

文章编号: 1008-9357(2026)02-0139-11

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20260108001

## 聚硼硅氧烷协同铂化合物对可陶瓷化硅酮密封胶阻燃与防火性能的影响

沙睿琪<sup>1</sup>, 苏耀卓<sup>2</sup>, 许琳琼<sup>3</sup>, 叶文杰<sup>2</sup>, 韩金<sup>1</sup>, 杨成武<sup>2,3</sup>, 赵永青<sup>2</sup>

(1. 浙江工业大学材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 3. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:** 为提升可陶瓷化硅酮密封胶(CSS)的阻燃性能与陶瓷化效果,以 $\alpha,\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS)与硼酸(BA)为原料合成聚硼硅氧烷(PBS),通过共混法制备CSS/Pt/PBS复合材料(Pt:卡尔斯特铂化合物),系统研究PBS与Pt协同作用对CSS/Pt/PBS复合材料力学性能、热稳定性、阻燃性能及陶瓷化性能的影响。结果表明:PBS与Pt协同使CSS/Pt/PBS复合体系的阻燃性能进一步提升,极限氧指数(LOI)提升至40.5%,垂直燃烧等级达UL94 V-0级,峰值热释放速率较纯CSS降低了66.1%。高温烧蚀后,该体系形成致密连续陶瓷层,800℃和1200℃下三点弯曲强度分别达12.94 MPa和40.07 MPa,防火测试试样背面平均温度低至90.1℃,展现出优异的结构完整性与防火性能。

**关键词:** 硅酮密封胶; 聚硼硅氧烷; 铂化合物; 阻燃性能; 可陶瓷化

中图分类号: TQ436.6

文献标志码: A

## Effect of Polyborosiloxane Synergy with Platinum Compounds on Flame Retardancy and Fire Resistance of Ceramifiable Silicone Sealant

SHA Ruiqi<sup>1</sup>, SU Yaozhuo<sup>2</sup>, XU Linqiong<sup>3</sup>, YE Wenjie<sup>2</sup>, HAN Jin<sup>1</sup>, YANG Chengwu<sup>2,3</sup>, ZHAO Yongqing<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China)

**Abstract:** To improve the flame retardancy and ceramization efficiency of ceramifiable silicone sealant (CSS), polyborosiloxane (PBS) was synthesized using  $\alpha,\omega$ -dihydroxy polydimethylsiloxane (PDMS) and boric acid as raw materials. CSS/Pt/PBS composites (Pt: Karstedt's platinum compound) were prepared by the blending method. The synergistic effect of PBS and Pt on the mechanical properties, thermal stability, flame retardancy, and ceramization performance of the composites was systematically investigated. Results indicate that the synergistic effect of PBS and Pt endows the CSS/Pt/PBS composite system with optimal flame retardancy. The limiting oxygen index (LOI) increases to 40.5%, the vertical burning rating

收稿日期: 2026-01-08

基金项目: 宁波市青年科技创新领军人才项目(2023QL051); 宁波市北仑区关键核心技术攻关项目(2024BLG01)

作者简介: 沙睿琪(2001—), 男, 硕士生, 研究方向为有机硅材料先进加工技术。E-mail: sharuiqi@nimte.ac.cn

通信联系人: 赵永青, E-mail: zhaoyongqing@nimte.ac.cn; 许琳琼, E-mail: xulingqiong@nbu.edu.cn

引用格式: 沙睿琪, 苏耀卓, 许琳琼, 叶文杰, 韩金, 杨成武, 赵永青. 聚硼硅氧烷协同铂化合物对可陶瓷化硅酮密封胶阻燃与防火性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 139-149.

**Citation:** SHA Ruiqi, SU Yaozhuo, XU Linqiong, YE Wenjie, HAN Jin, YANG Chengwu, ZHAO Yongqing. Effect of Polyborosiloxane Synergy with Platinum Compounds on Flame Retardancy and Fire Resistance of Ceramifiable Silicone Sealant [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 139-149.

reaches UL94 V-0, and the peak heat release rate is reduced by 66.1% compared with that of pure CSS. After high-temperature ablation, the system forms a dense and continuous ceramic layer. The three-point bending strength at 800 °C and 1200 °C are 12.94 MPa and 40.07 MPa, respectively, and the average backside temperature during the fire resistance test is as low as 90.1 °C, demonstrating excellent structural integrity and fire resistance performance.

**Key words:** silicone sealant; polyborosiloxane; platinum compound; flame retardancy performance; ceramifiable

硅酮密封胶凭借优异的耐高低温性、耐候性及粘接性能,广泛应用于建筑、电子、航空航天等领域<sup>[1-5]</sup>。然而,传统硅酮密封胶的阻燃等级较低,燃烧时易产生熔滴并释放有毒烟雾,高温下仅生成松散的二氧化硅残炭层,难以满足光伏组件边框密封、新能源汽车电池包防火等高端应用场景的需求<sup>[6]</sup>。可陶瓷化硅酮密封胶(CSS)可在高温下通过有机-无机转化形成致密陶瓷体,维持结构完整性并阻隔热量与氧气传输,在核电、航天等高危耐火领域具有广阔的应用前景<sup>[7-9]</sup>。目前,提升CSS性能的关键在于优化成瓷填料体系与阻燃协效剂。硅藻土、高岭土等基础成瓷填料来源广、成瓷稳定,但单独使用易受热产生裂纹,导致陶瓷层致密性不足<sup>[10,11]</sup>;玻璃粉成瓷性好,但体积收缩严重;云母粉则易出现过度膨胀现象<sup>[10,12]</sup>。硼酸锌、氢氧化镁等阻燃填料单一添加时阻燃效率有限,与成瓷填料协同性差,难以兼顾阻燃与陶瓷化需求<sup>[13]</sup>。闫玮等<sup>[14]</sup>将锂瓷石粉与硼砂复配,提升了可陶瓷化硅橡胶力学性能,加速烧结并形成均匀硼硅陶瓷结构。

聚硼硅氧烷(PBS)含高键能Si—O—B结构,兼具硅氧烷耐候性与硼化物阻燃性,高温下可形成熔融液相,促进陶瓷化并减少质量损失<sup>[15,16]</sup>。卡尔斯特铂化合物(Pt)作为硅氢加成高效催化剂,能催化硅氧烷主链交联,抑制易燃小分子生成,提升阻燃效果<sup>[17,18]</sup>。Yin等<sup>[19]</sup>证实,苯并三唑保护的Pt可促进残基形成三维交联网络,强化炭层防护;Deng等<sup>[20]</sup>利用Pt与氢氧化铝、碳酸钙协同,显著提升硅酮泡沫阻燃、抑烟及热稳定性;Chen等<sup>[21]</sup>将聚硅氮烷与Pt复配,有效改善硅橡胶耐漏电起痕性能。现有研究表明:单一成瓷填料难以平衡致密性与体积稳定性,易出现裂纹、收缩或过度膨胀;传统阻燃-成瓷填料协同效率低,无法同步满足双重性能需求。目前,相关文献虽证实了PBS与Pt的应用价值,但两者协同调控CSS性能的研究较少,协同机制阐释不充分。

本文采用平衡缩聚法合成PBS,将其与Pt协同引入密封胶体系,制备高性能阻燃CSS,探究两者协同对材料力学、热稳定、阻燃及陶瓷化性能的影响机制,为高端防火领域应用提供理论与技术支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

$\alpha,\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(PDMS):工业级,25 °C黏度80 Pa·s,江西蓝星星火有机硅有限公司;二甲基硅油:工业级,25 °C黏度350 mPa·s,陶氏化学(中国)有限公司;铝矾土:工业级,巩义市钰霖耐火材料有限公司;高岭土:工业级,巩义市钰霖耐火材料有限公司;硼酸锌(ZB):分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;气相白炭黑:工业级,比表面积150 m<sup>2</sup>/g,型号LM150,卡博特蓝星化工(江西)有限公司;氢氧化镁(MH):分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;硼酸(BA):分析纯,纯度99.9%,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲基三丁酮肟基硅烷、乙烯基三丁酮肟基硅烷:工业级,安徽硅宝有机硅新材料有限公司; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;Pt:工业级,XM-3030-1型,东莞市协美有机硅科技有限公司。

### 1.2 测试与表征

红外光谱仪(美国Agilent公司Cary660+620型):对PDMS、PBS样品进行衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)测试,扫描范围400~4000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数32次,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。核磁共振波谱仪(德国Bruker公司AVANCE III 400 MHz型):以氘代氯仿为溶剂溶解样品PDMS、PBS,测试其核磁共振硼谱(<sup>11</sup>B-NMR)。凝胶渗透色谱仪(美国Agilent公司1260 HT Infinity II型):以三氯甲烷为溶剂溶解样品PDMS、PBS,采用凝胶渗透色谱法(GPC)测试其分子量。热重分析仪(德国耐驰公司TG2091F型):在空气气氛下,用热重分析法(TG)对样品热稳定性进行测试,升温速率10 °C/min,温度范围50~800 °C。万能材料试验机(德国Zwick公司Z1.0型,1 kN):依据GB/T 528—2009标准测试硅酮密封胶拉伸性能,样条尺寸25 mm×4 mm×3 mm,测试

速率 200 mm/min。万能材料试验机(英国 Instron 公司 5567 型, 30 kN): (1)依据 GB/T 13477.8—2002 标准测试粘接性能, 样条尺寸 50 mm×12 mm×12 mm, 测试速率 5 mm/min; (2)依据 GB/T 9341—2008 标准对煅烧后陶瓷残余物进行三点弯曲强度测试, 加载速率 0.5 mm/min, 样条尺寸 80 mm×10 mm×4 mm。水平-垂直燃烧测定仪(苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司 5202 型): 依据 GB/T 10707—2008 标准测试硅酮密封胶阻燃等级, 样条尺寸 130 mm×13 mm×3 mm。氧指数测定仪(苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司 580-1 型): 依据 GB/T 10707—2008 标准测试硅酮密封胶极限氧指数(LOI), 样条尺寸 100 mm×6.5 mm×3 mm。锥形量热仪(中国苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司 6801 型): 测试硅酮密封胶燃烧性能, 样品尺寸 100 mm×100 mm×3 mm, 热流量 50 kW/m<sup>2</sup>。马弗炉(安徽贝意克设备技术有限公司 MF-1200C-M 型): 升温速率 10 °C/min, 温度范围 25~1200 °C, 用于陶瓷残余物煅烧。X 射线多晶衍射仪(德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE DAVINCI 型): 扫描范围为 5°~90°, 使用 CuK $\alpha$  射线以 5(°)/min 的扫描速率进行测试。扫描电子显微镜(SEM, 日本 Hitachi 公司 S4800 型): 对喷铂处理后的陶瓷残余物断面进行微观结构观察, 样品需先黏附在导电胶上。红外热成像仪(美国 Fluke 公司 TiS20+型): 依据 GB 23864—2009 标准测试防火性能, 固定丁烷气体喷枪火焰长度 80 mm, 以火焰外焰烧蚀样品 20 min, 样品为涂敷在铁板表面的硅酮密封胶, 尺寸 100 mm×100 mm×4 mm, 配合红外热成像仪测试样品背面温度。

### 1.3 材料制备

1.3.1 PBS 的制备<sup>[15]</sup> PBS 的合成机理如图 1 所示。将 3 g BA 与 100 g PDMS 加入三颈烧瓶中, 60 °C 下搅拌 2 h, 然后在氮气的保护下将混合物加热至 120 °C, 搅拌 1 h 后得到黏稠的 PBS 预聚物, 将预聚物放置于真空烘箱中, 在 150 °C 下继续反应 4 h, 最后制得 PBS。

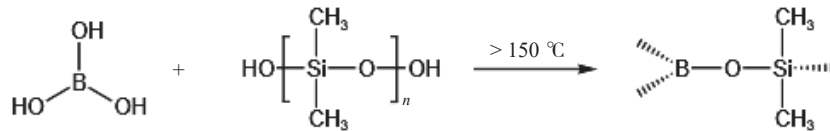


图 1 PBS 的合成机理

Fig. 1 Synthesis mechanism of PBS

1.3.2 CSS 的制备 基本配方: 二甲基硅油, 25 g; 陶瓷化粉(64 g 铝矾土, 16 g 高岭土, 16 g ZB, 80 g MH, 8 g 气相白炭黑), 184 g; 酮肟类交联剂(甲基三丁酮肟基硅烷与乙烯基三丁酮肟基硅烷的质量比为 10/1), 17 g;  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷, 1.5 g; 二月桂酸二丁基锡, 0.1 g。

CSS 的制备过程如下: 室温下, 将 PDMS、PBS 与二甲基硅油加入动力搅拌机中, 分 3 批加入陶瓷化粉(每批间隔 5 min, 搅拌 10 min), 混合均匀形成均一预混料; 接着将预混料升温至 120 °C, 在 -0.09~-0.1 MPa 真空度下搅拌 2 h, 采用卡尔·费休水分测定仪确认体系水分低于 200 mg/kg 后终止加热, 保持真空, 通入循环冷却水, 冷却至 60 °C 以下, 先加入酮肟类交联剂真空搅拌 30 min, 再加入气相白炭黑继续真空搅拌 30 min 后, 最后依次加入硅烷偶联剂、有机锡催化剂和 Pt, 维持真空搅拌 30 min, 将产物挤入 300 mL 的专用玻璃胶管密封备用, 采用刮片法将胶料刮入聚四氟乙烯模具中, 刮平表面并去除气泡, 养护 14 d 完成室温固化, 得到待测试样。CSS 及其复合材料的配方见表 1。

表 1 CSS 及其复合材料的配方

Table 1 Formulation of CSS and its composites

Sample	$m(\text{PDMS})/\text{g}$	$m(\text{Pt})/\text{g}$	$m(\text{PBS})/\text{g}$
CSS	100	0	0
CSS/Pt3	100	3	0
CSS/PBS5	95	0	5
CSS/Pt3/PBS5	95	3	5
CSS/PBS10	90	0	10
CSS/Pt3/PBS10	90	3	10

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBS 与 PDMS 的性能分析

2.1.1 结构与分子量表征 PBS 与 PDMS 的 ATR-FTIR 光谱如图 2(a)所示, 在 1340 cm<sup>-1</sup> 处出现了特征性的

Si—O—B 伸缩振动吸收峰,此外,在  $3212\text{ cm}^{-1}$  处观察到的微弱 B—OH 伸缩振动吸收峰对应体系中少量未完全参与缩合反应的硼酸单体。根据  $^{11}\text{B}$ -NMR 谱图(图 2(b)),PBS 在化学位移 17 附近出现了 Si—O—B 上 B 原子的化学位移,证实 B 原子已成功与硅氧烷主链形成共价键,成功合成目标产物 PBS。

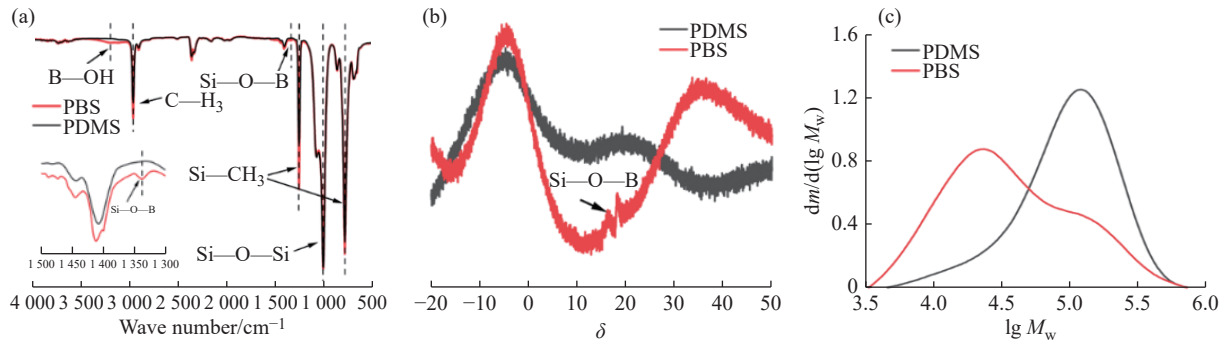


图 2 PBS 和 PDMS 的(a)ATR-FTIR 光谱;(b) $^{11}\text{B}$ -NMR 谱图;(c)分子量分布曲线

Fig. 2 (a) ATR-FTIR spectra; (b)  $^{11}\text{B}$ -NMR spectra; (c) Molecular weight distribution curves of PBS and PDMS

从分子量分布曲线(图 2(c))可见,PDMS 的主峰位于  $\lg(M_w) \approx 5.0$  处,对应  $M_w$  为 126447;而 PBS 的主峰左移至  $\lg(M_w) \approx 4.3$  处,对应重均分子量仅为 65327,且数均分子量从 PDMS 的 63555 降至 PBS 的 22196,表明 PDMS 主链在合成过程中发生了明显断链,生成了分子量更小的 PBS。同时,PBS 的分子量分布指数(PDI=2.94)显著高于 PDMS(PDI=1.99),说明断链与再缩合过程形成了多分散性更宽的产物,这一现象与 Liu 等<sup>[22]</sup>提出的聚硼硅氧烷的合成遵循库恩分布的随机断链-再缩合机理一致,进一步佐证了聚硼硅氧烷的成功合成。

**2.1.2 热稳定性能测试** 由 PBS 与 PDMS 的 TG 曲线(图 3(a))可知,800 °C 时 PBS 的残余物质量分数为 42.1%,明显高于 PDMS 的残余物质量分数(29.3%)。残余物质量分数的提升,反映出 PBS 在高温热解过程中更易形成连续致密的硼硅基残炭层,该残炭层可发挥物理阻隔作用,阻碍热量传递与氧气扩散,佐证了 PBS 的热稳定性优于 PDMS。PBS 的最大热失重速率对应的温度( $T_p$ )达 463.5 °C,较 PDMS 的 412.3 °C 提升了 51.2 °C(图 3(b))。这一热稳定性的提高,源于 PBS 分子链中 Si—O—B 键的键能显著高于 PDMS 中 Si—O—Si 键的键能,有效抑制了热分解过程中的链段断裂与迁移<sup>[23]</sup>。

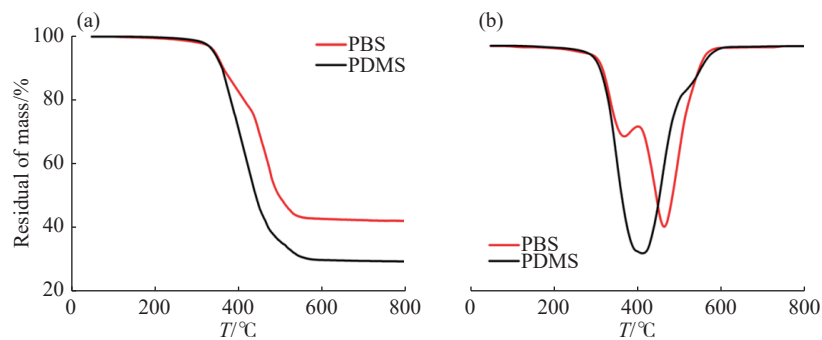


图 3 PBS 和 PDMS 的(a)TG 和(b)DTG 曲线

Fig. 3 (a) TG and (b) DTG curves of PBS and PDMS

## 2.2 力学性能

根据 CSS/Pt/PBS 复合体系的拉伸性能与粘接性能变化规律:随着 PBS 用量的增加,复合体系的拉伸强度呈下降趋势,而断裂伸长率对应增加(图 4(a)),这是由于 PBS 作为柔性组分被引入体系后,其分子链的柔顺性削弱了 CSS 基体的刚性网络结构,使体系在受力时更易发生链段滑移;但当体系中引入 3 g 的 Pt 后,样品的拉伸强度基本维持稳定,断裂伸长率却显著降低,这是由于 Pt 中的微量醇类与 CSS 的分子主链羟基发生了副反应。粘接强度表现出与拉伸强度一致的变化规律:PBS 的引入使粘接强度有所降低,而 Pt 的添加则在一定程度上维持了粘接强度,但会导致断裂伸长率下降(图 4(b))。综上,PBS 的柔性增塑效应与 Pt 引发副反应所形成的交联均对 CSS/Pt/PBS 复合体系的力学性能产生了负向调控作用。

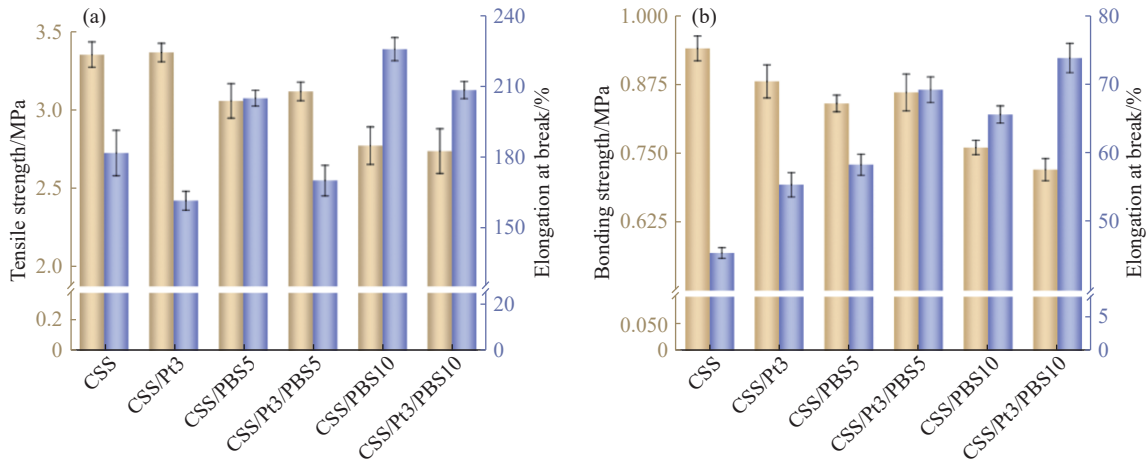


图4 CSS及其复合材料的(a)拉伸性能和(b)粘接性能

Fig. 4 (a) Tensile properties and (b) adhesion properties of CSS and its composites

### 2.3 热稳定性

在 CSS/Pt/PBS 复合体系中, 随着 PBS 用量的增加, 复合体系在 800 °C 下的残余物质质量分数由 64.3% 提升至 71.8%(图 5(a)),  $T_p$  从纯 CSS 的 417.7 °C 降至 408.3 °C(图 5(b)), 这是由于在高温下 PBS 发生熔融并形成连续液相, 该液相可作为“粘结介质”包裹体系中的热解碎片, 促进陶瓷化进程中无机残炭的聚集与致密化, 从而减少热降解过程中的质量损失, 最终提升残余物质质量分数; 而  $T_{Max}$  的轻微下降, 则是由于 PBS 自身热分解温度略低于 CSS 基体, 因此会略微降低体系初始热降解温度。

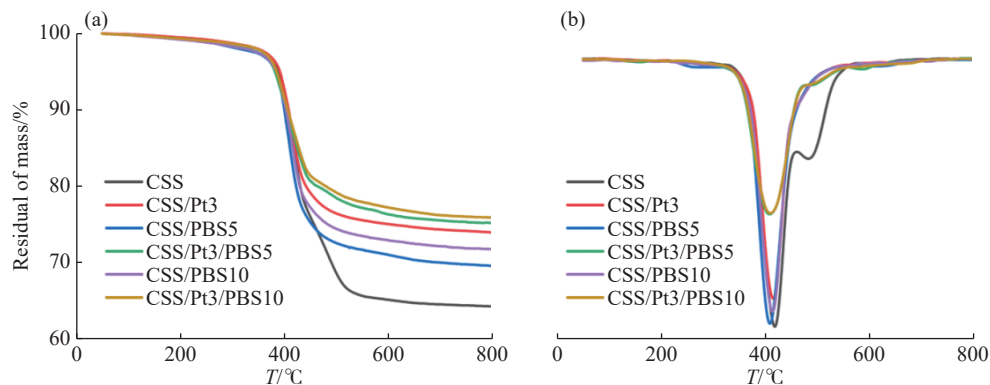


图5 CSS及其复合材料的(a)TG和(b)DTG曲线

Fig. 5 (a) TG and (b) DTG curves of CSS and its composites

### 2.4 阻燃性能

CSS/Pt/PBS 复合体系的 LOI 及垂直燃烧性能测试结果如表 2 所示。随着 PBS 用量的增加, 复合材料两次点燃后的自熄时间(分别标记为  $t_1$ 、 $t_2$ )均呈逐步缩短趋势, 其垂直燃烧等级由无级别(NR)提升至 UL94 V-1 级。这是由于 PBS 分子结构中含有的 Si-O-B 键与 B-O 键具有较高的键能, 赋予组分优异的热稳定性, 从而增强了复合材料的阻燃能力。当体系中引入 Pt 后,  $t_1$ 、 $t_2$  显著缩短, 复合材料的阻燃性能得到进一步提升: 垂直燃烧等级提升至 UL94 V-0 级, LOI 则提高至 38.5%。Pt 的阻燃增效机制主要体现在两方面: 一方面可有效抑制 CSS 主链的热致分子链断裂过程, 减少易燃小分子产物的生成; 另一方面在高温环境下能够催化分子链发生进一步交联反应, 伴随更多自由基的产生与猝灭, 协同抑制燃烧链式反应的持续进行<sup>[21]</sup>。其中, CSS/Pt3/PBS10 复合体系的阻燃性能最优, 其垂直燃烧时间进一步缩短, 达到离火即自熄的水平, 极限氧指数(LOI)更是提升至 40.5%, 展现出优异的自熄性(表 2)。

复合材料的热释放速率(HRR)与总热释放量(THR)曲线如图 6 所示。PBS 在高温燃烧过程中可发生熔融共晶反应, 形成连续致密的硼硅复合陶瓷层, 陶瓷层作为物理隔热屏障, 能够有效阻隔热量与氧气向材料内部传递, 从而显著降低热释放水平。CSS/Pt3/PBS10 复合体系中峰值热释放速率(pHRR)仅为 60.16 kW/m<sup>2</sup>,

表 2 CSS 及其复合材料的极限氧指数和 UL-94 的测试结果

Table 2 LOI and UL-94 test results of CSS and its composites

Sample	$t_1/s$	$t_2/s$	Rating	LOI/%
CSS	9.8±2.2	31.4±3.3	NR	34.7±0.2
CSS/Pt3	5.3±0.8	2.8±0.6	V-0	38.5±0.4
CSS/PBS5	6.2±0.9	15.7±2.6	V-1	35.4±0.4
CSS/Pt3/PBS5	3.9±0.6	1.5±0.4	V-0	40.4±0.3
CSS/PBS10	2.6±0.6	14.5±1.8	V-1	36.9±0.4
CSS/Pt3/PBS10	2.1±0.5	1.6±0.4	V-0	40.5±0.3

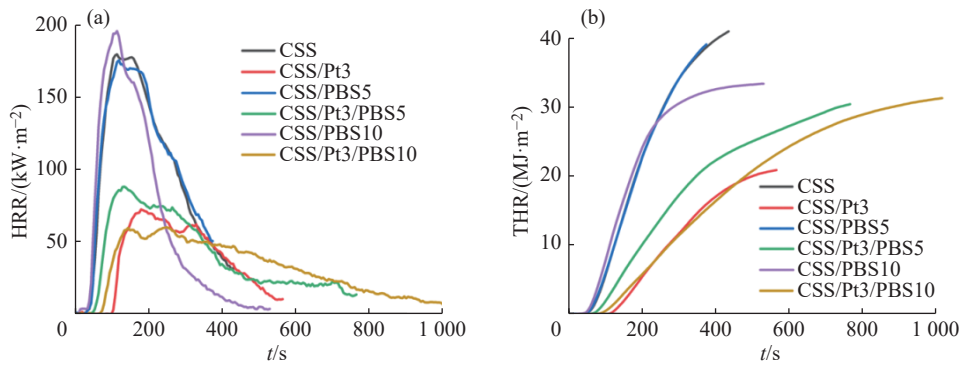


图 6 CSS 及其复合材料的(a)HRR 和(b)THR 曲线

Fig. 6 (a) HRR and (b) THR curves of CSS and its composites

相较于纯 CSS 样品降低了 66.1%(图 6(a)); 总热释放量进一步降至 31.32 MJ/m<sup>2</sup>(图 6(b))。

不同组分复合材料在垂直燃烧测试后的残余物与锥形量热测试后的残余物形态如图 7 所示。仅添加陶瓷化粉的对照组样品,其垂直燃烧残余物表现为松散状二氧化硅层,无明显结构完整性(图 7(a));相应地,锥形量热残余物同样呈现疏松泡沫状结构,未形成致密的支撑性骨架(图 7(b))。随着 PBS 的引入,复合材料垂直燃烧后可初步形成陶瓷层,但该陶瓷层在烧蚀过程中出现多处大裂缝,结构连续性遭到破坏;其锥形量热残余物虽也能转化为陶瓷层,却存在直接烧蚀开裂现象,无法构建有效的隔热屏障。当体系中添加 Pt 后,复合材料锥形量热残余物的致密性有所提升,但结构中仍存在细微裂缝,未实现完全连续;且其垂直燃烧残余物依旧表现出烧蚀开裂特征,陶瓷层完整性未得到根本改善。然而,在 PBS 与 Pt 两者协同作用的 CSS/Pt3/PBS10 复合体系中,垂直燃烧烧蚀产物表面形成了连续且致密的一体化陶瓷层,无明显裂缝或孔隙。同时,该体系的锥形量热残余物也呈现出结构完整的陶瓷层形态,表明两者的协同作用可显著优化烧蚀过程中陶瓷层的成型质量与结构稳定性。

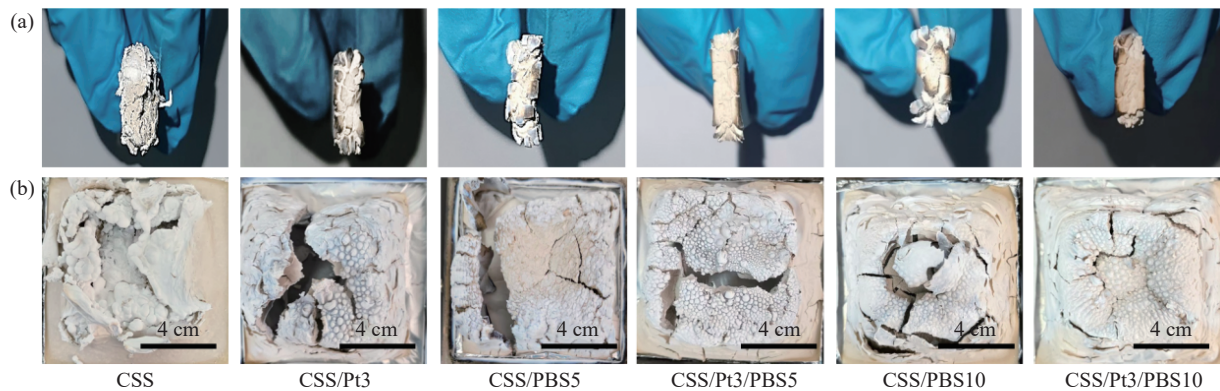


图 7 CSS 及其复合材料的烧蚀残余物:(a)垂直燃烧残余物;(b)锥形量热残余物

Fig. 7 Ablated residues of CSS and its composites: (a) Vertical burning residues; (b) Cone calorimeter residues

### 2.5 防火性能

CSS 及其复合材料的防火测试结果如表 3 所示。喷火枪对纯 CSS 正面进行烧蚀, 用红外热成像仪测得的背面最高温度( $T_{max}$ )为 151.8 °C, 单独添加 Pt 的 CSS/Pt3 样品中心温度( $T_{central}$ )与平均温度( $T_{average}$ )略有降低, 但最高温度升至 176.1 °C(表 3), 且其烧蚀残余物呈现贯穿性破损, 这是由于单一 Pt 仅能抑制热量向内扩散, 却无法形成连续陶瓷化残炭层, 无法阻挡火焰侵蚀(图 8(a)); 而 Pt 与 PBS 复配的 CSS/Pt3/PBS10 样品, 其最高温度、平均温度分别降至 121.1、90.1 °C, 烧蚀残余物结构完整且烧蚀 20 min 的红外热成像图(图 8(b))以低温区为主, 这是由于 PBS 在高温下熔融形成的液相可粘结热解碎片, 促进致密残炭层生成, 与 Pt 的阻热作用协同, 实现了“抑制热扩散+阻挡火焰侵蚀”的双重效果, 有效提升了防火性能。

表 3 CSS 及其复合材料的防火测试结果  
Table 3 Fire resistance test results of CSS and its composites

Sample	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{central}/^{\circ}\text{C}$	$T_{average}/^{\circ}\text{C}$
CSS	151.8	143.6	121.0
CSS/Pt3	176.1	109.1	102.3
CSS/PBS5	160.1	139.3	114.3
CSS/Pt3/PBS5	123.0	119.3	99.5
CSS/PBS10	154.0	148.8	126.1
CSS/Pt3/PBS10	121.1	119.8	90.1

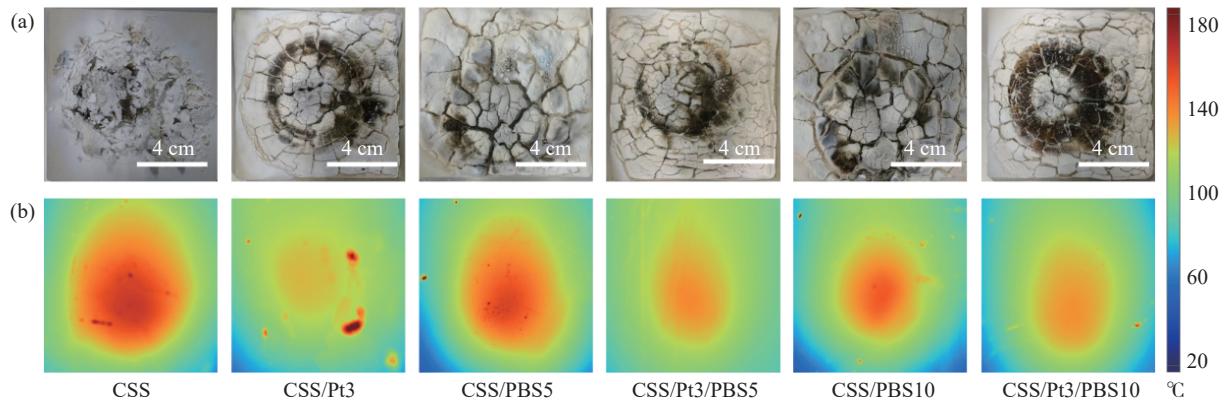


图 8 CSS 及其复合材料(a)烧蚀残余物的照片与(b)烧蚀 20 min 的红外热成像图

Fig. 8 (a) Photographs of ablated residues and (b) infrared thermal images after 20 min ablation of CSS and its composites

### 2.6 陶瓷体的形貌及性能测试

根据 CSS 复合材料在不同温度烧蚀后陶瓷残余物的三点弯曲强度(图 9), 以及 800 °C 烧蚀后残余物的数码图片(图 10)可知: 仅添加陶瓷化粉的纯 CSS 对照组样品, 经 800 °C 烧蚀后, 其陶瓷残余物表现为松散块状结构, 无结构整体性, 无法进行三点弯曲强度测试, 表明该条件下无法形成具有承载能力的陶瓷化骨架。当体系中引入 PBS 后, 复合材料 800 °C 烧蚀后的陶瓷残余物虽表面存在大尺寸裂缝, 但整体结构保持连续性, 未发生松散溃散; 力学性能测试显示, 其三点弯曲强度达到 12.28 MPa, 说明 PBS 的引入可通过改善陶瓷化过程中的结构连续性, 为残余物提供基础力学支撑。然而在

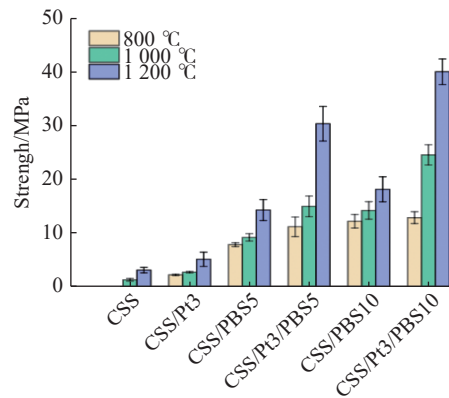


图 9 CSS 及其复合材料高温烧蚀后的陶瓷残余物的三点弯曲强度

Fig. 9 Three-point bending strength of ceramic residues from CSS and its composites after high temperature ablation

CSS/Pt3 复合材料中, 800 °C 烧蚀后的陶瓷残余物表面出现多处分散的微小裂缝, 微观结构完整性受损, 导致三点弯曲强度显著下降, 仅为 2.3 MPa, 表明单一 Pt 的加入无法提升陶瓷残余物的力学性能。在 PBS 与 Pt 协同作用的 CSS/Pt3/PBS10 复合体系中, 800 °C 烧蚀后的陶瓷残余物表面光滑平整, 无明显裂缝缺陷, 三点弯曲强度提升至 12.94 MPa; 当烧蚀温度升高至 1200 °C 时, 其三点弯曲强度进一步增至 40.07 MPa。该现象的机理可解释为: 高温环境下, PBS 与 Pt 形成协同作用, 促进复合材料发生熔融共晶反应, 有效优化有机相-无机相转化性能, 抑制烧蚀过程中裂缝的产生与扩展, 最终形成结构致密、力学性能优异的陶瓷层, 从而显著提升陶瓷残余物的高温弯曲强度。

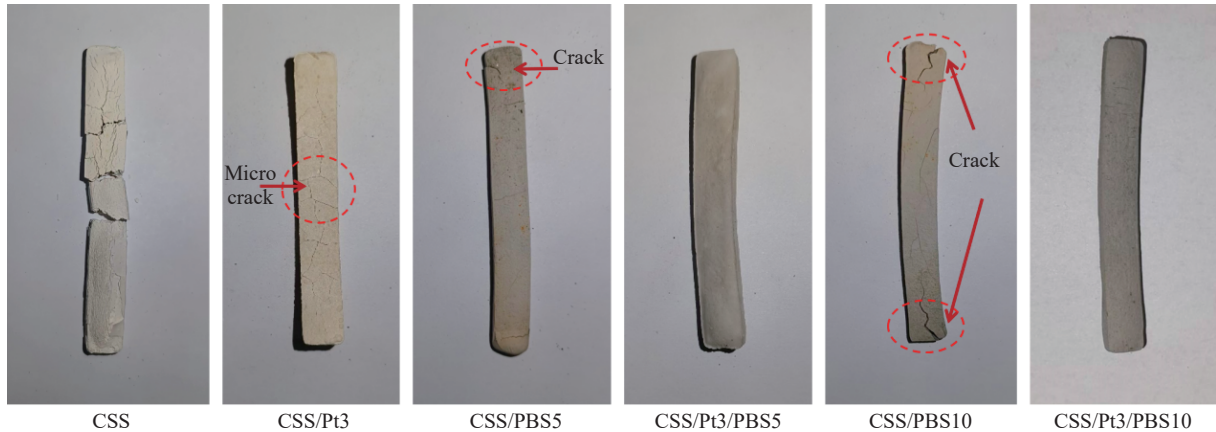
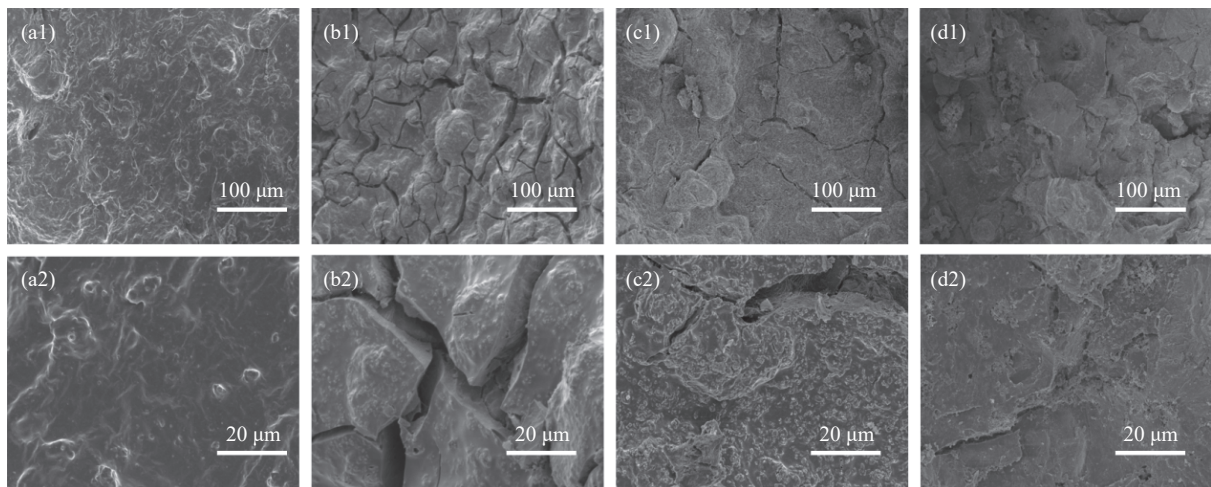


图 10 CSS 及其复合材料 800 °C 烧蚀后的数码图片

Fig. 10 Digital images of CSS and its composites after ablation at 800 °C

## 2.7 陶瓷体的微观形貌分析

不同组分复合材料经 800 °C 马弗炉烧蚀后, 其烧蚀物截面的 SEM 图像如图 11 所示。CSS/Pt3 烧蚀物截面可见多条明显裂缝, 结构完整性较差, 未形成连续的支撑性骨架。当体系中引入 PBS 后, CSS/Pt3/PBS5 复合材料的烧蚀物截面形态呈现显著改善: 裂缝数量较 CSS/Pt3 复合材料明显减少, 整体结构致密性逐步提升, 但截面微观区域仍存在空洞, 表明陶瓷化过程中结构连续性尚未完全实现。进一步提升 PBS 用量时, CSS/Pt3/PBS10 复合材料的烧蚀物截面表现出高度致密且连续的微观结构, 无明显裂缝与空洞。该现象可通过 PBS 的高温作用机理解释: PBS 在 800 °C 高温环境下会熔融形成具有良好流动性的液相介质, 该液相可作为“粘结桥梁”, 将复合材料热分解过程中生成的  $\text{SiO}_2$  产物与体系中的成瓷填料紧密粘结, 有效填充烧蚀过程中产生的微孔隙, 最终实现陶瓷体结构致密性与连续性的显著提升, 进而增强陶瓷体的整体力学强度。



a—CSS/Pt3/PBS10 composite before heat treatment; b—CSS/Pt3; c—CSS/Pt3/PBS5; d—CSS/Pt3/PBS10 composites after heat treatment

图 11 复合材料的 SEM 图片

Fig. 11 SEM images of composites

## 2.8 陶瓷化机理

由 CSS 及其复合材料的红外谱图(图 12)可知, 经不同温度烧蚀 1 h 后, 400 °C 时所有样品均保留明显的 Si-CH<sub>3</sub> 特征吸收峰(2964、1264、800 cm<sup>-1</sup>); 800 °C 时 CSS 的 Si-CH<sub>3</sub> 峰完全消失, CSS/Pt3 峰强度显著减弱, 仅 CSS/Pt3/PBS10 仍有明显残留吸收, 证明 Pt 与 PBS 的协同作用可抑制 Si-CH<sub>3</sub> 链段的氧化降解, 延缓有机侧基热解。同时, 随温度升高, 1021 cm<sup>-1</sup> 处线性 Si-O 与 1094 cm<sup>-1</sup> 处三维 Si-O 峰的相对强度发生明显变化, 800 °C 时 CSS/Pt3/PBS10 的三维 Si-O 峰强度远高于其余两组样品, 表明 Pt 与 PBS 共同促进了 Si-O 网络的深度交联, 提高了材料高温结构稳定性。

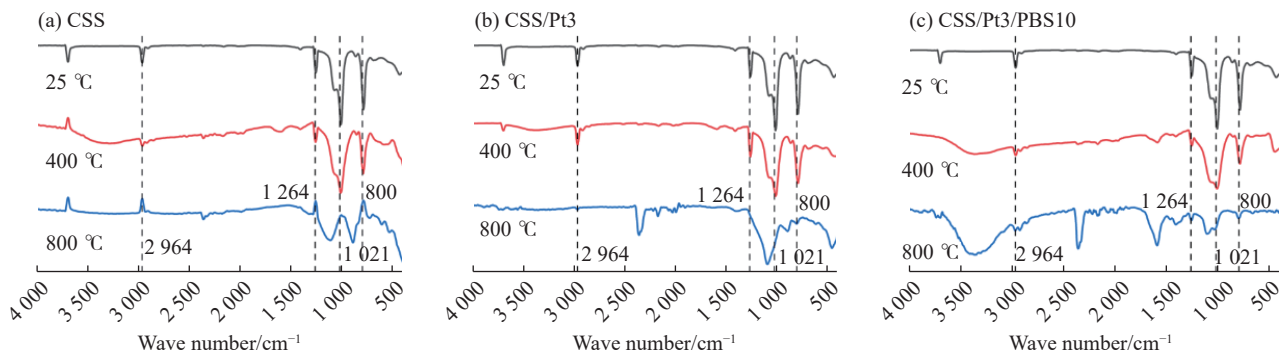


图 12 CSS 及其复合材料在不同温度下烧蚀 1 h 后的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 12 ATR-FTIR spectra of CSS and its composites after ablation for 1 h at different temperatures

从 CSS 及其复合材料的 XRD 谱图(图 13)可知, 400 °C 烧蚀后所有样品的 Mg(OH)<sub>2</sub> 特征峰基本消失, 分解为 MgO; 其中 CSS/Pt3/PBS10 在 15° 处出现明显衍射峰, 体现 PBS 可加速烧蚀初期无机晶相的形成与结晶。800 °C 烧蚀后, CSS/Pt3 与 CSS/Pt3/PBS10 样品在 2θ 约 30° 处出现显著的 SiO<sub>2</sub> 特征峰, 且峰强度远高于 CSS, 表明 Pt 能够有效促进 SiO<sub>2</sub> 的结晶与晶粒生长, 提高无机陶瓷相的结晶度与高温稳定性。

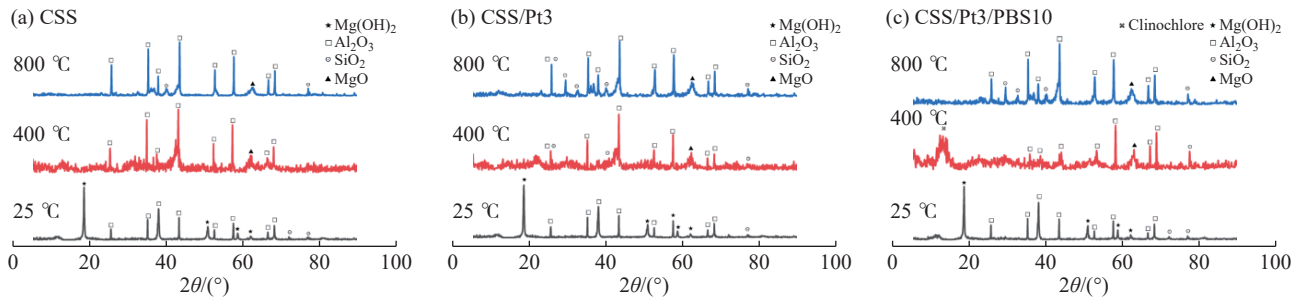


图 13 CSS 及其复合材料在不同温度下烧蚀 1 h 后的 X 射线衍射谱图

Fig. 13 XRD patterns of CSS and its composites after ablation for 1 h at different temperatures

结合反应过程、微观结构演变与阻燃机制, PBS 与 Pt 在 CSS 体系中形成了“催化调控-粘结强化”的协同作用: Pt 在高温下催化硅氧烷链的甲基脱除与交联反应, 既减少了易燃小分子(如 CH<sub>4</sub>)释放以辅助气相阻燃, 又通过构建交联网络抑制硅橡胶基体的无序热解<sup>[21]</sup>(图 14(a)); 同时, MH 受热分解释放 H<sub>2</sub>O 并吸收大量热量, 既降低体系温度、延缓燃烧进程, 其分解产物 MgO 也为后续陶瓷相提供无机增强组分; 而 PBS 则在高温下熔融形成液相介质, 一方面填充基体热解残留物、MH 分解产物及无机填料的间隙, 另一方面与 Pt 催化生成的交联结构、SiO<sub>2</sub> 及 MgO 等反应形成陶瓷相<sup>[24]</sup>, 在燃烧后协同构建出以 CSS 陶瓷残基为骨架、PBS 粘结相为桥梁与无机填料为增强相的致密陶瓷层, 既通过 Pt 对热解反应的抑制作用提升阻燃效能, 又借助 PBS 的粘结与陶瓷化作用强化凝聚相的物理阻隔、热稳定性与力学完整性, 实现阻燃与陶瓷化性能的同时优化(图 14(b))。

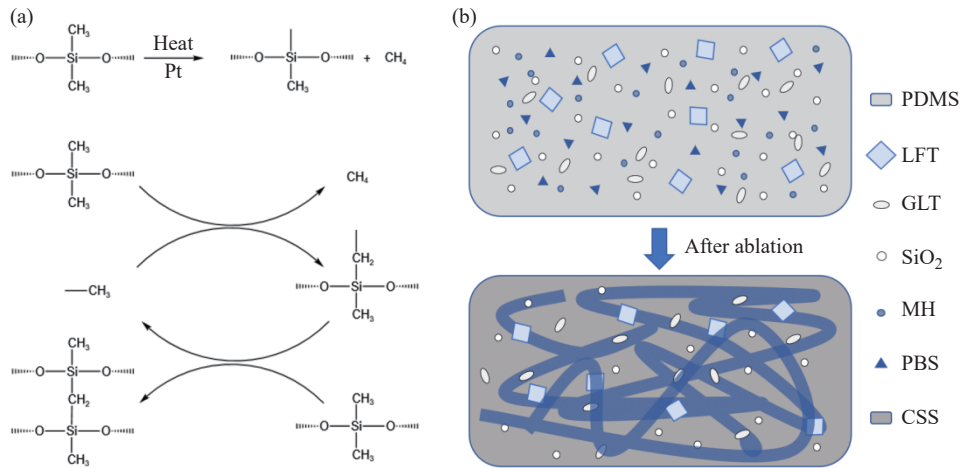


图 14 (a)Pt 的阻燃机理<sup>[21]</sup>; (b)硅酮密封胶的陶瓷化机理

Fig. 14 (a) Flame retardant mechanism of Pt<sup>[21]</sup>; (b) Ceramification mechanism of the silicone sealant

### 3 结 论

(1)以 PDMS 与 BA 为原料成功合成 PBS, 红外光谱和核磁共振谱证实 B 原子嵌入硅氧烷主链, 其热稳定性显著优于 PDMS, 800 °C 残余物质量分数达 42.1%, 最大热失重温度提升 51.2 °C。

(2)PBS 与 Pt 对 CSS 力学性能存在轻微负影响, 但协同作用下可维持基本使用性能; 两者协同可显著提升材料热稳定性, CSS/Pt3/PBS10 体系 800 °C 残余物质量分数达 71.8%, 热降解质量损失明显降低。

(3)PBS 与 Pt 展现出强烈协同阻燃效应。Pt 催化 CSS 主链交联并淬灭燃烧自由基, PBS 形成硼硅陶瓷隔热层, 使 CSS/Pt3/PBS10 体系 LOI 达 40.5%, 垂直燃烧等级为 V-0 级, 总热释放量降至 31.32 MJ/m<sup>2</sup>, 阻燃效果优异。

(4)PBS 作为“粘结桥梁”促进成瓷填料融合, PBS 与 Pt 协同使复合材料在高温下形成致密连续陶瓷层, 1200 °C 下三点弯曲强度达 40.07 MPa, 防火测试中背面平均温度仅 90.1 °C, 具备优异的结构承载与高温隔热性能。

#### 参考文献:

- [ 1 ] BUYL F D. Silicone sealants and structural adhesives [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2001, 21(5): 411-422.
- [ 2 ] LI P H, JIN H Y, WEI S C, LIU H D, GAO N K, SHI Z Q. Ceramization mechanism of ceramizable silicone rubber composites with nano silica at low temperature [J]. Materials, 2020, 13(17): 3708.
- [ 3 ] YILGÖR E, YILGÖR I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(6): 1165-1195.
- [ 4 ] OGLIANI E, YU L Y, MAZUREK P, SKOV A L. Designing reliable silicone elastomers for high-temperature applications [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 157: 175-180.
- [ 5 ] KASSU A, FARLEY III C, MILLS J, SHARMA A. Analysis of spectral signatures of silicone-based sealant materials used in residential and commercial buildings [J]. Journal of Building Construction and Planning Research, 2018, 6: 112-121.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] WANG S W, GUO L, XIE W Z, ZHAO B, LIU M. Preparation and performance of ceramifiable flame-retardant silicone sealant [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 141(4): e54860.
- [ 8 ] MANSOURI J, BURFORD R P, CHENG Y B. Pyrolysis behaviour of silicone-based ceramifying composites [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 425(1): 7-14.
- [ 9 ] MANSOURI J, WOOD C A, ROBERTS K, CHENG Y B, BURFORD R P. Investigation of the ceramifying process of modified silicone-silicate compositions [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(15): 6046-6055.
- [ 10 ] YANG M Y, QIAO J Q, SU B L, XIAO Y J, KANG S L, LI Y C, CAO H Z, TANG H C, ZHAO X T. Effect of inorganic fillers on

- electrical and mechanical properties of ceramizable silicone rubber [J]. *Polymers*, 2024, 16(12): 1695.
- [11] ANYSZKA R, BIELINSKI D M, PĒDZICH Z, PARYS G, RYBINSKI P, ZARZECKA M. Effect of mineral filler additives on flammability, processing and use of silicone-based ceramifiable composites [J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75(4): 1731-1751.
- [12] 唐红川, 李鹏虎, 匡国文, 刘怀东, 金海云, 高乃奎. 玻璃粉含量对陶瓷化硅橡胶性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(6): 870-876.
- TANG H C, LI P H, KUANG G W, LIU H D, JIN H Y, GAO N K. Effect of glass powder content on properties of ceramifiable silicone rubber [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(6): 870-876.
- [13] LI Z, LIANG W J, SHAN Y F, WANG X X, YANG K, CUI Y Y. Study of flame-retarded silicone rubber with ceramifiable property [J]. *Fire and Materials*, 2020, 44(4): 487-496.
- [14] 闫玮, 钱子明, 张伟健, 刘亚欣, 楼飞鹏, 郭卫红. 锂瓷石粉或硼砂增强陶瓷化硅橡胶复合材料的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(4): 464-470.
- YAN W, QIAN Z M, ZHANG W J, LIU Y X, LOU F P, GUO W H. Preparation and properties of spodumene powder or borax reinforced ceramifiable silicone rubber composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(4): 464-470.
- [15] DROZDOV F V, MANOKHINA E A, VU T D, MUZAFAROV A M. Polyborosiloxanes (PBS): Evolution of approaches to the synthesis and the prospects of their application [J]. *Polymers*, 2022, 14(22): 4824.
- [16] DU W N, YIN C L, HUANG H, GE X G. Vinyl-functionalized polyborosiloxane for improving mechanical and flame-retardancy performances of silicone rubber foam composites [J]. *Polymer International*, 2021, 71(1): 124-131.
- [17] DERIABIN K V, LOBANOVSKAIA E K, NOVIKOV A S, ISLAMOVA R M. Platinum-catalyzed reactions between Si-H groups as a new method for cross-linking of silicones [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2019, 17(22): 5545-5549.
- [18] HAMDANI S, LONGUET C, PERRIN D, LOPEZ-CUESTA J M, GANACHAUD F. Flame retardancy of silicone-based materials [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 94(4): 465-495.
- [19] YIN C Y, ZHOU H, CAI Y Q, WANG Y, LI J, ZHANG Y. Effect of benzotriazole-protected platinum catalyst on flame retardancy and ceramic-forming property of ceramifiable silicone rubber [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(11): 2687-2700.
- [20] DENG J, KANG F R, XIAO Y, SHU C M, WANG W F, WANG B L, LIU Z C. Effects of platinum compounds/superfine aluminum hydroxide/ultrafine calcium carbonate on the flame retardation and smoke suppression of silicone foams [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(1): 47679.
- [21] CHEN W J, ZENG X R, LAI X J, LI H Q, FANG W Z, LIU T. Synergistic effect and mechanism of platinum catalyst and nitrogen-containing silane on the thermal stability of silicone rubber [J]. *Thermochimica Acta*, 2016, 632: 1-9.
- [22] LIU Z, PICKEN J S, BESSELING M A N. Polyborosiloxanes (PBSs), synthetic kinetics, and characterization [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(14): 4531-4537.
- [23] GÜNEŞ D, KARAGOZ B. Synthesis of core-shell polyborosiloxanes as a heat-resistant platform [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(48): 43877-43882.
- [24] HAYASHIDA K, TSUGE S, OHTANI H. Flame retardant mechanism of polydimethylsiloxane material containing platinum compound studied by analytical pyrolysis techniques and alkaline hydrolysis gas chromatography [J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5611-5616.

(责任编辑: 王吉晶)