

可瓷化硅橡胶材料的研究

郑典模,陈 昕*,兰倩倩,刘 洋,陈秋霞,刘巍巍

(南昌大学资源环境与化工学院,南昌 330031)

摘要:研究了一种可瓷化硅橡胶,其特点是在火灾发生时可在金属线外形成瓷化绝缘保护层,600℃的成瓷温度大幅度低于目前文献报道的成瓷温度。实验得到的优化瓷化填料配方为:相对于100份混炼胶,氧化铝10份、硅灰石15份、结构控制剂9份、碳酸锂3份。在此配方条件下,未瓷化硅橡胶的断裂伸长率316%、拉伸强度10.79MPa、体积电阻率 $134 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,其在600℃、800℃瓷化后的抗压强度分别为3.47MPa、10.13MPa、体积电阻率 $\geq 28 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,满足电缆用硅橡胶的力学和绝缘要求。经热重分析及SEM分析可知加入瓷化填料后,试样烧蚀重量减少了39.4%,烧蚀残留率大大提高,且成瓷试样结构致密。

关键词:瓷化硅橡胶;氧化铝;硅灰石;结构控制剂

耐火电缆是指在火灾事故中依然能输电不产生二次事故的特殊电线电缆^[1]。国内现采用的耐火电缆主要有绕包云母带电缆和氧化镁绝缘耐火电缆两种。前者价格低,但着火后电绝缘层形成碳化层,遇水导电,可能会引发二次灾害^[2];后者价格昂贵,重量是普通电缆的2倍,氧化镁裸露时,空气中微量水分可与之反应生成可导电的氢氧化镁^[3,4]。

硅橡胶在火焰作用下,因碳含量相比一般聚合物少,主要析出非导电的硅^[5]。可瓷化硅橡胶材料是在硅橡胶中加入补强剂、瓷化剂等无机不可燃材料,经混炼硫化而成^[6,7]。可瓷化硅橡胶材料作为耐火电缆的绝缘耐火包覆层,在火焰作用下能形成有一定强度的绝缘瓷化保护层,其加工工艺、生产设备与普通电缆相似,可利用普通电缆设备及技术进行生产^[8~10],具有很好的性能和加工优势。

本文探讨可瓷化硅橡胶材料组成配方对其橡胶性能和瓷化性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料

甲基乙基硅橡胶混炼胶:工业用,杭州顺和硅橡胶制品有限公司;结构控制剂:分析纯,汉能化工有限公司;氧化铝:分析纯,中铝山东有限公司;硅灰石粉:工业用,江西科特精细粉体有限公司;碳酸锂:分析纯,西陇化工股份有限公司。

马弗炉:TM-6220s,上海博讯医疗设备厂;电子拉伸试验机:CSS-44200,长春试验研究所;智能分散研磨机,上海塞杰化工设备有限公司;数显测力计:SHSIWI NK,三和量具仪器有限公司;平板硫化机:QLB-25D/Q,上海双翼机械有限公司;体积表面电阻率测试仪:ZST-121,北京中航时代仪器设备有限公司;差热/热重同步热分析仪:SDT-Q600型,美国TA公司;环境扫描电子显微镜:Quanta 200F,FEI公司。

1.2 实验方法

1.2.1 工艺流程 瓷化填料(氧化铝+硅灰石)过筛后干燥备用,根据配方依次称取各无机组分、研磨混合均匀,称取定量混炼胶(硅橡胶+白炭黑)和硫化剂等,混炼、压片、硫化。硫化后,取出试样放置一天,释放张力,再根据测试要求制成特定尺寸的样品,测试其力学性能和瓷化性能。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.007

收稿:2016-12-27;修回:2017-04-25;

作者简介:郑典模,教授,主要从事纳米、超细、功能材料的制备应用方面的研究。Tel:13870805371, E-mail:zhengdianmo@126.com;

* 通讯联系人:陈昕,在读研究生,主要研究方向为功能材料。Tel:18679429150, E-mail:342487521@qq.com.

实验工艺流程图如图 1 所示。

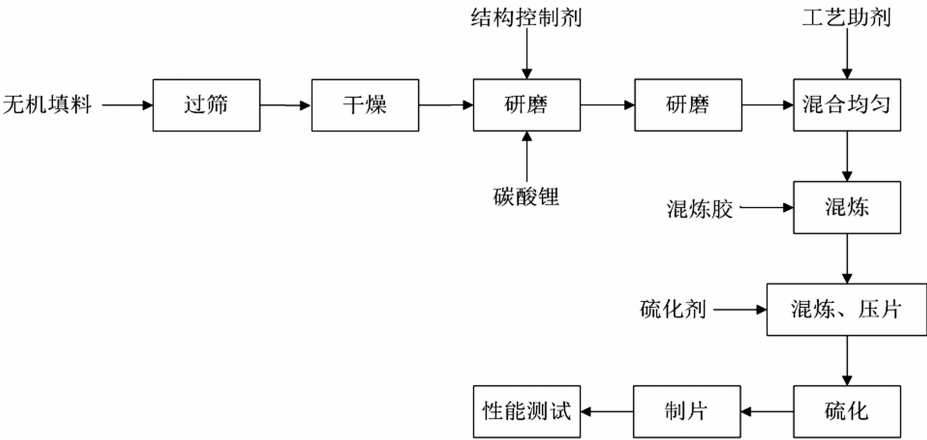


图 1 实验工艺流程图
Figure 1 The experimental process flow diagram

1.3 样品分析检测

拉伸性能按照 GB/T528—1998《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行；绝缘性能参照 GB/T 1410-2006《固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法》进行；采用 Quanta-200F 型环境扫描电子显微镜观察试样表面及断面形貌；采用美国 TA 公司 Bruker D-8 型差热/热重同步热分析仪，对制得的硅橡胶复合材料进行热重分析；瓷化性能测试：试样放置在预先加热到 600℃ 和 800℃ 的马弗炉中瓷化 30min，冷却后取出，观察瓷化试样的形态和测试其抗压强度等。

2 结果与讨论

可瓷化硅橡胶材料中硅橡胶在高温作用下分解，产生网状二氧化硅。无机组分则因其种类和组成的差异而有不同的作用机理，单纯的白炭黑在熔点(1650℃)温度内，基本以网状二氧化硅形式存在，氧化铝、硅灰石可以与二氧化硅反应生成有一定强度的陶瓷类物质，从而加固骨架结构；一些填料本身软化点低或与其它物质发生反应形成低软化点物质，在高温作用下熔融，形成液膜或粘稠状物质，“桥接”骨架粒子，起到降低成瓷温度的效果。当温度升高，二氧化硅和填料中的一些物质也会发生共晶反应，生成熔融相液体和新的固体，进一步改善材料的强度，并且物质颗粒间因为反应的进行和熔融液体的扩散渗透作用，瓷化结构进一步完善，形成致密的陶瓷层^[10]。

可瓷化硅橡胶材料的性能优劣既要考虑其瓷化后的成瓷性(一定的硬度和绝缘性)，又需考虑其瓷化前具有橡胶的性能(加工使用性能)。

2.1 氧化镁与硅灰石的用量比

固定混炼胶的质量为 100g，瓷化填料(氧化铝+硅灰石)共 25 份，结构控制剂 5 份，硫化剂适量，根据工艺路线制备试样，探讨氧化铝和硅灰石用量比(wt)对瓷化试样性能的影响。

未瓷化试样拉伸强度、断裂伸长率及瓷化试样抗压强度如图 2、图 3 所示。

由实验结果可知，硅灰石用量越大，材料拉伸强度越小，而断裂伸长率越大。硅灰石的加入可以使复合材料变得柔软，弹性增强。而氧化铝的补强作用更强，能够促进复合材料交联形成更致密的结构，拉伸强度变大，但弹性变差。

试样在 600℃ 和 800℃ 时有氧瓷化后，待冷却后观察其形貌，判断瓷化效果。试样 1 至试样 6 中氧化铝和硅灰石质量比依次为：0:25、5:20、10:15、15:10、20:5、25:0。

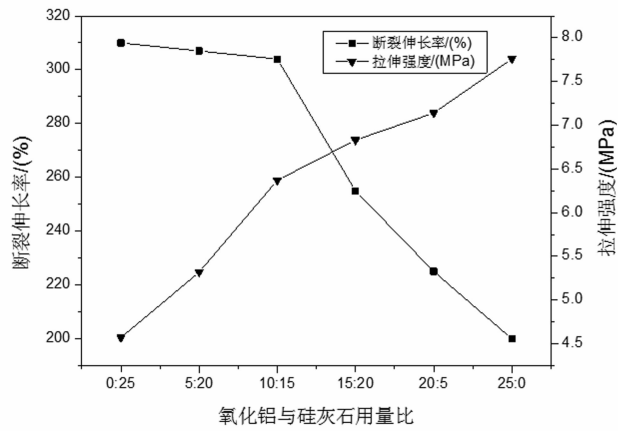


图 2 氧化铝与硅灰石用量比对未瓷化试样力学性能的影响
Figure 2 The effect of mass ratio of Al_2O_3 /wollastonite on mechanical properties

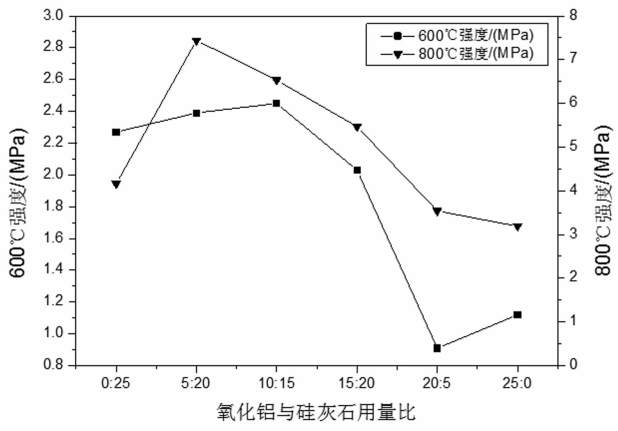
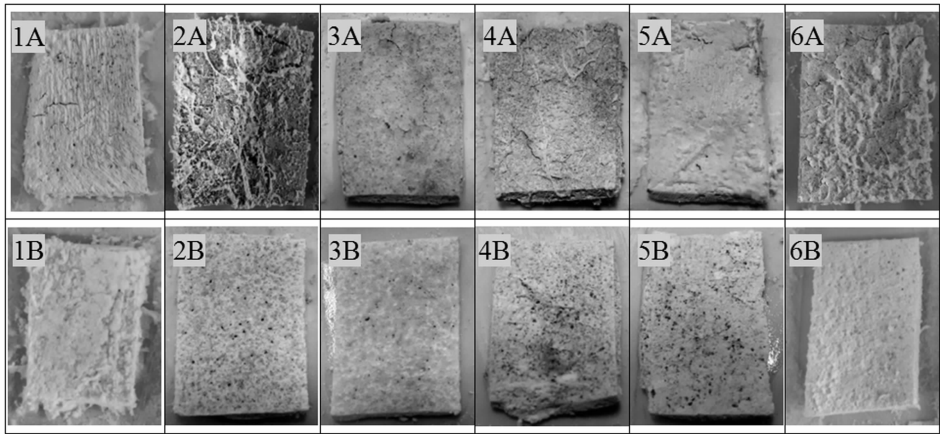


图 3 氧化铝与硅灰石用量比对瓷化试样抗压强度的影响
Figure 3 The effect of mass ratio of alumina/wollastonite on compressive strength of residual

由图 4 可见,试样 3 的瓷化效果(外观)最好,瓷化后抗压仅 800℃时略低于试样 2,其瓷化前力学综合性能较佳,这应是在此比例条件,各组成硫化后能有较好的橡胶性能,在较低的瓷化温度下(600℃~800℃)能形成致密的硅酸铝钙陶瓷结构。因此,选择氧化铝与硅灰石的较佳用量比为 2:3,此时未瓷化试样的断裂伸长率为 304%、拉伸强度为 6.37MPa,600℃、800℃瓷化试样抗压强度分别为 2.45MPa、6.53MPa。



A 代表 600℃时的烧蚀图;B 代表 800℃时的烧蚀图。

图 4 氧化铝与硅灰石用量比对试样瓷化效果的影响

Figure 4 The ceramic effect of mass ratio of alumina/wollastonite at the 600℃ and 800℃

2.2 瓷化填料用量

固定混炼胶的质量为 100g,结构控制剂 5 份,瓷化填料氧化铝与硅灰石用量比固定为 2:3,硫化剂适量,瓷化剂(氧化铝+硅灰石)总加量分别为:30 份、25 份、20 份、15 份、10 份、5 份,根据工艺路线制备试样,考察瓷化剂加量对瓷化试样性能的影响。

随着瓷化填料用量的增加,材料拉伸强度和断裂伸率先增大后减小,20~25 份时综合力学性能较好。瓷化剂也有一定的补强性能,用量较少时,补强作用较弱,而用量过大,过量瓷化剂在复合材料中团聚,使其力学性能变差。

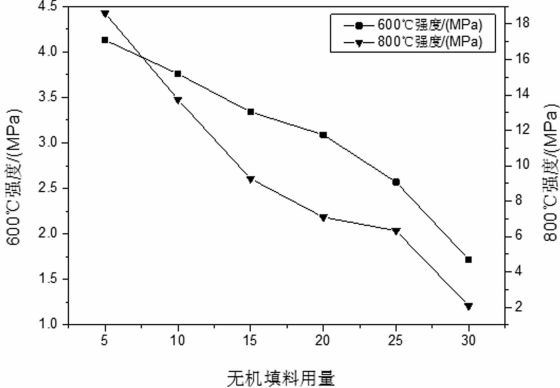
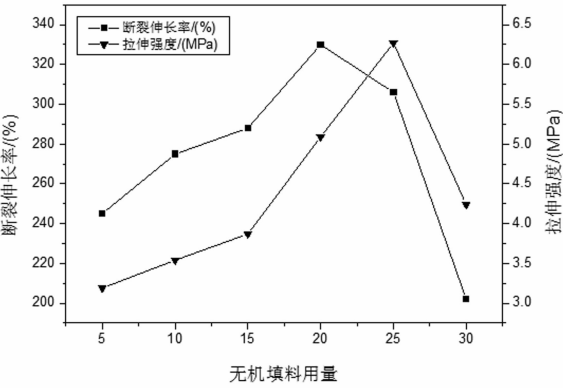
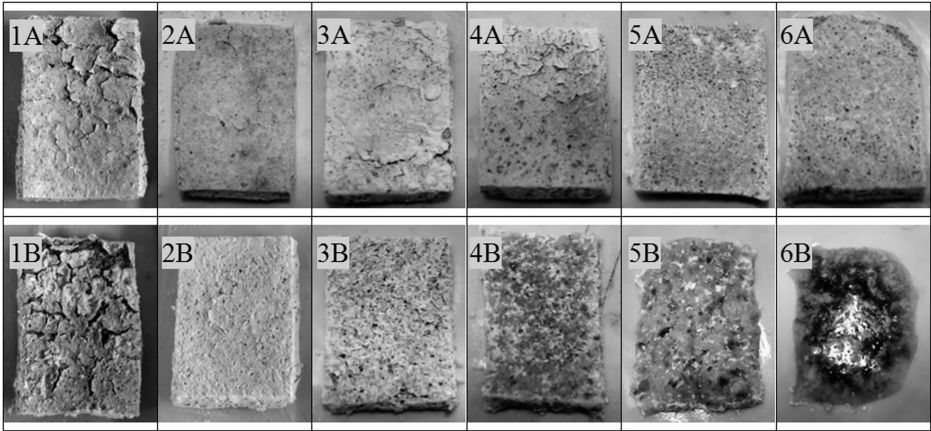


图 5 瓷化填料用量对未瓷化试样力学性能的影响
Figure 5 The effect of dosage of ceramic filler on mechanical properties

图 6 瓷化填料用量对瓷化试样抗压强度的影响
Figure 6 The effect of dosage of ceramic filler on compressive strength of residual

试样在 600℃ 和 800℃ 时有氧瓷化后,待冷却后观察其形貌,判断瓷化效果。试样 1 至试样 6 中氧化铝和硅灰石总用量依次为:30 份、25 份、20 份、15 份、10 份、5 份。

由图 7 可见,试样 2 的瓷化效果(外观)最好,其瓷化前力学综合性能也较佳,但瓷化后抗压不是最好,试样 5、6 虽瓷化后抗压较佳,能形成很致密的硅酸铝钙陶瓷结构,但 800℃ 瓷化出现熔融,制成电缆时保护层在高温下将融化滴落。综合比较各试样的性能,选择的瓷化填料总量为 25 份,此时未瓷化试样的断裂伸长率为 306%、拉伸强度为 6.27MPa,600℃、800℃ 瓷化试样抗压强度分别为 2.57MPa、6.33MPa。



A 代表 600℃ 时的烧蚀图;B 代表 800℃ 时的烧蚀图。
图 7 瓷化填料用量对试样瓷化效果的影响

Figure 7 The ceramic effect of mass ratio of ceramic filler at the 600℃ and 800℃

2.3 结构控制剂用量

固定混炼胶的质量为 100g,氧化铝 10 份,硅灰石 15 份,硫化剂适量,考察结构控制剂用量分别为: 5 份、9 份、13 份、17 份、21 份、25 份时瓷化试样的性能。

结构控制剂主要作用是改善材料的瓷化性能,可以观察到加量越大材料越柔软,断裂伸长率也越大,拉伸强度随着结构控制剂的用量增加,变化趋势为先增加后减小。

试样在 600℃ 和 800℃ 时有氧瓷化后,冷却后观察其形貌,判断瓷化效果。试样 1~6 中结构控制剂 B 用量依次为:5 份、9 份、13 份、17 份、21 份、25 份。

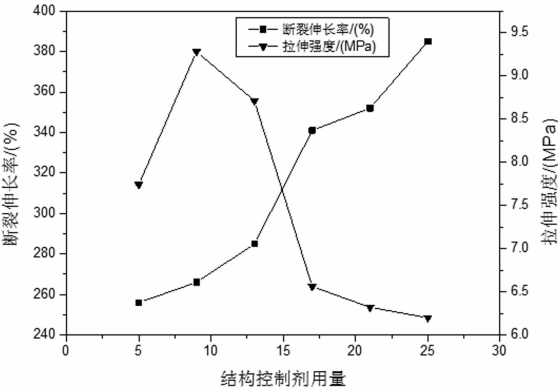


图 8 结构控制剂用量对未瓷化试样力学性能的影响
Figure 8 The effect of dosage of on mechanical properties

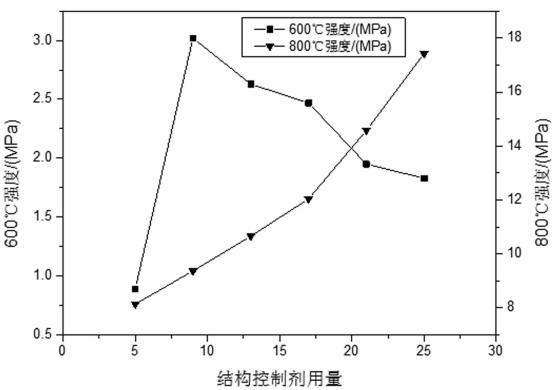
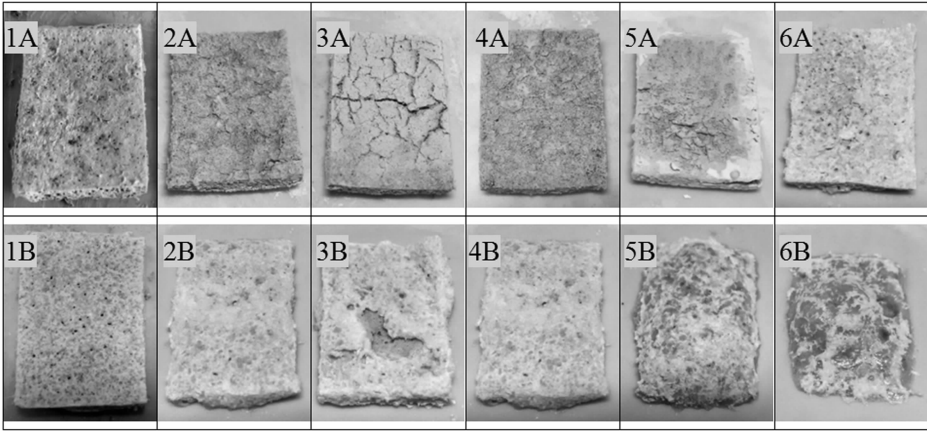


图 9 结构控制剂用量对瓷化试样抗压强度的影响
Figure 9 The effect of dosage of on compressive strength of residual

由图 10 可见,试样 2 的瓷化效果(外观)最好,瓷化后,600℃时试样抗压强度最佳,瓷化前的拉伸强度较佳。虽然瓷化后 800℃时的抗压强度不是最佳,但也达到令人满意的数值。综合比较得到,结构控制剂较佳用量为 9 份。此时,未瓷化试样的断裂伸长率为 266%、拉伸强度 9.28MPa,600℃、800℃瓷化试样抗压强度分别为 3.02MPa、9.37MPa。由此可见,结构控制剂能显著增加试样的瓷化性能,这是因为结构控制剂能在一定程度上降低瓷化体系的瓷化温度,使瓷化试样结构紧密,但结构控制剂并不是瓷化材料,如果用量过大,在 600℃时,反而会使瓷化试样结构疏松。



注:A 代表 600℃时的烧蚀图;B 代表 800℃时的烧蚀图。
图 10 不同结构控制剂用量对试样瓷化效果的影响
Figure 10 The ceramic effect of dosage of at the 600℃ and 800℃

2.4 碳酸锂用量

固定混炼胶的质量为 100g,氧化铝 10 份,硅灰石 15 份,结构控制剂 9 份,硫化剂适量条件下,考察碳酸锂加量分别为:1 份、3 份、5 份、7 份、9 份、11 份时复合材料的性能。

如图 13 所示,未瓷化试样断裂伸长率和拉伸强度随着碳酸锂用量的增加先增大后减小。可见当碳酸锂过量后,会一定程度上破坏材料的结构,力学性能开始减弱,试样 2、3 性能最好。

试样在 600℃和 800℃时有氧瓷化后,待冷却后观察其形貌,判断瓷化效果(见图 13)。试样 1 至试样 6 中碳酸锂用量依次为:1 份、3 份、5 份、7 份、9 份、11 份。

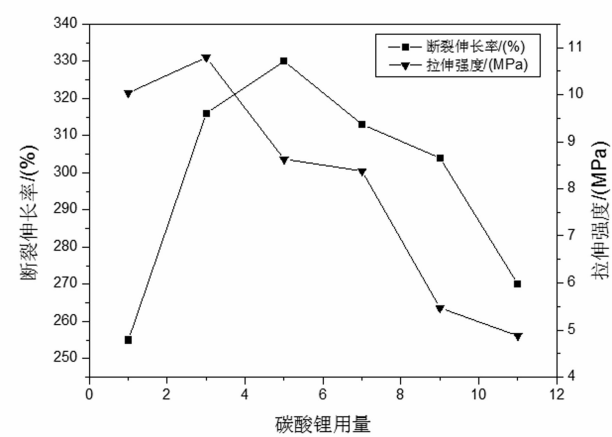


图 11 碳酸锂用量对未瓷化试样力学性能的影响
Figure 11 The effect of dosage of lithium carbonate on mechanical properties

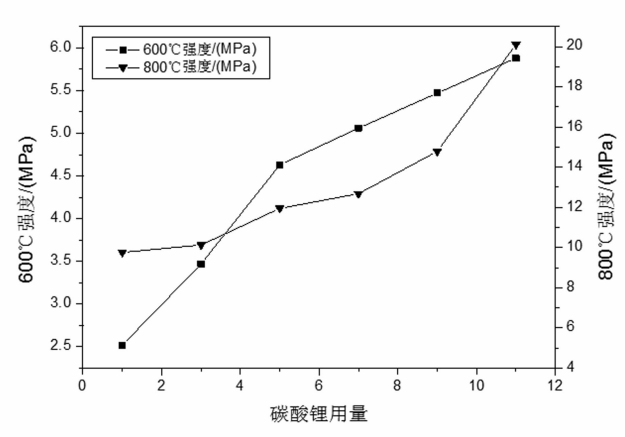
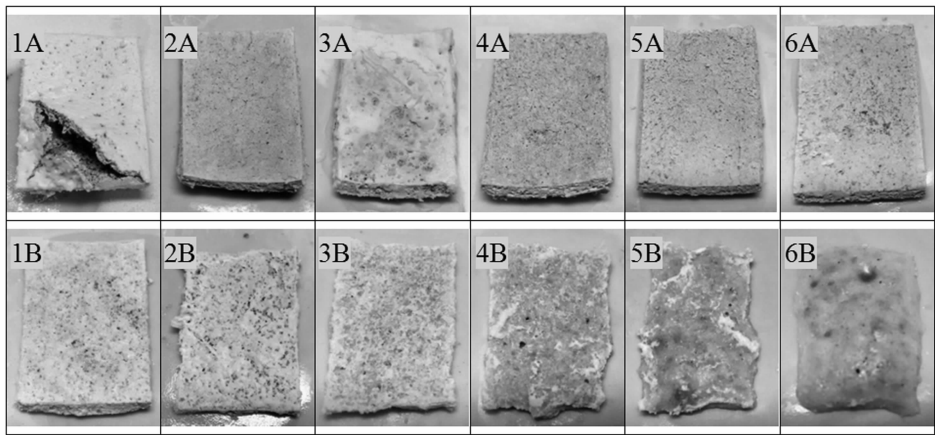


图 12 碳酸锂用量对瓷化试样抗压强度的影响
Figure 12 The effect of dosage of lithium carbonate on compressive strength of residual



注:A 代表 600℃时的烧蚀图;B 代表 800℃时的烧蚀图。
图 13 不同碳酸锂用量对试样瓷化效果的影响

Figure 1 3 The ceramic effect of dosage of lithium carbonate at the 600℃ and 800℃

瓷化填料氧化铝与硅灰石的正常瓷化温度 $\geq 1000^{\circ}\text{C}$,碳酸锂的作用是降低材料的熔点,使瓷化后试样结构更加紧密,硬度增加,但加量太多时试样出现变形,说明已开始熔融。综合比较各试样的性能,试样 2、3 的瓷化效果(外观)最好,瓷化后抗压数据虽不是最好,但已大有改善,瓷化前试样 2 的综合性能优于试样 3,综合考虑,碳酸锂较佳用量为 3 份。此时未瓷化试样的断裂伸长率为 316%、拉伸强度为 10.79MPa,600℃、800℃瓷化试样抗压强度分别为 3.47MPa、10.13MPa。

2.5 验证实验

按得到的优化配方条件制备样品进行验证实验,即氧化铝用量为 10 份,硅灰石 15 份,结构控制剂 9 份,碳酸锂 3 份,硫化剂适量,进行重复性验证实验,空白试样为不加瓷化填料的普通混炼硅橡胶试样,结果如表 1 所示。

从表 1 数据可见,实验有很好的重复性,空白试样无瓷化性能。与不加瓷化填料的空白样相比,试样除了断裂伸长率下降,其它性能都大幅度提升,这是由于添加了无机瓷化填料,无机填料增多必然使硅橡胶弹性下降,而瓷化填料有一定的补强性能,使硅橡胶拉伸强度增强。试样能满足电缆用硅橡胶的要求(拉伸强度 $\geq 5\text{MPa}$,断裂伸长率 $\geq 300\%$)。

表 1 正交实验验证实验结果

Table 1 Verification testing results of orthogonal experiment

实验	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	600℃抗压强度/MPa	800℃抗压强度/MPa
1	10.85	335	3.51	10.13
2	10.70	301	3.23	9.85
3	10.78	314	3.47	10.04
平均值	10.777	317.333	3.403	10.006
空白样	1.54	746	—	—

注：“—”表示无法测试结果，由于空白样的烧蚀残留物轻轻接触就会碎成粉末，无法测试抗压强度。

表 2 将近几年相关文献中可瓷化硅橡胶的成瓷温度与本文试样的成瓷温度进行了对比，600℃下成瓷低于目前文献报道的成瓷温度。

表 2 过往文献成瓷温度对比

Table 2 The comparison of ceramic temperature

文献	成瓷温度(℃)
文献 11:聚硅氧烷转化 Si—O—C 陶瓷的电阻率	1000
文献 12:硅橡胶/黏土可瓷化复合材料的热行为及微观结构	1200
文献 13:Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices. Blend preparation and thermal properties.	780
本文	600

2.6 试样的电绝缘性能测试

测试空白试样、优化条件下未瓷化试样、优化条件下 600℃ 和 800℃ 瓷化试样的体积电阻率如表 3 所示。

表 3 各试样体积电阻率

Table 3 Resistivity of samples

	空白试样	未瓷化试样	600℃瓷化	800℃瓷化
体积电阻率/(10 ¹² Ω•cm)	704	134	1325	28

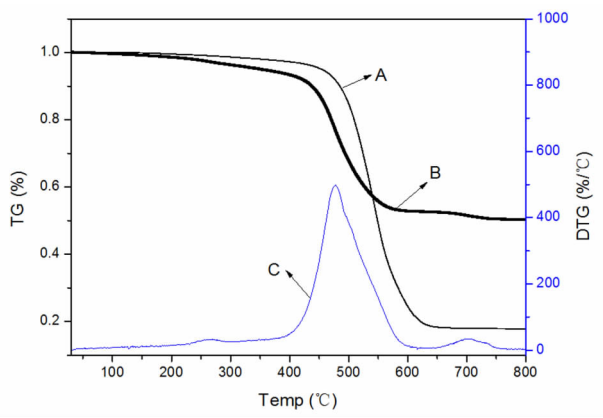
瓷化前与空白试样相比，优化条件下试样电阻率明显下降，可能因为加入碳酸锂和结构控制剂，其中的锂离子与钠离子会增加试样的导电性。600℃瓷化试样的电阻率很高，是因为该温度瓷化后，材料结构相对疏松，颗粒之间有较多空隙，阻断电子迁移。而 800℃瓷化试样电阻率较低，是因为材料中物质发生反应，形成了共晶玻璃态物质，不仅使材料更加致密，且共晶新物质在掺杂锂离子、钠离子后，其电阻率会明显降低。电阻率≥10¹²Ω•cm 即可为电阻材料，试样瓷化前后皆满足作为绝缘材料的要求。

2.7 热重分析

由图 14 可见，优化配方下的试样在 100℃到 400℃之间有缓慢失重，这是因为试样中的无机组分失去结晶水造成的；从 400℃到 600℃之间失重明显，这是由于甲基乙基硅橡胶分解，释放出的 H₂O、CO₂造成的；而在 650℃到 750℃之间有小失重台阶，这是由于试样中的晶体彻底失去结晶水导致。实验发现，加入成瓷填料后，试样的失重率大大减少，空白样的失重率为 82.35%，而加入填料后，失重率变为 49.9%，烧蚀残留率大大提高。

2.8 SEM 分析

优化配方制备的试样分别在 600℃和 800℃下成瓷反应 30min 后，通过 SEM 对成瓷试样的微观形貌表征，如图 15 所示。可以发现，600℃时的成瓷试样微观结构较疏松，而 800℃时的成瓷试样结构致密，

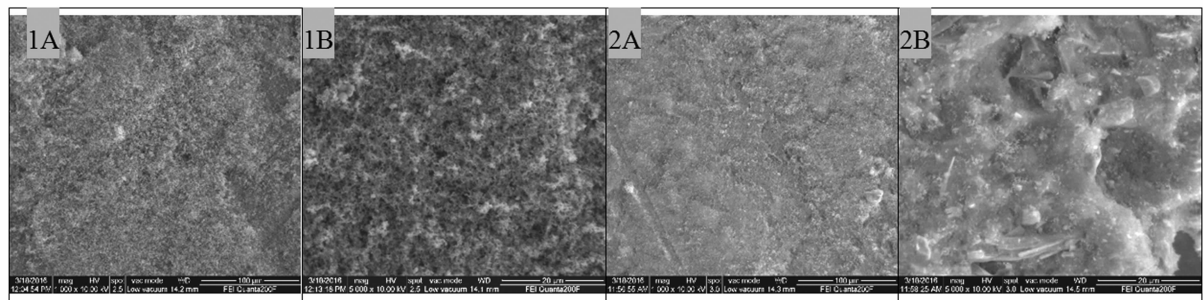


注:A-空白样 TG B-优化配方试样 TG C-优化配方试样 DTG

图 14 试样热重曲线图

Figure 14 The thermogravimetric curve of sample

有明显的连续相。这说明试样在 600℃下成瓷反应,高温作用下瓷化填料部分产生熔融液,熔融液在填料微粒之间渗溶,将微粒黏结在一起。试样 800℃下的成瓷反应则能产生更多熔融液相,将微粒包覆得更完全,同时还有共晶反应的发生,粒子之间形成键合,出现了新的晶态,成瓷试样结构更为致密,瓷化效果比 600℃更好。



注:1. 600℃时的成瓷试样;2. 800℃时的成瓷试样。

图 15 成瓷试样 SEM 图

Figure 15 The SEM patterns of residual

3 结论

本文研究了一种可瓷化硅橡胶,以甲基乙烯基硅橡胶作为基料,添加一定比例的白炭黑制备成混炼胶,再添加瓷化填料和助剂,其可在火灾发生时在金属线外头形成瓷化绝缘保护层。

通过实验得到优化的瓷化填料配方组成为:相对于 100 份混炼胶,氧化铝 10 份、硅灰石 15 份、结构控制剂 9 份、碳酸锂 3 份。优化配方下未瓷化硅橡胶的断裂伸长率 316%、拉伸强度 10.79MPa、体积电阻率 $134 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,其 600℃、800℃瓷化后的抗压强度分别为 3.47MPa、10.13MPa,体积电阻率 $\geq 28 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$,满足电缆用硅橡胶的力学和绝缘要求。

项目研究的可瓷化硅橡胶具有瓷化温度范围宽、成瓷温度低的特点。600℃下成瓷大幅度低于目前文献报道的成瓷温度($\geq 850^\circ\text{C}$)。其加工工艺、生产设备与普通电缆相似,可利用普通电缆设备及技术进行生产。

参考文献：

[1] Mastali M, Valente I B, Barros J A O. Compos Struct, 2015, 133:476~498.

[2] 蒋文俊,李哲翌,张春祥,方劲,杨绪杰,陆路德,刘孝恒. 功能材料, 2010, (03):527~530.

[3] Ahmet A S, Enver D. Materials & Design, 2008,29 (7):1376.

[4] 唐崇健. 电线电缆,2004,06:10~13.

[5] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, Lopez L M, Ganachaud F. Polym Degrad Stab, 2009, 94(4): 465~495.

[6] 君轩. 世界橡胶工业,2009,(12):44.

[7] Lopez L M, Cosgrove A B, Hernandez-Ortiz J P, Osswald T A. Polym Eng Sci, 2007,47(5):675~683.

[8] 张泽鸿. 电线电缆,2005,(03):10~13.

[9] Yang D, Zhang W, Jiang B, Guo Y. Compos Part A,2013,44:70~77.

[10] Chiu H T, Sukachonmakul T, Wang C H, Ming T K, Wang Y H. Appl Surf Sci, 2014, 292: 319~327.

[11] 马青松, 陈朝辉. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(增刊 1): 619~621.

[12] 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,(06):856~863.

[13] Hamdani S, Longuet C, Lopez-Cuesta J, Ganachaud F. Polym Degrad Stab,2010,95:1911~1919.

Study on Ceramifiable Silicone Rubber Composite for
Fire-resisting Materials

ZHENG Dian-mo, CHEN Xin* , LAN Qian-qian, LIU Yang, CHEN Qiu-xia, LIU Wei-wei
(School of Resources Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract:In this paper, a formula of porcelain silicone rubber composite which can make ceramic insulating layer protection cover on metal wire was studied. The ceramic temperature of material was 600℃ which was substantially lower than the current temperature as reported in the literature. By experiments investigated the influence of the substance dosage formulation on the material properties, got the optimal experimental formula composed of: alumina 10 parts, 15 parts of wollastonite and 15 parts of constitution controller A, lithium carbonate 3 parts. Under this condition the tensile strength was up to 10.79MPa, and the elongation at break was up to 316%, the compressive strength of 600℃ and 800℃ ablation residue were 3.47MPa and 10.13MPa, the volume resistivity was $134\times10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$. The volume resistivity of its ablation residues was over than $28\times10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$, and met the requirements as porcelain insulating material. The material properties were characterized by SEM analysis and thermogravimetric analysis. The results of thermogravimetric analysis show that the weight loss of the sample is reduced by 39.4% and the ablation residual rate is greatly improved. The results of SEM analysis show that sample structure is dense.

Key words:Ceramic silicone rubber composite materials; Alumina; Wollastonite; Constitution controller