

陶瓷化硅橡胶

谢忠麟

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍陶瓷化硅橡胶的特点,其在火焰中可形成自支撑陶瓷体,具有一定的强度,抗热冲击性和电性能良好,无卤、低烟、低毒、自熄、环保,易加工,可简化耐火电缆的生产工艺并降低成本。阐述了陶瓷化硅橡胶的配方,包括生胶、补强和增量填料及陶瓷化体系等,其中陶瓷化体系包括云母、硅灰石和高岭土等,并对耐火电缆、建筑门窗密封条和地铁车辆橡胶件配方进行举例。简要说明陶瓷化硅橡胶机理为硅橡胶分解产生的二氧化硅与耐火填料发生反应,在填料边缘处形成起桥接作用的低共熔混合物,冷却时形成陶瓷化产物。陶瓷化硅橡胶不仅可用于耐火电缆中,还可广泛用于车辆密封条和航空防火涂料等方面。

关键词:陶瓷化硅橡胶;陶瓷化机理;耐火电缆

中图分类号:TQ334.9 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)05-0308-09

保护火灾中人身和财产安全是人们关心的大事,因此在建筑、电力、车辆、飞机、船舶等消防重点部门必须要求使用阻燃耐火的橡胶制品。普通橡胶在火中一般都会被完全烧毁,为了阻燃自熄,以往的技术是添加含卤素阻燃剂(例如十溴二苯醚等),虽然效果很好,但是燃烧时放出大量有毒和腐蚀性气体,并伴随有大量的烟雾,已被国内外环保法规禁用。目前的技术主要采用无卤低烟阻燃橡胶,主要有硅橡胶、乙丙橡胶和乙烯-乙酸乙烯酯橡胶(EVM)等,这些橡胶在火中燃烧具有难燃性和自熄性,在火灾中起一定作用。但是持续高温燃烧后,烧余物没有机械强度,变成灰烬,不能保持制品的完整性,会造成更危险的二次灾害,例如电缆的护套和绝缘烧毁后,造成短路。

几年前,澳大利亚的研究人员成功开发新型功能性材料——耐火性陶瓷化聚合物^[1-11],并已由澳大利亚的 Ceram Polymerik 公司投产^[12],引起很大关注。此类优异的防火材料在常温下具有与普通聚合物相同的性能,遇高温着火后产生陶瓷化,转变成坚硬的自支撑的陶瓷化产物,这种陶瓷化产物具有一定的强度且能承受一定的冲击力,可抵抗1 000 ℃明火的烧蚀,能保持制品的完

整性。已研究过的可陶瓷化的聚合物有许多种,包括热塑性塑料、热固性塑料和弹性体,其中最成功的是陶瓷化硅橡胶。近几年,我国研究者在推介陶瓷化硅橡胶^[13-15]的同时,进行了一些探索^[16-17],已在一些领域开始应用陶瓷化硅橡胶,重点是耐火电缆,其他制品也有一些应用(如耐火密封条、防火涂层等)。

本文简要介绍陶瓷化硅橡胶的特点、配方组成、陶瓷化机理和应用前景。

1 特点

1.1 在火焰中形成自支撑陶瓷体

当含无机填料的橡胶材料暴露在火焰中时,橡胶发生降解或燃烧,降解或燃烧产物挥发后留下强度较小的无机残余物或灰分。这些残余物通常是不凝聚的或不自支撑的,甚至碎成颗粒或粉末,因此没有防火功效,如图 1 所示^[10]。当特殊设计配方的陶瓷化橡胶暴露在火焰中时,视橡胶品种和配方调整,可在 350~800 ℃或以上范围内产生陶瓷化,烧结成多孔性自支撑的陶瓷体,如图 2 所示^[10],在 650~1 000 ℃高温的火焰中、一定时间(0.5~2 h)内能保持结构的完整性(integrity),可以很好地发挥“被动防火”(passive fire protection)的功效,为消防安全赢得宝贵时间。

作者简介:谢忠麟(1941—),男,广东乐昌人,北京橡胶工业研究设计院教授级高级工程师(已退休),从事非轮胎橡胶制品研制及橡塑材料研究工作。

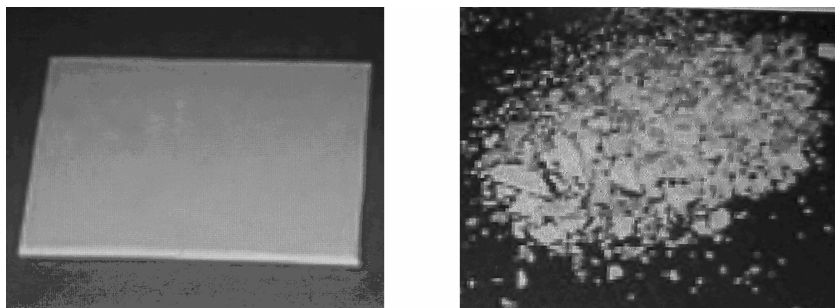


图1 普通硅橡胶及其烧余物

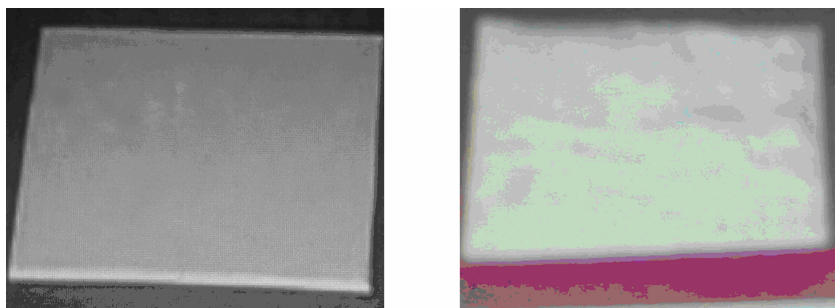


图2 陶瓷化硅橡胶及其烧结体

1.2 有一定的强度,抗热冲击性好

陶瓷化后的烧结体比较坚硬,敲击有陶瓷声,有一定的屈挠强度和压穿强度。陶瓷化硅橡胶试件的弯曲强度远大于普通硅橡胶,而且随着温度的升高明显增大。模拟救火过程给高温烧蚀的试件喷洒水,陶瓷化硅橡胶的烧结体不炸裂,显示出良好的抗热冲击性。

1.3 无卤、低烟、低毒、自熄、环保

陶瓷化硅橡胶无需添加卤素阻燃剂就可以达到阻燃自熄的效果,阻燃性 UL94 V-0,氧指数可高达 38。在火焰的烧蚀下,被烧几分钟后便完全断烟,在接下来的烧蚀过程中,本身不再有烟雾产生。陶瓷化硅橡胶燃烧产生二氧化碳、水和二氧化硅,均为无毒物质。深圳市沃尔核材股份有限公司生产的一种陶瓷化耐火硅橡胶经国家防火建筑材料质量监督检验中心检测^[18],烟气毒性为 $25.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,试验动物 30 min 染毒期内及染毒后 3 日内未死亡,且平均体重恢复。依据国家标准 GB/T 20285—2006《材料产烟毒性危险分级》^[19]判断,该材料烟气毒性达到准安全一级(ZA1)。可见陶瓷化硅橡胶属于环保材料。

1.4 电性能良好

优化配方的陶瓷化硅橡胶的电性能——烧结

前体积电阻率不小于 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,随着烧结温度的升高,其体积电阻率下降,在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下燃烧 30 min 后,其体积电阻率下降为 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。普通硅橡胶烧结前后的体积电阻率分别不小于 10^{15} 和 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.5 易加工

胶料制备和制品生产工艺与普通硅橡胶类似,使用常规的橡胶加工设备(挤出机、平板硫化机、注射机等)就可以生产。

耐火电缆生产工艺简化,成本降低。

2 配方

2.1 生胶

主要使用甲基乙烯基硅橡胶(例如国产 110-2 硅橡胶)。也可使用高温硫化乙烯基封端的甲基乙烯基硅橡胶,即二甲基乙烯基硅氧烷封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物^[20](例如国产 110-4S 硅橡胶)。这种硅橡胶可以用加成硫化体系硫化,硫化胶的撕裂强度高、压缩永久变形低,适用于耐火硅橡胶密封条。若需要耐烧蚀性更好的材料,可选用苯基硅橡胶,也可选用甲基苯基乙烯基硅橡胶^[21](例如国产 120-2 苯基硅橡胶)。苯基硅橡胶的烧蚀率约为乙烯基硅橡

胶的 1/2,因价格高昂,仅用于特殊用途。

2.2 补强填料

采用白炭黑,主要是气相法白炭黑,也用沉淀法白炭黑。白炭黑经过表面处理可以改善硅橡胶硫化胶的强度,提高疏水性。表面处理剂有硅烷偶联剂、八甲基环四硅氧烷(D4)等。

2.3 增量填料

增量填料对硅橡胶只起很弱的补强作用,一般与白炭黑并用,以调节硅橡胶硫化胶的硬度、改善胶料的工艺性能(如挤出性能)和降低成本。主要有石英粉(ground quartz)、硅藻土,氧化锌、钛白粉、滑石粉和碳酸钙等。用硅烷偶联剂处理的石英粉,不但提高了补强性,还能起烧结粘结剂(binder)的作用^[22],对陶瓷化有贡献。

2.4 结构化控制剂

为抑制含气相法白炭黑补强的硅橡胶胶料的“结构化”,保证加工性能,需要添加结构化控制剂。一般使用羟基硅油(羟基质量分数为 0.06~0.12)。

2.5 热稳定剂

热稳定剂一般采用氧化硒、氢氧化硒或辛酸硒,氧化铁或辛酸铁等。

2.6 硫化体系

甲基乙烯基硅橡胶和甲基苯基乙烯基硅橡胶均使用过氧化物硫化剂,品种视制品硫化工艺和设备的不同而选择。如采用挤出-热空气(或蒸汽)连续硫化工艺生产电线电缆或密封条等制品,一般采用过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)(DCBP,国内俗称“硫化剂双 24”)。模压制品一般采用 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DPPMH,国内俗称“硫化剂双 25”)或过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)。

高温硫化乙烯基封端的甲基乙烯基硅橡胶可使用加成硫化体系硫化,也可使用过氧化物硫化。

加成硫化体系包括硫化剂含氢硅油(1 个分子中至少有 2 个氢原子的聚硅氧烷)以及铂催化剂(氢硅化反应催化剂)。在铂催化剂的作用下,含氢硅油中的氢硅基与硅橡胶中的乙烯基发生加成反应,形成交联结构。铂催化剂有许多品种可供选用,常用的有氯铂酸、氯铂酸的醇溶液(例如氯铂酸的异丙醇溶液)、包覆在硅树脂微胶囊表面

的氯铂酸与乙烯基硅烷(例如二乙烯基四甲基二硅氧烷)络合物等。铂催化剂的用量极微,折合金属铂质量分数一般为 $10\times 10^{-6}\sim 100\times 10^{-6}$ (以硅橡胶生胶计)。

2.7 阻燃体系

耐火硅橡胶制品常常也设计具有阻燃性能,常用的无卤阻燃剂有氢氧化铝、氢氧化镁和铂阻燃剂。氢氧化铝和氢氧化镁在高温下释放水蒸气,生成氧化铝和氧化镁,水的蒸发潜热使燃烧温度降低,两者并用(氢氧化铝/氢氧化镁并用比为 1/9~6/4)具有促进陶瓷化的特点,如表 1 所示^[23]。高温下铂阻燃剂和陶瓷化填料起陶瓷化剂的作用,其品种与上述加成硫化体系中使用的铂催化剂相同,质量分数为 $20\times 10^{-6}\sim 200\times 10^{-6}$ (以硅橡胶生胶计)。一般硅橡胶的交联密度较低,因此在高温下硅氧烷主链分解,急速生成低分子的环状体而继续燃烧。但在铂催化剂的存在下,其在与空气接触的硅橡胶表面上促进氧化、降解,形成高交联结构,使表面有机基团减少,形成近似于不燃的硅氧烷膜屏蔽了空气,因此火焰不再向硅橡胶内部蔓延而自熄。据介绍^[24],在阻燃陶瓷化硅橡胶胶料中添加锡酸锌,能提高氢氧化铝的阻燃性,与氢氧化铝协同降低烟雾产生,提高氧指数,降低烟密度。有些试验还添加了硼酸锌,其可改进组合物的阻燃性能,而且还可轻微改善陶瓷体的强度^[3,10,25]。

表 1 阻燃剂效果

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
铂阻燃剂质量分数×10 ⁶	50	50
氢氧化铝用量/份	15	0
氢氧化镁用量/份	35	0
氧指数	80	35
烧结体硬度	较硬,敲击有金属声	脆化
烧结体形状保持性	较用力握不破	脆化

注:配方其余组分和用量为甲基乙烯基硅橡胶 100,气相法白炭黑 50,云母 40,石英粉 20,硫化剂 1.5。

2.8 其他添加剂

根据需要,胶料中还可以添加着色剂、发泡剂等。

2.9 陶瓷化体系

陶瓷化体系是陶瓷化硅橡胶配方的关键组

分,主要包括成瓷填料以及助熔剂。

2.9.1 成瓷填料

目前陶瓷化硅橡胶添加的成瓷填料一般是层状硅酸盐类矿物填料,呈晶体结构,具有高熔点(高耐火度)和高烧结度,且具有优良的电绝缘性能。代表性品种有以下几种。

(1)云母。云母是一种复杂的硅酸盐,种类众多,系层状晶体,晶系多样,熔点约为 1 800 ℃,甚至更高。用于陶瓷化硅橡胶的云母主要包括白云母(muscovite)和金云母(phlogopite)。白云母是双八面体碱性硅酸铝(dioctahedral alkali aluminium silicate),是通过钾离子层彼此弱粘结的硅酸铝片的层状结构,成分为 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。金云母是三八面体碱性硅酸铝(trioctahedral alkali aluminium silicate),是通过钾离子层彼此弱粘结的硅酸铝镁片的层状结构,成分为 $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。

在 600,800 和 1 000 ℃时,过氧化物/硅橡胶烧结体的弯曲强度分别为 0,0 和 0.1 MPa,在硅橡胶中添加 20 份云母后,其烧结体的弯曲强度大幅提高,分别为 0.4,0.6 和 5.9 MPa^[10],添加云母后,烧结残余物的质量提高了 54%~63%^[1]。

选择适当的云母品种、平均粒径和用量,要取决于制品预期的用途、胶料的加工性能、硫化胶的物理性能及转变成陶瓷后要求的强度和尺寸的保持程度。

白云母有较好的电绝缘性和耐火性,与金云母相比,烧结体尺寸稳定性和电性能较好,如表 2 所示^[10],因此电缆之类的电气制品常用白云母。但是金云母在 1 000 ℃高温下烧结体的强度比白云母高。

表 2 白云母和金云母对陶瓷化硅橡胶导电性能的影响

项 目	体积电阻率/(Ω·cm)		
	900 ℃	950 ℃	1 000 ℃
过氧化物/硅橡胶 ¹⁾	超量程	2.0×10^7	1.0×10^7
过氧化物/白云母/硅橡胶 ²⁾	3.1×10^7	4.5×10^6	1.8×10^6
过氧化物/金云母/硅橡胶 ³⁾	5.6×10^6	2.1×10^6	5.6×10^5

注:1)过氧化物和硅橡胶的质量分数分别为 0.02 和 0.98;
2)过氧化物、白云母和硅橡胶的质量分数分别为 0.02,0.30 和 0.68;3)过氧化物、金云母和硅橡胶的质量分数分别为 0.02,0.30 和 0.68。

使用的云母是云母粉,其粒径分布和平均粒径对在高温下生成的陶瓷化烧结体的尺寸稳定性和物理性能有重要影响。通常,选用云母的平均粒径 50~200 μm,较适合用于电缆和形状保持要求较高的其他产品。如果云母平均粒径太小,烧结体的物理强度较大,但收缩率较大可能会导致开裂。如果云母的平均粒径太大或含量太高,则所得的胶料难以加工成所需的形状,例如挤出。另外,含粗粒级云母或云母用量大的交联硅氧烷聚合物的物理性能较差。当组合物挤出或模压时,粗云母粒子沿着其结晶基面优先定向排列,会导致撕裂强度降低。

100 份胶料中云母用量一般为 5~30 份。特别是用于电缆的胶料,100 份生胶中云母用量取 15~30 份为宜,20~30 份更好。

也可以用硅烷偶联剂处理云母以提高燃烧前后的机械强度,例如使用硅烷偶联剂 A171(乙烯基三甲氧基硅烷)或硅烷偶联剂 A189(巯丙基三甲氧基硅烷)等。

(2)硅灰石。硅酸钙填充剂也是硅橡胶重要的成瓷填料,主要有硅灰石(wollastonite)、硬硅钙石(xonotlite)、雪硅钙石(tobermorite)、针钠钙石(pectolite)、锰硅灰石(bustamite)等,其中以硅灰石应用最多。

硅灰石是天然的偏硅酸钙(CaSiO_3),三斜晶系,熔点为 1 540 ℃。用于陶瓷化硅橡胶的硅灰石为 $\alpha\text{-CaSiO}_3$,硅灰石粉是针状粒子,以长径比(aspect ratio)2:1~5:1(过高时挤出品表面失去平滑性)、平均粒子长度 5~50 μm、用量 30~100 份为宜。

3 种硅酸盐填料(硅灰石、高岭土、膨润土)的对比试验结果表明^[26],含硅灰石的胶料性能最稳定,燃烧后的质量损失率最小,如图 3 所示^[26]。燃烧中产生的多孔结构变化缓慢,在火焰升到最高温度(1 050 ℃)时存在少量多孔度,对提高陶瓷体的抗破裂性能和降低其导热性能有益,而含膨润土和高岭土胶料中的多孔度没有了,如图 4 所示^[26]。因此,许多陶瓷化硅橡胶配方都选用硅灰石或硅灰石/云母并用。

(3)高岭土。高岭土(kaolin)是以天然高岭石(kaolinite)为主要成分的粘土,化学成分为水

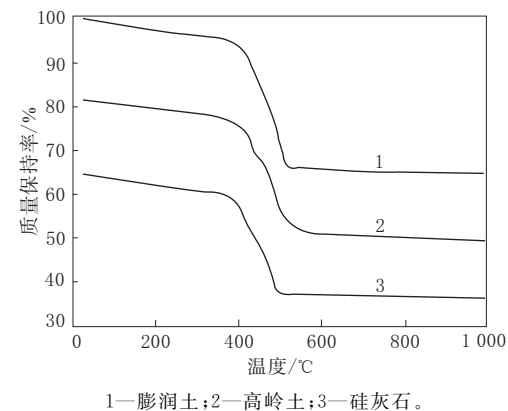


图3 1 050 ℃下填充不同硅酸盐填料的陶瓷化硅橡胶热重曲线

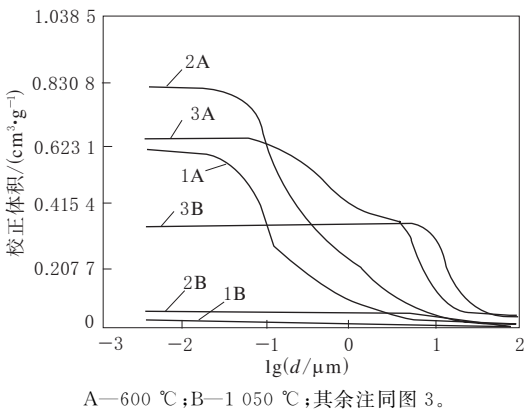


图4 600和1 050 ℃下陶瓷化硅橡胶的孔径(*d*)分布累积曲线

合硅酸铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),晶体为假六方片状,熔点约为1 735 ℃。使用表面处理的煅烧高岭土^[27]更有利,可改善物理强度和电绝缘性能,煅烧温度为700~1 200 ℃。表面处理采用氨基硅烷偶联剂,例如 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(A-1100,即 KH-550)。比表面积为8~20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,粒径为0.5~1.5 μm 。

2.9.2 助熔剂

陶瓷化硅橡胶所用成瓷填料的熔点都很高,燃烧后陶瓷化温度相应也很高。为了能“低温烧成”,即能在较低温度下开始陶瓷化,获得一定的强度的陶瓷体,更好地发挥陶瓷化硅橡胶的防火功能,在胶料配方中加入助熔剂(flux; fluxing agent)。助熔剂一般是指能降低其他物质的软化、熔化或液化温度的物质。目前,陶瓷化硅橡胶成瓷填料的助熔剂主要有玻璃添加剂、含硼化合物和氧化锌。

(1) 玻璃添加剂。用作助熔剂的玻璃添加剂最好是粉末状玻璃料(glass grit,也称为玻璃粉),也可以是玻璃纤维。适宜的软化点范围为300~800 ℃,文献[10]所用的玻璃料 A、玻璃料 B 和玻璃料 C 以及文献[17]中所用的 T112 玻璃粉的软化点分别为525,800,525和450 ℃,玻璃料 A 和 B 的化学组成不同、软化点各异,玻璃料 A 和 C 的软化点相同,但化学组成不同。文献[10]所用市售玻璃料的粒径为12 μm ,经过磨细粒径为6 μm 。

表3所示为玻璃添加剂对硅橡胶陶瓷体强度的影响^[10]。从表3可以看出,玻璃添加剂可以降低瓷化温度(与文献[17]的试验结果保持一致),而且明显提高陶瓷体的强度。低软化点的玻璃料(A和C)在800 ℃下的弯曲强度是无玻璃料的3~4倍。

表3 玻璃添加剂对硅橡胶陶瓷体强度的影响

填料品种	弯曲强度/MPa		
	600 ℃	800 ℃	1 000 ℃
空白 ¹⁾	—	—	0.1
云母 ²⁾	—	0.34	0.64
玻璃料 A/云母 ³⁾		2.1	3.4
玻璃料 B/云母 ⁴⁾	0.4	0.6	5.9
玻璃料 C/云母 ⁵⁾	0.88	2.30	3.53
玻璃料 C/磨细玻璃料 B/云母 ⁶⁾	0.52	1.9	4.84

注:1)过氧化物和硅橡胶质量分数分别为0.02和0.98;2)过氧化物、云母和硅橡胶质量分数分别为0.02,0.20和0.78;3),4)和5)中玻璃料、过氧化物、云母和硅橡胶质量分数分别为0.025,0.02,0.20和0.755;6)磨细玻璃料 B、玻璃料 C、过氧化物、云母和硅橡胶质量分数分别为0.012 5,0.012 5,0.02,0.20和0.755。

在玻璃添加剂/云母/硅橡胶瓷化体系中,玻璃添加剂的用量(质量分数)最好不要超过0.08,因为超过0.10时,体积收缩大大增加,如表4所示^[10],对防火很不利。

不同玻璃含量的3个胶料进行1 050 ℃下控温燃烧,烧结体外观存在有明显差异^[22]。当100份硅橡胶中添加经玻璃粉/高岭土/硅烷处理的石英粉时,其用量比分别为8/18/21,17.5/14/17.5和2/28.5/14.3/时(分别称为试样 A,B 和 C)。3种试样烧结体外观分别为:C不密实、松散,表面被析出的白炭黑覆盖和隔离;B很密实,但收缩率很大;A密实,收缩很小,基本上保持原形状和

表 4 玻璃料用量对硅橡胶陶瓷体
体积变化率的影响 %

玻璃料 A/云母/过氧化物/ 硅橡胶质量分数比	体积变化率	
	600 ℃	1 030 ℃
0/0.20/0.02/0.78	+7	+1
0.05/0.20/0.02/0.73	+7	0
0.075/0.20/0.02/0.705	-1	-7
0.10/0.20/0.02/0.68	+6	-22
0.05/0.30/0.02/0.63	+7	-1
0.10/0.30/0.02/0.58	+2	-45

尺寸。
由此可见,必须正确选择玻璃添加剂的品种(软化点、化学组成)、用量以及与云母和其他硅酸盐的比例。

(2)含硼化合物。某些含硼化合物,例如硼砂^[26]、硼酸锌^[10]等,其化学成分中的氧化硼是玻璃的助熔剂,有助于在低温下生成玻璃相。硼酸锌的作用既是阻燃剂又是低温玻璃生成剂。使用熔点为 525 ℃的低熔点玻璃(玻璃料 B),而硼酸锌的软化点在 300~700 ℃之间。以硼酸锌替代低熔点玻璃,不仅改善了陶瓷化硅橡胶的耐火性能,而且还具有较高的刚度和良好的形状保持性。

(3)氧化锌。有专利^[27]曾使用氧化锌作助熔剂,与云母和硅橡胶组成陶瓷化体系。需要指出的是,在我国的一些资料中使用“瓷化粉”^[16,24,28]作为成瓷填料,但是“瓷化粉”并不是商品化材料,而是作者自行配制的,成分和配比不予透露。

2.10 配方举例

有关论文均未列出具体实用配方,以下配方选自专利文件。

例 1:耐火电缆^[29]。

配方:硅橡胶 100,D4 处理的气相法白炭黑(比表面积为 200 m²·g⁻¹) 20,气相法白炭黑 13,羟基硅油(羟基质量分数为 0.09) 3,乙烯基硅油(羟基质量分数为 0.09,乙烯基质量分数为 0.03) 2,白云母 1.8,氧化锌 5,金红石型钛白粉 2.8,硅灰石(α-CaSiO₃ 型,经甲基烷氧基硅烷偶联剂处理) 3.5,金属铂(使用含有质量分数为 0.1 的铂络合物的二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液,按金属铂的量折算) 0.002 5(g),氧化钙 0.29,辛酸铁 0.4,氢氧化铈 2,石英粉 48.5,煅烧高岭土(经氨基硅烷偶联剂处理) 41.6,硫化剂双 24 1.5。

按配方将原料在 Z 型桨式混炼机中室温下混炼 2 h,制得基础胶,基础胶在开炼机上加入硫化剂双 24。

物理性能:一段硫化胶(115 ℃×8 min)的邵尔 A 型硬度为 65 度,100%定伸应力为 3.6 MPa,拉伸强度为 7.6 MPa,拉断伸长率为 260%;200 ℃×10 d 老化后的邵尔 A 型硬度为 68 度(变化+3 度),100%定伸应力为 4.1 MPa(变化率为+13.9%),拉伸强度为 7.5 MPa(变化率为-1.3%),拉断伸长率为 185%(变化率为-28.8%)。加工性能:易加工,不粘辊。电缆耐火试验:500 V 下灰分凝聚程度平均为 84%(指标≥80%),烟密度(透光率)为 86%(指标≥60%)。

例 2:建筑门窗密封条^[20]。

配方:端乙烯基甲基乙烯基硅橡胶 100,D4 处理气相法白炭黑 50,硅灰石(平均粒径为 30 μm、长径比为 2.9) 50,含氢硅油(氢质量分数为 0.015) 2,金属铂(使用氯铂酸与二乙烯基四甲基二硅氧烷的络合物,按金属铂的量折算) 30×10⁻⁶,硫化剂双 25 0.3。

物理性能:威廉姆塑性 4.2×10⁴ mm,新月形撕裂强度 33 kN·m⁻¹(指标≥20 kN·m⁻¹),压缩永久变形(180 ℃×22 h) 25%(指标≤30%)。加工性能:混炼容易、不粘辊,挤出物平滑,热空气硫化不变形。安装性能:容易安装在窗框上,不变形、无裂纹、不破断。耐火试验:模拟建筑物玻璃窗(密封条嵌在玻璃板和铝窗框之间,窗框安装在混凝土墙板上)在试验炉中燃烧 20 min,耐火性能优良,密封条形状保持完整。

例 3:地铁车辆橡胶件。

配方 1(模压件):甲基乙烯基硅橡胶 100,气相法白炭黑 40~60,羟基硅油 3~6,“瓷化粉” 10~30,硅灰石 10~25,氯铂酸(以铂的质量计) 10×10⁻⁶~60×10⁻⁶,锡酸锌 2,氢氧化铝 10~40,硫化剂双 25 0.5。

配方 2(挤出件,热空气硫化):甲基乙烯基硅橡胶 100,气相法白炭黑 40~60,羟基硅油 3~6,“瓷化粉” 10~30,硅灰石 15~25,氯铂酸(以铂的质量计) 20×10⁻⁶~60×10⁻⁶,锡酸锌 2,氢氧化铝 20~40,硫化剂双 24 1(笔者

估计配方中的“瓷化粉”可能是白云母粉)。

胶料制备:在捏合机中加入硅橡胶、白炭黑和羟基硅油,在 $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度下通入氮气,于 190°C 下混炼 1 h,冷却到 60°C 左右,加入其他配合剂继续混炼 0.5 h,排料、滤胶,冷却至常温后在开炼机上加人硫化剂,混合均匀即可。

3 陶瓷化机理

通过系列研究^[22,25-26,30-34]对硅橡胶陶瓷化机理已有基本一致的认识。硅橡胶在高温下燃烧时,发生裂解,分解生成二氧化硅。由于二氧化硅没有粘结能力,呈粉末状。添加适当的硅酸盐类耐火填料(云母、硅灰石、高岭土等)后,硅橡胶分解产生的二氧化硅与耐火填料发生反应,在填料的边缘处形成“低共熔混合物”(eutectic mixture)。此低共熔材料在二氧化硅粒子和填料粒子之间起桥接(bridging)作用,从而在着火温度下使之固化,冷却时形成凝聚的陶瓷化产物。这种陶瓷体具有自支撑性,能够承受一定的机械冲击和振动。

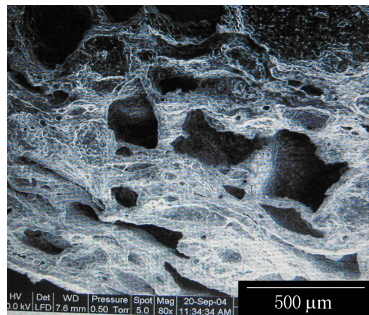
低共熔反应会降低形成较强陶瓷化材料所需的温度。陶瓷化产物的扫描电子显微镜(SEM)照片如图 5 所示^[32]。



图 5 陶瓷化产物的 SEM 照片

从图 5 可以看出,陶瓷化产物近似于网状结构,这应该是形成有一定强度的自支撑陶瓷体的原因。图 6 所示为自支撑陶瓷体的多孔性结构^[2]。从图 6 可以看出,典型的多孔率在 $40\% \sim 70\%$ (体积)^[10]。这种多孔结构可以增大热导率,从而提高耐热性能。

在云母(或硅酸盐)/硅橡胶体系中添加助熔剂(通常是玻璃),可以实现低温陶瓷化。助熔剂的 X 射线衍射光谱如图 7 所示^[2]。从图 7 可以



放大 80 倍。

图 6 自支撑陶瓷体多孔性结构的 SEM 照片

看出,当温度为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 时,助熔剂基本上处于无定形态,在低衍射角下 X 衍射峰宽而低,这种无定形相的粘度较大,有助于在陶瓷化初期阶段耐火填料粒子的粘结和保持聚结,也有助于耐火填料粒子间的烧结。当温度升至约 600°C 时,助熔剂体系中形成新的结晶相。新结晶相的特征衍射峰随着温度的升高而更加明显。

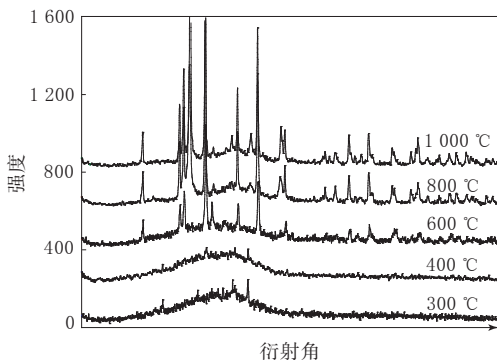


图 7 助熔剂的 X 射线衍射光谱

从图 7 还可以看出,随着温度的升高,助熔剂体系由无定形液体逐步转化成结晶相的混合物。研究发现,助熔剂与云母和二氧化硅也发生了“低共熔反应”,在陶瓷化产物中云母粒子基本保持其形态,仅在其边缘发生微小的变化——与粒子“桥接”并与助熔剂粒子通过新结晶相熔化而“粘结”。因此,由于助熔剂的加入降低了陶瓷化温度,并提高了陶瓷体的强度。

图 8 所示为助熔剂/耐火填料/硅橡胶通过高温烧结陶瓷化,形成网状陶瓷体的过程示意^[12],耐火填料为云母、硅灰石、高岭土等,助熔剂为玻璃等。

4 应用前景

陶瓷化硅橡胶最主要的应用是中低压耐火电

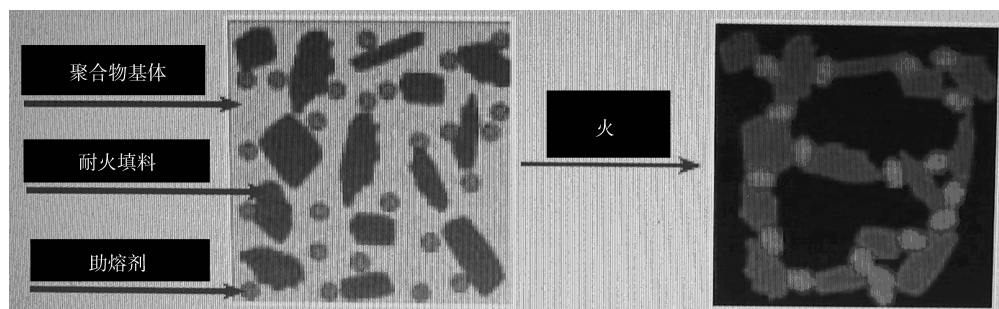


图8 硅橡胶陶瓷化过程示意

电线电缆, 近几年我国发表的有关论文和专利^[13,28,35-41]大多数都是电缆方面的。此前, 国内外大多采用氧化镁绝缘防火电缆和云母带绕包的耐火电缆。生产氧化镁绝缘防火电缆需要进口价格昂贵的专门设备, 投资较大; 外护层为无缝铜管, 造价也高; 而且在生产、加工、运输、线路敷设、安装使用等过程均有特殊要求, 很难大规模普及使用, 特别在民用建筑中。另外, 氧化镁极易与空气中的水发生化学反应, 生成导电的氢氧化镁, 施工时如未做好密封防潮处理, 会造成短路, 致使电缆无法正常使用。云母绝缘耐火电缆在我国已使用多年, 成本虽比氧化镁绝缘防火电缆低 30%, 但生产速度慢。在生成过程中需要多层缠绕, 容易造成搭接缝处缺陷, 火烧后云母带发脆容易脱落, 且着火后电缆绝缘层转化为碳化层, 遇水导电, 起不到真正的防火作用。我国使用的传统的云母绝缘耐火电缆经国外权威机构多次验证, 均未能通过严格的英国标准 BS 6387^[42] 的测试, 不能保证火灾过程中的通电安全^[11]。因此不难理解电缆行业对新型耐火绝缘材料——陶瓷化硅橡胶的迫切开发和应用的熱情。陶瓷化硅橡胶混炼胶生产设备与普通硅橡胶相同, 胶料有很好的挤出性能和模压性能, 可以直接使用硅橡胶电线电缆设备挤出、硫化成电线电缆, 无需增加设备, 可以大幅度降低生产成本。陶瓷化硅橡胶在常温下具有橡胶弹性, 火烧后不会像云母带那样发脆脱落, 可以通过 BS 6387 的喷淋、震动试验。考虑到近年来我国许多重大民用建筑的重大火灾与电线电缆有关, 民用建筑耐火电缆的需求很大, 目前陶瓷化硅橡胶中低压耐火电缆刚刚起步, 预料近期会有较大发展。

深圳市沃尔核材股份有限公司^[43]和中国蓝

星(集团)股份有限公司^[44]已生产了陶瓷化硅橡胶电缆料供应市场, 为扩大应用领域提供了更好的条件。

除了耐火电缆以外, 国内仅在车辆密封条和航空防火涂料^[21]等方面有少量开发工作, 今后应扩大应用领域, 充分发挥陶瓷化硅橡胶的无卤、低烟、无毒、阻燃防火性能。

参考文献:

- [1] Hanu L G, Simon J P, Mansouri J, et al. Development Poly-mer-Ceramic Composites from Improved Fire Resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153/154 (11): 401-407.
- [2] Thomson K W, Rodrido P D D, Preston C M, et al. Polymers for Advanced Fire Protection Coatings[A]. European Coatings Conference. Berlin, Germany: 2006-09-15.
- [3] Thomson K, Shanks R, Genovese A. New Ceramifying Poly-mer Materials for Passive Fire Protection Applications[J]. Journal of ASTM International, 2007, 4(7): 1-8.
- [4] Alexander G, Cheng Y B, Burford R P, et al. Fire Resistant Polymeric Compositions[P]. WIPO: WO 2004/035711, 2004-04-29.
- [5] アレクサンダー グレイム, チェン イーピング, バーフォー ド ロバート ポール, 等. 耐火性ポリマー組成物[P]. 日本: 特表 2006-504859, 2006-02-09.
- [6] Alexander G, Cheng Y B, Burford R P, et al. Cable and Article Design for Fire Performance[P]. WIPO: WO 2004/088676, 2004-10-14.
- [7] Alexander G, Cheng Y B, Burford R P, et al. Ceramifying Composition for Fire Protection [P]. WIPO: WO 2005/095545, 2005-10-13.
- [8] アレクサンダー グレイム, チェン イーピング, バーフォー ド ロバート パウル, 等. 耐火保護のための自己セラミック 化組成物[P]. 日本: 特表 2007-530745, 2007-11-01.
- [9] グラエム アレクサンダー. 耐火性組成物[P]. 日本: 特表 2009-534479, 2009-09-24.
- [10] Alexander G, Cheng Y B, Burford R P, et al. Fire-resistant

- Silicone Polymer Compositions[P]. US: USP 7652090B2, 2010-01-26.
- [11] 苏柳梅, 崔昌华, 尚用甲, 等. 可瓷化高分子复合防火材料的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(5): 290-294.
- [12] Ceram Polymerik. Ceram Polymerik [EB/OL]. <http://www.cerampolymerik.com/products.htm>. 2006-03-01.
- [13] 梁喆, 赵源, 彭小弟. 陶瓷化耐火硅橡胶的应用进展[J]. 有机硅材料, 2007, 21(4): 234-235.
- [14] 聂梅, 范召东. 阻燃防火硅橡胶研究进展[J]. 化工新型材料, 2008, 36(2): 8-9.
- [15] 魏方明, 王庭慰, 邵海彬. 硅氧烷基聚合物陶瓷化研究进展[J]. 中国塑料, 2010, 24(10): 26.
- [16] 梁喆, 赵源, 彭小弟. 新型陶瓷化耐火硅橡胶的探索性研究[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(1): 19-21.
- [17] 邵海彬, 张其土, 吴丽, 等. 可瓷化硅橡胶的制备与性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(1): 48-51.
- [18] 国家防火建筑材料质量监督检验中心. 检验报告 No. 201010182[Z]. 四川都江堰: 2010-03-16.
- [19] GB/T 20285—2006, 材料产烟毒性危险分级[S].
- [20] 平井和夫. 耐火性建築ガスケット用シリコンゴム組成物[P]. 日本: 特開 2008-260790, 2008-10-30.
- [21] 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.
- [22] Zbigniew P, Jan D. Optimisation of the Ceramic Phase for Ceramizable Silicone Rubber Based Composites[J]. Advances in Science and Technology, 2010, 66: 162-167.
- [23] 三觥公之, 田部井秀樹. 耐火難燃性シリコンゴム組成物[P]. 日本: 特開平 9-12888, 1997-01-14.
- [24] 吕庆, 尤连兴, 吴天翼, 等. 地铁车辆用阻燃低烟无卤热硫化硅橡胶胶料的制备方法[P]. 中国: CN 101698748B, 2010-10-19.
- [25] Masouri J, Burford R P, Cheng Y B. Pyrolysis Behaviour of Silicone-base Ceramifying Composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 425(1/2): 7-14.
- [26] Zbigniew Pedzich, Dariusz M Bielinsk, Jan Dul. Microstructure of Ceramic Phase for Ceramizable Silicone Rubber Based Composites[A]. 4th International Symposium on Advanced Ceramics. Osaka, Japan: 2010-11-14.
- [27] Ariagno D, Barruel P, Viale A. Compositions Organopolysiloxanes Vulcanisables à chaud, Utilisables Notamment Pour Le Revêtement de câbles électriques [P]. EPO: EP 0467800B1, 1995-05-01.
- [28] 姚章清. 低温烧成陶瓷化耐火硅橡胶电缆的研制[J]. 科技博览, 2011(14): 90.
- [29] Catherine George, Alain Pouchelon, Remi Thiria. Hot-vulcanizabl Polyorganosiloxane Compositions Useful Particularly for Manufacturing Electrical Cables or Wires [P]. US: USP 2009/0301750 A1, 2009-12-10.
- [30] Jaleh Mansouri, Robert Burford, Cheng Y B. Mechanism of Ceramification for Silicong-mica Composites[A]. Proceeding of 27th Australasian Polymer Symposium. Adelaide, Australia: 2004-11. E3/3.
- [31] Mansouri J, Burford R P, Cheng Y B, et al. Formation of Strong Ceramified Ash from Silicone-based Composites[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(21): 5741-5749.
- [32] Jaleh Mansouri, Chris A Wood, Katherine Roberts, et al. Investigation of the Ceramifying Process of Modified Silicone-Silicate Composition[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(15): 6046-6055.
- [33] 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.
- [34] Pedrich Z, Bielinsk D M, Dul J, et al. Optimisation of the Ceramic Phase for Ceramizable Silicone Rubber Based Composites[A]. 3rd International Ceramics Congress. Osaka, Japan: 2010-11-14.
- [35] 彭小弟, 夏亚芳, 刘军. 一种新型陶瓷化复合耐火硅橡胶耐火电缆的研制[J]. 电线电缆, 2007(4): 28-29.
- [36] 张泽鸿. 硅橡胶绝缘耐火电缆的开发与研究[J]. 电线电缆, 2005(3): 10-13.
- [37] 庞玉春, 张金成. 硅橡胶绝缘耐火电缆研究[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-231640388.html>. 2011-07-12.
- [38] 宋智彬, 曲静, 刘延卓. 陶瓷化硅橡胶电缆料配方[P]. 中国: CN 102040839A, 2011-05-04.
- [39] 胡光政, 李高强. 陶瓷化硅橡胶绝缘耐火电缆[P]. 中国: CN 201134299, 2008-10-15.
- [40] 李高强, 宫传播, 徐强, 等. 一种新型的硅橡胶绝缘耐火电缆[P]. 中国: CN 201829215U, 2011-05-11.
- [41] 胡光政. 发泡隔热型硅橡胶绝缘耐火电缆[P]. 中国: CN 201199463, 2009-02-25.
- [42] BS 6387—1994, Specification for Performance Requirements for Cables Required to Maintain Circuit Integrity under Fire Conditions[S].
- [43] 深圳市沃尔核材股份有限公司. 陶瓷化防火耐火电线电缆硅橡胶[EB/OL]. <http://www.docin.com/p-222213454.html>. 2011-06-19.
- [44] 蓝星公司. MF8400 系列安全电缆用硅橡胶原料[EB/OL]. <http://www.zxsilicone.com/products/detail-7343.html>. 2010-06-25.