

Preparation and Research of Halogen-Free Flame Retardant High Temperature Vulcanized Silicone Rubber

Min Liu^{1,2*}, Xiaohong Dong², Zhenliang Xu¹, Weiguo Chen²

¹School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai

²Chenhua New Material Company Limited, Yangzhou Jiangsu

Email: ^{*}liumin@ecust.edu.cn

Received: Mar. 12th, 2017; accepted: Mar. 27th, 2017; published: Mar. 30th, 2017

Abstract

The halogen-free flame retardant high temperature vulcanized silicone rubber was successfully prepared by aluminum hydroxide and chloroplatinic acid. The flame retardant properties of silicone rubber were studied by vertical combustion test. The mechanical properties of silicone rubber were studied by tensile test and hardness test. The results show that the flame retardant properties of silicone rubber were improved by the synergistic effect of aluminum hydroxide and chloroplatinic acid. When the chloroplatinic acid content is limited in 10 - 50 ppm, the comprehensive properties of silicone rubber can meet the needs of users.

Keywords

Silicone Rubber, Flame Retardant, Synergistic Effect

无卤阻燃高温硫化硅橡胶的制备与性能研究

刘敏^{1,2*}, 董晓红², 许振良¹, 陈卫国²

¹华东理工大学材料科学与工程学院, 上海

²扬州晨化新材料股份有限公司, 江苏 扬州

Email: ^{*}liumin@ecust.edu.cn

收稿日期: 2017年3月12日; 录用日期: 2017年3月27日; 发布日期: 2017年3月30日

^{*}通讯作者。

文章引用: 刘敏, 董晓红, 许振良, 陈卫国. 无卤阻燃高温硫化硅橡胶的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2017, 7(2): 174-179. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.72022>

摘要

本文通过氢氧化铝和氯铂酸复配成功制备了无卤阻燃高温硫化硅橡胶。利用垂直燃烧实验研究了硅橡胶的阻燃性能；利用拉伸实验和硬度测试对所制备的阻燃硅橡胶进行了机械性能的研究。结果表明通过氢氧化铝和氯铂酸的协同作用，硅橡胶的阻燃性能明显提高，氯铂酸添加量10~50 ppm时硅橡胶的综合性能可满足用户使用需求。

关键词

硅橡胶，阻燃，协同作用

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

硅橡胶是一种兼具无机物和有机物性质的高分子弹性体，具有优异的耐高低温、耐候、耐臭氧、抗电弧、电气绝缘、高透气以及生理惰性等，广泛应用于航空航天、电子、医疗、食品及通讯等领域。虽然普通硅橡胶自身具有一定的阻燃性，但不具有难燃性及自熄性，因而限制了在航空航天、汽车制造、电子电器及对硅橡胶阻燃性要求较高的领域中的应用。因此，研发高阻燃硅橡胶具有重要意义[1] [2]。

国内外在硅橡胶阻燃方面虽已做了大量工作[3] [4] [5] [6]，但仍存在大量的问题，因此阻燃硅橡胶的研究是一个经久不衰的课题。随着研究的深入，单一阻燃剂的阻燃体系越来越不能满足人们对阻燃硅橡胶性能的要求，协效阻燃体系越来越受到青睐。而随着环保意识的逐渐增强，在新型阻燃剂研究过程中，硅橡胶的阻燃也不例外，无卤化成为其主要的发展趋势[7] [8] [9] [10]。

添加型阻燃剂由于工艺简单，效果明显，因此应用很广。其中氢氧化铝在无机添加型阻燃剂中因其价格低廉而应用普遍，但单一使用氢氧化铝阻燃效果较差，所以多与其它阻燃剂复配使用。铂配合物是一种高效阻燃剂，但其价格较贵，使其应用受到限制。因此，本文考虑将氢氧化铝与铂配合物进行协效复配，并和氢氧化铝单一阻燃进行对比，旨在提高硅橡胶阻燃性能的同时，兼顾其成本和阻燃性能。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

聚甲基乙基硅氧烷：摩尔质量 $55 \times 10^4 \sim 60 \times 10^4$ g/mol，乙烯基含量 0.18%，扬州晨化新材料股份有限公司；沉淀法白炭黑，氢氧化铝，双二五硫化剂及羟基硅油：皆由扬州晨化新材料股份有限公司提供；铂配合物：自制。

2.2. 主要设备

捏合机，ZH-2，江苏如皋强盛塑料化工机械厂；开炼机，XK-160A，上海第一橡胶机械厂；平板硫化机，QLB-D，上海第一橡胶机械厂；材料拉力机，QJ-210A，上海倾技仪器仪表科技有限公司；硬度计，PHBI-625A，福建泉州试验机厂；厚度计，威海裕福量具有限公司；水平垂直燃烧测定仪，江苏省江宁县分析仪器厂。

2.3. 试样制备

将硅橡胶生胶与白炭黑、氢氧化铝和氯铂酸配合物阻燃剂进行捏合，同时加入羟基硅油、脱模剂等，在真空和加热的条件下进行，然后进行开炼得混炼胶样品。将混炼胶在开炼机包辊，加入硫化机薄通 3~5 次，出片。接着在平板硫化机上进行硫化成型。一次硫化 175℃，5 min；二次硫化 200℃，4 h。

2.4. 样品表征

硅橡胶拉伸强度和断裂伸长率：按 GB/T 528-1998 测试；撕裂强度：按 GB/T 529-1999 测试；硬度：按国标邵氏硬度法，GB/T 531-1999 测试；燃烧性能：将改性后的硅橡胶切成宽 13 mm，厚 3 mm 的长条状，在静室中将其点燃，记录其从开始燃烧到熄灭的时间，第一次结束后继续进行第二次测试，如此反复测试，每个样品平行测试 5 个样品取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 氢氧化铝的用量对硅橡胶性能的影响

氢氧化铝的用量对硅橡胶燃烧性能和力学性能的影响见表 1。由表可知，随氢氧化铝用量的增大，硅橡胶的燃烧时间明显降低；当氢氧化铝的用量达到 60 份时，第 1 次垂直燃烧试验硅橡胶无法点燃，第 2 次的离焰燃烧时间也仅有 1.36 秒。但由表 1 还可见，随氢氧化铝用量的增加，硅橡胶的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度出现了下降的现象。即单独使用氢氧化铝虽然可明显提高硅橡胶的阻燃性能，但同时会导致硬度增加，力学性能明显下降，性能变差。

3.2. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶燃烧性能的影响

图 1 是氢氧化铝不同用量时与氯铂酸复配对硅橡胶燃烧性能的影响。由图 1(a)可知，当氢氧化铝用量 40% 时，添加氯铂酸后，第 1 次和第 2 次的燃烧时间明显降低，这说明复配对硅橡胶的阻燃性起到了明显改善作用；由图 1(b)可知，氯铂酸添加量 10~50 ppm 之间时，燃烧时间明显减短，说明氢氧化铝和氯铂酸之间的协同效应明显，继续增大氯铂酸的用量，燃烧时间没有继续降低，反而又出现了增大的现象，这是由于氢氧化铝和氯铂酸的协同效应存在最优配比范围，过多的氯铂酸反而会在硅橡胶燃烧时促进高温氧化反应；由图 1(c)可见，氢氧化铝用量 60% 时，比较空白样品与添加氯铂酸复配样品的第 2 次燃烧时间可发现，燃烧时间有所减小，但幅度有限，当氯铂酸大于 50 ppm 后，出现无法点燃的阻燃现象。

3.3. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶硬度的影响

图 2 是氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶硬度的影响。由图可知，氢氧化铝的添加量越大，硅橡胶的硬度也越高，这是因为氢氧化铝本身作为无机材料对硅橡胶就有增大硬度的作用；此外，对于不同用量氢氧化铝时，氯铂酸用量 30 ppm 以下，硬度变化不大，超过 30 ppm 之后，硬度略有增加，这说明阻燃硅橡胶的硬度主要还是受大量添加的氢氧化铝影响。

Table 1. Effects of the content of Al(OH)₃ on the properties of silicon rubbers

表 1. Al(OH)₃ 用量对硅橡胶性能的影响

Al(OH) ₃ 用量/份	硬度/度	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	撕裂强度/kN·m ⁻¹	第 1 次垂直燃烧时间/秒	第 2 次垂直燃烧时间/秒
40	55	5.2	293	17.3	5.40	27.15
50	58	4.6	238	16.5	1.18	8.45
60	62	3.7	185	15.9	0	1.36

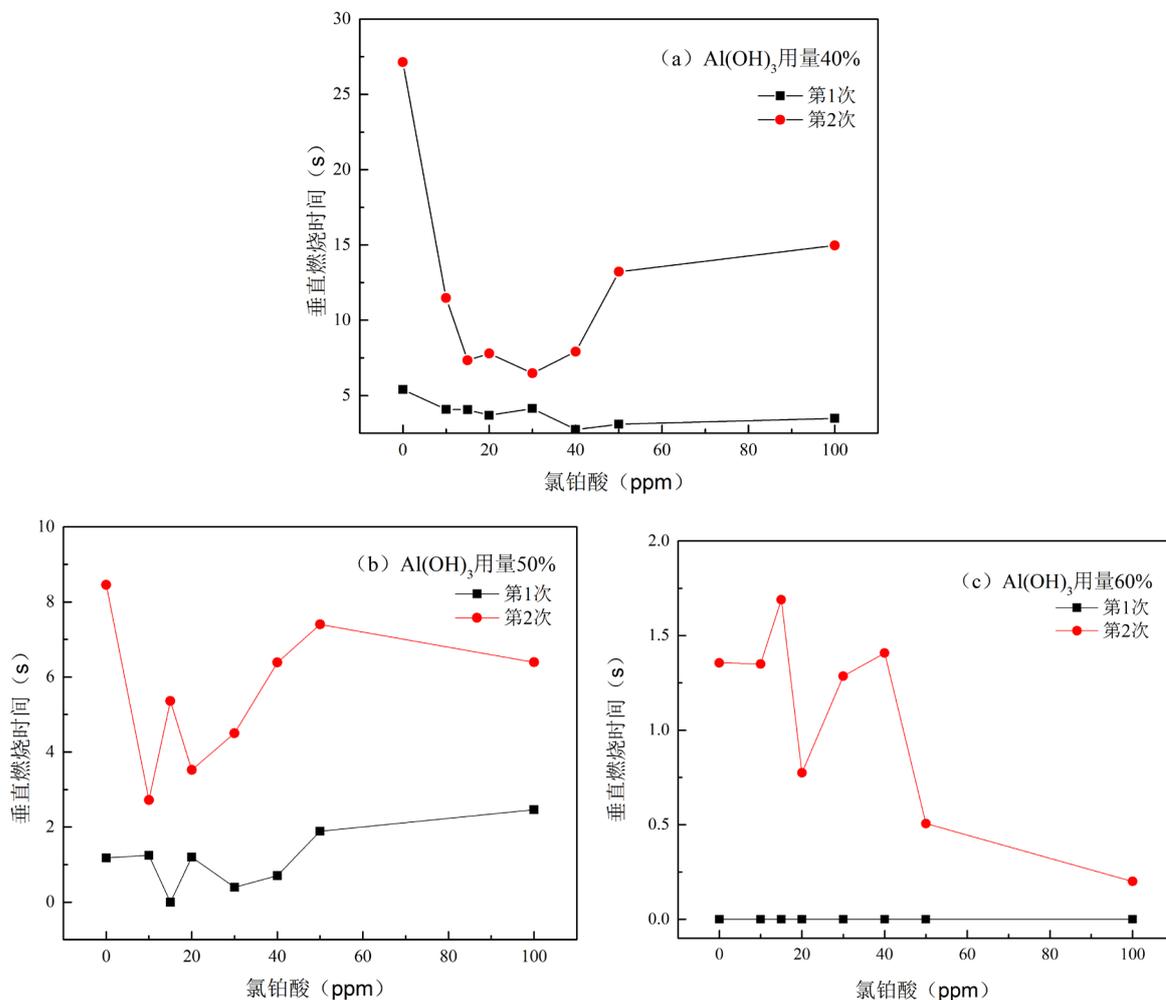


Figure 1. Effects of Al(OH)₃/chloroplatinic acid on vertical combustion time

图 1. 氢氧化铝/氯铂酸复配对垂直燃烧时间的影响

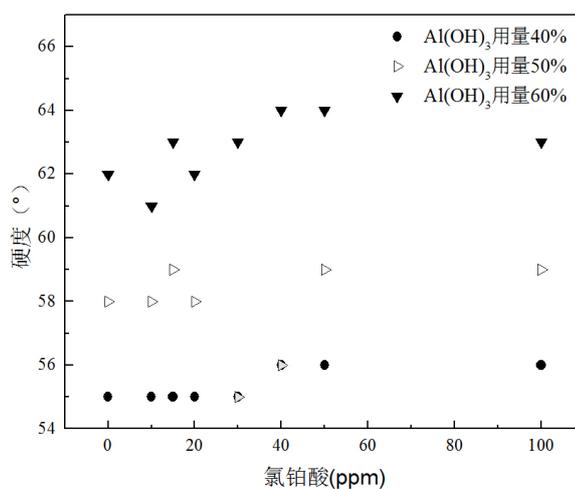


Figure 2. Effects of Al(OH)₃/chloroplatinic acid on the hardness of silicone rubber

图 2. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶硬度的影响

3.4. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶力学性能的影响

图3、图4和图5分别是氢氧化铝和氯铂酸复配对硅橡胶拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度的影响。由图3可知，氢氧化铝用量越大，硅橡胶的拉伸强度反而降低，可见氢氧化铝用量增多反而会对硅橡胶的强度产生不利影响；此外，随氯铂酸用量的增加，氢氧化铝用量50%和60%时，硅橡胶的拉伸强度逐渐增大，说明两者之间的协同效应不仅对阻燃性能有益，对增加硅橡胶的强度也有一定作用。由图4可知，随氢氧化铝和氯铂酸用量的增大，断裂伸长率双向下降，说明这两者之间复配会使硅橡胶的韧性下降。由图5可见，撕裂强度出现了和断裂伸长率一样的变化趋势，这说明在提高硅橡胶阻燃性能的同时，要控制氯铂酸的用量，否则撕裂强度下降过多会影响硅橡胶的使用性能下降。

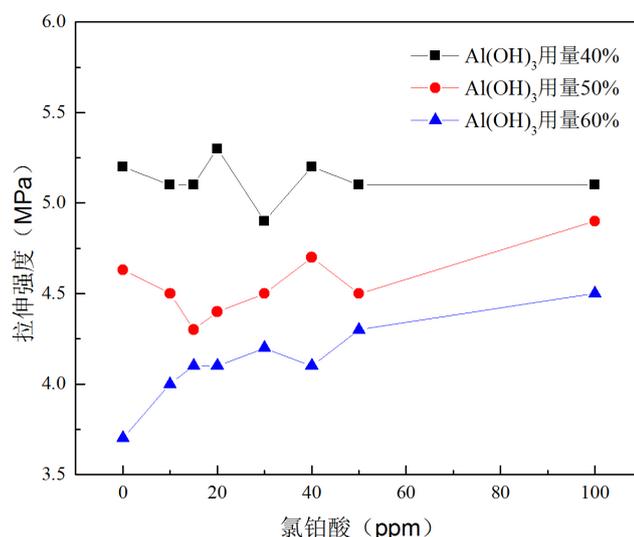


Figure 3. Effects of Al(OH)₃/chloroplatinic acid on the tensile strength of silicone rubber

图3. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶拉伸强度的影响

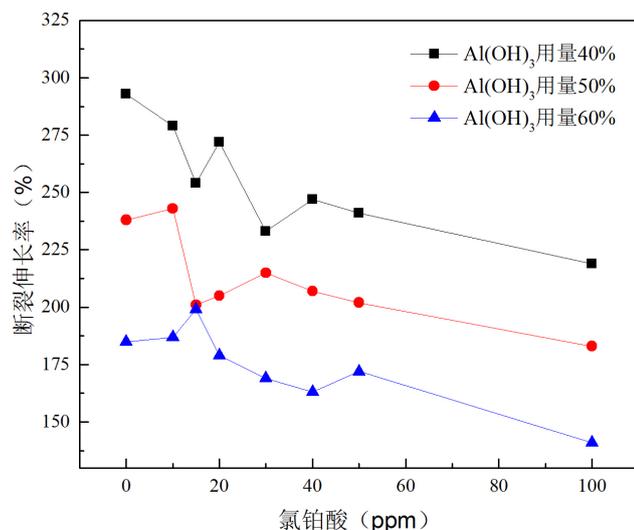


Figure 4. Effects of Al(OH)₃/chloroplatinic acid on the elongation at break of silicone rubber

图4. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶断裂伸长率的影响

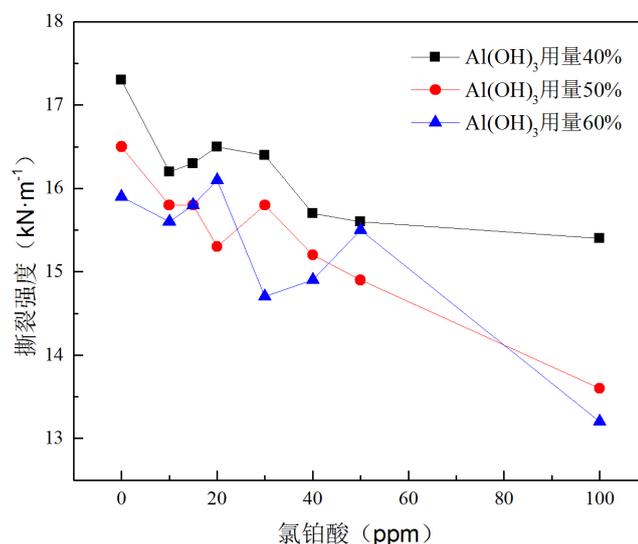


Figure 5. Effects of Al(OH)₃/chloroplatinic acid on the tear strength of silicone rubber

图 5. 氢氧化铝/氯铂酸复配对硅橡胶撕裂强度的影响

4. 结论

单一使用氢氧化铝可改善硅橡胶的阻燃性能, 当氢氧化铝用量为 60% 时, 硅橡胶可实现无法点燃的阻燃等级, 但硅橡胶的力学性能明显降低。氢氧化铝和氯铂酸复配协同使用时, 氯铂酸添加量不超过 50 ppm 时可在获得较佳阻燃性能的同时, 保持拉伸强度大于 4 MPa, 而断裂伸长率和撕裂强度分别大于 160% 和 15 kN·m⁻¹, 满足用户的使用需求。

基金项目

本研究得到了江苏省“双创博士”计划和江苏省博士后科研资助计划的支持。

参考文献 (References)

- [1] 张旭文, 姜宏伟. 耐高温无卤阻燃硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(5): 286-290.
- [2] 季晨涛, 王金合, 宋佳男, 等. 可瓷化阻燃耐火硅橡胶研究进展[J]. 功能材料, 2015, 46(4): 1-8.
- [3] 谢尊虎, 曾凡伟, 肖建斌. 硅橡胶性能及其研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(2): 69-72.
- [4] Dong, W.F., Zhang, X.H., Liu, Y.Q., et al. (2006) Flame Retardant Nanocomposites of Polyamide 6/Clay/Silicone Rubber with High Toughness and Good Flowability. *Polymer*, **47**, 6874-6879. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.038>
- [5] Yu, L., Zhou, S.T., Zou, H.W. and Liang, M. (2014) Thermal Stability and Ablation Properties Study of Alumium Silicate Ceramic Fiber and Acicular Wollastonite Filled Silicone Rubber Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, **131**, 1-15. <https://doi.org/10.1002/app.39700>
- [6] 赖亮庆, 钱黄海, 黄艳华, 等. 防火硅橡胶材料的研制[J]. 橡胶工业, 2014, 61(8): 476-479.
- [7] Zhu, C., Deng, C., Cao, J.Y. and Wang, Y.Z. (2015) An Efficient Flame Retardant for Silicone Rubber: Preparation and Application. *Polymer Degradation and Stability*, **121**, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2015.08.008>
- [8] 盛旭敏, 李右兵, 史文, 张媛媛. 无卤阻燃硅橡胶材料性能[J]. 橡胶资源利用, 2013(5): 1-4.
- [9] 吕高鹏, 王宁, 刘渊, 王琪. 高分散型三聚氰胺尿酸盐阻燃硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(4): 211-215.
- [10] Yang, L. (2012) Preparation and Characterization of Fire Retardant Methyl Vinyl Silicone Rubber Based Cable Covering Materials. *Procedia Engineering*, **43**, 552-555. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.096>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org