应用理论

硼系化合物对可瓷化硅橡胶复合材料性能的影响

王肖天,赵成龙,秦 岩*

(武汉理工大学 特种功能材料技术教育部重点实验室,湖北 武汉 430070)

摘要:研究硼系化合物B₁(粒径为5~10 µm)/B₂(粒径为2~3 µm)用量比对可瓷化硅橡胶复合材料物理性能和热稳 定性的影响,以及研究不同烧蚀温度下可瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的微观形貌和物相演变。结果表明:当硼系化合物 B₁/B,用量比为30/20时,可瓷化硅橡胶复合材料的拉伸强度和拉断伸长率均最大,分别为4.11 MPa和255%;在较低烧蚀 温度(600~800 ℃)下,随着硼系化合物B₁/B₂用量比的增大,可瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的弯曲强度增大、线性收缩 率减小,但变化不大;在较高烧蚀温度(800~900 ℃)下,可瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的弯曲强度先减小后增大,体系 中生成的液相物质较多,形成了致密的陶瓷层,从而减缓了热量传递、阻碍了氧气对内部材料的氧化,提高了复合材料的 热稳定性和增大了陶瓷体的弯曲强度。

关键词:硼系化合物;可瓷化硅橡胶;陶瓷体;热稳定性;弯曲强度;微观形貌 中图分类号:TO333.93;TO330.38⁺7 文献标志码:A



随着现代工业的迅速发展,人们对于防火阻 燃材料的需求逐渐提高,其中无毒无害、高耐热的 硅橡胶复合材料逐渐成为研究的热点[1-2]。可瓷化 硅橡胶复合材料通常是由硅橡胶作为基体,通过 引入陶瓷填料和低熔点助剂等制备,其在高温下 产生由有机相向无机相转变的具有自支撑结构的 陶瓷体^[3-4]。可瓷化硅橡胶复合材料既保留了复 合材料的可设计性和加工工艺简单的特点,也解 决了普通硅橡胶材料热解产物易粉化和强度保留 率小的问题。虽然可瓷化硅橡胶复合材料无毒无 害、可设计性好、耐高低温性能优异、烧结后具有 绝缘性,但是硅橡胶自身的热解温度较低,引入陶 瓷填料后硅橡胶复合材料完全瓷化温度又较高, 对热解产物SiO,无法起到有效的固定,导致硅橡胶 复合材料经受高温后形成的陶瓷体多孔和疏松, 甚至变形、坍塌,即复合材料的高温残余强度较 小[5-6]。因此,应针对低温域可快速瓷化、烧结后形

文章编号:1000-890X(2023)00-0000-00 DOI: 10. 12136/j. issn. 1000-890X. 2023. 00. 0000

成高强度和形状稳定性的陶瓷体的可瓷化硅橡胶 复合材料进行研究。

可瓷化硅橡胶复合材料可以通过引入不同熔 点、种类的陶瓷填料,在不同温度区间下通过陶瓷 填料的熔融、相变、晶型转变等反应生成坚韧的陶 瓷体外壳^[7-8],从而抵挡高温热流的侵蚀。国内外 针对可瓷化硅橡胶复合材料的结构和高温性能等 都进行了较为深入的研究。程丽君等¹⁹向不同种 类硅橡胶复合材料中添加氮化硼(BN)陶瓷填料, 研究BN对硅橡胶复合材料性能的影响。结果表 明:添加BN后,甲基乙烯基硅橡胶复合材料的力 学性能提高最为显著: 当BN用量小于10份时, 甲 基苯基乙烯基硅橡胶复合材料的耐热老化性能明 显改善,当BN用量超过20份时,不同种类硅橡胶 复合材料的力学性能、耐热老化性能和耐辐照性 能均有不同程度的下降。马腾飞等[10]通过不同手 段对BN进行表面处理,研究BN改性前后对硅橡

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(195201020)

作者简介:王肖天(1997--),男,河南焦作人,武汉理工大学在读硕士研究生,主要从事聚合物基复合材料的研究。

^{*}通信联系人(ginrock@sina.com)

引用本文:王肖天,赵成龙,秦岩.硼系化合物对可瓷化硅橡胶复合材料性能的影响[J].橡胶工业,2023,70(4):258-262.

Citation: WANG Xiaotian, ZHAO Chenglong, QIN Yan. Effect of boron-based compounds on properties of ceramicizable silicone rubber composites[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(4): 258-262.

胶复合材料热性能的影响。结果表明:BN的添加 明显提高了硅橡胶复合材料的热稳定性能;BN与 硅橡胶分子链间的作用力使得硅橡胶分子链段运 动困难,但是BN用氢氧化钠、偶联剂CA1、偶联剂 KH570等表面改性后,硅橡胶复合材料的热稳定 性能虽有下降但均优于未加入BN的硅橡胶复合材 料,其中采用偶联剂KH570改性BN的效果最好。 Q.K.FENG等^[11]采用Al₂O₃和片状BN制备可瓷化 硅橡胶复合材料,并对其性能研究。结果表明:在 Al₂O₃/BN体系质量分数为20%时,硅橡胶复合材 料的热稳定性最佳和体积电阻率最大,烧蚀后陶 瓷体的弯曲强度最大。Z.Z.OU等^[12]的研究结果 与上述结论相一致。丁纪万^[13]通过填料表面功能 化和填料网络结构设计来提高BN填充硅橡胶复合 材料的热导率。结果表明:采用多巴胺和硅烷偶 联剂并用改性后,硅橡胶复合材料的导热性能和 力学性能明显提高;在BN质量分数为30%时,硅橡 胶复合材料的传热系数增大8.05倍。另外,通过 混合预先硫化的橡胶颗粒、改性填料以及进行二 次硫化等,可建立连续的填料网络,对硅橡胶复合 材料的热导率有显著的增大效果。

任劲文等^[14]以短切碳纤维为补强填料,以BN 为陶瓷填料制备可瓷化硅橡胶复合材料,研究其 在高温有氧条件下的变化。结果表明:部分BN发 生氧化反应而生成低熔点的液态B₂O₃,其填充到体 系的缝隙中形成"桥梁",具有粘接和补强作用,减 少了硅橡胶复合材料的裂纹扩展;当BN用量较大 时,其作为高温熔点填料在材料表面形成陶瓷体层 以阻挡高温气体进入;当BN用量达到20份时,硅橡 胶复合材料烧结后陶瓷体的强度达到11.2 N,随着 BN用量的继续增大,陶瓷体的强度趋于稳定。

为了使硅橡胶复合材料在较低温度下产生更 多的液相,除了添加低熔点氧化物外,还可以添加 经氧化反应产生液相的化合物。文全东等^[15]探究 偶联剂KH550改性的碳化硼(B₄C)用于制备硅橡 胶复合材料。结果表明:改性后B₄C表面的羟基含 量增大,从而增强了B₄C与硅橡胶的界面结合和改 善了硅橡胶复合材料的耐热性能;在25~800 ℃ 时,硅橡胶复合材料的残留量随着B₄C用量的增大 而增大;硅橡胶复合材料的耐热温度达到300 ℃; 在室温下,B₄C质量分数为40%时,硅橡胶复合材 料的拉伸强度提高到8.62 MPa。赵孙策等^[16]采用 B₄C来改善硅橡胶复合材料的热稳定性及烧结后 陶瓷体的强度。结果表明:B₄C的引入,有效地提 升了硅橡胶复合材料的热稳定性能和陶瓷体的强 度;当温度超过800 ℃后,硅橡胶复合材料的残留 量增大;在温度为1 000 ℃下,B₄C用量为15份时, 硅橡胶复合材料烧结后陶瓷体的强度达到最大, 为7.91 N。

目前使用耐高温、抗氧化陶瓷功能填料等作 为补强填料制备的硅橡胶复合材料的导热性能、 耐辐照性能和力学性能等研究较多,而可瓷化硅 橡胶复合材料在目标温度下烧蚀后,由于硅橡胶 基体的分解、液相生成量的不可控,导致陶瓷体形 状难以维持^[17-20]。因此,针对硅橡胶复合材料在高 温下烧结的相变过程与调控烧蚀后陶瓷体的强度 和尺寸稳定性的平衡研究十分必要。

本工作研究硼系化合物对可瓷化硅橡胶复合 材料物理性能和热稳定性的影响,以及研究不同 烧蚀温度下硅橡胶复合材料的微观形貌和物相演 变,以期为制备兼具高强度和高热稳定性的可瓷 化硅橡胶复合材料提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(乙烯基含量为 0.12%~0.18%), 牌号110-2B, 中吴晨光化工研 究院有限公司产品; 气相法白炭黑(主要成分为 SiO₂, 比表面积320 m² • g⁻¹)、硼系化合物B₁(粒径 为5~10 μ m)、硼系化合物B₂(粒径为2~3 μ m)和 超细高岭土(粒径为10 μ m), 上海麦克林生化科技 有限公司产品; 短切玻璃纤维(长度为0.5 mm), 湖北菲利华石英玻璃股份有限公司产品; 硫化剂 DBPH, 湖北鑫鸣泰化学有限公司产品。

1.2 配方

可瓷化硅橡胶复合材料的配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

SHK-C202型开炼机,苏州检卓仪器科技有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州顺力橡胶机械有限公司产品;ADX-9246型鼓风干燥箱,

表1 可瓷化硅橡胶复合材料的配方 Tab. 1 Formulas of ceramizable silicone rubber composites								份 phr
试样编号	用量/份							
	甲基乙烯基硅橡胶	白炭黑	超细高岭土	短切玻璃纤维	硼系化合物 B_1	硼系化合物 B_2	Al_2O_3	硫化剂DBPH
SR-N ₀	100	30	30	5	0	50	15	3
$SR-N_1$	100	30	30	5	10	40	15	3
SR-N ₂	100	30	30	5	20	30	15	3
SR-N ₃	100	30	30	5	30	20	15	3
$SR-N_4$	100	30	30	5	40	10	15	3
SR-N ₅	100	30	30	5	50	0	15	3
SR	100	30	30	5	0	0	15	3

天津市泰斯特仪器有限公司产品;LXD-A型邵 氏A型硬度计,温州三和量具仪器有限公司产品; Instron-5967型万能力学测试机,深圳市瑞格尔仪 器有限公司产品;STA2500型热重分析(TG)仪, 德国耐驰公司产品;KSL-1200X-A2型马弗炉,合 肥科晶材料技术有限公司产品;CMT6103万能试 验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国布鲁克公司 产品;JSM-7500F型扫描电子显微镜(SEM),日本 电子株式会社产品。

1.4 可瓷化硅橡胶复合材料的制备

胶料混炼在开炼机上进行,先加入甲基乙烯 基硅橡胶,其包辊后依次加入白炭黑、超细高岭 土、硼系化合物、Al₃O₂和硫化剂DBPH,薄通5—10 次,加入短切玻璃纤维,混合均匀后出片。

胶料进行2段硫化。一段硫化将混炼胶置于 模腔尺寸为120 mm×120 mm×4 mm模具中,在平 板硫化机上硫化,硫化条件为170 ℃/10 MPa×20 min;二段硫化在鼓风干燥箱中进行,硫化条件为 200 ℃×2 h。

采用马弗炉对可瓷化硅橡胶复合材料在不同 温度(600,700,800和900 ℃)下烧蚀60 min,然后 冷却至室温得到具有一定强度的陶瓷体。

1.5 测试分析

(1) 邵尔A型硬度。按照GB/T 531.1-2008

对硅橡胶复合材料进行邵尔A型硬度测试。

(2)拉伸性能。按照GB/T 528—2009对硅橡 胶复合材料进行拉伸性能测试,拉伸速率为200 mm•min⁻¹。

(3)热稳定性分析。采用TG仪对可瓷化硅橡 胶复合材料进行TG曲线测试,测试条件为:空气 气氛,升温速率 10 ℃•min⁻¹,温度范围 25~ 1000℃。

(4)弯曲强度(三点法)。按照GB/T 1965—1996对陶瓷体进行弯曲强度测试。

(5) 微观形貌分析。采用SEM对陶瓷体进行 微观形貌观察。

(6)物相分析。采用XRD仪对陶瓷体进行物 相分析。

2 结果与讨论

2.1 可瓷化硅橡胶复合材料的物理性能

硼系化合物B₁/B₂用量比对可瓷化硅橡胶复合材料物理性能的影响如表2所示。

从表2可以看出:随着硼系化合物B₁用量的增大,硅橡胶复合材料的密度逐渐减小,这是由于硼 系化合物B₁密度(2.29 g•cm⁻³)小于硼系化合物 B₂密度(2.51 g•cm⁻³)的缘故。

从表2还可以看出:随着硼系化合物B₁用量的 增大,硅橡胶复合材料的拉伸强度和拉断伸长率

表2 硼系化合物B₁/B₂用量比对可瓷化硅橡胶复合材料物理性能的影响 Tab.2 Effect of dosage ratios of boron-based compound B₁/B₂ on physical properties of ceramizable silicone rubber composites

西日	试样编号						
坝 日 -	SR-N ₀	$SR-N_1$	SR-N ₂	SR-N ₃	$SR-N_4$	SR-N ₅	
密度/ (Mg•m ⁻³)	1.550	1.535	1.513	1.506	1.487	1.482	
邵尔A型硬度/度	84	86	85	86	84	85	
拉伸强度/MPa	3.2	3.5	3.8	4.1	4.0	3.7	
拉断伸长率/%	181	202	231	255	223	207	

都先增大后减小;在硼系化合物B₁用量为30份时, 硅橡胶复合材料的拉伸强度和拉断伸长率达到最 大,分别为4.11 MPa和255%。这是因为硼系化合 物B₁颗粒分散,可填充至甲基乙烯基硅橡胶卷曲 缠绕的分子链缝隙中,从而起到弥散增强作用,但 当硼系化合物B₁用量过大时,填料与橡胶基体的 界面作用增强,硅橡胶复合材料中缺陷和应力集 中点也相应的增多;而对于硼系化合物B₂,其粒径 较小,当其用量增大时,则更容易出现团聚现象。 因此,当硼系化合物B₁/B₂用量比较大时,硅橡胶 复合材料的缺陷和应力集中点增加,拉伸强度和 拉断伸长率较小;当硼系化合物B₁/B₂用量比较小 时,硼系化合物的团聚现象加剧,其也无法发挥有 效的补强效果。

2.2 可陶瓷化硅橡胶复合材料的热稳定性

硅橡胶复合材料的热分解大致可分为2个阶段:在300~420℃下,主要发生甲基乙烯基分子侧链甲基的氧化分解,产生H₂O和大量的SiO₂粉末, 而SiO₂粉末在高温热气流的作用下飞散至空气中, 然后下落而覆盖在硅橡胶复合材料表面及高温马 弗炉炉腔内壁,这是因为体系中尚未产生足够的 液相而导致SiO₂粉末飞散,使得最终热分解残留 量大幅减小;在420~500℃下,主要发生甲基乙烯 基分子主链的无规则降解和回咬降解反应^[21],该 阶段热分解质量损失主要来源于甲基乙烯基硅橡 胶分子主链的一Si—O—键断裂并产生大量H₂O, CO₂,SiO₂等小分子,500℃后热分解残留量趋于 平衡。

硼系化合物B₁/B₂用量比对可瓷化硅橡胶复 合材料的TG曲线和热分解特征参数的影响分别如 图1和表3所示。

从图1和表3可以看出:未添加硼系化合物的 硅橡胶复合材料的 T_5 为412.8 C, T_{max1} 和 T_{max2} 分别 为418.72和492.44 C;添加硼系化合物的SR-N₀ 硅橡胶复合材料的 T_5 提高约40 C, T_{max1} 和 T_{max2} 分 别提高约76和52 C。这是由于硼系化合物B₁/B₂ 的加入使得甲基乙烯基硅橡胶与填料之间形成了 更多的物理和化学交联点,致使体系的热分解温 度升高,提高了硅橡胶复合材料的热稳定性^[22]。 但硼系化合物B₁/B₂用量比对硅橡胶复合材料的热 分解温度未产生明显影响。





		•	•			
试样	$T_5^{(1)}$ / °C	$T_{\mathrm{maxl}}{}^{1)}/{}^{\circ}\!\mathrm{C}$	$T_{\max 2}^{(1)}/\degree\mathbb{C}$	$W_1^{(2)}/\%$	$W_2^{(2)}/\%$	$W_3^{(3)}/\%$
复合材料配方编号						
SR-N ₀	451.48	494.17	544.23	65.64	80.95	45.45
SR-N ₁	454.32	485.36	541.39	64.24	77.06	47.58
SR-N ₂	438.47	491.74	545.66	62.08	72.03	49.23
SR-N ₃	444.50	473.85	561.63	61.00	67.94	51.51
SR-N ₄	447.96	502.12	556.98	58.05	61.56	52.10
SR-N ₅	455.50	497.35	578.66	54.10	54.85	—
SR	412.80	418.72	492.44	44.62	44.36	—
硼系化合物						
B_1	—	—	—	—	96.69	—
B_2	—	788.56	—	—	183.43	55.04

表3 可陶瓷化硅橡胶复合材料的热分解特征参数 Tab. 3 Thermal decomposition characteristic parameters of ceramizable silicone rubber composites

注:1) T_5 , T_{max1} 和 T_{max2} 分别为质量损失率5%、第一热分解峰和第二热分峰分解的温度;2) W_1 , W_2 分别为第一稳质量阶段和第二稳质量阶段的残留率;3) W_3 为硼系化合物B₂的质量分数。

当温度升高至720 ℃后,添加硼系化合物的 SR-N₀—SR-N₄配方硅橡胶复合材料的残留量增 大,此时的甲基乙烯基硅橡胶已经分解完全,这 是硼系化合物B₂在空气中发生氧化生成B₂O₃和 CO₂,经计算硼系化合物B₂完全氧化后质量增大 152,17%。

从图1和表3还可以看出,随着硼系化合物B₂ 用量的增大,硅橡胶复合材料的W₁和W₂均明显增 大,而W₃维持在45%~52%。这是因为当硼系化 合物B₂用量较小时,随着温度的升高,体系产生的 液相较少,对于分解产生的SiO₂无法形成有效桥 接,硅橡胶复合材料的残留量较小;随着硼系化 合物B₂用量的增大,体系产生的液相逐渐增多,在 更多区域形成有效的粘接,对SiO₂和其他填料的 固定能力增强,同时减少了SiO₂的升华^[23],因此硅 橡胶复合材料的残留量明显增大,最大残留率为 80.95%。





2.3 高温烧蚀后陶瓷体的弯曲强度和线性收 缩率

不同烧蚀温度下可瓷化硅橡胶复合材料陶 瓷体的弯曲强度及线性收缩率如图2所示,可瓷化 硅橡胶复合材料烧蚀后形成陶瓷体的示意如图3 所示。

从图2可以看出,在烧蚀温度为600 ℃时,硅 橡胶复合材料陶瓷体的弯曲强度随着硼系化合物 B₂用量的增大而增大,其线性收缩率小于4.5%。 这是由于在较低烧蚀温度下,硼系化合物B₂被填 料及甲基乙烯基硅橡胶分解的SiO₂包裹,未大量 氧化产生液相,体系的缝隙中缺少液相而难以形 成大范围有效的桥接,因此陶瓷体的弯曲强度较 小,形状无明显变化。当烧蚀温度升至700 ℃时, 甲基乙烯基硅橡胶完全分解、硼系化合物B₂软化 熔融后与其他填料形成低熔点化合物(Na₂O和 MgO-Al₂O₃-SiO₂),同时,氧化生成的玻璃态





1-弯曲强度;2-线性收缩率。

图2 不同烧蚀温度下可瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的弯曲强度及线性收缩率 Fig. 2 Flexural strengths and linear shrinkages of ceramic bodies of ceramizable silicone rubber composites at different ablation temperatures





B₂O₃^[19,23]填充到体系的缝隙中起到"桥梁"作用。 作为形成陶瓷体的硼系化合物B₂,随着其用量的 增大,体系内部出现大量以硼系化合物B₂为中心 的局部范围的辐射网络,其陶瓷体的弯曲强度 增大,线性收缩率不小于10.3%,陶瓷体的密度 上升。

从图2还可以看出,当烧蚀温度升至800 ℃ 时,由于硼系化合物B,的氧化反应速率达到最快 (T_{max1}=788.56 ℃),其他低熔点化合物进一步熔 融,体系中产生大量的液相,体系的缝隙被充足的 液相填充形成完整的交联网络,陶瓷体骨架结构 基本建立,甲基乙烯基硅橡胶分解产生的大量SiO, 被玻璃态的B2O3及熔融化合物包覆粘接,同时发 生相变反应而形成陶瓷体。与烧蚀温度为600 ℃ 的陶瓷体相比,烧蚀温度为800 ℃的陶瓷体的最大 弯曲强度增大了193.13%。随着硼系化合物B₂用 量的增大,陶瓷体的弯曲强度先增大后减小.线性 收缩率先减小后增大。这是由于当B,用量超过40 份时,体系中的液相在软化流动过程中使得陶瓷 体沿着缝隙方向塌陷,导致液相逐渐溢出而覆盖 在陶瓷体表面,这一过程不仅会导致陶瓷体塌陷、 出现严重变形收缩,也使得玻璃态B₂O₃等物质隔 绝空气、减少热量传递,使体系内部的硼系化合物 B,无法进一步氧化^[16],最终陶瓷体呈现出外表面 为光滑玻璃状、内部为较致密的粘结状(黑色),整 体呈半塌陷状,线性收缩率较大。

当烧蚀温度升至900 ℃时,随着硼系化合物 B₂用量的增大,陶瓷体的弯曲强度先增大后减小, 与烧蚀温度为800 ℃的陶瓷体相比,烧蚀温度为 900 ℃的陶瓷体最大弯曲强度减小了11.28%;陶 瓷体的线性收缩率逐渐增大。这可能是因为当体 系中液相较少时,低熔点化合物的形成导致共晶 反应温度降低、晶型转变提前发生,晶型转变至一 定程度则增强了体系的交联网络强度^[24],但当硼 系化合物B₂用量为50份时,陶瓷体的塌陷严重,弯 曲强度减小至7.2 MPa,线性收缩率达20.78%。

SR-N₂配方可瓷化硅橡胶复合材料在常温以及900 ℃下烧蚀10和20 min后陶瓷体的外观如图4 所示。

从图4可以看出:在900 ℃下烧蚀10 min后硅 橡胶复合材料陶瓷体出现较为明显的差异 I 为陶 瓷层,其表面覆盖一层黑色物质,这是甲基乙烯基 硅橡胶裂解时残留的裂解炭; II 为炭化层,由于试 样过薄,在烧蚀10 min内温度已经升高但未达到基 体裂解温度,导致基体失去弹性但并未完全裂解, 裂解层与基体层无明显差异。在900 ℃下烧蚀20 min后,硅橡胶复合材料表面已经完全陶瓷化,且 呈现明显的陶瓷质感并出现一定纹理,但并未观 察到明显的黑色粉末。



图4 可瓷化硅橡胶复合材料烧结后陶瓷体的外观 Fig. 4 Appearances of ceramic bodies after ablation of ceramizable silicone rubber composites

2.4 高温烧蚀后陶瓷体的微观形貌和物相演变

不同烧蚀温度下SR-N₂配方可瓷化硅橡胶复 合材料陶瓷体的微观形貌和残留物的XRD谱分别 如图5和6所示(2θ为衍射角)。

从图5和6可以看出,在600 ℃下烧蚀,甲基乙 烯基硅橡胶基体完全分解,体系内部出现大量孔 洞、填料之间产生的液相较少,烧结后残留物的主 要成分为硼系化合物B₂和B₁以及Al₂O₃,未形成明 显的陶瓷相[见图5(a)],且表面疏松多孔、容易脱 落,不能有效的阻挡氧气和热气流对内部材料的 氧化作用,陶瓷体的弯曲强度较低。在700 ℃下 烧蚀,随着硼系化合物B₂用量的增大以及低熔点 化合物的形成,填料不再以粉状呈现而是在体系



(a)600 ℃(断面形貌)

内部形成大量的以硼系化合物B₂颗粒为中心的局 部辐射网络,液相填充在体系细小的裂缝中,出现 大量零星的片状碎片,陶瓷体骨架结构局部建立 [见图5(b)],弯曲强度增大;硼系化合物B₂在20为 23.5°和37.5°的特征峰强度略微减小,但未产生 新相。

从图5和6还可以看出:在800 ℃下烧蚀,由于 硼系化合物B₂的氧化反应速率达到最大,体系的 液相开始大量产生,原本局部的液相区域开始蔓 延至相互连接,体系的细小缝隙被充分填充,孔隙 率减小^[18,23],细碎的残渣颗粒明显减少,同时陶瓷 化体的弯曲强度增大,断面光滑平整[见图5(c)]; 硼系化合物B₂的两个特征峰强度明显减弱,出现



(b)700 ℃(断面形貌)



(c)800 ℃(断面形貌)



(d)900 ℃(断面形貌)



(e)900 ℃(表面形貌)

图5 不同烧蚀温度下可瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的微观形貌

Fig. 5 Micromorphologies of ceramic bodies of ceramizable silicone rubber composites at different ablation temperatures



图6 不同烧蚀温度下可瓷化硅橡胶复合材料残留物的XRD谱

Fig. 6 XRD spectra of residues of ceramizable silicone rubber composites at different ablation temperatures

了新相Ca(Mg,Fe)Si₂O₆,材料表面形成了以Ca (Mg,Fe)Si₂O₆,SiO₂和B₂O₃为主要成分的陶瓷层, 陶瓷体骨架基本建立,陶瓷化体的密度和弯曲强 度进一步增大。

在900 ℃下烧蚀,陶瓷相的成分也发生变化且 伴随着部分晶型转变,出现了Ca(Mg,Fe,Al)(Al, Si)₂O₆和磷石英,在冷却后,从陶瓷体表面收集到 少量的黑色SiC和Si₃N₄^[24],这些化合物对陶瓷骨架 强度具有积极作用;同时,低熔点化合物及玻璃态 B₂O₃沿内部缝隙方向溢出至材料表面,包覆在整 个材料表面[见图5(e)],在材料表面形成光滑、致 密的陶瓷体外壳,从而有效的阻挡高温下氧气对 内部材料的氧化。但液相具有较大的表面张力, 冷却时会向内收缩,因此当硼系化合物B₂用量较 大时,陶瓷体出现明显的收缩。

综上所述,在较低温度(600~800 ℃)下烧 蚀,可瓷化硅橡胶复合材料通过低熔点化合物等 软化、熔融和氧化反应等产生的液相相互粘接,从 而形成具有一定强度的陶瓷体;在较高温度(超过 800 ℃)下烧蚀,硅橡胶复合材料通过晶型转变、相 变等形式形成更加致密的陶瓷体层,使得陶瓷体 强度进一步提升。

3 结论

(1)随着硼系化合物B₁用量的增大,可瓷化硅 橡胶复合材料的拉伸强度和拉断伸长率都先增大 后减小;在硼系化合物B₁/B₂用量比为30/20时,复 合材料的拉伸强度和拉断伸长率达到最大,分别 为4.11 MPa和255%。

(2)与未添加硼系化合物相比,添加硼系化 合物B₁和B₂使得甲基乙烯基硅橡胶与填料分子 之间形成更多的物理和化学交联点,致使体系的 热分解温度升高,提高了硅橡胶复合材料的热稳 定性。

(3) 在较低烧蚀温度(600~800 ℃)下,随着 硼系化合物B₁/B₂用量比的增大,可瓷化硅橡胶复 合材料陶瓷体的弯曲强度增大、线性收缩率减小, 但变化不大;当烧蚀温度较高(800~900 ℃)时,可 瓷化硅橡胶复合材料陶瓷体的弯曲强度先减小后 增大。

(4) 在烧蚀温度较高(800~900 ℃)时,可瓷化 硅橡胶复合材料生成的Ca(Mg,Fe,Al)(Al,Si)₂O₆、 Ca(Mg,Fe)Si₂O₆和玻璃态B₂O₃等陶瓷相物质覆盖 在材料表面形成致密的陶瓷层,从而减缓了热量 传递、阻碍了氧气对内部材料氧化,提高了复合材 料的热稳定性和增大了陶瓷体的弯曲强度。

参考文献:

- 孟盼,王雁冰,魏冲,等. 硅藻土/硅橡胶可陶瓷化复合材料的制备 及性能[J]. 复合材料学报,2017,34(1):53-59.
 MENG P, WANG Y B, WEI C, et al. Preparation and properties of ceramifiable diatomite/silicone rubber composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2017,34(1):53-59.
- [2] ZHANG G J, WANG J C. Preparation of novel flame-retardant organoclay and its application to natural rubber composites[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 115:137–147.
- [3] HU S, CHEN F, LI J G, et al. The ceramifying process and mechanical properties of silicone rubber/ammonium polyphosphate/ aluminium hydroxide/mica composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126: 196–203.
- [4] GONG X H, WU T Y, MA J, et al. Improved self-supporting property

of ceramifying silicone rubber composites by forming crystalline phase at high temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,706:322-329.

[5] 黄艳华,石扬,薛磊,等. 航空硅橡胶材料研究及应用进展[J]. 航空 材料学报,2016,36(3):79-91.

HUANG Y H, SHI Y, XUE L, et al. Research and application progress of silicone rubber materials in aviation[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36 (3) : 79–91.

- [6] 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 (2) :1–9.
- [7] IMIELA M, ANYSZKA R, BIELIÑSKI D M, et al. Effect of carbon fibers on thermal properties and mechanical strength of ceramizable composites based on silicone rubber[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 124 (1):197–203.
- [8] DONG W F, ZHANG X H, LIU Y Q, et al. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability[J]. Polymer, 2006, 47 (19) : 6874– 6879.
- [9] 程丽君,钱黄海,董慧民,等. 氮化硼对甲基苯基乙烯基硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料,2017,31(6):434-438.
 CHENG L J,QIAN H H,DONG H M, et al. Effect of boron nitride on properties of methyl phenyl vinyl silicone rubber[J]. Silicone Material,2017,31(6):434-438.
- [10] 马腾飞,王宽,杨洋,等. 氮化硼表面改性及其对氮化硼/硅橡胶复合材料热性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(2):173-177.
 MA T F, WANG K, YANG Y, et al. Surface modification of boron nitride and its influence on thermal property of boron nitride/silicone rubber composite[J]. China Rubber Industry,2018,65(2): 173-177.
- [11] FENG Q K, ZHANG D L, ZHA J W, et al. Thermal, electrical, and mechanical properties of addition-type liquid silicone rubber co-filled with Al₂O₃ particles and BN sheets[J].Journal of Applied Polymer Science, 2020 (45/46) :49399.
- [12] OU Z Z, GAO F, ZHAO H J, et al. Research on the thermal conductivity and dielectric properties of AlN and BN co-filled addition-cure liquid silicone rubber composites[J].RSC Advances, 2019,9 (49) :28851-28856.
- [13] 丁纪万. 氮化硼/硅橡胶复合材料中隔离网络结构设计及其性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2021.
 DING J W.Structure design of isolation network and performance study of boron nitride/silicon rubber composites[D].Hefei: University of Science and Technology of China,2021.
- [14] 任劲文,宋九强,傅华东,等. 氮化硼/硅橡胶可瓷化复合材料的制备及性能研究[J].橡胶工业,2020,67(3):163-169.
 REN J W, SONG J Q, FU H D, et al. Preparation and properties of boron nitride/silicone rubber ceramizable composites[J]. China Rubber Industry,2020,67(3):163-169.

- [15] 文全东,邓志华,邓建国,等. 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料 的制备及相关性能研究[J].化工新型材料,2018,46(4):47-50,54. WEN Q D, DENG Z H, DENG J G, et al.Preparation and property of heat vulcanized phenyl-silicone rubber/boron carbide composite [J]. New Chemical Materials,2018,46(4):47-50,54.
- [16] 赵孙策,曾诚,母汶汶,等. B₄C增强可陶瓷化硅橡胶复合材料的 制备与性能[J].化工技术与开发,2021,50(12):1-5.
 ZHAO S C, ZENG C, MU W W, et al. Preparation and properties of B₄C reinforced ceramizable silicone rubber composite[J].
 Technology & Development of Chemical Industry,2021,50(12): 1-5.
- [17] PÉDZICH Z, ANYSZKA R, BIELIÑSKI D M, et al. Siliconbasing ceramizable composites containing long fibers[J]. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2013, 1 (5):43–48.
- [18] XU Y, MA T, WANG X, et al. High temperature oxidation resistance of hot-pressed h-BN/ZrO₂ composites[J]. Ceramics International, 2014, 40 (7) : 11171-11176.
- [19] 刘恒波,蒋述兴,贾韶辉. SiO₂/BN复相陶瓷的制备及其机理化研究[J]. 矿冶工程,2008,28(6):104-105,108.
 LIU H B, JIANG S X, JIA S H. Preparation and mechanisms of SiO₂/BN composite ceramics[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2008,28(6):104-105,108.

- [20] RYBIÑSKI P, ZUKOWSKI W, BRADLO D. Influence of cenosphere particles on thermal properties composites of silicon rubber[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 122 (3):1307–1318.
- [21] 傅积赉. 国外有机硅材料研发动态[J]. 化工新型材料,2009,37 (4):1-5.

FU J L. The recent R & D trends of silicone materials abroad [J]. New Chemical Materials, 2009, 37 (4) : 1–5.

[22] 涂春潮,齐暑华,周文英,等. 氮化硼填充甲基乙烯基硅橡胶导热 复合材料的性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):238-240.
TU C C, QI S H, ZHOU W Y, et al. Properties of methyl vinyl silicone rubber heat conductive composites filled with boron nitride[J]. China Synthetic Rubber Industry,2009,32(3):238-240.

[23] 吴桢干,顾明元,张国定. 碳化硼的氧化特性研究[J]. 无机材料学报,1997,12(3): 370-374.
WU Z G, GU M Y, ZHANG G D. Oxidization characteristics of boron carbide[J]. Journal of Inorganic Materials, 1997, 12(3): 370-374.

[24] HAMDANI S, LONGUET C, PERRIN D, et al. Flame retardancy of silicone–based materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009,94(4):465–495.

收稿日期:2022-05-16

Effect of Boron-based Compounds on Properties of Ceramicizable Silicone Rubber Composites

WANG Xiaotian, ZHAO Chenglong, QIN Yan (Wuhan University of Technology, Hubei 430070, China)

Abstract: Effect of the dosage ratio of boron compound $B_1(5\sim10 \ \mu m$ of particle size) $/B_2(2\sim3 \ \mu m$ of particle size) on the physical properties and thermal stability of the ceramicizable silicon rubber composite was studied, and the micromorphology and phase evolution of the ceramic body of the ceramicizable silicone rubber composite at different ablation temperatures were also studied. The results showed that, the tensile strength and elongation at break of the ceramicable silicone rubber composite were the highest when the dosage ratio of boron compound B_1/B_2 was 30/20, 4. 11 MPa and 255% respectively. At a lower ablation temperature ($600 \sim 800 \ C$), with the increase of the dosage ratio of boron compounds B_1/B_2 , the flexural strength of the ceramic body of the ceramicizable silicone rubber composite increased and the linear shrinkage decreased, but their changes were not significant. At a higher ablation temperature ($800 \sim 900 \ C$), the flexural strength of the ceramic body of the ceramicizable silicone rubber composite decreased first and then increased, many liquid substances was generated in the system, a dense ceramic layer was formed, so that the heat transfer was slowed down, the oxidation of the internal materials by oxygen was hindered, the thermal stability of the composite was improved, and the bending strength of the ceramic body increased.

Key words: boron-based compounds; ceramicizable silicon rubber; ceramic body; thermal stability; flexural strength; micromorphology