

阻燃及可瓷化硅橡胶成炭结构的研究进展

汪聪颖¹, 洪玲^{1*}, 陈栋梁²

(1. 上海大学理学院化学系, 上海 200444; 2. 上海火克新材料有限公司, 上海 200438)

摘要:简单介绍了硅橡胶的阻燃和瓷化机理。依据阻燃剂、填料及炭层结构的不同,将硅橡胶分为阻燃和可瓷化两大类,综述了阻燃硅橡胶和可瓷化硅橡胶的阻燃性能和成炭结构的研究进展。分析表明:添加物理或化学膨胀型阻燃剂的硅橡胶,燃烧过程中形成的炭层疏松多孔,阻燃隔热性能优异,但炭层强度差;添加非膨胀型阻燃剂的硅橡胶,炭层结构相对密实,但表面不平整,存在孔洞和裂缝,阻燃效果不好;添加可瓷化填料的硅橡胶燃烧形成的陶瓷炭层坚硬而致密,具有优异的耐火持久性,但在隔绝热量方面不如膨胀炭层。炭层的疏松隔热与坚固耐久兼顾是阻燃硅橡胶未来可能的发展方向。

关键词:硅橡胶; 成炭结构; 阻燃; 可瓷化

引言

硅橡胶从上世纪40年代问世到今天,由于其特殊的分子结构和优异的综合性能,从有机硅产品中脱颖而出,成为当今市场上不可替代的一种高分子材料。硅橡胶具有的耐高低温性能、耐老化性能、生理惰性等特点,使其广泛地应用于人们的生产生活、国防、医疗等领域,小到儿童玩具,大到航空航天领域的密封胶。但是,硅橡胶具有可燃性,一旦被点燃,它会持续燃烧,燃烧之后的炭层几乎没有力学强度,这一缺点限制了它的应用。针对硅橡胶阻燃性能以及燃烧产物力学强度差的问题,研究者进行了大量的研究工作,出现了阻燃硅橡胶和可瓷化硅橡胶。阻燃硅橡胶一般是向硅橡胶中添加阻燃剂,侧重于阻燃性能,可瓷化硅橡胶是向硅橡胶中添加成瓷填料和助熔剂,侧重于燃烧之后形成的炭层的力学强度。本文综述了上述两种硅橡胶材料燃烧后形成的炭层结构的研究进展。

1 阻燃硅橡胶

改善硅橡胶阻燃性能的一种简单有效的方法是在硅橡胶中添加阻燃剂。在燃烧的过程中,阻燃剂分解释放的水蒸气带走部分的热量,释放出的惰性气体会稀释可燃物周围的氧气浓度,同时在硅橡胶表面形成一层炭层,阻止热量向材料内部传递,隔绝可燃性气体与基体材料的接触,由此达到阻燃的目的。

1.1 添加膨胀型阻燃剂的硅橡胶

膨胀型阻燃剂(IFR)具有无卤、无毒、阻燃效率高等特点,符合绿色环保理念,成为阻燃剂领域的研究热点。近年来,经过研究者的研究与合成,膨胀型阻燃剂家族不断扩大。IFR在燃烧过程中使体系膨胀发泡形成疏松多孔的膨胀炭层,多孔的膨胀炭层隔热性能良好。根据形成炭层的方式不同,将膨胀型阻燃剂分为物理膨胀型阻燃剂和化学膨胀型阻燃剂。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.04.001

收稿:2019-07-08;修回:2019-10-12;

基金项目:上海火克新材料有限公司研发基金(18H02160);

作者简介:汪聪颖(1994-),女,硕士研究生;

* 通讯联系人:洪玲(1971-),女,副教授,主要从事聚合物基阻燃、密封及阻尼材料的研究。E-mail: HongL99@shu.edu.cn.

1.1.1 物理膨胀型阻燃剂(PIFR) 随着温度的升高,PIFR 自身能发生膨胀,从而在材料表面形成一层膨胀炭层。可膨胀石墨(EG)是一种比较常用的物理膨胀阻燃剂,它在燃烧的过程中,体积迅速膨胀,形成大量的具有蠕虫状结构的疏松、多孔、柔软的绝缘炭层,隔热性能和耐高温性能优异^[1],但是形成的炭层强度较差,甚至在对流作用下发生掉落,不能持久的抵抗火焰的侵蚀。

孙凤勤等^[2]研究了 EG 的粒径、含量对单组份室温硫化硅橡胶性能的影响。结果表明,当加入 5% 的 EG 时,硅橡胶的阻燃性能就达到 UL94V-0 级,离火燃烧时间 1~2s。把 EG 的含量提高至 10%,可以达到离火自熄。从燃烧之后的 SEM 图(见图 1)发现,加入了 EG 的硅橡胶是一种类蠕虫样疏松的多孔结构,这种结构可以起到一种隔绝火焰和热量传播的作用,能有效提高硅橡胶的阻燃性能;粒径大的 EG 燃烧时膨胀度大,炭层隔热效果好。

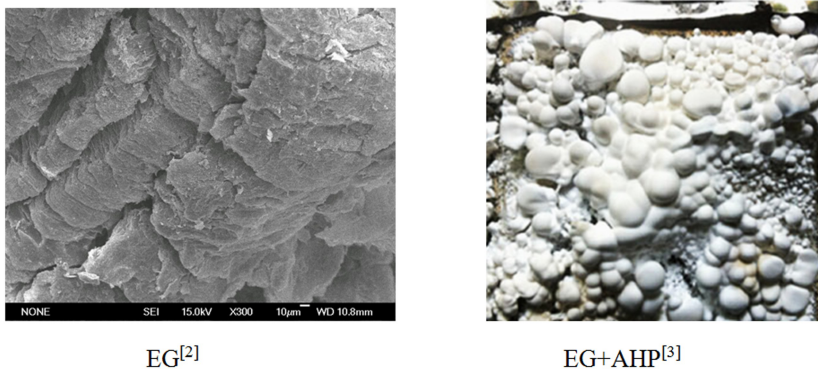


图 1 添加 EG 或 EG/AHP 的硅橡胶燃烧后的炭层形貌

Figure 1 Morphology of carbon layer after combustion of silicone rubber adding EG or EG/APP

Chen 等^[3]研究了 EG 与次磷酸铝(AHP)对硅橡胶阻燃性能的协同作用。研究表明,未添加 AHP 和 EG 的硅橡胶燃烧后形成的炭层有较多的裂缝,不能阻止可燃气体释放到火焰区;加入 AHP 的硅橡胶与单纯的硅橡胶相比,炭层变得紧密连续,而且随着 EG 含量的增加,炭层致密度增加,EG 的物理膨胀和 AHP 的催化炭化的共同作用提高硅橡胶材料的阻燃性能。

1.1.2 化学膨胀型阻燃剂(CIFR) CIFR 有两大类:由酸源、炭源和气源按一定比例混合制成和酸源、炭源和气源集中到一个分子上的三源一体 IFR。它在燃烧的过程中所表现出的阻燃性能由三个部分共同实现。酸源受热分解产生无机酸,如聚磷酸铵受热释放出的聚磷酸、偏聚磷酸,无机酸能与炭源发生酯化反应;气源分解释放的惰性气体与水蒸气促使体系膨胀发泡;酯类化合物和多元醇脱水炭化形成碳残留物,与此同时,释放出的水蒸气使体系进一步发泡;最终,添加 CIFR 的硅橡胶燃烧之后形成一层多孔的泡沫炭层^[4]。

丁勇等^[5]研究了 APP 以及磷腈类衍生物改性磷酸锆(F-ZrP)复配 APP 对硅橡胶阻燃性能的影响。燃烧后的炭层结构如图 2 所示,SR/APP 样品炭层的外表面都是松散的结构,炭层内表面崎岖不平,有大量泡孔和裂纹,未形成完整的阻隔层。当 1 份 F-ZrP 和 19 份 APP 复配使用(SR/APP/F-ZrP-1),材料阻燃性能能得到明显改善。SR/APP/F-ZrP-1 样品炭层的外表面也是松散的结构,但相对平整;其炭层内表面平整、致密、紧实,泡孔和裂纹减少,说明 F-ZrP 和 APP 复配能促进形成完整均匀的炭层。

李兴建等^[6]以 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ /三聚氰胺磷酸盐(MP)作为阻燃体系制备无卤膨胀型阻燃硅橡胶。结果表明, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ /MP 可以产生协同阻燃作用。如图 3 所示,当 MP 的用量比较大时,燃烧形成的炭层结构较致密,硬度比 SiO_2 的熔融物稍大;MP 与金属氢氧化物用量相同时,形成的炭层是均匀、致密的片状结构,结构的上面存在有团聚的二氧化硅;MP 用量较小时,形成的炭层主要是 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 共熔物, $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒较大且松散,将团聚的 SiO_2 隔离开来,形成的炭层很不均匀,不致密。

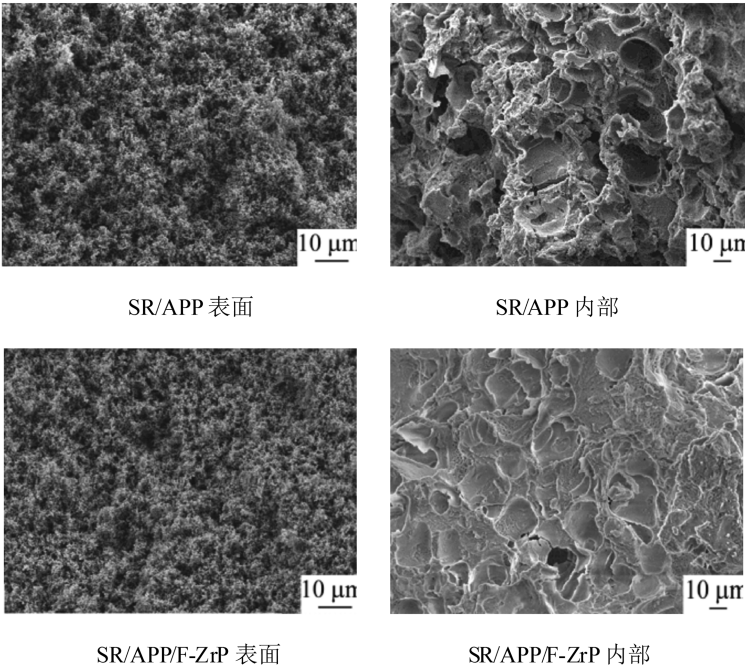


图 2 硅橡胶中添加 APP 或 APP/F-ZrP 后残炭层的表面和内部形貌^[5]

Figure 2 Surface and internal morphology of the carbon residue of silicone rubber added with APP or APP/F-ZrP^[5]

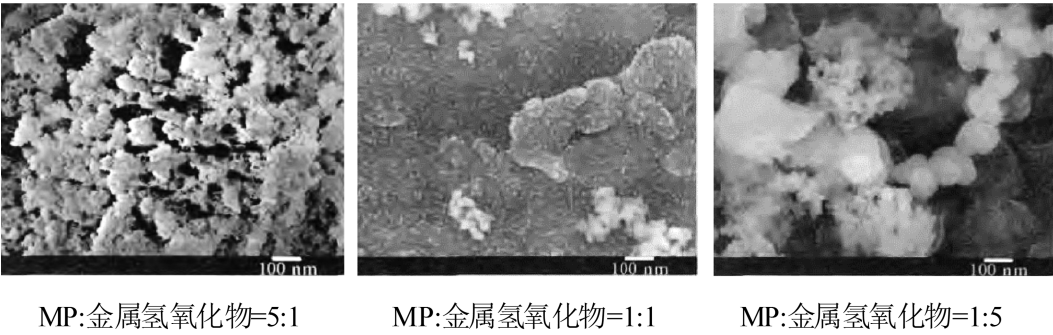


图 3 硅橡胶中添加 MP 和金属氢氧化物燃烧后的炭层形貌^[5]

Figure 3 Morphology of carbon layer after burning of silicone rubber with added MP and metal hydroxide^[5]

龙湘菊等^[7]研究了聚磷酸铵 (APP) 和三聚氰胺 (MEL) 复配对硅橡胶性能的影响。SEM 照片显示,单纯的硅橡胶的残炭层没有气孔,添加膨胀阻燃剂的硅橡胶出现大小不一的气孔且 SR/APP 的气孔量比 SR/APP/MEL 少,说明 APP 与 MEL 复配阻燃硅橡胶,MEL 在高温下会分解出不可燃烧的挥发气体,从而使高温下熔融状态的物质发生发泡和膨胀,进而提高气相阻燃效果,更好地减缓火焰蔓延。

Qi 等^[8]研究了六苯氧环三磷腈 (HPCP) 与 APP 组成的膨胀型阻燃剂 (IFR) 对甲基乙烯基硅橡胶 (VMQ) 阻燃性能的影响。研究表明,当添加 30% (wt) 的 IFR, HPCP : APP 为 1 : 1 时, VMQ 复合材料极限氧指数最高为 30.6%, 达到 UL94V-0 级。炭层的 SEM 显示纯的 VMQ 炭层疏松存在许多小孔。而 HPCP : APP 为 1 : 1 时, 形成的是致密的片状炭层结构, 能够有效提高 VMQ 的阻燃性。

1.2 添加非膨胀型阻燃剂的硅橡胶

许妃娟等^[9]对比研究了常规无机阻燃剂/硅橡胶复合材料的阻燃性能。测试结果显示: 添加

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的好,添加 Al_2O_3 没有阻燃效果,而添加 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的阻燃效果不如 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。样品残炭 SEM 分析显示:SR/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 样品,随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的增加,炭层结构更密实,覆盖面积变大,残炭量增多;大量添加 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,样品炭层结构密实,但出现团聚现象,存在大块颗粒,由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与生胶相容性差分散不均匀,阻燃效果差;SR/ Fe_2O_3 样品燃烧残炭量少,结构疏松不均一,孔洞多,没有明显阻燃效果。

Zhuo 等^[10]评估了三水合氧化铝(ATH)和红磷(RP)在硅橡胶中的协同阻燃作用。研究发现,仅含 39%(wt)ATH 的硅橡胶不具有良好的阻燃性能。数码照片(见图 4)显示,炭层表面都不平整,存在孔洞和裂缝。单纯 SR 燃烧后,炭层疏松度小,加入 ATH 后,炭层的疏松度增加,但孔洞大,加入 1%(wt)RP 可以促进炭层表面变得更均匀,能在整个燃烧过程中保护材料。随着 RP 的增多,炭层变脆,不能有效地阻隔热量的传递和气体的扩散。

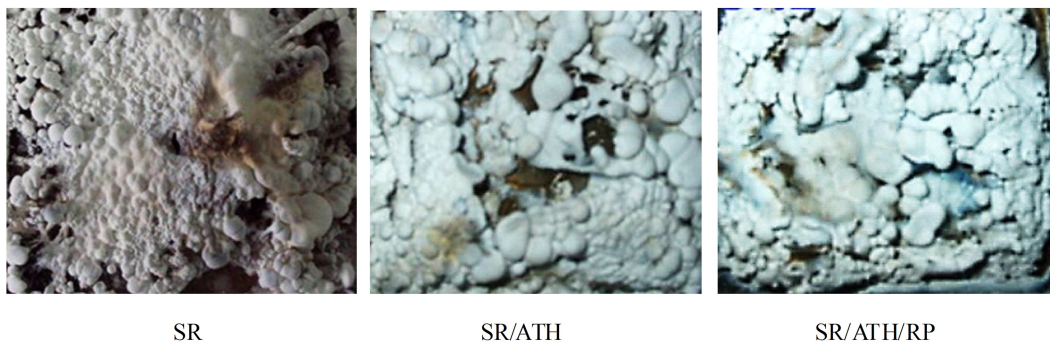


图 4 单纯的硅橡胶与添加了 ATH,RP/ATH 的硅橡胶的炭层的数码照片^[10]

Figure 4 Digital photo of carbon layer of pure silicon rubber and silicone rubber with ATH, RP/ATH added^[10]

Zhang 等^[11]通过将 1,2,2,6,6-五甲基-4-乙烯基二乙氧基硅氧基哌啶(PMVP)插入 α -磷酸锆(α -ZrP)中制备功能化磷酸锆(F-ZrP),并对比研究了分别添加 4 份上述三种物质对加成型液态硅橡胶(ALSR)成炭结构的影响。如图 5 所示,数码照片(宏观结构):纯的 ALSR 炭层呈碎片状,是松散的非晶态 SiO_2 ,ALSR/PMVP 的炭层松散,存在许多孔洞和裂纹,而 ALSR/ α -ZrP 的炭层相对完整,但是凹凸不平、多孔,ALSR/F-ZrP 的炭层完整而密实。SEM 图像(微观结构):ALSR 和 ALSR/PMVP 的炭层都是蓬松多孔的结构,说明 PMVP 不能提高炭层的质量。ALSR/ α -ZrP 残炭连续而平坦,但是有一些裂纹,表明 α -ZrP 在一定程度上能提高炭层质量。ALSR/F-ZrP 炭层连续、光滑而紧凑,形成了一个很好的物理屏障。

2 可瓷化硅橡胶

可瓷化硅橡胶是在硅橡胶基体中添加成瓷填料、助熔剂以及其它添加助剂等而制成的新型防火材料。在常温下它具有硅橡胶的优良性能,如弹性和力学性能^[12]。在遭遇火焰燃烧时,硅橡胶基体分解形成 SiO_2 粉末;当温度升高至助熔剂的熔点时,助熔剂熔融成液相将 SiO_2 粉末和成瓷填料颗粒粘结起来形成一个整体;若硅橡胶中添加了硅酸盐类的填料, SiO_2 粉末还可以和硅酸盐类填料发生反应形成“低共熔混合物”,这种物质也能将 SiO_2 粒子和填料粒子粘结成整体,最终冷却固化形成均一的、多孔的、坚硬的陶瓷层,可以抵抗外力的入侵,具有耐火持久性,如可瓷化硅橡胶应用于电线电缆领域,遭遇火灾瓷化后可以抵抗高压水枪的冲击而不被破坏^[13]。

可瓷化硅橡胶常用的成瓷填料有云母、硅灰石、高岭土等的无机硅酸盐类,可以单独使用,也可以并用。并用时,燃烧后形成的陶瓷层更加致密而均匀^[14,15]。

2.1 云母为成瓷填料

Mansouri 等^[16]研究了温度对硅云母复合材料的微观结构的影响。烧蚀后样品表面的微观结构显

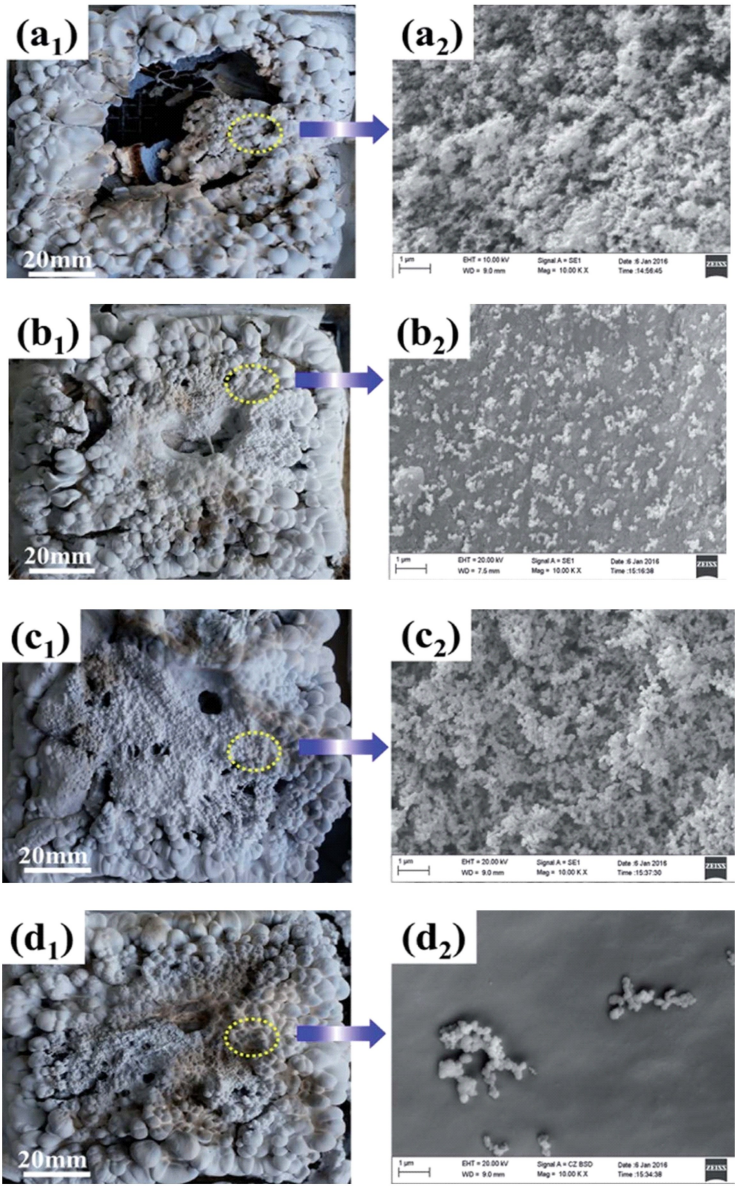


图 5 ALSR (a)、ALSR/a-ZrP (b)、ALSR/PMVP (c)和 ALSR/F-ZrP(d)的残炭层的数码照片和 SEM 图^[11]
Figure 5 Digital photos and SEM images of the carbon residue of ALSR (a), ALSR/a-ZrP (b),
ALSR/PMVP (c) and ALSR/F-ZrP (d)^[11]

示,在较高温度下,热解试样所形成的陶瓷层更加致密。内部结构表明,随着烧蚀温度的提高,陶瓷层的内部结构发生了显著的变化。如图 6 所示,在 600℃ 时,热解产物和填料之间发生的烧结或共晶反应较少,基质似乎形成了一种相互之间无约束的致密粉末;与此相反,在 1000℃,云母片边缘融化并扩散到基体中,粘结成一个整体,形成泡沫体结构。相比较而言,1000℃ 形成的陶瓷层弯曲强度远高于 600℃,更为耐烧。

李函坚等^[17]以 MVQ 为基体、云母为成瓷填料、低熔点玻璃粉为助熔剂制备云母/玻璃粉陶瓷化硅橡胶,陶瓷体冲击断面的形貌分析(见图 7)结果表明:玻璃粉软化点为 320℃、650℃ 和 850℃ 对应陶瓷体断面有很多较大的缝隙,致密性较差。软化点为 480℃ 的玻璃粉对应的陶瓷体断面均匀分布着许多微小的孔洞,致密性能良好。玻璃粉用量增加,陶瓷体断面形成连续相,裂纹明显减少,微孔数量显著增多,呈

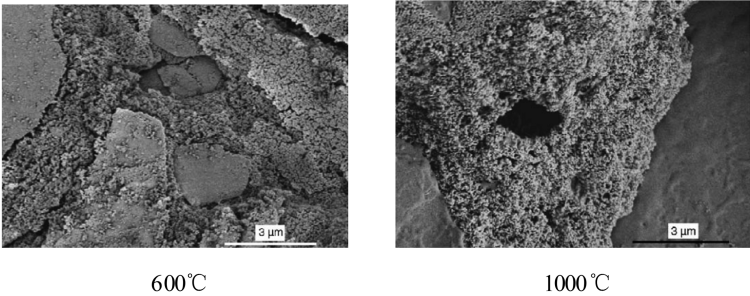


图 6 硅云母复合材料陶瓷层的内部结构图^[16]

Figure 6 Internal structure diagram of ceramic layer of silicon mica composite^[16]

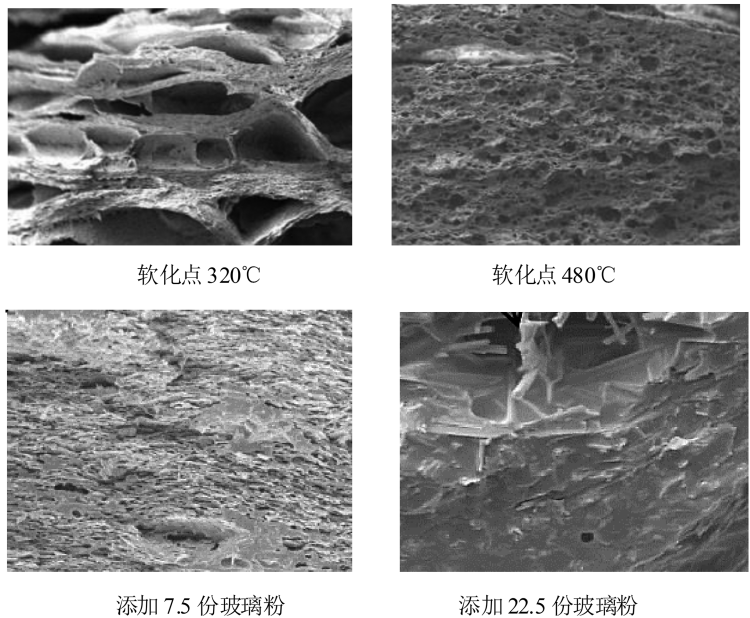


图 7 陶瓷体冲击断面的形貌^[17]

Figure 7 Morphology of the impact section of ceramic body^[17]

现液相“桥接”的结构更明显,整体致密性提高。

2.2 硅灰石为成瓷填料

Lin 等^[18]研究了硅酸铝陶瓷纤维(ASF)和针状硅灰石(AW)对硅橡胶热稳定性和烧蚀性能的影响。如图 8 所示,未添加 ASF 和 AW 的硅橡胶陶瓷层截面有很多大的裂缝,加入 ASF 或 AW 之后,陶瓷层孔洞变小,变得致密,有利于复合材料的抗烧蚀性能。当 ASF/AW 为 20/40 份时,形成的陶瓷层密度最大,质量最好,烧蚀性能最佳。

2.3 高岭土为成瓷填料

张曦等^[19]以甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)为基体,高岭土为成瓷填料,低熔点玻璃粉为助熔剂制备可瓷化硅橡胶复合材料。如图 9 所示,经过 600℃煅烧处理,材料结构松散,有大量的粉末状颗粒,表明温度还未达到玻璃粉的软化点,未出现共熔反应。温度升至 800℃,陶瓷层断面致密、完整,有少数光亮的熔融球状物,没有明显的孔洞和裂缝,说明玻璃粉受热部分熔化。温度达到 1000℃,出现了大量的熔融球状物,基体和高岭土粘结在一起。温度达到 1200℃,形成致密坚硬的陶瓷层,内部分布着许多小孔。当高岭土添加量为 40%(wt)时,陶瓷层最为完整致密,强度最高。

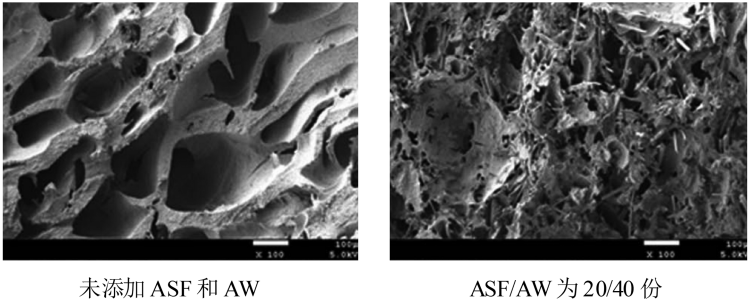


图 8 陶瓷层截面的形貌^[18]

Figure 8 Morphology of the cross section of the ceramic layer^[18]

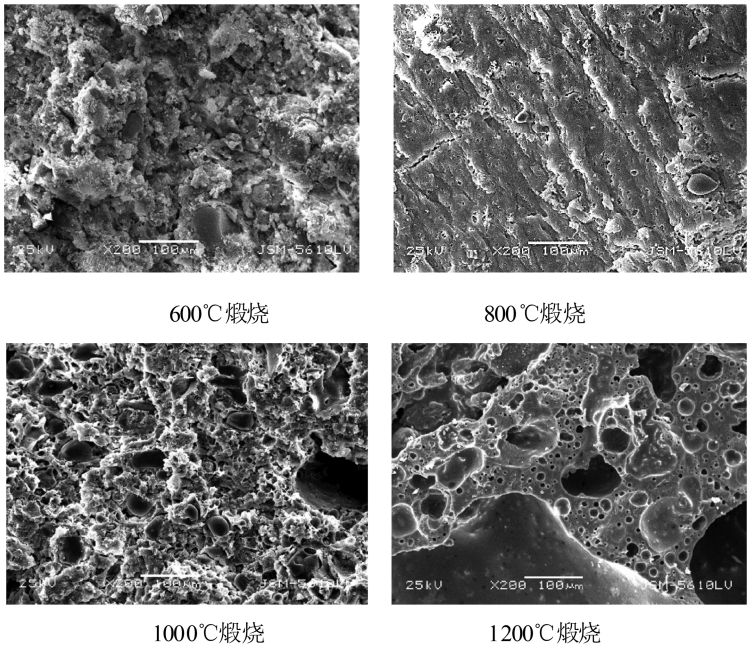


图 9 不同温度煅烧下高岭土/低熔点玻璃粉/VMQ 断面形貌^[20]

Figure 9 The sectional morphology of kaolin/low melting point glass powder/VMQ under different temperature calcination^[20]

2. 4 黏土为成瓷填料

苏柳梅等^[20]以黏土为填料、低熔点玻璃粉为结构控制剂制备硅橡胶/黏土可瓷化高分子复合材料，并通过热分析技术研究了材料的热稳定性。研究表明，黏土可以改善硅橡胶的热稳定性，使其分解温度提高 100℃ 左右。如图 10 所示，复合材料经过 600℃ 煅烧，陶瓷残余物是絮状不致密的结构，没有形成自支撑骨架；经过 1200℃ 烧蚀得到的陶瓷层致密坚硬，断面出现孔洞，呈现出网状结构。未添加玻璃粉的硅橡胶陶瓷层形成大量的孔洞，连接相比较少；添加玻璃粉的硅橡胶陶瓷层孔洞较少，连续相多，形成整片的连接骨架，结构致密，有助于阻止火焰的蔓延，提高耐火持久性。

3 结论和展望

硅橡胶在电子电器、航空航天等领域应用广泛，随着科技的发展，人们对于硅橡胶提出了更高的要求，包括防火安全方面。阻燃硅橡胶燃烧后形成多孔膨胀炭层，阻燃隔热性能优异，但炭层力学强度差，

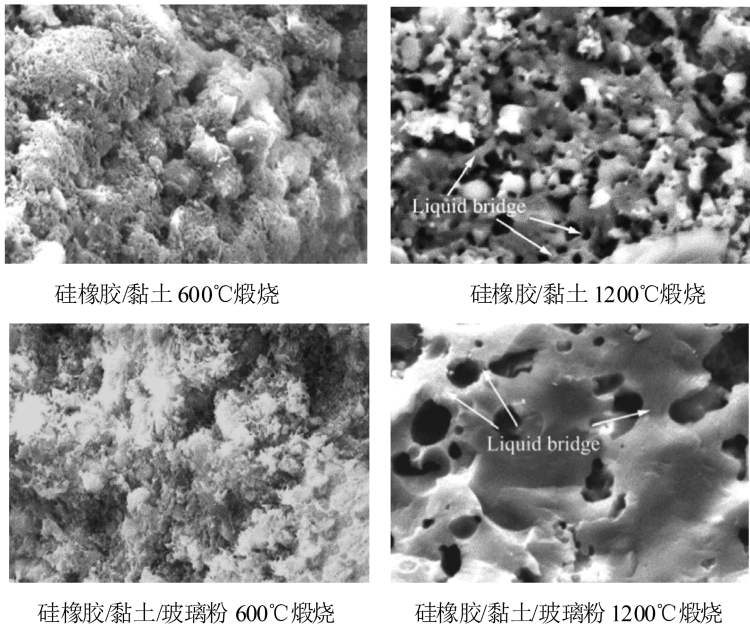


图 10 硅橡胶煅烧后的微观形貌^[20]

Figure 10 Microscopic morphology of calcined silicon rubber^[20]

在燃烧的过程中逐渐掉落,受到外力作用很容易被破坏,耐火持久性差。可瓷化硅橡胶受热形成的陶瓷层坚硬、密实,能抵御一定外力的入侵,耐火持久性能优异,但在隔绝热量传递方面不如膨胀炭层。随着的研究的深入,将二者结合,既具有优异的阻燃性能,又能抵御外力的入侵是耐火硅橡胶领域发展的趋势之一。

参考文献:

[1] Chen X L, Zhuo J L, Song W K, Jiao C M, Qian Y, Li S X. Polym Adv Technol, 2015, 25(12):1530~1537.

[2] 孙凤勤,洪玲. 化学通报, 2011, 74(4):376~379.

[3] Chen X L, Song W K, Liu J B, Jiao C M, Qian Y. J. Therm Anal Calorim, 2015, 120(3):1819~1826.

[4] 韦刘洋,梁基照. 特种橡胶制品, 2016,4:54~59.

[5] 丁勇,罗远芳,薛锋,贾志欣,贾德民. 高分子学报, 2017,11:1796~1805.

[6] 李兴建,张宜恒,孙道兴. 橡胶工业, 2013, 60(6):344~350.

[7] 龙湘菊. 无卤阻燃硅橡胶的制备与性能研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2015.

[8] Qi J J, Wen Q Z, Zhu J H. JCR, 2019, 249:62~65.

[9] 许妃娟. 无卤硅橡胶阻燃复合材料的制备. 南昌:南昌大学硕士学位论文, 2010.

[10] Zhuo J L, Dong J, Jiao C M, Chen X L. Plast Rubber Compos, 2013, 42(6):239~243.

[11] Zhang Y J, Zeng X R, Lai X J, Li H Q. RSC Adv, 2018, 8(1):111~121.

[12] 季辰焘,王金合,宋佳男,杨明瑾,施利毅. 功能材料, 2015, 46(4):4001~4008.

[13] 杨志国. 当代化工, 2017, 46(8):1655~1658.

[14] 陈德宏,何永祝,凌玲,何碧烟,朱学文. 宇航材料工艺, 2014, 44(3):25~30.

[15] 谢忠麟. 橡胶工业, 2013, 60(5):308~316.

[16] Mansouri J, Burford R P, Cheng Y B. Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process, 2006, 425(1/2):7~14.

[17] 李函坚. 陶瓷化硅橡胶的制备、结构与性能研究. 广州:华南理工大学硕士学位论文, 2015.

[18] Lin Y, Zhou S T, Zou H W, Liang M. J Appl Polym Sci, 2013, 131(1):1~15.

[19] 张曦. 陶瓷化硅橡胶复合材料的制备与性能研究. 武汉:武汉理工大学硕士学位论文, 2015.

[20] 苏柳梅,樊星,尤红梅,李明曦,郑峰. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(6):856~863.

Research Progress on the Char Structure of Flame Retardant and Ceramifiable Silicone Rubber

WANG Cong-ying¹, HONG Ling^{1*}, CHEN Dong-liang²

(1. *Department of Chemistry, School of Science, Shanghai University, Shanghai 200244, China;*

2. *Shanghai Huoke New Materials Co., Ltd, Shanghai 200438, China*)

Abstract: The flame retardant mechanism and ceramifiable mechanism of silicone rubber were briefly introduced. According to the difference in flame retardant, fillers and char layer structure, silicone rubber was divided into two categories, flame retardant and porcelain. The research progress of flame retardant properties and char formation structure of flame retardant silicone rubber and ceramicizable silicone rubber were reviewed. The analysis shows that the char layer formed during combustion was loose and porous if the silicone rubber was filled with physical or chemical intumescent flame retardant. The char had excellent flame retardant and heat insulation performance, but poor strength. Silicon rubber with non-intumescent flame retardants had relatively dense carbon layer structure, but its surface was not uniform with holes and cracks on it. The flame retardant effect was not good. The ceramic char layer formed by the combustion of the ceramic rubber filled with the porcelain filler was hard and compact. The char layer has excellent refractory durability, but was inferior to the expanded char layer in terms of heat insulation. The char layer has both loose insulation and solid durability, which may be the possible development direction of flame retardant silicone rubber in the future.

Key words: Silicone rubber; Char structure; Flame retardant; Ceramifiable