

文章编号: 1006-9941(2005)03-0200-04

硅橡胶包覆层的研究进展

陈国辉, 常海

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 介绍了近年来硅橡胶包覆层的力学性能、耐烧蚀性能、粘接性能方面的研究情况以及取得的进展。硅橡胶包覆层中填料的粒径对硅橡胶的补强效果十分重要; 可从改变生胶结构、添加耐烧蚀填料两方面来改善硅橡胶包覆层的耐烧蚀性; 在推进剂药柱表面上涂覆底涂液可以大幅提高硅橡胶包覆层与推进剂的粘接强度。建议今后对采用纳米填料改善硅橡胶包覆层补强效果及其与其它高分子材料共混等方面进行深入研究。

关键词: 有机高分子材料; 硅橡胶; 包覆层; 补强; 耐烧蚀; 粘接; 综述

中图分类号: TQ333.93; V512

文献标识码: A

1 引言

硅橡胶具有优异的热稳定性能、较好的耐高温性能、较低的玻璃化温度、较强的抗硝化甘油迁移能力、较好的耐老化性能, 是一种很有发展潜力的少烟包覆层材料, 包覆层应用在固体推进剂表面, 主要起限燃作用。所以国外在这方面开展了广泛的研究^[1]。自 20 世纪 80 年代以来, 我国也对硅橡胶包覆层进行了系统的研究^[2-5], 其中包括对硅橡胶基础胶的改性、配方选取、力学性能、烧蚀性能、粘结性能的研究。现在在国内研制的硅橡胶包覆层的主要指标为: 拉伸强度大于 5 MPa、撕裂强度大于 15 kN·m⁻¹、氧乙炔线性烧蚀率小于 0.25 m·s⁻¹、红外透过率大于 80%, 与国外先进技术相比, 还存在一定差距。

目前由于硅橡胶在机械强度(尤其是抗撕强度)及耐烧蚀性能方面还存在一定缺陷, 尤其是粘结性能不够稳定可靠, 因此其应用受到一定限制。为解决这些问题, 有关学者进行了大量研究。本文主要介绍了近年来在这些方面取得的研究进展并展望了今后的研究方向。

2 关于机械强度方面的研究

室温硫化硅橡胶的化学结构为端羟基聚二甲基硅氧烷, 该硅氧烷很容易自由旋转, 其分子很柔软, 易卷曲成六至八个硅氧键为重复结构单元的螺旋形结构。这种螺旋形结构使两个甲基屏蔽了硅氧键, 并且硅和氧原子极性相互抵消, 使整个分子呈非极性, 分子链与

分子链之间的引力很小, 容易滑动, 因此它的内聚能密度很低, 拉伸强度比较低。

为提高硅橡胶的机械强度, 张立群^[6]、柯扬船^[7]、古忠云^[8]等人从不同角度开展了有关研究工作。

郭亚林等^[9]人用纳米 SiO₂ 粒子对室温硫化硅橡胶的改性进行了研究, 结果发现当二氧化硅加入量为 6% 时, 硅橡胶的拉伸强度较高。

邹德荣^[9]、高伟^[10]等人在研究碳酸钙对硅橡胶性能的影响时发现, 微米级碳酸钙对硅橡胶没有补强作用, 但当其粒径达到纳米量级时, 就会对硅橡胶产生补强作用。对硅橡胶补强用得最多的白炭黑也是一种纳米材料, 气相法白炭黑是硅的氯化物经高温水解生成的带有表面羟基和吸附水的超细二氧化硅粉末, 具有粒径小(18~30 nm)、比表面积大(200~400 m²·g⁻¹)、化学纯度高、分散性好等特征。用气相法白炭黑补强的硅橡胶, 硫化后的拉伸强度可由 0.3 MPa 提高到 14 MPa, 虽其强度值并不很高, 但补强效果已提高达 40 倍以上。

随着纳米材料的进一步发展, 近年有人^[11-14]用其它纳米材料来代替白炭黑, 其中不少涉及碳纳米管的研究, 结果发现, 碳纳米管对硅橡胶补强的效果优于用白炭黑。虽然碳纳米管对硅橡胶的补强效果优于用白炭黑, 但现目前无法大规模生产, 而且价格十分昂贵, 不能应用到实际生产中。

白炭黑的价格也较高, 因此有人^[15-17]试图用其它方法补强硅橡胶。Kermit S. Kwan^[15]研究了溶胶凝胶法制得的二氧化硅对橡胶的补强作用; 华侨大学的吴季怀^[17]就矿物微粉对硅橡胶力学性能的影响也进行了一系列的研究, 但遗憾的是, 到目前为止还没有发现性价比比白炭黑更好的补强填料。

收稿日期: 2004-03-05; 修回日期: 2005-01-10

作者简介: 陈国辉(1978-), 男, 硕士研究生, 从事包覆层研究工作。

纤维补强硅橡胶也是最近研究的热点之一^[18-20],因为无机纤维易折,所以作用不大,主要使用的是有机纤维,效果较好的是聚芳砜长纤维和聚酯长纤维。若用在包覆层上,只能作为半补强填料;若选用耐高温的纤维,则会对耐烧蚀性能产生积极的影响。

古忠云^[8]等人在硅橡胶共混方面作了大量工作,将硅橡胶与聚苯乙烯共混,发现聚苯乙烯对硅橡胶有增强作用,尤其是加入少量的 DCP(过氧化二异丙苯)进行混炼,可显著提高共混强度,达到对硅橡胶增强的作用。

3 关于耐烧蚀性的研究

硅橡胶与普通的橡胶相比具有更高的耐热性,硅橡胶的主键是以交替的 Si—O 链连接,由于 Si—O 键的键能比 C—C 键的键能大得多,因此当硅橡胶受到烧蚀时,能耐受较长的时间。在 120 °C 以上高温下,一般的橡胶难以长期保持其物理机械性能,而硅橡胶能在 200 °C 长期工作。为进一步提高其耐蚀性,我所已能生产出耐 300 °C 以上高温的硅橡胶。

据文献[21]报道,硅橡胶在热氧化老化过程中的化学变化有以下特点。

(1) 硅橡胶在 150 ~ 400 °C 温度范围内硅氧键热裂解,当在真空或者惰性气体中加热达到 200 °C 时,纯的线性聚二甲基硅氧烷会由于 Si—O 键的断裂而降解,且生成环状的易挥发性物质。

(2) 硅橡胶聚合物链上的甲基在热、氧的作用下,发生自由基氧化,从聚合物上断裂,生成与链结合的硅醇基和低挥发物如 H₂O、CH₂O、CO₂ 等。

(3) 硅橡胶在老化过程中不仅发生链的断裂同时也发生交联反应,主要是由于聚合物侧基氧化或主链水解成硅醇基的缩合物;聚合物自由基对硅醇键的作用;硅醇基与硅碳键作用。实验证明,高于 250 °C 以上由于交联键氧化出现大量的断链,而且这个反应又被橡胶中的杂质和硫化剂转化物所催化。

从文献[22~27]来看,改善硅橡胶的耐热性能,主要应从生胶结构、配方工艺、添加剂等方面着手:① 在硅氧链上引入 Al、B、Ti、Sn 等元素,使主链结构变为 (Si—O—M)_n, 在这种大分子链上,具有 p 电子的杂原子(如 O)与具有 d 或 p 电子缺位的元素(如 Si、B)直接相连,链上存在 d、p 共轭,具有较大键能,大大提高热稳定性,使耐烧蚀性增强。② 在分子链上引入乙烯基和极性基团,据文献[28]报道,一般室温硫化硅橡胶火焰烧穿时间仅 130 s,而高乙烯基含量的室温

硫化硅橡胶的烧穿时间可达 192 s。③ 引入极性基团(如己氧基、己酰氧基等),以增大链间的引力和密度,使分子链段运动受到限制,提高其耐热性。耐烧蚀填料依其作用可分为高温耐热、高温吸热隔热、低密度和特种填料等。在高温并伴有剪切力作用的情况下,常采用难熔性高温耐热填料,主要有云母粉、高岭土、碳化硅、氧化铝等。氧化铁在高温下能与碳层发生吸热反应,燃烧后所结碳盔坚硬。

中科院北京化学所^[29]已合成出硅氮橡胶,硅氮橡胶是指主链上含有二硅氮烷的硅橡胶,它是由 N,N'-双(胺基二有机硅基)四甲基环二硅氮烷和硅芳撑二醇在大量溶剂中缩聚而成的硅氮弹性体。硅氮橡胶的主要优点是具有卓越的热稳定性,在 430 ~ 480 °C 不分解,甚至能耐 500 °C 以上的高温。在普通硅橡胶中加入 1% ~ 10% 的四苯基硅氮橡胶也可大幅度地提高其热稳定性。在其它性能影响不大的情况下,硅氮橡胶与室温硫化硅橡胶形成互穿网络,可以大幅提高耐烧蚀性。

郑俊萍等人^[24]研究了用金属氧化物来提高硅橡胶耐高温性能,制备了一系列的金属氧化物,将它们作为耐热添加剂,并通过热空气老化、热失重分析和 X-射线衍射等手段研究了这些金属氧化物及其复合物对硅橡胶硫化胶耐热性能的影响,结果发现,复合金属氧化物能明显提高硅橡胶的耐热性能。

4 关于粘接性能的研究

硅橡胶分子间的作用力小,内聚能密度低,与其它物质的粘接能力比较小。为解决这一问题,通常采用偶联剂^[30,31]的方法,也就是将底涂液涂在药柱表面,然后将硅橡胶包覆到推进剂药柱上。但这样又给生产工艺(如底涂液的凉置时间、温度、湿度等)带来某些不确定因素,会使产品的质量产生起伏,因此在这方面,我们还有很多工作要做。

5 今后工作的几点建议

(1) 硅橡胶的补强效果可以通过添加纳米填料来进一步改善,建议在今后的工作中加强纳米填料对硅橡胶的补强作用、补强机理以及纳米材料在硅橡胶中的分散性方面的研究。

(2) 硅橡胶的耐烧蚀性能良好,但是作为包覆层要经受推进剂燃烧时高达 3700 K 高温的考验,所以它的耐烧蚀性能仍需进一步提高,建议从改变生胶结构、耐烧蚀填料两方面进行深入研究。

(3) 近年关于共混改性聚合物方面研究成果表明,采用共混改性聚合物,包覆层综合性能有很大的提高,建议今后加强共混改性硅橡胶包覆材料的研究。

参考文献:

- [1] Gonthier B F. Minimum smoke rocket motors with silicone inhibitors [R]. AIAA-84-1418.
- [2] 赵凤起,王新华,鲍冠苓,等. 硅橡胶包覆材料的增强研究[J]. 推进技术,1994,15(4): 77-83.
ZHAO Feng-qi, WANG Xin-hua, BAO Guan-ling, et al. A investigation of mechanical reinforcement of silicone inhibitors[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(4): 77-83.
- [3] 赵凤起,王新华,张艳. 稀土化合物对硅橡胶包覆材料的粘结性能的影响研究[J]. 固体火箭技术,1994,18(2): 66-70.
ZHAO Feng-qi, WANG Xin-hua, ZHANG Yan. The effect of rare earth of silicone rubber liner[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1994, 18(2): 66-70.
- [4] 赵凤起,王新华. 填料对室温硫化硅橡胶包覆层材料性能的影响[J]. 兵工学报·火工分册,1997,5(1): 5-8.
ZHAO Feng-qi, WANG Xin-hua. Effect of fillers on the property of room temperature vulcanizing silicone rubber for inhibition of solid rocket propellants[J]. *Acta Armamentarii*, 1997, 5(1): 5-8.
- [5] 赵凤起,王新华,鲍冠苓. 短纤维补强硅橡胶包覆材料的研究[J]. 固体火箭技术,1997,20(4): 61-64.
ZHAO Feng-qi, WANG Xin-hua, BAO Guan-ling. Study on fiber reinforcement silicone rubber for inhibition [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1997, 20(4): 61-64.
- [6] 张立群,吴有平. 橡胶的纳米增强基复合技术[A]. 全国橡胶技术研讨会论文集[C], 青岛,1999. 11. 339-345.
- [7] 柯扬船,皮特·斯壮[美]. 聚合物-无机纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社,2003. 8.
- [8] 古忠云,马玉珍,雷卫华. 硅橡胶/聚苯乙烯共混初探[J]. 特种橡胶制品,2001,22(6): 32-34.
GU Zhong-yun, MA Yu-zhen, LEI Wei-hua. Silicone/polyester blend and its property[J]. *Special Purpose Rubber Products*, 2001, 22(6): 32-34.
- [9] 郭亚林,梁国正,邱哲明,等. 纳米SiO₂改性室温硫化硅橡胶研究[J]. 弹性体,2003,13(1): 19-22.
GUO Ya-lin, LIANG Guo-zheng, QIU Zhe-ming. Modification of RTV silicone rubber by nano-SiO₂[J]. *China Elastomerics*, 2003, 13(1): 19-22.
- [10] 邹德荣. 纳米碳酸钙对RTV硅橡胶的性能影响[J]. 有机硅材料,2002,16(2): 7-9.
ZOU De-rong. Effect of nanometer CaCO₃ on the properties of RTV silicone rubber[J]. *Silicone Material*, 2002, 16(2): 7-9.
- [11] 高伟,汪倩,杨始燕,等. 碳酸钙碳化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用[J]. 高分子学报,2000,(1): 1-4.
GAO Wei, WANG Qian, YANG Shi-yan, et al. Reinforcing action of RTV silicone rubber by calcium carbonate and silicone carbide filler [J]. *Acta Polymeric Sinica*, 2000, (1): 1-4.
- [12] Hadler L S, Giannaris S C. Load transfer in carbon nanotubes epoxy composites[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(5): 3842.
- [13] Lourie O, Wagner H D. Evaluation of young's modulus of carbon nanotubes by micro-raman spectroscopy [J]. *J. Mater. Res.*, 1998, 60(13): 2418.
- [14] Mark D Frogley, Diana Ravich. Mechanical property of carbon nanoparticle-reinforcement elastomers[J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(9): 1647-1654.
- [15] Kermit S Kwan, Daniel A. Synthesis and use of colloidal silica for reinforcement in elastomers[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2001, 74, (4): 630.
- [16] Floess J K, Field R. The use of vinyl functional aerogels for reinforcement of silicone rubber[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2001, (285): 101-108.
- [17] WU Ji-huai. Study on bound rubber in silicone rubber filled with modified ultrafine mineral powder[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, 73(1): 19
- [18] 窦强,吴石山. 用硅烷偶联剂预处理短纤维补强硅橡胶[J]. 合成橡胶工业,1997,20(5): 159-161.
DOU Qiang, WU Shi-shan. Short fiber reinforced silicone rubber pretreated by silane coupling agent[J]. *Chinese Synthetic Rubber Industry*, 1997, 20(5): 159-161.
- [19] 李银奎,张卡瑞,龙永福,等. 碳纤维表面涂炭及涂炭后纤维强度的测定[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(2): 82-85.
LI Yin-kui, ZHANG Ka-rui, LONG Yong-fu, et al. The manufacture of carbon fiber coated and the measurement of its average tensile strength [J]. *Polymeric Materials Science and Technology*, 1999, 15(2): 82-85.
- [20] 付善菊,王飞等,韩哲文. 短纤维/硅树脂复合材料的性能研究[J]. 功能高分子学报,2000,13(1): 6-10.
FU Shan-ju, WANG Fei-deng, HAN Zhe-wen. Studies on the properties of short fiber reinforced silicone composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2000, 13(1): 6-10.
- [21] 周郁菊,彭旭昀. 硅橡胶耐热性研究进展[A]. 中国有机硅学术交流会议论文集[C], 杭州. 1998. 23-26.
- [22] 彭庆文,邓晓东. 耐高温室温硫化氟硅橡胶[A]. 中国有机硅学术交流会议论文集[C], 杭州. 1998. 132-135.
- [23] 谢泽民,杨始燕,高伟. 一种含Zr聚硅氧烷及其制备方法[P]. 中国专利 ZL0200911. 2.
- [24] 郑俊萍,苏正涛,蔡宝连. 耐高温硅橡胶用金属氧化物及复合物的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(3): 157-158.
ZHENG Jun-ping, SU Zheng-tao, CAI Bao-lian. [J]. *Polymeric Materials Science and Technology*, 1999, 15(3): 157-158.
- [25] Russell Read, Jr, May L, Chan. Inhibitor and Barrier Use with High Energy Rocket Propellants[P]. USP 5,042,385.
- [26] Coenelius David J, Rzybyla Richards I. Method of Improving Heat Stability of S Silicone Elastomer[P]. USP 4,677,141.
- [27] 武卫莉. 硅橡胶耐热性能的研究[J]. 合成橡胶工业,2002,25(2): 85-87.
WU Wei-li. Research on heat resistance of silicone rubber[J]. *Chinese Synthetic Rubber Industry*, 2002, 25(2): 85-87.
- [28] 赵凤起,高林荣,李上文. 硅橡胶在固体火箭发动机中的应用研究

- 综述[J]. 河北轻化工学院学报, 1995, 16(3): 50-54.
- ZHAO Feng-qi, GAO Lin-rong, LI Shang-wen. A review of the application of silicone rubber in solid rocket [J]. *Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry*, 1995, 16(3): 50-54.
- [29] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 131-133.
- [30] 王吉贵, 李东林, 张艳. 硅橡胶包覆层与双基推进剂粘结性能的研究[J]. 火炸药学报, 2000, 8(4): 55-57.
- WANG Ji-gui, LI Dong-Lin, ZHANG Yan. Study on binding property between silicone rubber inhibitor and double base propellants [J]. *Chinese Journal of Explosions and Propellants*, 2000, 8(4): 55-57.
- [31] 赵凤起, 王新华, 鲍冠苓. 硅橡胶包覆剂的粘结性能[J]. 兵工学报·火化工分册, 1995, 3(2): 31-37.

Progress in Silicone Rubber Inhibitor

CHEN Guo-hui, CHANG Hai

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The recent development of silicone rubber inhibitor's mechanical, antiablation and bonding properties were introduced in this paper, which showed that the diameter of the filler in silicon rubber liner had main effect on its reinforcement. The antiablation of silicone rubber liner can be improved both by changing the structure of unvulcanized rubber and adding antiablation fillers, and the bond strength between propellant charge and the liner would be increased largely by coating the primer liquid on the charge surface. It was also shown that the research work should focus on nano-composite fillers and blending technology of silicone with other polymers to improve the reinforcement of silicon rubber liner.

Key words: organic polymeric material; silicone rubber; inhibitor; reinforcement; antiablation; bonding; review

(上接 199 页)

- [23] Bucerius K M, Wasmann F W, Menke K. Stable, nitrogen-rich composition [P]. USP 5198046, 1993.
- [24] Hammerl A, Klapotke T M, Noth H, et al. $[\text{N}_2\text{H}_5]_2^+ [\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{CN}_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorg. Chem.*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [25] Chavez D E, Hill L, Hiskey M A, et al. Preparation and explosive properties of azo- and azoxyfurazans [J]. *J. Energ. Mat.*, 2000, 18(2-3): 219-236.
- [26] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: Useful precursors for synthesis of high density energetic materials [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(4): 1405-1407.

Progress in Synthesis and Properties of Nitrogen-rich Compounds

WANG Hong-she, DU Zhi-ming

(State Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Nitrogen-rich compounds are promising materials for gas generating pyrotechnic compositions. The synthesis and properties of nitrogen-rich compounds with high nitrogen content, good thermal stability and high formation enthalpy on the basis of tetrazole, tetrazine and furazan structures are reviewed. The synthetic routes of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATZ), 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAAT), 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole (DMATZ) and 3,6-bis(2H-5-tetrazol-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BTT) are mainly discussed.

Key words: organic chemistry; synthesis; review; tetrazole; tetrazine; nitrogenous heterocyclic compound; gas generating composition