

酸酐固化剂对硅橡胶低密度烧蚀材料施工期的影响

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 通过对延长硅橡胶低密度烧蚀材料体系施工期的研究,发现酸酐固化剂可以将环氧改性硅橡胶低密度烧蚀材料的施工期延长到 24 h 以上,从而可能实现真空热压罐大面积灌注低密度烧蚀材料的成型工艺。通过对固化材料进行红外分析,发现加入酸酐固化剂后并未改变硅橡胶和环氧树脂各自的反应,没有新的反应特征峰出现,说明环氧和硅橡胶之间无反应,只是物理共混,从材料拉伸断面的扫描电镜观察可以证实硅橡胶和环氧树脂以海—岛结构存在。

关键词 酸酐,环氧树脂,硅橡胶,低密度烧蚀材料,施工期

Influence of Acid Anhydride on Pot Life of Low Density Elastomeric Silicone Ablators

Shun Hongwei Ling Ying Gu Zhaozhan Liu Lan

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

Abstract Through investigation of extending the pot life of low density ablative materials with matrix of epoxy resin modified silicone rubber, it is found that acid anhydride, the curing agent of epoxy, can extend its pot life to more than 24h, which makes it possible to use autoclave process to fill honeycomb with the low density ablative materials on a large area. Even then, It is indicated, by IR analysis of cured materials, that the acid anhydride can not alter respective reactions of silicone rubber and epoxy resin curing systems because there are no new reactive characteristic peaks observed, which accounts for no reaction and just physical mixture between the two resin systems. This is also approved by SEM examination of tensile specimen fracture sections, as a sea-island microstructure is observed.

Key words Acid anhydride, Epoxy resin, Silicone rubber, Low density ablative material, Pot life

1 前言

从对低密度烧蚀材料的研究中已知,用环氧树脂改性硅橡胶基体后,可显著提高材料的内聚强度、粘接强度和加工性能,且不影响苯基硅橡胶基体材料固有的耐低温性能,但由于胺类固化剂的引入,材料体系的施工期由原来的 4 h 缩短到 2 h,施工期不能满足大面积施工的要求。延长预混料的施工期成为低密度烧蚀材料配方与性能的研究中必须解决的

关键技术之一,目标是把其施工期延长到 24 h 以上。

2 试验结果与讨论

2.1 体系粘度分析

大部分胺类固化剂对室温硫化硅橡胶体系的硫化有明显的促进作用,将环氧树脂的另一种固化剂——酸酐固化剂加入到硅橡胶体系中,测定其粘度随时间变化,粘度随时间变化曲线如图 1。

收稿日期:2000-04-18

孙红卫,1966 年出生,高级工程师,主要从事航天用复合材料与工艺研究工作
宇航材料工艺 2001 年 第 3 期

— 33 —

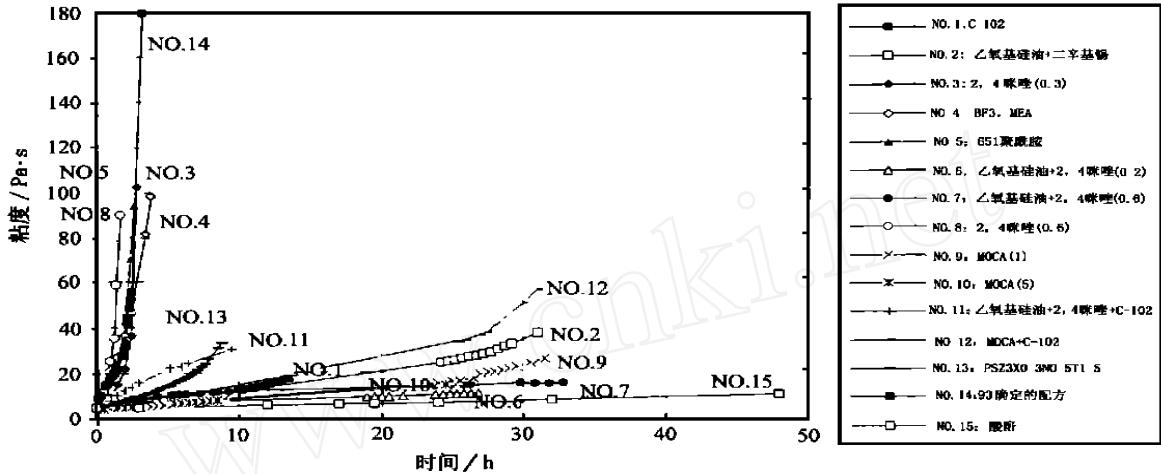


图1 不同配方硅橡胶体系粘度随时间变化曲线

Fig.1 Viscosity vs time for a series of epoxy resin modified silicone rubber systems

由图1可知,采用酸酐固化剂,使硅橡胶体系的施工期超过48h,开始分析认为是酸酐水解消耗水分而延缓了硅橡胶的硫化,于是在硅橡胶+酸酐固化剂体系中加入不同份数的水看其寿命变化。发现,即使在硅橡胶+酸酐固化剂体系中多加入一倍当量的水,并不促进硅橡胶体系的硫化,故酸酐固化剂延长硅橡胶体系的寿命不是由于缺少水分所致。

2.2 反应机理探讨

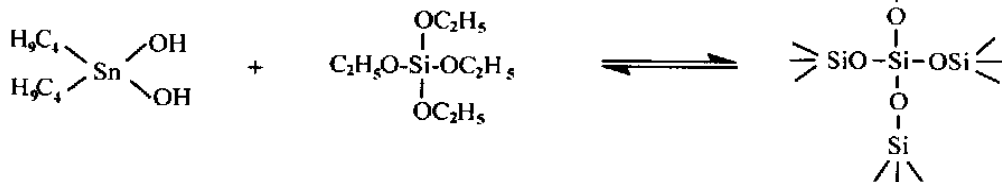
进一步分析硅橡胶和环氧树脂体系的反应机理。此体系可能存在的反应见式(1)~式(7)。

二月桂酸二丁基锡固化剂为低苯基室温硫化硅橡胶的促进剂,它必须先水解生成锡化合物,而加入的胺类固化剂呈弱碱性,能电离出OH⁻离子,使(4)

(1)二月桂酸二丁基锡首先进行水解



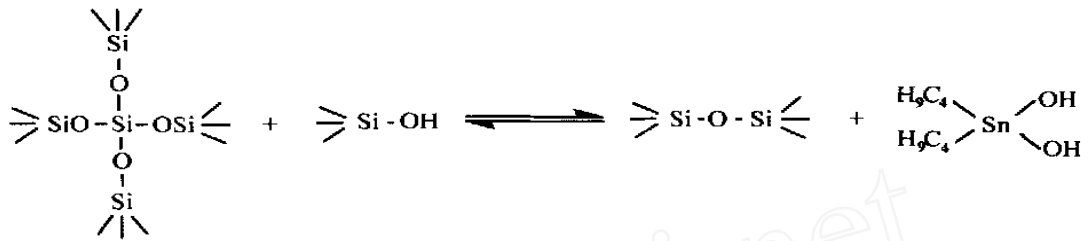
(2)与正硅酸乙酯反应



式中平衡反应向右移动,二月桂酸的浓度降低,(1)式中平衡反应随即向右移动。则水解后生成的锡化合物含量增加,促使(2)式、(3)式反应向右移动,即向硅橡胶硫化方向移动,因此施工期缩短。

那么在硅橡胶中加入酸酐固化剂,在(5)式和(6)式反应中酸酐水解电离出H⁺离子,体系中酸性增加,使反应(4)式向左移动,这样平衡反应(1)式向左移动,使水解后生成的锡化合物含量降低,影响(2)式、(3)式平衡反应向着硅橡胶交联的方向发展。另外四氢邻苯二甲酸酸性比二月硅酸强,它与式(1)反应的锡产物进行反应,生成比二丁基锡更稳定、更不易水解的苯二甲酸二丁基锡。对低密度烧蚀材料中引入酸酐固化剂进行了配方试验,见表1。

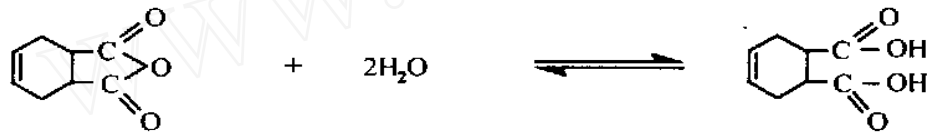
(3) 聚正硅酸乙酯再与硅橡胶反应



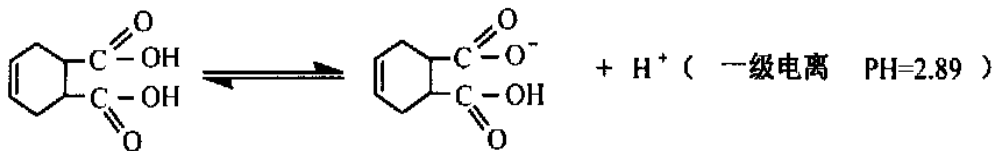
(4) 二月桂酸电离



(5) 加入的 70[#] 酸酐水解



(6) 四氢邻苯二甲酸电离



(7) 生成稳定的苯二甲酸二丁基锡

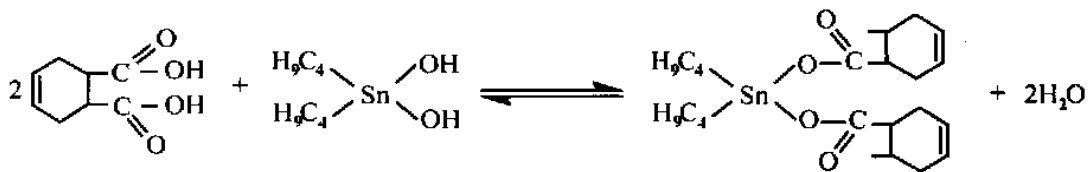


表 1 酸酐固化剂改性硅橡胶配方及性能

Tab. 1 Recipes and properties of silicone rubber matrices modified by acid anhydride cured epoxy

编号	硅橡胶体系 / % (质量分数)	环氧体系 / % (质量分数)	酸酐 70 [#] / % (质量分数)	KH-021 / % (质量分数)	施工期 / h	拉伸强度 / MPa (RT)	断裂延伸率 / % (RT)
25 [#]	89.2	13.2	9.2		>48	0.44	183
26 [#]	88.9	13.2	9.2		>48	0.48	183
27 [#]	89.2	12.5		10	>48	0.33	224
28 [#]	88.9	12.5		10	>48	0.40	128
35 [#]	88.9	13.2	9.2		>48	0.39	83
36 [#]	88.9	12.5		10	>48	0.41	124

从表 1 中可看出: (1) 所有配方施工期在 48 h 以上; (2) 拉伸强度较好; (3) 70[#] 酸酐比 HK-021 酸酐在固化工艺, 力学性能等方面略优; 故此决定选用 70[#] 酸酐固化剂。

2.3 环氧-酸酐改性体系材料拉伸断面 SEM

宇航材料工艺 2001 年 第 3 期

对表 1 中各配方材料拉伸断口进行了扫描电镜观察, 它们的断口形貌大体相似, 在此以 25[#] 配方为例, 其拉伸断口扫描电镜照片如图 2, 从扫描电镜照片可以看出有少量颗粒状物质分散在连续相物质中, 从电子能谱图中发现, 连续相物质中 Si 元素含

量高,而颗粒状物质中不含 Si 元素,说明分散相是

环氧树脂,连续相是硅橡胶,二者是物理共混。

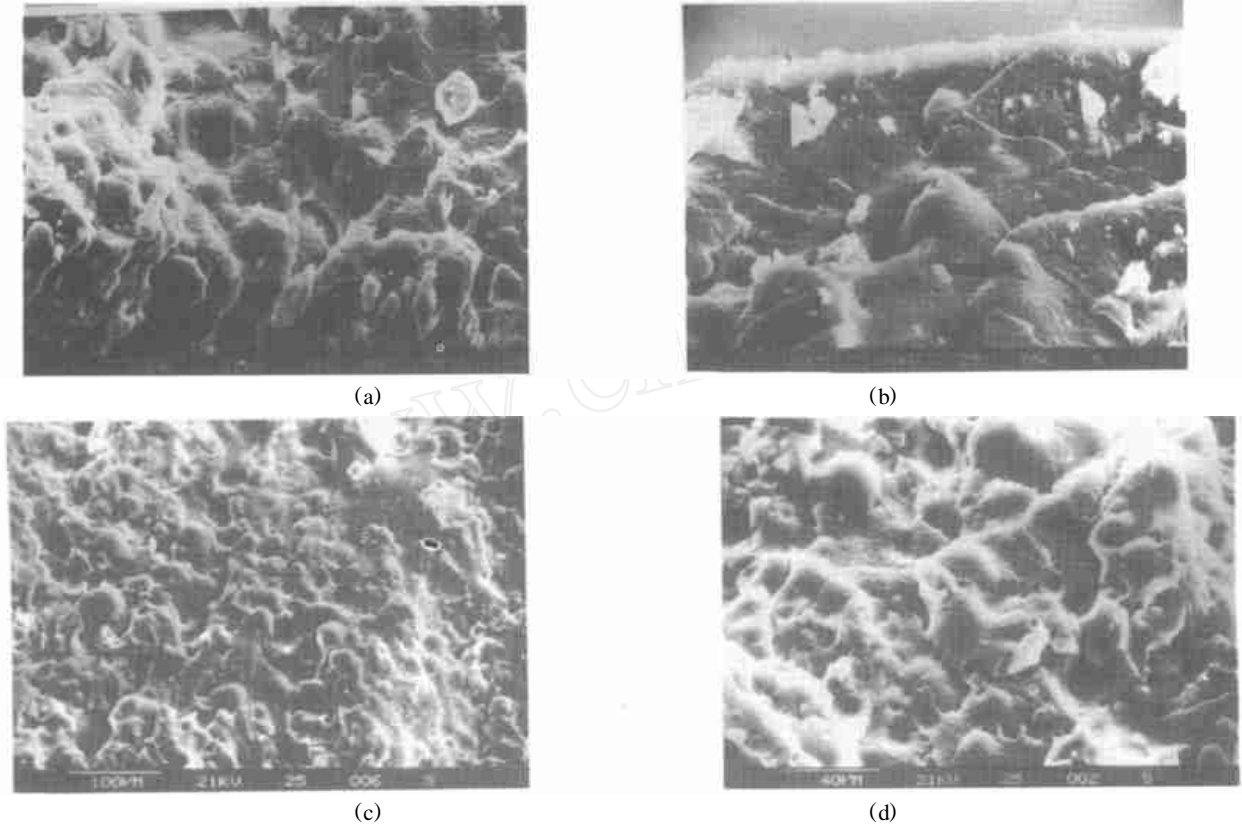


图 2 环氧改性硅橡胶材料断面扫描电镜

Fig.2 Fractured section photos of epoxy resin modified silicone rubber specimens by SEM

2.4 对硅橡胶和环氧树脂体系红外分析

将 25# 配方经过不同程度固化后对其进行红外分析,发现加入酸酐固化剂后并未改变硅橡胶和环氧树脂各自的反应结果,没有新的反应特征峰出现,说明环氧和硅橡胶之间无反应,只是物理共混,从材料拉伸断面的扫描电镜观察可以证实硅橡胶和环氧树脂以海—岛结构存在。

3 结论

通过对延长硅橡胶低密度烧蚀材料体系施工期

的研究,发现酸酐固化剂可以将环氧改性硅橡胶低密度烧蚀材料的施工期延长到 24 h 以上,从而可能实现大面积施工低密度烧蚀材料的成型工艺。通过对固化材料进行红外分析,发现加入酸酐固化剂后并未改变硅橡胶和环氧树脂各自的反应,没有新的反应特征峰出现,说明环氧和硅橡胶之间无反应,只是物理共混,从材料拉伸断面的扫描电镜观察可以证实硅橡胶和环氧树脂以海—岛结构存在。