

硅橡胶复合材料阻燃研究进展

邓 军^{1,2*}, 李 航^{1,2}, 康付如^{1,2}, 吴长林³

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 西安 710054; 2. 西安科技大学 陕西省煤火防治重点实验室, 西安 710054; 3. 惠州赛力珑新材料有限公司, 惠州 516083)

摘要:将功能填料引进到硅橡胶及其复合材料中可以获得特定功能的硅橡胶复合材料, 已经成为近些年研究热点。目前阻燃剂种类繁多, 但是性能比较单一, 这已经不能满足人们的需要。人们在关注硅橡胶复合材料阻燃性能的同时, 也考虑与其它性能兼备以及成本等问题。因此, 本文综述了铂化合物、磷系阻燃剂、阻燃涂层、阻燃填料和微胶囊化阻燃剂等阻燃体系下硅橡胶复合材料的阻燃研究现状, 总结了不同阻燃剂的阻燃机理, 并且给出了其今后的改进方法, 最后对硅橡胶复合材料阻燃研究的发展做了展望。

关键词:硅橡胶复合材料; 阻燃性能; 阻燃机理; 研究进展

引言

硅橡胶自身结构所特有的 Si—O—Si 赋予其良好的耐高低温性能和一定的阻燃性能, 而且硅橡胶燃烧几乎不产生有毒气体, 在电子、航天等领域发挥着重要的作用^[1]。硅橡胶复合材料在现实生活中应用广泛, 集硅橡胶和其它材料优点为一体, 具备优异的热稳定性、绝热性、防潮性, 而且抗电弧、耐候、安全环保, 广泛应用于国防、航空航天、交通运输、医疗卫生、电子工业等领域^[2,3]。

硅橡胶及其复合材料均存在可燃的缺点, 单一地依靠硅橡胶自身的阻燃性能难以满足现实需要。目前在国内外, 硅橡胶及硅橡胶复合材料主要应用于高温、高压等复杂环境中。这对硅橡胶及其复合材料的阻燃性能要求更高, 因此需要对硅橡胶及其复合材料的阻燃机理及其应用方面进行深入研究。

本文将从铂化合物、磷系阻燃剂、涂覆涂层、氢氧化物、可膨胀石墨、微胶囊阻燃等方面来综述硅橡胶及硅橡胶复合材料的研究进展, 旨在介绍在阻燃性能方面的重要发展。

1 铂化合物阻燃

通过添加含量百万分之几的铂化合物, 就可以进行阻燃^[4]。铂及铂化合物的阻燃机理可以概括为促进聚合物链之间发生交联反应, 形成交联结构抑制硅橡胶复合材料的热降解, 进而起到阻燃的作用^[5]。在硅橡胶泡沫或者硅橡胶中单独使用铂化合物阻燃剂, 效果并不理想, 需要与添加物协同使用, 才能达到更好的阻燃效果, 如炭黑、二氧化硅、铈、硼等。

朱薇珍等^[6]采用铂催化剂和陶瓷纤维填料明显提高了硅橡胶泡沫的阻燃性能。邓军^[7]发现, 铂含量对硅橡胶泡沫的阻燃特性明显, 含量为 0.6%(wt)时硅橡胶泡沫的 LOI 达 29.5%, 含量为 0.9%(wt)时稳定性能明显提高。程买增等^[8]发现, 加入白炭黑、二氧化硅以及极少量铂化合物可促进硅橡胶聚合物中生成交联结构, 提高硅橡胶分子的阻燃性能。邬继荣等^[9]采用铂的质量分数为 50×10^{-6} 的氯铂酸作

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.03.001

收稿:2019-05-10;修回:2019-11-13;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51774232);

* 通讯联系人:邓军(1970-),男,四川大竹人,博士生导师,主要从事阻燃材料、煤火灾害防治、城市安全与智慧消防和应急救援等方向的研究和应用。E-mail:dengj518@xust.edu.cn.

催化剂时,燃烧速率为 10.2mm/min,硅橡胶阻燃等级达到 UL-94-V0。Jerschow 等^[10]发现,向硅橡胶中加入铂、铑和 n-2-氨基-3-氨丙基三甲氧硅烷后,可以提高硅橡胶的阻燃性能,LOI 可达到 35.1%。栾乙刚等^[11]制备了中温硫化的陶瓷化硅橡胶,添加适量的铂化合物复配 3 组硫化剂,可以提高硅橡胶的阻燃性能,LOI 为 34.2%。郭传发等^[12]通过添加 20 份铂-硼-硅系阻燃剂,发现硅橡胶复合材料的 LOI 为 43.0%,阻燃等级为 FV-0。马砺等^[13]通过研究不同含量铂催化剂对硅橡胶复合材料阻燃性能的影响,发现随着铂含量(0.2~0.8g)的增加,样本 1~4 的热释放速率明显呈减降低趋势,且 LOI 最高达 29.5%。不同铂添加量的硅橡胶泡沫的热释放速率图如图 1 所示。

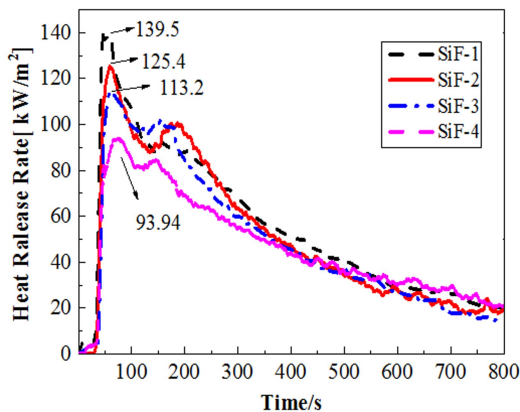


图 1 不同铂催化剂含量硅胶泡沫的热释放速率曲线^[13]

Figure 1 HRR curves of SiF with different Pt content^[13]

铂化合物通过与化合物复配使用,阻燃效果明显,是一种理想的催化剂^[14]。

2 磷系阻燃剂阻燃

磷系阻燃剂作为高效、环保型阻燃剂,主要有聚磷酸铵(APP)、季戊四醇磷酸酯(PEPA)、红磷(RP)等。其阻燃机理是利用阻燃剂的热降解产物,促使聚合物表面迅速脱水炭化,进而形成炭化层,从而阻止产生可燃气体;或者磷系阻燃剂在燃烧温度下分解生成不挥发的玻璃状物质,起到阻燃的作用。

丁勇^[15]用 1 份改性磷酸锆(α -ZrP)和 19 份 APP 复配使用时,对硅橡胶复合材料阻燃性能有很好的协同作用,LOI 达 31.6%,阻燃等级为 UL-94V-0。高峰^[16]用 20 份 PEPA 和 20 份三聚氰胺氰尿酸盐进行复配时,LOI 达到 35.5%,阻燃等级为 UL-94V-0。郭建华等^[17]研究发现,加入阻燃剂 APP 可以提高硅橡胶的阻燃性能,当 APP 用量超过 40 份时,硅橡胶的燃烧等级达到 FV-0 级。罗远芳等^[18]发现添加复配无机离子与 APP 的混合物 25 份,且 1 份改性片层状的 α -ZrP 的阻燃硅橡胶复合材料的阻燃性能最好,LOI 为 32.3%,阻燃等级为 UL-94V-0。王文志等^[19]用 ATH 和 APP/ATH 复配阻燃剂填充硅橡胶,在 100 份硅橡胶中加入 80 份 APP/ATH 复配阻燃剂时,LOI 达 44.0%。Fang 等^[20]把 RP 微胶囊化制备阻燃硅橡胶复合材料,LOI 可达 38.5%,阻燃等级达 UL-94V-0。Yang 等^[21]制备了硅橡胶复合材料,发现在 MDH 和 RP 的作用下有良好的协效阻燃效果,MDH 和 RP 配比为 20/5 时,样本的 LOI 都大于 29.0%,阻燃等级都为 UL-94V-0。

含磷量高、阻燃性能好的磷系阻燃剂由于与聚合物相容性差且具有吸水性,极大程度上限制了在硅橡胶复合材料中的应用。

3 涂覆涂层阻燃

在硅橡胶复合材料上涂覆涂层是近几年新出现的一种高效、环保的阻燃方法,将涂层涂敷在硅橡胶

复合材料上,燃烧过程中形成致密的保护层,使得硅橡胶复合材料与空气隔绝,进而起到阻燃、抑制烟气的效果。

Deng 等^[22]制备了壳聚糖(CH)/多磷酸铵(APP)和壳聚糖(CH)/蒙脱土(MMT)纳米涂层,通过逐层组装方法组装到硅胶泡沫上,阻燃性和抑烟性方面表现出色,且该方法制备的硅橡胶泡沫复合材料成本低,绿色环保^[23,24]。图2为CH/APP和CH/MMT形成过程。道康宁公司以硫化硅橡胶为基体,10份碳化硅、100份二氧化硅、8份碳纤维制作硅橡胶涂层,应用于航天器方面,可耐高温超过1500℃^[25]。

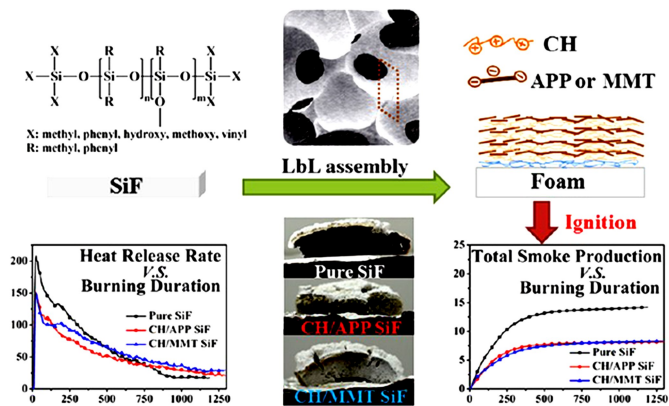


图2 CH/APP和CH/MMT的形成过程^[22]

Figure 2 The formation process of CH/APP and CH/MMT^[22]

对硅橡胶复合材料涂覆涂层的应用及机理,国内外已经做了大量研究。在硅橡胶及硅橡胶复合材料上涂覆阻燃涂层进行阻燃,阻燃效果很好,但是这种技术尚处于起步阶段,为满足更为苛刻的现实需要,仍需要改进^[26]。

4 填料阻燃

4.1 氢氧化物阻燃

以氢氧化铝(ATH)和氢氧化镁(MDH)为代表的氢氧化物的阻燃机理可以概括为高温时释放水分,吸收大量热量,降低可燃材料温度,并且稀释了氧浓度;脱水产物导热性差,可隔绝热量,从而达到阻燃的效果。目前已有大量学者做了研究。

严玉等^[27]通过添加20份ATH时,烧灼量为0.11g,燃烧速度由0.022mm/s减少到0,说明ATH对硅橡胶具有良好的阻燃作用。艾国金等^[28]发现添加60份ATH时,硅橡胶的LOI达到36.3%。张嫵妮等^[29]通过研究将ATH的量从5%增加到25%,发现硅橡胶泡沫阻燃性能增强,LOI增加到34.2%,而且发烟量减少,热稳性提高。盛旭敏等^[30]通过向硅橡胶分别添加ATH和MDH,当添加量达60份时,LOI分别达到36.8%和34.5%。为了提高氢氧化物阻燃效率,相关研究人员研究了改性氢氧化物以及ATH和MDH与阻燃添加剂复配使用的阻燃效果。郭建华等^[31]研究发现MDH对硅橡胶具有良好的阻燃作用,当有机硅处理MDH的用量为80份时,LOI为39.5%。贾丽等^[32]通过研究以改性MDH为阻燃剂的用量对硅橡胶阻燃性能的影响,发现加入50份改性MDH时,硅橡胶的LOI达到了34.2%。李兴建等^[33]发现,ATH/MDH/三聚氰胺磷酸可产生阻燃协同作用,50份阻燃剂MP、4份氢MDH、6份ATH的配方胶料,LOI达到29.8%。张琦等^[34]发现,纳米MDH可以实现硅橡胶复合材料力学性能和阻燃性能的兼顾,当纳米MDH的用量达到150份时,其LOI可达30.0%。Deng等^[35]研究ATH和超细碳酸钙(CC)复配对硅胶泡沫性能的影响,发现单独添加30份时,ATH的热释放速率(HRR)和热释放总量(THR)最低,如图3的SiF7所示。阻燃等级可达到UL-94V-0,LOI增加至35.3%。ATH和碳酸

钙复配使用的阻燃机理如图 4(a)所示。

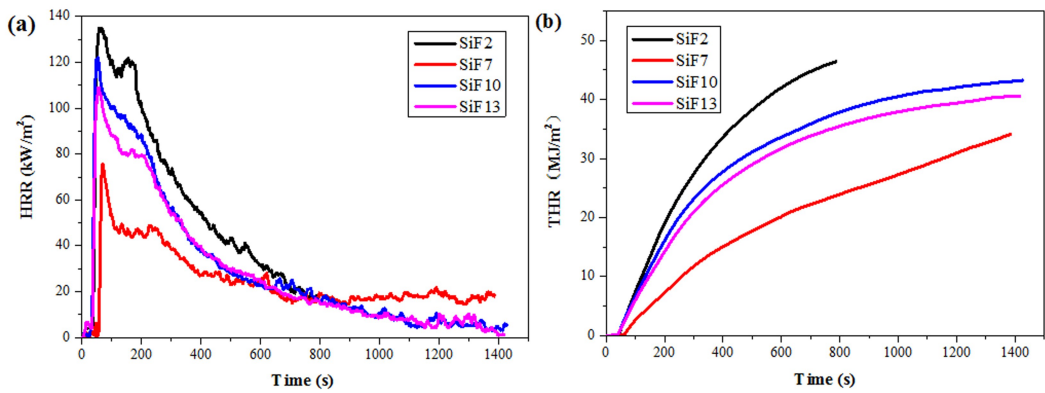


图 3 SiF2、SiF7、SiF10 和 SiF13 的 HRR 和 THR 曲线^[34]
Figure 3 HRR, and THR curves of SiF2, SiF7, SiF10, and SiF13^[34]

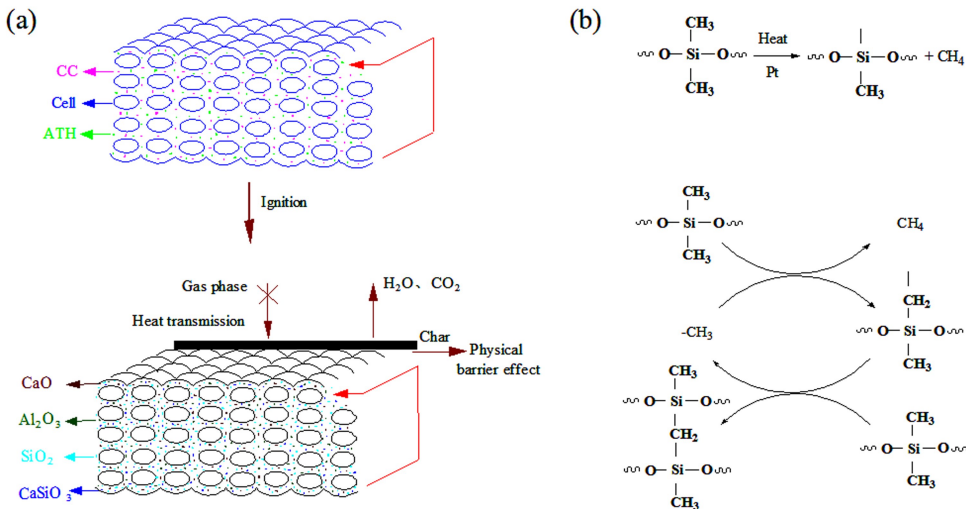


图 4 SiF13 的阻燃机理(a)及(b)铂化合物的阻燃机理^[35]
Figure 4 Flame retardant mechanism of SiF13 (a) and (b) flame retardant mechanism of Pt compounds^[35]

MDH 的热分解脱水温度比 ATH 的要高 100℃左右,因此,单独使用 MDH 的阻燃效果比 ATH 更好。氢氧化物作为添加剂,在硅橡胶复合材料的应用中具有较高的阻燃效果,随着用量的增加,会导致力学性能下降,可通过与阻燃剂复配或改性处理来提高阻燃效果^[36]。

4.2 可膨胀石墨阻燃

可膨胀石墨(EG)因其具有可膨胀性及其耐高温性,得以应用于防火领域。阻燃 EG 在高温下膨胀,能够形成了绝热层,起到隔热效果,是硅橡胶良好的阻燃剂。

Hong 等^[37]制备阻燃 EG/硅橡胶复合材料,结果表明含有 25 份 EG 的复合材料 LOI 在 47.1%~48.3%之间,达到 UL-94V-0 水平。Chen 等^[38]研究 EG 和次磷酸铝对硅橡胶阻燃性的协同效应,发现随着 EG 的加入,防火性能指数(FPI)增加,并且火灾增长指数(FGI)降低,FPI 由 0.11 增加到 0.18,FGI 由 3.82 降到 1.11。孙凤勤^[39]通过加入 20%的 EG 后发现,硅橡胶的阻燃性能有很大的提高,阻燃等级达到 UL-94-V0 级,最大 LOI 为 48.1%,火焰熄灭时间缩短 20%。Wang 等^[40]研究发现,当 ATH/EG 为 1:1 时,LOI 高达 46.2%,具有明显的阻燃效果。Verdejo 等^[41]以 0.25%(wt)的功能化石墨烯片和碳纳米管(CNTs)制备硅橡胶泡沫,当 CNT 的量为 0.8%(wt)时,LOI 可达 29.2%,阻燃等级为 UL-94V-

0。Chen 等^[42]用 EG 来合成功能膨胀石墨(FEG),并将其添加到硅橡胶中,发现当 FEG 含量为 15%时,LOI 为 53.8%,阻燃等级达 UL-94V-0。

目前,EG 作为一种无卤的膨胀型阻燃剂,具有高阻燃效果,而且吸附性好,是一种环保材料,与阻燃剂复配使用在未来具有很好的发展前景。

4.3 其它填料阻燃

常见的阻燃填料包括蒙脱土(MMT)、白云母、硅灰石、水滑石(HT)和氧化石墨烯(GO)。MMT 可以促进成炭,阻隔外界氧气,阻止材料燃烧。硅橡胶泡沫燃烧生成的二氧化硅与添加的白炭黑、云母等可瓷化材料,在燃烧后可形成致密且具有一定强度的耐高温陶瓷层,从而达到阻燃效果,硅灰石的阻燃机理亦可以概括为这种硅橡胶陶瓷化阻燃机理^[43]。HT 在受热时,除了会释放 H_2O 和 CO_2 ,起到降低燃烧气体浓度,隔绝氧气之外,还可以吸收大量热。石墨烯因具有良好的气体阻隔性能,且石墨烯中碳原子以 sp^2 杂化轨道的形式相结合,具有独特的二维碳原子结构,因此可以用来改善聚合物的阻燃性,用作硅橡胶复合材料的增强剂或阻燃剂^[44],GO 是石墨烯的氧化物。

Yang 等^[20]制备硅橡胶/MMT 复合材料,LOI 可达 31.1%,阻燃等级为 UL-94V-0。Li 等^[45]通过添加有机纳米 MMT 来优化硅橡胶复合材料,LOI 最高可达 29.8%,热释放速率降低 40%,阻燃等级为 UL-94V-0。赖亮庆^[46]制备了 MMT/硅橡胶,当添加 6%的 MMT 时,LOI 为 32.7%。许妃娟^[47]将 MMT 与 100 份 ATH 和 40 份三氧化二铁进行复配,发现只需 3 份便可使硅橡胶复合材料阻燃等级达到 UL-94V-0,且无滴落物产生。孙希路等^[48]以白云母/玻璃粉为瓷化填料,研究了该填料对硅橡胶泡沫性能影响,发现白云母/玻璃粉用量低于 3 份时,LOI 高达 24.1%,光通量超过 35%。郝葆华等^[49]通过在硅橡胶中添加 75 份硅灰石,LOI 达到 39.3%,明显提高了阻燃性能。Nicholson 等^[50]发现,在硅橡胶中加入 21.1%的硅灰石,硫化后可制得具有很高阻燃性能的硅橡胶泡沫,并且在燃烧后会形成具有很少裂缝的陶瓷层。Li 等^[51]通过制备 HT/硅橡胶复合材料,发现 HT 添加量为 4%时,LOI 为 30.8%,改性后的硅橡胶复合材料具有良好的阻燃性能。Liu 等^[52]发现,添加阻燃剂 MDH/HT 可显著提高硅橡胶的阻燃性能,当配比为 50/30 时,硅橡胶的 LOI 为 34.1%,垂直燃烧等级可达 FV-2。李洋等^[53]通过制备硅橡胶/GO 复合材料,发现当 GO 用量为 5 份时,LOI 由 22.0%提高至 26.1%,未发生熔滴和发烟现象,阻燃性能显著提高。李哲等^[54]将改性 GO 与 MMT 复合成填料,添加到硅橡胶中,发现只需 5%的复合填料就可以使硅橡胶复合材料的 LOI 提高 25.0%。

陶瓷化聚合物早在 2004 年就作为一种新型阻燃材料,在澳大利亚进行了商业化应用,并获得了授权^[55],这种陶瓷化硅橡胶复合材料在高温燃烧后,会转变成具有一定强度的陶瓷化外壳,并保持良好的阻燃性。阻燃填料种类多,性价比高,在硅橡胶复合材料阻燃应用中应用广泛。

5 微胶囊化阻燃剂阻燃

将阻燃剂微胶囊化是一种新的技术,阻燃微胶囊的囊壁可耐高温和压力,且不与包裹的阻燃剂发生化学反应,受到高温时,囊壁熔融破裂,释放阻燃剂,从而达到阻燃的目的^[56]。阻燃剂的微胶囊化可以改善阻燃剂自身存在的一些缺点,如 APP 与聚合物相容性差、易吸湿;RP 易稀释、易释放有毒气体磷化氢。

很多学者在这一方面进行了研究。Wang 等^[57]通过制备微胶囊,硅橡胶复合材料的 LOI 达到 29.9%,阻燃级别达到 UL-94V-0。李又兵等^[58]用阻燃剂 APP 为囊芯,酚醛树脂为囊材,用微胶囊制备硅橡胶复合材料,LOI 达到 33.1%。史文等^[59]采用物理包裹法进行微胶囊化处理 APP 阻燃剂,并且加入到硅橡胶中,添加 40 份时,硅橡胶的 LOI 达到 30.1%。陈文等^[60]在 100 份硅橡胶中添加 40 份微胶囊化 APP,LOI 为 33.0%,与添加 APP 阻燃的硅橡胶相比,LOI 提高了 6.5%。何程等^[61]通过研究改性 ATH/微胶囊 RP 无卤复合阻燃剂对硅橡胶阻燃性能的影响,发现改性 ATH/微胶囊 RP 无卤复合阻燃剂对硅橡胶具有良好的协同阻燃作用。肖建斌等^[62]通过实验发现在硅橡胶中,RP 含量为 10 份时,LOI

达到 32.0%。Kang 等^[63]以甲基磷酸二甲酯为芯材制备了阻燃微胶囊,随着微胶囊加入量的增加,LOI 不断增大,最大为 31.6%,比纯硅橡胶泡沫的 LOI 提高了 9.7%。邓军等^[64]用微流体技术合成阻燃微胶囊,发现添加 15% (wt) 阻燃微胶囊,硅橡胶泡沫的阻燃等级达到 UL-94-V0,LOI 为 31.8%,HRR 和 THR 分别下降 19.20%和 15.81%,如图 5 和图 6 所示。

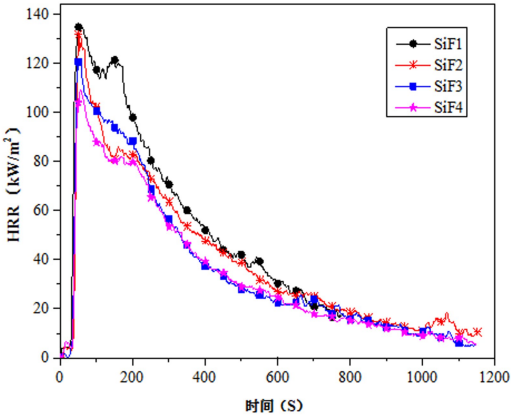


图 5 硅橡胶泡沫材料的 HRR 曲线^[64]

Figure 5 HRR curve of silicone rubber foam material^[64]

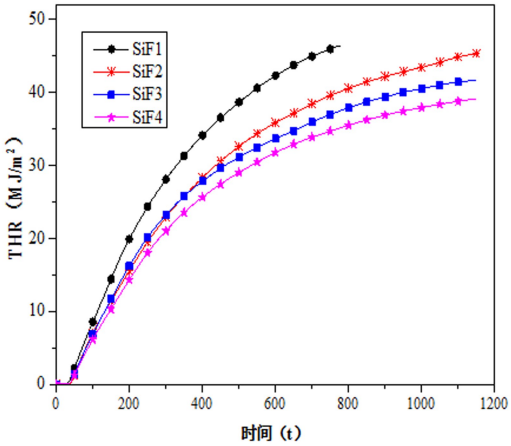


图 6 硅橡胶泡沫材料的 THR 曲线^[64]

Figure 6 THR curve of silicone rubber foam material^[64]

微胶囊化阻燃剂具有高效、低毒、抑烟、环保的特点,目前在硅橡胶泡沫防灭火方面应用广泛,但是微胶囊囊壁和芯材的选择尤为重要,也是未来微胶囊技术发展的突破点。

6 总结

本文通过概述在硅橡胶复合材料阻燃方面应用较多的阻燃剂种类及其阻燃机理,对不同类型阻燃剂复配使用的协同作用研究进展进行了阐述,包括几种新型的阻燃方法,如涂覆涂层、阻燃剂的微胶囊化等。我国阻燃剂生产工业化仍然处于起步阶段,生产技术和生产规模以及质量都与国外有一定差距。目前,我国阻燃剂的应用依然存在着用量大、种类少、效率低等问题,随着人们对硅橡胶复合材料的性能的要求越来越高,硅橡胶复合材料在今后必将朝着更高性能、环保、多功能化的方向发展,这就对阻燃剂在未来的研制中提出了更高的要求,应着重考虑以下几个方面:(1)高效、环保、低烟且经济成本低;(2)与硅

橡胶复合材料具有良好的相容性;(3)同时具备优良的力学、抗静电及阻燃性能;(4)多种阻燃剂协效共同作用。

参考文献:

[1] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, Lopez-cuesta J M, Ganachaud F. Polym Degrad Stab, 2009, 94(4): 465~495.

[2] 来国桥, 李美江. 有机硅化学与工艺. 北京: 化学工业出版社, 2011: 1~3.

[3] 谭珊. 低密度阻燃硅橡胶泡沫的制备与性能研究. 青岛: 青岛科技大学, 2017.

[4] Hayashida K, Ohtani H, Tsuge S, Nakanishi K. Polym Bull, 2002, 48(6): 483~490.

[5] 陆杰, 陈新泰, 尹应乐, 陈绪煌. 化工新型材料, 2016, 44(6): 217~219.

[6] 朱薇珍. 特种橡胶制品, 1989, (3): 38~40.

[7] 邓军, 康付如, 吴长林, 刘志超, 杨昆. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(12): 90~94, 100.

[8] 程买增, 曾幸荣. 世界橡胶工业, 2004, 31(4): 38~42.

[9] 邬继荣, 倪勇, 吴连斌, 来国桥. 有机硅材料, 2004, 4: 10~12, 48.

[10] Wacker Chemie Gmbh (DE). US, 2006142453, 2006—6—29.

[11] 栾乙刚, 杨晓雪, 吕亚非, 江盛玲, 张孝阿. 合成橡胶工业, 2018, 41(1): 36~39.

[12] 郭传发, 刘扬秀. 粘接, 2016, 37(2): 62~64.

[13] 马砺, 杨昆, 蔡周, 康付如, 刘志超, 邓军. 材料导报, 2018, 32(S2): 286~289.

[14] 韦震宇, 张立群, 田明. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 74~80.

[15] 丁勇. 聚磷酸铵及其与无机粒子复配体系阻燃硅橡胶的研究. 广州: 华南理工大学, 2017.

[16] 高峰. 无卤膨胀阻燃室温硫化硅橡胶的制备和研究. 上海: 上海交通大学, 2013.

[17] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 罗权焜. 弹性体, 2011, 21(4): 5~9.

[18] 罗远芳, 丁勇, 薛锋, 贾志欣, 陈勇军, 贾德民. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(11): 63~70.

[19] 王文志, 顾军渭, 钱黄海. 有机硅材料, 2012, 26(1): 30~33.

[20] Fang S L, Hu Y, Song L, Zhan J, He Q L. J Mater Sci, 2008, 43(3): 1057~1062.

[21] Yang L, Hu Y, Lu H D, Song L. J Appl Polym Sci, 2010, 99(6): 3275~3280.

[22] Deng S B, Liao W, Yang J C, Cao Z J, Wang Y Z. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(27): 7239~7348.

[23] Kashiwagi T, Gilman J W, Butler K M, Harris R H, Shields J R, Asano A. Fire Mater, 2000, 24(6): 277~289.

[24] Dow Corning (US). EP, 0116223. 1984—8—22.

[25] 孙彩亮, 魏刚. 弹性体, 2009, 19(5): 55~58.

[26] Pan H F, Wang W, Pan Y, Song, L, Hu, Y, Liew, K. M. Acs Appl Mater Interfaces, 2015, 7(1): 101~111.

[27] 严玉, 段佳巍, 郑家青, 管智岑. 有机硅材料, 2014, 3: 153~156.

[28] 艾国金, 马文石. 有机硅材料, 2007, 6: 313~317, 375.

[29] 张嫵妮, 陈少康, 康付如, 刘志超, 邓军, 冯志超. 中国安全生产科学技术, 2018, 14(5): 155~160.

[30] 盛旭敏, 张卫勤, 邹雄, 王朝虹, 李绍鹤. 特种橡胶制品, 2004, 25(2): 9~11.

[31] 郭建华, 罗昆, 曾幸荣. 有机硅材料, 2006, 20(4): 171~175.

[32] 贾丽, 杨再文, 刘华飞, 刘少杰. 有机硅材料, 2005, 19(2): 17~19.

[33] 李兴建, 张宜恒, 孙道兴. 橡胶工业, 2013, 60(6): 344~350.

[34] 张琦, 胡伟康, 田明, 林桂, 张立群. 橡胶工业, 2004, 51(1): 14~19.

[35] Deng J, Kang F R, Xiao Y, Shu C M, Wang W F, Lai W B, Liu Z C. J Appl Polym Sci, 2019, 53(2): 401~407.

[36] 赵丽, 王立艳, 肖姗姗, 毕菲, 刘家伟, 盖广清. 无机盐工业, 2018, 3: 16~19.

[37] Hong L, Hu X. J Macromol Sci, 2016, 55(2): 175~187.

[38] Chen X L, Song W K, Liu J B, Jiao C M, Qian Y. J Therm Anal Calorim, 2015, 120(3): 1819~1826.

[39] 孙凤勤, 洪玲. 化学通报, 2011, 74(4): 376~379.

[40] Wang H Y, Tian J. J Wuhan Univ Technol, 2013, 28(4): 706~709.

[41] Verdejo R, Saiz-Arroyo C, Carretero-Gonzalez J, Barroso-Bujans F, Rodriguez-Perez M A, Lopez-Manchado M A. Eur Polym J, 2008, 44(9): 2790~2797.

[42] Chen X L, Zhuo J L, Song W K, Jiao C M, Qian Y, Li S X. Polym Adv Technol, 2015, 25(12): 1530~1537.

[43] Hanu L G, Simon G P, Mansouri J, Burford R P, Cheng Y B. J Mater Process Technol, 2004, 153~154(1): 401~407.

[44] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. Science, 2004, 306

(5696); 666~669.

[45] Li X J, Yang Z J, Yao J G, Zhang Y H. J Macromol Sci, 2015, 54(10): 1282~1296.

[46] 赖亮庆, 钱黄海, 苏正涛, 王景鹤. 有机硅材料, 2008, 22(1): 24~27.

[47] 许妃娟, 邱祖民, 刘钟薇. 化工新型材料, 2010, 38(10): 116~119.

[48] 孙希路, 刘春霞, 李刚, 辛帅, 马凤国. 有机硅材料, 2017, 31(4): 257~262.

[49] 郝葆华, 齐士成, 张孝阿, 江盛玲, 吕亚非, 栾乙刚. 橡胶工业, 2018, 65(3): 289~293.

[50] Dow Corning(US). US, 6084002. 2000—7—4.

[51] Li G C, Wang P. Polym Mater Sci Eng, 2010, 26(6): 145~147.

[52] 刘昌伟, 张红霞, 郝德昆, 姚琴. 广州化工, 2018, 46(21): 38~40.

[53] 李洋, 翟文涛, 张利华, 郑文革. 合成橡胶工业, 2016, 39(2): 125~128.

[54] 李哲, 曹留烜, 李宁. 厦门大学学报(自然科学版), 2018, 265(4): 148~155.

[55] Polymers Australia Pty Ltd, Alexander, Gramem. Cheng Y B, Paul B R, Jaleh M, Christopher W, Willis B K, Dayananda P D R, Iven I. AU, WO2004088676. 2004—10—14.

[56] Liu H, Zhang B, Han J. Polym Plast Technol Eng, 2017, 57(11): 1139~1149.

[57] Wang N, Wu Y H, Mi L, Zhang J, Li X R, Fang Q H. J Therm Anal Calorim, 2014, 118(1): 349~357.

[58] 重庆理工大学. 中国, CN103627221A. 2014—3—12.

[59] 史文. 无卤阻燃硅橡胶及其复合材料结构与性能研究. 重庆: 重庆理工大学, 2014.

[60] 陈文, 盛旭敏, 杨朝龙, 史文, 李敬媛, 李义兵. 化工新型材料, 2015, 8: 213~215.

[61] 何程, 杨俊坤, 许培俊, 赵明. 橡胶工业, 2018, 65(7): 761~764.

[62] 肖建斌, 张军. 特种橡胶制品, 2005, 26(6): 17~20.

[63] Kang F R, Deng J, Jiao D S, He L Q, Wang W F, Liu Z C. Polym Adv Technol, 2019, 30(5): 1269~1278.

[64] 邓军, 康付如. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2019, 34(1): 1~6.

Progress in Flame Retardant Technology for Silicone Foams

DENG Jun^{1,2*}, LI Hang^{1,2}, KANG Fu-ru^{1,2}, WU Chang-lin³

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;
2. Shanxi Key Laboratory of Prevention and Control of Coal Fire, Xi'an University of Science and
Technology, Xi'an 710054, China; 3. Salirone New Materials Co., Ltd., Huizhou 516083, China)

Abstract: The application of functional fillers into silicone rubber and its composite materials to obtain specific functions of silicone rubber composite materials has become a research hotspot in recent years. At present, there are many kinds of flame retardants, but the performance is relatively simple, which can not meet the needs of people. While the flame retardant properties of silicone rubber composites have attracted attention, other issues such as performance and cost have also been considered. Therefore, the flame retardant research status of silicone rubber composites mixed with flame retardants such as platinum compounds, phosphorus flame retardants, flame retardant coatings, flame retardant fillers and microencapsulated flame retardants are discussed. The flame retardant mechanisms of different flame retardants are summarized, then its future improvement methods are pointed out. At last, the development of flame retardant research on silicone rubber composites is prospected.

Key words: Silicone rubber composites; Flame retardancy; Flame retardant mechanism; Research progress