



引用格式:郭东杰,王彦辉,白宝丰,等. 膨胀蛭石偶联的羟基封端硅橡胶及其阻燃性能优化研究[J]. 轻工学报,2016,31(2):21-28.

中图分类号:TQ333.93 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2016.2.003

文章编号:2096-1553(2016)02-0021-08

# 膨胀蛭石偶联的羟基封端硅橡胶及其阻燃性能优化研究

## Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) crosslinked by expanded vermiculite and its flame retardant performance optimization

郭东杰<sup>1</sup>,王彦辉<sup>1</sup>,白宝丰<sup>1</sup>,闫春绵<sup>1</sup>,史波<sup>2</sup>,方少明<sup>1</sup>  
GUO Dong-jie<sup>1</sup>,WANG Yan-hui<sup>1</sup>,BAI Bao-feng<sup>1</sup>,YAN Chun-mian<sup>1</sup>,SHI Bo<sup>2</sup>,  
FANG Shao-ming<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;  
2. 南京航空航天大学 能源与动力学院,江苏 南京 210096

1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;  
2. Institute of Energy and Power, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210096, China

### 关键词:

膨胀蛭石;羟基封端硅橡胶;缩合反应;阻燃性能

### Key words:

expanded vermiculite; Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane); condensation reaction; flame retardant performance

**摘要:**以羟基封端硅橡胶为主体、高温膨胀蛭石(EV)为添加剂、四乙氧基硅为偶联剂,经两步缩合反应制备了蛭石/硅橡胶复合弹性体(EV-PDMS),并对其阻燃性能进行了研究.经分别用全反射衰减红外光谱、水接触角、扫描电子显微镜对制备物进行测试,结果表明:膨胀蛭石的片状晶体均匀地分散于硅橡胶的内部,它们之间形成了稳定的Si—O—Si共价键,掺杂后的EV-PDMS弹性体表面维持了高度的憎水性能.力学性能测试表明:60份EV掺杂后,拉伸强度、杨氏模量、邵氏硬度分别增加至添加前空白PDMS弹性体的4.50倍、1.97倍、2.17倍.燃烧实验表明:添加5份的十溴联苯醚和5份的氢氧化铝,蛭石/硅橡胶弹性体的阻燃性能可达到FV-0级,极限氧指数可达69.5%.

收稿日期:2015-10-27

基金项目:973国家重点基础研究发展计划(2014CB239600);教育部“长江学者和创新团队发展计划”创新团队(IRT1187);河南省重点攻关项目(132102210240)

作者简介:郭东杰(1973—),男,河南省南阳市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为复合材料.

**Abstract:** Expanded vermiculite (EV) doped poly(dimethylsiloxane) (PDMS) (EV-PDMS) was prepared through two steps of condensation reactions, in which hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) was as main part, high temperature EV was as additive, and tetraethoxy-silicane (TEOS) was as coupling agent. And the flame retardant performance of EV-PDMS was studied. Detections of attenuated total reflectance infrared spectrum (ATR-IR), water contact angle, and scanning electron microscope (SEM) revealed that, EV flakes homogeneously dispersed into PDMS, and crosslinked with PDMS through Si—O—Si covalent bonds; the resultant EV-PDMS elastomer maintained a highly hydrophobic surface. Mechanical properties revealed that, after addition of 60 copies EV, tensile strengths, Young's moduli, and Shao's hardness respectively increase to 4.50, 1.97 and 2.17. Combustion tests revealed that, after addition of 5 copies of decabromodiphenyl oxide (DeDBE) and 5 copies of aluminum hydroxide, flame retardant properties of EV-PDMS reached to FV-0 class, and their limited oxygen indexes (LOI) reached to 69.5%.

## 0 引言

高温条件下,高聚物普遍存在自燃、分解并释放毒气等隐患,阻燃剂、抑烟剂、稳定剂等填料的掺杂是消除隐患的通用方法. 缩合型硅橡胶是由以聚二甲基硅氧烷(PDMS)为线性主链,羟基、烷氧基为末端官能团的羟基封端硅橡胶(PDMS-OH),与硅烷偶联剂发生缩合反应后形成的三维网状高弹弹性体<sup>[1]</sup>. 由于主链为具有阻燃性能的 Si—O—Si 基团,所以硅橡胶弹性体具备一定的自阻燃性能<sup>[2-3]</sup>. 但硅橡胶侧链甲基、苯基等有机基团的存在,使其在明火条件下仍然可能燃烧. 因此,为满足硅橡胶的多方面应用,还需要对其进行适当的改性. 美国道康宁 Sylgard 系列 184,186 等硅橡胶掺杂了具有阻燃性质的白炭黑,既提升了阻燃性能,又增强了其力学性能. L. Q. Lai 等<sup>[4]</sup>在苯基硅橡胶中加入蒙脱石,得到具备一定阻燃性能的硅橡胶弹性体,其氧指数提升到 27.9%. 曾幸荣课题组<sup>[5]</sup>在缩合型硅橡胶内部掺杂 80 份 Al(OH)<sub>3</sub> 阻燃剂,得到氧指数为 43%,垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶弹性体. X. G. Zhan<sup>[6]</sup>在微量铂配合物的协助下,在加成型硅橡胶内部添加 80 份 Al(OH)<sub>3</sub> 阻燃剂,得到氧指数为 36%,垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶弹性体. L. Yang 等<sup>[7]</sup>在加成型硅橡胶/蒙脱石复合

材料中加入了 20 份 Mg(OH)<sub>2</sub> 和 5 份红磷阻燃剂,得到了垂直燃烧等级为 FV-0 级的硅橡胶复合材料.

受上述工作启发,并基于以下原因:1) 膨胀蛭石(EV,结构式为 (Mg,Ca)<sub>0.3-4.5</sub>(Mg,Fe,Al)<sub>3</sub>[(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>11</sub>])为耐高温(熔点为 1 240 ~ 1 430 ℃)、隔热(导热率 0.04 ~ 0.12 W/m·K)、轻质(80 ~ 130 kg/m<sup>3</sup>)、不支持燃烧材料<sup>[8]</sup>,掺杂到 PDMS 内部之后,仅需使用少量的常规阻燃剂就可得到高度阻燃(FV-0 级)的 PDMS 复合材料;2) PDMS 中含有较多的氧元素,整个弹性体的柔韧性高,力学性能偏低,EV 精细颗粒的掺杂可补强 PDMS 的力学性能<sup>[9-10]</sup>;3) EV 为极性无机黏土类材料,易吸水,吸水后其隔热、隔音、绝缘等物性降低,而 PDMS 为低极性憎水材料,当 PDMS 包裹 EV 之后,可隔断 EV 与水的接触,维持 EV 的优良性能. 此外,EV 的掺杂还可大大降低 PDMS 弹性体的成本. 故笔者拟利用 EV 作为填料,通过硅烷偶联剂与 EV 的表面羟基、PDMS 的末端羟基的缩合反应,将 EV 和 PDMS-OH 共价交联在一起,形成 EV 杂化的 PDMS 弹性体,并优化其阻燃性能,以便使之可广泛地用于建筑设施的隔热阻燃、内外墙体装饰和电子器件的绝缘封装等多个方面.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

主要材料与试剂:PDMS-OH( $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷),工业级,广州共桦化工有限公司产;TEOS(正硅酸乙酯),分析纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂生产;DBTL(二月桂酸二丁基锡),中蓝晨光研究院产;EV(膨胀蛭石),工业级,新疆伊犁县产;DeDBE(十溴联苯醚),工业级,上海嘉禾产;Al(OH)<sub>3</sub>,分析纯,上海化学试剂有限公司试剂一厂生产。

主要仪器:Nicolet 380 型全反射衰减红外光谱仪(ATR-FTIR),美国热电公司产;JSM-6490LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本岛津公司产;CMT6104 型机械拉力机,深圳天源科技有限公司产;LX-A 型橡胶硬度计,上海光机所产;SL200B 型接触角测试仪,上海方瑞仪器有限公司产。

### 1.2 EV 掺杂的硅橡胶复合材料的制备

在 500 mL 烧瓶中加入 20 mL 无水丙酮,滴入 1.3 mL 的 TEOS,机械搅拌下,加入 10 g EV 粉末(200 目),滴入少许 DBTL,30 min 后,利用旋转蒸发仪充分除去丙酮,得 TEOS 修饰的 EV(EV-TEOS)。继续加入 100 mL PDMS-OH,高速机械搅拌 5 min 后,导入 30 mm × 50 mm × 10 mm 的模具内,迅速将模具置于 120 °C 的平板硫化机上。硫化 1 h 后,脱模得 EV-PDMS 复合板,此时 EV 与 PDMS 的质量比为 1:10。同法,分别制备 EV 与 PDMS 的质量比为 2:10, 3:10, 4:10, 5:10, 6:10 的弹性体,样品依次记作 P10, P20, P30, P40, P50, P60。同时制备空白 PDMS 弹性体,记作 P0。利用 7 个 P 系列样品分别进行成分、结构、亲水性、力学性能测试。在上述 7 个样品中,PDMS-OH 的用量为 100 份,分别添加 5 份 DeDBE 和 5 份 Al(OH)<sub>3</sub>,制备 DeDBE 和 Al(OH)<sub>3</sub> 掺杂的 EV-PDMS 复

合板,样品为 H 系列,依次记作 H0, H10, H20, H30, H40, H50, H60。将 P, H 系列的复合板材进行燃烧性能对比测试。

### 1.3 分析方法

EV-PDMS 及相关样品的结构测试由 ATR-FTIR 进行。EV 和 EV-PDMS(P60)的剖面形貌测试由 SEM 进行,样品预先喷金(~5 nm)。P 系列弹性体的拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528—1992 标准在机械拉力机上测试,拉伸速度 100 mm/min,测试 5 次计算平均值;其硬度由橡胶硬度计测试,每一样品上选择 3 个点,用球形顶针压试,计算平均值;利用接触角测试仪分别测试 EV 板, P0, P60 这 3 个样品的左、右水接触角,求平均值;P, H 系列复合材料的极限氧指数(LOI)按国标 GB/T 2406—80 测定,重复 3 次求平均值;水平、垂直燃烧实验分别按照国标 GB 2408—1980 和 GB/T 4607—1984 参数进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATR-FTIR 分析

图 1 为 EV-PDMS 及相关样品的 ATR-FTIR 曲线。由图 1 中 a 曲线可知,792 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 单键的伸缩振动峰,981 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O (Si, Al, Mg) 的伸缩振动峰<sup>[11]</sup>。受仪器的灵敏度局限, SiO—H 的伸缩振动峰(3 400 cm<sup>-1</sup> 左右)没有被检出。由图 1 中 b 曲线可知,792 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O 的伸缩振动峰,1 073 cm<sup>-1</sup>, 1 101 cm<sup>-1</sup>, 1 172 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—C 的伸缩振动峰, 2 933 cm<sup>-1</sup>, 2 978 cm<sup>-1</sup> 为烷基 C—H<sub>x</sub> 伸缩振动峰。由图 1 中 c 曲线可知,除了出现 EV 的 Si—O 吸收峰外,1 240 cm<sup>-1</sup> 出现了 Si—O(H) 的弯曲振动峰,在 1 101 cm<sup>-1</sup> 处存在 1 个明显的 Si—O—C 伸缩振动峰,表明 TEOS 在 EV 表面发生了部分硅烷化反应<sup>[12-13]</sup>。TEOS 修饰后, EV 表面仍存在少许乙氧基团,这部分乙氧基团

将参与同 PDMS - OH 的二次硅烷化偶联反应. 由图 1 中 d 曲线可知,  $793\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 的伸缩振动峰,  $1\ 012\text{ cm}^{-1}$ ,  $1\ 084\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动峰,  $1\ 263\text{ cm}^{-1}$  为 SiC—H 的变形弯曲振动峰,  $2\ 961\text{ cm}^{-1}$  为—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰. Si—O—C, —CH<sub>2</sub> 吸收峰的消失, 表明 TEOS 修饰 EV 与 PDMS - OH 发生了二次硅烷化偶联反应.

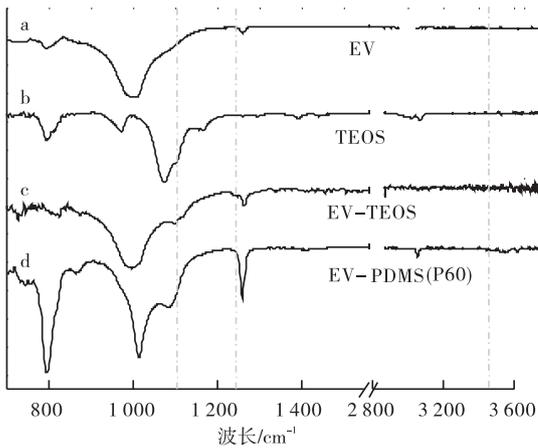


图 1 EV - PDMS 及相关样品的 ATR-FTIR 图  
Fig. 1 ATR-FTIR spectra of EV-PDMS and the related samples

## 2.2 样品的表面形貌观察

图 2 为样品 (EV, P0 和 P60) 的 SEM 图. 宏观下, EV 外表呈现类水蛭的形貌. 由图 2a) 可以看出: 其水蛭外形由不规则棱柱堆砌而成, 棱柱边长为 mm 级, 高约  $600\ \mu\text{m}$ , 棱柱与棱柱之间存在约  $100\ \mu\text{m}$  宽的间隙. 图 2b) 高倍 SEM 观察显示: 棱柱是由大量  $\mu\text{m}$  级长、nm 级厚的片状固体无序堆积而成, 片状固体之间存在大量的空隙. 因此, EV 存在高的多孔度, 这些空隙部分填充了大量的空气, 故 EV 具备了低密度和高隔热性能. 图 2c) 为空白硅橡胶弹性体 P0 的撕裂断面 SEM 图, 可以看出, P0 的撕裂断面除存在少许断裂零星碎屑之外, 整个断面基本平整, 材料的组成均一. 图 2d) 高倍 SEM 图片则显示了弹性体所特有的凸凹不平的形貌. 图 2e) 和图 2f) 记录了 P60 的 SEM 图: PDMS 与 EV 耦合之后, EV 表面完全被 PDMS 包裹, 因此, 其表面极性发生了质变, 由无机硅酸盐的极性转变为硅橡胶的非极性; PDMS 同时充当了粘结剂的作用, 将大量分散的 EV 颗粒粘结在一起, 固化后形成了硅橡胶/EV 复合材料; 多数

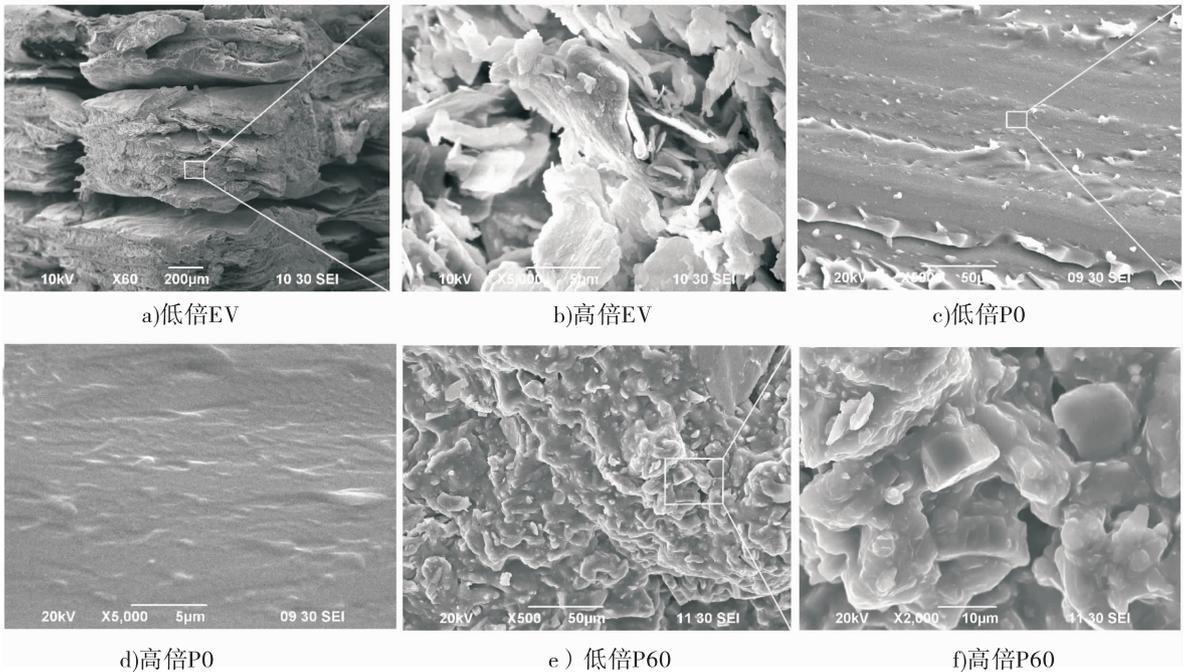


图 2 样品 (EV, P0 和 P60) 的 SEM 图片  
Fig. 2 SEM images of samples (EV, P0 and P60)

情况下,PDMS 完全填充了 EV 片状固体块的间隙,由于 EV 的含量较高,其颗粒与颗粒之间还存在一定的间隙,这暗示复合材料的力学性能仍存在提升空间<sup>[10]</sup>.

### 2.3 亲水性分析

图 3 为样品(EV 板,P0 和 P60 的接触角分析图.由图 3a)可以看出,EV 板材表面能较高,平均水接触角为  $81.6^\circ$ ,显示了一定的亲水性能.文献[8]表明,蛭石可以吸收自重的 216% 的水成分.吸水后,常规 EV 板材膨胀变形,其隔热、隔音等优良性能随之降低.由图 3b)可以看出,纯硅橡胶(P0)表面能较低,平均水接触角为  $113.8^\circ$ ,显示了高度的憎水性能.由图 3c)可以看出,当 EV 与 PDMS 偶联之后,以 EV-PDMS 的 P60 样品为例,其平均水接触角为  $107.7^\circ$ ,显示了复合板材具备高度的憎水能力.

其原因是:PDMS 与 EV 之间发生了偶联反应,EV 片均匀地分散在硅橡胶的内部,复合板材的外表面基本上为憎水的硅橡胶成分,因此阻止了水分与 EV 的接触,减少了 EV 的吸水量,稳定了 EV 板材优良的憎水性能.

### 2.4 力学性能分析

填充剂的用量是影响硅橡胶性能的关键因素之一,适量的填充剂可提高弹性体的力学性能,也可降低使用成本<sup>[14]</sup>.相比 P 系列板材,H 系列中掺杂阻燃填充剂的含量较低,力学性能改变较少,本文重点讨论不同 EV 含量下 P 系列板材力学性能的变化.图 4 为不同 EV 含量的 EV-PDMS 弹性体的断裂伸长率和拉伸强度曲线、杨氏模量和邵氏硬度曲线.由图 4a)可以看出,随着 EV 含量的增加,弹性体的最大拉伸强度先快速增加,然后缓慢增加;当 EV 含量



图 3 样品(EV 板,P0 和 P60)的接触角分析图

Fig. 3 Contact angle detections of sample(EV,P0 and P60)

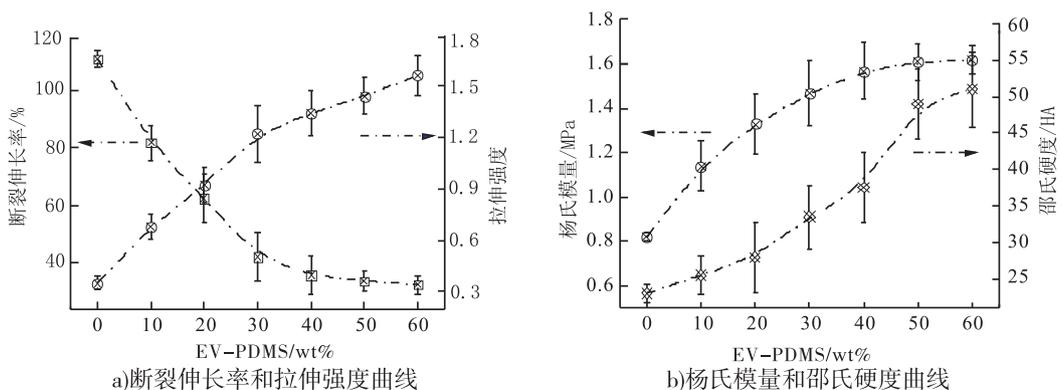


图 4 不同 EV 含量的 EV-PDMS 弹性体的断裂伸长率和拉伸强度曲线、杨氏模量和邵氏硬度曲线

Fig. 4 Elongations at break (a), tensile strengths, and Young's moduli, Shore's hardness (b) of EV-PDMS with varying EV concentrations

为 60% (P60) 时, 拉伸强度达到最大 (1.56 MPa), 为空白 PDMS 弹性体 P0 (0.35 MPa) 的 4.5 倍; 随着 EV 含量增加, 断裂伸长率呈现减小的趋势. 根据应力 - 应变曲线计算各个样品的杨氏模量, 同时, 利用橡胶硬度计测试其平均邵氏硬度, 结果见图 4b). 随着 EV 含量的增加, 杨氏模量和邵氏硬度均呈现增加的趋势; 掺杂后最大值分别为 1.62 MPa 和 51.1 HA, 较掺杂前的数据 0.82 MPa 和 23.5 HA 分别增加至 1.97% 和 2.17%. 分析上述结果, 由于 EV 同 PDMS - OH 发生了共价偶联, EV 被均匀地分散在 PDMS 弹性体内部, 整个弹性体形成了 EV 填充的均相三维网络结构, 弹性体的力学性能也得到了补强. 比较图 4a) 与 b), 当 EV 与 PDMS 之比处于 25 wt% ~ 40 wt% 时, 弹性体具有较为理想的力学性能.

## 2.5 燃烧性能分析

为检验样品的阻燃、耐热性能, 将 P 系列和 H 系列样品同时进行燃烧实验. 以 H60 样品为例, 将之置于乙炔焰下灼烧 30 s, 燃烧结果见图 5. 由图 5 可以看出: 离开灼烧后, EV - PDMS 没有发生燃烧, 表面存有大量白色灰烬, 阻止了内部材料的燃烧; 燃烧深度较浅, 背面基本完好; 燃烧时, 复合板材结构完整, 板材不发生倒塌. 上述结果表明: 所制备的 EV - PDMS 具备良好的阻燃、耐热性能.

为衡量 EV - PDMS 板材的阻燃等级, 按照相应国标, 对样品分别进行了水平、垂直燃烧和

极限氧指数 (LOI) 测试, 结果列于图 6 和表 2. 在水平燃烧实验中, P 系列和 H 系列板材在燃烧 30 s 后拿开火源, 可缓慢燃烧, 但很快就熄灭了, 燃烧距离均没达到 25 mm 处. 因此, 所有 P, H 系列水平燃烧等级均为 FV - 0 级, 这里重点讨论垂直燃烧实验结果.

由表 2 可知, 在垂直燃烧实验中, P0 和 P10 的两次有焰燃烧时间之和  $t_1 > 30$  s, 显示了一定的支撑燃烧性能; P20, P30, P40, P50, P60 及 H0 的两次有焰燃烧时间之和  $t$  在 10 ~ 30 s 范围内, 参照国标 (GB/T 4607—1984), 上述样品的阻燃等级属于 FV - 1 级; H10, H20, H30, H40, H50, H60 样品的  $t_1 < 10$  s, 它们的阻燃等级属于 FV - 0 级. 分别比较 P 系列和 H 系列板材, 可得: 随着 EV 含量的增加, 其阻燃性能均得到了改善. 将 H 系列与 P 系列的板材对比可得: 在 5 份 DeDBE 和 Al(OH)<sub>3</sub> 的协助下, EV - PDMS 复合材料具备了良好的阻燃性能.

由图 6 可以看出: 随着 EV 含量的增加, P 系列和 H 系列板材的 LOI 数值均增加; 其中, 除空白 PDMS 弹性体外, P 系列其他样品的 LOI 基本上维持在 40% 左右, H 系列则随着 EV 含量的增加明显增加, 从 H0 的 35.6% 到 H60 的 69.5%. 相对于空白硅橡胶的 LOI 数值 (23.3%), H60 的 LOI 数值基本上增加了 2 倍.

上述结果表明: EV 掺杂改善了硅橡胶的阻燃性能. 两相比较, H 系列的 LOI 略高于 P 系列, H 系列的阻燃等级也高于 P 系列的阻燃等



图 5 H60 样品燃烧实验

Fig. 5 Combustion tests of H60

级,表明使用 5 份 DeDBE 和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  对硅橡胶有明显的阻燃性能.

### 3 结论

本文通过两步缩合反应,制备了 EV - PDMS 弹性体. ATR-FTIR, SEM 和亲水性能测试综合结果表明:EV 的片状晶体均匀地分散于硅橡胶的内部,它们之间形成了稳定的 Si—O—Si 共价键,掺杂后的 EV - PDMS 弹性体表面维持了高度的憎水性能. 力学性能测试表明:掺杂 60 份 EV 后, EV - PDMS 的拉伸强度、杨氏模量、邵氏硬度分别增加至添加前空白 PDMS 弹性体的 4.50 倍、1.97 倍、2.17 倍. 燃烧实验表明:添加 5 份的十溴联苯醚和 5 份的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , EV - PDMS 的阻燃性能可达到 FV - 0 级,极限氧指数可达 69.5%. 综上可知,产品显示了理想的阻燃、隔热、绝缘性能,可规模应用在电子、建筑等领域.

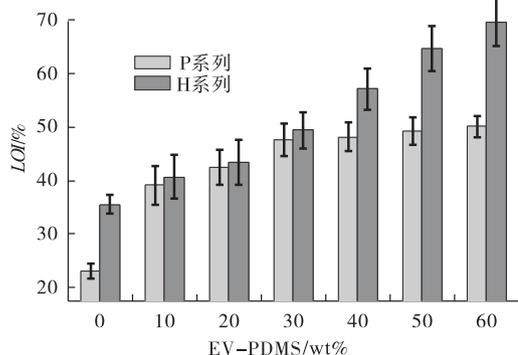


图 6 不同 EV 含量 EV - PDMS 样品的 LOI 数据

Fig. 6 LOI data of EV-PDMS with varying EV concentrations

表 2 EV - PDMS 板材的重直燃烧实验结果

Table 2 Results of combustion tests of EV-PDMS

P 系列样品	$t_1/s$	$t_2/s$	LOI/%	阻燃等级	H 系列样品	$t_1/s$	$t_2/s$	LOI/%	阻燃等级
P0	43.11	31.49	23.1	—	H0	15.79	7.75	35.6	FV - 1
P10	34.92	29.56	39.1	—	H10	8.85	9.19	40.7	FV - 0
P20	29.57	26.53	42.5	FV - 1	H20	6.79	8.85	43.5	FV - 0
P30	26.43	24.88	47.6	FV - 1	H30	5.08	7.61	49.4	FV - 0
P40	21.69	21.93	48.2	FV - 1	H40	4.73	6.59	57.1	FV - 0
P50	16.68	19.80	49.2	FV - 1	H50	4.02	6.03	64.6	FV - 0
P60	13.92	18.57	50.1	FV - 1	H60	3.92	5.63	69.5	FV - 0

### 参考文献:

[1] GUO D J, XIAO S J, LIU H B, et al. Diffusion of hydrosilanes from the control layer to the vinylsilane-rich flow membrane during the fabrication of microfluidic chips [J]. Langmuir, 2005, 21 (23): 10487.

[2] JI C T, WANG J H, SONG J N, et al. Development of ceramifiable silicone rubber for flame retardancy and fire-resisting materials [J]. Journal of functional materials, 2015, 46 (4): 04001.

[3] 方少明,程瑜,百宝丰,等. 缩合型硅橡胶发泡配方优化及保温性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2014, 29(2): 1.

[4] LAI L Q, QIAN H H, SU Z T, et al. Study on mechanical properties and flammability of montmorillonite/silicone rubber composites [J]. Silicone materials, 2008, 22(1): 24.

[5] GUO J H, LUO K, ZENG X R. Property study of retardant silicone rubber filled by aluminium hydroxide [J]. China rubber industry, 2007(8): 471.

[6] ZHAN X G. Study of flame-retardant HTV sili-

- cone rubber with aluminum hydroxide[J]. *Silicone materials*, 2010, 24(2): 92.
- [7] YANG L, HU Y, LU H D, et al. Morphology, thermal, and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of applied polymer science*, 2006, 99: 3275.
- [8] XI Y G, PENG T J. Preparation and characterization of expanded vermiculite/ gypsum thermal insulation composites[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2011, 28(5): 156.
- [9] GUO D J, HAN H M, WANG J, et al. Surface-hydrophilic and protein-resistant silicone elastomers prepared by hydrosilylation of vinyl poly(ethylene glycol) on drosilanes-poly(dimethylsiloxane) surfaces[J]. *Colloids surface A: physicochemical and engineering aspects*, 2007, 308(1/3): 129.
- [10] TANG Y J, JIANG X H, XUE G X, et al. Layer-by-layer self-assembly of CS/APAM on the surface of recycled fiber[J]. *Journal of functional materials*, 2010, 41(10): 1820.
- [11] GUO D J, ABDULAGATOV A I, ROURKE D M, et al. GaN nanowire functionalized with atomic layer deposition techniques for enhanced immobilization of biomolecules[J]. *Langmuir*, 2010, 26(23): 18382.
- [12] GUO D J, FU S J, TAN W, et al. A highly porous nafion membrane templated from polyoxometalates-based supramolecule composite for IPMC actuator[J]. *Journal of materials chemistry*, 2010, 20: 10159.
- [13] YU K H, DENG J F, WU M L, et al. The effects of silane coupling agents on the EPDM/MVQ[J]. *Materials review*, 2011, 25(17): 421.
- [14] ZHAO H X, SHI Y G, CHEN Y G, et al. Overview of oversea research on modification and performance evaluations of silicone rubber[J]. *Materials review*, 2013, 27(11): 57.