

硼酸镁晶须/有机硅橡胶功能复合材料的 制备和性能研究

张小宸¹, 段东平^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海 西宁 810008; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

摘 要:硅橡胶作为耐高低温电缆料具有优异的性能, 加入无机阻燃剂在赋予硅橡胶阻燃功能的同时保持力学性能一直是该领域研究的热点。通过改变乙烯基聚硅氧烷的配比, 优化交联密度和交联点的位置, 在提高硅橡胶撕裂强度的同时, 保持硅橡胶优异的粘弹性, 能得到性能优异的硅橡胶。当生胶 A (Vi% 0.23): 生胶 B (Vi% 0.04) 为 4:1 时, 晶须在硅橡胶中分散均匀, 补强效果最佳; 当生胶 A (Vi% 0.23): 生胶 B (Vi% 0.04) 为 2:3, 在较好力学性能的条件下, 阻燃性能最好。

关键词:硼酸镁晶须; 有机硅橡胶; 拉伸强度; 阻燃

中图分类号: TQ330

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2017)01-0069-07

硅橡胶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特点, 广泛应用于航空航天、电子、医疗、食品及通讯等领域。在航空航天、电子及电缆行业应用时, 要求硅橡胶具有阻燃性能和较高的力学性能, 但目前广泛采用的有机阻燃剂毒性较大^[1], 无机阻燃剂如氢氧化镁和氢氧化铝等加入量大时, 会导致硅橡胶强度大大降低^[2-3], 影响其在高端领域的应用。因此, 研究和制备具有阻燃性的高强度硅橡胶具有重要的意义^[4]。

硼酸镁晶须是以单晶形式生长而成的一类针状、具有一定长径比的单晶纤维材料^[5]。其直径很小, 用于塑料、金属、陶瓷等材料的增强与改性时显示出极佳的物理、化学性能和优异的力学性能, 是一种十分理想的复合材料及功能材料的改性填充剂^[6]。同时, 作为含硼填料在硅橡胶中使用时, 有着毒性低、稳定性好、消烟等优点^[7]。硼酸镁晶须作为硅橡胶的功能填料使用时, 可能会兼具阻燃和补强的功能, 是

制备阻燃型高强度硅橡胶功能材料的新途径。

本文选用两种不同乙烯基含量的生胶调整硅橡胶的交联密度, 研究交联密度、晶须表面处理、硼酸镁晶须加入量对硅橡胶复合材料力学性能、阻燃性能及热稳定性影响的规律; 通过系统的优化实验, 制备出力学性能优异的阻燃硅橡胶复合材料。这类阻燃硅橡胶作为耐高低温电缆料, 在高可靠性航空电缆、电子电气电缆领域有广阔的应用前景^[8-9]。

1 实验部分

1.1 试 剂

硼酸镁晶须(中国科学院青海盐湖研究所制备, 经过 120 ℃/2 h 烘干后, 直接使用); 乙烯基聚硅氧烷(生胶)(工业级, 分子量 60 万, 乙烯基含量分别为 0.23% 和 0.04%, 山西三佳集团有限公司); 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基)过氧化己烷(双二五硫化剂)(化学纯, 嘉兴

收稿日期: 2016-02-19; 修回日期: 2016-03-09

作者简介: 张小宸(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁晶须复合材料制备和应用。

通信作者: 段东平。Email: Dongping_duan@263.net。

联合化学有限公司);气相白炭黑(工业级,比表面积 $200 \text{ m}^2/\text{g}$,卡博特化工有限公司);六甲基二硅氮烷(工业级,纯度 $>98\%$,新亚强硅化学江苏有限公司)。

1.2 仪器与测试

1) TGA 测试

热重分析(TGA)采用 TGA-50 型热重分析仪,在氮气保护下进行测试,加热速率 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2) FTT 氧指数测试

极限氧指数按照 GB/T 10707-2008《橡胶燃烧性能的测定》使用 FTT 氧指数仪进行测试。

3) FTIR 测试

红外谱图(FTIR)通过 NEXUS-470 红外光谱仪测定,KBr 压片。

4) SEM 测试

扫描电镜(SEM)采用 ZEISS EVO MA-25 测试,工作电压 5 kV ,硼酸镁晶须用乙醇分散于样品台,待乙醇挥发后喷金,喷金电流 10 mA ,时间 15 s ;晶须有机硅橡胶复合材料样品用手拉断,取样品截面进行显微观察和能谱分析,喷金电流 10 mA ,时间 15 s 。

5) 力学性能测试

邵氏硬度按照 GB/T 531.1-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分—邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸性能按照 GB/T 528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶

拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.3 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须及气相白炭黑的表面处理

100 份硼酸镁晶须(或气相白炭黑)在鼓风干燥箱内经过 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 共计 2 h 干燥后,加入带有回流冷凝装置的三口烧瓶中,开动机械搅拌,逐滴加入 15 份六甲基二硅氮烷和 1 滴二月桂酸二丁基锡,缓慢升温至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,回流冷凝反应 2 h ,缓慢降温。表面接枝率采用甲醇法测定,表面接枝率 $30\% \sim 60\%$ 。

1.4 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须填充混炼胶的制备方法

基础胶的制备 将乙烯基含量分别为 0.23% 和 0.04% 的生胶 A 和 B 按一定比例混合,取出 100 份,加入 20~30 份经过表面处理的气相白炭黑,3 份羟基硅油,放入到真空捏合机中,在 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 捏合 4 h 后出料。

晶须填充混炼胶的制备 100 份基胶、20~60 份硼酸镁晶须和 2 份羟基硅油加入真空捏合机,在 $50 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 捏合 2 h 后出料,得晶须填充混炼硅橡胶。

1.5 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须填充混炼胶的硫化成型

将晶须填充混炼胶和 2 份双二五硫化剂在双辊机上混炼均匀,然后取一定量混炼胶放入不锈钢平板模具,在平板硫化机加压 10 MPa 进行硫化,硫化温度 $170 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 25 min ,停止加热,在该压力下 1 h 后开模。

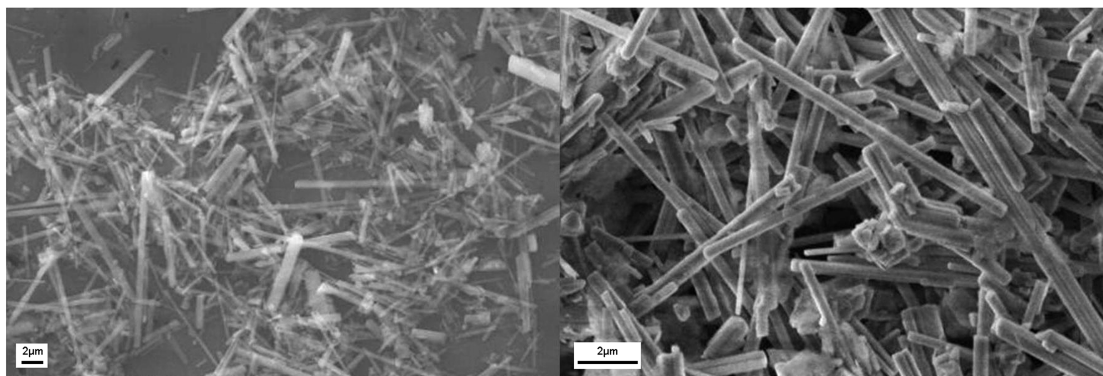


图 1 硼酸镁晶须的 SEM 图

Fig. 1 SEM spectra of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ whiskers

由图 1 可以看出 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须外形规整、排列有序、分布均匀,呈单晶纤维状结构,长度在 $10 \sim 20 \mu\text{m}$,直径 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$,长径比为 $20 \sim 40$ 。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须强度接近于完整晶体原子价键的理论强度,因此它有良好的机械强度、高强度模量和弹性模量、高硬度等特点^[10]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须的表面处理

$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 作为无机晶须,直接加入硅橡胶基体时,由于其表面能高而硅橡胶表面能低,两者相容性差,从而导致分散不均匀、粘接性差的缺陷。因此,为了改善晶须表面的物理化学性质,通常对其进行表面改性^[11],本文采用的表面改性剂为六甲基二硅氮烷。

进行表面处理前后的硼酸镁晶须的 FTIR 图谱如图 2 所示。

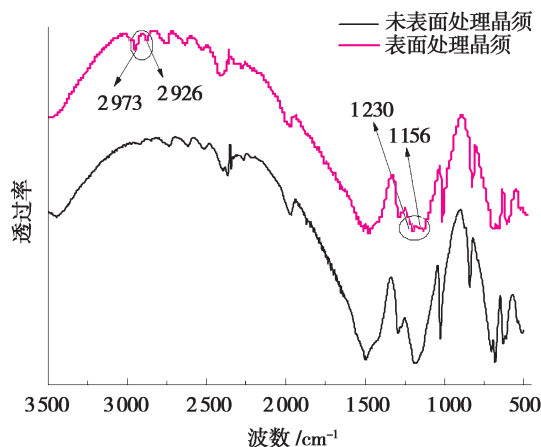
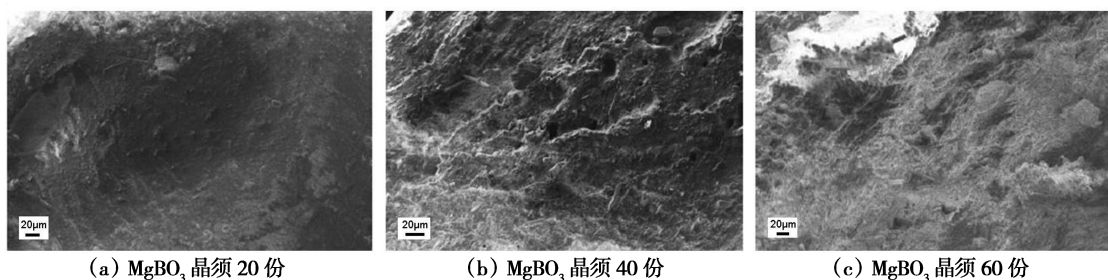


图 2 硼酸镁晶须的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ whiskers

由图 2 可以看出,经过六甲基二硅氮烷处理的硼酸镁晶须的红外图谱中,波数为 2926 cm^{-1} 和 2973 cm^{-1} 的吸收峰对应甲基的非对称振动吸收峰^[12]。另外,在波数为 1156 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 处分裂出双峰,代表其产生了含 $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$ 的化合物^[13]。



(a) MgBO_3 晶须 20 份

(b) MgBO_3 晶须 40 份

(c) MgBO_3 晶须 60 份

图 3 生胶 A (Vi%0.23):生胶 B (Vi%0.04) = 2:3 的复合型硅橡胶 SEM 图

Fig. 3 SEM of Vi%0.23:0.04 = 2:3 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ /silicone rubber composites

2.2 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须/硅橡胶复合材料的微观结构

由于单一乙烯基含量生胶制备的混炼胶成型效果较差,本文混炼胶均采用乙烯基含量 0.23% (生胶 A) 和乙烯基含量 0.04% (生胶 B) 采用不同配比混合使用。

由图 3 可见,当 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 添加量为 20 份时,材料表面平缓;随着晶须添加量增大,复合材料表面开始变得粗糙;当添加量达到 60 份

时,部分晶须完全裸露在材料表面。

由图 4 可见,当 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 添加量为 20 份时,材料表面平缓;随着晶须添加量增大,晶须在材料表面发生聚集;当添加量达到 60 份时,能看到完整的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须,说明晶须在该材料中分布不均匀。

由图 5 可见,晶须在该比例的橡胶中分布均匀,随着晶须量增加,局部会产生凹凸不平现象,无晶须裸露情况。

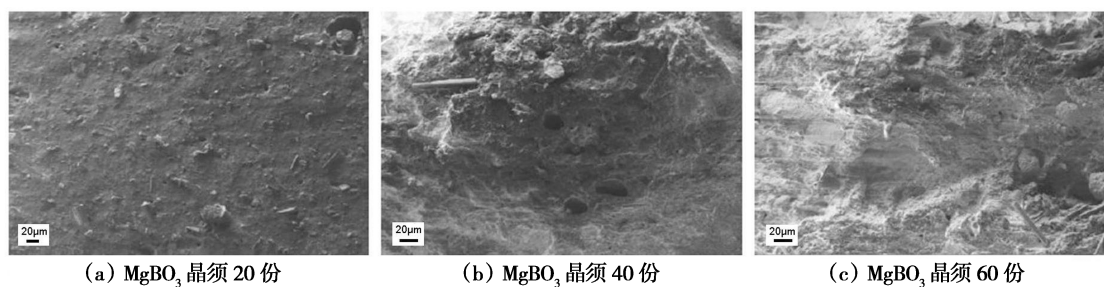


图 4 生胶 A (Vi% 0.23): 生胶 B (Vi% 0.04) = 3:2 的复合型硅橡胶 SEM 图

Fig. 4 SEM of Vi% 0.23:0.04 = 3:2 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ /silicone rubber composites

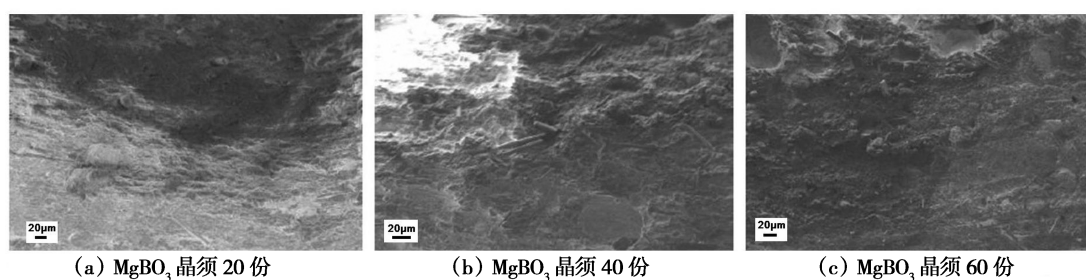


图 5 生胶 A (Vi% 0.23): 生胶 B (Vi% 0.04) = 4:1 的复合型硅橡胶 SEM 图

Fig. 5 SEM of Vi% 0.23:0.04 = 4:1 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ /silicone rubber composites

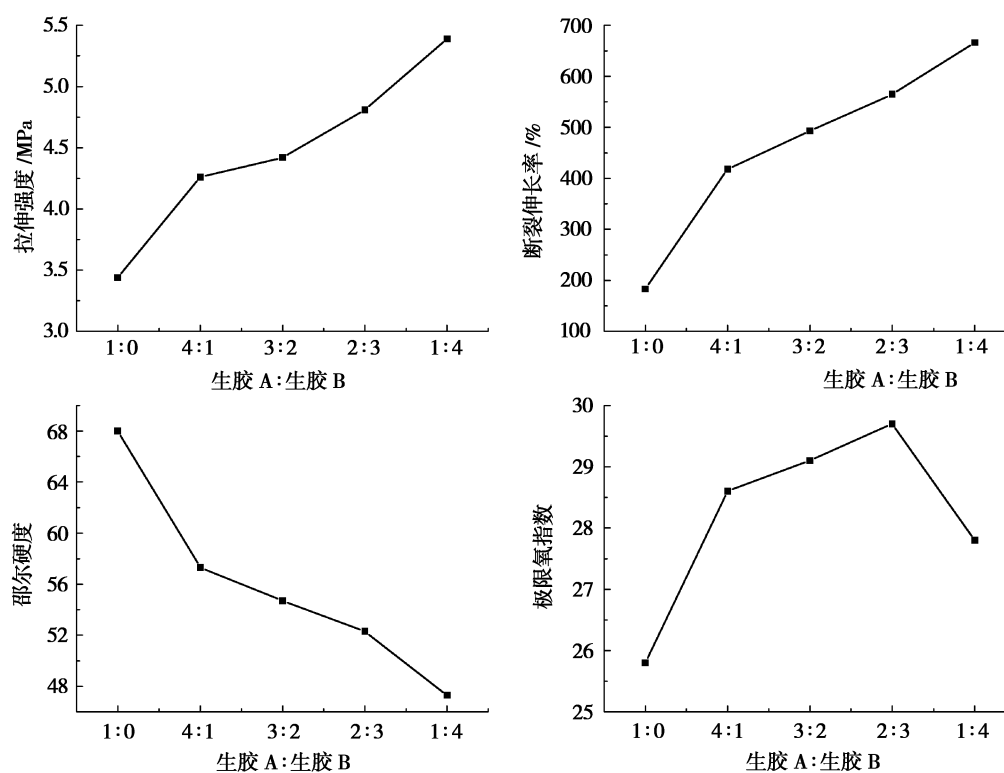


图 6 不同交联密度的橡胶的性能测试

Fig. 6 Properties of rubber with different cross link density

由 SEM 图可知,随着晶须加入量的增大,部分晶须聚集到了一起,导致分散不均匀,甚至会出现晶须没有完全加入材料的现象;同样加入量的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须,在不同交联密度的橡胶的分散情况不相同,生胶 A (Vi%0.23): 生胶 B (Vi%0.04) 为 4:1 时,晶须在硅橡胶表面形成的玻璃体覆盖层最均匀,可知填料晶须的分布情况与交联密度相关。

2.3 交联密度对硅橡胶复合材料性能的影响

图 6 为生胶 A: 生胶 B 分别为 1:0、4:1、3:2、2:3、1:4 的橡胶的力学性能测试结果。

如图 6 所示,生胶 A: 生胶 B 为 1:0 时,硅橡胶的拉伸强度、极限氧指数、断裂伸长率均最低,而硬度最高;随着生胶 A 与 B 的比例的下降,极限氧指数、拉伸强度和断裂伸长率逐渐升高,硬度逐渐降低;当生胶 A 与生胶 B 比例小于 4:1 时,极限氧指数曲线开始趋于平缓,当生胶 A 与生胶 B 比例小于 2:3 时,产生极限氧指数曲线降低的现象。对于硅橡胶而言,交联密度越高,抗拉强度越大;但交联密度大时,虽然撕裂性能较好,但断裂伸长率会下降,导致硅橡胶的弹性降低,又会影响其作为密封件的使用效果。生胶 A 与生胶 B 比例为 1:4 时,拉伸强度最高,硬度最低。因此,就综合性能而言,最佳生胶配比为 2:3,在较好力学性能的条件下,阻燃性能最好。

由图 6 还可得出,两种生胶的比例—交联密度和硅橡胶的阻燃性能有相关性,一定的交联密度会有较大的极限氧指数;同样的填料,不同交联密度下,硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率表现出一定的正相关,而与阻燃性能有明显的差异。

2.4 晶须加入量对硅橡胶力学性能的影响

图 7 为分别添加表面处理晶须及未表面处理晶须的两种硅橡胶(生胶 A: 生胶 B 为 2:3),在晶须添加量为 20、30、40、50 和 60 份时的力学性能测试结果。

如图 7 所示,橡胶的抗拉强度、断裂伸长率随着晶须填充量的增加而减小,硬度随着晶须填充量增大而增加。这是因为 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须的

填充量越大,有机硅聚合物连续相的体积比越小,导致填料与有机硅聚合物的物理交联作用减弱。由此,表现出随着晶须填充量的增加,硅橡胶的硬度增大,但拉伸强度减小,断裂伸长率降低。

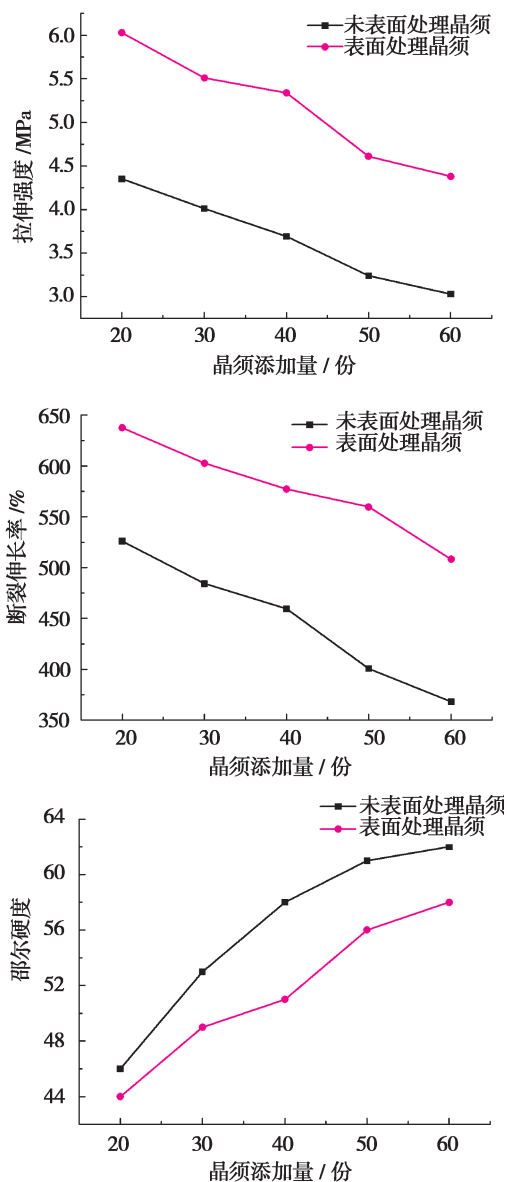


图 7 不同晶须添加量的橡胶的力学性能测试

Fig. 7 Mechanical properties of rubber with different whiskers

当晶须添加量相同时,添加不同类型的晶须,力学性能也有差异。从图 7 可明显看出,添加了经表面处理晶须的硅橡胶,其力学性能要明显优于添加了未表面处理晶须的硅橡胶。这

是因为,经过表面处理后,晶须与硅橡胶基体的表面能差降低,界面相容性增强,表现为力学性能提升。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须作为补强填料加入到硅橡胶基胶中后,由于晶须的表面效应导致其与橡胶大分子间作用力提高,在一定程度上弥补了硅橡胶间常规化学作用力的缺乏,从而表现出较大的力学补强功能。

由图 7 可知,复合材料的力学性能是由 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须添加量和晶须种类共同决定的,经过表面处理的晶须好于未表面处理晶须;虽然 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须会表现出较大的补强功能,但随着其添加量增加,硅橡胶力学性能有所减弱。

2.5 晶须加入量对硅橡胶阻燃性能的影响

图 8 为分别添加表面处理晶须及未表面处理的两种硅橡胶(生胶 A:生胶 B 为 2:3),在晶须添加量为 20、30、40、50 和 60 份时的阻燃性能测试结果。

如图 8 所示,硅橡胶的燃烧极限氧指数随着晶须添加量的增加而增加,添加表面处理晶须的阻燃效果优于添加未表面处理晶须的阻燃效果。当表面处理晶须的添加量大于 30 份时,所有的硅橡胶极限氧指数均可达到难燃标准(极限氧指数 >27);未表面处理晶须加入后,对其阻燃性能的提升效果不明显。这可能是由于表面处理晶须在硅橡胶中的分散效果优于未处理晶须,随着晶须添加量的增加,未处理晶须会形成一定的团聚现象,而经表面处理的晶须在燃烧时会形成较为均匀的隔绝层,体现为其阻燃性能优于添加未处理晶须的硅橡胶。

2.6 晶须添加量对硅橡胶热稳定性的影响

图 9 为未添加晶须和添加 20 份、40 份、60 份晶须的条件下,硅橡胶(生胶 A:生胶 B 为 2:3)热失重率的测试结果。

如图 9 所示,未加入晶须的硅橡胶在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现拐点,热失重率急速增大,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热失重率已经达到 6.5% ,耐热性能最差;添加晶须的硅橡胶的拐点出现在 $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右;添加 20 份晶须的橡胶 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的热失重为 3.5% ,耐热性能明显好于未添加晶须硅橡胶;添加 40 份和 60 份晶须的橡胶 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的

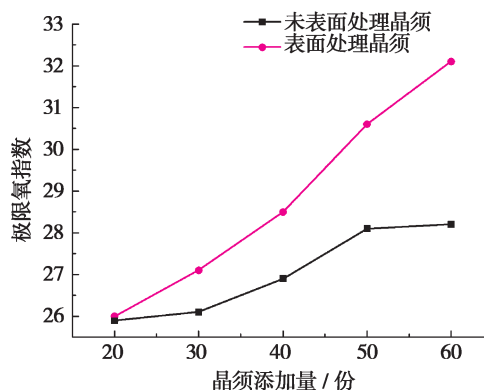


图 8 不同晶须添加量的橡胶阻燃性能测试

Fig. 8 flame retardant properties of rubber with different whiskers

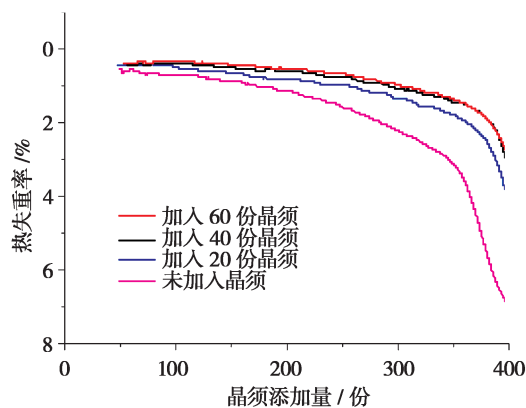


图 9 不同晶须添加量的橡胶热失重率

Fig. 9 TGA spectra of rubber with different whiskers

热失重为 2.5% ,耐热性能最好。

由图 9 可知,硅橡胶的热稳定性随着晶须的加入有了显著的提升,且随着晶须添加量的增加,热稳定性增加。当晶须添加量达到 40 份后,继续添加晶须对硅橡胶的热稳定性提升效果不明显。

3 结 论

1) 填料晶须的分布情况与硅橡胶的交联密度相关,同样加入量的 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须,在不同交联密度的橡胶的分散情况不相同,生胶 A (Vi%0.23):生胶 B (Vi%0.04) 为 4:1 时,晶须在硅橡胶表面形成的玻璃体覆盖层最均匀。

2) 复合材料的抗拉强度、断裂伸长率随着

晶须填充量的增加而减小,硬度随着晶须填充量的增加而增大,阻燃性能随着晶须填充量增加而增强,其热稳定性亦随着晶须填充量增加而增强,但填充量大于40份后其热稳定性继续增强的效果不明显。

3)综合力学性能和阻燃性能,最佳生胶配比为2:3;在这一交联密度下,晶须/硅橡胶复合材料力学性能优异的前提下,阻燃性能最好。

硼酸镁晶须/硅橡胶复合材料的性能是由交联密度、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须共同决定的。 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 晶须的加入量与硅橡胶的阻燃性能正相关;表面处理晶须阻燃效果好于未处理晶须。

总之,硼酸镁晶须是一种理想的填充剂,对于制备具有阻燃性的高强度硅橡胶复合材料具有重要的理论意义和应用价值。

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(4):326-333.
- [2] 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.
- [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] 韦震宇,张立群,田明. 硅橡胶阻燃技术研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1):74-80.
- [5] 李强,周启立,宋晓莉. 硼酸镁晶须的制备及应用[J]. 无机盐工业, 2004, 36(2):13-14.
- [6] 朱法厅,张保林,戴启军,等. 硼酸镁晶须的制备与应用研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(10):8-10.
- [7] 汪帆,隗兰华. 含硼阻燃剂的研究及应用进展[J]. 广州化工, 2012, 40(18):28-30.
- [8] 谢忠麟. 陶瓷化硅橡胶[J]. 橡胶工业, 2013, 60(5):308-316.
- [9] 董振园,申硕,廉果,等. 陶瓷化耐火硅橡胶加工工艺探讨[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41(8):44-47.
- [10] 李武. 无机晶须[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:1-2.
- [11] 吴永嘉. 聚丙烯/硼酸镁晶须复合材料制备及性能研究[D]. 成都:成都理工大学, 2012.
- [12] 王瑾,徐从升,杜明亮,等. 改性硼酸镁晶须/丁苯橡胶复合材料的制备与性能[J]. 橡胶工业, 2012, 59(8):459-463.
- [13] 来国侨,幸松民. 有机硅产品合成工艺及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2009:768-769.

Preparation and Property Research of $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ Whisker/silicone Rubber Functional Composites

ZHANG Xiao-chen¹, DUAN Dong-ping^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190, China)

Abstract: As high and low temperature resistant cable material, silicone rubber has excellent performance. Adding inorganic flame retardants in silicone rubber to improve flame retardant function and maintaining its mechanical properties has been a research hot topic. By changing the ratio of three major components of vinyl polysiloxane, vinyl content, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ whisker and SiO_2 , the crosslinking density and crosslinking point were optimized, which can maintain the high viscoelasticity performance of silicone rubber while increasing its tear strength to obtain an excellent silicone rubber. The whisker is uniformly dispersed when the ratio of Rubber A (Vi%0.23) to Rubber B (Vi%0.04) is 4 to 1. Under the good mechanical condition, the flame retardant property is the best with a ratio of 2 to 3 between Rubber A (Vi%0.23) and Rubber B (Vi%0.04).

Key words: $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ whisker; Silicone rubber; Functional material; Tensile strength; Flame retardant