

三聚氰胺对硅橡胶/氢氧化镁/水滑石 复合材料阻燃性能的影响

刘昌伟 张红霞*

(唐山师范学院化学系,唐山市有机硅材料重点实验室,唐山 063000)

摘 要 研究了三聚氰胺用量对硅橡胶/氢氧化镁/水滑石复合材料阻燃性能和热稳定性能的影响,分别通过极限氧指数仪、水平垂直燃烧仪、热重分析仪进行测试表征。结果表明:三聚氰胺的加入使复合材料热失重温度范围扩大,有效地降低了热失重速率,提高了复合材料的热稳定性。固定硅橡胶/氢氧化镁/水滑石质量比为 100/38/22 时,当三聚氰胺的添加量达到 15 份时,垂直燃烧等级达到 V-0,极限氧指数为 30.4%,阻燃性能优异。

关键词 硅橡胶、三聚氰胺、水滑石、氢氧化镁、阻燃性能

中图分类号 O636.1+2

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2021)05-0139-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.031

Influence of melamine on flammability of Si rubber/Mg(OH)₂/hydrotalcite composite

Liu Changwei Zhang Hongxia

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan Silicone Key Laboratory,
Tangshan 063000)

Abstract The effects of melamine amount on flame retardancy and thermal stability of silicone rubber/magnesium hydroxide[Mg(OH)₂]/hydrotalcite composites were characterized by ultimate oxygen index instrument, horizontal vertical combustion instrument and thermogravimetric analyzer. The results showed that the addition of melamine expanded the thermogravimetric temperature range of composite materials, effectively reduced the thermogravimetric rate, and improved the thermal stability of composite materials. When the mass ratio of fixed silicone rubber/Mg(OH)₂/hydrotalcite/melamine was 100/38/22/15, the vertical combustion grade reached V-0, the ultimate oxygen index was 30.4%, and the flame retardant performance of the composite material was excellent.

Key words silicone rubber, melamine, hydrotalcite, magnesium hydroxide, flammability

硅橡胶因其优异的性能受到广泛应用^[1]。但硅橡胶遇明火将持续燃烧^[2],使其在电线电缆、航空航天、汽车等领域使用受限,因此,开发具有阻燃性能的硅橡胶复合材料具有重要意义。

氢氧化镁(MH)作为无卤添加型阻燃剂,具有安全、无毒、热稳定性高等优点^[3],但单独使用 MH 阻燃材料所需添加量大,会降低材料的强度和加工性能^[4]。一般对 MH 进行表面改性^[5]或包覆^[6]或协同阻燃^[7]来减弱对材料强度的影响和增强阻燃性

能。水滑石(HT)是一种无机添加型阻燃剂,受热分解生成双金属复合氧化物^[8]。Qiu 等^[9]发现水滑石燃烧时片层形成阻隔层,起到延缓氧气和热量向基体内部传播的作用。刘昌伟等^[10]研究 MH 与 HT 复配阻燃硅橡胶,当 MH/HT 用量比 50/30 时,硅橡胶的极限氧指数(LOI)可达 29.3%,协同阻燃效果较明显。三聚氰胺不可燃,加热升华,吸热放出大量氨气,并能促进聚合物炭化而起到阻燃作用^[11]。李兴建等^[2]研究发现 MH/氢氧化铝/三聚

收稿日期:2020-01-13;修回日期:2021-02-17

基金项目:河北省教育厅项目(Z2019013 和 Z2019007);唐山师范学院科学研究基金项目(2019B08);唐山师范学院教育教学改革研究项目(2018001020)

作者简介:刘昌伟(1981-),男,硕士,实验师,主要从事高分子材料的制备与性能研究,E-mail:liuli302@163.com。

通讯作者:张红霞(1982-),女,讲师,主要从事高分子材料的制备及性能研究,E-mail:hxzhang@163.com。

氰胺磷酸盐可产生阻燃协同作用,使复合硅橡胶的阻燃性能进一步增强。唐培等^[12]研究发现三聚氰胺-磷酸-MH 复合盐与 MH 复配物可提高 EVA 的阻燃性能。

本研究考察三聚氰胺作为阻燃剂对硅橡胶/MH/HT 复合材料的热稳定性和阻燃性能的影响,得到硅橡胶复合材料的优化配方,使硅橡胶复合材料得到广泛的应用。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

107 胶(黏度为 20000mPa·s),唐山三友化工股份有限公司;气相法白炭黑(AEROSIL 200),赢创德固赛公司;阻燃型水滑石(HT),上海纽唯丝化工有限公司;正硅酸乙酯、二月桂酸二丁基锡、氢氧化镁(MH)、三聚氰胺(MF),均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

水平垂直燃烧仪(CZF-3 型),南京炯雷仪器设备有限公司;热重分析仪(TG/DTG, TGA4000 型),美国 Perkin Elmer 公司;智能氧指数测定仪(ZR-01 型),青岛山纺仪器有限公司。

1.2 硅橡胶复合材料的配方与制备

硅橡胶复合材料的实验配方见表 1。硅橡胶复合材料的制备参考组内文献进行^[13],先按表 1 配方称量 107 胶(SR)和补强剂气相法白炭黑(SiO_2),室温搅拌均匀后,依次加入称量好的 MH、HT 和 MF,再次搅拌均匀后,添加交联剂正硅酸乙酯(TE)和催化剂二月桂酸二丁基锡(DB),混合均匀,抽真空除气泡,在聚四氟乙烯的模具中铺平,静置 24h,按国标裁样备用。

表 1 硅橡胶复合材料的实验配方

试样编号	SR/ SiO_2 /TE/DB/g	MH/g	HT/g	MF/g
1#	100/5/2/1.5	0	0	0
2#	100/5/2/1.5	38	22	0
3#	100/5/2/1.5	38	22	5
4#	100/5/2/1.5	38	22	10
5#	100/5/2/1.5	38	22	15
6#	100/5/2/1.5	38	22	20

1.3 性能测试

热稳定性性能采用 TG 进行测试,氮气气氛下,升温速率为 20℃/min,温度范围 30~800℃;垂直燃烧等级(UL-94)和 LOI 按照 GB/T 10707—2008 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 MF 对复合材料阻燃性能的影响

对 1#—6# 进行垂直燃烧等级和极限氧指数测试,结果见表 2。由表 2 可见,纯硅橡胶没有达到垂直燃烧级别,有黑烟,有滴落,火灾危害性大,其 LOI 仅为 21.9%,属于易燃材料。SR/MH/HT 质量比为 100/38/22 时,因阻燃剂用量较少,复合材料也没有达到垂直燃烧级别,但烟量小,无滴落,LOI 达到 27.6%,高于 27.0%,属于难燃材料。添加 MF 后,复合材料的 LOI 均高于未添加 MF 的复合材料,且都无滴落,说明 MF 可提高复合材料的阻燃性能,3 种阻燃剂在一起有协同阻燃的作用。当 MF 添加量达到 10 份时,试样能自熄;SR/MH/HT/MF 的质量比为 100/38/22/15 时,即 5#,复合材料的垂直燃烧等级达到了最高 V-0 级,LOI 也高达 30.4%,比未加 MF 的 SR/MH/HT 复合材料的 LOI 提高了 10.1%,阻燃效果最好。MF 的添加量不是越多越好,当 SR/MH/HT/MF 质量比为 100/38/22/20 时,复合材料的垂直燃烧等级达到了 V-1 级,LOI 为 29.5%,不如 MF 添加量为 15 份时的阻燃效果好。

表 2 复合材料的垂直燃烧测试结果和极限氧指数

试样编号	燃烧情况	垂直燃烧等级	LOI/%
1#	有黑烟,有滴落,无自熄	无	21.9
2#	有微烟,无滴落,无自熄	无	27.6
3#	有微烟,无滴落,无自熄	无	27.7
4#	有微烟,无滴落,自熄	无	27.9
5#	有微烟,无滴落,自熄	V-0	30.4
6#	有微烟,无滴落,自熄	V-1	29.5

2.2 MF 对复合材料热稳定性性能的影响

阻燃剂 MF 的 TG/DTG 曲线见图 1。由图可见,三聚氰胺在 240℃ 开始热分解放出氨气,在 363.2℃ 出现最大吸热峰,主要是其升华引起的。

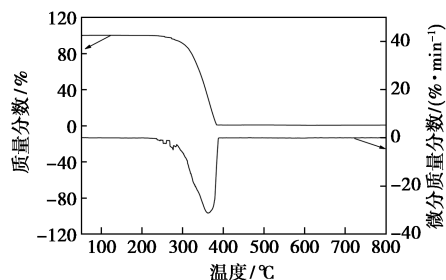


图 1 阻燃剂 MF 的 TG/DTG 曲线图

800℃时质量保持率为 0.7%,这是因为三聚氰胺并未完全升华,部分缩聚,放出氨气,形成缩聚物^[14]。MF 分解 50%时所对应的温度($T_{d,50\%}$)350.7℃低于纯硅橡胶分解 5%所对应的温度($T_{d,5\%}$)399.7℃(见表 3),可充分吸收热量,保护硅橡胶基体,从而可确保阻燃效能的发挥。

为进一步考察三聚氰胺对 SR/MH/HT 复合材料热稳定性的影响,对复合材料进行 TG/DTG 测试,SR/MH/HT 复合材料的 TG/DTG 曲线见图 2,SR/MH/HT 复合材料的 $T_{d,5\%}$ 、 $T_{d,50\%}$ 、最大热失重速率温度(T_{max})和质量保持率等热重分析数据列于表 3。

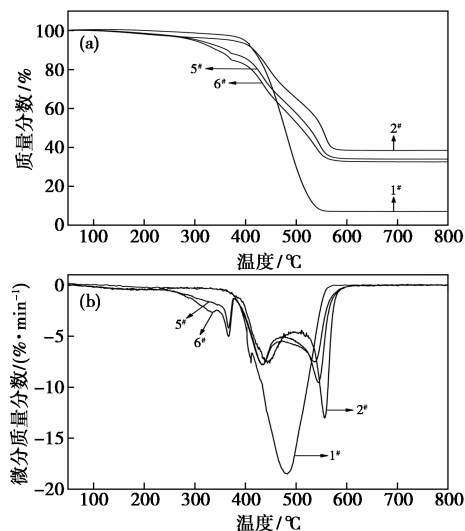


图 2 SR/MH/HT 复合材料的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

表 3 SR/MH/HT 复合材料的 TG/DTG 数据

试样编号	$T_{d,5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d,50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	质量保持率/%
1#	399.7	478.3	483.3	7.1
2#	372.1	550.6	556.3	38.5
5#	310.3	526.1	545.7	34.0
6#	300.9	510.1	537.3	32.6

从图 2(a)和表 3 可看出,加入 MH 和 HT 后 SR/MH/HT 复合材料的质量保持率由 SR 的 7.1%提高到了 38.5%,促进材料成炭,提高了 SR/MH/HT 复合材料的热稳定性。SR/MH/HT 复合材料的初始热分解温度比纯硅橡胶降低了约 28℃,添加三聚氰胺后,SR/MH/HT/MF 复合材料的 $T_{d,5\%}$ 比纯硅橡胶降低了约 90℃,加入 MF 后复合材料从更低的温度开始吸收热量保护 SR 基体。阻燃剂 MH、HT 和 MF 比 SR 更早地开始热分解,MH 和 HT 在脱水反应中会带走热量^[15],MH 和

HT 生成的水蒸汽^[15]、MF 分解生成的氨气^[16]可稀释复合材料表面的氧气和其他可燃气体的浓度。又因为 MF 主要以升华吸热和气相阻燃机理起作用^[2],其自身的质量保持率接近 0,故 SR/MH/HT/MF 复合材料的质量保持率略低于 SR/MH/HT 复合材料的质量保持率,但都高于硅橡胶的质量保持率,SR/MH/HT/MF 复合材料的 $T_{d,50\%}$ 最少比 SR 高 32℃, T_{max} 最少比 SR 提高 54℃,复合材料的高温热稳定性得到了很好的改善。

由图 2(b)可知,纯硅橡胶的 DTG 曲线只有一个在 483.3℃附近的热降解峰,SR 的热失重速率为 18.5%/min,而含有 MH 和 HT 的复合材料的最大热失重速率为 13.0%/min,有明显下降,说明 MH 和 HT 热分解后产生的金属氧化物对硅橡胶基体起到一定的保护作用,SR/MH/HT 复合材料的燃烧减缓,具有阻燃的效果。添加 MF 后,SR/MH/HT/MF 复合材料的 DTG 曲线出现了 3 个峰,第一个峰出现在 366℃附近,跟 MF 的第一个热失重峰对应,后 2 个峰与 SR/MH/HT 复合材料的类似,且最大热失重速率仅为 9.5%/min(5#)和 7.5%/min(6#),说明添加 MF 可显著地降低热失重速率。MH/HT/MF 可产生协同阻燃作用,能提高复合材料的阻燃性能和热稳定性。

3 结论

(1)MF 与 MH 和 HT 复配使用可明显地提高硅橡胶材料的阻燃性能,当 SR/MH/HT/MF 质量比为 100/38/22/15 时,复合材料的极限氧指数从纯硅橡胶的 21.9%提高到 30.4%,垂直燃烧等级从纯硅橡胶的无等级提高到了 UL 94 V-0 级。

(2)MF 的加入使 SR/MH/HT/MF 复合材料的热失重温度范围扩大,能够更好地发挥气相阻燃作用,有效地降低了热失重速率。

参考文献

- [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] 李兴建,张宜恒,孙道兴.氢氧化镁/氢氧化铝/三聚氰胺磷酸盐协效无卤膨胀型阻燃硅橡胶的制备与性能研究[J].橡胶工业,2013,60(6):344-350.
- [3] 严淑芬.金属氢氧化物阻燃剂/聚丙烯研究进展[J].化工新型材料,2009,37(5):15-16.
- [4] 韩黎刚,郭正虹,方征平.金属氢氧化物协效阻燃聚烯烃的研究进展[J].材料科学与工程学报,2015,33(6):923-926.

(下转第 145 页)