

防火硅橡胶材料的研制

赖亮庆,钱黄海,黄艳华,苏正涛,王景鹤

(中国航空工业集团公司北京航空材料研究院,北京 100095)

摘要:采用正交试验设计方法,考察了以有机改性蒙脱土(OMMT)、硼酸锌、硅酸铝纤维和气相法二氧化钛组成的阻燃防火体系对硅橡胶氧指数、最高背面温度和密度等的影响。结果表明:OMMT、硼酸锌、硅酸铝纤维和气相法二氧化钛对硅橡胶具有很好的阻燃防火协同效应,当硅橡胶/OMMT/硼酸锌/硅酸铝纤维/气相法二氧化钛用量比为100/5/30/20/10时,防火硅橡胶具有良好的综合性能。

关键词:硅橡胶;阻燃;防火;正交设计

中图分类号:TQ330.38+7;TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)08-0476-04

防火墙是飞机指定防火区域的第一道防线,防止火焰蔓延到其他未保护机舱;除此之外,发动机舱结构管道及导线的穿入处、操作台连接处及其他洞口结构均需使用阻燃防火隔热橡胶材料。防火硅橡胶材料是一种以硅橡胶为基体的新材料,能够在1 100 ℃的高温火焰下形成耐火陶瓷炭层,防止火焰穿透。采用防火硅橡胶材料制造的密封件不仅能够满足常温下防火墙结构的密封要求,同时能在高温火场中保持防火墙结构的功能完整性^[1-2]。

本工作在研究有机改性蒙脱土(OMMT)、硼酸锌、硅酸铝纤维和气相法二氧化钛对硅橡胶阻燃防火性能影响的基础上^[3-4],采用正交试验设计方法对防火硅橡胶材料的配方进行研究,得到综合性能优异的防火硅橡胶配方,并对防火硅橡胶片状模拟件进行防火隔热试验。

1 实验

1.1 主要原材料

苯基硅橡胶,牌号120-2,苯基摩尔分数为0.107,上海树脂厂有限公司产品;气相法白炭黑(牌号A200)和气相法二氧化钛(工业级),德国德固赛公司产品;OMMT,牌号DK4,工业级,浙江丰虹粘土化工有限公司产品;硼酸锌,工业级,上

海自新化工橡塑有限公司产品;硅酸铝纤维,分类温度1 260 ℃,北京首钢第一耐火材料厂产品。

1.2 配方

阻燃防火硅橡胶配方:苯基硅橡胶 100,气相法白炭黑 40,结构控制剂 12,硫化剂 1,OMMT、硼酸锌、硅酸铝纤维和气相法二氧化钛变量。

1.3 主要设备与仪器

SK-160×320A型开炼机,福建省永春轻工机械厂产品;YJ-450型模压成型机,余姚市华城液压机电有限公司产品;T2000E型电子拉力机,北京友深电子仪器有限公司产品;JF-3型氧指数测定仪,南京市江宁区分析仪器厂产品;Quanta 600型扫描电镜分析-能谱仪,美国FEI公司产品;ST20型红外测温仪,美国Raytex公司产品。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上进行混炼,先加入苯基硅橡胶生胶,待其包辊后,依次加入1/4气相法白炭黑、1/2结构控制剂、1/4气相法白炭黑、剩余结构控制剂、剩余气相法白炭黑,待所有白炭黑都混入硅橡胶后,再按配方加入OMMT、气相法二氧化钛、硼酸锌和硅酸铝纤维,待填料和纤维分散开后,薄通4遍,出薄片,置于160 ℃的烘箱中热处理4 h;冷却后,置于开炼机上,加入硫化剂,混炼均匀后出片。

胶料停放24 h后在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为170 ℃/10 MPa×15 min;在烘

作者简介:赖亮庆(1980—),男,福建永定人,中国航空工业集团公司北京航空材料研究院工程师,硕士,主要从事特种橡胶材料的研究。

箱中进行二段硫化,硫化条件为 200 ℃×4 h。

1.5 测试分析

邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和氧指数均按相应国家标准进行测定。

本试验用防火性测试方法是参考目前航空材料主要防火性测试标准拟定的非标准方法,采用自制装置(见图 1)进行测试。测试所用火源为 2.0 L 汽油喷灯产生的火焰,火焰温度采用 S 分度热电偶测定,为(1 150±50) ℃;试样尺寸为 Φ200 mm×6 mm,接触火焰部分面积约 0. 02 m²;测试时间采用秒表计时。喷烧 15 min 后,观察试样是否烧穿。

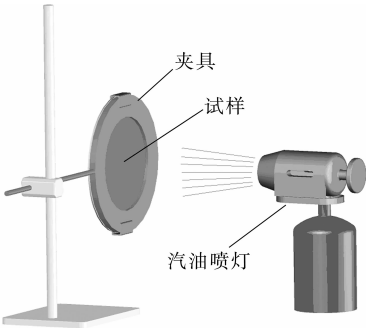


图 1 防火性测试装置示意

试样背面温度采用红外测温仪测试,测温范围为-32~+535 ℃,测温精度为±1 ℃。每隔 2 min 及喷烧 15 min 结束时测温。

片状模拟件防火隔热试验也采用图 1 所示防火测试装置,采用K分度热电偶分别检测防火测

试过程中火场温度和试样背面温度,并连接数据采集系统实时记录。

2 结果与讨论

2.1 防火硅橡胶胶料的正交试验优化

分别以阻燃硅橡胶的功能助剂 OMMT、硼酸锌、硅酸铝纤维和气相法二氧化钛用量(份)为变量因子 A,B,C 和 D 的 L₉(3⁴)正交试验设计^[5]如表 1 和 2 所示。正交试验中各配方的试验结果如表 3 所示。

表 1 正交试验因子与水平

水 平	因 子			
	A	B	C	D
1	5	20	20	2. 5
2	10	30	30	5
3	15	40	40	10

表 2 L₉(3⁴)正交试验方案

试验 编号	因 子			
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

表 3 试验结果

项 目	试验编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 377	1. 449	1. 526	1. 446	1. 464	1. 452	1. 449	1. 452	1. 466
邵尔 A 型硬度/度	75	79	82	83	86	84	88	86	87
拉伸强度/MPa	6. 1	5. 6	4. 6	5. 5	5. 0	6. 0	5. 2	5. 5	5. 0
拉断伸长率/%	255	247	195	195	183	241	159	190	184
氧指数/%	34. 2	35. 2	37. 2	32. 8	34. 0	33. 4	32. 8	33. 8	33. 2
最高背面温度/℃	370	356	322	316	299	298	312	276	442

以氧指数、最高背面温度和密度为指标进行的极差分析结果分别见表 4,5 和 6。

从表 4,5 和 6 中极差大小可以分别得出变量因子对胶料氧指数、最高背面温度和密度的影响从大到小依次为 A、B、C、D,D、C、A、B 和 B、C、D、A。以氧指数为指标筛选出的最优组合为

A₁B₃C₃D₃,以最高背面温度为指标选出的最优组合为 A₂B₂C₃D₃,以密度为指标选出的最优组合为 A₁B₁C₁D₁。综合考虑 3 个指标的主次,对于因素 A,其对氧指数影响最大,对最高背面温度和密度是次要的,因此 A₁ 最好;对于因素 B,其对氧指数和密度影响较大,对最高背面温度影响

表 4 以氧指数为指标的极差分析

项 目	因 子			
	A	B	C	D
k_1	106.6	99.8	101.4	101.4
k_2	100.2	103.0	101.2	101.4
k_3	99.8	103.8	104.0	103.8
$k_1/3$	35.5	33.3	33.8	33.8
$k_2/3$	33.4	34.3	33.7	33.8
$k_3/3$	33.3	34.6	34.6	34.6
极差	2.2	1.3	0.9	0.8

表 5 以最高背面温度为指标的极差分析

项 目	因 子			
	A	B	C	D
k_1	1 048	998	944	1 111
k_2	913	931	1 114	996
k_3	1 030	1 062	933	914
$k_1/3$	349	333	315	370
$k_2/3$	304	310	371	322
$k_3/3$	343	354	311	305
极差	45	44	60	65

表 6 以密度为指标的极差分析

项 目	因 子			
	A	B	C	D
k_1	4.352	4.272	4.281	4.307
k_2	4.362	4.365	4.361	4.350
k_3	4.367	4.444	4.439	4.424
$k_1/3$	1.451	1.424	1.427	1.436
$k_2/3$	1.454	1.455	1.454	1.450
$k_3/3$	1.456	1.481	1.480	1.475
极差	0.005	0.057	0.053	0.039

最小,综合其对 3 个指标的影响, B_2 较优;对于因素 C ,其对最高背面温度和密度的影响处于主要地位,对氧指数的影响是次要的,综合其对 3 个指标的影响, C_1 较优;对于因素 D ,其对最高背面温度影响最大,对氧指数和密度影响很小,因此优选 D_3 。综上所述,选择最优组合为 $A_1B_2C_1D_3$ 。

2.2 防火硅橡胶的性能

根据正交试验选出防火硅橡胶胶料的最优组合为苯基硅橡胶/OMMT/硼酸锌/硅酸铝纤维/气相法二氧化钛用量比为 100/5/30/20/10,此时防火硅橡胶密度为 $1.44\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$,邵尔 A 型硬度为 75 度,拉伸强度为 5.75 MPa,拉断伸长率为 250%,撕裂强度为 $15\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$,氧指数为 35.3%,6 mm 厚胶片防火 15 min 最高背面温度

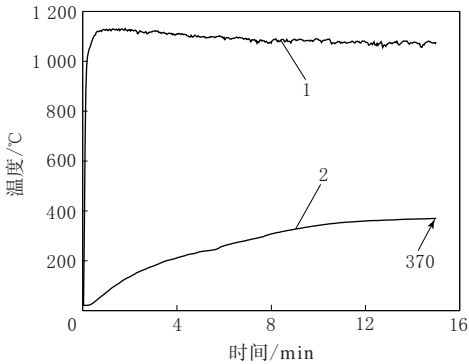
为 370 ℃,综合性能良好。

2.3 防火硅橡胶片状模拟件的防火隔热性能

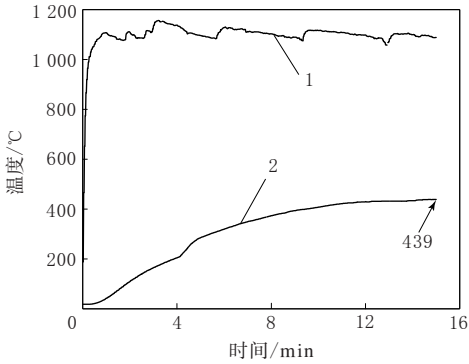
2.3.1 不同厚度模拟件的防火隔热性能

采用配方优化后的防火硅橡胶分别制成厚度为 6,4 和 3 mm 的片状模拟件,测试其防火隔热性能,结果见图 2。

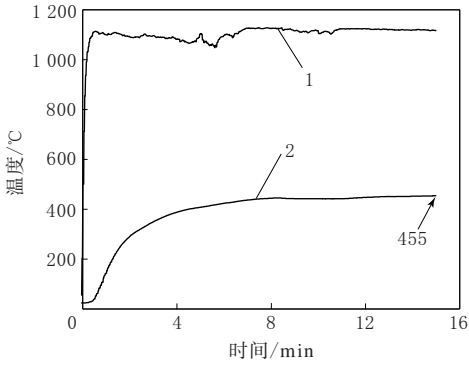
从图 2 可以看出,随着厚度的减小,15 min



(a) 试样厚度 6 mm



(b) 试样厚度 4 mm



(c) 试样厚度 3 mm

1—火场温度;2—背面温度。

图 2 不同厚度防火硅橡胶片状模拟件的防火隔热曲线

内最高背面温度分别为 370, 439 和 455 °C, 背面温度明显提高, 即试片厚度减小, 隔热性能降低。从试片防火情况看, 3 个试片 15 min 内均未被 1 100 °C 高温火焰烧穿, 6 mm 试片背面未出现炭化现象, 4 和 3 mm 试片背面均出现炭化现象, 其中 3 mm 试片炭化现象尤甚。

2.3.2 振动防火测试

飞机在飞行过程中是会产生振动的。本研究基于现有条件, 利用疲劳试验机对 6 mm 防火硅橡胶片状模拟件进行振动防火试验, 振动条件: 垂直方向, 频率 5 Hz, 总偏移量 4 mm。试验结果表明, 试片经 1 100 °C 高温火焰灼烧 15 min 未烧穿, 最高背面温度为 347 °C, 炭层完好, 未见散落。

振动防火测试后防火硅橡胶试样表面照片如图 3 所示。从图 3 可见, 本研究防火硅橡胶在防火过程中炭层坚固, 在 5 Hz 振动频率下亦不会振落。

3 结论

(1) 采用 OMMT/硼酸锌/硅酸铝纤维/气相法二氧化钛复配阻燃防火体系, 可以有效地提高硅橡胶的阻燃防火性能。

(2) 当硅橡胶/OMMT/硼酸锌/硅酸铝纤维/

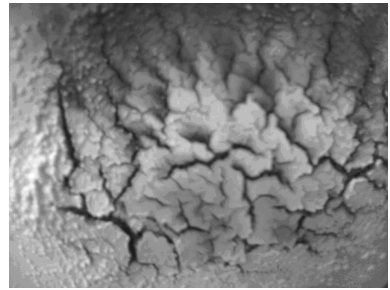


图 3 振动防火测试后防火硅橡胶试样表面照片
气相法二氧化钛用量比为 100/5/30/20/10 时, 防火硅橡胶具有良好的综合性能。

参考文献:

- [1] Hanu L G, Simon G P, Burford R P, et al. Development of Polymer-Ceramic Composites for Improved Fire Resistance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153-154(10): 401-407.
- [2] Hanu L G, Simon G P, Cheng Y B. Preferential Orientation of Muscovite in Ceramifiable Silicone Composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 398(1-2): 180-187.
- [3] 赖亮庆, 钱黄海, 苏正涛, 等. 硅酸铝纤维对硅橡胶阻燃防火性能的影响 [J]. 有机硅材料, 2009, 23(3): 152-156.
- [4] 赖亮庆, 钱黄海, 苏正涛, 等. 蒙脱土/硅橡胶复合材料的力学和阻燃性能研究 [J]. 有机硅材料, 2008, 22(1): 24-27.
- [5] 金良超. 正交设计与多指标分析 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1988.

收稿日期: 2014-03-20

Development of Fire-resistant Silicone Rubber Compound

LAI Liang-qing, QIAN Huang-hai, HUANG Yan-hua, SU Zheng-tao, WANG Jing-he

(Beijing Institute of Aeronautical Materials AVIC, Beijing 100095, China)

Abstract: The effects of the flame-retardant and fire-resistant additives composed of organo-montmorillonite (OMMT), zinc borate (ZnB), aluminosilicate fibre (AF) and fumed titanium dioxide (TiO_2) on the oxygen index, maximal back temperature and density of silicone rubber were studied by orthogonal experiment design. The results showed that OMMT, ZnB, AF and TiO_2 had good synergistic flame-retardant and fire-resistant effect on silicone rubber, and the silicone rubber compound had good comprehensive properties when the blend ratio of silicone rubber/OMMT/ZnB/AF/ TiO_2 was 100/5/30/20/10.

Key words: silicone rubber; flame retardance; fire resistance; orthogonal design