



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105694471 B

(45)授权公告日 2019.05.24

(21)申请号 201610238021.6

C08L 83/06(2006.01)

(22)申请日 2016.04.17

C08K 13/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/36(2006.01)

申请公布号 CN 105694471 A

C08K 3/34(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.22

C08K 3/38(2006.01)

(73)专利权人 北京化工大学

C08K 5/14(2006.01)

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

C08K 3/40(2006.01)

(72)发明人 江盛玲 郝葆华 张孝阿 吕亚非  
陈建华

(56)对比文件

CN 102850805 A,2013.01.02,  
谢忠麟.陶瓷化硅橡胶.《橡胶工业》.2013,  
第60卷(第5期),308-316.

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理  
有限公司 11203

审查员 冯刚

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.

C08L 83/07(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

陶瓷化耐火硅橡胶的制备方法

(57)摘要

本发明涉及到一种陶瓷化耐火硅橡胶的制备方法,该橡胶包含甲基乙烯基硅橡胶100份、白炭黑20-50份、羟基硅油2-10份、偶联剂1-5份、瓷化粉25-100份、热稳定剂2-5份、阻燃剂10-40份、硫化剂1-2份。其制备方法为:在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入白炭黑和羟基硅油,于80℃的温度下混炼30min,之后加入偶联剂、瓷化粉、热稳定剂和阻燃剂,混炼1-1.5h,将温度升至100℃并保持高真空30min,冷却至室温后在开炼机上加入硫化剂混炼,即可制得陶瓷化耐火硅橡胶。该橡胶在常温下具有良好的力学性能和电学性能,不含卤素,燃烧时无烟、无毒,能够很快熄灭并形成陶瓷化壳体保证内部的完整。

1. 一种陶瓷化耐火硅橡胶,其特征在于,其组成成分按质量份数计:

甲基乙烯基硅橡胶 100份;

白炭黑 50份;

羟基硅油 10份;

硅烷偶联剂KH560 2份;

成瓷填料蒙脱土 20份;

成瓷填料硅灰石 60份;

助熔剂玻璃粉 10份;

热稳定剂三氧化二铬 3份;

无卤阻燃剂氢氧化铝 10份;

硫化剂过氧化双(2,4-二氯苯甲酰) 1-2份;

所述的陶瓷化耐火硅橡胶的制备方法,包括以下步骤:在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入亲水性气相白炭黑和羟基硅油,于 80℃混炼30min,使各组分混合均匀,之后先后加入KH560、蒙脱土、硅灰石、玻璃粉、三氧化二铬和氢氧化铝,保持80℃继续混炼1.5h,之后升温至100℃并抽真空30min,真空度为-0.07MPa,待胶料冷却后在开炼机上加入过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)混炼10min,适用于热空气硫化。

2. 如权利要求1所述的陶瓷化耐火硅橡胶应用于电线电缆行业。

## 陶瓷化耐火硅橡胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型高分子耐火材料,具体为陶瓷化耐火硅橡胶及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚合物的阻燃与耐火在国民生产生活的诸多领域中起着至关重要的作用,随着城市人口的急剧增长,高层建筑、宾馆、大型超市、医院、车站、机场不断的增加,地铁、隧道交通的建设,以及大型公共娱乐场所、公共交通设施的增加,消防防火安全的重要性凸现出来。在火灾的情况下,如何在一定时间内保障电力和通信的畅通,最大限度的赢得宝贵的时间,减少人员的伤亡和生命财产的损失,这是人们一直在不断探索的课题。

[0003] 目前,国内外的防火电线电缆大多采用的氧化镁防火绝缘电缆和云母带缠绕的耐火电缆。生产氧化镁防火绝缘电缆需要进口价格昂贵的专用设备,资金投入大,外护层由无缝铜管构成,质量是普通电缆的2倍,生产成本高,造价比云母带缠绕的耐火电缆高出30%左右;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,尤其在民用建筑中。另外,氧化镁极易和空气中的水发生化学反应,生成导电的氢氧化镁,如果在加工中未做好密封防潮处理,会造成短路导致电缆无法正常使用。云母带缠绕的耐火电缆在生产过程中需要多层缠绕,生产速度慢,由于工艺条件的限制,往往造成搭接缝处出现缺陷,烧蚀后云母带容易发脆、脱落,造成耐火效果不好,而且着火后电缆绝缘层转化为碳化层,遇水导电,难以保障通讯、电力线路在火灾的情况下安全畅通。我国研制的云母带缠绕的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(BS6387)的测试,不能保证火灾过程中的通电安全。

[0004] 因此,目前急需一种新型的耐火材料可以制作耐火电缆,代替氧化镁防火绝缘电缆和云母带缠绕的耐火电缆,可以在燃烧时起到隔绝火焰和阻止火灾的作用。

[0005] 硅橡胶本身不易点燃,氧指数较比碳为主链的橡胶高,热稳定性好,在燃烧时热释放速率低、燃烧速度慢、无滴落现象,燃烧过程中没有有毒气体产生,释放的烟气是对环境没有任何污染的CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,具有成为良好阻燃材料的特性,然而燃烧后的剩余产物二氧化硅为没有强度的粉末状,限制其在耐火材料方面的应用。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及的内容能够解决克服以往技术上的缺陷,提供一种陶瓷化耐火硅橡胶及其制备方法,所述的陶瓷化耐火硅橡胶具有良好的阻燃性能并在燃烧时能形成陶瓷化,同时添加的填料不会影响硅橡胶的其它性能。

[0007] 本发明涉及的一种陶瓷化耐火硅橡胶,其组成成分按质量份数计:

[0008]

甲基乙烯基硅橡胶	100份
白炭黑	20-50份
羟基硅油	2-10份

偶联剂	1-5份
瓷化粉	25-100份
热稳定剂	2-5份
阻燃剂	10-40份
硫化剂	1-2份

[0009] 所述白炭黑为气相白炭黑或沉淀白炭黑,优先选用气相白炭黑,比表面积应大于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0010] 所述偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂,优先选用硅烷偶联剂,具体为A151(乙烯基三乙氧基硅烷)、A171(乙烯基三甲氧基硅烷)、KH550( $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷)和KH560( $\gamma$ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷)中的一种或几种。

[0011] 所述瓷化粉包括成瓷填料和助熔剂。

[0012] 所述成瓷填料为层状硅酸盐类填料,呈晶体结构,具有高熔点、高耐火度和高烧结度,并且具有优良的电绝缘性能,选用云母、硅灰石、高岭土和蒙脱土的一种或几种,目数应不小于400目。

[0013] 所述助熔剂为玻璃粉、含硼化合物或氧化锌,其中含硼化合物为硼酸锌或硼酐。

[0014] 所述瓷化粉中助熔剂所占质量比应不超过20%。

[0015] 所述热稳定剂为三氧化二铁、氧化锰、三氧化二铬或二氧化钛,其中二氧化钛还可以作为白色填料起到增加白度的作用。

[0016] 所述阻燃剂为无卤阻燃剂,包括氢氧化铝和氢氧化镁。

[0017] 所述硫化剂为2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷、过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)或过氧化二异丙苯。

[0018] 本发明还提供了该陶瓷化耐火硅橡胶的制备方法,其具体步骤如下:

[0019] (1)、将甲级乙烯基硅橡胶混炼胶在捏合机中捏合5min,然后将白炭黑和羟基硅油加入到捏合机中混炼30min,使各组分混合均匀,温度为 $80^\circ\text{C}$ ;

[0020] (2)、在捏合机中继续加入偶联剂、瓷化粉、热稳定剂和阻燃剂,保持 $80^\circ\text{C}$ 混炼1-1.5h;

[0021] (3)、将捏合机升温至 $100^\circ\text{C}$ 并抽真空30min,真空度为 $-0.07\text{MPa}$ ;

[0022] (4)、将胶料从捏合机中取出,等其冷却;

[0023] (5)、将冷却后的胶料在开练机上混炼,由团状变为片状,并加入硫化剂混炼10min,得到陶瓷化耐火硅橡胶。

[0024] 上述步骤(5)中所述的硫化方式可以为模具热硫化或热空气硫化。

[0025] 本发明涉及的陶瓷化耐火硅橡胶是一种新型的高分子耐火材料,常温下无毒、无味,有良好的力学性能和电学性能,热稳定性好,燃烧时热释放速率低、燃烧速度慢,无卤、无毒、低烟、环保,遇高温着火后能很快熄灭并产生陶瓷化,转变成坚硬的自支撑的陶瓷化产物,这种陶瓷化产物能够有效地将材料内部与外界隔离,阻隔外界氧气和热量向材料内部传递,具有一定的强度且能承受一定的冲击力,可抵抗 $1000^\circ\text{C}$ 明火的烧蚀并能保持制品的完整性。

[0026] 本发明涉及的陶瓷化耐火硅橡胶可用于制作耐火电缆,这种电缆具备良好的消防和防火特性,在火灾过程中仍然可以保证电力与通讯的畅通,易加工,可以简化耐火电缆的

加工工艺并降低成本,为防火电线电缆在民用设施中的普及与推广提供了前提条件和基础,可广泛应用于公共消防、防火安全要求非常高的场所,如高层建筑电梯、超市商场、地铁、机场、车站、医院、银行、写字楼等,还可以用于冶金、钢铁、焦炭、煤矿、电厂、石油等行业,以及家电、汽车、公共交通设施等。

[0027] 本发明涉及的陶瓷化耐火硅橡胶中的白炭黑除了能对硅橡胶起到增强作用外,还可以通过稀释可燃物浓度、提高硅橡胶分子间的相互作用力来提高其热稳定性,并通过聚积到聚合物熔体表面有利于陶瓷层的生成和阻燃效果的提升。热稳定剂可以提高硅橡胶的热稳定性,产生的中间体可抑制硅橡胶的热氧化,从而对提高硫化胶的耐热性具有了显著的协同效应。氢氧化物受热分解的水分可以吸收很大的热量,生成的水蒸气可以降低空气中氧气的密度。

[0028] 与现有技术相比较,本发明涉及的陶瓷化耐火硅橡胶的组成和加工工艺进行了改善,并阐述了其陶瓷化的机理:瓷化粉中的成瓷填料可以和硅橡胶基体高温分解时生成的二氧化硅发生共晶反应,随着烧蚀温度的提高和时间的延长,共熔体不断扩散,在二氧化硅颗粒和填料颗粒之间起桥接作用,冷却后在基体表面形成致密的陶瓷状硬壳。此外加入的助熔剂可以降低体系内物质的软化点和熔点,使得硅橡胶在较低温度下便能产生陶瓷化。

### 具体实施方式

[0029] 实施例1,适用于模压热硫化,其组成成分按质量份数计:

[0030]

甲基乙烯基硅橡胶	100份
疏水型气相白炭黑	40份
羟基硅油	8份
A171	1份
云母	20份
硼酸锌	5份
二氧化钛	5份
氢氧化铝	30份
2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)	1.2份

[0031] 生产工艺如下:

[0032] 在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入疏水型气相白炭黑和羟基硅油,于80℃混炼30min,使各组分混合均匀,之后加入A171、云母、硼酸锌、二氧化钛和氢氧化铝,保持80℃继续混炼1h,之后升温至100℃并抽真空30min,真空度为-0.07MPa。待胶料冷却后在开练机上加入2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷混炼10min,得到陶瓷化耐火硅橡胶。

[0033] 性能测试如下:

[0034]

性能	实测值
邵尔A硬度	61
拉伸强度	8.12MPa
断裂伸长率	440%

撕裂强度	25.1KN·m <sup>-1</sup>
氧指数	38.6
阻燃等级	FV-0
1000℃下残余物质量分数	69.7%

[0035] 实施例2,适用于模压热硫化,其组成成分按质量份数计:

[0036]

甲基乙烯基硅橡胶	100份
疏水型气相白炭黑	20份
羟基硅油	2份
A151	2份
KH550	1份
硅灰石	50份
氧化锌	10份
二氧化钛	5份
氢氧化镁	40份
过氧化二异丙苯	1份

[0037] 生产工艺如下:

[0038] 在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入疏水型气相白炭黑和羟基硅油,于80℃混炼30min,使各组分混合均匀,之后加入A171、KH550、硅灰石、氧化锌、二氧化钛和氢氧化镁,保持80℃继续混炼1.2h,之后升温至100℃并抽真空30min,真空度为-0.07MPa。待胶料冷却后在开练机上加入过氧化二异丙苯混炼10min,得到陶瓷化耐火硅橡胶。

[0039] 性能测试如下:

[0040]

性能	实测值
邵尔A硬度	58
拉伸强度	6.45MPa
断裂伸长率	372%
撕裂强度	20.8KN·m <sup>-1</sup>
氧指数	40.2
阻燃等级	FV-0
1000℃下残余物质量分数	74.8%

[0041] 实施例3,适用于热空气硫化,其组成成分按质量份数计:

[0042]

甲基乙烯基硅橡胶	100份
疏水型气相白炭黑	30份
羟基硅油	5份
A151	5份
高岭土	80份
玻璃粉	15份

氧化锌	5份
三氧化二铁	2份
氢氧化镁	10份
氢氧化铝	10份
过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)	2份

[0043] 生产工艺如下:

[0044] 在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入疏水型气相白炭黑和羟基硅油,于80℃混炼30min,使各组分混合均匀,之后加入A151、高岭土、玻璃粉、氧化锌、三氧化二铁、氢氧化铝和氢氧化镁,保持80℃继续混炼1.5h,之后升温至100℃并抽真空30min,真空度为-0.07MPa。待胶料冷却后在开练机上加入过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)混炼10min,得到陶瓷化耐火硅橡胶。

[0045] 性能测试如下:

[0046]

性能	实测值
邵尔A硬度	70
拉伸强度	7.25MPa
断裂伸长率	339%
撕裂强度	23.7KN·m <sup>-1</sup>
氧指数	36.4
阻燃等级	FV-0
1000℃下残余物质量分数	72.1%

[0047] 实施例4,适用于热空气硫化,其组成成分按质量份数计:

[0048]

甲基乙烯基硅橡胶	100份
亲水型气相白炭黑	50份
羟基硅油	10份
KH560	2份
蒙脱土	20份
硅灰石	60份
玻璃粉	10份
三氧化二铬	3份
氢氧化铝	10份
过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)	2份

[0049] 生产工艺如下:

[0050] 在捏合机中加入甲基乙烯基硅橡胶,再加入亲水型气相白炭黑和羟基硅油,于80℃混炼30min,使各组分混合均匀,之后加入KH560、蒙脱土、硅灰石、玻璃粉、三氧化二铬和氢氧化铝,保持80℃继续混炼1.5h,之后升温至100℃并抽真空30min,真空度为-0.07MPa。待胶料冷却后在开练机上加入过氧化双(2,4-二氯苯甲酰)混炼10min,得到陶瓷化耐火硅橡胶。

[0051] 性能测试如下：

[0052]

性能	实测值
邵尔A硬度	72
拉伸强度	7.68MPa
断裂伸长率	281%
撕裂强度	19.9KN·m <sup>-1</sup>
氧指数	32.9
阻燃等级	FV-1
1000℃下残余物质质量分数	78.3%