http://pmse.scu.edu.cn

有机改性蒙脱土/硼酸锌/硅橡胶泡沫复合材料制备及阻燃抑烟性能

刘 博[1]，冀 贤[1]，王春雨[2]，宫 花[1]，孙 璐[1]，康付如[1]
（1. 西安科技大学 安全科学与工程学院，陕西 西安 710054；2. 建研院检测中心有限公司，北京 101200）

摘要：为提高硅橡胶泡沫材料(SRF)的阻燃抑烟性能，采用室温硫化法制备了长链季铵盐(CTAB)有机改性蒙脱土(OMMT)/硼酸锌(ZB)/SRF复合材料。通过极限氧指数（LOI）、水平-垂直燃烧试验（UL-94）、锥形量热分析和热重-差热分析研究了复合材料的阻燃抑烟性能。结果表明，添加2% OMMT和1% ZB的SRF阻燃性能明显提高，LOI为29.5%，阻燃等级达到V-0等级，热释放速率峰值（PHRR）和总热释放量（THR）较纯SRF分别降低26.6%和27.0%，烟释放速率峰值（PSPR）和烟总释放量（TSP）比纯SRF分别降低67.8%和66.5%。添加OMMT和ZB之后，SRF表现出了良好的热稳定性和更致密的炭层，OMMT和ZB存在一定的气相协同阻燃效应。研究结果为阻燃复合材料的研发提供了数据参考。

关键词：硅橡胶泡沫；阻燃性能；蒙脱土；硼酸锌
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）05-0056-11

硅橡胶泡沫（SRF）是一种以硅橡胶为原料，经高温硫化或室温硫化发泡后形成的多孔弹性体，是一种兼具无机、有机特性的可压缩高分子泡沫材料[1,2]。因具有较好的耐高低温性能、质轻、阻尼效应和隔热性能而被广泛应用于化工、航空航天、工业、交通等领域[3]。但是，SRF具有较高热稳定性的同时也具有一定的燃烧性，暴露在明火中容易发生分解燃烧，且点燃后内部会产生孔洞结构，为气流的进入提供了机会，导致燃烧加剧并释放出大量的热量和烟雾，对人体和环境构成巨大威胁，且燃烧后形成的炭层强度较弱[4]，限制了硅橡胶泡沫的应用。所以，提升硅橡胶泡沫的阻燃抑烟性能是非常必要的，而添加阻燃剂是增强SRF阻燃性能的有效途径。

蒙脱土（MMT）是一种阳离子型黏土类阻燃剂，具有特殊的层状结构和层间离子交换性等特点。MMT作为阻燃剂添加到高聚物中时，可以有效隔绝气体和热量，显著促进聚合物成炭，从而明显降低聚合物燃烧过程中的热释放速率[5]，目前已被广泛应用到聚乙烯等高分子聚合物阻燃研究中。由于蒙脱土硅氧无机层板间存在大量金属离子，使蒙脱土表现出疏油性，因此通常与聚合物基体相容性差。采用表面改性技术能使蒙脱土层间由疏油性变为亲油性、扩大蒙脱土层间距、提高蒙脱土与聚合物相容性，是增强材料阻燃性能的方法之一。Xu等[6]研究了十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）改性蒙脱土与金属氧化物对膨胀型环氧树脂的协同阻燃作用，结果表明协效体系赋予环氧树脂基体更高的阻燃抑烟性以及碳化能力。Hong等[7]研究了聚磷酸铵（APP）插层改性蒙脱土与膨胀型阻燃剂对聚丙烯（PP）阻燃性能和力学性能的影响，结果表明改性蒙脱土的加入明显增加了基体燃烧后的炭层质量，降低了基体燃烧过程中的烟释放量，力学性能提高。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0091
收稿日期：2023-07-07
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51904233，52074218）；陕西省科技创新团队（2020TD-021）
通讯联系人：刘博，主要从事消防安全科学与技术等方面研究，E-mail: liubo_2013@163.com

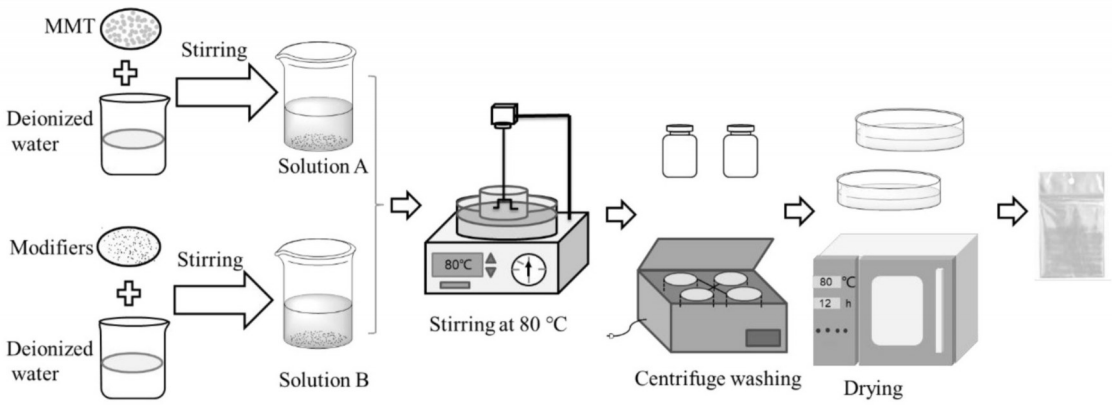


Fig. 1 Preparation process of the modified montmorillonite

任富建等[8]用CTAB改性MMT，并与EG/ATH复配阻燃聚氨酯泡沫，结果表明，MMT虽对聚氨酯泡沫的LOI影响不大，但能有效降低燃烧速率，从整体上提升阻燃性能。

硼酸锌（ZB）属于无卤绿色阻燃剂，常与其他阻燃剂协同发挥阻燃作用，学者们对其在阻燃领域的应用已开展了大量的研究。杨正等[9]等研究了ZB在聚酰胺中的协效阻燃抑烟性能，发现ZB的加入可以有效降低燃烧速率，提高阻燃性能，发挥凝聚相阻燃作用。Kang等[10]等研究了ZB和微胶囊化次磷酸铝（MAHP）对硅橡胶泡沫性能的影响，结果表明，添加ZB和MAHP之后的SRF材料具有良好的热稳定性，且力学性能显著提高。李航[11]将ZB与硅系阻燃剂复配用于阻燃硅橡胶泡沫，发现ZB和硅系阻燃剂有较好的协效阻燃作用，二者能有效降低SRF的热释放速率（HRR）、产烟率，显著提升SRF的阻燃性能。

综上，大量研究表明改性MMT和ZB在一些聚合物材料中都表现出了良好的阻燃抑烟性，但是MMT和ZB复配使用的相关研究不多，将其添加到硅橡胶泡沫中的阻燃抑烟性能研究也鲜有报道。为此，本文研究了不同复配条件下有机改性MMT和ZB对SRF的协同阻燃作用，并探究了其阻燃抑烟性能和阻燃机理。

1　实验部分

1.1　实验原料

端乙烯基硅氧烷：11×10^4 mPa·s，西安道生化科贸有限公司；α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷：1500 mPa·s，20~30 mPa·s，西安道生化科贸有限公司；Pt催化剂：3000，西安道生化科贸有限公司；2-甲基-3-丁炔-2-醇：分析纯，西安道生化科贸有限公司；含氢硅油、钠基蒙脱土：工业级，西安道生化科贸有限公司；十六烷基三甲基溴化铵：99%，西安道生化科贸有限公司；硼酸锌：2~5 μm，阿拉丁试剂（上海）有限公司。

1.2　有机改性蒙脱土的制备

将20 g钠基蒙脱土和400 g去离子水加入烧杯中，在80 ℃水浴中加热机械搅拌至均匀分散得到蒙脱土悬浮液。称取7.2 g十六烷基三甲基溴化铵和146 g去离子水加入到另一烧杯中，充分搅拌至完全溶解。将上述溶液与蒙脱土悬浮液混合，在80 ℃机械搅拌3 h，再将混合悬浮液用去离子水离心洗涤3次，每次10 min，直至将Cl^-全部洗出（0.1mol/L的$AgNO_3$溶液滴加到滤液中不产生白色沉淀），放入干燥箱并在80 ℃干燥12 h，研磨至200目，即得改性蒙脱土，记为OMMT。

1.3　阻燃SRF的制备

首先分别称取黏度为20～30 mPa·s的α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷与2-甲基-3-丁炔-2-醇9.9 g和0.1 g，搅拌5 min，使其完全混合，制备得到稀释浓度为1%的抑制剂溶液，倒入瓶中待用。

再依次称取30 g基胶和黏度为1500 mPa·s的α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷30 g，称取黏度为20～30 mPa·s的α,ω-二羟基聚二甲基硅氧烷1 g、铂催化剂0.5 g、抑制剂0.2 g加入塑料杯中，再加入不同配比的OMMT和ZB，搅拌均匀后加入4.5 g含氢硅油，混合均匀后倒入模具中，室温发泡2～4 min。最后，放置在80 ℃烘箱中5～10 min等待发泡，成功后即得到

SRF材料。为方便下文叙述，将单独添加质量分数1%，2%和3% OMMT的SRF材料编号为SRF-1，SRF-2和SRF-3；将复配添加质量分数1%，2%和3% OMMT/ZB的SRF材料编号为SRF-4，SRF-5和SRF-6；将单独添加质量分数1%，2%和3% ZB的SRF材料编号为SRF-7，SRF-8和SRF-9。

1.4 测试与表征

1.4.1 OMMT的表征：采用日本理学Smart Lab型号的XRD（λ=0.15416 nm）对OMMT样品进行分析，扫描2θ角范围为2 °~95 °，扫描速率为5 (°)/min。

采用Nicolet iN10&iZ10型傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）分析OMMT的化学键分布情况，实验过程中采取KBr压片制备样品，测试范围500~4000 cm^{-1}。

1.4.2 燃烧等级测试：极限氧指数（LOI）采用JF-3型氧指数测定仪（南京江宁分析仪器有限公司）测定，按照国标GB/T2406-2009测试，样品尺寸为100 mm × 5 mm × 3 mm；UL-94测试采用CZF-3型水平垂直燃烧测试仪（南京江宁分析仪器有限公司），按照国标GB/T10707-2008测试，样品尺寸为130 mm × 13 mm × 3 mm。

1.4.3 燃烧性能测试：采用CCT型锥形量热仪（昆山莫帝斯科燃烧技术仪器有限公司）进行，样品尺寸为100 mm × 100 mm × 10 mm，热辐射功率为35 kW/m^2。

1.4.4 热重-差热分析：测试采用TGA/DSC1型热重分析仪（瑞士梅特勒托利多公司）在氮气氛围下进行，升温速率为10 ℃/min，温度范围为30~1000 ℃。

2 结果与讨论

2.1 OMMT的结构分析

2.1.1 X射线衍射分析：Fig.2为改性前后MMT的XRD图谱。由图可以看出，OMMT与MMT的衍射峰基本一致，可见对MMT进行改性处理并未改变其层状结构，MMT在2θ=8.39°时出现(001)晶面衍射峰，对应的层间距（d）为1.05 nm。用CTAB对MMT进行有机改性后，OMMT的(001)晶面衍射峰向小角方向移动，2θ在4.4°左右，对应的d扩大到2.00 nm，表明MMT片层间距被撑大，改性剂已经成功进入MMT片层内部。

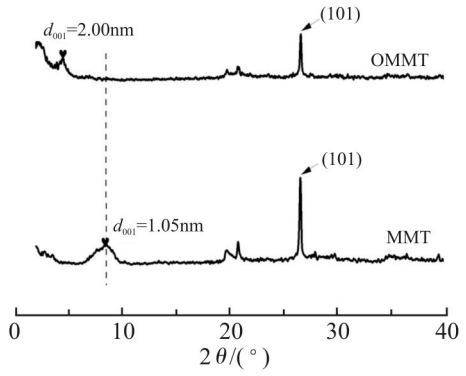


Fig. 2 XRD patterns of MMT and OMMT

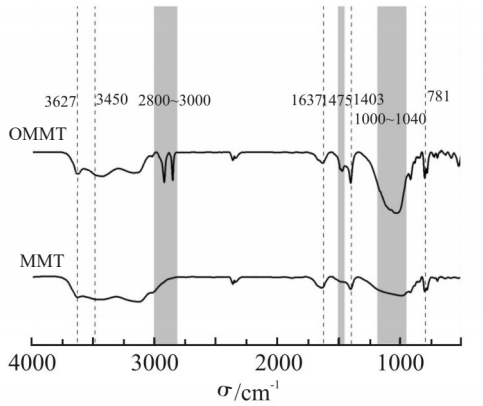


Fig. 3 Infrared spectra of MMT and OMMT

2.1.2 红外光谱分析：Fig.3为MMT与OMMT的红外光谱图。由图可知，纯MMT在3627 cm^{-1}，3450 cm^{-1}，1637 cm^{-1}，1403 cm^{-1}以及781 cm^{-1}处分别出现了振动峰。其中，3627 cm^{-1}处的吸收峰是硅酸盐层中的Al-OH和Si—OH中的羟基拉伸振动引起的；3450 cm^{-1}和1637 cm^{-1}处出现了羟基的伸缩振动和H—O—H弯曲振动引起的特征峰，说明MMT的黏土层存在自由水分子和层间水分子；1403 cm^{-1}处是面内的C—H键的弯曲振动造成的特征峰。另外，781 cm^{-1}处的吸收峰是硅酸盐黏土中的Si—O四面体以及Al—O八面体的内部振动造成的。

与纯MMT相比，OMMT在2800~2900 cm^{-1}之间均出现了C—H的对称伸缩振动峰，在2900~3000 cm^{-1}之间出现了C—H的反对称伸缩振动峰，且特征峰的强度与链长有关[12]；1475 cm^{-1}处出现了由烷基的伸缩振动引起的特征峰；1403 cm^{-1}处的—CH_3特征峰强度均有不同程度的升高，这是因为烷基链进入MMT层间后增强了OMMT中的C—H键含量。

Tab. 1 LOI and UL-94 rating results of SRF

Sample	*w*/%			LOI/%±0.2	UL-94	Dripping
	SRF	OMMT	ZB			
SRF-0	100	0	0	26.5	V-1	No
SRF-1	99	1	0	27.6	V-0	No
SRF-2	98	2	0	27.9	V-0	No
SRF-3	97	3	0	28.5	V-0	No
SRF-4	97	2	1	29.5	V-0	No
SRF-5	97	1.5	1.5	29.1	V-0	No
SRF-6	97	1	2	29.0	V-0	No
SRF-7	97	0	3	28.9	V-0	No
SRF-8	98	0	2	28.8	V-0	No
SRF-9	99	0	1	28.6	V-0	No

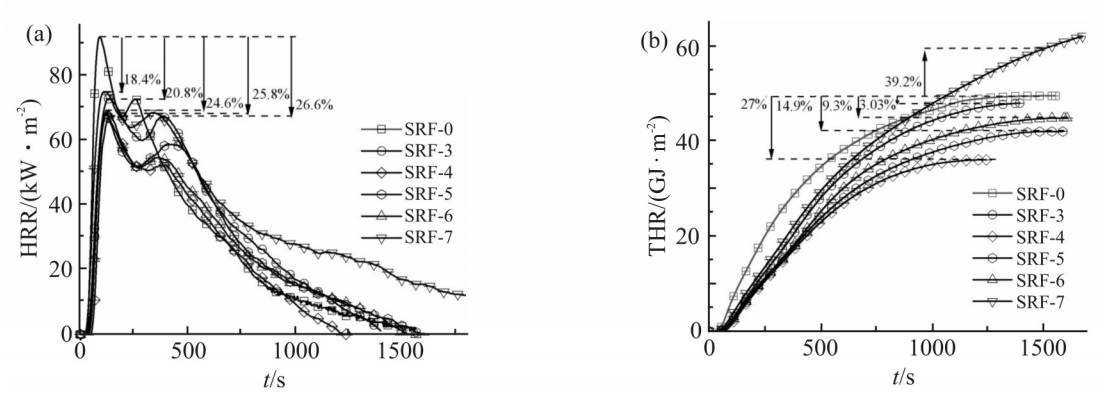


Fig. 4 (a) HRR and (b) THR curves of SRF

2.2 SRF的燃烧等级

Tab.1为SRF材料的LOI和UL-94等级测试结果。结果表明,纯SRF易燃,点燃后的材料燃烧现象明显,极限氧指数值仅为26.5%。随着OMMT的加入,材料的阻燃性能显著提升,当OMMT的质量分数为3%时,材料的垂直燃烧测试达到了V-0级别,LOI为28.5%,较纯SRF样品提高了7.5%。由于OMMT是一种纳米层状结构的硅酸盐,在燃烧过程中OMMT的层状结构起到了很好的阻隔作用,同时促进了炭层的形成。因此,加入OMMT后,一定程度上提升了SRF的燃烧等级,但提升幅度较小。

将OMMT与ZB按不同的比例复配后,SRF的燃烧等级大幅提升,其中当添加2%的OMMT和1%的ZB时,SRF的UL-94测试达到了V-0级别,LOI最高达到29.5%,比纯SRF提高了11.3%,相较SRF-3提高了3.5%,这是因为ZB在点燃过程中会脱水生成玻璃态的B_2O_3并覆盖在可燃物表面,同时释放出结晶水,蒸发吸热并降低基体表面的温度[13],所以加入ZB和OMMT对硅橡胶泡沫材料的阻燃效率显著提高,OMMT与ZB表现出了良好的协效阻燃效果。

2.3 SRF的燃烧性能

2.3.1 *热释放速率和总热释放量*:Fig.4为不同样品的热释放速率(HRR)和总热释放量(THR)曲线图,由图可知,纯SRF在点燃后HRR迅速升高,出现2个峰值,且在90 s左右出现第1个峰值,峰值高达91.3 kW/m^2,表明SRF遇火易燃烧。当分别单独添加3% OMMT和3% ZB时,SRF-3和SRF-7分别在129 s和119 s出现峰值,峰值大小较纯SRF降低了20.8%和18.4%。将OMMT与ZB复配添加后,达到峰值的时间推迟,峰值明显降低,其中添加了2% OMMT和

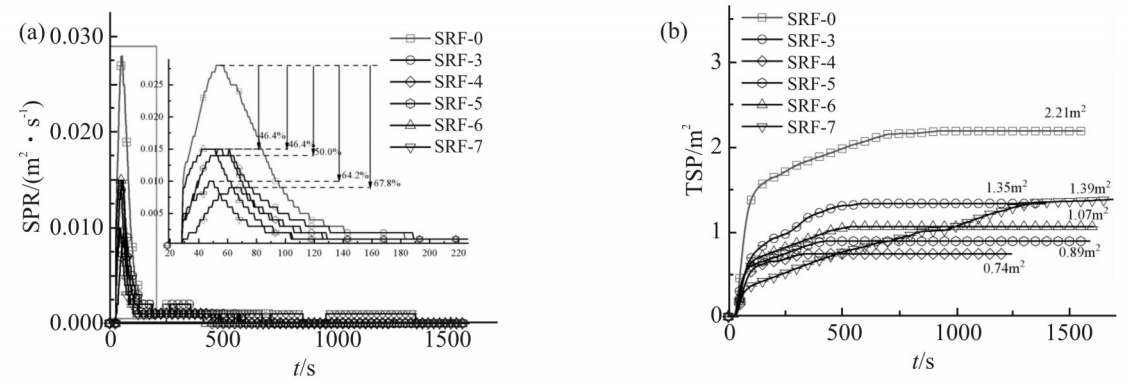


Fig. 5 (a) SPR and (b) TSP curves of SRF

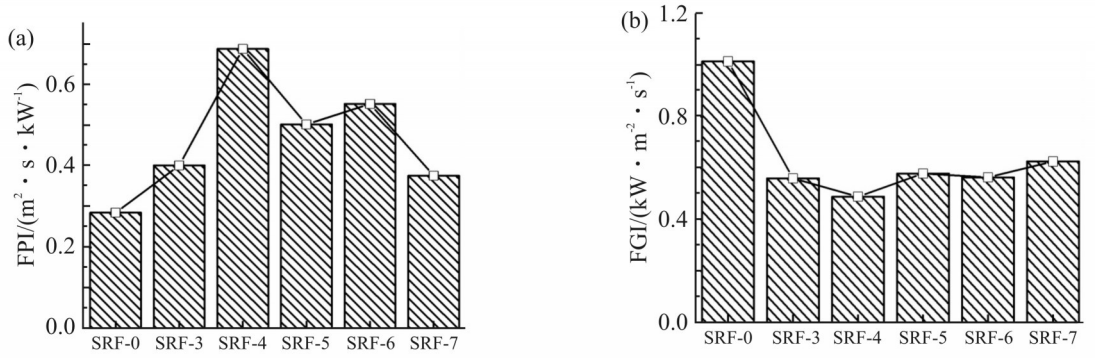


Fig. 6 (a) FPI and (b) FGI of SRF materials

1% ZB的SRF-4抑制燃烧效果最显著，其峰值从纯SRF的91.3 kW/m²下降为67 kW/m²，相比纯SRF下降了26.6 %。说明蒙脱土片层会促进在材料表面形成炭层，在一定程度上阻止了材料内部与外部热量的交换，基体材料受热分解产生的小分子因片层阻隔作用而很难到达燃烧区域[14]，且ZB也有助于体系成炭，进而有效地阻止了材料基体与氧气的接触和热解产物的逸出[9]，因此两者表现出了良好的协效阻燃作用。

THR是指材料在预置的热辐射强度下，从点燃到火焰熄灭为止所释放热量的总和，曲线的斜率可在一定程度上反映材料的燃烧强度和火灾蔓延趋势。从Fig.4可以看出，单独添加3% ZB的SRF-7在燃烧过程中总热释放最大，达到了68.9 MJ/m²，SRF-4，SRF-5和SRF-6的THR分别为36.1 MJ/m²，42.1 MJ/ m²和44.9 MJ/ m²，比纯SRF降低了27.0%，14.9%和9.3%，表明OMMT与ZB复配可以有效阻止热量散发。SRF材料的THR曲线斜率显著降低，说明OMMT与ZB的加入可以有效降低材料的火灾蔓延速率，其中添加了2% OMMT和1% ZB的SRF材料的火灾蔓延速率最低。这是因为OMMT在燃烧初期起到了吸热作用，抑制了燃烧反应的进行，另外ZB在高温下能分解生成B_2O_3附着在基体表面，加强炭层强度的同时，能有效抑制挥发性可燃物的逸出；另外ZB在高温下会脱水，起到了吸热冷却和稀释空气中氧气、可燃气体等作用，与OMMT复配时存在一定的气相协同阻燃效果[15]。

2.3.2 烟释放速率和烟总释放量：Fig.5为SRF材料的烟释放速率（SPR）和烟总释放量（TSP）的变化曲线。由图可知，纯SRF的SPR曲线在52 s时的烟释放速率峰值（PSPR）高达0.028 m²/s，然后逐渐下降。这是因为SRF在持续的热辐射影响下，表面温度升高，材料表面开始热分解产生可燃性小分子物质并迅速集聚，引起燃烧，使得烟释放速率突然上升，直到出现峰值，当烟气中的可燃性小分子物质减少时，烟释放速率开始降低[16]，且纯SRF在燃烧过程中没

Tab. 2 Cone calorimeter data of SRF materials

Sample	TTI/s	PHRR /(kW·m^{-2})	T_{PHRR}/s	THR /(MJ·m^{-2})	FPI /(m^2·s·kW^{-1})	FGI /(kW·m^{-2}·s^{-1})
SRF-0	26	91.3	90	49.5	0.285	1.014
SRF-3	29	72.3	129	48	0.401	0.560
SRF-4	46	67	137	36.1	0.687	0.489
SRF-5	34	67.7	117	42.1	0.502	0.579
SRF-6	38	68.8	122	44.9	0.552	0.564
SRF-7	28	74.5	119	68.9	0.376	0.626

TTI: time to ignition; THR: total heat release; PHRR: peak of heat release rate; FGI: fire growth index; FPI: fire performance index

有形成致密的炭层,无法有效抑制SRF的燃烧,导致PSPR较高。加入OMMT和ZB后,PSPR明显下降。SRF-4,SRF-5和SRF-6的PSPR分别为0.009 m^2/s,0.014 m^2/s和0.015 m^2/s,比纯SRF降低了67.8%,50.0%和46.4%,比SRF-3降低了40.0%,6.6%和0%。表明在相同添加量下,OMMT与ZB复配时的抑烟效果要比单独添加OMMT时明显,且OMMT含量越高,PSPR越低。

由TSP结果可知,纯SRF的TSP为2.21 m^2,当添加3% ZB时,SRF-7的TSP为1.39 m^2,比纯SRF降低了37.1%,与OMMT复配后TSP明显降低,SRF-4,SRF-5和SRF-6的TSP分别为0.74 m^2,0.89 m^{2}和1.07 m^2,比纯SRF降低了66.5%,59.7%和51.5%,比SRF-7降低了46.7%,35.9%和23.0%。可见单独添加ZB有一定的抑烟效果,但由于炭层致密程度较弱,导致抑烟效果有限,与OMMT复配后总产烟量显著降低,实现了在高效阻燃的同时,具有较强的抑烟效果,其中添加2% OMMT和1% ZB时,SRF-4的产烟率和产烟量均为最低,表明其抑烟效果最好,这与HRR结果一致,归因于炭层强度增加,减少了燃烧过程中可燃性气体的逸出。

2.3.3 火灾性能指数和火灾蔓延指数:火灾危险程度可用火灾性能指数(FPI)和火灾蔓延指数(FGI)指标来表征。FPI是指TTI与PHRR的比值,FPI越大,发生轰燃所需时间越长,材料安全性能越好。FGI是指PHRR与到达峰值时间(T_{PHRR})的比值,FGI越大,说明材料燃烧后在较短时间内就可达到峰值,安全系数低。从FPI和FGI结果可知,添加3% ZB时,SRF-7的FPI为0.376 m^2·s/kW,比纯SRF增大31.9%,FGI为0.626 kW/(m^2·s),比纯SRF降低了38.2%,表明添加3% ZB在一定程度上能降低SRF的火灾危险性。与OMMT复配后,SRF-4的FPI达到了0.687 m^2·s/kW,比纯SRF提高了141.1%,SRF-5和SRF-6的FPI也提升了76.1%和93.7%左右,且SRF-4的FGI最低为0.489 kW/(m^2·s),比纯SRF降低了51.8%。进一步表明OMMT/ZB复配体系对SRF有一定程度的协同阻燃效果,且当添加2% OMMT和1% ZB时,协同阻燃效果最好。

2.4 热重-差热分析

结合氧指数测试数据以及锥形量热仪测试结果,分别选取样品SRF-0,SRF-3和SRF-4分析其在氮气氛围下的热分解行为,进而探究OMMT与ZB复配时对SRF的阻燃机理。

SRF材料氮气气氛下的TG和DTG曲线如Fig.7所示,Tab.3为热重测试具体参数数据。由图可知,SRF在氮气气氛下的热分解出现了2个热失重峰,分别对应SRF的2个热分解阶段。SRF在300~500 ℃左右发生热解第1阶段,主要发生的是SRF侧链和Si—C键的断裂,分解产物为水和低聚物,质量损失达到了13.66%;第2阶段发生在600~750 ℃,这个阶段为主链中的Si—O—Si键断裂,质量损失为28.44%。

结合Tab.3的热重测试数据可知,SRF-0的$T_{5\%}$为383 ℃,SRF-3的$T_{5\%}$提前到了371 ℃,并且残炭量较SRF-0提高了8.9%,说明OMMT的分解温度较低,容易失去结晶水,有良好的催化成炭作用,且片层分散在基体中而中断了热量的传递,延缓了基体降解的发生,减缓基体降解程度,降低基体燃烧程度。SRF-4的$T_{5\%}$较SRF-0提前了10 ℃,残炭量为64.8%,较SRF-0提高了11.5%,表明OMMT和ZB的加入可

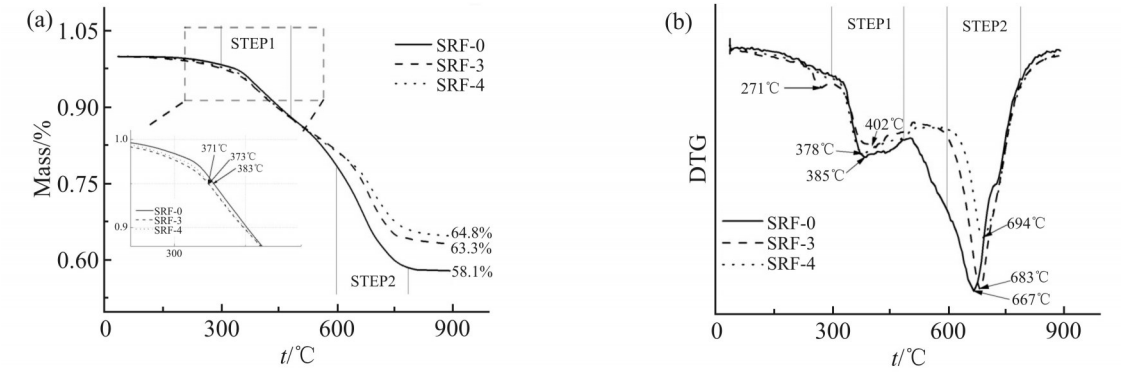


Fig. 7 (a) TG and (b) DTG curves of SRF in nitrogen atmosphere

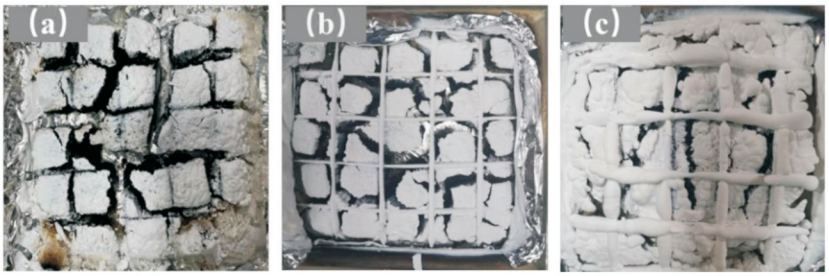


Fig. 8 Morphology pictures of SRF carbon layers
(a): SRF-0; (b): SRF-3; (c): SRF-4

Tab. 3 TG data of SRF in nitrogen atmosphere

Sample	$T_{5\%}$/℃	T_{1max}/℃	T_{2max}/℃	T_{3max}/℃	Residual carbon/%
SRF-0	383	385	667		58.1
SRF-3	371	271	402	683	63.3
SRF-4	373	378	694		64.8

$T_{5\%}$: initial decomposition temperature; T_{max}: the fastest constant temperature

以有效提高SRF的热稳定性，还会促进成炭，炭层在基体燃烧过程中起到阻断燃烧区热量反馈以及可燃性气体交换的作用，发挥了凝聚相阻燃作用[9]。

由DTG结果可知，SRF-3的热失重速率峰值在271 ℃，402 ℃和683 ℃，且在271 ℃时就开始失重，归因于OMMT中的CTAB分解[17]。SRF-4的热失重速率峰值在378 ℃和694 ℃，可见加入OMMT和ZB能延缓SRF的热分解，也在一定程度上抑制了OMMT中CTAB的分解，提高材料的火安全性能。ZB的引入可以降低SRF材料的初始热分解温度和最大分解温度。这是因为ZB在高温下可以形成玻璃体B_2O_3覆盖在材料表面减缓材料分解，但随着温度的升高，B_2O_3保护层被破坏，致使内部硅橡胶泡沫基体的分子链发生燃烧降解，发生更大程度的失重反应。

2.5 SRF炭层结构分析

2.5.1 SRF炭层宏观形貌：Fig.8是锥形量热仪测试之后的材料残炭照片。由图可知，SRF-0的炭层之间缝隙较大，炭渣几乎不连续，炭层结构稀疏且致密度较低，主要由表层的白色粉末和内部的黑色多孔结构组成。加入3% OMMT后，SRF-3的残炭量较SRF-0明显增加，开裂和孔隙减少，炭层整体性较好，表明OMMT的加入有助于有机Si迁移到材料表面，发挥炭层阻隔作用，但炭层强度较弱，后期有较大程度的开裂。相比之下SRF-4的炭层更为致密和连续，较SRF-0炭层厚度明显增加，炭层开裂现象显著减弱，炭层表面无明显开裂且白色粉末层明显增多，可以有效阻隔外界热量的传递。

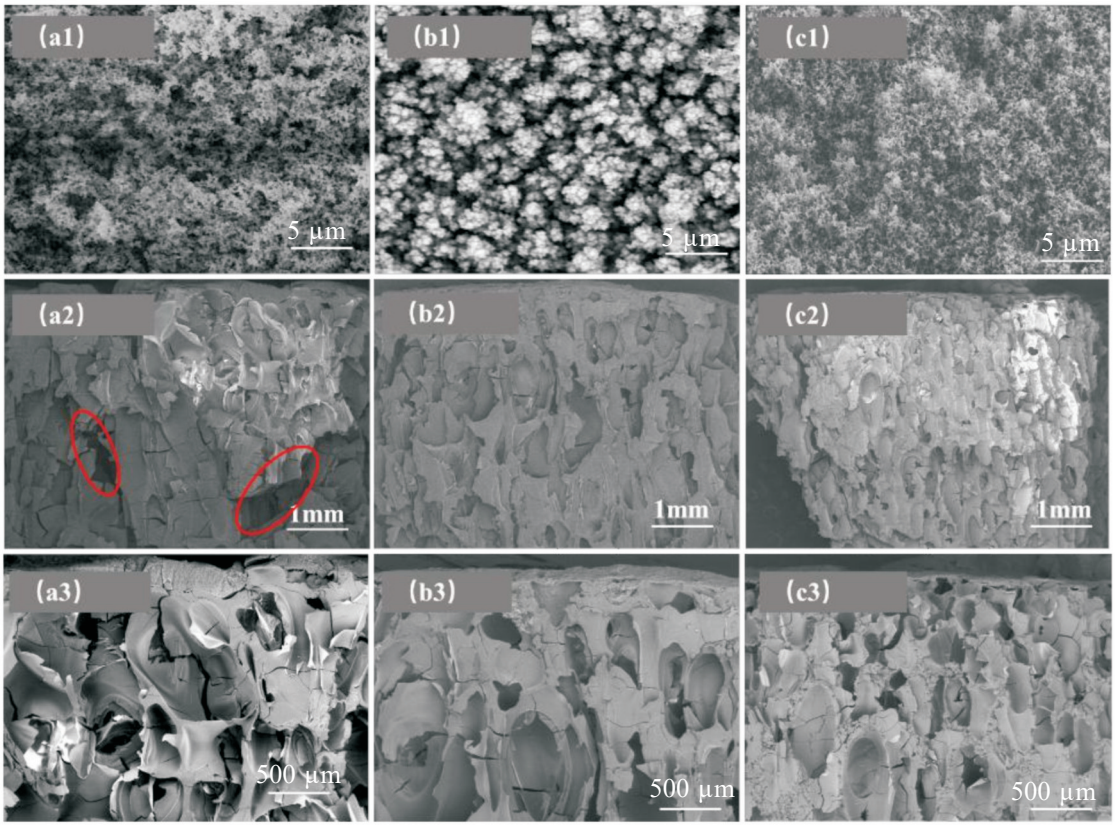


Fig. 9 Micro-morphology pictures of SRF carbon layers
(a): SRF-0; (b): SRF-3; (c): SRF-4

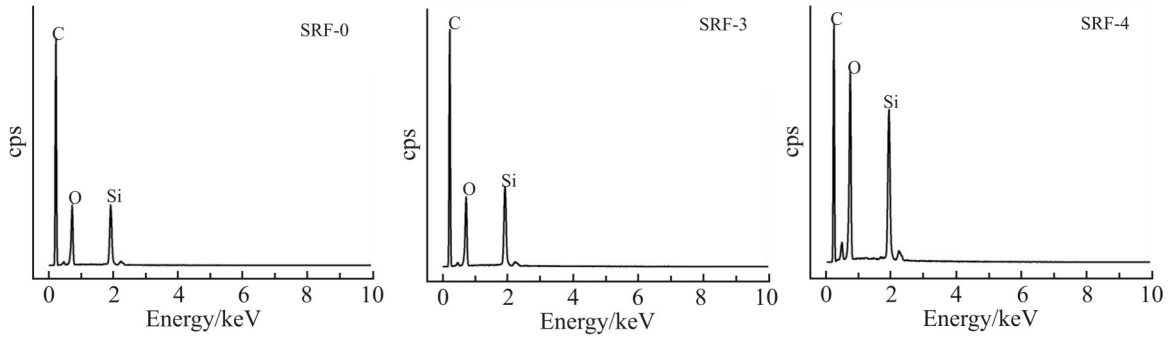


Fig. 10 EDS spectra of SRF carbon layer

整体看来,OMMT可以促进SRF成炭,这和锥量测试结果是相一致的。OMMT/ZB/SRF材料的炭层较单独添加OMMT和纯SRF都明显增加,抑制燃烧效果明显,表现出良好的阻燃效果。

2.5.2 SRF *炭层微观形貌*:阻燃SRF的残炭微观形貌如Fig.9所示。由Fig.9可知,SRF-0的碳渣表面粗糙,膨胀呈蜂窝状,残炭表面很不平整,多处出现塌陷。

OMMT和ZB复配后,炭层逐渐致密且均匀,这与宏观炭层变化一致。其中SRF-3的表面炭层结构变化较大,其表面孔隙均匀但致密性仍有不足,这种结构可以隔绝SRF表面热量和气体传递,然而效果有限,而加入OMMT和ZB后,炭层致密性有较大改善,同等放大倍数下,SRF-4的炭层更加致密,孔隙更加均匀。从Fig.9(a2)和Fig.9(a3)可以看出,SRF-0的黑色碳渣部分孔隙较大且孔隙壁较薄,开裂严重,从Fig.9(b2)和Fig.9(b3)可以看出,SRF-3的碳渣结构更加密集且较均匀,另外炭层孔隙壁的厚度也得到明显增强,开裂现象缓解,炭层无明显开裂,但有较多的大泡孔,阻燃性能也有较大程度提高。说明

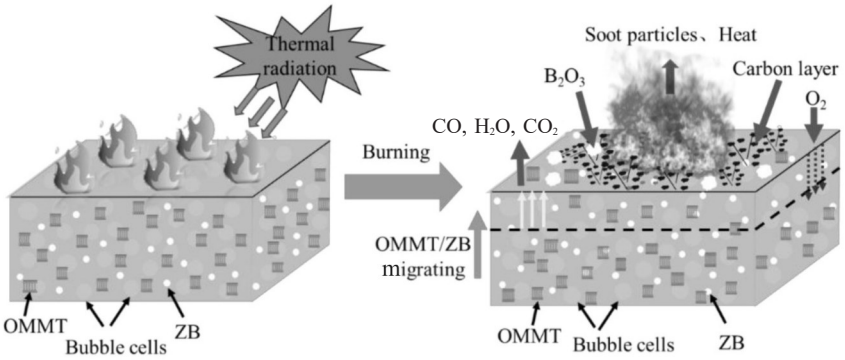


Fig. 11 Flame retardant mechanism model of OMMT/ZB/SRF materials

OMMT与ZB复配后，大泡孔现象有所改善，炭层的连续性增强，炭层更加致密，对外界热量和内部材料的燃烧有较强的阻隔作用，这也是其阻燃性能较好的原因。

为了了解炭层的元素组成，对炭层进行了EDS测试，其能谱如Fig.10所示，残炭元素组成及比例如Tab.4所示。从表中可以看出，残炭中的主要元素是C，O和Si等，说明在燃烧过程中有机Si会迁移到材料表面。与SRF-0相比，SRF-3与SRF-4炭层中Si元素含量有所增加，表明OMMT与ZB复配后可以促使SRF形成更致密的含硅炭层，提高阻燃作用。

2.6 阻燃机理

首先OMMT中的长链季铵盐CTAB与ZB在高温作用下会产生CO，CO_2和H_2O；OMMT同时向材料表面迁移，具体过程如Fig.11所示。

在凝聚相方面，OMMT和ZB在温度梯度驱动力的作用下向材料表面迁移，OMMT的催化成炭作用促进SRF形成硅酸盐层的孔状炭层；SRF中的Si—O—Si键断裂遇氧生成的SiO_2颗粒物形成SiO_2炭层；另外ZB在高温下失水形成玻璃态B_2O_3覆盖在SRF表面，填补了硅酸盐炭层和SiO_2炭层的空隙，使炭层更加致密，具有优异的隔热隔氧作用，同时孔状炭层还有吸附烟气的作用。

Tab. 4 Elemental composition and proportion of SRF carbon layer

Sample	*w*(C)/%	*w*(O)/%	*w*(Si)/%
SRF-0	13.87	68.68	17.44
SRF-3	14.08	67.20	18.72
SRF-4	17.85	62.15	20.00

在气相方面，ZB在300 ℃左右受热分解释放出结晶水，OMMT失去层间水，另外SRF侧链的有机基团和羟基等与氧发生反应生成H_2O，CO_2和CO等，各类H_2O分子蒸发吸收热量使材料表面温度下降，另外OMMT和ZB分解产生的金属氧化物催化CO发生氧化还原反应生成CO_2，CO_2和H_2O分子的增加稀释了空气中的可燃气体，也在一定程度上阻止了氧气的渗入，抑制了SRF材料的燃烧。

3 结论

本文采用室温硫化法制备了OMMT/ZB/SRF复合材料，并分别研究了材料的阻燃性能、热稳定性及抑烟成炭性能，结果表明OMMT和ZB体系可以有效提高硅橡胶泡沫的阻燃抑烟性能，为改善硅橡胶泡沫阻燃抑烟性能提供了新思路。

（1）成功制备了OMMT，改性之后的OMMT层间距明显扩大。

（2）OMMT/ZB/SRF复合材料的燃烧等级、阻燃性能较SRF-0都有较大提升。

（3）含有2% OMMT和1% ZB的SRF-4具有最优的阻燃性能，LOI为29.5%，阻燃等级达到UL-94-V-0等级，PHRR和THR较纯SRF分别降低26.6%和27.0%，PSPR和TSP比纯SRF分别降低67.8%和66.5%，火灾危险性显著降低。

（4）OMMT/ZB/SRF复合材料中OMMT与ZB之间存在一定的气相协同阻燃效应，燃烧之后的炭渣表面裂隙变小，致密程度提高，热稳定性显著提高。

参考文献：

[1] Pang Q, Kang F, Deng J, *et al.* Flame retardancy effects between

expandable graphite and halloysite nanotubes in silicone rubber foam[J]. RSC Advances, 2021, 11: 13821-13831.

[2] Tan Y, Yao J, Zhu H P. Effects of ethanol content on the properties of silicone rubber foam[J]. Journal of Polymer Engineering, 2020, 40: 543-550.

[3] Song W, Lan Y, Wang J, *et al.* Synergistic effect of diatomite and intumescent flame retardant on flame retardant properties of silicone rubber composites[J]. Journal of Rubber Research, 2021, 24: 489-499.

[4] Ma L, Liu X, Sheng Y, *et al*. Flame retardancy of silicone rubber foam containing modified hydrotalcite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: 52255.

[5] 秦建雨,赵翰鹏,姚金雨,等.有机磷阻燃剂插层钙基蒙脱土纳米复合物的制备和表征[J].材料工程,2022,50(9):78-88.
Qin J Y, Zhao H P, Yao J Y, *et al*. Preparation and characterization of organophosphorus flame retardant intercalated calcium-based montmorillonite nanocomposites[J]. Materials Engineering, 2022, 50(9): 78-88.

[6] Xu Z, Jia H, Yan L, *et al*. Synergistic effects of organically modified montmorillonite in combination with metal oxides on the fire safety enhancement of intumescent flame-retarded epoxy resins[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27: 161-173.

[7] Hong X, Zhang S, Tian Z. Preparation of exfoliated organo-montmorillonite and its effect on flame retardancy and mechanical properties of polypropylene[J]. Chemistry Select, 2022, 7: 1-11.

[8] 任富建,李智,张蕊,等.有机改性蒙脱土对聚氨酯发泡材料阻燃性能的影响[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(1):56-58.
Ren F J, Li Z, Zhang R, *et al*. Effect of organic modified montmorillonite on flame retardant properties of polyurethane foam materials[J]. New Building Materials, 2015, 42(1): 56-58.

[9] 杨正,王振华,鲁世科,等.硼酸锌协效二乙基次膦酸铝阻燃PA6[J].中国塑料,2022, 36(1): 120-127.
Yang Z, Wang Z H, Lu S K, *et al.* Zinc borate synergistic diethylphosphinate aluminum flame retardant PA6[J]. China Plastics, 2022, 36(1): 120-127.

[10] Kang F R, Wang C P, Deng J, *et al.* Flame retardancy and smoke suppression of silicone foams with microcapsulated aluminum hypophosphite and zinc borate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 654-664.

[11] 李航.改性硅系阻燃剂/硼酸锌/硅橡胶泡沫阻燃抑烟研究[D].西安:西安科技大学,2021.
Li H. Research on flame retardant smoke suppression of modified silicon- based flame retardant/zinc borate/silicone rubber foam [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2021.

[12] Xue Z, Dong L, Zhong Z, *et al.* Capture effect of Pb, Zn, Cd and Cr by intercalation-exfoliation modified montmorillonite during coal combustion[J]. Fuel, 2021, 290: 1-8.

[13] Cheng X, Zhu S, Pan Y, *et al.* Fire retardancy and thermal behaviors of cellulose nanofiber/zinc borate aerogel[J]. Cellulose, 2020, 27: 7463-7474.

[14] 丁率. 硅橡胶/蒙脱土纳米复合粉末的制备及其阻燃应用研究[D]. 北京: 北京理工大学,2014.
Ding S. Preparation of silicone rubber/montmorillonite nanocomposite powder and its flame retardant application[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014.

[15] Wang C P, Qiao X T, Kang F R, *et al*. Flame retardancy and smoke suppression of silicone foams with modified diatomite and zinc borate[J]. Combustion Science and Technology, 2024, 196: 1015-1038.

[16] 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.
Ma L, Liu X X, Liu Z C, *et al*. Preparation of modified hydrotalcite and its application in flame retardant smoke suppression of silicone rubber foam[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10): 55-62.

[17] 陈福德.环氧基季磷盐改性蒙脱土的制备及其应用研究[D].绵阳: 西南科技大学,2022.
Chen D F. Preparation and application of epoxy quaternary phosphorus modified montmorillonite[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.

Preparation, Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties of Organically Modified Montmorillonite/Zinc Borate /Silicone Rubber Foam Composites

Bo Liu[1], Xian Ji[1], Chunyu Wang[2], Hua Gong[1], Lu Sun[1], Furu Kang[1]

(*1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Construction Research Institute Testing Center, Beijing 101200, China*)

ABSRTACT: In order to improve the flame retardancy and smoke suppression properties of silicone rubber foam (SRF), long-chain quaternary ammonium salt (CTAB) organic modified montmorillonite (OMMT)/zinc borate (ZB)/SRF composites were prepared by room temperature vulcanization. The flame retardancy and smoke suppression properties of composites were studied by limiting oxygen index (LOI), horizontal-vertical combustion test (UL-94), conical calorimeter tests and thermogravimetric-differential thermal analysis. The results show that the flame retardant performance of SRF with the addition of 2% OMMT and 1% ZB is significantly improved, the LOI is 29.5%, the flame retardant grade reaches V-0 grade, the peak heat release rate (PHRR) and total heat release (THR) are 26.6% and 27.0% lower than those of pure SRF, and the peak smoke release rate (PSPR) and total smoke release (TSP) are 67.8% and 66.5% lower than those of pure SRF respectively. After adding OMMT and ZB, SRF shows good thermal stability and a denser carbon layer, and OMMT and ZB have certain gas-phase synergistic flame retardant effects. The research results provided a data basis and guiding significance for the research and development of flame retardant composites.

Keywords: silicone rubber foam; flame retardant performance; montmorillonite; zinc borate