

笼形倍半硅氧烷/硅橡胶复合材料的性能研究

范敬辉, 张 凯, 吴菊英

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以加成型液体硅橡胶(LSiR)和笼形倍半硅氧烷(POSS)为原料制备 POSS/LSiR 复合材料,并对其耐热性能和微观结构进行研究。结果表明:POSS 分子与 LSiR 发生加成反应;POSS 用量为 10 和 15 份的 POSS/LSiR 复合材料耐热性能和抗烧蚀性能提高。

关键词:笼形倍半硅氧烷;硅橡胶;耐热性能;抗烧蚀性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)04-0202-04

为了保证航天器安全和舱内仪器的正常工作,航天器外表面均需涂覆热控涂层。热控涂层一般称为烧蚀材料或烧蚀隔热材料,是复合材料在高科技领域的主要用途之一。有机硅型热控涂层的柔韧性、耐高低温性和抗冲击性能好,是不可替代的热控涂层。有机硅热控涂层由基体和填料两部分组成,基体多采用甲基型有机硅,硫化方式为缩合硫化^[1]。热控涂层的质量损失和可挥发物是评价其性能的两项重要指标。加成型液体硅橡胶(LSiR)可深层硫化,硫化过程中无小分子释放,涂层的抗收缩性好,用作耐烧蚀材料基体可制得性能较好的航天器用热控涂层。

多面体低聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxane, 简称 POSS)是指通式为 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ (R 为氢、烷基、芳基或其他有机官能团)的一类多面体化合物,其中笼形齐聚倍半硅氧烷骨架中 Si—O—Si 键和 O—Si—O 键的键角分别约为 144° 和 111° , 分子结构更稳定,作为改性剂或者共聚单体可制备耐高温复合材料^[2]。八聚氢基二甲甲基硅氧基笼形倍半硅氧烷所连接的 Si—H 键可与硅橡胶分子中的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 发生硅氢加成反应,增加硅橡胶固化形成网络结构中的结合点,可提高复合材料的耐热性能和抗

烧蚀性能。

本工作以 LSiR 为基体材料、POSS 为功能填料制备 POSS/LSiR 复合材料,研究 POSS 用量对其性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

八甲基环四硅氧烷(D4, 质量分数为 0.99), 日本信越化学工业株式会社产品;四甲基四乙烯基环四硅氧烷(V4, 质量分数为 0.97)、四甲基二乙烯基二硅氧烷(质量分数为 0.96)和四甲基氢氧化铵(质量分数为 0.98), 美国阿尔法化学试剂有限公司产品;含氢硅油(活性氢质量分数为 0.004~0.012)、MQ 树脂(M 与 Q 原子数比值为 0.8)和抑制剂, 美国 GE-东芝有机硅化学公司产品;正己烷, 分析纯, 广东光华化学厂有限公司产品;铂配合物, 根据文献[3]自制;POSS, 根据文献[4]自制。

1.2 主要设备和仪器

D90-2F 型电动搅拌器, 杭州仪表电机有限公司产品;NDJ-1 型粘度计, 上海金科仪器设备厂产品;BSA2202S 型电子天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品;EQUINOX 55 型红外光谱仪, 德国布鲁克公司产品;STA 449 C 型热重(TG)分析仪, 德国耐驰公司产品;氧乙炔烧蚀实验机, 西安航天复合材料研究所产品;1530 VP 型扫描电子显微镜(SEM), 德国 LEO 公司产品。

基金项目:国家自然科学基金 NSAF 联合基金资助项目(10976027)

作者简介:范敬辉(1971—), 女, 黑龙江黑河人, 中国工程物理研究院高级工程师, 学士, 主要从事高分子材料的应用研究工作。

1.3 试样制备

1.3.1 LSiR

(1) 乙烯基生胶的制备。将 D4、V4 和四甲基二乙烯基二硅氧烷按 100 : 0.96 : 0.09 的质量比加入三口烧瓶中, 升温至 85 °C, 抽真空 1 h 后进行脱水; 解除真空, 加入催化剂四甲基氢氧化铵, 升温至 120 °C, 搅拌聚合 2 h。升温至 180 °C, 继续反应 2 h, 停止加热, 抽真空脱除小分子物质, 得到乙烯基封端外观无色透明的乙烯基生胶, 粘度约为 3 Pa·s, 乙烯基摩尔分数为 0.008。

(2) M 组分的制备。将乙烯基生胶与铂配合物(质量分数为 3.0×10^{-5}) 混合均匀、真空脱泡, 制成粘度为 2~3 Pa·s 的 M 组分, 包装待用。

(3) N 组分的制备。将乙烯基生胶、含氢硅油和 MQ 树脂按 100 : 8 : 10 的质量比混合均匀, 再加入质量分数为 0.002 的抑制剂, 真空脱泡, 制成粘度为 2~3 Pa·s 的 N 组分, 包装待用。

50 份 M 组分和 50 份 N 组分组成 LSiR, 记为 1[#]。

1.3.2 POSS/LSiR 复合材料

按配方将 LSiR 的 M 组分溶于正己烷中, 待其完全溶解后将 POSS 加入溶液中, 充分搅拌混合溶液, 直至溶液透明、均匀, 放入 60 °C 的烘箱中干燥, 称质量, 至质量恒定后取出。与 LSiR 的 N 组分混合, 真空脱泡, 在烘箱中进行硫化, 硫化条件为 80 °C × 4 h (POSS 用量分别为 5, 10, 15, 20 份的复合材料分别记为 2[#], 3[#], 4[#] 和 5[#]。全 POSS 记为 6[#])。

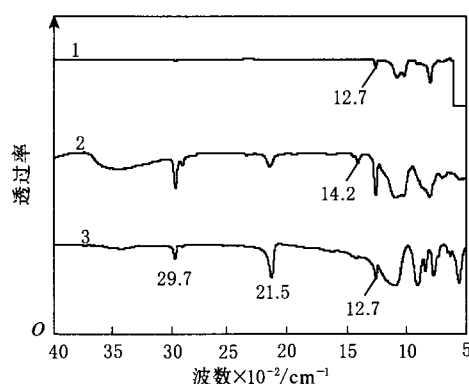
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

硅氢化反应是指 Si—H 键加成到不饱和键上的反应。有机硅聚合物可通过硅氢化反应进行化学改性。含有活性 $\equiv\text{Si—H}$ 键的 POSS 可与含 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的 LSiR 发生硅氢化反应, 反应方程式如下。



分别将 POSS、LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料研磨压片制样, 并在红外光谱仪上测试红外光谱, 如图 1 所示。



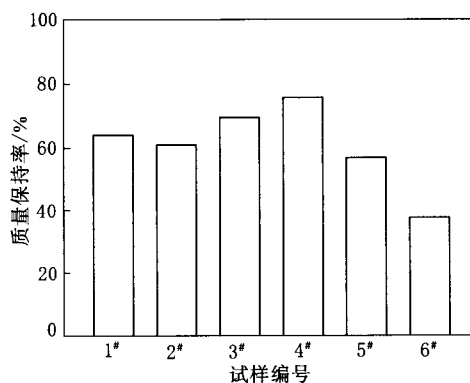
试样编号: 1—3[#]; 2—1[#]; 3—6[#]。

图 1 不同试样的红外光谱

从图 1 可以看出: POSS 在 2 150 和 1 270 cm^{-1} 处分别呈现 Si—H 和 Si—CH₃ 特征吸收峰, 2 970 cm^{-1} 处呈现 SiO—CH₃ 特征吸收峰; LSiR 在 1 420 cm^{-1} 处呈现 $-\text{CH}_2=\text{CHSi}$ 特征吸收峰; POSS/LSiR 复合材料不存在 $\equiv\text{Si—H}$ 和 $-\text{CH}_2=\text{CHSi}$ 特征吸收峰, 说明 POSS 和 LSiR 在固化过程发生了加成反应, POSS 分子接枝共聚到了聚合物主链上。

2.2 耐热性能

LSiR、POSS/LSiR 复合材料和 POSS 在 968 K 下的质量保持率如图 2 所示。



试验条件: 氮气气氛, 温度范围 298~968 K, 升温速率 10 K·min⁻¹。

图 2 LSiR、POSS/LSiR 复合材料和 POSS 在 968 K 下的质量保持率

从图 2 可以看出: 当温度为 968 K 时, POSS 的质量保持率最小, 这主要是由于笼形结构 POSS 的 8 个侧基为 $\text{HSiO}(\text{CH}_3)_2$, 其占 POSS 总相对分子质量的约 60%, 侧基热降解造成 POSS

的质量损失;LSiR 的质量保持率为64.2%,POSS 用量为 5 和 20 份复合材料的质量保持率均低于此值,POSS 用量为 10 和 15 份复合材料的质量保持率高于此值,说明复合材料中 POSS 用量为 10 和 15 份为最佳添加量。

为了进一步研究热降解机理,对热稳定性较好的复合材料(POSS 用量分别为 10 和 15 份)、LSiR 和 POSS 进行同步的差热分析(SDTA),结果如图 3 所示。

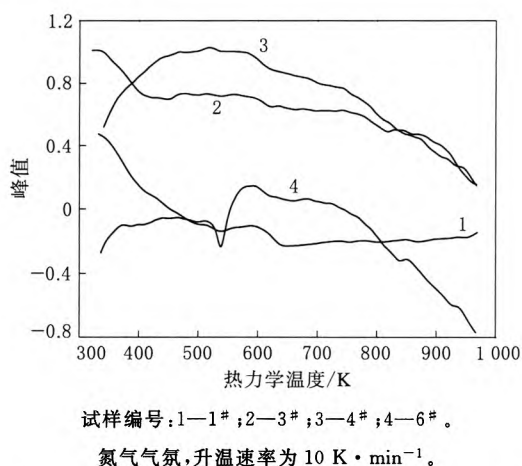


图 3 POSS、LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料的 SDTA 曲线

从图 3 可以看出:当温度为 539 K 时,POSS 出现了明显的吸热峰,LSiR 也出现弱吸热峰,这是由于水合水的挥发;当温度为 638 K 时,LSiR 和 POSS 均出现较明显的吸热峰,这是由于有机基团的断裂;与之形成对比的是,POSS/LSiR 复合材料在这两个位置的吸热峰很弱,几乎无法分辨,说明 POSS 与 LSiR 发生了加成反应,增大了 LSiR 的交联密度,并由于笼形结构的屏蔽作用使有机基团和水不易脱除。当温度高于 788 K 时,复合材料呈现了与 POSS 一致而与 LSiR 不同的走势曲线,证明 POSS 的结构效应提高了复合材料的耐热性能。

LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料的氧乙炔焰线烧蚀率按 GJB 323A—1996《烧蚀材料烧蚀试验方法》进行测试,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着 POSS 用量的增大,复合材料的线烧蚀率减小,复合材料的耐烧蚀性能提高。

2.3 微观结构

LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料的普通数码

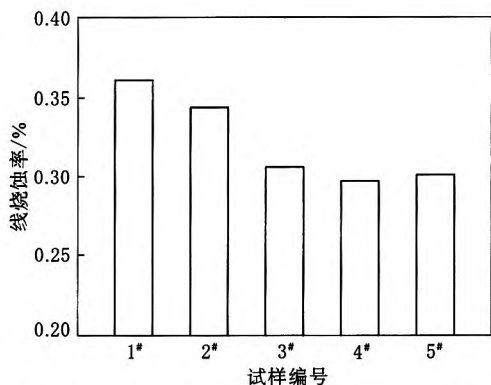
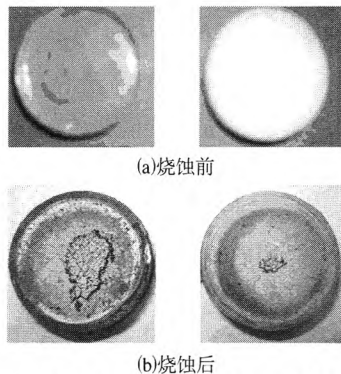


图 4 LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料的氧乙炔焰线烧蚀率照片和 SEM 照片如图 5 和 6 所示。

从图 5 可以看出,烧蚀后 LSiR 表面碳化面积大,POSS/LSiR 复合材料表面碳化面积小。



左侧为 LSiR,右侧为 POSS/LSiR 复合材料。

图 5 LSiR 和 POSS/LSiR 复合材料的普通数码照片

从图 6(a)和(b)可以看出,LSiR 的烧蚀层呈多孔结构,孔大而深;POSS/LSiR 复合材料烧蚀层孔小而浅。从图 6(c)和(d)可以看出,LSiR 的烧蚀层孔壁疏松,POSS/LSiR 复合材料的烧蚀层孔壁厚而致密。

分析认为,POSS 对 LSiR 耐烧蚀性能的影响机理为 POSS 通过加成反应与 LSiR 形成化学交联,由于其笼形结构的稳定性,本身不易被氧化,对聚合物的分子网络有稳定作用,笼外的侧基通过烧蚀形成了碳化层,阻止烧蚀过程的进一步发展。因此,在不过量的条件下,提高复合材料中 POSS 用量可有效改善其耐烧蚀性能。

3 结论

(1)复合材料中 POSS 分子与 LSiR 发生了加成反应,POSS 分子接枝共聚到聚合物主链上。

(2)POSS 用量为 10 和 15 份的 POSS/LSiR

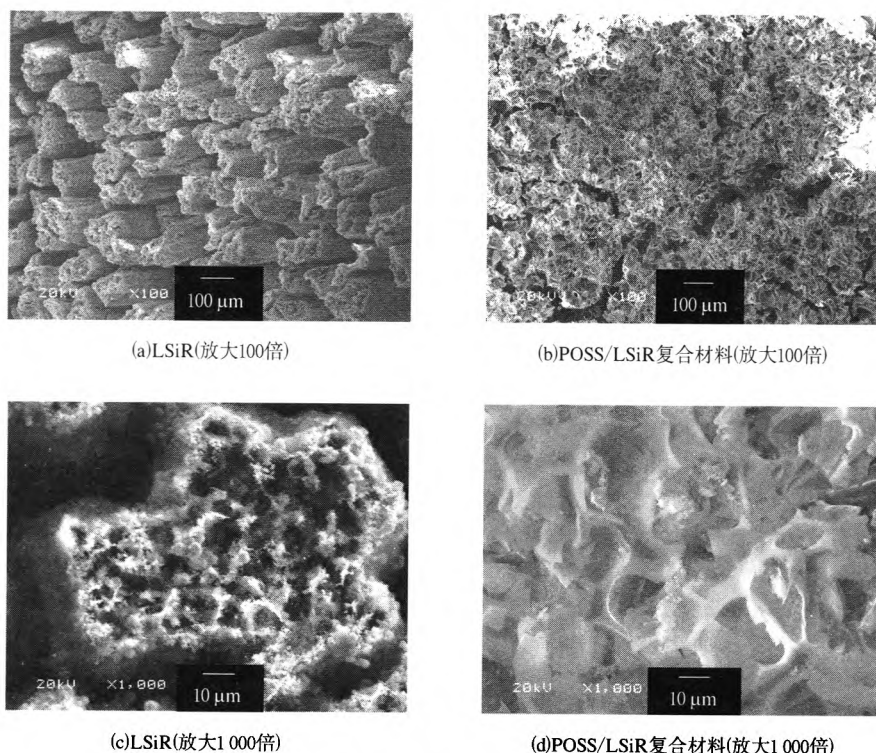


图6 LSiR和POSS/LSiR复合材料的SEM照片

复合材料耐热性能和抗烧蚀性能提高。

参考文献:

- [1] 赵凤起, 鲍冠苓, 王新华, 等. 推进剂用室温硫化硅橡胶包覆材料的耐烧蚀性能研究[J]. 兵工学报, 1999, 20(1): 83-86.
- [2] 欧育湘, 韩廷解, 赵毅. 用于聚合物纳米复合材料的化学改性

POSS[J]. 化学通报, 2009(6): 484-488.

- [3] 赵培真, 王洪涛, 阚成友. 硅氢加成反应催化剂[J]. 有机硅材料及应用, 1995, 9(1): 1-5.
- [4] Hasegawa I, Motojima S. Dimethylvinylsilylation of $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ Silicate Anion in Methanol Solution of Tetramethylammonium Silicate[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1992, 441(3): 373-380.

收稿日期: 2012-10-28

Study on Properties of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/ Silicone Rubber Composites

FAN Jing-hui, ZHANG Kai, WU Ju-ying

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Using addition curing type liquid silicone rubber (LSiR) and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as raw materials, the POSS/LSiR composites were prepared, and the heat resistance and microstructure of composites were investigated. The results showed that, POSS molecules had an addition reaction with LSiR. When the addition levels of POSS were 10 and 15 phr, the heat resistance and burning erosion resistance of POSS/LSiR composites were improved.

Key words: polyhedral oligomeric silsesquioxane; silicone rubber; heat resistance; burning erosion resistance