

# 环境温湿度对蜂窝增强硅橡胶基低密度烧蚀材料硬度的影响

孙红卫 凌英 顾兆旃 刘兰

( 航天材料及工艺研究所 北京 100076 )

**文 摘** 介绍了环境温湿度以及促进剂用量、酸酐用量对蜂窝增强硅橡胶基低密度烧蚀材料硬度的影响。试验发现蜂窝增强硅橡胶基低密度烧蚀材料硬度沿厚度方向呈规律变化:从外向里材料硬度逐渐降低,室温存放时间长的材料硬度降低的梯度小;密度小的材料硬度降低梯度小;促进剂量多的材料硫化后材料表面硬度大,从外向里硬度降低梯度大。其酸酐用量最佳值为环氧树脂的 30%(质量分数)。

**关键词** 蜂窝增强,硅橡胶,低密度烧蚀材料,环氧树脂,温湿度,硬度

## Influence of Environmental Temperature and Humidity on Hardness of Cured Silicone Rubber Based Low Density Ablative Materials Reinforced by Honeycomb

Sun Hongwei Ling Ying Gu Zhaozhan Liu Lan

( Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076 )

**Abstract** The influence of environmental temperature and humidity, applied content of accelerant and acid anhydride on hardness of honeycomb reinforced silicone rubber based low density ablative materials is introduced in this paper. It is found that its hardness decreases gradually from upper to bottom section along thickness. Less gradient of hardness may be obtained for the composite materials with long room temperature curing and lower density, and more gradient of hardness and higher hardness of upper section may be formed for the materials with more content of accelerant. The best content of acid anhydride curing agent is about 30% of epoxy resin.

**Key words** Honeycomb, Silicone rubber, Low density ablative material, Epoxy resin, Temperature and humidity, Hardness

### 1 前言

室温硫化硅橡胶由于具有施工方便、工艺简单等特点,在航天器的密封、电子元器件的封装及表面防护等领域的应用日益广泛和深入。室温硫化硅橡胶一般以正硅酸乙酯为交联剂,二月桂酸二丁基锡为促进剂。正硅酸乙酯先水解缩合成聚硅酸乙酯,聚硅酸乙酯的乙氧基团和硅橡胶的端羟基缩合成三

维聚合物,剩余的乙氧基再进一步水解缩合而完全硫化。因此,室温硫化硅橡胶在硫化过程中需要水分的作用,在环境温度、湿度较低时容易造成硫化不完全而发粘,机械性能不稳定,硬度低<sup>[1]</sup>。低密度烧蚀材料是指空心小球填充的酚醛—环氧、环氧树脂或有机硅弹性材料,一般将低密度烧蚀材料灌注到蜂窝中使用,即为蜂窝增强低密度材料<sup>[2]</sup>。我们研

收稿日期:2000-05-09

孙红卫,1966年出生,工程师,主要从事功能复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000年 第5期

— 61 —

制的环氧树脂改性硅橡胶基低密度烧蚀材料从引入酸酐作为环氧树脂固化剂后,高厚度材料在蜂窝内硫化后内部一直发粘,在高真空条件下的热失重比较大,不能满足航天器在外层空间的使用要求。因此,我们选择三种试验条件来模拟一年中环境温湿度情况,测定环境温湿度对环氧改性的室温硫化低密度烧蚀材料性能的影响,并同时进行了促进剂、酸酐用量对硬度的影响试验。

## 2 试验

### 2.1 主要原材料

原材料牌号为 H88、H90、H96,自制。

### 2.2 试样制作

配料 制作预混料 预制品 灌注进带面板的蜂窝 固化 加工 试样。

试样尺寸为 75 mm ×75 mm ×30 mm。

### 2.3 硬度试验

去掉面板,将试样分成等厚的两部分,测定不同厚度材料的邵氏硬度,材料的硬度梯度 = (上部硬度 - 下部硬度) / 试样厚度。

采用 GB531—91 橡胶邵氏 A 型硬度试验方法进行测试。

## 3 试验结果与讨论

选择三种温湿度来模拟一年中环境温湿度情况。将硫化的试样置于不同的温湿度环境中存放不同的时间,测定不同厚度材料的邵氏硬度。

### 3.1 环境温湿度对低密度烧蚀材料硬度的影响

将 88<sup>#</sup>、90<sup>#</sup>、96<sup>#</sup> 环氧改性硅橡胶基低密度烧蚀材料预混料真空灌入蜂窝格子,在不同的环境条件下存放不同时间后,按同一固化制度固化后加工试样,材料不同深度的硬度见表 1~表 4。

表 1 温湿度对低密度烧蚀材料固化后试样上部硬度的影响

Tab. 1 Influence of temperature and humidity on hardness of cured low density ablative materials upper section

材料 编号	材料密度 /g cm <sup>-3</sup>	蜂窝 表面	邵氏硬度									
			30 / 95 %				20 / 57 %			15 / 30 %		
			0 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d
H88	0.55	无处理剂	-	58.0	54.5	48.7	67.0	61.7	59.5	69.0	61.3	58.0
		NH1-44	60.0	54.0	54.2	55.7	64.0	58.5	51.7	-	63.3	61.0
H90	0.35	无处理剂	62.7	55.3	61.0	58.7	64.8	61.7	62.0	65.8	64.7	64.2
		NH1-44	63.8	59.0	60.2	57.5	57.0	64.3	61.2	67.0	63.7	61.8
H96	0.71	无处理剂	62.7	56.2	60.3	58.0	65.3	60.5	63.3	64.5	64.3	66.7
		NH1-44	60.0	58.0	58.7	61.8	63.3	60.0	63.3	42.3	62.3	62.0

表 2 温湿度对低密度烧蚀材料固化后试样中部硬度的影响

Tab. 2 Influence of temperature and humidity on hardness of cured low density ablative materials middle section

材料 编号	材料密度 /g cm <sup>-3</sup>	蜂窝 表面	邵氏硬度									
			30 / 95 %				20 / 57 %			15 / 30 %		
			0 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d
H88	0.55	无处理剂	53.2	49.3	54.0	49.7	51.5	52.0	45.3	55.3	58.0	53.0
		NH1-44	53.5	46.3	48.3	46.7	57.2	48.3	55.0	-	50.2	52.2
H90	0.35	无处理剂	62.8	54.0	57.2	58.0	42.5	59.2	52.0	60.2	56.2	59.2
		NH1-44	57.7	52.3	52.0	53.0	56.7	57.8	54.7	56.7	54.7	53.2
H96	0.71	无处理剂	42.8	42.0	42.0	44.3	46.2	50.0	49.7	39.7	47.8	46.5
		NH1-44	41.8	40.2	44.3	37.8	49.3	42.2	46.7	41.0	41.2	42.3

表3 温湿度对低密度烧蚀材料固化后试样下部硬度的影响

Tab.3 Influence of temperature and humidity on hardness of cured low density ablative materials bottom section

材料 编号	材料密度 /g cm <sup>-3</sup>	蜂窝 表面	邵氏硬度									
			30 / 95 %				20 / 57 %			15 / 30 %		
			0 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d
H88	0.55	无处理剂	54.5	43.3	45.7	46.0	48.3	47.5	43.3	46.0	54.2	53.7
		NHJ-44	48.3	40.7	39.0	37.7	40.3	28.7	45.5	-	52.2	38.8
H90	0.35	无处理剂	58.7	57.3	58.3	53.5	50.7	58.7	49.3	54.8	51.2	57.0
		NHJ-44	54.5	50.3	47.0	50.2	56.8	49.5	50.0	48.3	51.2	51.8
H96	0.71	无处理剂	29.7	40.2	34.5	39.2	36.3	33.7	37.3	32.8	40.7	35.5
		NHJ-44	31.7	32.2	34.8	44.5	37.2	27.0	25.0	34.5	35.5	36.0

表4 温湿度对低密度烧蚀材料固化后硬度梯度的影响

Tab.4 Influence of temperature and humidity on hardness gradient of cured low density ablative materials

材料 编号	材料密度 /g cm <sup>-3</sup>	蜂窝 表面	邵氏硬度梯度/cm <sup>-1</sup>									
			30 / 95 %				20 / 57 %			15 / 30 %		
			0 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d	3 d	7 d	14 d
H88	0.55	无处理剂	-	4.9	2.9	0.9	6.2	4.7	5.4	7.7	2.4	1.4
		NHJ-44	3.9	4.4	5.1	6.0	7.9	9.9	2.1	-	3.7	7.4
H90	0.35	无处理剂	1.3	-0.7	0.9	1.7	4.7	1.0	4.2	3.7	4.5	2.4
		NHJ-44	3.1	2.9	4.4	2.4	0.1	4.9	3.7	6.2	4.2	3.3
H96	0.71	无处理剂	11.0	5.3	8.6	6.3	9.7	8.9	8.7	10.6	9.7	10.4
		NHJ-44	9.4	8.6	8.0	5.8	8.7	11.0	12.8	2.6	8.9	8.7

从表1~表4可知:

(1) 蜂窝表面有无处理剂,对材料表面的硬度影响不大;

(2) 从外向里材料硬度逐渐降低,相同材料在不同的环境条件下硬度的变化不同,室温存放时间长的材料硬度降低的梯度小,有处理剂的材料从外向里硬度降低的梯度大。

(3) 密度小的材料硬度降低的梯度小;

位于表面的材料能充分接触水,硫化完全,硬度较高。材料内部因表面材料硫化后水分无法进入导致硫化不完全,硬度低。材料密度低,气孔多,水分容易进入,材料硫化好,硬度高;材料密度高,气孔少,水不易进入,硫化不完全,硬度低。蜂窝表面用处理剂处理后,蜂窝不透气,容易导致硫化不完全,硬度较低。

### 3.2 促进剂用量对低密度烧蚀材料硬度的影响

在88#、96#环氧树脂改性的硅橡胶基低密度烧蚀材料工艺 2000年 第5期

蚀材料中加入不同量的促进剂,H88E、H96E的二丁基锡含量为基体树脂的1%(质量分数),H88I、H96I的二丁基锡含量为基体树脂的2%(质量分数),蜂窝未经表面处理,将各预混料在不同的环境条件下存放不同时间,然后固化,测试试样上、中、下三个部位的邵氏硬度,测试数据见表5~表8。

表5 促进剂对低密度烧蚀材料固化后试样上部硬度的影响

Tab.5 Influence of accelerant content on hardness of cured low density ablative materials upper section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		0 d
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	
H88E	64.2	61.7	72.8	68.8	77.5	76.3	73.2
H88I	71.3	62.7	72.7	73.7	73.7	72.2	75.0
H96E	62.1	53.3	69.0	67.8	70.5	70.8	75.0
H96I	72.7	68.2	77.3	72.0	72.2	74.2	73.3

表 6 促进剂对低密度烧蚀材料固化后试样中部硬度的影响

Tab. 6 Influence of accelerant content on hardness of cured low density ablative materials middle section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88E	57.2	53.7	52.5	54.3	58.0	52.7	65.3
H88I	54.2	52.8	54.3	52.7	53.7	58.5	51.5
H96E	58.8	61.7	63.4	63.0	60.5	61.7	59.8
H96I	57.5	59.7	55.3	62.3	57.2	67.2	64.8

表 7 促进剂对低密度烧蚀材料固化后试样下部硬度的影响

Tab. 7 Influence of accelerant content on hardness of cured low density ablative materials bottom section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88E	55.2	51.3	50.0	56.3	50.3	51.0	52.5
H88I	47.8	48.8	52.0	47.8	50.8	53.3	50.8
H96E	51.7	61.2	56.0	62.0	58.0	63.5	60.2
H96I	58.0	59.8	57.0	57.5	55.2	59.7	59.3

表 8 促进剂对低密度烧蚀材料固化后硬度梯度的影响

Tab. 8 Influence of accelerant content on hardness gradient of cured low density ablative materials  $\text{cm}^{-1}$

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88E	3.0	3.5	7.7	4.2	9.1	8.4	6.9
H88I	7.8	4.6	7.0	8.6	7.6	6.3	8.1
H96E	3.5	- 2.6	4.4	1.9	4.2	2.4	4.9
H96I	4.9	2.8	6.9	4.8	5.7	4.8	4.7

从表 5 ~ 表 8 可知:

(1) 同一基体配方,材料密度不同(如 H88E/H96E、H88I/H96I),在相对湿度高的环境下,密度高的材料表面硬度大,密度低的表面硬度小,而在 30 %相对湿度下,密度低材料表面硬度大,材料从外向里硬度逐渐降低,密度小的材料硬度降低梯度小;

(2) 同一密度不同基体配方的材料(如 H88E/H88I、H96E/H96I),促进剂量多的材料硫化后材料表面硬度大,从外向里硬度逐渐降低,促进剂量多的材料硬度降低梯度大;

(3) 同一基体配方同一密度材料(H88E、H88I、H96E、H96I)从外向里硬度逐渐降低,室温存放时间

长的材料硬度降低的梯度小。

配方中促进剂的用量越多,材料表面硫化越快,水分越难进入材料内部,内部硫化就越不完全,硬度越小,硬度降低梯度越大,这说明促进剂并非越多越好。

### 3.3 酸酐用量对材料硬度的影响

为了保证环氧改性低密度预混料的施工期满足大面积灌注的需要,采用 70# 酸酐作为环氧树脂的固化剂,70# 酸酐的用量太多会引起硅橡胶硫化不完全而发粘,硬度降低。根据资料进行了酸酐用量对硅橡胶硫化的影响试验,H88Q、H88R、H96S 酸酐用量分别为环氧树脂的 40 %、35 %、30 % (质量分数)。

将预混料在不同环境条件下存放不同时间,然后固化,测试试样上、中、下三个表面的邵氏硬度,测试数据见表 9 ~ 表 12。

表 9 酸酐对低密度烧蚀材料固化试样上部硬度的影响

Tab. 9 Influence of acid anhydride content on hardness of cured low density ablative materials upper section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88Q	41.8	35.5	51.7	55.3	49.0	54.0	53.0
H88R	66.0	54.7	68.5	68.8	65.8	73.7	69.0
H96S	62.0	64.5	75.5	70.2	68.8	65.7	65.2

表 10 酸酐对低密度烧蚀材料固化试样中部硬度的影响

Tab. 10 Influence of acid anhydride content on hardness of cured low density ablative materials middle section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88Q	42.0	50.5	46.8	43.3	47.0	47.3	44.7
H88R	52.3	44.2	54.5	47.3	50.0	49.7	50.3
H96S	58.5	52.7	61.0	57.2	61.0	63.0	57.2

表 11 酸酐对低密度烧蚀材料固化试样下部硬度的影响

Tab. 11 Influence of acid anhydride content on hardness of cured low density ablative materials bottom section

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88Q	31.7	36.2	35.0	35.2	34.0	34.0	35.7
H88R	45.7	25.5	46.0	39.7	42.8	36.3	45.7
H96S	53.2	49.5	54.0	52.5	54.0	49.0	50.8

表 12 酸酐对低密度烧蚀材料固化硬度梯度的影响

Tab. 12 Influence of acid anhydride content on hardness gradient of cured low density ablative materials  $\text{cm}^{-1}$

材料 编号	30 / 95 %		20 / 57 %		15 / 30 %		
	3 d	7 d	3 d	7 d	3 d	7 d	0 d
H88Q	3.4	-0.2	5.7	6.7	5	6.7	5.8
H88R	6.8	9.7	7.4	9.7	7.7	12.5	7.8
H96S	2.9	5.0	7.2	5.9	4.9	5.6	4.8

从表 9 ~ 表 12 可知:

(1) 不同配方材料在相同存放环境条件下,相应表面的硬度规律为:H96S > H88R > H88Q;

(2) 在保证环氧树脂固化所需酸酐的前提下,随着酸酐用量的减少,固化后材料硬度增加,沿材料厚度方向硬度梯度降低最小的配方是 H96S,其酸酐用量最少,为环氧树脂的 30%。

在硅橡胶中加入酸酐固化剂,酸酐水解电离出  $\text{H}^+$ , 体系中酸性增加,使水解后生成的锡化合物含量降低,影响了平衡反应向着硅橡胶交联的方向发展,材料的硬度降低。

#### 4 结论

(1) 对于高厚度的蜂窝增强硅橡胶基低密度烧蚀材料,从外向里材料硬度逐渐降低,室温存放时间长的材料硬度降低的梯度小,因此材料一般应放置 7 d 以上再加热固化。

(2) 同一基体配方,但不同密度的材料(如 H88E/H96E、H88I/H96I),在相对湿度高的环境下密度高则材料表面硬度大,密度低的表面硬度小。而在 30%相对湿度下,密度低的材料表面硬度大。材料从外向里硬度逐渐降低,密度小的材料硬度降低梯度小。

(3) 同一密度不同基体配方的材料(如 H88E/H88I、H96E/H96I),促进剂量多的材料硫化后表面硬度大,从外向里硬度降低梯度大。

(4) 在保证环氧树脂所需酸酐的前提下,随着酸酐用量的减少,固化后材料硬度增加,其酸酐用量的最佳值为环氧树脂的 30%(质量分数)。

#### 参考文献

- 1 化工部西北橡胶工业制品研究所. 特种橡胶制品. 1982
- 2 Benjamin A. Plastic and elastomeric foam materials. NASA-CR-100443

## 高抗老化聚合物三元乙丙

三元乙丙具有良好的抗氧化性、耐热性和耐臭氧性,其密度小,适合加入大量填充剂配炼成混炼胶,该混炼胶成本低,它与其它饱和链结构聚合物相比,在高达 150 时仍具有良好的耐臭氧性。使用三元乙丙配炼成混炼胶并经硫化加工,已成为多数橡胶加工行业,特别是汽车密封产品制造行业的理想加工方法。

本成果对三元乙丙混炼胶在微波、盐浴及热空气等不同硫化挤出工艺进行了研究,并提出了产品挤出加工时流道的设计计算方法。

三元乙丙混炼胶制成的汽车密封产品的加工,是依靠生产线进行连续挤出硫化,工艺流程大致可分为挤出机复合挤出产品、超高频硫化、热空气硫化或盐浴硫化等工艺过程。在硫化过程中,通过硫磺或过氧化物,使聚合物分子间产生交联。在橡胶生产工艺过程中,促使产品受热而发生硫化。本成果将其分成外部传热与内部传热两种工艺因素对硫化的影响进行了研究。

本成果通过研究试验证明,三元乙丙混炼胶可以通过硫化工艺的合理搭配在连续生产线上挤出加工,良好的流道设计可以得到精确的产品尺寸,并有很高的生产效率。本工艺方法和设计方法经过生产实践反复考验,现已成功地应用于多条复合密封制品生产线上,获得了很好的经济效益。

· 李连清 ·