

可瓷化的纳米蒙脱土/EPDM 绝热材料

陈德宏 何永祝 凌玲 何碧烟 朱学文

(湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003)

文 摘 根据纳米材料的优异阻燃性能和蒙脱土对聚合物材料的瓷化阻燃作用,提出了 EPDM 橡胶绝热材料新的研究方向——碳层的可瓷化。在 EPDM 橡胶中添加熔点较低的有机改性纳米蒙脱土后,蒙脱土在燃气流的烧蚀与冲刷作用下发生熔融,形成的黏性液体可以与裂解碳层发生物理交联,阻挡裂解气体的挥发和碳层的脱落,达到提高绝热材料抗烧蚀、抗冲刷性能和降低烟雾信号的目的。结果表明:蒙脱土与 SiO₂ 的用量比在 13:27 时各项性能最优,此时,烟雾信号比未添加蒙脱土的提高约 50%。

关键词 EPDM, 可瓷化, 绝热层, 蒙脱土, 特征信号

中图分类号: V435

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.006

Ceramifiable Thermal Insulation: A Kind of Nano-Montmorillonite/EPDM Rubber Composite

CHEN Dehong HE Yongzhu LING Ling HE Biyan ZHU Xuwen

(Chemical and Technology Institute of Hubei Aerospace, Xiangyang 441003)

Abstract A new trend-carbide ceramifiable thermal insulation is proposed, which based on the excellent performances of nano-composites, such as flame-retardant and ceramification of montmorillonite on polymers. After the adding low-melting point organic-modification nano montmorillonite is ablated and blown by the high temperature combustion gas, a kind of viscous liquid can be formed and it will inter-crosslink with the decomposed char layer, blocking the volatilization of the pyrolysed gas and exfoliation of the resulted char-layer, as a result, the performances such as ablation, erosion-resistance and smoke signals will be improved. The results indicate that the performances of the thermal insulation are all optimized under the condition of the ratio of nano-montmorillonite to silica is 13:27, meanwhile, the smoke-signals increased 50%.

Key words EPDM, Ceramification, Thermal insulation, Montmorillonite, Smoke-signal

0 引言

近 20 年来,关于纳米材料的研究得到了各行各业研究者的共同关注和不断深入,先后涌现出了大批新型、具有不同功能的纳米材料及实用技术。特别是在阻燃领域,纳米复合材料具有极限氧指数低、抗熔融滴落、抑燃、降低烟雾、促进成碳等作用,已广泛用于电线、电缆、防火涂料等行业。基于纳米材料的这些优良性能,已有不少研究者先后开展了纳米复合绝热材料的研究。

2000 年,美国 Air Force Research Laboratory 的 Vaia^[1-2] 认为,纳米复合材料比有机材料更适宜用于太空环境,特别是经均匀分散的纳米尺度物料填充的复合材料在降低密度、提高强度、改善热、化学、物理性能等方面具有特别显著的作用。2002 年, Vaia 将硅倍半氧烷(POSS) 结构的纳米材料添加到有机高分子中,制得了一类可用于火箭发动机绝热的保护层,开创了纳米绝热材料的先河。随后,他又以尼龙-6 为基材,发现当添加 2wt% 的剥离云母类硅酸盐物

质后,该材料经烧蚀后可以形成均一、坚硬、致密的碳层,并指出该碳层是提高绝热材料抗烧蚀性能的重要原因,它可以阻挡极端环境向内部未反应区域的扩散渗透。意大利的 Allcorn 及美国德克萨斯大学的 Koo^[3-5]以热塑性的聚氨酯弹性体为基材,通过添加纳米蒙脱土(MMT)、多壁碳纳米管(MWCNT)及碳纳米纤维(CNF),制得了一类绝热材料,并用氧-乙炔烧蚀及其他手段测试了材料的烧蚀及碳层性能。前者的研究表明添加 5wt% ~ 7.5wt% 的纳米蒙脱土后,材料的烧蚀性能最佳,SEM 照片结果表明 MMT 有利于改善碳层的抗烧蚀性能;后者通过 TGA、燃烧、计算等手段表征了材料的性能,结果表明材料形成了坚硬的碳层,并研究了材料的分解过程及填料对碳层的影响规律,发现当添加 5wt% 的 MMT 及 10wt% 的 CNF 后,材料的各项性能最优。

此外,意大利的 Maurizio^[6-7]研究了用纳米 SiO₂/酚醛复合材料替换玻璃纤维/酚醛复合材料作为发动机燃烧室的绝热材料,并用氧-乙炔焰表征了材料的烧蚀性能,SEM 表征了材料的碳层结构,结果表明引入纳米 SiO₂ 后,酚醛树脂展示出优异的抗烧蚀性能,特别是质量烧蚀率和线烧蚀率得到了大幅改善。同时,他还开展了高填充(50wt%)的 CNF、炭黑、MWCNT 等类型的酚醛复合材料,并对其烧蚀性能和碳层形貌等进行了表征。法国的 Ignazio^[8]以聚苯乙烯为基材,POSS 为纳米填料,制备了一种热防护材料,并用热分析等手段表征了材料的热稳定性,研究了对称与不对称 POSS 对材料热稳定性的影响。2012 年,印度的 Sangita^[9]以接枝马来酸酐的 EPDM 及 EPDM 为基材,通过添加芳纶纤维和纳米 SiO₂ 粉末,制得了一类轻质的 EPDM 内绝热材料,该材料展示出了较优异的抗烧蚀性能。国内自本世纪以来,相关单位也开展了纳米复合绝热材料的研究,主要集中在火箭发动机喷管的抗烧蚀方面,在内绝热层中的应用还少有报道。

被广泛采用的蒙脱土和云母是一类层状硅酸盐矿物质,熔点在 1 000 ~ 1 200℃,远低于绝热层常用的补强填料 SiO₂(>1 700℃),在高温作用下,可以熔融形成黏稠性液体,改变聚合物的碳层结构,使之形成较均一的陶瓷状炭化层,进而提高材料的耐火和阻燃性能。关于这方面的报道比较多,主要集中在可瓷化阻燃技术领域,如 Hanu 等^[10]以云母、玻璃熔渣、氧化铁为填料,有机硅高分子为基材,研究了填料对基材热稳定性和燃烧性能的影响。研究发现,云母和氧化铁能提高有机硅高分子的热稳定性,经 1 100℃ 烧蚀后能得到较高强度的陶瓷体,并以此为基础,提出了可瓷化阻燃的概念。邵海彬等^[11]以硅橡胶为

基材、低软化点玻璃粉为成瓷填料,采用双辊开炼的方法制备了一种可瓷化硅橡胶复合材料。发现玻璃粉用量对复合体系的力学性能影响较小;但是在玻璃粉用量较大时,复合材料的瓷化温度从 750℃ 迅速下降到 600℃;并且发现玻璃粉用量增加还可以提高低温瓷化物的抗热冲击性。

中南大学的苏柳梅等^[12-13]以甲基乙烯基硅橡胶(MVMQ)为基材,改性黏土矿物粉末为填料,低熔点玻璃粉/硼酸为结构控制剂,过氧化苯甲酰为硅橡胶交联剂,采用直接共混法制备黏土/硅橡胶可瓷化复合材料。实验结果表明:黏土矿物粉末可以改善硅橡胶的柔韧性和热稳定性,高温下能形成陶瓷骨架;低熔点结构控制剂对复合材料的热稳定性有较为明显的改善;并且指出黏土/硅橡胶可瓷化复合材料的瓷化机理主要是液相的桥连作用。Alexander 等^[14]在硅橡胶中添加 5wt% ~ 30wt% 的云母粉和少量的玻璃粉结构控制助剂,在介于硅橡胶分解和材料耐火温度区间,经高温处理后可得到一种能自支撑的陶瓷化材料,可用于电线电缆、密封、防火结构材料等领域。澳大利亚皇家墨尔本理工大学的 Z. Al-Hassany^[15]以聚乙酸乙烯酯(PVAc)及丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸甲酯共聚物(BAMMA)为主体基材,通过添加高岭土、陶土、云母粉、磷酸盐等粉状填料,材料在热处理后,经过 XRD 等分析测试发现:炭化层中生成了磷酸钙、磷酸铝、硅磷酸钙、磷酸铝钙等新物质,提高了复合材料的热稳定性、延缓了材料的热分解、形成了一层有较高弯曲强度的陶瓷炭化层。Goodman 等^[16]以 EVA 为基材,通过调节氢氧化铝及黏土的比例,制得了拉伸强度>10 MPa,延伸率>100%,碳层强度高于 100 g 的可瓷化复合防火阻燃材料。Alexander 等^[17]以各种有机高分子(如 EVA、EP、NBR、SBS、环氧树脂等)为基材,添加 8% ~ 40% 的无机磷酸盐和至少 10% 的硅酸盐矿物质,这些物质能在 800℃ 以下形成液相,从而有利于陶瓷状防火阻燃层的形成。

从以上的文献情况可以看出,纳米材料在绝热层中的应用还主要集中在热固性的酚醛和聚氨酯材料中,在橡胶特别是 EPDM 中的应用还比较少,硅酸盐(主要是蒙脱土和云母)在聚合物中的应用还主要取其可瓷化阻燃能力。如能把纳米材料的优异性能和硅酸盐的可瓷化阻燃技术结合起来,应用于 EPDM 为基材的内绝热材料中,可以大幅提高材料的抗烧蚀、抗冲刷及烟雾性能。本文正是基于这一思想,开展了 MMT/EPDM 绝热材料的探索研究。

1 实验

1.1 主要原材料及配比

三元乙丙橡胶(EPDM);第三单体为乙叉降冰片
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

烯(ENB)含量8%,乙烯含量为54%,日本三井公司;过氧化二异丙苯(DCP):含量 $\geq 98\%$,太仓塑料助剂厂生产;纤维:芳纶纤维,长度5 mm;阻燃剂:含磷阻燃剂;补强填料: SiO_2 ,比表面积约 $380 \text{ m}^2/\text{g}$,粒径7~40 nm,熔点 1700°C ,产地沈阳;纳米有机改性蒙脱土(Nano-OMMT),密度约 $1.8 \text{ g}/\text{cm}^3$,平均晶片厚度 $<25 \text{ nm}$,烧结温度 1300°C 左右,浙江丰虹新材料股份有限公司;工艺助剂:增黏剂,操作助剂等均为市售工业级。具体的实验配方见表1。

表1 基础配方¹⁾

Tab.1 Basic formula

EPDM	补强填料	阻燃剂	纤维	工艺助剂	其他
100	适量	15	8	20	8

注:1)补强填料为 SiO_2 和/或Nano-OMMT的混合物,总份数按照实际实验配方。

1.2 生产工艺

将EPDM、纤维、补强填料、阻燃剂、工艺助剂、DCP按顺序在开炼机上混炼均匀、薄通、出片,混炼胶停放至少12 h后采用专用工具进行裁片、装模、硫化。硫化压力为10 MPa,硫化温度为 160°C ,硫化时间为30 min。

1.3 性能测试

线烧蚀率用氧-乙炔焰按照GJB323—1996进行测试,烧蚀时间20 s;质量烧蚀率利用电子天平(0.01 mg)测量烧蚀前后烧蚀试件的质量差,除以烧蚀时间计算得到;碳层结构用日本电子株式会社JSM-6360LV扫描电镜观察;烟雾信号采用西安近代化学研究所的烟雾测试设备测量绝热材料在 800°C 时的激光、可见光和红外等信号的透过率。

1.4 绝热材料烧蚀模型

绝热材料在燃气流的高温作用下,有机物迅速受热分解,生成大量挥发性的可燃气体及多孔碳层,无机填料则在高温作用下吸收大量热量甚至熔融,以固体颗粒填充在多孔碳层间或以液膜的形式覆盖并填充在多孔碳层上,通过凝聚相等形式发生阻燃隔热的作用。根据无机填料在碳层中的熔融和流动状态,可将绝热材料的烧蚀情况分为三类。

(1)模型I:当无机填料完全为 SiO_2 时,由于其熔点较高(在 1700°C 左右),在燃气流的热作用下较难完全熔化,大部分以微小颗粒的形式同裂解的多孔碳层以物理堆砌的方式组合在一起,颗粒间的相互作用力较弱,在裂解气体产生初期,气体向烧蚀表面逃逸,容易导致碳层颗粒和无机填料颗粒发生滑移,产生分布均匀、孔径较小、壁较薄的通道;随着裂解气体的增多,通道间的气体流量不均匀,产生的应力就不同,通道在应力差的作用下会发生穿孔;另一方面,微小的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第3期

固体无机填料颗粒和裂解碳层在裂解气体产生的内应力和燃气流的外力冲刷作用下,容易发生剥蚀脱落,被燃气流带走(图1情况I所示),造成烧蚀率偏大,降低了材料的抗烧蚀性能。

(2)模型II:当添加Nano-OMMT(熔点在 1200°C 左右)后,Nano-OMMT在燃气流的高温作用下熔融成黏稠状液态物质,并以液膜或黏合剂的形式将无机颗粒和裂解炭化层桥连在一起,限制了颗粒的相对运动,增加了颗粒间的相互作用力,不易被内应力和燃气流冲刷带走,可以减少绝热层的消融损耗(图1情况II所示);同时,颗粒在液膜的粘连作用下,会越来越聚越多,部分通道由于壁的流动而合并在一起,导致壁变厚,壁间的穿孔也被可流动的液膜封闭而减少,即发生了碳层的“可瓷化反应”,该反应可以提高碳层的本体强度,降低碳层的消融损耗,减少可燃气体的逸出,从而降低燃烧产生的烟雾信号。

(3)模型III:当Nano-OMMT用量较多时,颗粒间的液膜变厚,此时液体对颗粒主要起润滑作用,阻力相对减小,在外力的作用下,颗粒容易发生滑移,使得气体容易汇聚在一起逸出,气体通道减少,壁变厚;此外,由于裂解气体的挥发内应力作用,液体容易随着气体转移到烧蚀表面,形成球状液滴,这些液滴容易被燃气流冲刷带走,同时捎带走炭化层和无机颗粒,导致出现如图1所示的第III种情况,使得材料的抗冲刷、抗烧蚀性能降低。

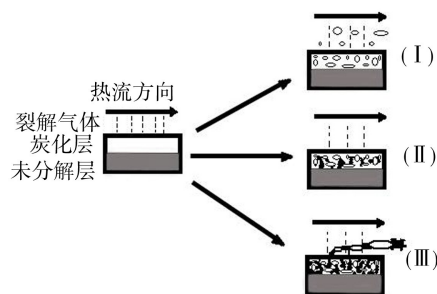


图1 绝热材料的烧蚀情况

Fig.1 Ablation modules of thermal insulations

2 结果与讨论

2.1 MMT用量对绝热材料烧蚀性能的影响

纳米有机改性蒙脱土本身具有补强作用,可以单独作为橡胶的补强填料,同时又起到烧蚀性能调节剂的作用。实验分别添加了10、15、30和40份的Nano-OMMT,并测试了样品的烧蚀性能,结果见图2。可以看出,EPDM绝热材料的线烧蚀率随着Nano-OMMT用量的增加先降低,到30份时又略有提升;质量烧蚀率则在15份时达到最大后随着Nano-OMMT用量的增加而递减。综合而言,当Nano-OMMT用量为30份时,EPDM绝热材料的抗烧蚀性能最好。

从图2可以看出,随着 Nano-OMMT 用量的增加,材料的烧蚀情况由模型 I 向模型 II 转变,随后在 30 份时又逐渐向模型 III 转变。

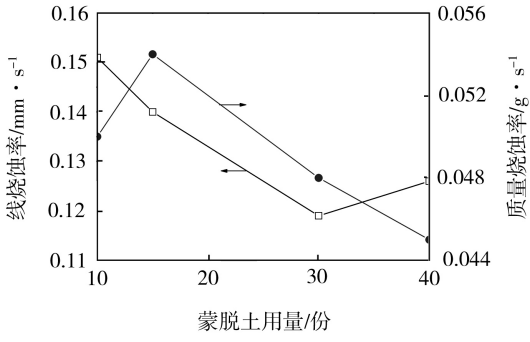
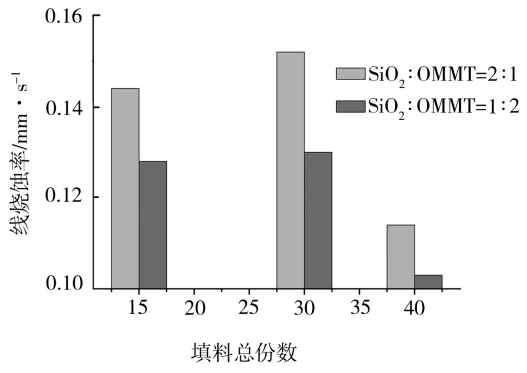


图2 Nano-OMMT 用量对绝热材料烧蚀性能的影响
Fig.2 Effects of Nano-OMMT dosages on ablation ratios of thermal insulations

2.2 MMT 含量对绝热材料烧蚀性能的影响

当固定补强填料为 30 份时,用 Nano-OMMT 部分或全部替换 SiO₂,进行了如图 3 所示配比的实验。结果表明:随着 Nano-OMMT 含量的增加,绝热材料的线烧蚀率和质量烧蚀率均呈下降趋势,说明 Nano-OMMT 不仅可作为 EPDM 橡胶的补强填料,同时又对橡胶的抗烧蚀能力有较大的影响。线烧蚀率从 SiO₂ 的 0.14 mm/s 降低到 Nano-OMMT 的 0.12 mm/s,幅度约达 15%,而质量烧蚀率从 SiO₂ 的 0.063 g/s 降低到 Nano-OMMT 的 0.048 g/s,幅度达 24%。

从图3可看出,随着填料中 MMT 含量的增加,材



料的烧蚀情况由模型 I 向模型 II 转变。

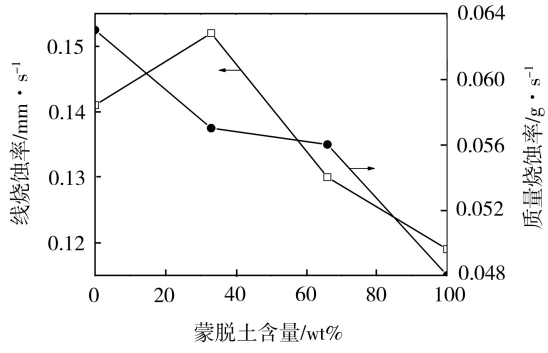
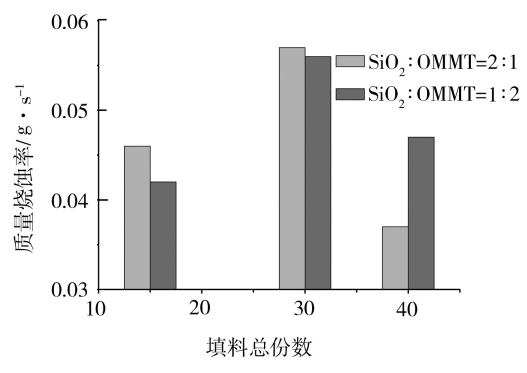


图3 Nano-OMMT 含量对绝热材料烧蚀性能的影响
Fig.3 Effects of Nano-OMMT contents on ablation ratios of thermal insulations

2.3 填料总份数对绝热材料烧蚀性能的影响

为了考察 SiO₂、Nano-OMMT 的配比及其用量对 EPDM 绝热材料抗烧蚀性能的影响,设计了 SiO₂: Nano-OMMT=1:2 和 2:1 两种配比及总用量分别为 15 份、30 份、40 份共 6 种配方,并对其线烧蚀率和质量烧蚀率进行了表征,实验结果见图 4。可以看出,在两种配比情况下,线烧蚀率和质量烧蚀率在 SiO₂+ Nano-OMMT 总用量为 40 份均达到最小,并且 SiO₂: Nano-OMMT=1:2 的线烧蚀率比 2:1 的低;而质量烧蚀率则相反, SiO₂: Nano-OMMT=1:2 的比 2:1 的高。

从图4看出,随着填料总用量的增加,材料的烧蚀情况大致由模型 I 向 II 转变。



(a) 线烧蚀 (b) 质量烧蚀
图4 填料总份数对绝热材料烧蚀性能的影响

Fig.4 Effects of total filler dosages on the ablation ratios of thermal insulations

2.4 烧蚀碳层的形貌

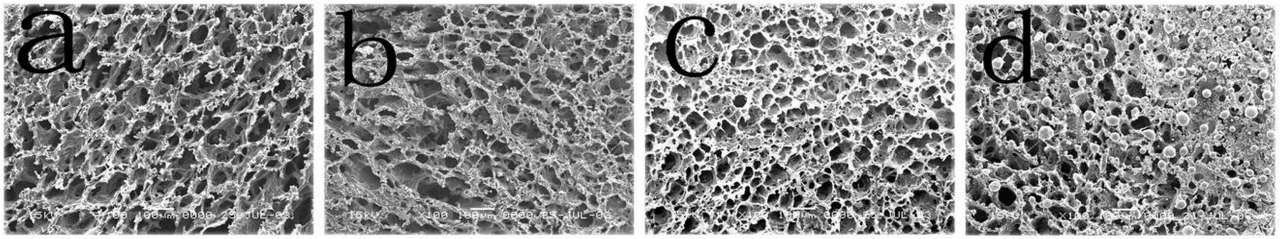
不同配方绝热材料的碳层细观结构表征电镜照片见图 5 ~ 图 7。可以看出,在碳层的烧蚀面方向(图 5),出现大量垂直于该面的气孔,这些气孔是裂解气体扩散传递的通道。在没添加 Nano-OMMT 时[图 5 (a)],烧蚀碳层比较蓬松,碳层中有较多的气孔通道,且彼此相连,通道间的壁比较薄,在受气流冲刷或内应力作用时容易破碎,因此此时绝热材料的烧蚀性

能较差,发生的是模型 I 所示的烧蚀现象。

随着 Nano-OMMT 用量的增加[图 5 (b)、(c)],气孔通道数逐渐减少,但气孔大小基本不变,气孔间的壁变厚,能承受较大的气流冲刷和内应力作用,因而提高了绝热材料的抗烧蚀能力。另一方面,沿着碳层的烧蚀方向[图 6 (b)、(c)],存在着较多相互贯通的气孔通道,其分布和排列与烧蚀面的情况类似。没有添加 Nano-OMMT 时[图 6 (a)],气孔通过壁间的

穿孔彼此相连;而随着 Nano-OMMT 用量的增加,气孔通道变小,壁变厚且结实,同时壁间穿孔减少,证明碳层结构更趋结实,更耐冲刷。这说明 Nano-OMMT 的加入,使得炭化层颗粒发生了熔融和粘连作用,在

高温和气流的作用下,原先较蓬松的碳层结构被熔融的液膜粘接起来,形成了较致密结实的厚壁多孔碳层结构,可以更耐烧蚀和抗冲刷,发生的是图 1 中的烧蚀模型 II。



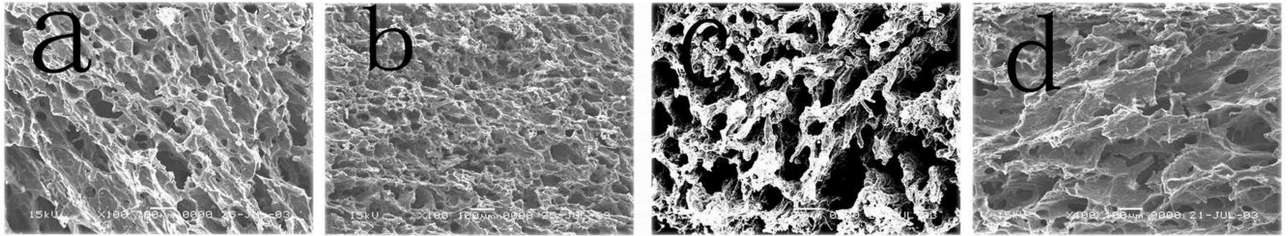
(a) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=30:0$ (b) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=20:10$ (c) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=10:20$ (d) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=0:30$

图 5 烧蚀碳层正面 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of obverse ablated char layers

当 Nano-OMMT 量继续增大时,低熔点的物质质量较多,形成了较厚的液膜,此时液膜的润滑作用强于粘连作用,炭化层颗粒在燃气流的作用下容易发生滑移,阻力相对减小,在外力的作用下,液体容易随着气

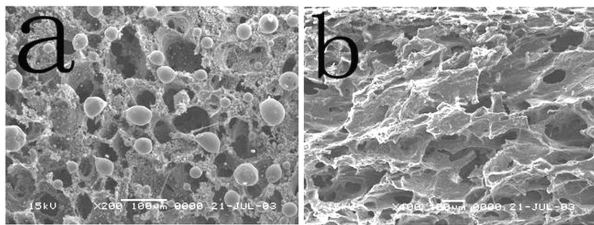
体转移到烧蚀表面,形成球状液滴,这些液滴容易被燃气流冲刷带走,同时捎带走炭化层和无机颗粒,导致材料的抗烧蚀性能降低,具体情况见图 5 (d)、7 (a),此时发生的是模型 III 的烧蚀现象。



(a) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=30:0$ (b) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=20:10$ (c) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=10:20$ (d) $\text{SiO}_2:\text{OMMT}=0:30$

图 6 烧蚀碳层截面 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of cross section ablated char layers



(a) 烧蚀正面 (b) 烧蚀截面

图 7 Nano-OMMT=40 份时烧蚀碳层的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of ablated char layer under condition of 40 phr Nano-OMMT filling

2.5 绝热层的烟雾性能

材料的特征信号透过率(烟雾特性)与基材、阻燃剂等有一定的关系。通常为降低材料的烟雾信号,可以采取两种手段:一是通过添加抑烟剂(如金属氧化物 MoO_3 、 Fe_2O_3 等),它们的作用主要是通过金属键合使小分子裂解产物通过自由基或其他方式交联,减少可燃物的逸出,达到降低燃烧生烟的目的;二是通过可以起瓷化作用的低熔点物质在凝聚相实现,这些低熔点物质与裂解碳层熔融粘连,破坏或堵塞了碳层中裂解气体的挥发通道,延长了气体通过碳层的时

间,可以使更多的裂解气体沉积在碳层上,从而减少了裂解气体的挥发量,进而降低了燃烧生烟量,达到了提高特征信号透过率的目的。

表 2 绝热层的烟雾性能

Tab. 2 Smoke performances of the thermal ablators

补强填料 配比	红外透过率 /%	可见光透过率 /%	激光透过率 /%
$\text{SiO}_2:\text{OMMT}=30:0$	30.7	8.9	26.1
$\text{SiO}_2:\text{OMMT}=13:27$	48.8	21.1	46.4

从表 2 可以看出,绝热材料经 MMT 可瓷化作用后,其特征信号透过率比普通抑烟剂体系的高出 50% 以上,说明可瓷化作用能显著提高材料的特征信号透过率。

3 结论

(1) 根据纳米材料的优异阻燃性能和 MMT 的可瓷化作用,提出了可瓷化的纳米复合绝热材料的研究新方向;

(2) Nano-OMMT 在燃气流的烧蚀冲刷下发生熔融,熔融液体可以将裂解碳层桥连,形成较结实坚硬

的烧蚀碳层,提高其抗烧蚀、抗冲刷性能;

(3) Nano-OMMT 的用量及与 SiO_2 的对比对绝热材料的烧蚀性能有较大的影响,在 SiO_2 :Nano-OMMT=13:27 时烧蚀和碳层性能达到最优;

(4) 绝热材料经 MMT 的可瓷化作用后,特征信号透过率得到了大幅提高,较普通抑烟剂体系高出 50% 以上。

参考文献

[1] Lincoln D M, Vaia R A, Beown J M, et al. Revolutionary nanocomposite materials to enable space systems in the 21st century[C]. Aerospace Conference Proceedings, 2000 IEEE, vol. 4:183-192

[2] Vaia R V, Price G, Ruth P N, et al. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials [J]. Applied Clay Science, 1999, 15(1/2):67-92

[3] Allcorn E K, Natali M, Koo J H, et al. Ablation performance and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 45:109-118

[4] Koo J H, Ezekoye O A, Bruns M C, et al. Experimental and numerical characterization of polymer nanocomposites for solid rocket motor internal insulation [R]. Texas Univ. at Austin. Dept. of Mechanical Engineering, 2009

[5] Joseph H, Koo K C, Nguyen J C, et al. Flammability studies of a novel class of thermoplastic elastomer nanocomposites [J]. Polymer Bulletin, 2010, 64(6):607-622

[6] Maurizio Natali, Marco Monti, José Maria Kenny1, et al. A nanostructured ablative bulk molding compound: Development and characterization [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(9):1197-1204

[7] Maurizio Natali, Marco Monti, Debora Puglia, et al. Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic compos-

ites: A comparative study [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(1):174-182

[8] Ignazio Blanco, Francesco Agatino Bottino, Paola Bottino. Influence of symmetry/asymmetry of the nanoparticles structure on the thermal stability of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polystyrene nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2012, 33(11):1903-1910

[9] Singh S, Guchhait P K, Bandyopadhyay G G, et al. Development of polyimide-nanosilica filled EPDM based light rocket motor insulator compound: Influence of polyimide-nanosilica loading on thermal, ablation, and mechanical properties [J]. Composites Part A Applied Science and Manufacturing, 2012, 44:8-15

[10] Hanu L G, Simon G P, Chen Y B. Thermal stability and flammability of silicone polymer composites [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1373-1379

[11] 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

[12] 苏柳梅. 黏土—甲基乙烯基硅橡胶可瓷化复合材料的制备及其热稳定性研究 [D]. 长沙:中南大学, 2011

[13] 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):857-863

[14] Alexander G, Chen Y B, Robert S, et al. Fire-resistant silicone polymer compositions [P]. US 7652090B2

[15] Zynab Al-Hassany. Ceramifiable polymer composites for fire protection application [D]. 皇家墨尔本理工大学, 2007

[16] Goodman H, Anabelle H R L. Flame retardant polymer compositions comprising a particulate clay mineral [P]. US2006/0089444 A1

[17] Alexander G, Chen Y B, Robert S, et al. Ceramifying compositon for fire protection [P]. US 2007/0246240 A1

(编辑 李洪泉)