未聚合的甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,即得 170 g 左右粘度(20 ℃)为 10 000 MPa·s、无色透明的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷^[4]。

1.4.2 交联剂[CH₃Si(OC₂H₃)₃]

将 250 g 甲基三氯硅烷投入 500 mL 三口烧瓶中,加热,然后慢慢滴加 230 g 乙醇,在液相条件下使其进行亲核取代反应,当乙醇滴加完毕约 40 min,通干燥氮气鼓泡赶酸并慢慢升温至 100 ℃,约 10 h 后反应结束,冷却后用甲醇钠中和多余的酸至 pH 值为 7~8,过滤沉淀,滤液蒸馏即制得成品 [¹H NMR (CDCl₃): δ = 0.124 (Si—CH₃, 3H, s); 3.852 (O—CH₂, 6H, q); 1.264 (C—CH₃, 9H, t)]。

1.4.3 脱醇型阻燃 RTV-1 硅橡胶

将 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、氧化锌、白炭黑、阻燃剂 MPP 和硅烷偶联剂 KH-550 在恒速搅拌器中进行混合,混匀后在 120 ℃ 高温下进行 2.5~3 h 的热处理,冷却后依次加入交联剂、催化剂二月硅酸二丁基锡继续混炼直至均匀,抽真空除水除气泡,然后浇注在涂有脱模剂的模具内,室温硫化 3~7 d,即制得脱醇型阻燃 RTV-1 硅橡胶。

1.5 性能测试

1.5.1 阻燃性能

垂直燃烧性能按照 IEC 60695-11-10—1999 《着火危险试验. 第 11-10 部分: 燃烧试验——50W 水平和垂直燃烧试验方法》进行测试,试样尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm。热释放速率和烟气释放速率均按照 ISO 5660—1《对火反应试

验——热释放、产烟量及质量损失率,第 1 部分: 热释放速率(锥形量热仪法)》进行测试,试样尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,试样为直角形;粘度按照 GB/T 2794—1995《胶粘剂粘度的测定》进行测试。

1.5.3 TG 分析

热稳定性采用 TG 分析仪进行分析,试验条件为:空气气氛,升温速率 10 ℃·min^{−1},温度范围 40~900 ℃。

2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

2.1.1 垂直燃烧性能

阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶垂直燃烧性能的影响如表 1 所示。

表 1 阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶垂直燃烧性能的影响

项 目	阻燃剂 MPP 用量/份					
	0	10	25	27	30	40
燃烧等级 ¹⁾	无	无	V-1 级	V-1 级	V-0 级	V-0 级
燃烧现象 ²⁾	A	B	B	B	B	B

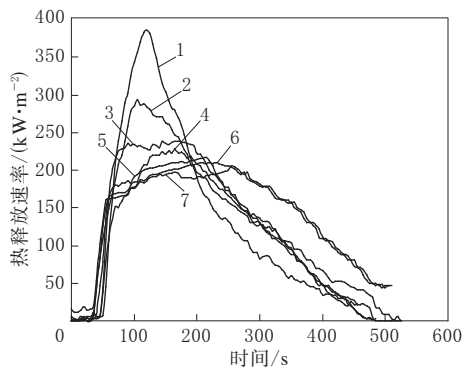
注:1)参照美国 ANSI/UL 94—2010《Standard for Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances》。2)现象 A 为燃烧剧烈,有滴落物,不能保持原来形状;现象 B 为缓慢燃烧,无滴落物,能够保持原来形状。

从表 1 可以看出:当阻燃剂 MPP 用量为 25 份时,硅橡胶的阻燃性能已能达到 V-1 级(平均持续燃烧时间不足 30 s);当阻燃剂 MPP 用量大于 30 份时,硅橡胶的阻燃性能达到 V-0 级(平均持续燃烧时间不足 10 s)。阻燃剂 MPP 的加入使硅橡胶能够保持原来形状,这是由于加入阻燃剂 MPP 后,硅橡胶在燃烧过程中能够形成较为坚硬

的残渣层,此残渣层在燃烧过程中不会破裂,从而阻止了外部热量进入基体和基体内可燃气体的火焰区,提高了阻燃性能。

2.1.2 热释放速率

热释放速率和热释放速率峰值是表征火强度的重要参数^[5],热释放速率或热释放速率峰值越大,阻燃性能越差,火焰传播速度越快^[6]。阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶热释放速率的影响如图 1 所示。



阻燃剂 MPP 用量/份:1—0;2—10;3—20;
4—25;5—27;6—30;7—40。

图 1 阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶热释放速率的影响

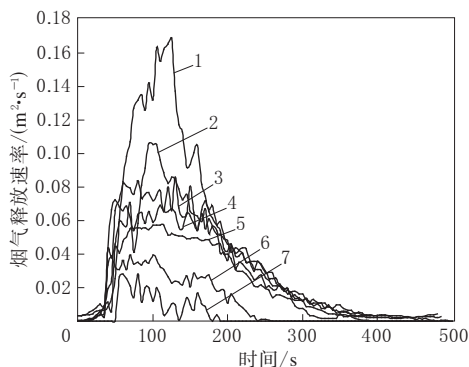
从图 1 可以看出:在燃烧初期的 75 s 内,与未添加阻燃剂的硅橡胶相比,添加阻燃剂 MPP 硅橡胶的热释放速率略高,这是由于阻燃剂 MPP 初期分解,放热量大。随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶的热释放速率峰值逐渐减小;当阻燃剂 MPP 用量小于 27 份时,热释放速率峰值减小迅速,大于 27 份时减小缓慢,且硅橡胶的热释放速率峰值稳定在 $200 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右,比未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶的热释放速率峰值 ($400 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$) 减小了 50%,降低火灾危险性效果明显。200 s 后未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶燃烧殆尽,而添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶尚未完全燃烧,仍有热量放出,热释放速率较大。阻燃剂 MPP 用量大于 27 份能有效减小热释放速率、延缓燃烧作用时间,为控制火势及灭火取得一定时间。

阻燃剂 MPP 能够有效减小硅橡胶的热释放速率,使其具有良好的阻燃性能,这是由于阻燃剂 MPP 分解产生氨、水、三聚氰胺和超磷酸蜜白胺以及磷氮类结构的物质^[7],不仅吸收了大量热量,

而且也稀释了火焰区的氧浓度。

2.1.3 烟气释放速率

烟气释放速率是衡量材料阻燃性能和环境污染程度的重要参数。膨胀型阻燃剂 MPP 在受热时脱水成炭,形成蓬松有孔封闭结构的炭层^[8],当成炭量增加、炭层致密时,烟气的释放速率就会减小。阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶烟气释放速率的影响如图 2 所示。



注同图 1。

图 2 阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶烟气释放速率的影响

从图 2 中可以看出,40 s 前硅橡胶的生烟速率相差不多,60 s 后未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶生烟速率迅速增大,且在 100 s 左右达到峰值。加入阻燃剂 MPP 的硅橡胶的生烟速率相对缓慢,且阻燃剂 MPP 用量越大,抑烟效果越好。这是由于阻燃剂 MPP 用量越大,成炭量越大,形成的炭层致密度越好,能够产生良好的抑烟效果,降低烟气对人的伤害。

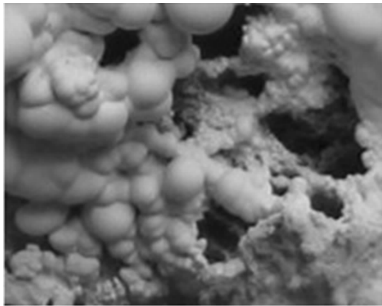
硅橡胶燃烧后残余炭渣照片如图 3 所示。

从图 3 可以看出,添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶形成了坚硬的炭层,未加入阻燃剂 MPP 的硅橡胶燃烧后则形成散碎的灰渣,且随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶发泡的数量越多,泡体积越大。

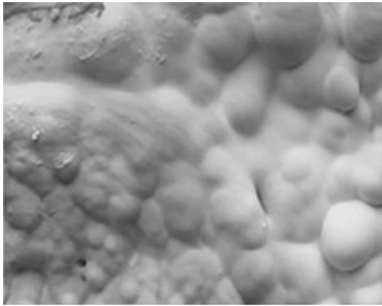
2.2 物理性能

阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶物理性能的影响如表 2 所示。

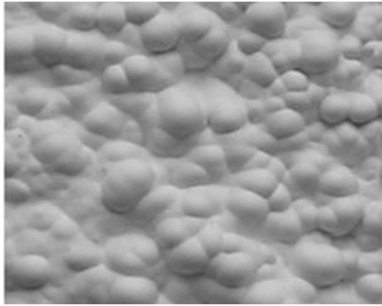
从表 2 可以看出,随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶的邵尔 A 型硬度增大。在一定的范围内,橡胶的硬度和添加的填料用量之间呈线性关系;从整体上来看,随着填料用量的增大,胶料



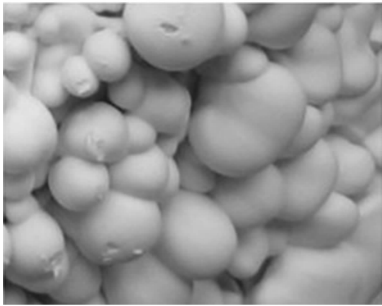
(a)无MPP



(b)MPP用量10份



(c)MPP用量20份



(d)MPP用量30份

图 3 硅橡胶燃烧后残余炭渣照片

的收缩率减小,从而使其硬度增大。

随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶的拉伸强度增大,拉断伸长率呈减小趋势。橡胶的拉伸强度不仅与交联密度有关,还与分子链的运动、

表 2 阻燃剂 MPP 用量对脱醇型 RTV-1 硅橡胶物理性能的影响

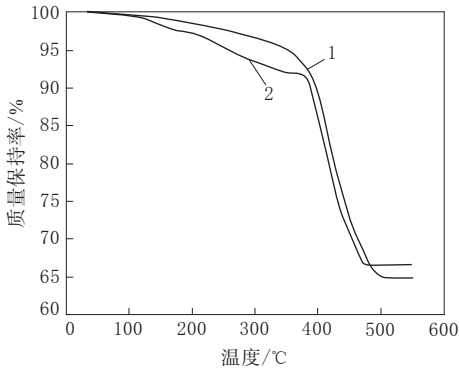
项 目	阻燃剂 MPP 用量/份						
	0	10	20	25	27	30	40
邵尔 A 型硬度/度	25	41	42	49	50	52	55
拉伸强度/MPa	1.0	1.3	1.5	1.9	2.1	2.2	2.3
拉断伸长率/%	262	187	188	124	162	124	100
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	4	3	4	5	6	7	7

取向、诱导结晶等有关^[9]。对于硅橡胶体系,当加入粒径小、活性大的填料时,可增强填料粒子对橡胶大分子的吸附,通过大分子在填料表面的滑移降低应力集中,增大其拉伸强度。

随着阻燃剂 MPP 用量的增大,硅橡胶的撕裂强度增大。这表明随着阻燃剂 MPP 用量的增大,橡胶材料内耗逐渐增大,分子内摩擦增大,将机械能转化为热能致使硅橡胶材料的撕裂强度急剧增大^[10]。

2.3 TG 分析

阻燃剂 MPP 填充脱醇型 RTV-1 硅橡胶的 TG 曲线如图 4 所示。



阻燃剂 MPP 用量/份:1—0;2—10。

图 4 阻燃剂 MPP 填充脱醇型 RTV-1 硅橡胶的 TG 曲线

从图 4 可以看出,未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶的初始热分解温度为 406.7 °C,终止温度为 514.2 °C,且在此温度范围内,RTV-1 硅橡胶完全分解,质量保持率为 64.8%。当阻燃剂 MPP 用量为 10 份时,硅橡胶的初始热分解温度为 150.4 °C,比未添加阻燃剂 MPP 硅橡胶的初始热分解温度下降了 256.3 °C。在这一阶段,阻燃剂 MPP 首先发生分子间脱水反应,生成焦磷酸三聚氰胺和聚磷酸三聚氰胺。随着温度继续升高,分解产生氨、水、三聚氰胺和超磷酸蜜白胺以及磷氮类结构的物质^[7]。当温度达到 300.5 °C 时,质量

保持率达到 92%, 这表明硅橡胶在这个温度范围内也发生了分解, 其原因可能是硅橡胶在磷酸和聚磷酸或聚偏磷酸的催化作用下提前热分解。由此可知, 阻燃剂 MPP 填充硅橡胶的热稳定性降低了。当温度达到 400 °C 时, 阻燃剂 MPP 可能完全分解, 硅橡胶继续分解, 热质量损失速率变慢。当温度达到 485.5 °C, 热质量损失过程基本结束, 阻燃剂 MPP 填充硅橡胶的质量保持率为 67.83%。

3 结论

(1) 当阻燃剂 MPP 用量大于 30 份时, RTV-1 硅橡胶的阻燃性能够达到美国 ANSI/UL 94—2010 标准 V-0 级。

(2) 随着阻燃剂 MPP 用量的增大, RTV-1 硅橡胶的热释放速率峰值和烟气释放速率减小, 当用量超过 27 份时, 硅橡胶的热释放速率峰值减小了 50%。

(3) 添加阻燃剂 MPP 后, 硅橡胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和撕裂强度显著增大, 但拉伸伸长率呈减小趋势。

(4) 与未添加阻燃剂 MPP 的硅橡胶相比, 添

加 10 份阻燃剂 MPP 硅橡胶的初始热分解温度下降了 256.4 °C。

参考文献:

- [1] 盛旭敏, 张卫勤, 邹雄, 等. 硅橡胶阻燃材料的研究[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(2): 9-11.
- [2] 罗昆, 曾幸荣, 陈旺新. 高撕裂无卤阻燃硅橡胶的研制[J]. 橡胶工业, 2005, 52(4): 235-238.
- [3] 亢庆卫, 罗权焜. 氢氧化铝复合阻燃剂对热硫化硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2004, 18(6): 1-4.
- [4] 黄文润. 缩合型室温硫化硅橡胶基础胶料的制备[J]. 有机硅材料, 2001, 15(6): 30-37.
- [5] Song P G, Fang Z P, Tong L F, et al. Effects of Metal Chelates on a Novel Oligomeric Intumescent Flame Retardant System for Polypropylene[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(2): 286-291.
- [6] 胡源, 龙飞, 宋磊, 等. 聚合物材料火灾危险性分析与评估[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 176-177.
- [7] 杜春毅, 王正洲. 硅橡胶膨胀型阻燃和热分解特性分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(5): 88-91.
- [8] 窦网琪, 王新龙. 电缆/管道贯穿用膨胀性阻燃硅橡胶研究[J]. 有机硅材料, 2010, 24(6): 364-368.
- [9] 杨清芝. 实用橡胶工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4.
- [10] 张殿荣, 辛振祥. 现代橡胶配方设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 120-160.

收稿日期: 2012-07-30

Preparation and Properties of Flame Retardant Dealcoholized RTV-1 Silicone Rubber

LI Jian-long, WANG An-ying, DUAN Ji-hai, LI Xing-jian

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

Abstract: The flame retardant RTV-1 silicone rubber was prepared by using α, ω -dihydroxyl polydimethylsiloxane, which was prepared by equilibrium polymerization with alkali catalyst, and the influence of the addition level of flame retardant MPP on the flame retardant properties, physical properties and thermal stability of dealcoholized silicone rubber was investigated. The results showed that, as the addition level of MPP was over 30 phr, the flammability test showed that the silicone rubber reached V-0 rating of ANSI/UL 94—2010. As the addition level of MPP increased, the peak of heat releasing rate and smoke releasing rate of silicone rubber decreased, the Shore A hardness, tensile strength and tear strength increased, and the elongation at break decreased. The initial decomposition temperature of the silicone rubber decreased when the flame retardant MPP was used.

Key words: silicone rubber; flame retardancy; physical property; thermal stability