



高分子材料科学与工程  
*Polymer Materials Science & Engineering*  
ISSN 1000-7555, CN 51-1293/O6

## 《高分子材料科学与工程》网络首发论文

题目: 室温硫化硅橡胶的制备及阻燃性能  
作者: 黄雅萱, 赵欣, 何吉宇, 杨荣杰  
DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0107  
收稿日期: 2024-06-18  
网络首发日期: 2025-07-30  
引用格式: 黄雅萱, 赵欣, 何吉宇, 杨荣杰. 室温硫化硅橡胶的制备及阻燃性能[J/OL]. 高分子材料科学与工程. <https://doi.org/10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0107>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

<http://pmse.scu.edu.cn>

# 室温硫化硅橡胶的制备及阻燃性能

黄雅萱<sup>1</sup>, 赵欣<sup>2</sup>, 何吉宇<sup>1</sup>, 杨荣杰<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学 材料学院, 北京 100081; 2. 北京市化学工业研究院, 北京 100084)

**摘要:** 为了改善室温硫化硅橡胶的力学及阻燃性能, 以环氧改性硅橡胶为基体, 补强填料、增强纤维、阻燃剂、陶瓷化填料及其他助剂为填料, 通过捏合、开炼和硫化等工艺制备了阻燃硅橡胶复合材料。在固定气相二氧化硅、芳纶纤维、硼酚醛树脂的基础上, 改变阻燃剂的种类, 探究了二乙基次磷酸铝 (ADP)、聚磷酸铵 (APP)、次磷酸铝 (AHP) 和三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 4 种阻燃剂对硅橡胶复合材料力学及阻燃性能的影响。结果表明, 当加入 25 phr  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  时, 硅橡胶复合材料的拉伸强度可达 6.70 MPa, 初始分解温度 ( $T_5\%$ ) 为 350.9 °C, 800 °C 时的残碳率 ( $W_{800^\circ\text{C}}$ ) 为 34.2%。阻燃硅橡胶复合材料的最大热释放速率峰值 (pHRR) 降低至 228 kW/m<sup>2</sup>, 最大烟释放速率峰值 (pSPR) 为 0.126 m<sup>2</sup>/s, 燃烧后的残余质量高达 54.2%。此外, 残炭的形貌相对致密, 说明阻燃剂在凝聚相的阻燃效果较好。

**关键词:** 硅橡胶; 环氧树脂; 力学性能; 阻燃性能

硅橡胶是一类以 Si—O—Si 重复单元为主链, 甲基、苯基和乙烯基等有机基团为侧链的高分子聚合物, Si—O 键的键能为 444 kJ/mol, C—C 键的键能为 346 kJ/mol, 相较于 C—C 键构成的高分子化合物, Si—O 键具有更加优异的耐高低温、耐老化、耐腐蚀等性能<sup>[1-3]</sup>。然而, 硅橡胶本身的力学性能和阻燃性能较差, 在一定程度上限制了其在电子电气、电线电缆、汽车、航空航天等领域的应用<sup>[4]</sup>。

纯硅橡胶燃烧时, 形成的炭层较为疏松且薄弱, 容易被气流吹走, 导致炭层的隔热效应失效<sup>[5-7]</sup>, 阻燃性能差。因此, 常通过 2 个主要途径来改善硅橡胶的阻燃性能, 即硅橡胶基体的改性和添加不同种类的填料。在硅橡胶基体改性方面, 通过向硅橡胶基体中引入苯环等刚性基团或羟基、环氧基等极性基团, 改善硅橡胶的热稳定性、粘接性能、拉伸强度及断裂伸长率。这种改性方法能使硅橡胶在高温条件下具有更稳定的性能<sup>[8-10]</sup>。另一方面, 添加功能性填料也被广泛研究以改善硅橡胶复合材料的综合性能。作为常用的补强填料, 白炭黑 ( $\text{SiO}_2$ ) 在硅橡胶复合材料加工中应用广泛, 能够显著增强材料的力学性能。纤维状填料的引入可在复合体系中形成三维互联结构, 增强硅橡胶各组分间的缠结效应, 对炭层结构的完整性与稳定性具有显著提升作用。阻燃填料通过在气相中稀释可燃气体和在凝聚相中促进炭层形成的双重机制有效提高硅橡胶的阻燃性能, 提升其热防护能力。陶瓷化填料的引入可诱导硅橡胶在高温条件下发生陶瓷化转变, 提高炭层的致密性与结构稳定性, 从而改善其在极端热环境中的服役性能<sup>[3, 9-12]</sup>。因此, 不同类型功能性填料的协同设计与合理搭配, 对实现硅橡胶复合材料综合性能的优化具有关键意义。

本文采用有机硅中间体接枝环氧树脂制备得到改性剂, 并将其通过共混-共固化的方式引入室温硫化硅橡胶中。以环氧改性硅橡胶为基体, 气相  $\text{SiO}_2$ 、芳纶纤维、阻燃剂、陶瓷化填料及其他助剂为填料, 通过脱醇缩合和环氧开环制得了硅橡胶复合材料。探究了不同阻燃剂对硅橡胶力学性能和阻燃性能的影响。通过优化填料之间的相互作用形成杂化交联网络, 制备得到综合性能优异的硅橡胶复合材料。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

室温硫化硅橡胶 (RTV-107, 5000 cst): 工业级, 上海树脂厂; 环氧树脂 (E-51): 试剂级, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 端甲氧基甲基苯基硅氧烷 (DC-3074): 工业级, 陶氏化学(上海)有限公司; 疏水型气相  $\text{SiO}_2$ : 工业级, 赢创工业集团; 3 mm 短切芳纶纤维 (AF): 工业级, 杜邦凯夫拉有限公司; 二乙基次磷酸铝 (ADP)、聚磷酸铵 (APP)、次磷酸铝 (AHP)、三氧化二锑 ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、硬脂酸、氧化锌: 工业级, 赞城(天津)科技有限公司; 硼酚醛树脂: 工业级, 济南大晖化工科技;

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0107

收稿日期: 2024-06-18

通讯联系人: 何吉宇, 主要从事功能高分子与阻燃材料研究, E-mail: hejiyu@bit.edu.cn

正硅酸乙酯 (TEOS, 纯度 99%)、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550, 纯度 99%)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 纯度 98%): 试剂级, 上海迈瑞尔生化科技有限公司。

## 1.2 实验过程

**1.2.1 有机硅中间体接枝环氧树脂 (ED) 的合成:** 称取 10 g E-51 加入 250 mL 三口烧瓶中, 然后加入 6 g DC-3074, 机械搅拌均匀后将烧瓶置于油浴锅中升温至 130 °C, 通入氮气并开启搅拌装置, 控制转速为 500 r/min。待二者混合均匀后, 缓慢加入一定量的 DBTDL (占总质量的 1.5%), 反应 4 ~ 5 h 后停止搅拌, 将反应产物取出, 标记为 ED。

**1.2.2 对照样品 Pure 107 的制备:** 将 100 g RTV-107、5 g TEOS 和 2 g DBTDL 在室温充分混合, 真空脱泡后转移至聚四氟乙烯模具中, 固化 48 h 以上脱模, 得到的样品标记为 Pure 107。

**1.2.3 环氧改性硅橡胶 (SED) 的制备:** 首先称取 100 g RTV-107 于烧杯中, 分别加入 10 g、20 g 和 30 g ED, 在 100 °C 搅拌均匀, 冷却至室温。随后加入 7 g KH-550 和 0.8 g DBTDL 并搅拌均匀, 最后将混合物转移至聚四氟乙烯模具中, 进行真空脱泡处理, 在室温放置 48 h 以上, 待其完全固化后脱模。根据 ED 的添加量, 样品分别标记为 SED-10 phr、SED-20 phr 和 SED-30 phr。其合成原理如图 1 所示。

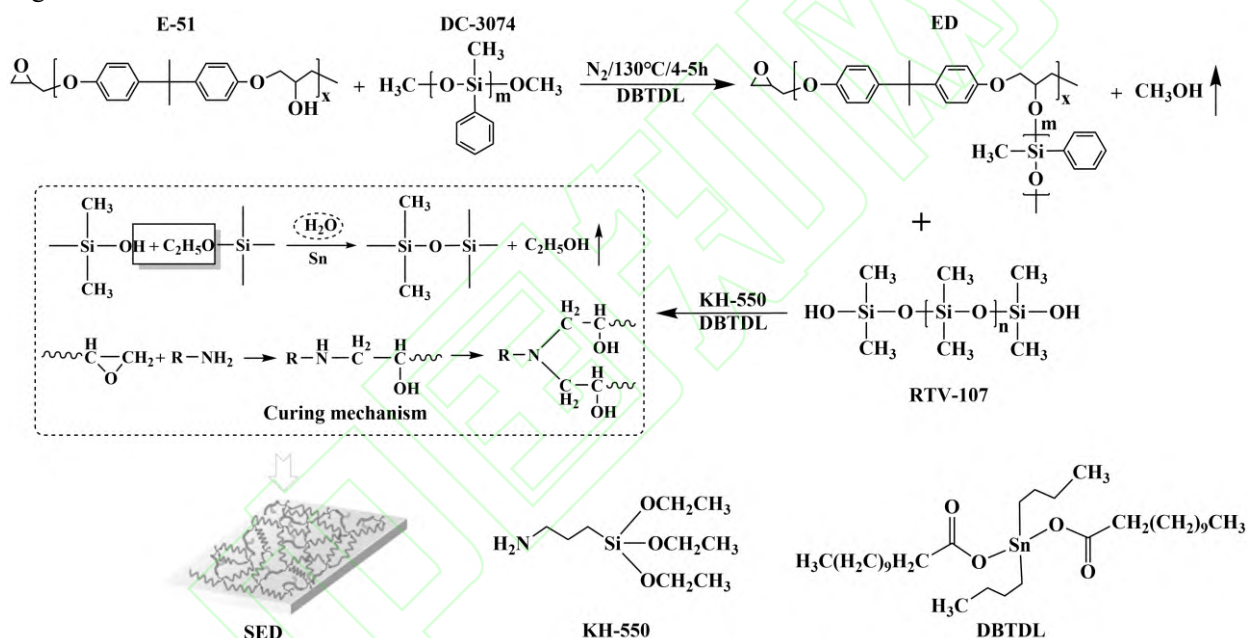


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of SED

**1.2.4 硅橡胶复合材料的制备:** 将 100 phr SED-30 phr、20 phr 气相  $\text{SiO}_2$ 、8 phr 芳纶纤维、25 phr 阻燃剂 (分别为 ADP, APP, AHP,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、20 phr 硼酚醛树脂、1 phr 硬脂酸、5 phr 氧化锌置于搅拌机中混合均匀, 然后转移至双辊开炼机中薄通数次, 目测各种填料在基体中分散均匀后加入 7 phr KH-550 和 0.8 phr DBTDL 再次混合均匀后出片。将得到的材料转移至特定模具并放入硫化机中, 在室温、20 MPa 压力条件下硫化 20 min。脱模后, 样品于室温静置 48 h 以上使其充分固化, 最后按照测试标准对样品进行裁切及性能测试。不同配方的硅橡胶复合材料分别标记为 ADP-AF-20 $\text{SiO}_2$ , APP-AF-20 $\text{SiO}_2$ , AHP-AF-20 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -AF-20 $\text{SiO}_2$ 。其制备过程如图 2 所示。

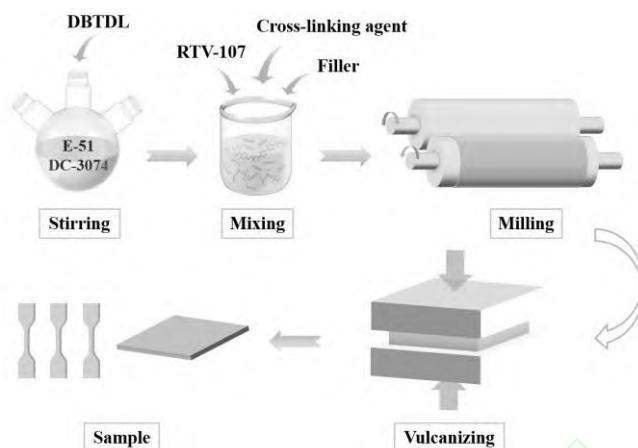


Fig. 2 Preparation process of silicone rubber composites

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析:** 使用 Nicolet 6700 FT-IR 光谱仪 (美国热电公司) 对样品进行红外光谱测试。每个光谱记录范围从  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4.0\text{ cm}^{-1}$ , 共扫描 32 次。

**1.3.2 核磁共振氢谱分析:** 使用 AVANCEIII 型 600 MHz 超导核磁共振光谱仪 ( $^1\text{H}$ -NMR, 德国 Bruker 公司)。在室温进行, 测试溶剂为氘代二甲亚砜 (DMSO)。

**1.3.3 拉伸性能测试:** 使用 CMT4104 型电子万能试验机 (中国 MTS 系统有限公司)。按国标 GB/T528-1998 标准的实验方法, 试样呈哑铃形, 拉伸速率为  $500\text{ mm/min}$ 。在室温, 每组至少测试 5 个样品。

**1.3.4 粘接强度测试:** 使用 CMT4104 型电子万能试验机 (中国 MTS 系统有限公司)。按照 GB/T7124/ISO 4587: 2003 的要求, 将固化前的硅橡胶均匀涂在两片铁板端部, 将铁板端部搭接待硅橡胶固化。在室温以  $5\text{ mm/min}$  的速率测试试样的粘附性能。每组最少 5 个样品。

**1.3.5 溶胀性能测试:** 取尺寸为  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的样品, 称取初始质量  $m_1$ 。将样品置于样品瓶中, 使用甲苯溶液完全浸泡, 每 24 h 更换一次甲苯溶液, 直到 120 h 取出样品。用滤纸擦干表面残留溶剂, 测量其质量  $m_{sw}$ 。然后将其置于真空烘箱至恒量  $m_0$ 。溶胀程度 ( $D_{sw}$ ) 和溶胶分数 ( $W_{sol\%}$ ) 分别由式(1)和(2)确定, 每组至少 3 个, 取平均值。

$$D_{sw} = \frac{(m_{sw} - m_0)}{m_0} \quad (1)$$

$$W_{sol\%} = \frac{(m_1 - m_0)}{m_1} \quad (2)$$

**1.3.6 硬度测试:** 使用邵氏 A 硬度计 (LX-A, 温州韦度电子有限公司), 参照 GB/T531-1999 标准对试样进行硬度测试。样品直径为 30 mm, 厚度为 10 mm。

**1.3.7 热重分析:** 使用 NETZSCH TG209 F1 热重分析 (TGA) 仪对样品进行热稳定性测试。试验温度范围为  $40\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , 初始样品质量为  $3\sim 4\text{ mg}$ 。高纯氮气保护, 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 氮气流量  $50\text{ mL/min}$ , 保护气体流量  $20\text{ mL/min}$ 。

**1.3.8 锥形量热测试:** 使用 FTT0007 型锥形量热仪 (CONE, 英国 FTT 公司) 进行测试。按照 ASTM E1354 标准, 在热辐照功率为  $25\text{ kW/m}^2$  条件下进行测试, 温度为  $(23 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ , 相对湿度  $50\% \pm 5\%$ 。样品尺寸为  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ , 每组至少测试 3 个样品。

**1.3.9 微观形貌分析:** 使用 Regulus8230 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司) 对燃烧后的残炭进行微观形貌观察。

**1.3.10 拉曼分析:** 采用 inVia 拉曼显微镜 (Raman, 英国 Renisha) 在  $633\text{ nm}$  的激发波长下进行两次平行测量。光谱记录范围从  $2200\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机硅中间体接枝环氧树脂的结构表征



采用 FT-IR 和  $^1\text{H-NMR}$  对 ED 的化学结构进行了表征, 如 Fig.3 和 Fig.4 所示。Fig.4(a)显示了 E-51, DC-3074, ED 的 FT-IR 光谱。E-51 的红外谱图在  $3500\text{ cm}^{-1}$  处出现了一OH 伸缩振动吸收峰,  $1230\text{ cm}^{-1}$  和  $916\text{ cm}^{-1}$  为环氧基团的对称与非对称伸缩振动峰,  $1607\text{ cm}^{-1}$ ,  $1510\text{ cm}^{-1}$  和  $1230\text{ cm}^{-1}$  为苯环的特征吸收峰<sup>[13]</sup>。DC-3074 的红外谱图中,  $2840\text{ cm}^{-1}$  处为一OCH<sub>3</sub> 的特征吸收峰,  $1130\text{ cm}^{-1}$  ~  $1030\text{ cm}^{-1}$  之间的宽峰为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰<sup>[14]</sup>。而在 ED 的红外谱图中, 原 E-51 的一OH 吸收峰与 DC-3074 的一OCH<sub>3</sub> 吸收峰消失, 代之以 Si—O—Si 和 Si—O—C ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ) 等新吸收峰。表明 E-51 侧链一OH 与 DC-3074 中的一OCH<sub>3</sub> 发生了脱醇缩合反应, DC-3074 成功接枝至 E-51 主链上, 说明 ED 已成功合成。

Fig.4(b)显示了 E-51, DC-3074, ED 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱。由 E-51 的核磁氢谱可以看出,  $\delta 2.71 \sim \delta 3.40$  处的峰 (峰 a 和 b) 为环氧基上的氢信号,  $\delta 6.87$  和  $\delta 7.11$  (峰 e 和 d) 为苯环上的氢信号,  $\delta 1.58$  峰 f) 是一CH<sub>3</sub> 上的氢信号。DC-3074 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图中存在位于  $\delta 0.05$  (峰 h) 处甲基的氢信号,  $\delta 3.53$  (峰 g) 对应一OCH<sub>3</sub> 上的氢信号,  $\delta 7.38 \sim \delta 7.60$  (峰 i ~ k) 对应的是苯环上的氢信号<sup>[14]</sup>。ED 的谱图中同时出现了 E-51 和 DC-3074 的特征氢信号峰, 且一OCH<sub>3</sub> 的氢信号峰消失, 进一步印证了 DC-3074 成功接枝至 E-51 侧链上, 证实 ED 结构的成功构建。

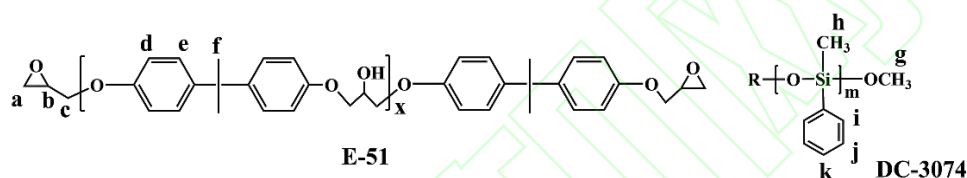


Fig. 3 Chemical structure of E-51 and DC-3074

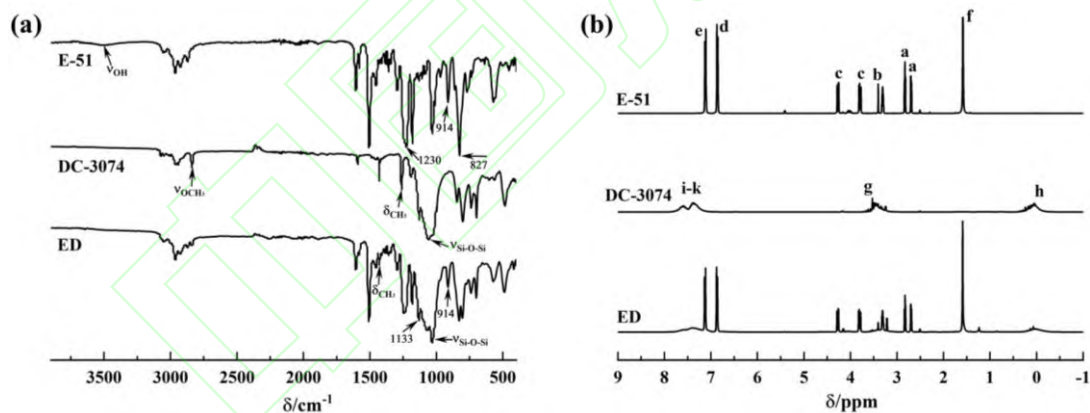


Fig. 4 (a) FT-IR and (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of E-51, DC-3074 and ED

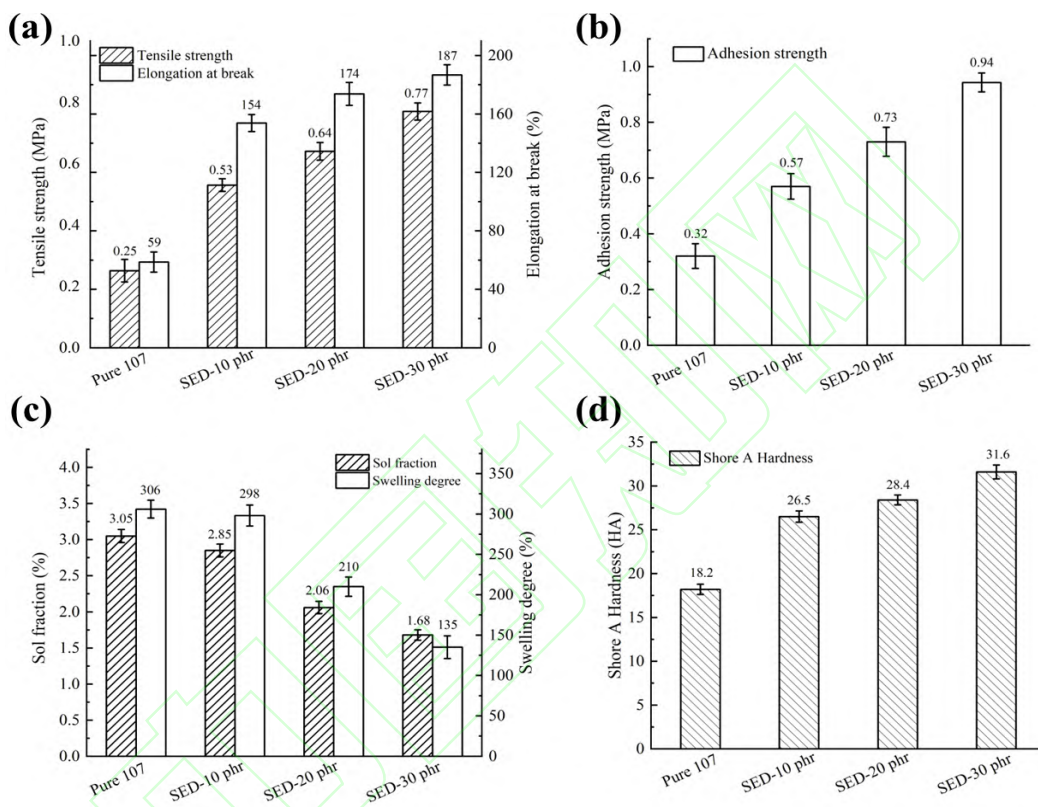
## 2.2 环氧改性硅橡胶的物理性能

通过万能拉力试验机对环氧改性硅橡胶的力学性能和粘接性能进行了测试, 如 Fig.5(a)和 Fig.5(b) 所示。由于聚二甲基硅氧烷分子结构中缺乏极性基团, 分子链间的相互作用力较弱, 表面能较低, 导致其存在内聚强度低、力学强度和粘接强度较低的缺点<sup>[15]</sup>。Pure 107 的力学性能很差, 拉伸强度仅为  $0.25\text{ MPa}$ , 断裂伸长率仅为  $59\%$ , 这一缺点严重限制了其在航天热防护领域的应用。经改性后的硅橡胶拉伸强度和断裂伸长率显著提升, SED-30 phr 的拉伸强度达到  $0.77\text{ MPa}$ , 断裂伸长率达  $187\%$ 。主要原因是引入了含有刚性苯环的环氧树脂分子链, 且环氧基和苯环等基团具有一定的极性, 增加了分子间的相互作用力<sup>[16]</sup>。

由 Fig.5(b)的粘接强度测试结果可以看出, 由于硅橡胶分子结构中缺乏极性基团, 内聚强度较低, 粘接性能较差, 极大地限制了其应用。Pure 107 的粘接强度仅有  $0.32\text{ MPa}$ , 经 ED 改性的硅橡胶粘接强度大大提升, SED-10 phr, SED-20 phr 及 SED-30 phr 的粘接强度分别为  $0.57\text{ MPa}$ ,  $0.73\text{ MPa}$  和  $0.94\text{ MPa}$ , 比 Pure 107 分别提高了  $78\%$ ,  $128\%$ 和  $194\%$ 。可见随着改性剂添加量的增加, 硅

橡胶的粘接性能不断提升，主要原因是引入了大量的环氧基团和羟基基团等具有高反应活性的极性基团，使得硅橡胶体系具有复杂的交联网络结构，因此，粘接性能得到改善。

以甲苯为溶剂对环氧改性硅橡胶的溶胀性能进行测试，得到试样的溶胶分数和溶胀程度，如图 5(c)所示。改性后的硅橡胶溶胶分数和溶胀程度都有所减小，说明材料分子中的网络交联结构更加紧密，分子结构中不仅是简单的 Si—O—Si 链段，还增加了环氧树脂链段与其相互缠绕、共同固化，因此，改性硅橡胶交联密度增大，力学性能随之增大。通过邵氏 A 型硬度计对环氧改性硅橡胶的硬度进行测试，如图 5(d)所示。与 Pure 107 相比，改性后的硅橡胶邵氏 A 硬度有所增加，从 18.2 HA 增加到了 31.6 HA。说明刚性结构的引入增加了材料的表面硬度，这与改性后硅橡胶力学性能结果相符。



**Fig. 5 (a) Tensile strength and elongation at break, (b) adhesion strength, (c) sol fraction and swelling degree and (d) Shore A hardness of silicone rubber samples**

### 2.3 硅橡胶复合材料的力学性能

不同配方下硅橡胶复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和邵氏 A 硬度数据见 Tab.1。引入填料后的硅橡胶拉伸强度明显提高，但是断裂伸长率下降。对比发现，AHP 和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  对硅橡胶复合材料的拉伸强度和硬度有较为明显的提升作用，但是断裂伸长率较低，说明阻燃剂的刚性作用更为显著。其中配方  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-AF-20SiO}_2$  的综合力学性能较好，拉伸强度为 6.70 MPa，断裂伸长率为 48.31%，邵氏 A 硬度为 88.9 HA。说明  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  在基体中的分散性更好，且能够嵌入基体中，使得各部分之间有效地结合在一起形成交联网络结构。

**Tab. 1 Tensile strength, elongation at break and Shore A hardness of silicone rubber composites**

Formula	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Shore A hardness /HA
ADP-AF-20SiO <sub>2</sub>	5.28 ± 0.58	49.68 ± 1.23	87.1 ± 0.2
APP-AF-20SiO <sub>2</sub>	5.58 ± 0.23	12.59 ± 4.21	90.2 ± 0.2
AHP-AF-20SiO <sub>2</sub>	5.71 ± 0.34	53.84 ± 3.12	87.7 ± 0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AF-20SiO <sub>2</sub>	6.70 ± 0.46	48.31 ± 2.52	88.9 ± 0.2

### 2.4 硅橡胶复合材料的热性能

在氮气氛围下通过热重分析仪对各个配方的热稳定性进行测试。由 Fig.6(a)和(b)可以看出，添加不同阻燃剂的复合材料具有明显不同的热分解过程，分别体现在初始分解温度 ( $T_{5\%}$ )、最大分解温度 ( $T_{\max}$ )、最大热失重速率 ( $R_{\max}$ ) 及 800 °C 时的残炭率 ( $W_{800^\circ\text{C}}$ ) 4 个方面。热分解数据如 Tab.2 所示，填料的引入导致复合材料  $T_{5\%}$  显著降低，其中 APP-AF-20SiO<sub>2</sub> 的  $T_{5\%}$  最低 (295.2 °C) 且  $R_{\max}$  最高 (-18.33%/min)，这与 APP 在约 250 °C 发生热分解生成磷酸并释放 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 的吸热行为密切相关。相比之下，Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AF-20SiO<sub>2</sub> 的  $T_{5\%}$  较 SED-30 phr 仅降低了 14.6 °C，表明 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的热稳定性。值得注意的是，改性体系的  $T_{\max}$  普遍降低且  $W_{800^\circ\text{C}}$  显著提升，其中 AHP-AF-20SiO<sub>2</sub> 展现出最低的  $R_{\max}$  (-3.90%/min) 与最高的  $W_{800^\circ\text{C}}$  (42.51%)，表明其热解过程中形成了高稳定性的连续炭层结构。

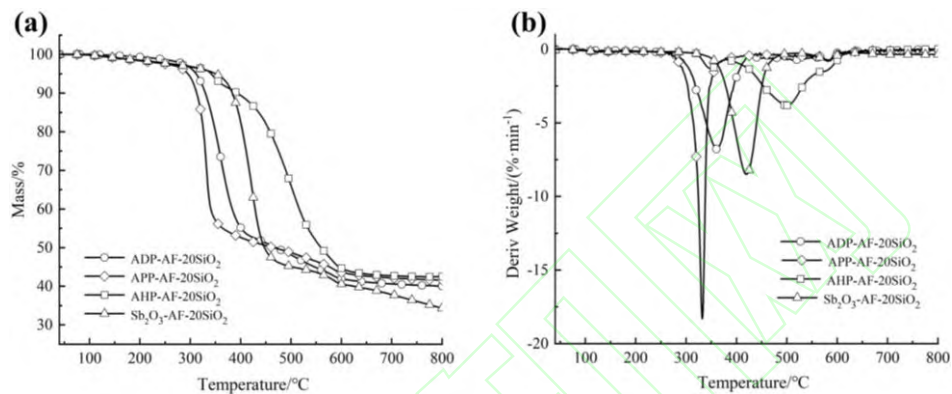


Fig. 6 (a) TGA and (b) DTG curves of silicone rubber composites

Tab. 2 Thermal decomposition data of silicone rubber composites

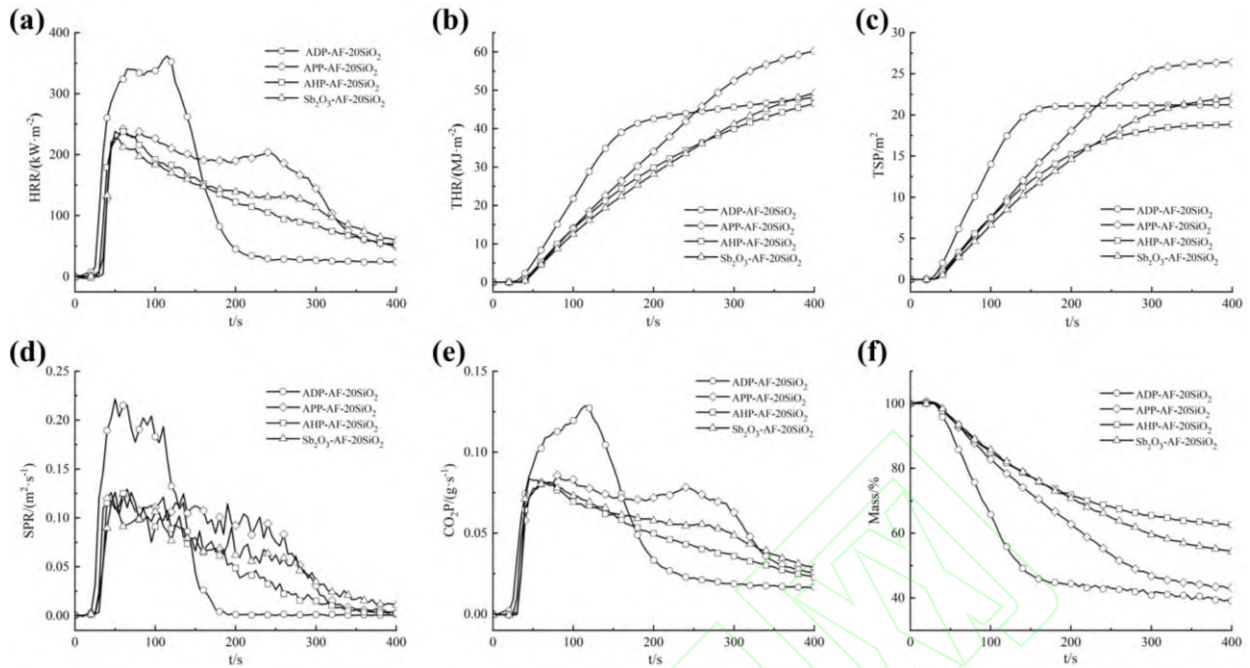
Formula	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_{\max}/(\% ^\circ\text{C}^{-1})$	$W_{800^\circ\text{C}}/\%$
ADP-AF-20SiO <sub>2</sub>	311.5	361.6	-6.80	39.07
APP-AF-20SiO <sub>2</sub>	295.2	332.1	-18.33	41.50
AHP-AF-20SiO <sub>2</sub>	341.4	500.3	-3.90	42.51
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -AF-20SiO <sub>2</sub>	350.9	423.7	-8.91	34.02

2.5 硅橡胶复合材料的阻燃性能

为了比较不同配方硅橡胶复合材料的阻燃性能，通过锥形量热仪对材料进行测试。Fig.7(a ~ f) 是不同配方复合材料的热释放速率 (HRR)、总热释放量 (THR)、烟释放速率 (SPR)、总烟释放量 (TSP)、CO<sub>2</sub> 释放速率 (CO<sub>2</sub>P) 及燃烧后剩余质量曲线。从 pHRR 来看，ADP, APP, AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 四种阻燃体系的 pHRR 分别为 361 kW/m<sup>2</sup>, 242 kW/m<sup>2</sup>, 238 kW/m<sup>2</sup> 和 228 kW/m<sup>2</sup>。其中 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的 pHRR 值最低，较 ADP 体系降低了 37%，表明其具有更强的阻燃能力。在 THR 方面，APP 体系表现出相对较高的 THR，这可能与其主要依赖气相阻燃机理有关<sup>[17]</sup>，而 ADP, AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系则兼具气相与凝聚相阻燃机理，因此其 THR 值均维持在约 50 MJ/m<sup>2</sup> 的较低水平。

烟释放性能方面，AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系的 pSPR 最低，均为 0.126 m<sup>2</sup>/s，尤其是 AHP 体系，其 TSP 仅为 18.93 m<sup>2</sup>，显示出良好的抑烟效果。此外，如 Fig.7(e)所示，AHP 体系的 CO<sub>2</sub>P 值为 0.081 g/s，为 4 种配方中最低，说明其在高温热解所释放的含磷物种能有效捕捉燃烧自由基，从而抑制燃烧反应的进行，显著降低 CO<sub>2</sub> 的产生。Fig.7(f)显示了复合材料的残余质量曲线，ADP, APP, AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系分别为 39.1%, 43.1%, 62.5%和 54.2%。其中，AHP 体系的残炭率最高，说明其在燃烧过程中生成了大量热稳定性优异的磷酸盐 (如 Al(PO<sub>4</sub>)和 Al<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)，这些物质会在高温脱水生成致密的炭层，有效阻隔热量与氧气进入燃烧区域，从而发挥出显著的凝聚相阻燃作用<sup>[18]</sup>。





**Fig. 7 (a) HRR, (b) THR, (c) TSP, (d) SPR, (e) CO<sub>2</sub>P and (f) mass curves of silicone rubber composites**

## 2.6 硅橡胶复合材料残炭的微观形貌及拉曼分析

为了进一步观察复合材料燃烧后残炭的宏观和微观图像，通过数码相机和 SEM 对残炭进行表征，如 Fig.8(a~h)所示。从宏观图像观察，APP 配方形成的炭层完整性优于 ADP 配方，其裂纹和剥离现象明显减少；而 AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配方的炭层表现出更佳连续性和致密性，裂纹和孔洞数量进一步降低，这一现象与 CONE 测试结果相互印证，说明 AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃剂能显著提升复合材料的阻燃性能。在微观结构层面，4 种阻燃剂配方形成的炭层均呈现出致密的特性，但在具体结构形态上有所差异。其中，含 ADP，APP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配方的炭化层微观形貌呈现典型的三维连续蜂窝状多孔结构，高分辨 SEM 表征显示，纤维增强体与基体树脂间形成了异质界面紧密结合。这种多级孔结构通过物理屏障效应能有效阻隔热-氧传递，同时抑制热解产物的扩散，显著延缓燃烧链式反应进程。值得注意的是，AHP 阻燃体系炭层中观测到独特的微球结构，推测其源于 AHP 热分解产物（如偏磷酸盐）的自组装行为，通过物理包覆效应限制可燃气体的释放速率，从而中断燃烧链式反应的自维持过程，实现高效气相阻燃。

残炭的 Raman 光谱如 Fig.8(i~l)所示，在 1340 和 1580 cm<sup>-1</sup> 处存在 2 个特征峰，其中 D 峰表示非晶碳原子的对称振动，G 峰表示碳原子 sp<sup>2</sup> 杂化的面内伸缩振动<sup>[19]</sup>。D 峰与 G 峰面积之比 ( $I_D/I_G$ ) 代表残余炭的石墨化程度，较小的  $I_D/I_G$  代表较高的石墨化程度，即结构缺陷较少，热氧稳定性较好<sup>[20]</sup>。ADP，APP，AHP 和 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 种配方的  $I_D/I_G$  值分别为 4.08，3.42，2.81 和 2.68，由此可见，Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 配方的残炭具有更高的石墨化程度，表明其在燃烧过程中形成了结构致密、热稳定性更高的炭层，能够有效阻隔热量传导及可燃气体的扩散，从而提升复合材料的阻燃性能。



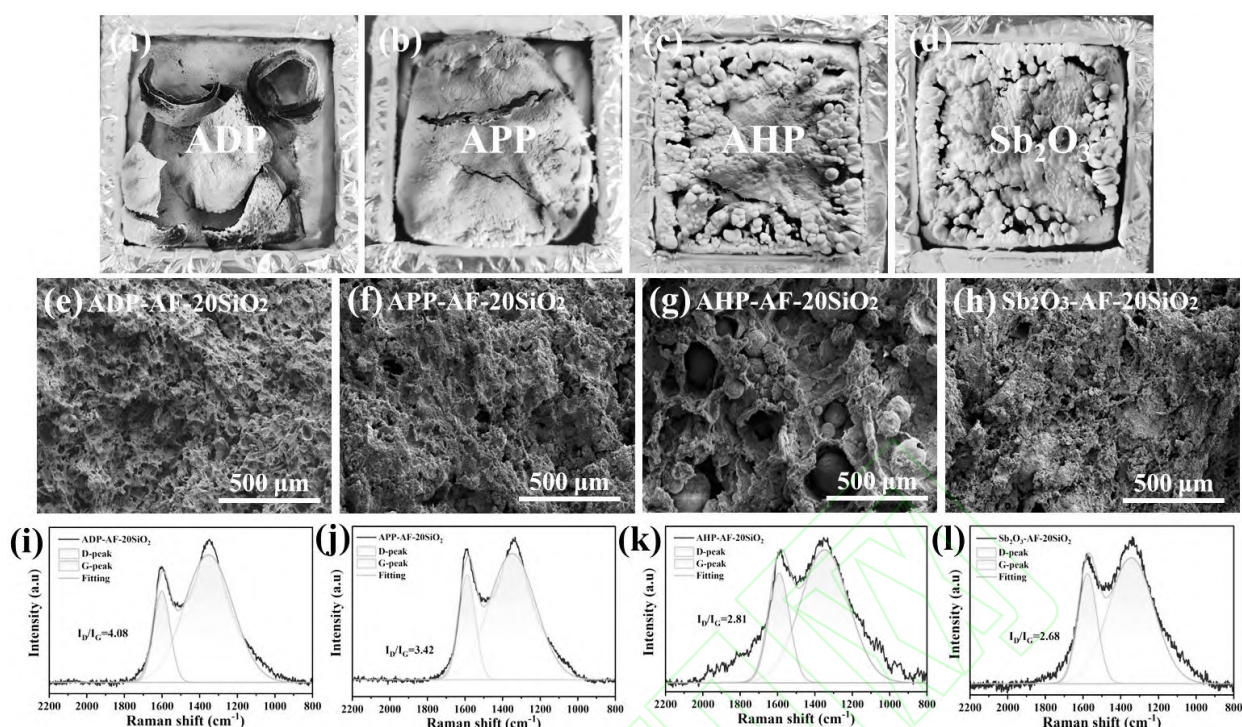


Fig. 8 (a~d) Digital images, (e~h) SEM images and (i~l) Raman spectra of silicone rubber composites after combustion

### 3 结论

(1) 通过脱醇缩合反应, 将 DC-3074 接枝到 E-51 侧链, 制得流动性良好的无色改性剂 ED。将其用于 RTV-107 的改性。通过复配各类功能性填料设计了多组硅橡胶复合材料配方, 探究了不同阻燃剂对硅橡胶复合材料力学性能、热稳定性和阻燃性能的影响。

(2) 当引入 30 phr ED 时, 硅橡胶材料的综合性能最好, SED-30 phr 的拉伸强度达到 0.77 MPa, 断裂伸长率为 187%, 粘接强度为 0.94 MPa, 溶胶分数及溶胀程度分别为 1.68% 和 135%, 硬度为 31.6 HA。

(3) 以 SED-30 phr 为基体材料, 当引入 20 phr SiO<sub>2</sub>、8 phr 芳纶纤维及 25 phr Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时硅橡胶复合材料的力学性能和热稳定性能最优异, 其拉伸强度为 6.70 MPa, 初始分解温度为 350.9 °C, 800 °C 时的残炭率为 34.02%。

(4) 阻燃硅橡胶复合材料在各种填料的作用下发挥出了良好的阻燃性能, 最大热释放速率低至 228 kW/m<sup>2</sup>, 燃烧后的残余质量为 54.2%, 形成了坚固且致密的残余炭层。分析了不同阻燃剂的气相和凝聚相阻燃机理。

### 参考文献:

- [1] Shit S C, Shah P. A review on silicone rubber[J]. National Academy Science Letters, 2013, 36: 355-65.
- [2] Zhu Q Q, Wang Z H, Zeng H, *et al.* Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 142: 106240.
- [3] Chen F, Chen Z, Chen Y, *et al.* Improving ablation resistant properties of epoxy-silicone rubber composites via boron catalyzed graphitization and ceramization [J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29: 359.
- [4] 马砺, 刘西西, 刘志超, 等. 改性水滑石的制备及在硅橡胶泡沫阻燃抑烟中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 55-62.
- [5] Ma L, Liu X X, Liu Z C, *et al.* Preparation of modified hydrotalcite and its application in flame retardant and smoke suppression of silicone rubber foam[J]. Polymer Materials Science & Engineering. 2020, 36(10): 55-62.
- [6] Nazir M T, Khalid A, Kabir I, *et al.* Flame retardancy and excellent electrical insulation performance of RTV silicone rubber[J]. Polymers, 2021, 13: 2854.
- [7] Ma L, Liu X X, Sheng Y J, *et al.* Flame retardancy of silicone rubber foam containing modified hydrotalcite[J]. Journal

- of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52255.
- [7] Januszewski R, Dutkiewicz M, Maciejewski H, *et al.* Synthesis and characterization of phosphorus-containing, silicone rubber based flame retardant coatings[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2018, 123: 1-9.
- [8] Wang Y, Cai Y B, Zhang H, *et al.* Mechanical and thermal degradation behavior of high-performance PDMS elastomer based on epoxy/silicone hybrid network[J]. *Polymer*, 2021, 236: 124299.
- [9] Zhang Z, Chen P P, Nie W Y, *et al.* Enhanced mechanical, thermal and solvent resistance of silicone rubber reinforced by organosilica nanoparticles modified graphene oxide[J]. *Polymer*, 2020, 203: 122772.
- [10] Huang L Z, Yang C W, Song K, *et al.* Effects of various filler surfaces on tuning the hierarchical structures and reinforcement of silicone rubbers[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 41: 103254.
- [11] Zhang H, Zhou S T, Liang M, *et al.* Improving the transient thermal response and ablation properties of epoxy - modified silicone rubber composites by adding fluxing agent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 141: e54786.
- [12] Zhang H, Huang M Y, Xing Y K, *et al.* Improving the ablative performance of epoxy - modified vinyl silicone rubber composites by incorporating different types of reinforcing fibers[J]. *Polymer Composites*, 2024, 45: 4725-42.
- [13] Wang Y, Zhang B, Zhou S T, *et al.* Preparation of high - performance epoxy - containing silicone rubber via hydrosilylation reaction[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 137: 48397.
- [14] Li B Q, Chen H, Wu L, *et al.* Synthesis of highly branched polymethylphenylsiloxane grafted epoxy resin copolymer for high efficiency ablation thermal protection coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 126: 178-86.
- [15] Xu Y Y, Long J, Zhang R Z, *et al.* Greatly improving thermal stability of silicone resins by modification with POSS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 174: 109082.
- [16] Chen Y, Zhou C, Chang J, *et al.* The effect of epoxy-silicone copolymer content on the thermal and mechanical properties of cured epoxy resin modified with siloxane[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 60685-93.
- [17] Chen Y F, Yi S P, Zhang X L, *et al.* Study on flame retardancy of EPDM reinforced by ammonium polyphosphate[J]. *RSC Advances*, 2024, 14: 8684-94.
- [18] Liu G S, Gao S. Synergistic effect between aluminum hypophosphite and a new intumescent flame retardant system in poly(lactic acid)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135: 46359.
- [19] Bi X, Song K P, Zhang H L, *et al.* Dimensional change of red phosphorus into nanosheets by metal-organic frameworks with enhanced dispersion in flame retardant polyurea composites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148997.
- [20] Song K P, Bi X, Yu C, *et al.* Structure of metal-organic frameworks eco-modulated by acid-base balance toward biobased flame retardant in polyurea composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(12): 15227-15241.

## Preparation and Flame Retardancy of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

Yaxuan Huang<sup>1</sup>, Xin Zhao<sup>2</sup>, Jiyu He<sup>1</sup>, Rongjie Yang<sup>1</sup>

(1. School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the mechanical and flame retardant properties of room-temperature vulcanized silicone rubber, flame-retardant silicone rubber composites were prepared by kneading, smelting and vulcanization processes with epoxy modified silicone rubber as matrix and reinforcing fillers, reinforcing fibers, flame retardants, ceramic fillers and other additives as fillers. The effects of four flame retardants, namely aluminum diethyl phosphinate (ADP), ammonium polyphosphate (APP), aluminum hypophosphite (AHP) and antimony trioxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), on the mechanics and flame retardant properties of silicone rubber composites were investigated by changing the type of flame retardants on the basis of fixed fumed silica, aramid fiber and boron-phenolic resin. The results show that when 25 phr of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  were added, the tensile strength of the silicone rubber composites reaches 6.70 MPa, the initial decomposition temperature ( $T_{5\%}$ ) is 350.9 °C, and the carbon residue rate ( $W_{800^\circ\text{C}}$ ) at 800 °C is 34.2%. The maximum peak heat release rate (pHRR) of the flame retardant silicone rubber composites is reduced to 228 kW/m<sup>2</sup>, the maximum peak smoke release rate (pSPR) is 0.126 m<sup>2</sup>/s, and the residual mass after combustion is as high as 54.2%. In addition, the morphology of the carbon residue is relatively dense, indicating that the flame retardant has a good flame retardant effect in the condensed phase.

**Keywords:** silicone rubber; epoxy resin; mechanical properties; flame retardant properties