

# 空心玻璃微珠对膨胀阻燃硅橡胶复合材料性能的影响

谢超, 秦岩\*, 黄志雄, 张博文

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

**摘要:** 采用空心玻璃微珠(HGM)、复配型膨胀阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)/季戊四醇(PER)、协效阻燃剂氢氧化铝( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )、缩合型室温硫化液体硅橡胶(107胶)制得了HGM填充型膨胀阻燃硅橡胶。研究了HGM的填充量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料各性能的影响。结果表明:随着HGM含量的增加,硅橡胶复合材料的拉伸强度先增加后降低,其断裂伸长率逐渐降低,密度逐渐减小,背面温度先逐渐下降后又小幅度上升。当HGM含量加入至30wt%时,硅橡胶膨胀阻燃复合材料氧指数数值达到36,导热系数值为最低值 $0.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,确定了HGM的最佳填充量为30wt%。

**关键词:** 空心玻璃微珠; 缩合型室温硫化液体硅橡胶; 膨胀阻燃; 复合材料

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-8000(2020)01-0095-06

## 1 引言

室温硫化液体硅橡胶是以端羟基二甲基聚硅氧烷为聚合物,在室温条件就能进行交联而后硫化形成的一种高弹性体<sup>[1]</sup>。硅橡胶中含有硅氧键和有机结构,这种有机/无机杂化结构赋予它高分子材料与无机材料的双重特性,因此,与其他有机橡胶材料对比,硅橡胶表现出更加优异的综合性能,以室温硫化硅橡胶制备的灌封胶、密封胶、胶黏剂、隔热隔热涂层等已广泛应用于航天航空、电子电路、医疗卫生、机械工业以及日常生活的各个领域<sup>[2-4]</sup>。在防火隔热领域,室温硫化硅橡胶通常通过加入膨胀阻燃剂及相关无机填料来实现硅橡胶阻燃隔热性能,在生产生活中有着广泛的应用。膨胀阻燃剂具有无卤、低烟、低毒、防熔滴等特点,且膨胀阻燃剂加入聚合物后遇明火燃烧后会发生膨胀,形成具有包覆性的膨胀炭层,能够有效阻止内部聚合物进一步燃烧降解以及阻止热源的传递,隔氧隔热,避免了热源的进一步蔓延<sup>[5-9]</sup>,因此可膨胀硅橡胶具有优异的阻燃性能,是当前阻燃领域的研发热点。

空心玻璃微珠(HGM)/硅橡胶隔热材料是一种性能良好的环保型材料。将其应用于建筑物、装备等物体外表面,能够有效地阻隔热量向物体内部传导,降低建筑内部的温度,从而提高生活环境的舒适度,降低能源的消耗,减少浪费<sup>[10]</sup>。叶丹丹等<sup>[11]</sup>以硅橡胶作为基体,以不同型号的空心玻璃微珠(HGM)

作为隔热填料,分别与硅橡胶共混,制备了HGM/硅橡胶隔热材料。研究发现,同品牌HGM的密度和导热系数随着粒径的增大而降低,随着同品牌HGB粒径和添加量的增大,HGM/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)隔热材料的隔热性能增强,但是拉伸强度受到破坏。

HGM作为一种微米级的无机非金属填料,填充至聚合物基体中可以赋予材料良好的隔热性能<sup>[12]</sup>,但将HGM填充至膨胀阻燃硅橡胶体系中却鲜有研究。本文以MPP/PER为复配膨胀阻燃剂,采用室温硫化107胶为基体,对空心玻璃微珠进行表面改性后作为补强剂,以氢氧化铝作为阻燃填料,考查了不同含量的空心玻璃微珠对硅橡胶的阻燃性、力学性能、导热性能、热稳定性、密度的影响,最终确定了HGM的最佳填充量,制备出了一种兼具阻燃与隔热性能的多功能硅橡胶复合材料。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

缩合型室温硫化液体硅橡胶(107胶),粘度为 $5000 \text{ MPa} \cdot \text{s}$ ,武汉市矽利康有机硅材料有限公司;空心玻璃微珠(HGM),粒径为 $40 \mu\text{m}$ ,美国3M公司;三聚氰胺聚磷酸盐(MPP),粒径为 $15 \mu\text{m}$ ,镇江星星阻燃有限公司;季戊四醇(PER),工业级,广州厚鑫化工;正硅酸四乙酯,上海阿拉丁试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡,上海阿拉丁试剂有限公司;硅烷偶联

收稿日期: 2019-05-06

作者简介: 谢超(1993-),男,硕士研究生,主要从事聚合物基复合材料方面的研究。

通讯作者: 秦岩(1967-),男,博士,教授,主要从事耐高温聚合物基复合材料、功能复合材料方面的研究, qinyan@whut.edu.cn。

剂 KH550, 曲阜晨光化工有限公司; 氢氧化铝  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 工业级, 上海阿拉丁试剂有限公司。

## 2.2 试样制备

以 107 室温缩合型硫化硅橡胶为基体, 质量为 100 份, 膨胀阻燃剂三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 与季戊四醇 (PER) 的比例为 3:1<sup>[13]</sup>, 三聚氰胺聚磷酸盐的质量为 75 份, 季戊四醇的质量为 25 份, 填料  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的量为 30 份, 改性空心玻璃微珠 (HGM) 的质量分别为 0、10 份、20 份、30 份、40 份, 交联剂正硅酸四乙酯 5 份, 催化剂二月桂酸二丁基锡 1 份。将原料先加入混炼机中混合均匀, 然后在模具中制成 2 mm 厚的胶片并于室温下硫化 2 h~3 h, 之后脱模成型。

## 2.3 材料性能表征

拉伸强度及断裂伸长率测试: 参照 GB/T 528—2009, 采用深圳瑞格尔公司的 RGM4100 万能试验机测定。

密度及孔隙率计算:

(1) 采用质量-体积法计算复合材料的密度, 多次测量取平均值, 得出实测密度  $\rho_0$ , 复合材料的理论密度由公式  $\rho_c = \rho_m(1 - V_f) + \rho_H V_f$  计算得出, 其中,  $\rho_c$  为理论密度,  $\rho_m$  为硅橡胶基体的密度,  $\rho_H$  为空心玻璃微珠的真实密度,  $V_f$  为空心玻璃微珠的体积分数;

(2) SR 复合材料孔隙率的计算公式为  $K = (1 - \rho_0/\rho_c) \times 100\%$ 。其中,  $K$  为孔隙率;  $\rho_0$  为实测密度值;  $\rho_c$  为理论密度值。

极限氧指数测试: 参照 GB/T 2406—1993, 采用南京市江宁分析仪器厂的 HC-2 型氧指数测定仪进行测试。

膨胀倍率测定: 采用江西凯润达精密仪器有限公司的数显式游标卡尺准确测量燃烧前硅橡胶复合材料厚度为  $d_0$ , 采用酒精喷灯灼烧试样背面, 膨胀炭层厚度为  $d_1$ , 根据公式  $\Sigma = (d_1 - d_0)/d_0$ , 计算得出材料的膨胀倍率  $\Sigma$ 。

背面温度测试: 采用青岛拓科仪器有限公司生产的红外测温枪 GM2000 测定材料在燃烧 10 min 时的背面温度。

导热系数测试: 参照 GB/T 10297—1998, 采用日本京都电子工业株式会社生产的导热系数仪进行测试。

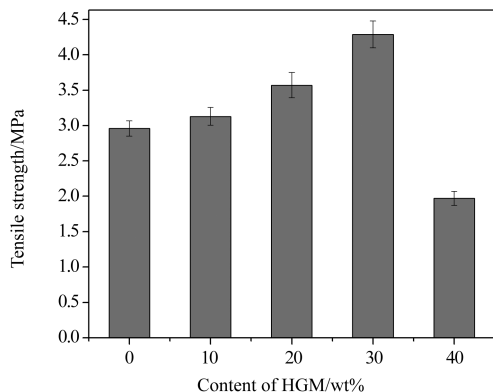
热失重分析: 采用德国耐驰公司生产的型号为 STA449 F3 的综合热分析仪, 在氮气气氛下, 升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 室温至  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

微观形貌观察: 采用日本电子株式会社生产的设备型号为 JSM-5610LV 的扫描电子显微镜观察样品燃烧后表面形貌。

## 3 结果与讨论

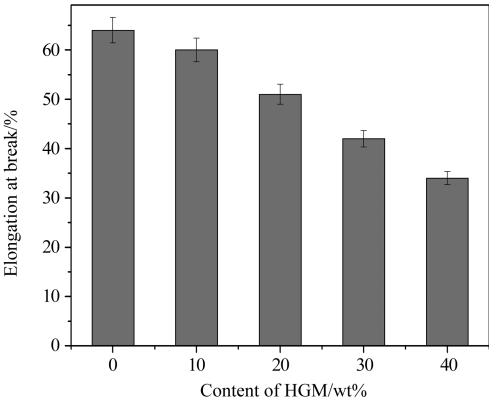
### 3.1 HGM 含量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料力学性能的影响

图 1 为不同 HGM 含量对 MPP/PER 膨胀阻燃硅橡胶复合材料力学性能的影响, 由图 1(a) 可以看出, 硅橡胶复合材料的拉伸强度随着 HGM 含量的增加先增加后降低。随着 HGM 含量的增加, 硅橡胶复合材料的拉伸强度也随之增加, 当 HGM 添加量为 30wt% 时, 硅橡胶膨胀阻燃复合材料的拉伸强度达到最大值 4.23 MPa, 相比于添加量为 0wt% 时增加了约 1.5 倍。这可能是由于在加入 HGM 量较低时, HGM 填充颗粒与硅橡胶基体之间的作用力要大于硅橡胶基体分子之间的作用力, 基体与颗粒之间的相容性较好, 此时 HGM 填充至基体中能够提高复合材料的强度; 当 HGM 填充过量时, HGM 填充颗粒与硅橡胶基体之间的作用力要小于硅橡胶基体分子之间的作用力<sup>[14]</sup>, 所以此时硅橡胶复合材料的拉伸强度呈现出减小的趋势。由图 1(b) 可以看出, 复合材料的断裂伸长率随着 HGM 含量的增加而减小, 这可能是由于硅橡胶基体分子链的运动能力随着 HGM 含量的增加而降低<sup>[15]</sup>, 复合材料的断裂伸长率呈现下降趋势。



(a) 拉伸强度

(a) Tensile strength



(b)断裂伸长率  
(b)Elongation at break

图1 HGM含量对复合材力学性能影响  
Fig.1 Effect of HGM content on mechanical properties of composites

3.2 HGM 含量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料密度及孔隙率的影响

图2为HGM含量对硅橡胶复合材料密度的影响,从图2中可以看出,复合材料的密度随着HGM含量的增加而逐渐减小。在硅橡胶膨胀阻燃体系中添加HGM能够显著降低复合材料的密度,当HGM的含量为40wt%(45.7vol%)时,复合材料的密度降低为0.74 g/cm<sup>3</sup>,相比不加HGM时降低了41.7%。从图中还可看出,复合材料的实测密度值始终小于理论密度值,且随着HGM含量的增加,实测密度值与理论密度值的差值也越来越大<sup>[16]</sup>,这是因为HGM含量的增加使得体系粘度增大,材料制备过程引入了气泡,同时,HGM填充量的增大会使HGM之间发生团聚现象,从而使HGM与基体胶料之间的孔隙率增大(见表1),宏观上也就表现为实测密度值与理论密度值之间的差值变大。

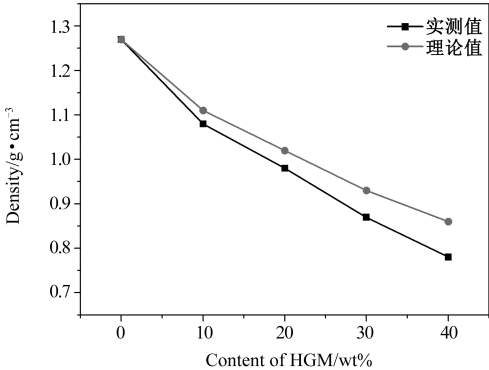


图2 HGM含量对复合材料密度影响

Fig.2 Effect of HGM content on composite density

表1 不同HGM含量对复合材料密度的影响

Table 1 Effect of different HGM content on the porosity of composites		
HGM 质量含量/wt%	HGM 体积含量/vol%	复合材料孔隙率/%
10	16.3	2.7
20	30.5	3.9
30	37.3	6.5
40	42.6	9.3

3.3 HGM 含量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料阻燃性能的影响

表2为不同含量的HGM填充硅橡胶复合材料的极限氧指数值(LOI)、燃烧后膨胀倍率、燃烧时背面温度、导热系数。

表2 不同含量HGM对硅橡胶复合材料性能的影响

Table 2 Effect of different content of HGM on properties of silicone rubber composites					
编 号	HGM 含量 /wt%	LOI 值 /%	膨胀 倍率	背面温度 /℃	导热系数 /W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
1	0	30.5	1.1	856	0.203
2	10	32	1.03	721	0.176
3	20	33.4	1.12	636	0.163
4	30	35.6	1.16	546	0.15
5	40	36	0.88	602	0.158

从表2中可以看出,当膨胀阻燃体系中MPP/PER的配比为3:1,Al(OH)<sub>3</sub>含量为30wt%时,随着HGM含量的增加,硅橡胶复合材料的LOI值逐渐增加,而复合材料燃烧后的膨胀效果在HGM添加量为40%时大幅度下降,这是由于当体系中加入HGM时,HGM在燃烧时可以迁移到样品表面,改善炭层结构,增加炭层的强度和稳定性,所以一定含量的HGM可以增强阻燃体系的阻燃效果,而当HGM的含量超过一定范围后,HGM的加入使得炭层强度过大,限制了膨胀炭层的膨胀程度,所以出现了降低的情况。

硅橡胶复合材料燃烧时背面温度与导热系数的值随着HGM含量的增加先逐渐降低后又小幅度上升,这是因为HGM中含有球形气孔,随着HGM含量的增加,气孔数量相应增多,复合材料内部储存有很多的不流动空气,气体的导热系数值远低于基体硅橡胶的导热系数值,使燃烧面的热量很难传递到复合材料燃烧面的背面,因此背温与导热系数开始

是逐渐降低的,而当 HGM 填充量过大时,HGM 微球出现堆积,分散性能下降,微球薄壁之间相互接触,形成热传递通道,故导热系数及背温又出现上升。

综合考虑阻燃性能及导热性能等因素的影响,当 HGM 加入量为 30% 时,膨胀阻燃硅橡胶复合材料的综合阻燃性能最佳。

3.4 HGM 含量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料热稳定性能的影响

图 3 为不同 HGM 含量的膨胀阻燃硅橡胶复合材料的热失重(TG)曲线图与微分失重(DTG)曲线,表 3 为不同 HGM 含量下复合材料的热分解参数。从图 3 中可以看出硅橡胶复合材料样品的初始分解温度为 450 ℃ 左右,硅橡胶复合材料在初始分解温度下,膨胀阻燃体系中的 MPP 与 PER 受热时酸源、炭源、气源开始发生反应,作为气源的 PER 开始分解,由于不是最佳分解温度,只产生了少量氨气和氧氮化合物,此时体系开始发生热失重现象;之后随着温度的进一步升高,硅橡胶发生了热裂解,热失重现象更为剧烈,更加明显,此时剧烈反应过程中产生了大量的二氧化碳和水以及一氧化碳等呈气态的气体分子,与此同时,添加填料 HGM 由于自身分解温度高于硅橡胶基体和膨胀阻燃剂,且 HGM 本身具有坚硬外壁和内部中空结构,使体系的阻燃效果更加明显,并且随着其含量的增加,可以有效阻止基体分子链中 Si-O 的断裂,所以从图 3 和表 3 中可以看出:随着 HGM 含量的增加,硅橡胶复合材料的  $T_{5\%}$  也在逐步增加,显然,硅橡胶复合材料的热稳定性也在逐渐提高;在 590 ℃ 左右,高温下的 HGM 开始发生分解,其生成物会进一步包裹住炭层,此时 HGM 含量多的样品生成的炭层更加稳定。所以结合表 3 可以得出结论,随着硅橡胶基体中 HGM 含量的增加,残重率逐渐增大,  $T_{5\%}$  与  $T_{max}$  也逐渐上升。HGM 的加入可以在一定程度上提高硅橡胶复合材料的热稳定性。

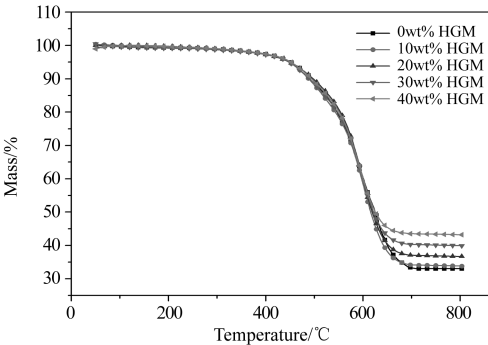


图 3 不同含量 HGM 下硅橡胶复合材料的 TG 与 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of different content of HGM on silicone rubber composites

表 3 不同 HGM 含量下复合材料热分解参数

Table 3 Thermal decomposition parameters of composites under different HGM contents

试 样	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	残重率/%
0wt%	447.1	597.7	33.0
10wt%	447.7	599.3	33.8
20wt%	449.2	598.7	36.7
30wt%	450.6	597.2	39.9
40wt%	451.7	597.6	43.2

3.5 膨胀阻燃复合材料燃烧后残炭微观形貌分析

图 4 为不同 HGM 含量的 MPP/PER 型膨胀阻燃硅橡胶复合材料拉伸断面的微观形貌,其中图 4(a)至图 4(d)分别对应 HGM 含量为 10wt%、20wt%、30wt%、40wt%。

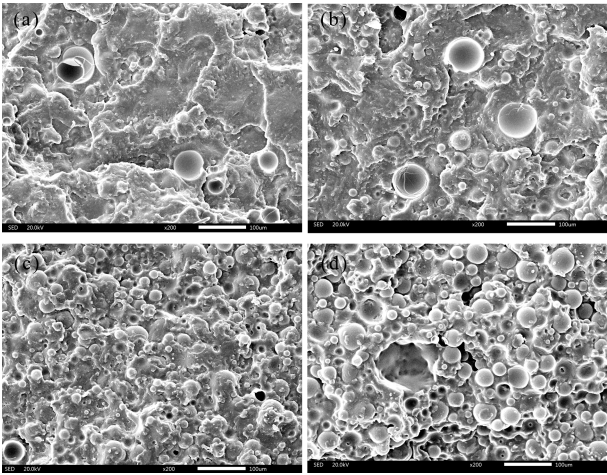


图 4 复合材料拉伸断面的微观形貌

Fig. 4 Microscopic morphology of tensile section of composites



从图 4(a)至图 4(c)中可以看出,HGM 在硅橡胶基体中分散均匀,且与基体之间界面结合良好,HGM 能很好地包埋在基体中。从图 4(d)中可以看出,随着 HGM 含量的增加,当 HGM 含量增大到 40%时,过量的 HGM 使得 HGM 彼此之间距离迅速减小,在基体中分散不均且发生了局部堆积现象,HGM 含量的增加使得复合材料体系粘度增大,超过基体吃粉量上限,导致复合材料体系内部缺陷和空隙率增加,力学性能大幅度下降,这与力学测试中拉伸性能的结果是相吻合的。

## 4 结 语

本文以空心玻璃微珠(HGM)填充三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)/季戊四醇(PER)型膨胀阻燃硅橡胶,研究了空心玻璃微珠(HGM)的含量对膨胀阻燃硅橡胶复合材料各性能的影响。结果表明:

(1)硅橡胶复合材料的拉伸强度随着 HGM 含量的增加总体趋势为先增加后降低,其断裂伸长率随着 HGM 含量的增加逐渐降低;

(2)硅橡胶复合材料的密度随着 HGM 含量的增加逐渐减小,在硅橡胶膨胀阻燃体系中添加 HGM 能够显著降低复合材料的密度;复合材料的实测密度值始终小于理论密度值,且随着 HGM 含量的增加,实测密度值与理论密度值的差值也越来越大,此外,复合材料的孔隙率也逐渐增大;

(3)硅橡胶复合材料的 LOI 值随着 HGM 含量的增加逐渐递增,HGM 的加入能够提高复合材料的阻燃性能;硅橡胶复合材料燃烧时背面温度与导热系数的值随着 HGM 含量的增加先逐渐降低后又逐渐增加;随着 HGM 含量的增加,当 HGM 含量超过 30wt%后,膨胀倍率出现了大幅度下降,膨胀性能变差;

(4)HGM 的加入能够提高硅橡胶复合材料的热稳定性,随着 HGM 含量的增加,硅橡胶复合材料的热稳定性也在逐渐提高。

综合考虑膨胀阻燃硅橡胶复合材料各性能等因素的影响,HGM 的最佳添加量为 30%。

## 参考文献

- [1] 邸明伟,张丽新,何世禹,等. 室温硫化硅橡胶及其在航天器上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2005(4): 7-11.
- [2] Chen D, Liu Y, Huang C. Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(3): 308-315.
- [3] 王香爱,张洪利. 硅橡胶的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2012(9): 44-48.
- [4] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 426.
- [5] 郭锦斌,徐江涛,姜小强. 膨胀型阻燃剂的开发与应用研究[J]. 企业技术开发, 2012, 31(19): 11-12.
- [6] 张旭文,姜宏伟. 耐高温无卤阻燃硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2010(5): 286-290.
- [7] Hsieh F Y, Buch R R. Controlled atmosphere cone calorimeter studies of silicones[J]. Fire and materials, 1997, 21: 265-270.
- [8] Marosi G, Márton A, Anna P, et al. Ceramic precursor in flame retardant systems[J]. Polymer Degradation & Stability, 2002, 77(2): 259-265.
- [9] 孙凤勤,洪玲. 可膨胀石墨对室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 化学通报, 2011, 74(4): 376-379.
- [10] 李冬,杨士山,陈婷,等. 中空微球对硅橡胶基绝热材料性能的影响[J]. 化工新型材料, 2012(1): 81-83.
- [11] 叶丹丹,文庆珍,王晓晴. 空心玻璃微珠/硅橡胶隔热材料的研究[J]. 弹性体, 2017(2): 24-28.
- [12] Hu Y, Mei R, An Z, et al. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property[J]. Composites Science and Technology, 2013, 79: 64-69.
- [13] 夏英,蹇锡高,刘俊龙,等. 聚磷酸铵/季戊四醇复合膨胀型阻燃剂阻燃 ABS 的研究[J]. 中国塑料, 2005(5): 39-42.
- [14] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Tensile properties and morphology of PP/EPDM/glass bead ternary composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 20(3): 413-422.
- [15] Barbosa A Q, Da Silva L F M, Abenjoar J, et al. Toughness of a brittle epoxy resin reinforced with micro cork particles: Effect of size, amount and surface treatment[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114: 299-310.
- [16] 孙传明. 空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.

## THE EFFECT OF HOLLOW GLASS MICROSPHERES ON PROPERTIES OF EXPANDED FLAME RETARDANT SILICONE RUBBER COMPOSITES

XIE Chao, QIN Yan<sup>\*</sup>, HUANG Zhi-xiong, ZHANG Bo-wen

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** With hollow glass microspheres (HGM), composite expansion flame retardant melamine polyphosphate (MPP)/pentaerythritol (PER), synergistic flame retardant aluminum hydroxide  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , condensation type room temperature vulcanization, the liquid silicone rubber (107 glue) was made into a HGM filled type expanded flame retardant silicone rubber. The effect of the loading of HGM on the properties of the expanded flame retardant silicone rubber composite was investigated. The results show that with the increase of HGM content, the tensile strength of silicone rubber composites increases first and then decreases, the elongation at break decreases gradually, and the density decreases, and the backside temperature decreases gradually and then rises slightly. When the HGM content is added to 30wt%, the oxygen index of the silicone rubber expanded flame retardant composite reaches 36, and the thermal conductivity value achieves the lowest value of  $0.15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , which demonstrates that the optimal filling amount of HGM is 30wt%.

**Key words:** hollow glass microspheres; room temperature vulcanized liquid silicone rubber; expansion flame retardant; composite material

(上接第 94 页)

## STUDY ON IMPACT RESISTANCE OF BASALT FILAMENT/ARAMID INTERVAL YARN FABRIC COMPOSITE SHEET

WANG Zi-shuai, ZHONG Zhi-li, WAN Jia, XUE Zhao-lei

(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** The impact resistance of basalt filament/aramid spacer fabric composite plates with different warp fineness and warp density were tested with the same impact energy. However, for the prefabricated pieces with the same longitude fineness and other parameters, the density of the prefabricated pieces increases, and the impact resistance of the basalt filament/aramid spacer fabric composite plate weakens.

**Key words:** basalt fiber; aramid fiber; spacer fabric; composite plate; impact resistance