

# 低熔点玻璃粉/硅橡胶可瓷化复合材料的制备与性能

田挺胜, 张 军\*  
(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:**以硅橡胶为基体、低熔点玻璃粉为填料制备高温可瓷化硅橡胶复合材料,并对其结构与性能进行研究。结果表明:经偶联剂 KH-560 包覆的玻璃粉在硅橡胶中的分散性获得改善,拉伸强度提高;玻璃粉/硅橡胶复合材料在 400~700 ℃的热空气中加热 1 h 即可瓷化,填料的表面处理对复合材料的瓷化效果无明显影响。

**关键词:**硅橡胶;低熔点玻璃粉;可瓷化复合材料;表面处理

**中图分类号:**TQ333.93;TQ336.4+2   **文献标志码:**A   **文章编号:**1000-890X(2015)05-0273-05

可瓷化概念最早于 2004 年被 L. Hanu 等<sup>[1]</sup>提出,在硅橡胶基体中加入矿物粉末填料等可制备可瓷化高分子复合材料<sup>[2]</sup>,该材料在常温下具备硅橡胶的基本特性,在高温(如 500~700 ℃)下形成坚硬的陶瓷状物质<sup>[3]</sup>。L. Hanu 等<sup>[4]</sup>在有机硅中分别加入云母、玻璃粉和氧化铁及其组合物,研究了不同填料对复合材料热稳定性和燃烧性能的影响。我国也有不少有关可瓷化材料研究的报道<sup>[5-10]</sup>。

本工作采用低熔点玻璃粉填充硅橡胶制备可瓷化硅橡胶复合材料,研究玻璃粉品种、偶联剂表面改性对复合材料微观结构、物理性能、电性能和耐烧蚀性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

硅橡胶,牌号 110-2,南京高目橡胶研究所提供;硫化剂 DCP,中国石化上海高桥分公司产品;偶联剂 KH-560,南京曙光化学有限公司产品;1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>玻璃粉(熔点分别为 450~500 和 350~400 ℃),自制。

### 1.2 试验配方

试验配方如表 1 所示。

### 1.3 主要设备与仪器

SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;MDR-2000型智能电脑型硫化仪,无锡市蠡园

表 1 试验配方

| 组 分                | 配方编号           |                |                |                |                |                |                |                |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                    | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> |
| 1 <sup>#</sup> 玻璃粉 | 0              | 300            | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| 2 <sup>#</sup> 玻璃粉 | 0              | 0              | 300            | 300            | 300            | 300            | 300            | 300            |
| 偶联剂 KH-560         | 0              | 0              | 0              | 3              | 6              | 9              | 12             | 15             |

注:配方其余组分和用量为硅橡胶 100,硫化剂 DCP 1。  
电子化工设备有限公司产品;XLB-D 350×350×2 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT5254 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;ZC36 型超高电阻微电流测试仪,上海精密科学仪器有限公司产品;Nicolet IS5 型傅里叶转换红外光谱(FTIR)仪,美国 Thermo Fisher 公司产品;JSM-5900 型扫描电子显微镜(SEM),日本 JEOL 公司产品。

### 1.4 试样制备

(1)改性玻璃粉。将一定量的偶联剂 KH-560(玻璃粉质量的 1%~5%)溶解于一定量的乙醇中,搅拌均匀后加入玻璃粉,在 60 ℃恒温槽中搅拌处理 90 min,最后将玻璃粉溶液自然风干后放入烘箱中干燥至恒质量。

(2)硫化胶。将硅橡胶置于开炼机上,塑炼包辊后加入硫化剂 DCP 和玻璃粉,待玻璃粉在橡胶中初步分散后进行 2~3 次薄通、打包,混匀后下片冷却待用。胶料采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为 160 ℃/10 MPa×8 min。

### 1.5 测试分析

#### 1.5.1 耐烧蚀性能

将一定质量的玻璃粉或硫化胶分别放入小坩

作者简介:田挺胜(1990—),男,浙江缙云人,南京工业大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的改性研究。  
\* 通信联系人

锅里,并置于马弗炉中于 300,400,500,600,700 和 800 ℃下烧蚀 1 h,取出坩埚干燥冷却至恒质量并用数码相机拍照。

1.5.2 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖珍硬度计压入硬度试验方法》进行测试;拉伸强度和撕裂强度采用电子拉力机分别按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试,采用直角形试样,拉伸速率为 500 mm·min<sup>-1</sup>。

1.5.3 电性能

表面电阻率和体积电阻率按 GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能和耗散性能电阻率的测定》进行测试。

1.5.4 FTIR 分析

复合材料的 FTIR 谱采用 FTIR 仪进行测试。将纯化后样品涂敷于溴化钾片表面进行 FT-IR 测试,扫描范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。

1.5.5 SEM 分析

复合材料在液氮中淬断并对其横断面进行喷金处理,采用 SEM 观察玻璃粉在硅橡胶中的分散情况并拍照,加速电压为 15 kV。

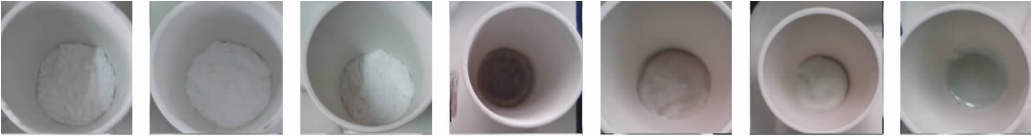
2 结果与讨论

2.1 未改性玻璃粉及其填充复合材料的性能

2.1.1 耐烧蚀性能

图 1 和 2 所示分别为 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 玻璃粉在不同温度下烧蚀 1 h 之后的数码照片。

从图 1 和 2 可以看出,1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 玻璃粉在



从左至右烧蚀温度分别为 25,300,400,500,600,700 和 800 ℃。

图 1 1<sup>#</sup> 玻璃粉烧蚀 1 h 后的数码照片



注同图 1。

图 2 2<sup>#</sup> 玻璃粉烧蚀 1 h 后的数码照片

300~800 ℃加热过程中均有收缩,尤其是 1<sup>#</sup> 玻璃粉在温度高于 500 ℃时体积变化更加显著,同时成瓷效果也比较明显。

表 2 所示为两种玻璃粉在不同温度下烧蚀 1 h 后的质量保持率。

| 表 2 两种玻璃粉烧蚀 1 h 后的质量保持率 % |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 玻璃粉编号                     | 温度/℃ |      |      |      |      |      |
|                           | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  |
| 1 <sup>#</sup>            | 99.7 | 99.7 | 99.4 | 99.5 | 99.4 | 99.5 |
| 2 <sup>#</sup>            | 99.4 | 99.3 | 98.9 | 98.9 | 98.8 | 99.0 |

从表 2 可以看出,两种玻璃粉烧蚀 1 h 后的质量保持率均较高,适合填充硅橡胶制备耐高温复合材料。

2.1.2 物理性能和电性能

表 3 所示为未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能和电性能。

从表 3 可以看出,与硅橡胶硫化胶相比,未改

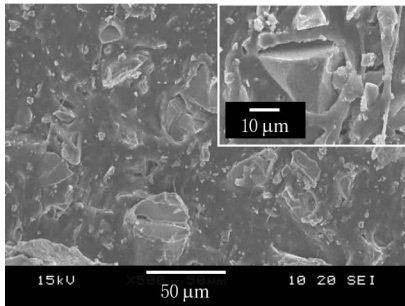
表 3 未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能和电性能

| 项 目                             | 配方编号           |                |                |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                 | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | B <sub>1</sub> |
| 邵尔 A 型硬度/度                      | 18             | 45             | 36             |
| 拉伸强度/MPa                        | 0.36           | 0.54           | 0.62           |
| 拉断伸长率/%                         | 109            | 32             | 33             |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )      | 2              | 2              | 3              |
| 表面电阻率×10 <sup>-11</sup> /Ω      | 49             | 570            | 4.9            |
| 体积电阻率×10 <sup>-12</sup> /(Ω·cm) | 1 200          | 190            | 0.011          |

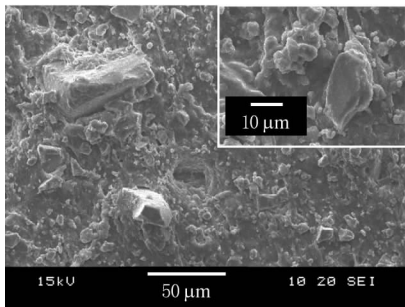
性玻璃粉/硅橡胶复合材料的拉伸强度增大,拉断伸长率和体积电阻率略有减小。2<sup>#</sup> 玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能优于 1<sup>#</sup> 玻璃粉/硅橡胶复合材料。

2.1.3 SEM 分析

图 3 所示为未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的 SEM 照片。



(a) A<sub>2</sub> 配方(1<sup>#</sup> 玻璃粉)



(b) B<sub>1</sub> 配方(2<sup>#</sup> 玻璃粉)

放大 500 倍。

图 3 未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的 SEM 照片

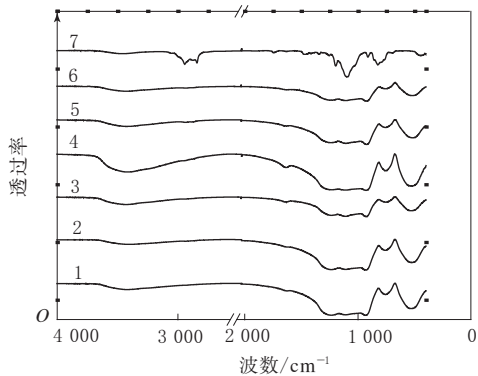
从图 3 可以看出,1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup> 玻璃粉的颗粒尺寸不同,在橡胶中的分布也不相同。1<sup>#</sup> 玻璃粉尺寸较大,在橡胶基体中有团聚的现象,可能会诱导产生应力集中,因此 1<sup>#</sup> 玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能较差(表 3)。2<sup>#</sup> 玻璃粉颗粒尺寸较小,在硅橡胶中分布较均匀。1<sup>#</sup> 玻璃粉/硅橡胶复合材料的成瓷效果明显,但复合材料的形状变化较大。后续试验选择 2<sup>#</sup> 玻璃粉进行。

2.2 改性玻璃粉及其填充复合材料的性能

2.2.1 FTIR 分析

图 4 所示为未改性和改性 2<sup>#</sup> 玻璃粉/硅橡胶复合材料和偶联剂 KH-560 的 FTIR 谱。

从图 4 可以看出,偶联剂 KH-560 在 2 944 和 2 841  $\text{cm}^{-1}$  处均出现特征吸收峰,这主要归因



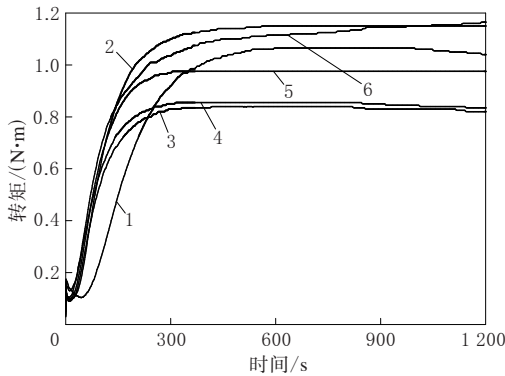
配方编号:1—B<sub>1</sub>;2—B<sub>2</sub>;3—B<sub>3</sub>;4—B<sub>4</sub>;5—B<sub>5</sub>;6—B<sub>6</sub>;  
7—偶联剂 KH-560。

图 4 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料和偶联剂 KH-560 的 FTIR 谱

于烷基链 C—H 伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。对比未改性与偶联剂改性玻璃粉的 FTIR 谱,改性玻璃粉呈现了一些属于偶联剂的特征峰,主要为 2 960 ~ 2 850  $\text{cm}^{-1}$  处的亚甲基 C—H 特征峰,其他位置的峰不明显,这说明偶联剂已成功包覆到玻璃粉表面。

2.2.2 硫化特性

图 5 所示为未改性和改性玻璃粉/硅橡胶胶料的硫化曲线,硫化数据如表 4 所示。



配方编号:1—B<sub>1</sub>;2—B<sub>2</sub>;3—B<sub>3</sub>;4—B<sub>4</sub>;5—B<sub>5</sub>;6—B<sub>6</sub>。

图 5 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶胶料的硫化曲线

从图 5 和表 4 可以看出:随着偶联剂用量的增大,胶料的最小转矩变化不大,最大转矩先下降后上升;胶料的焦烧时间和硫化时间均明显缩短。

2.2.3 物理性能和电性能

表 5 所示为未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能和电性能。

从表 5 可以看出,与未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料相比,改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理

表 4 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶胶料的硫化特性

| 项 目                   | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                       | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> |
| M <sub>L</sub> /(N·m) | 0.10           | 0.10           | 0.09           | 0.11           | 0.10           | 0.13           |
| M <sub>H</sub> /(N·m) | 1.06           | 1.15           | 0.84           | 0.85           | 0.97           | 1.09           |
| t <sub>10</sub> /s    | 88             | 49             | 39             | 32             | 36             | 38             |
| t <sub>90</sub> /s    | 307            | 198            | 190            | 181            | 181            | 231            |

表 5 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的物理性能和电性能

| 项 目                                 | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                     | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> |
| 邵尔 A 型硬度/度                          | 36             | 59             | 62             | 63             | 65             | 68             |
| 拉伸强度/MPa                            | 0.62           | 2.05           | 0.90           | 1.08           | 1.92           | 1.51           |
| 拉断伸长率/%                             | 33             | 102            | 118            | 133            | 105            | 107            |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )          | 3              | 5              | 4              | 4              | 5              | 5              |
| 表面电阻率×10 <sup>-11</sup> /Ω          | 4.9            | 5.5            | 3.2            | 7.8            | 2.3            | 8.9            |
| 体积电阻率×10 <sup>-10</sup> /<br>(Ω·cm) | 1.1            | 1.0            | 2.7            | 3.1            | 1.7            | 2.9            |

性能提高。这表明偶联剂改性玻璃粉与硅橡胶的界面粘合力提高。其中采用 3 份偶联剂改性的玻璃粉/硅橡胶复合材料的综合性能较好。

2.2.4 耐烧蚀性能

图 6 所示为未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料在不同温度下烧蚀 1 h 后的数码照片,烧蚀后的质量保持率如表 6 所示。

从图 6 可以看出:改性玻璃粉/硅橡胶复合材料在 400~700 ℃下具有较好的可瓷化性能;改性玻璃粉/硅橡胶复合材料在高温烧蚀下形状保持性比未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料好,且烧蚀过后的生成物均具有一定硬度,片层之间相互粘连,性状类似于陶瓷。

从表 6 可以看出,与未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料相比,改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的质量保持率有所减小。这可能是由于偶联剂 KH-560 在烧蚀过程中质量损失变大所致。当偶联剂用量相同时,烧蚀温度对复合材料质量保持率影响不大,这是因为偶联剂 KH-560 为小分子物质,而 400 ℃已超过了其沸点。

2.2.5 微观结构

图 7~9 所示为未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料的 SEM 照片。

从图 7~9 可以看出,与未改性玻璃粉/硅橡胶复合材料相比,改性玻璃粉在硅橡胶中的分散



从左至右配方编号依次为 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub> 和 B<sub>6</sub>。

图 6 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料在不同温度下烧蚀 1 h 后的数码照片

表 6 未改性和改性玻璃粉/硅橡胶复合材料烧蚀 1 h 后的质量保持率 %

| 温度/℃ | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|      | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> | B <sub>4</sub> | B <sub>5</sub> | B <sub>6</sub> |
| 400  | 76.3           | 75.4           | 75.8           | 75.0           | 74.1           | 74.8           |
| 500  | 76.4           | 75.4           | 75.5           | 74.7           | 73.9           | 74.6           |
| 600  | 76.2           | 75.1           | 75.3           | 74.5           | 73.7           | 74.3           |
| 700  | 76.2           | 75.1           | 75.2           | 74.4           | 73.6           | 74.1           |

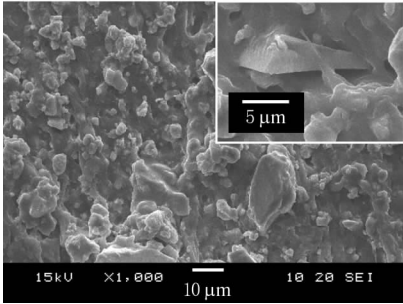
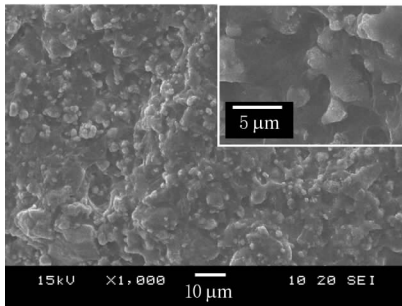
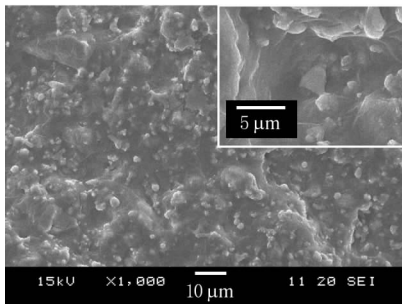


图 7 未改性玻璃粉/硅橡胶(B<sub>1</sub>)复合材料的 SEM 照片性明显提高,玻璃粉颗粒变小,改性玻璃粉较均匀地分散在硅橡胶基体中。这也是偶联剂表面改性后导致硅橡胶复合材料物理性能提高的原因。

图8 改性玻璃粉/硅橡胶(B<sub>3</sub>)复合材料的SEM照片图9 改性玻璃粉/硅橡胶(B<sub>5</sub>)复合材料的SEM照片

### 3 结论

(1)两种低熔点玻璃粉在300~800℃下烧蚀1 h后的质量保持率均较高,适合填充硅橡胶制备耐高温复合材料。

(2)偶联剂表面改性玻璃粉在硅橡胶基体中的分散性提高,物理性能改善。

(3)玻璃粉/硅橡胶复合材料在400~700℃的热空气中加热1 h即可瓷化,填料表面改性对

硅橡胶复合材料的瓷化效果无明显影响。

### 参考文献:

- [1] Hanu L, Simon G, Mansouri J, et al. Development of Polymer-Ceramic Composites for Improved Fire Resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153(10): 401-407.
- [2] 苏柳梅, 崔昌华, 尚用甲, 等. 可瓷化高分子复合防火材料的研究进展[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(5): 290-294.
- [3] 梁喆, 赵源, 彭小弟. 陶瓷化耐火硅橡胶的应用进展[J]. 有机硅材料, 2007, 21(4): 234-235.
- [4] Hanu L G, Simon G P, Cheng Y B. Thermal Stability and Flammability of Silicone Polymer Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6): 1373-1379.
- [5] 邵海彬, 张其土, 吴丽, 等. 可瓷化硅橡胶的制备与性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2011, 33(1): 48-51.
- [6] 韦震宇, 邹华, 张立群, 等. 硅橡胶阻燃及成炭性能研究[J]. 特种橡胶制品, 2011, 32(2): 15-20.
- [7] 苏柳梅, 樊星, 尤红梅, 等. 硅橡胶/黏土可瓷化复合材料的热行为及微观结构[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2011, 16(6): 856-863.
- [8] 梁器, 彭小弟, 赵源. 新型陶瓷化耐火硅橡胶的探索性研究[J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(1): 19-21.
- [9] 彭小弟, 夏亚芳, 刘军. 一种新型陶瓷化高分子复合耐火硅橡胶耐火电缆的研制[J]. 电线电缆, 2007(4): 28-29.
- [10] 张泽鸿. 硅橡胶绝缘耐火电缆的开发与研究[J]. 电线电缆, 2005(3): 10-13.
- [11] Herrera N N, Letoffe J M, Putaux J L, et al. Aqueous Dispersions of Silane-functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-based Polymer/Clay Nanocomposites[J]. Langmuir, 2004, 20(5): 1564-1571.

收稿日期: 2014-11-17

## Preparation and Properties of Low Melting Point Glass Powder/Silicone Rubber Ceramifying Composites

TIAN Ting-sheng, ZHANG Jun

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Using silicone rubber as matrix and low melting point glass powder as filler, the silicone rubber ceramifying composites were prepared, and the structure and properties of the composites were investigated. The results showed that, the dispersion of low melting point glass powder in silicone rubber was improved after treatment by silane coupling agent KH-560 and the tensile strength of the composites increased. When the low melting point glass/silicone rubber composites were heated at 400~700℃ in the air for about 1 hour, the composites were transformed to ceramic. In addition, the behavior of ceramic transformation was not affected by filler surface treatment.

**Key words:** silicone rubber; low melting point glass powder; ceramifying composite; surface treatment