http://pmse.scu.edu.cn

室温硫化硅橡胶的制备及阻燃性能

黄雅萱[1]，赵 欣[2]，何吉宇[1]，杨荣杰[1]
（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，探究了二乙基次膦酸铝（ADP）、聚磷酸铵（APP）、次磷酸铝（AHP）和三氧化二锑（Sb_2O_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 Sb_2O_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 ℃，800 ℃时的残碳率（$W_{800℃}$）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^2，最大烟释放速率峰值（pSPR）为0.126 m^2/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
中图分类号：TQ333.93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）06-0116-10

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[1~3]。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[4]。

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[5~7]，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[8~10]。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（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[3, 9~12]。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。

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

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;二乙基次膦酸铝(ADP)、聚磷酸铵(APP)、次磷酸铝(AHP)、三氧化二锑(Sb_2O_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;正硅酸乙酯(TEOS,纯度99%)、γ-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 ℃,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 ℃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 。其合成原理如Fig.1所示。

1.2.4　硅橡胶复合材料的制备:将100 phr SED-30 phr、20 phr气相SiO_2、8 phr芳纶纤维、25 phr阻燃剂(分别为ADP,APP,AHP,Sb_2O_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

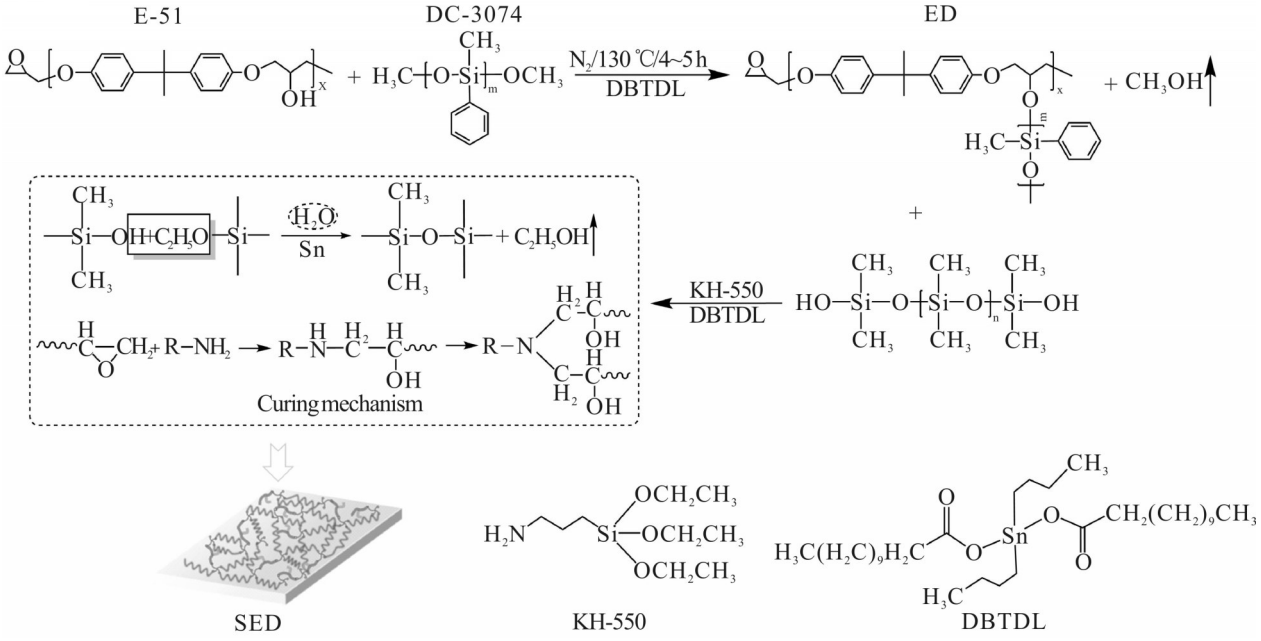


Fig. 1　Schematic diagram of the preparation of SED

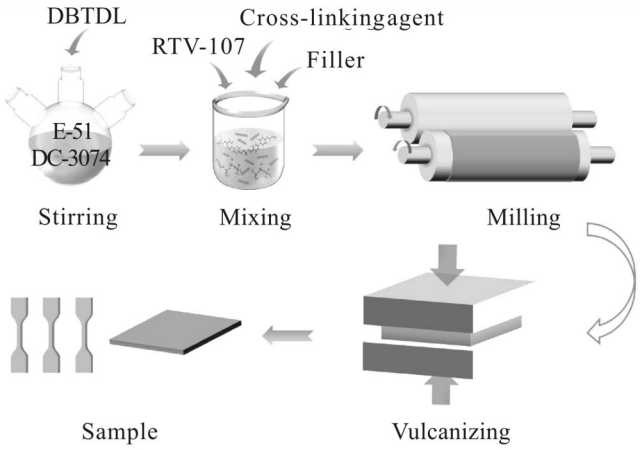


Fig. 2 Preparation process of silicone rubber composites

ADP-AF-20SiO_2，APP-AF-20SiO_2，AHP-AF-20SiO_2和Sb_2O_3-AF-20SiO_2。其制备过程如Fig.2所示。

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400~4000 cm^{-1}，分辨率为4.0 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}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的实验方法，试样呈哑铃形，拉伸速率为500 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）。按照国标GB/T7124/ISO 4587：2003的要求，将固化前的硅橡胶均匀涂在2片铁板端部，将铁板端部搭接待硅橡胶固化。在室温以5 mm/min的速率测试试样的黏附性能。每组最少5个样品。

1.3.5 溶胀性能测试：取尺寸为20 mm × 20 mm × 2 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1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：

$$D_{sw}=\frac{m_{sw}-m_0}{m_0} \tag{1}$$

$$W_{sol\%}=\frac{m_1-m_0}{m_1} \tag{2}$$

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），参照国标GB/T531-1999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 ~ 800 ℃，初始样品质量为3 ~ 4 mg。高纯氮气保护，升温速率为10 ℃/min，氮气流量为50 mL/min，保护气体流量为20 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ASTME1354标准，在热辐照功率为25 kW/m^2下进行测试，温度为(23 ± 2) ℃，相对湿度50% ± 5%。样品尺寸为100 mm × 100 mm × 3 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 nm的激发波长下进行2次平行测量。光谱记录范围从800 ~ 2200 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}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，

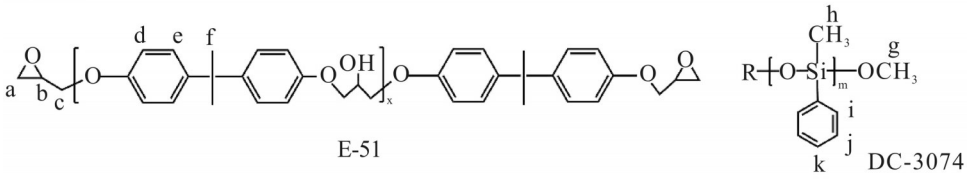


Fig. 3 Chemical structure of E-51 and DC-3074

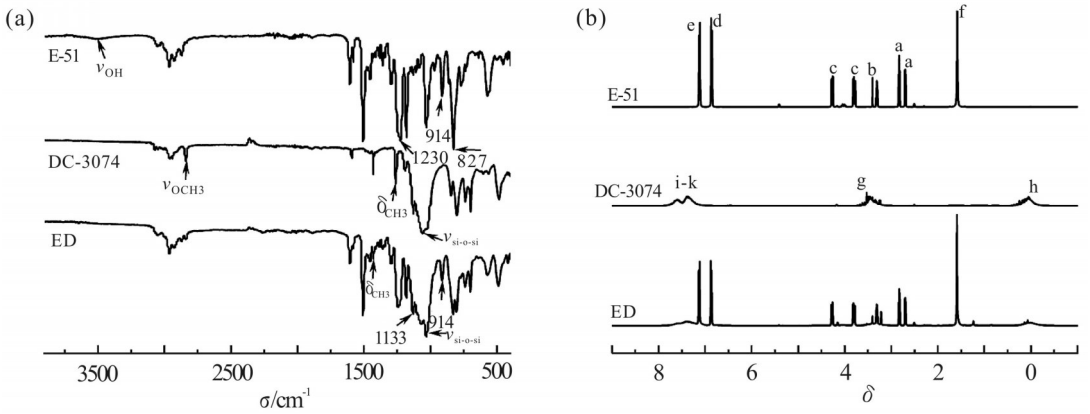


Fig. 4 (a) FT-IR and (b) ^{1}H-NMR spectra of E-51, DC-3074 and ED

DC-3074，ED 的 FT-IR 光谱。E-51 的红外谱图在 3500 cm^{-1} 处出现了—OH 伸缩振动吸收峰，1230 cm^{-1} 和 916 cm^{-1} 为环氧基团的对称与非对称伸缩振动峰，1607 cm^{-1}，1510 cm^{-1} 和 1230 cm^{-1} 为苯环的特征吸收峰[13]。DC-3074 的红外谱图中，2840 cm^{-1} 处为—OCH_3 的特征吸收峰，1030 cm^{-1} ~ 1130 cm^{-1} 之间的宽峰为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰[14]。而在 ED 的红外谱图中，原 E-51 的—OH 吸收峰与 DC-3074 的 −OCH_3 吸收峰消失，代之以 Si—O—Si 和 Si—O—C（1080 cm^{-1}）等新吸收峰。表明 E-51 侧链—OH 与 DC-3074 中的—OCH_3 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}H-NMR 光谱。由 E-51 的核磁氢谱可以看出，δ2.71 ~ 3.40 处的峰（峰 a 和 b）为环氧基上的氢信号，δ6.87 和 δ7.11（峰 e 和 d）为苯环上的氢信号，δ1.58（峰 f）是—CH_3 上的氢信号。DC-3074 的 ^{1}H-NMR 谱图中存在位于 δ0.05（峰 h）处甲基的氢信号，δ3.53（峰 g）对应—OCH_3 上的氢信号，δ7.38 ~ 7.60（峰 i ~ k）对应的是苯环上的氢信号[14]。ED 的谱图中同时出现了 E-51 和 DC-3074 的特征氢信号峰，且—OCH_3 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。

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[15]。Pure 107 的力学性能很差，拉伸强度仅为 0.25 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 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[16]。

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 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 MPa，0.73 MPa 和 0.94 MPa，比 Pure 107 分别提高了 78%，128%和 194%。可见随着

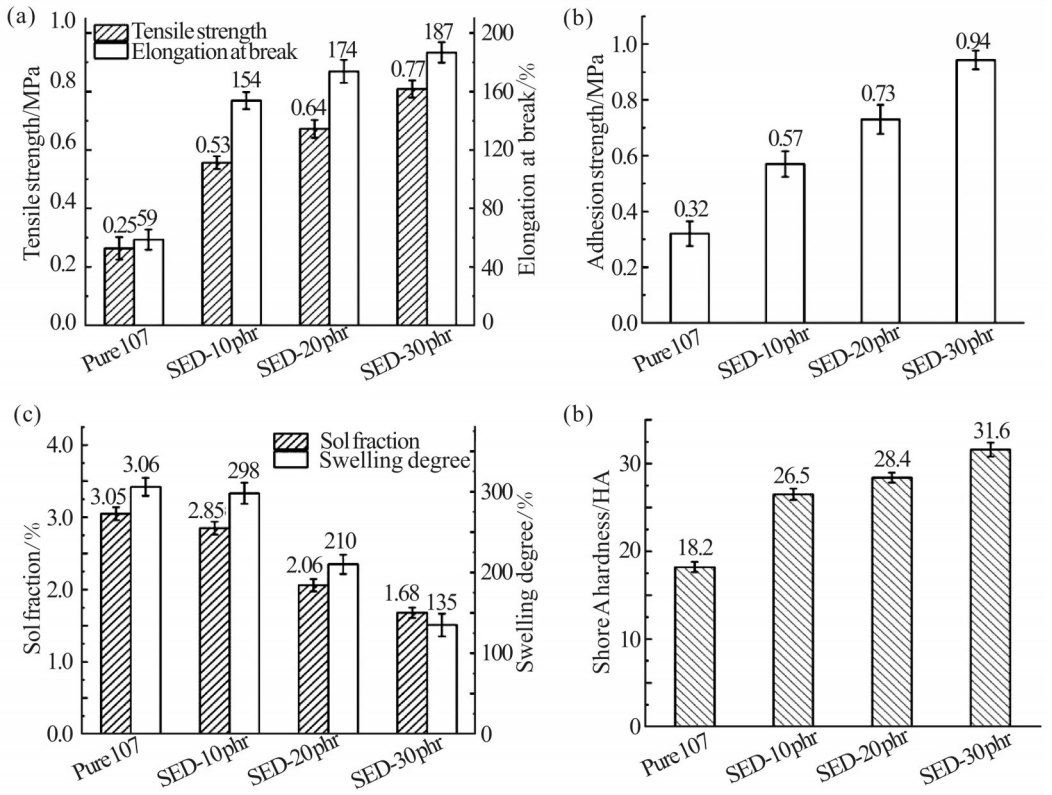


Fig. 5 (a) Tensile strength and elongation at break, (b) adhesion strength, (c) sol fraction and swelling degree and (d) Shore A hardness of silicone rubber samples

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_2	5.28 ± 0.58	49.68 ± 1.23	87.1 ± 0.2
APP-AF-20SiO_2	5.58 ± 0.23	12.59 ± 4.21	90.2 ± 0.2
AHP-AF-20SiO_2	5.71 ± 0.34	53.84 ± 3.12	87.7 ± 0.2
Sb_2O_3-AF-20SiO_2	6.70 ± 0.46	48.31 ± 2.52	88.9 ± 0.2

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Fig.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Fig.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。

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Sb_2O_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Sb_2O_3-AF-20SiO_2的综合力学性能较好，拉伸强度为

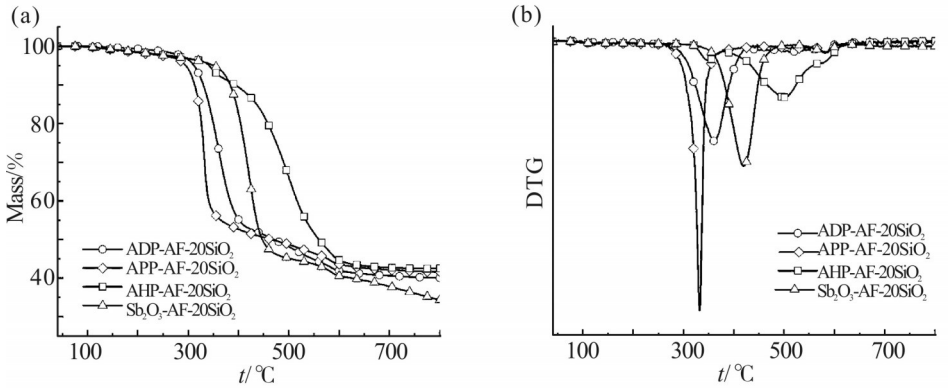


Fig. 6 (a) TGA and (b) DTG curves of silicone rubber composites

Tab. 2 Thermal decomposition data of silicone rubber composites

Formula	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	R_{max} /(%·℃$^{-1}$)	$W_{800℃}$/%
ADP-AF-20SiO_2	311.5	361.6	−6.80	39.07
APP-AF-20SiO_2	295.2	332.1	−18.33	41.50
AHP-AF-20SiO_2	341.4	500.3	−3.90	42.51
Sb_2O_3-AF-20SiO_2	350.9	423.7	−8.91	34.02

6.70 MPa,断裂伸长率为48.31%,邵氏A硬度为88.9 HA。说明Sb_2O_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。

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 ℃时的残炭率($W_{800℃}$)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_2的$T_{5\%}$最低(295.2 ℃)且R_{max}最高(−18.33 % min^{-1}),这与APP在约250 ℃发生热分解生成磷酸并释放NH_3/H_2O的吸热行为密切相关。相比之下,Sb_2O_3-AF-20SiO_2的$T_{5\%}$较SED-30 phr仅降低了14.6 ℃,表明Sb_2O_3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$W_{800℃}$显著提升,其中AHP-AF-20SiO_2展现出最低的R_{max}(−3.90 % min^{-1})与最高的$W_{800℃}$(42.51%),表明其热解过程中形成了高稳定性的连续炭层结构。

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_2释放速率(CO_2P)及燃烧后剩余质量曲线。从pHRR来看,ADP,APP,AHP和Sb_2O_3 4种阻燃体系的pHRR分别为361 kW/m^2,242 kW/m^2,238 kW/m^{2}和228 kW/m^2。其中Sb_2O_3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[17],而ADP,AHP和Sb_2O_3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^{2}的较低水平。

烟释放性能方面,AHP和Sb_2O_3体系的pSPR最低,均为0.126 m^2/s,尤其是AHP体系,其TSP仅为18.93 m^2,显示出良好的抑烟效果。此外,如Fig.7(e)所示,AHP体系的CO_2P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_2的产生。Fig.7(f)显示了复合材料的残余质量

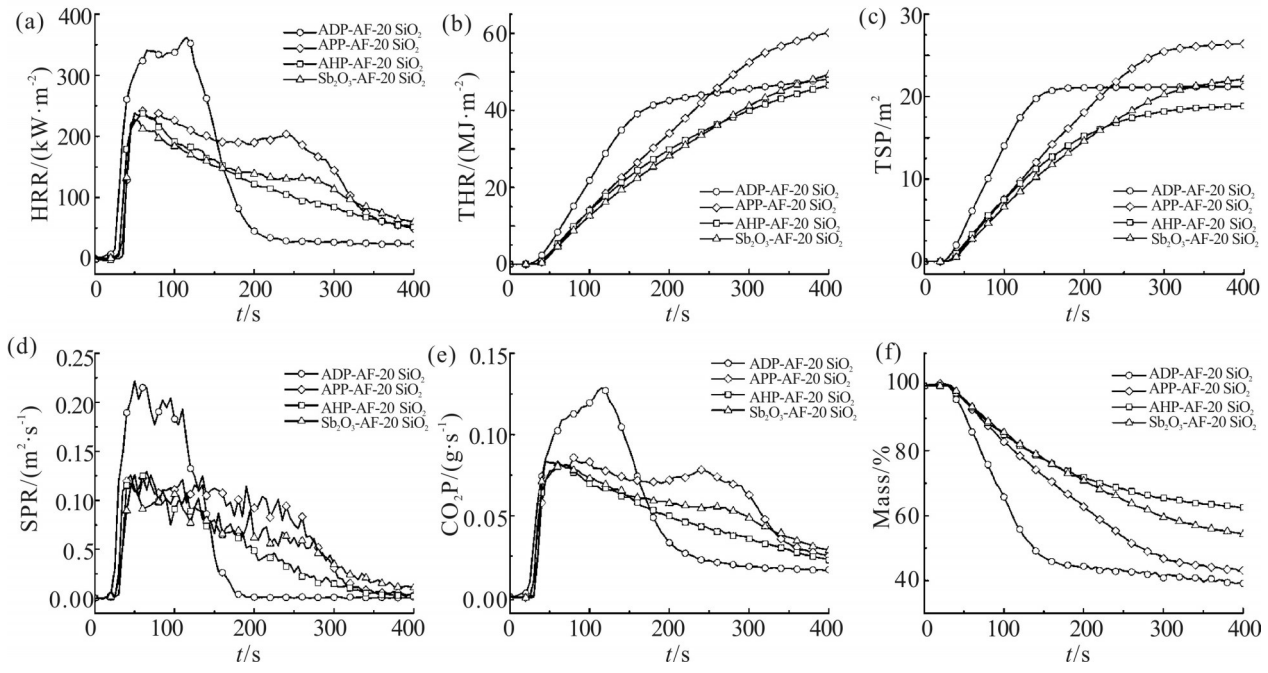


Fig. 7 (a) HRR, (b) THR, (c) TSP, (d) SPR, (e) CO_2P amd (f) mass curves of silicone rubber composites

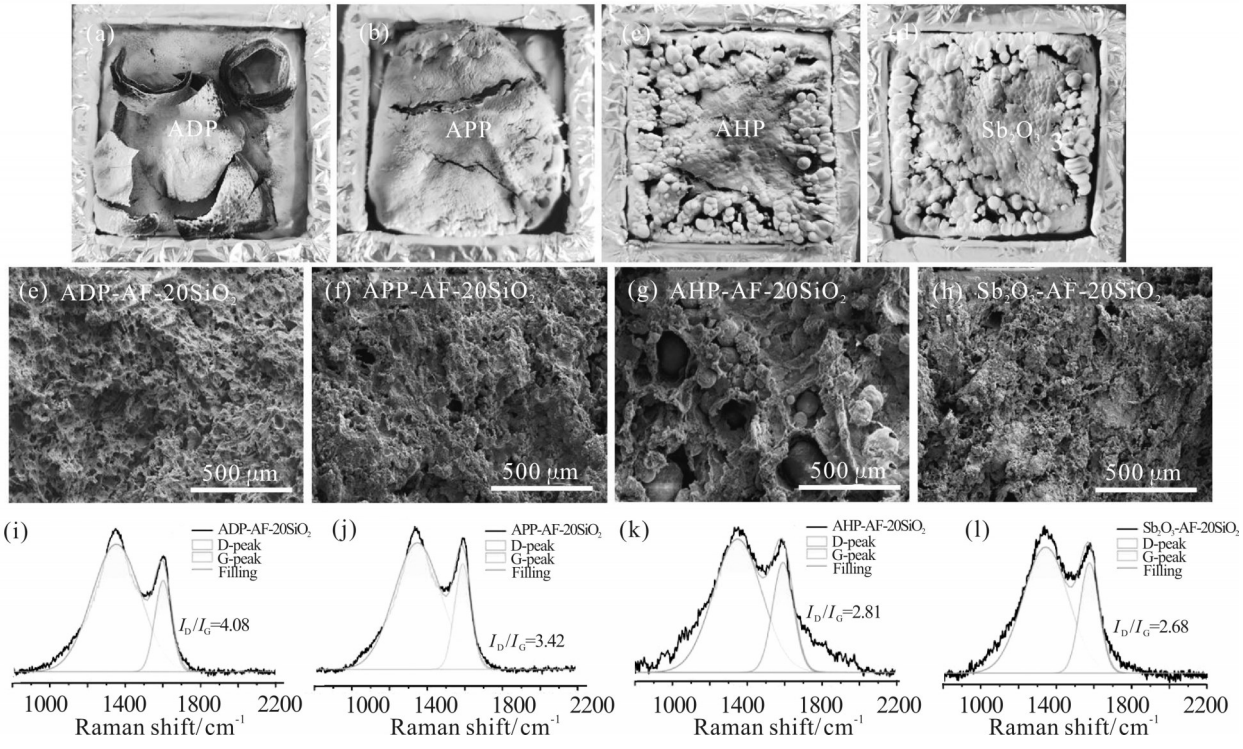


Fig. 8 (a~d) Digital images, (e~h) SEM images and (i~l) Raman spectra of silicone rubber composites after combustion

曲线，ADP，APP，AHP 和 Sb_2O_3 体系分别为 39.1%，43.1%，62.5%和 54.2%。其中，AHP 体系的残碳率最高，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 $Al(PO_4)$和 $Al_4(P_2O_2)_3$），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[18]。

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_2O_3配方的炭层表现出更佳的连续性和致密性,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_2O_3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_2O_3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 cm^{-1}和1580 cm^{-1}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^2杂化的面内伸缩振动[19]。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[20]。ADP,APP,AHP和Sb_2O_3 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_2O_3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。

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_2、8 phr芳纶纤维及25 phr Sb_2O_3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 ℃,800 ℃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^2,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.

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.

[5] 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.

[6] 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: 4725-4742.

[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: 178-186.

[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: 60685-60693.

[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: 8684-8694.

[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[1], Xin Zhao[2], Jiyu He[1], Rongjie Yang[1]

(*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 (Sb_2O_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 Sb_2O_3 were added, the tensile strength of the silicone rubber composites reaches 6.70 MPa, the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) is 350.9 ℃, and the carbon residue rate ($W_{800℃}$) at 800 ℃ is 34.2%. The maximum peak heat release rate (pHRR) of the flame retardant silicone rubber composites is reduced to 228 kW/m^2, the maximum peak smoke release rate (pSPR) is 0.126 m^2/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