

含改性硅微粉硅橡胶阻燃抑烟研究

邓 军^{1,2*}, 闫 钰^{1,2}, 康付如^{1,2}, 吴长林³, 张 瓷^{1,2}

(1. 西安科技大学安全科学与工程学院, 西安 710054; 2. 西安科技大学 陕西省煤火灾害防治重点实验室, 西安 710054; 3. 惠州赛力珑新材料有限公司, 惠州 516000)

摘要:为进一步提升硅橡胶(SR)的阻燃性能,利用硅烷偶联剂对硅微粉(SF)进行表面改性,以改性后的 SF 为阻燃剂,制备出 SR 样品。通过扫描电子显微镜(SEM)对改性前后 SF 表面形貌进行表征,通过极限氧指数(LOI)、水平垂直测试、锥形量热仪(CCT)、烟密度测试(SDT)等手段研究 SR 复合材料力学性能、阻燃性能、抑烟性能。研究表明:添加相同质量的 SF 和改性 SF 时,含改性 SF 的 SR 力学性能明显提升。其中,含 21%(wt) 改性 SF/SR 复合材料的力学、阻燃性能综合最佳。与纯 SR 相比,改性 SF/SR 复合材料的 LOI 增加了 15%,热释放速率峰值降低 86%,火灾增长指数降低了 58%,最大烟密度降低 43%。

关键词:硅橡胶; 硅微粉; 阻燃性能; 抑烟性能; 力学性能

自上世纪 40 年代有机硅材料开始投入商业化生产以来,已发展成规模达数十亿美元的产业,市场上出现了众多硅橡胶(SR)产品^[1]。由于 SR 具有热释放速率低、成炭率高等优点,在航空航天、电子电气、机械及建筑等领域得到了广泛的应用^[2~4]。但 SR 分子链中含有大量的 C 和 H,使其本身具有可燃性,遇明火会持续燃烧,从而限制了其在某些特定领域的应用^[5,6]。因此,提高 SR 的阻燃性也变得尤为重要。

在目前的阻燃 SR 研究中,通常选择添加各种阻燃剂以达到阻燃目的,其中 SF 具有热稳定性优异、热扩散系数高和导热性好等特性。Fang 等^[7]以硫酸氢氧化镁水合物(MHSH)晶须为阻燃剂制备了无卤阻燃 SR 复合材料,发现 MHSH 晶须吸热降解释放水蒸气,形成纤维状镁质作为阻挡层,有效地提高 SR 复合材料的阻燃性能。Januszeewski 等^[8]使用两种不同结构的联苯磷酸盐制备出不同交联密度和侧链官能团数的 SR,讨论了 SR 阻燃性能与结构之间的关系。许美等^[9]以丁基橡胶为基料,以 SF、滑石粉为填充剂,加入炭黑、软化剂、硬脂酸等,制得的胶片具有耐热、高温不流淌、绝缘性好等特点。黄薇^[10]在 SR 中加入 SF,发现材料燃烧时产生大量炭渣,可阻止火焰继续蔓延。庄建煌等^[11]用甲基乙烯基硅橡胶、白炭黑、羟基硅油、2,4-二氯过氧化苯甲酰、硅氧烷、氢氧化铝和 SF 等,制得阻燃性能较好的橡胶自粘带。

SF 虽然阻燃性能优异,但与高聚物间的界面性质存在差异,相容性差,难以均匀分散^[12]。因此,对 SF 使用偶联剂进行表面改性,可以提高其与基体的相容性,一定程度上改善了 SR 的力学性能。本研究探究了将改性 SF 作为阻燃添加剂添加到 SR 中后,SR 的阻燃抑烟性能。

1 实验部分

1.1 原料

甲基乙烯基硅橡胶(110 胶,牌号 TNOF,黏度 10000mPa·s),广东超特新材料有限公司;硅微粉(型号 an06,二氧化硅含量 98.5%,密度 2.65g/cm³),1000 目,连云港安耐硅业有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷,(牌号 CG-V171,含量 98%,密度 0.97g/cm³),广州亿珩盛化工有限公司;六甲基二硅氮烷(HMDS,密度 0.774g/cm³),分析纯,上海硅友新材料科技有限公司;铂金催化剂,(浓度 3000ppm,密度 0.97g/

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.01.007

收稿:2019-04-11;修回:2019-10-09;

基金项目:国家自然科学基金重点项目(5177041548);

作者简介:邓军(1970-),男,博士,教授,教育部“长江学者”特聘教授,主要从事煤火灾害防治理论与技术的研究与应用;

* 通讯联系人:邓军(1970-),男,四川大竹人,教授,博士生导师。E-mail:dengj518@xust.edu.cn.

cm³), 中山市金鸿橡胶科技有限公司; 含氢硅油, (货号 MHX-1107, 含氢量 1.55%), 广州市聚成兆业有机硅原料有限公司; 乙炔基环己醇, (货号 PC00685), 分析纯, 广州卡芬生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

实验型行星搅拌机(XJB-5 型), 佛山市金银河机械设备有限公司; 油压机(SP-WI-FA-013 型), 矽加有机硅制品有限公司; 扫描电子显微镜(FEI QUANTA FEG450 型), 北京源海威科技有限公司; 电子拉力试验机(Z005 型), 高铁检测仪器有限公司; 氧指数测定仪(JF-3 型), 南京市江宁区分析仪厂; 建材烟密度燃烧试验机(JCY-2 型), 南京市江宁区分析仪厂; 锥形量热仪(EL3020 型), 莫帝斯燃烧技术有限公司; 水平垂直燃烧试验仪(AG5100A 型), 珠海市安规测试设备有限公司。

1.3 SF 的改性

称取适量偶联剂乙 烯基三甲氧基硅烷与六甲基二硅氮烷配置成一定浓度的醇水溶液。首先将 2.5kg 硅微粉按照 1:1:0.5 比例每半小时一次, 分三次加入行星搅拌机, 每次分别加入 1/3 配置好的醇水溶液, 随后在高温 130℃、真空抽水条件下高速搅拌 120min, 取出粉体进行干燥, 获得表面改性硅微粉。

1.4 阻燃 SR 的制备

将经过表面改性的 SF 与 110 甲基乙 烯基 SR(配比如表 1 所示)置于玻璃烧杯, 添加质量分数为 0.005% 的铂金催化剂、0.08% 的 1000mPa·s 含氢硅油、0.02% 的 20~30mPa·s 含氢硅油、0.0003% 抑制剂。取适量材料置于 20×120×2mm³ 的模具中, 之后在 135℃, 压力 1800Pa 条件下, 使用油压机加压硫化 15 分钟, 排气, 压制成测试所需样品。

表 1 材料配比
Table 1 Material ratio

试样	改性 SF 质量分数/%	SR 质量分数/%
SR	0	100
SR-1	7	93
SR-2	21	79
SR-3	35	65
SR-4	49	51

1.5 性能测试

扫描电子显微镜(SEM)测试: 依据 GB/T 19267.6, 测试功率为 30kV。
拉伸强度测试: 依据 GB/T 528-2009, 测试速率为 300mm/min, 拉伸性能试验试样为哑铃状试样。
断裂强度测试: 依据 GB/T 528-2009, 测试速率为 300mm/min, 断裂强度试样为哑铃状试样。
极限氧指数(LOI): 依据 GB/T 2406.2-2009, 测试样品尺寸为 100mm×10mm×2mm。
烟密度测试(SDT): 依据 GB/T 8323.2-2008, 测试样品尺寸为 75mm×75mm×2mm, 热辐射功率为 25kW·m²。
锥形量热仪(CCT): 依据 GB/T 16172-2007, 测试样品尺寸为 100mm×100mm×2mm, 热辐射功率选用 35kW·m²。
水平垂直燃烧: 依据标准 GB/T 2408-2008, 试样尺寸为 100mm×13mm×2mm。

2 结果与讨论

2.1 改性前后 SF 表面形貌

通过 SEM 来观察改性前后 SF 的表面形貌, 由图 1(a)可看出, 未改性的 SF 表面棱角突出, 团聚现象明显, 从(b)可看出改性 SF 的表面有所钝化, 而且分散均匀, 团聚现象有所改善, 体现出偶联剂对 SF 表

面形貌有较好的改良效果。

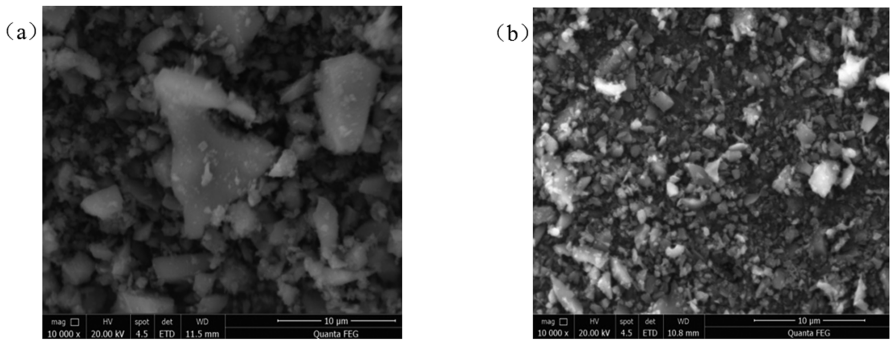


图 1 未改性 SF(a)和改性 SF(b)扫描电镜图片
Figure 1 SEM images of unmodified SF (a) and modified SF (b)

2.2 改性前后 SF/SR 复合材料的力学性能

改性前后 SF/SR 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率分别见图 2(a)和(b)。可以看出,改性后 SF/SR 复合材料的拉伸、断裂伸长率整体相较于未改性时提升,SF 添加量 35%时两组对比最为明显,拉伸强度由 2.137MPa 增加至 4.307MPa,断裂伸长率增长 37%。这是由于 SF 表面有大量的羟基,加入偶联剂后,与羟基反应,从而改变 SF 的性能,反应机理如图 3 所示。

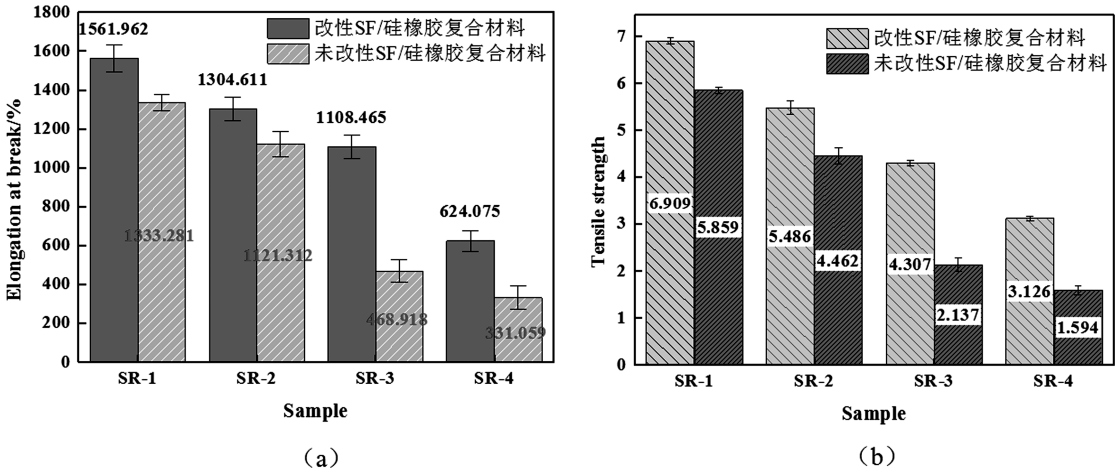


图 2 改性前后 SF/SR 复合材料拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)图
Figure 2 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of SF/SR composites before and after modification

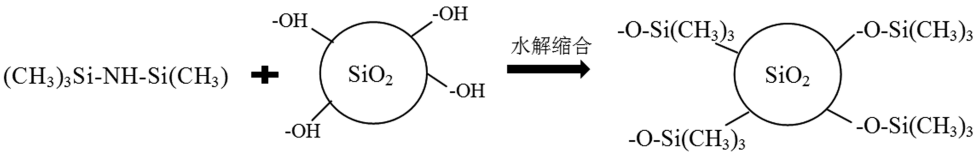


图 3 偶联剂改性 SF 反应机理
Figure 3 Reaction mechanism of SF modified by coupling agent

2.3 极限氧指数(LOI)与防火等级(UL-94)测试分析

通过极限氧指数来测试材料的可燃性。从表 2 可以看出,SR 的 LOI 仅为 28.3%,随着改性 SF 质量分数的增加,试样 LOI 也随之增大,其中 SR-1 至 SR-3 涨幅较小,每次增加 1%,当 SF 质量分数为 49%

时,SR-4 的 LOI 迅速上升,达到 37.5%,与之前三组上升趋势比较明显加快,由此可推测,当处理 SF 含量达到一定比例时,LOI 指数明显增高。

表 2 阻燃 SR 的 LOI 及 UL-94 测试结果
Table 2 LOI and UL94 test results of fire-retardant silicone rubber

试样	氧指数/ %	防火等级	现象	点燃时间/ s	热释放速率峰值(pHRR)/ (kW·m ⁻²)	总热释放量(THR)/ (MJ·m ⁻²)
SR	28.3	/	熔滴	53	162.27	16.56
SR-1	30.0	UL-94V-2	熔滴	64	109.02	14.7
SR-2	31.5	UL-94V-1	无熔滴	72	99.37	12.35
SR-3	32.5	UL-94V-1	无熔滴	73	87.18	12.01
SR-4	37.5	UL-94V-0	无熔滴	75	56.61	7.14

从 UL94 结果中发现 SR 不能通过 UL-94 测试,无法达到最低阻燃标准,SR-1 在进行水平垂直燃烧测试时出现熔滴现象,仅达到 UL-94V-2 标准,SR-2~SR-3 达到 UL-94V-1 标准,分析原因是由于 SF 作为阻燃剂,主要成分 SiO₂ 自身的耐热性良好,能在 SR 表面形成碳层,有效阻止热量的传递,且随着改性 SF 质量分数的增加防火效果逐渐提高。

2.4 锥形量热仪(CCT)测试分析

2.4.1 热释放速率(HRR) 热释放速率(HRR)是衡量火灾安全的最重要的参数,HRR 愈大,聚合物材料在火灾中的危险性就愈大^[13,14]。阻燃 SR 的 HRR 曲线如图 4 所示,从表 2 和图 4(a)可以看出,SR 在点燃后,HRR 迅速升高,出现尖锐峰,其峰值为 162.27kW/m²。在加入 SF 后,SR-1 至 SR-4 的 HRR 曲线峰值明显低于 SR,其中 SF 质量分数为 21%时,SR-2 的热释放速率峰值(pHRR)达到 99.37kW/m²,相对降低 39%。这是由于 SF 是结晶 SiO₂,Si-O 键的键能较高,使其熔点达到 1723℃,沸点达到 2230℃。因此当改性 SF 质量分数增加时,试样热释放速率整体降低。

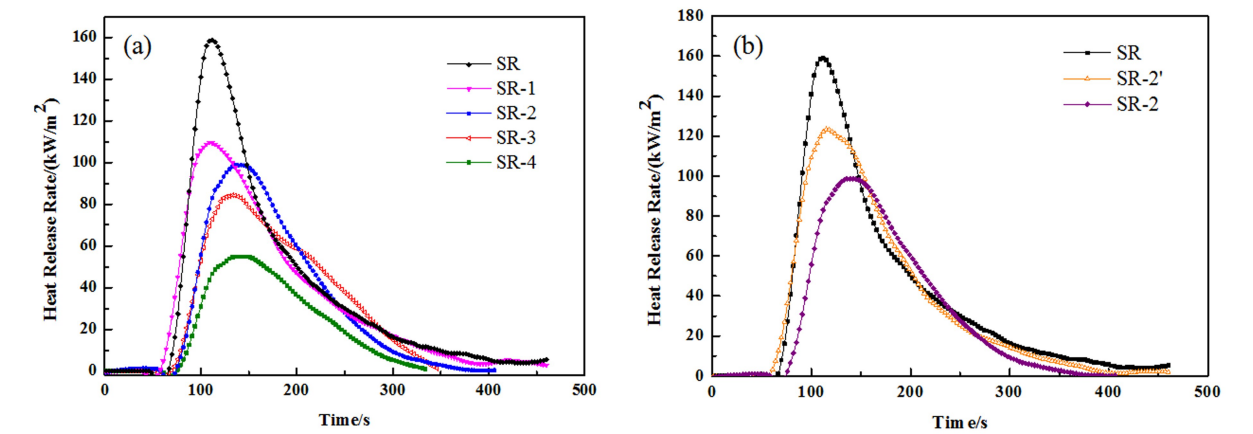


图 4 阻燃 SR HRR 图
Figure 4 Fire retardant silicone rubber HRR diagram

在不同的 SF 含量配比中,含 21%(wt)SF 的 SR 力学性能和阻燃性能相对较好,因此将 SR、SR-2' (含相同质量分数未改性 SF 的 SR)、SR-2 进行对比,由图(b)可看出添加相同质量分数的 SF 时,未改性 SF 的 HRR 曲线整体高于改性 SF,说明改性后 SF 在胶体中分散得更为均匀,整体阻燃效果强于未改性时。

2.4.2 总热释放(THR) 总热释放是指单位面积材料在燃烧过程中释放热量的总和^[15]。图 5 表示试

样 THR 曲线,相关数据如表 2 所示。可以看出,SR 在燃烧过程中总热释放最大,达到 $16.56\text{MJ}/\text{m}^2$,SR-1 至 SR-4 的总热释放随着改性 SF 质量分数的增加逐渐降低,曲线斜率越陡,表示火灾蔓延情况越严重,SR-2 和 SR-3 总体趋势相似,其中 SR-2 的 THR 略高于 SR-3,SR-4 的总热释放最小,为 $7.14\text{MJ}/\text{m}^2$ 。

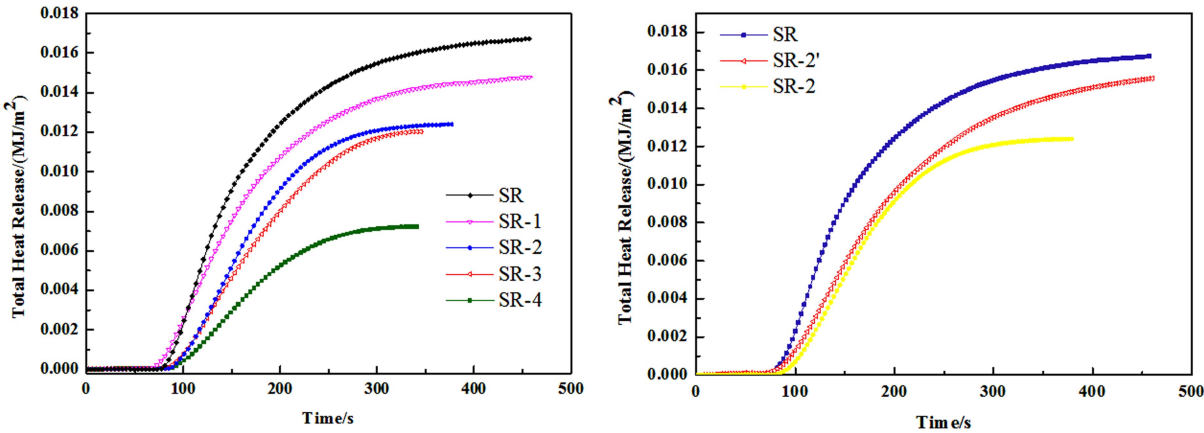


图 5 阻燃 SR 的 THR 图
Figure 5 THR diagram of flame retardant SR

对比 SR-2'和 SR-2,在 200s 前,两组曲线斜率基本相同,200s 之后 SR-2 的 THR 开始趋于稳定数值且明显低于 SR-2',而 SR-2'的 THR 仍在逐渐增长。偶联剂的加入使 SF 与 SR 形成更稳定的交联,从而延缓了胶体的热释放。

2.4.3 火灾性能指数(FPI)和火势增长指数(FGI) 将点燃时间与热释放速率峰值的比值定义为火灾性能指数(FPI),以此评价材料潜在的轰燃燃烧的威胁,FPI 越大,轰燃时间越长^[16]。由图 6 可看出,SR 的 FPI 仅为 $0.38(\text{m}^2\cdot\text{s})/\text{kW}$,SR-1~SR-3 呈线性增长,SR-4 上浮趋势明显增强,达到 $1.32\text{m}^2\cdot\text{s}/\text{kW}$,较原始试样 SR 增长 71%,含相同质量分数 SF 的 SR-2 比 SR-2'的 FPI 值略小。

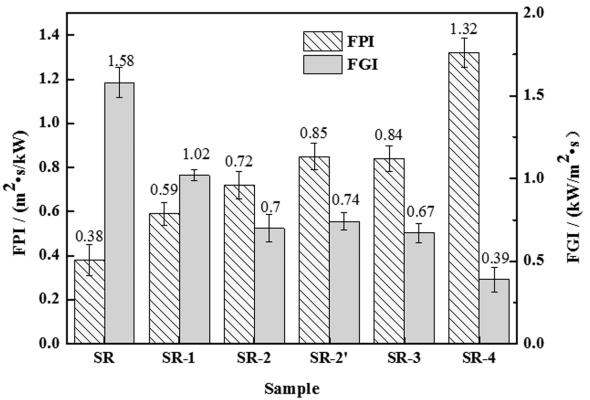


图 6 阻燃 SR FPI 和 FGI 图
Figure 6 Flame retardant silicone rubber FPI and FGI diagram

火势增长指数(FGI)表明材料对热反应的能力,指数越大,材料一旦暴露于过强的热环境着火燃烧速度越快,火势蔓延越迅速^[17]。图 6 中 SR 的火势增长指数为 $1.58\text{kW}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,随着改性 SF 质量分数的增加,SR-1~SR-4 的 FGI 逐步下降,SR-2'的 FGI 值接近 SR-2。

2.4.4 质量损失速率(Mass)和炭渣照片 图 7 表示试样在燃烧过程中质量随时间的变化率曲线。从图中可以看出 SR 质量损失最多,损失接近 30%;SR-1~SR-3 的质量损失随着 SF 质量分数的增加而缓慢减小,SR-4 下降趋势最为缓慢,质量损失率最少,损失了 10%,这与前面测得 HRR 和 THR 结果是吻

合的;SR-2'的曲线在 200s 前与 SR-2 几乎保持平行下降,200s 后 SR-2 曲线下降趋势减缓,说明偶联剂改性 SF 后,使材料的耐热性提高。

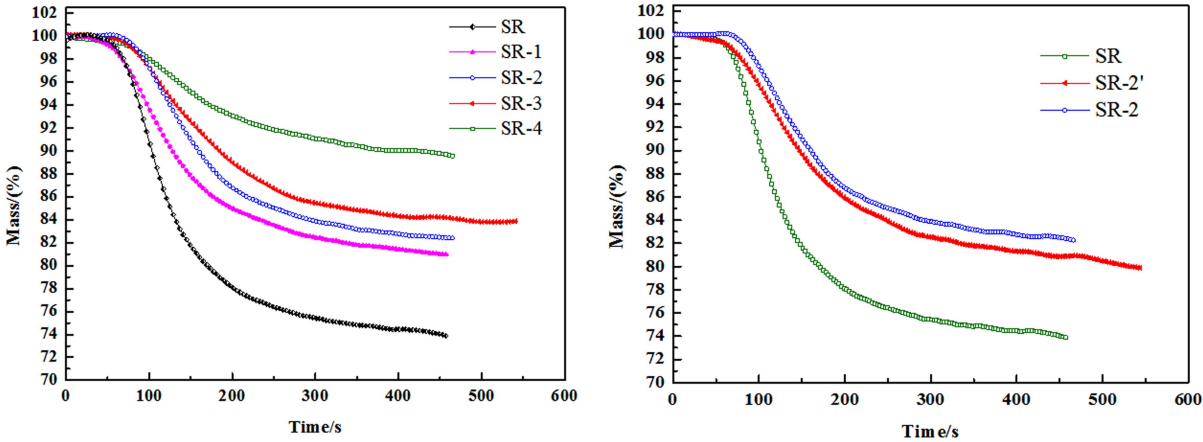


图 7 阻燃 SR 质量损失曲线图
Figure 7 Mass loss graph

图 8 样品的炭渣照片,可以看出,CCT 后,SR 的炭渣几乎无连续,SR-1~SR-4 均有炭渣残留,其中 SR-2 的炭层与前两组对比较为完整,SR-2'炭层完整性较差出现两处裂痕,与 Mass 的结果相符合。说明试样在燃烧过程中依赖于炭层的形成,炭层结构越紧密、完整,阻燃效果越好。

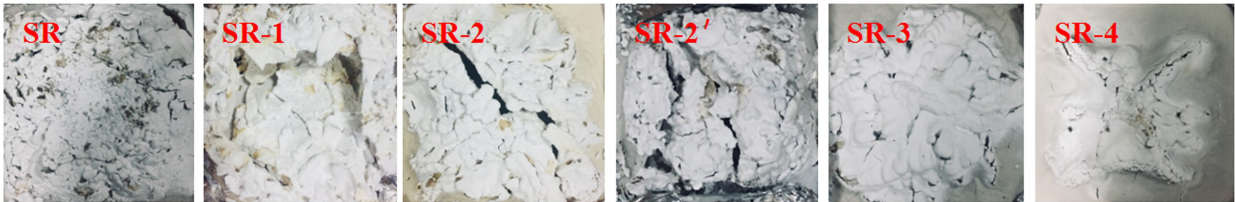


图 8 阻燃 SR 炭渣照片
Figure 8 Photograph of fire-retardant silicone rubber cinder

2.4.5 生烟速率(SPR)和总生烟量(TSR) 图 9 表示试样的生烟速率,可以看出 SR 的生烟速率曲线出现的峰值最大,为 $0.0496\text{m}^2/\text{s}$,随着改性 SF 质量分数的增加,SR-1 出现 SPR 峰值时间最快,随之快速降低;SR-2 曲线在出现第一个峰值后出现第二个峰值但略小于第一个峰值,在 $0.0235\text{m}^2/\text{s}$ 附近波动;SR-2'的生烟速率在 150s 远大于 SR-2,出现峰值的时间较 SR-2 提前约 20s,最大值达到 $0.0317\text{m}^2/\text{s}$,比 SR-2 峰值高 28%;SR-4 的 SPR 曲线整体波动较为平缓,峰值为 $0.0098\text{m}^2/\text{s}$,烟气产生量低于 SR,符合之前的 HRR 和 THR 数据。说明 SR 的燃烧表面有硅元素的存在,在材料与氧气发生燃烧反应时,硅元素的增加可以阻止氧元素的进入,从而减少烟气产生。

图 10 表示试样的总生烟量,从图中可以看出,SR 的总生烟量为 4.1m^2 ;在 200s 之前,SR-1 整体 TSR 大于 SR-2,SR-2'与 SR-2 保持相近的增长速度,但略高于 SR-2,而在 200s 之后 SR-2 的总生烟量略大于 SR-1,但与 SR-2'相比总生烟量开始缓慢增加,SR-4 总生烟量最小,为 1.2m^2 。

2.5 烟密度测试分析

材料的抑烟性可以通过烟密度测试来考察。从图 11 可以看出,SR 的最大烟密度(MSD)达到 34.38%,随着改性 SF 质量分数的增加,MSD 下降至 19.38%,降幅达到 44%,同时烟密度等级(SDR)也逐渐降低,可看出添加 SF 后 SDR 大幅减少,说明 SF 有助于炭层的形成,降低了可燃成分的含量。随着改性 SF 质量分数的增加,试样的生烟量逐渐减少,但当 SF 质量分数增加到一定量时,材料的烟密度趋

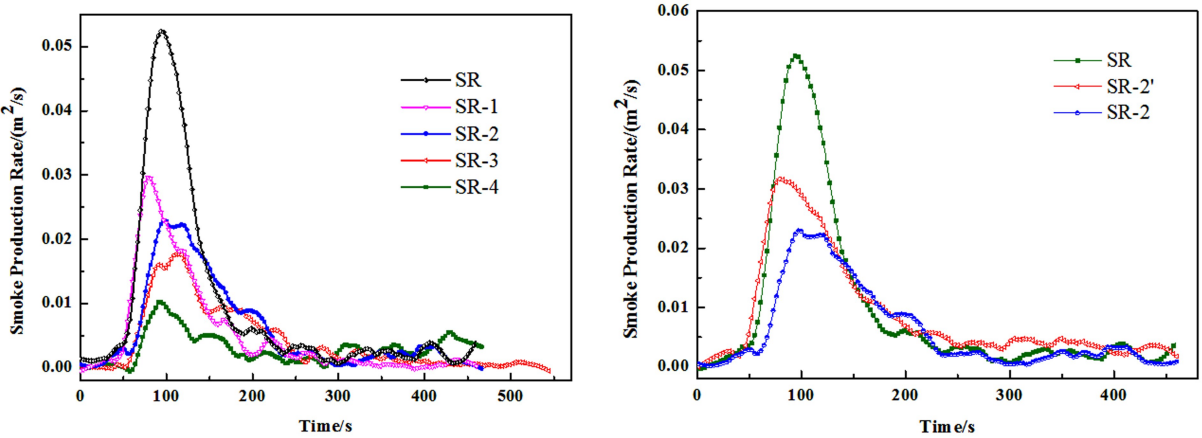


图 9 阻燃 SR 的 SPR 图

Figure 9 Flame retardant silicone rubber SPR diagram

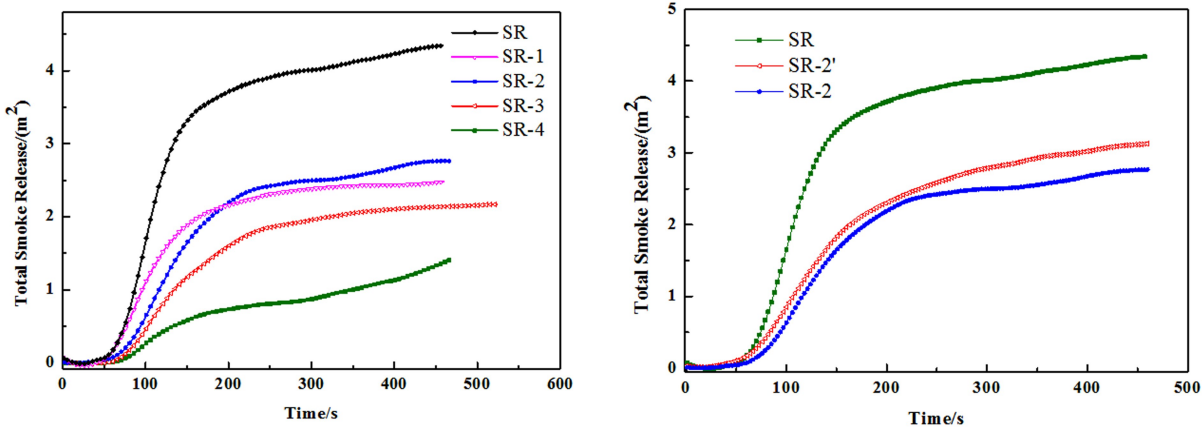


图 10 阻燃 SR MSD 和 SDR 图

Figure 10 Flame retardant silicone rubber MSD and SDR chart

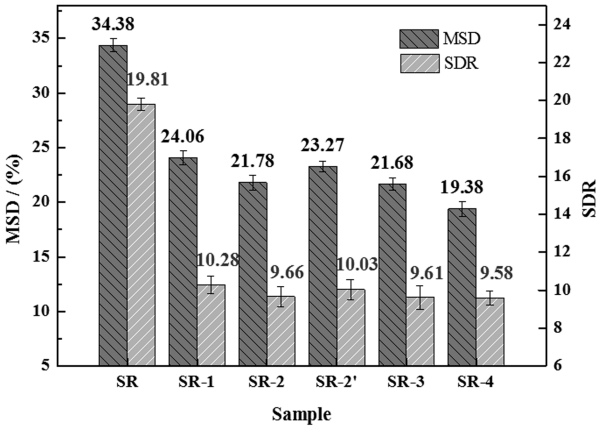


图 11 阻燃 SR 的 MSD 和 SDR 图

Figure 11 MSD and SDR diagrams of flame retardant SR

于稳定,几乎没有改变。

3 结 论

- (1)含 21%(wt)改性 SF/SR 复合材料的力学性能和阻燃性能综合最佳；
- (2)改性 SF 与未改性 SF 的表面形貌对比,边角钝化,分散较均匀,团聚现象得到改善；
- (3)添加改性 SF 可有效提高 SR 的阻燃性,添加量为 21%时,LOI 增加了 15%,热释放速率峰值降低 86%,火灾增长指数降低了 58%,最大烟密度降低 43%；
- (4)改性 SF 可以有效抑制燃烧过程中烟气的生成,21%(wt)试样的 MSD 与 SR 相比降低近 40%,SDR 由 19.81 减少至 9.66,生烟速率和总生烟量也明显低于 SR,燃烧形成的炭层有效的隔绝了氧气。

参考文献：

[1] 李兴建,王安营,孙道兴. 有机硅材料,2012, 26(1):48~52.

[2] Hshieh F Y, Buch R R. Fire Mater, 1997, 21(6):265~270.

[3] Hanu L G, Simon G P, Mansouri J. J Mater Process Technol, 2004, 153/154(1):401~407.

[4] Buch R R. Fire Saf J, 1991, 17(1):1~12.

[5] 孙名伟,刘涛,马凤国. 有机硅材料, 2014,4:326~333.

[6] 李建龙,王安营,段继海. 橡胶工业, 2013, 60(1):20~24.

[7] Fang S, Hu Y, Song L. J Mater Sci, 2008, 43(3):1057~1062.

[8] Januszewski R, Dutkiewicz M, Maciejewski H. React Funct Polym, 2018, 123:1~9.

[9] 许美,王芬林,王兴绪. 中国专利:94111223,1994-09-28.

[10] 黄薇. 合成橡胶工业, 1985,5:47~51.

[11] 庄建煌,丘善棋,张均明,邱邵辉. 有机硅材料,2017, 31(6):443~446.

[12] 刘建飞,周庆军,丛培良,陈栓发. 硅酸盐通报, 2014, 33(8):2032~2037.

[13] Li L, Qian Y, Jiao C M. Iran Polym J, 2012,21(9): 557~568.

[14] Zanetti M, Camino G, Thomann R. Polymer, 2001, 42(10): 4501~4507.

[15] 李斌,王建祺. 高分子材料科学与工程,1998,5:16~20.

[16] 曹伟城,王林江,谢襄漓. 材料导报, 2012, 26(16):120~124.

[17] 舒中俊,徐晓楠,杨守生,王勇. 高分子通报, 2006,5:37~44.

Study on Flame Retardant and Smoke Suppression Properties of
Silicone Rubber Containing Modified Silica Powder

DENG Jun^{1,2*}, YAN Yu^{1,2}, KANG Fu-ru^{1,2}, WU Chang-lin³, ZHANG Ci^{1,2}

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China ;
2. Shaanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and Technology,
Xi'an 710054, China ; 3. Huizhou Salirone New Material Co. Ltd , Huizhou 516000, China)

Abstract:In order to further improve the flame retardant performance of silicone rubber (SR), the surface modification of silicon powder (SF) was carried out with silane coupling agent. The surface morphology of SR composite was characterized by scanning electron microscope (SEM). The mechanical properties, flame retardant properties and smoke suppression properties of SR composite were studied by LOI, horizontal and vertical test, cone calorimeter (CCT), smoke density test (SDT) and other means. The results showed that the mechanical properties of SR with modified SF were significantly improved when the same quality SF or modified SF was added. Among them, 21%(wt) modified SF/SR composite has the best mechanical and flame retardant properties. Compared with pure SR, the LOI of modified SF/SR composite increased by 15%, pHRR decreased by 86%, the fire growth index decreased by 58%, and the maximum smoke density decreased by 43%.

Key words:Silicone rubber; Silica powder; Flame retardant; Smoke suppression; Mechanical properties