

Study on Flame Retardant Silicone Rubber with Synergistic Effect from Aluminium Hydroxide and Fe-Montmorillonite

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: May 5th, 2017; accepted: May 23rd, 2017; published: May 26th, 2017

Abstract

Silicone rubber/aluminum hydroxide/Fe-montmorillonite retardant high temperature vulcanized silicone rubbers were prepared by melt-mixing process. The flame retardant properties and the mechanical properties of silicone rubber were studied by vertical combustion test, tensile test and hardness test, respectively. The results showed that the synergistic effects between aluminum hydroxide and Fe-montmorillonite existed in the prepared flame retardant rubber. With the increase of the content of Fe-montmorillonite, the vertical combustion time decreased. When the content of Fe-montmorillonite is 3.0 wt.% and the content of aluminum hydroxide is 50.0 wt.%, the optimum properties of silicone rubber were exhibited.

Keywords

Silicone Rubber, Flame Retardant, Synergistic Effect, Fe-Montmorillonite

氢氧化铝/铁蒙脱土协同阻燃硅橡胶的研究

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5月5日; 录用日期: 2017年5月23日; 发布日期: 2017年5月26日

*通讯作者。

摘要

采用熔融共混法制备了硅橡胶/氢氧化铝/铁蒙脱土阻燃高温硫化硅橡胶。利用垂直燃烧实验、硬度和拉伸实验分别研究了硅橡胶的阻燃性能和机械性能。结果表明氢氧化铝和铁蒙脱土之间存在协同作用,随着铁蒙脱土用量的增加,硅橡胶的垂直燃烧时间减小,阻燃性能明显提高,3.0 wt.%的铁蒙脱土和50.0 wt.%的氢氧化铝并用时,硅橡胶的综合性能较佳。

关键词

硅橡胶, 阻燃, 协同作用, 铁蒙脱土

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

硅橡胶作为一种性能优异的高分子弹性体,应用广泛,如可应用于航空航天。虽然硅橡胶自身就属于有机硅阻燃剂的一种,但不具有难燃性及自熄性,从而限制了其在航空航天、电子电器等阻燃性要求较高的场合应用。因此,高阻燃硅橡胶成为人们关注的一个研究热点,通常习惯加入阻燃剂以达到阻燃目的[1] [2]。

填料型阻燃剂通常是无机粉末状化合物,其中氢氧化铝和氢氧化镁是目前用量最大的两种,它们来源丰富,价格便宜,使用方便,无毒抑烟,但单一使用时需要较大填充量才能实现阻燃,可同时又会对硅橡胶的力学性能产生不利影响[3] [4];通常需要进行复配减少用量和提高阻燃效果[5] [6]。含硅阻燃剂发展较晚,但因其阻燃性、良好的加工性和对力学性能的改善而开始受到重视。这其中无机硅阻燃剂钠蒙脱土(Na-MMT)日益引起关注,在改善阻燃性的同时可保持甚至明显改善力学性能,因此钠蒙脱土阻燃硅橡胶是目前一个新的研究方向[7] [8] [9]。

近几年,铁蒙脱土(Fe-MMT)因其既是无机硅阻燃剂,又具有催化成炭和自由基捕获作用而开始应用于阻燃材料领域[10] [11]。本文采用置换法自制含硅阻燃剂 Fe-MMT,并与填充型阻燃剂氢氧化铝复配,同时与氢氧化铝单一阻燃进行对比,详细探索 Fe-MMT 与氢氧化铝的协同阻燃作用,研发新型环保实用的阻燃硅橡胶。

2. 实验部分

2.1. 实验原料

硅橡胶生胶: 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; 钠蒙脱土: 浙江丰虹新材料股份有限公司; 三氯化铁(FeCl_3): 国药集团化学试剂有限公司; 纯水: 自制。

2.2. 主要设备

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; 硬度计,

PHBI-625A, 福建泉州试验机厂; 材料拉力机, QJ-210A, 上海倾技仪器仪表科技有限公司; 水平垂直燃烧测定仪, 江苏省江宁县分析仪器厂。

2.3. Fe-MMT 的制备

Na-MMT 表面带有负电荷, 可以结合很多能和其它阳离子进行交换的阳离子, 所以通过离子交换可制得带不同阳离子的交换蒙脱土。2 克 Na-MMT 至于 100 mL 的烧杯中, 加入 5.00×10^{-2} mol/L 的 FeCl_3 溶液 50 mL, 搅拌反应 24 h, 用纯水洗涤至无 Cl⁻存在, 离心分离, 所得沉淀放入真空烘箱 60℃ 下干燥 24 h, 研细即得 Fe-MMT。

2.4. 试样制备

将硅橡胶生胶在开炼机上塑炼, 依次加入白炭黑、氢氧化铝和 Fe-MMT、羟基硅油、双二五硫化剂等在开炼机包辊出片。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。

2.5. 性能测试

硬度: 按国标邵氏硬度法, GB/T 531-1999 测试; 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; 垂直燃烧时间: 将试样切成 13 mm × 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, 每个样品平行测试 5 个样品取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. Fe-MMT 的用量对硅橡胶力学性能的影响

氢氧化铝的用量固定为 50%, 与不同添加量的 Fe-MMT 复配, 所制备阻燃硅橡胶的力学性能见图 1。由图 1(a)可知, 随 Fe-MMT 用量的增大, 阻燃硅橡胶的硬度在其添加量为 3.0 wt.% 时出现最大值, 添加量为 5.0 wt.% 时硬度明显降低, 这是因为过多 Fe-MMT 的加入会出现难以分散而团聚造成的。同样, 由图 1(b)、图 1(c)和图 1(d)可知, 随 Fe-MMT 用量的增大, 阻燃硅橡胶的拉伸强度和撕裂强度降低, 而断裂伸长率增加; 这说明 Fe-MMT 的团聚一方面对力学强度产生了不利影响, 另一方面 Fe-MMT 在硅橡胶中又起到增加韧性的作用。

3.2. Fe-MMT 的用量对硅橡胶燃烧性能的影响

图 2 是氢氧化铝的用量固定为 50%, 与不同添加量的 Fe-MMT 复配, 所制备阻燃硅橡胶的燃烧性能。由图 2 可知, 添加 Fe-MMT 后, 硅橡胶的第 1 次和第 2 次的燃烧时间明显变短; Fe-MMT 含量 3.0 wt.% 时, 第 1 次燃烧时无法点燃, 第 2 次燃烧时间为 2.93 s 随即自熄, 这说明少量添加 Fe-MMT 明显改善了硅橡胶的阻燃性能, 即氢氧化铝和 Fe-MMT 之间有明显的协同效应。继续增大 Fe-MMT 的用量, Fe-MMT 含量 5.0 wt.% 时, 硅橡胶的第 2 次燃烧时间为 2.84 s, 仅比第 1 次燃烧时间降低 0.09 s; 而从图 1 硅橡胶的力学性能可知, Fe-MMT 含量 5.0 wt.% 时, 力学性能降低过多。因此, 综合衡量 Fe-MMT 添加量以 3.0 wt.% 为宜。

3.3. 氢氧化铝的用量对硅橡胶力学性能的影响

图 3 是 Fe-MMT 添加量固定为 3.0%, 与不同用量的氢氧化铝复配所制备阻燃硅橡胶的力学性能。由图 3(a)可知, 随氢氧化铝用量的增大, 硅橡胶的硬度在 50.0 wt.% 时出现最大值, 这是因为氢氧化铝作为无机材料有增大硬度的作用; 而添加量为 60.0 wt.% 时硬度又降低, 这是由于过多氢氧化铝的加入会使体

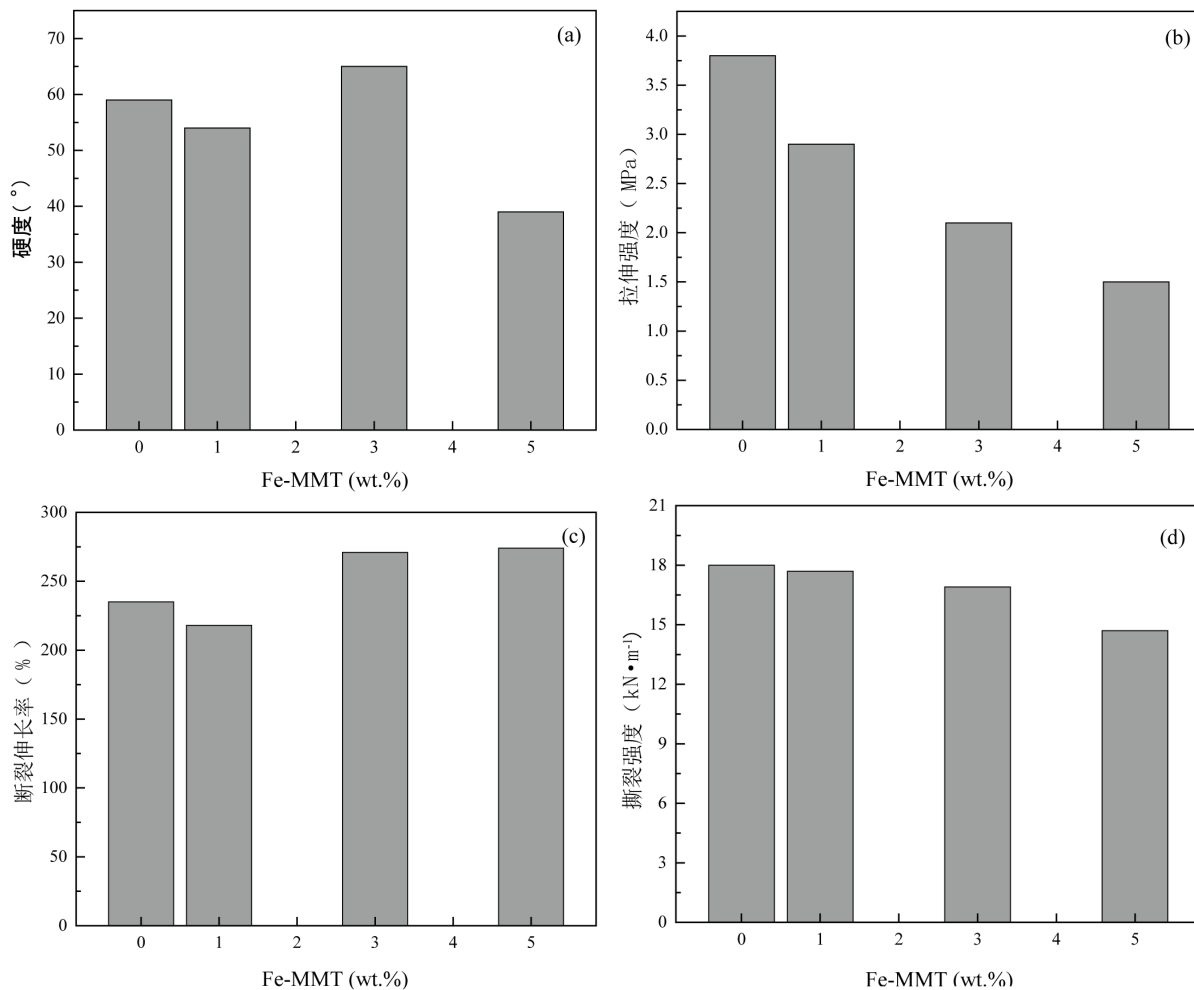


Figure 1. Effects of Fe-MMT contents on mechanical properties of silicone rubber

图 1. Fe-MMT 的用量对硅橡胶力学性能的影响

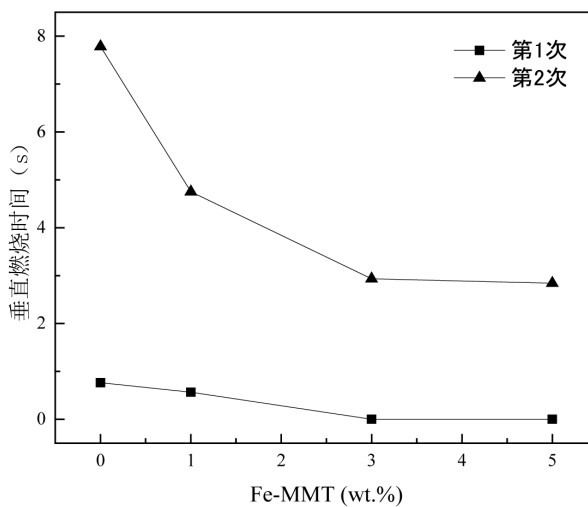


Figure 2. Effects of Fe-MMT contents on vertical combustion time of silicone rubber

图 2. Fe-MMT 的用量对硅橡胶垂直燃烧时间的影响

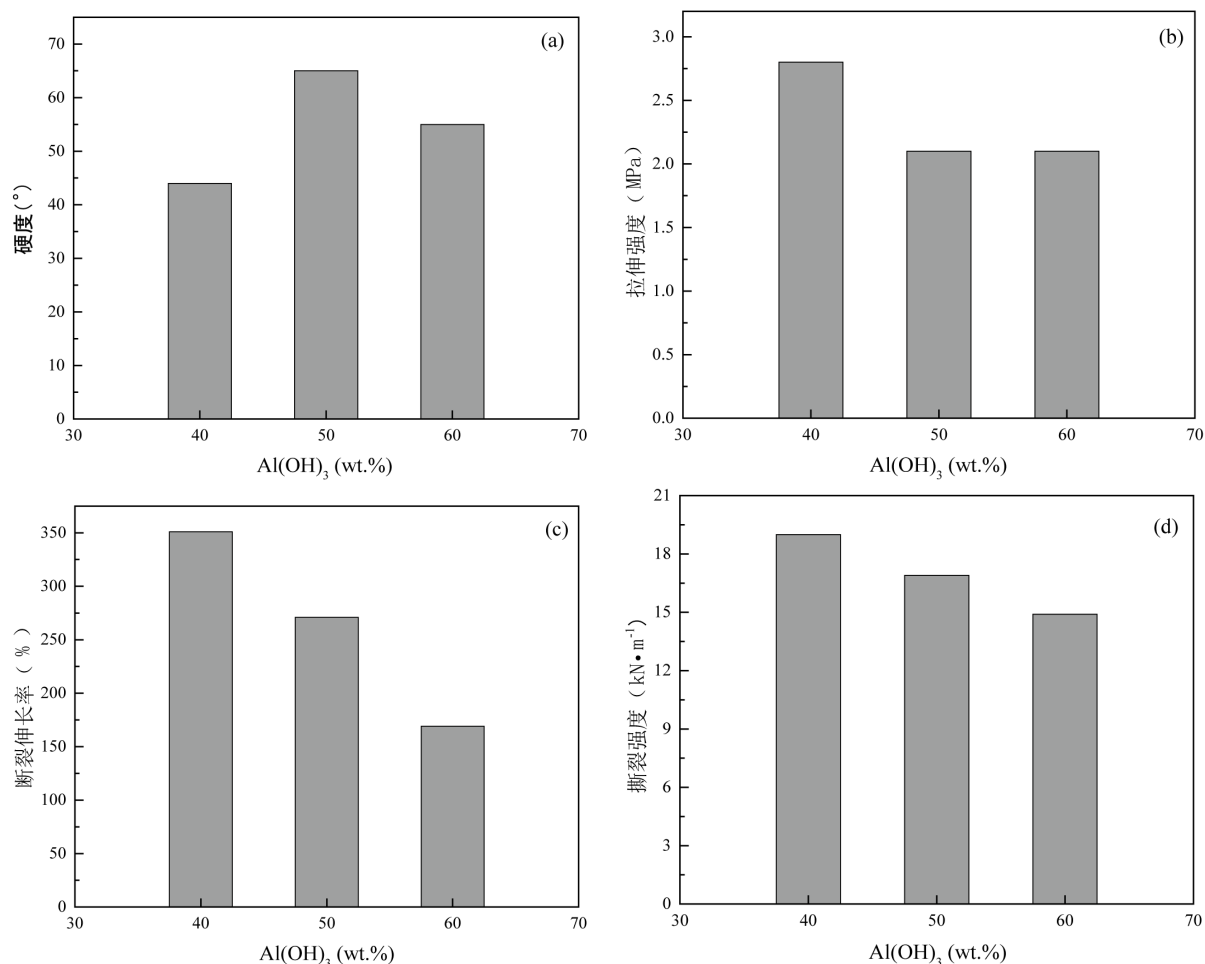


Figure 3. Effects of Al(OH)₃ contents on mechanical properties of silicone rubber

图 3. 氢氧化铝的用量对阻燃硅橡胶力学性能的影响

系难以混炼均匀引起的。由图 3(b)、图 3(c)和图 3(d)可知, 随氢氧化铝用量的增大, 阻燃硅橡胶的拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都减小, 这说明氢氧化铝作为无机粉末, 用量越多, 越易团聚, 因而对硅橡胶的力学性能产生不利影响。

3.4. 氢氧化铝的用量对硅橡胶燃烧性能的影响

图 4 是 Fe-MMT 添加量固定为 3.0%, 与不同用量的氢氧化铝复配所制备阻燃硅橡胶的燃烧性能。由图可知, 随氢氧化铝用量增加, 硅橡胶的第 1 次、第 2 次的燃烧时间迅速减短; 氢氧化铝含量 50.0 wt.% 时, 第 1 次测试时无法点燃, 第 2 次燃烧 2.93 s 后随即自熄, 这说明氢氧化铝含量 50.0 wt.% 时明显改善了硅橡胶的阻燃性能。继续增大氢氧化铝的用量至 60.0 wt.% 时, 硅橡胶的第 1、2 次燃烧时间均为 0 s, 即无法点燃, 燃烧等级高。但从图 3 硅橡胶的力学性能结果可知, 氢氧化铝含量 60.0 wt.% 时, 拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度下降较多, 会影响使用。因此, 综合衡量力学性能和燃烧性能, 以氢氧化铝添加量以 50.0 wt.% 为宜。

4. 结论

单独使用氢氧化铝硅橡胶达不到无法点燃的阻燃等级。氢氧化铝和 Fe-MMT 复配使用时, 随 Fe-MMT

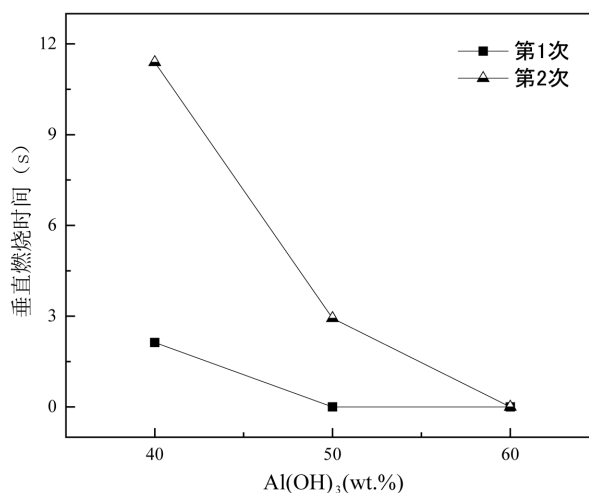


Figure 4. Effects of Al(OH)₃ contents on vertical combustion time of silicone rubber

图 4. 氢氧化铝的用量对阻燃硅橡胶燃烧性能的影响

添加量的增多，硅橡胶的垂直燃烧时间减小，但力学强度降低；增大氢氧化铝的用量，燃烧等级继续提高，但拉伸强度、断裂伸长率和撕裂强度都减小。综合衡量，氢氧化铝添加量 50.0 wt.%、Fe-MMT 添加量 3.0 wt.% 时可在获得较佳阻燃性能的同时，保持断裂伸长率和撕裂强度仍能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] 孙名伟, 刘涛, 马凤国. 阻燃硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2014, 28(4): 326-333.
- [2] Hamdani, S., Longuet, C. and Perrin, D. (2009) Flame Retardancy of Silicone-Based Materials. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 465-495. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2008.11.019>
- [3] 郭建华, 罗昆, 曾幸荣. 氢氧化铝填充型阻燃硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54(8): 471-474.
- [4] 郭建华, 罗昆, 曾幸荣. 氢氧化镁阻燃硅橡胶的制备及性能[J]. 有机硅材料, 2006, 20(4): 171-175.
- [5] 王恒芝, 吴娜, 张鹏, 等. 缩合型阻燃硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2013, 27(4): 262-265.
- [6] 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>
- [7] 廖逢辉, 王新龙, 王通文. 硅系阻燃剂的研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(11): 1-4, 55.
- [8] Yang, L., Hu, Y., Lu, H., et al. (2006) Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of Flame-Retardant Silicone Rubber/Montmorillonite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6): 3275-3280. <https://doi.org/10.1002/app.22756>
- [9] 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.
- [10] Zhang, Y., Yuan, H., Lei, S., et al. (2008) Influence of Fe-MMT on the Fire Retarding Behavior and Mechanical Property of (Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Magnesium Hydroxide) Composite. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008(19): 960-969. <https://doi.org/10.1002/pat.1059>
- [11] 张钰. 含过渡金属离子蒙脱土制备及其聚合物复合材料阻燃性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008.

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