

高分散型三聚氰胺氰尿酸盐阻燃硅橡胶的研究

吕高鹏, 王 宁, 刘 渊*, 王 琪

(四川大学 高分子材料工程国家重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:以自制高分散型三聚氰胺氰尿酸盐(GFMCA)为阻燃剂制备甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)阻燃材料,并对阻燃剂粒子形貌及团粒结构、阻燃材料的阻燃性能和物理性能进行研究。结果表明:GFMCA团粒结构松散,在MVQ中表现出优异分散性和稳定性,无析出。传统三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)/MVQ与GFMCA/MVQ硫化胶的阻燃性能相当,当阻燃剂用量为30份时,均可达到UL94 V-0级(1.6 mm);GFMCA/MVQ硫化胶的物理性能较好,其拉伸强度和拉伸伸长率较MCA/MVQ硫化胶分别提高20%和118%。GFMCA/MVQ硫化胶的综合性能较好。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;三聚氰胺氰尿酸盐;分散性;阻燃性能;物理性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)04-0211-05

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)具有优异的耐热性、耐寒性、电性能和压缩永久变形性,广泛应用于工业领域^[1-4]。MVQ由于存在大量的硅氧键,其具有燃烧热值低、火焰传播速率慢、无熔滴、燃烧中不产生有毒有害物质的特点^[5-8]。尽管与其他橡胶材料相比,MVQ具有较好的阻燃性能,但由于分子链侧基含有大量碳和氢元素,点燃后仍会持续燃烧,难以自熄^[9-10],因此在具有严格阻燃要求的某些领域仍需进行阻燃改性才能满足使用要求。

应用于硅橡胶中的无卤阻燃剂主要有铂系阻燃剂、金属氢氧化物、硼系阻燃剂、膨胀型阻燃体系等。其中对铂系阻燃剂研究较多^[11],目前普遍认为铂元素可改变硅橡胶分解历程,大幅提高其阻燃性,但铂系阻燃剂成本高,且需与其他阻燃剂协同使用才能获得最佳效果。另外,上述其他阻燃剂大都存在阻燃效率不高、易析出等缺点,因此目前国内尚未开发出成熟的高性能无卤阻燃硅橡胶材料。

三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)是一种价格低廉、环境友好型三嗪系阻燃剂,其升华分解可吸收大量热量并且释放出含氮惰性气体,抑制材料燃烧^[12]。但MCA同样也存在在低能材料硅橡胶

中分散困难、相容性差、在制品中极易析出的问题。针对上述缺点,本工作以自主专利技术^[13]合成高分散型MCA(GFMCA)用于阻燃MVQ,利用GFMCA氢键网络密度低、团粒结构松散的特性实现其在橡胶基体中良好分散,以制备兼具优异阻燃性能和物理性能的MVQ阻燃材料。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,中蓝晨光化工研究院有限公司产品;硫化剂双25,化学纯,成都麦卡希化工有限公司产品;MCA,工业纯,成都玉龙化工有限公司产品;GFMCA,实验室自制;炭黑N762,工业纯,中橡集团炭黑工业研究设计院产品。

1.2 试验配方

MVQ 100,炭黑N762 10,稀释剂二甲基硅油 0.25,硫化剂双25 0.25,MCA或GFMCA 变量(0~40)。

1.3 主要设备和仪器

RM-200C型哈普密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;CZF-Ⅲ型水平垂直燃烧测试仪,南京江宁分析仪器有限公司产品;Q-500 TGA型热重(TG)分析仪,美国TA公司产品;FAA-PCFC型微型燃烧量热仪(MCC),英国燃烧测试技术公司产品;平板硫化机和0.63M半自动压力成型机,上海西玛伟力橡塑机械有限公司产

作者简介:吕高鹏(1988—),男,四川成都人,四川大学在读硕士研究生,主要从事阻燃高分子材料的研究。

* 通信联系人

品;RG4010 型微机控制电子万能材料试验机,深圳瑞格尔仪器有限公司产品;INSPECT F 型扫描电子显微镜(SEM),日本 FEI 公司产品;JJ3000 型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂产品。

1.4 试样制备

在室温下,将 MVQ 加入密炼机中,以转速 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 翻炼 5~10 min 使 MVQ 恢复塑性;然后转子转速调为 $30 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,控制温度不高于 50°C ,依次加入 MCA、炭黑、硫化剂等,每种组分混炼 5~10 min,得 MVQ 混炼胶。

胶料在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为 $170^\circ\text{C}/10 \text{ MPa} \times 10 \text{ min}$,然后再进行二段硫化,硫化条件为 $200^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 微观结构

采用 SEM 观察 MCA 和 GFMCA 粉末的形态并拍照。将放置 3 d 后的 MVQ 硫化胶沿纵向切开,观察断面阻燃剂粒子的析出状态并拍照。

1.5.2 物理性能

MVQ 硫化胶的拉伸性能按 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。

1.5.3 可燃性

MVQ 硫化胶的可燃性按 UL94 垂直燃烧方法进行试验,试样规格为 $127 \text{ mm} \times 12.7 \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$ 。

1.5.4 TG 分析

采用 TG 分析仪测试硫化胶的 TG 曲线,测试条件为:温度范围 $25 \sim 700^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛,氮气流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

2.1.1 阻燃剂

MVQ 主链虽然由极性 Si—O 键构成,但柔顺的分子链导致链节间旋转形成螺旋结构,而分子链上对称侧甲基向外伸展包裹和屏蔽了内侧硅-氧键,减弱了其极性,因此 MVQ 是一种典型的低能材料^[14-15]。包括 MCA 在内各种阻燃剂在

硅橡胶中的分散性和稳定性均较差,即使在硫化成型后阻燃剂粒子也易从橡胶基体中析出。基于上述原因,MCA 阻燃硅橡胶首先需解决阻燃剂分散和稳定性问题。MCA 的分子结构如图 1 所示。

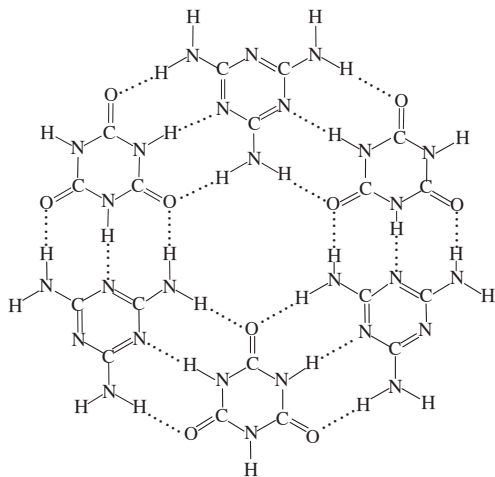
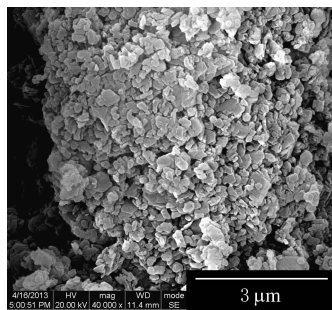


图 1 MCA 分子结构

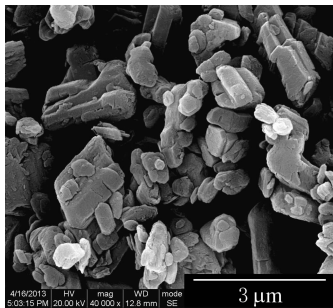
MCA 是通过氢键自组装而形成的超分子化合物。商品化 MCA 由于氢键网络巨大,氢键密度高,初级粒子的表面能大,进而形成致密、刚性、紧密堆砌的团粒结构(见图 2)。普通混炼设备难以有效打散这种团聚颗粒使其在橡胶中均匀分散^[16-18]。



放大 4 万倍。

图 2 MCA 粉末的颗粒形态

GFMCA 由于在自组装过程中引入了氢键屏蔽剂,其氢键结合位点数目减小,内聚能减小,粒子表面能降低,粒子团聚趋势减弱,因此 GFMCA 初级粒子间粘结力减小,团粒结构更加松散(见图 3),更易在橡胶中均匀分散。此外,由于阻燃剂分散相尺寸较小,相分离趋势减弱,硅橡胶分子链对其排斥力减弱,因此阻燃剂粒子在橡胶中稳定



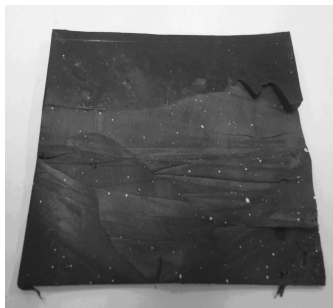
注同图 2。

图 3 GFMCA 粉体的颗粒形态

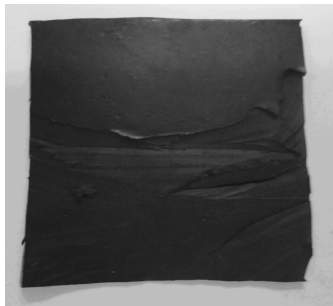
性提高。

2.1.2 MVQ 硫化胶

图 4 所示为传统 MCA(40 份)/MVQ 和 GFMCA(40 份)/MVQ 硫化胶放置 3 d 后的断面照片。



(a)MCA/MVQ 硫化胶



(b)GFMCA/MVQ 硫化胶

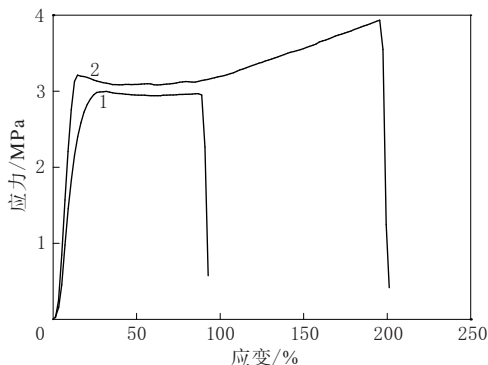
图 4 MCA/MVQ 和 GFMCA/MVQ 硫化胶放置 3 d 后断面的照片

从图 4 可以看出,传统 MCA/MVQ 硫化胶断面上可明显观察到大量白色 MCA 粒子析出,而 GFMCA/MVQ 硫化胶断面则没有阻燃剂析出,表明 GFMCA 在 MVQ 中的分散性和稳定性显著提高。

2.2 物理性能

阻燃剂在 MVQ 中的稳定分散对其物理性能

有较大影响。传统 MCA 团粒结构难以有效分散在橡胶基体中,形成较大分散相导致应力集中,对物理性能产生较大负面影响。而 GFMCA 由于分散性显著改善,有效减弱了橡胶基体与阻燃剂之间的热力学相分离排斥,减小了应力集中效应,从而有利于获得最佳的物理性能。图 5 所示为传统 MCA(40 份)/MVQ 和 GFMCA(40 份)/MVQ 硫化胶的拉伸应力-应变曲线对比。



1—MCA/MVQ 硫化胶;2—GFMCA/MVQ 硫化胶。

图 5 MCA/MVQ 和 GFMCA/MVQ 硫化胶的拉伸应力-应变曲线

从图 5 可以看出,MCA/MVQ 和 GFMCA/MVQ 硫化胶的拉伸强度分别为 3.0 和 3.9 MPa,拉断伸长率分别为 93%和 203%,后者的拉伸强度和拉断伸长率分别较前者提高了 20%和 118%。

2.3 阻燃性能

表 1 所示为不同用量 MCA 和 GFMCA 阻燃 MVQ 硫化胶的垂直燃烧测试结果。

从表 1 可以看出:未加阻燃剂和阻燃剂用量为 10 和 20 份时,MVQ 硫化胶均无阻燃级别;当阻燃剂用量为 30 份时,MVQ 硫化胶的阻燃性能大幅提高,可达到 V-0 级;而当阻燃剂用量为 40 份时,MVQ 硫化胶已成为难燃材料;当阻燃剂用量相同时,MCA 与 GFMCA 阻燃 MVQ 硫化胶的阻燃性能基本相当。

GFMCA(40 份)/MVQ 硫化胶的 TG 分析曲线如图 6 所示。

从图 6 可以看出,GFMCA/MVQ 硫化胶的热分解大体可分为 250~420 和 420~670 ℃两个阶段。第 1 阶段主要是 MVQ 侧基脱除(250 ℃以上即开始发生侧基脱除反应,燃烧过程中氧

表 1 不同用量的阻燃剂 MCA 和 GFMCA 阻燃 MVQ 硫化胶的垂直燃烧测试结果

阻燃剂用量/份	MCA/MVQ		GFMCA/MVQ	
	燃烧现象	UL94 等级	燃烧现象	UL94 等级
0	明火无法自熄	无级别	明火无法自熄	无级别
10	明火无法自熄	无级别	明火无法自熄	无级别
20	离火即熄,但阴燃时间长于 50 s	无级别	离火即熄,但阴燃时间长于 50 s	无级别
30	离火即熄,阴燃时间短于 5 s	V-0	离火即熄,阴燃时间短于 5 s	V-0
40	离火即熄,基本无阴燃	V-0	离火即熄,基本无阴燃	V-0

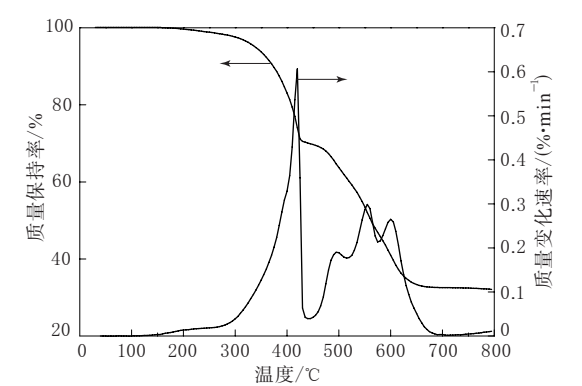


图 6 GFMCA/MVQ 硫化胶的 TG 曲线

化生成小分子醛、烃等可燃性气体^[1,19-20])和 GFMCA 分解(温度区间为 300~450 ℃)。

第 2 阶段主要是 MVQ 主链结构的分解。由于 Si—O 为骨架的主链结构本身具有较好的耐热性,在 400 ℃ 以上才开始缓慢分解为二氧化硅并沉积和覆盖在残余基体表面,形成隔热隔氧保护层,起到延缓内层材料分解的作用。由于 Si—O 骨架分解并不释放小分子可燃物,因此燃料释放主要发生在第 1 阶段。在该阶段,GFMCA 分解温度与 MVQ 侧基脱除温度具有较好匹配性,GFMCA 升华可吸收大量热量,分解生成的含氮惰性气体可有效稀释可燃性气体和氧气浓度,从而有效抑制 MVQ 的燃烧。

此外,GFMCA 气相阻燃作用与二氧化硅隔热层的形成具有协同作用,在实际燃烧过程中,GFMCA 释放的惰性气体可使二氧化硅隔热层膨胀而形成阻隔性能优异的泡沫状保护层,进一步提高凝聚相阻燃效果。

3 结论

- (1)GFMCA 在硅橡胶中的分散性和稳定性比传统 MCA 明显提高,粒子无析出。
- (2)与 MCA/MVQ 硫化胶相比,GFMCA/MVQ 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率分别提高

20%和 118%,表现出更加优异的物理性能。

(3)GFMCA 与传统 MCA 对硅橡胶的阻燃作用基本相当,当添加量大于 30 份时,可通过 UL94 V-0 级(1.6 mm)。

参考文献:

[1] 黄文润. 热硫化硅橡胶[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2009,31-39,96.

[2] Petr Hron. Hydrophilisation of Silicone Rubber for Medical Applications[J]. Polymer International, 2003, 52: 1531-1539.

[3] 来国桥. 有机硅化学与工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 216-228.

[4] 李建隆, 王安营, 段继海, 等. 脱醇型 RTV-1 阻燃硅橡胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60(1): 20-24.

[5] Siska Hamd lani, Claire Longuet, Didier Perrin. Flame Retardancy of Silicone-based Materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 94(13): 465-495.

[6] Liu Yuan, Wang Qi. Melamine Cyanurate-microencapsulated Red Phosphorus Flame Retardant Unreinforced and Glass Fiber Reinforced Polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11): 3103-3109.

[7] 聂梅, 范召东. 阻燃防火硅橡胶的研究[J]. 化工新型材料, 2008, 36(2): 8-9.

[8] 韦震宇, 张立群, 田明. 硅橡胶阻燃技术研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 74-80.

[9] 李兴建, 王安营, 孙道兴. 无卤阻燃硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2012, 26(1): 48-52.

[10] 李兴建, 张宜恒, 孙道兴. 氢氧化镁/氢氧化铝/三聚氰胺磷酸盐协效无卤膨胀型阻燃硅橡胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60(6): 344-350.

[11] Kenichi Hayashida, Shin Tsuge, Hajime Ohtani. Flame Retardant Mechanism of Polydimethylsiloxane Material Containing Platinum Compound Studied by Analytical Pyrolysis Techniques and Alkaline Hydrolysis Gas Chromatography [J]. Polymer, 2003, 44(19): 5611-5616.

[12] 江皖兰. 阻燃剂对甲基乙烯基硅橡胶性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(8): 11-13.

[13] 王琪, 刘澜, 陈英红, 等. 分子复合三聚氰胺氰尿酸盐阻燃剂及其制备方法和用途[P]. 中国: CN 1515615A, 2004-07-28.

[14] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 等. 膨胀型阻燃剂对热硫化硅橡胶

阻燃性能的影响[J]. 弹性体, 2011, 21(4): 5-9.

[15] 邹德荣. 三聚氰胺对 RTV 硅橡胶阻燃性能的影响[J]. 有机硅材料, 2000, 14(4): 10-11.

[16] 刘渊. 通过分子复合改性三聚氰胺氰尿酸盐及对 PA6 阻燃性能的研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.

[17] 刘鹏举, 阳昊, 刘渊, 等. 高分散型三聚氰胺氰尿酸阻燃尼龙 66 的研究[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(3): 11-15.

[18] Tang Ho-Wai, Ng Kwan-Ming, Chui Stephen Sin-Yin. Analysis of Melamine Cyanurate in Urine Using Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(9): 3678-3682.

[19] Hillborgl H, Gedde U W. Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers[J]. Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, 6(5): 703-717.

[20] Edward D Weil, Veena Choudhary. Flame-retarding Plastics and Elastomers with Melamine[J]. Journal of Fire Science, 1995, 13(2): 104-126.

收稿日期: 2014-10-22

Flame Retardant Silicone Rubber Containing Melamine Cyanurate

LÜ Gao-peng, WANG Ning, LIU Yuan, WANG Qi

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Using lab-synthesized highly dispersible melamine cyanurate (GFMCA) as a flame retardant, the MVQ retardant materials were prepared, and the morphology and aggregation state of GFMCA, the flame retardant property and physical property of the MVQ compound were investigated. The results showed that, GFMCA possessed loose aggregation structure, showed outstanding dispersity and stability in MVQ, and had no blooming. The flame retardant properties of traditional melamine cyanurate (MCA)/MVQ and GFMCA/MVQ vulcanizates were similar, and when the addition level of flame retardant was 30 phr, both vulcanizates could achieve UL94 V-0 (1.6 mm). The physical property of GFMCA/MVQ vulcanizates was better. The tensile strength and elongation at break of GFMCA/MVQ vulcanizates were higher than MCA/MVQ vulcanizates by 20% and 118%, respectively. Overall, GFMCA/MVQ vulcanizates showed better comprehensive performance.

Key words: MVQ; melamine cyanurate; dispersion; flame retardant property; physical property

一种含氧化石墨烯橡胶复合材料

中图分类号 TQ336.4⁺2 文献标志码 D

由滁州旭中化工有限公司申请的专利(公开号 CN 103408855A, 公开日期 2013-11-27)“一种含氧化石墨烯橡胶复合材料”, 涉及的含氧化石墨烯橡胶复合材料配方为: 氯磺化聚乙烯橡胶(CSM) 100, 乙烯-乙酸乙酯橡胶(EVM) 10~15, 氢化丁腈橡胶(HNBR) 20~25, 氧化石墨烯 0.5~5, 硬质炭黑(平均粒径为 15~25 nm) 30~70, 氧化锌 3~6, 硬脂酸 3~6, 增塑剂 DOS 1~10, 稳定剂 NBC 0.5~4, 氧化铅 0.5~4, 不溶性硫黄 1~6, 促进剂 DPTT 1~4. 该复合材料采用 CSM、EVM 和低丙烯腈含量的 HNBR 并用, 使耐燃料油和耐低温性能得到平衡, 在-55℃下扭曲 2 000 次, 材料表面无裂纹及扭曲现象, 适合高寒低温地区使用。

(本刊编辑部 赵敏)

橡胶履带的生产装置

中图分类号: TQ330.4⁺6; TQ336.2 文献标志码: D

由陈良申请的专利(公开号 CN 104015284A, 公开日期 2014-09-03)“橡胶履带的生产装置”, 涉及的橡胶履带生产装置包括电控箱、高压泵站和压模机。其中, 压模机的机身下部安装 1 台高压油缸, 高压油缸上固定安装 1 个用来放置橡胶履带下部模具的下模安装板。机身上部固定安装一个用来放置橡胶履带上部模具的上模安装板, 上下模安装板的内部均设置电热管。电控箱上设置动力控制器和温度显示器。电控箱的动力控制器通过高压泵站与压模机的高压油缸连接。电控箱的温度显示器分别与设置在上下模安装板上的温度传感器连接。该发明实现了橡胶履带一次压模成型, 上下模安装板可适应不同规格型号的模具, 提高了设备的通过性和利用率。

(本刊编辑部 赵敏)