

硅泡沫材料的制备与表征

李颖¹ 张亮² 李会录¹ 余竹焕¹

(1 西安科技大学材料科学与工程系,西安 710054)

(2 西安交通大学医学院第一附属医院,西安 710061)

文 摘 采用硅树脂为基体制备硅泡沫材料,并对其性能进行表征。选用季戊四醇降低了发泡剂 H 的分解温度,解决了泡体的交联速率与发泡体系的分解速率相配合的问题;通过添加补强性填料气相法白炭黑,减小了发泡孔径并提高了泡沫材料的物理、力学性能。结果表明:通过对低黏度羟基封端硅氧烷的预聚,提高了有机硅树脂的黏度;采用低黏度羟基封端硅氧烷作为钝化剂对气相法白炭黑表面进行钝化处理,消除其表面的 Si—OH,降低了体系在混炼过程中产生结构化的可能性。最终得到了泡孔均匀细密,有较高耐热温度、物理、力学性能较好的硅泡沫材料。

关键词 预聚,硅泡沫材料,交联-发泡体系,钝化处理

Preparation and Characterization of Silicone Foam

Li Ying¹ Zhang Liang² Li Huilu¹ Yu Zhuhuan¹

(1 Department of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

(2 The First Affiliated Hospital of Medicinal School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710061)

Abstract Silicone foam was prepared with silicone resin and was characterized. Synergistic effect between crosslinking and expansion rate was solved using tetramethyl ammonium hydroxide as foam boosting agent to reduce the decomposing temperature of blowing agent N,N-dinitroso pentamethylene tetramine. Both pore diameter and mechanical property of silicone foam were improved by adding reinforced filler fume colloidal silica. Viscosity of silicone resin is increased through the prepolymerization of with low viscosity hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane. And the possibility of structurization during milling is reduced, attributing to passivating treatment of fume colloidal silica low viscosity using hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane as passivation agent, which eliminating of Si-OH exists in the surface of fume colloidal silica. Finally, the silicone foam with uniform pore diameter, higher heat-resistant, and excellent physics performance was obtained.

Key words Prepolymerization, Silicone foam, Crosslinking-Foaming system, Passivating treatment

0 引言

有机硅聚合物是由硅氧键(-Si-O-Si-)交替组成主链,通过硅与有机基团组成侧链的一种半无机高分子化合物。由于其结构的特殊性,故具有许多其他材料所不能同时具备的优异性能,如卓越的耐高温与耐低温性、优良的电绝缘与化学稳定性、良好的耐老化性、突出的表面活性、憎水防潮和生理惰性^[1~3]。硅泡沫材料将有机硅聚合物的特性与泡沫材料的特性结合于一体,因而不但具有上述有机硅聚合物所具有的优良特性,还具有

良好的吸收机械震动或冲击及高频减震的物理特性^[4],属高性能软质聚合物泡沫材料^[5]。硅泡沫材料与常见的软质聚氨酯泡沫塑料(海绵)相比具有无毒、耐高低温、防潮、抗紫外、抗化学腐蚀、抗老化以及不易变形等优点^[6~7],广泛用作喷气式飞机和导弹中热敏元件的绝热保护材料^[8],轻质、耐高温及抗湿材料,推进器、机翼、机舱的填充材料以及火壁的绝热材料^[9]。因此,对硅泡沫材料的研究具有重要的理论意义和应用价值,本文就硅泡沫材料的制备为研究对象并分析以硅树脂为基体制备硅泡沫材料的反应机理。

收稿日期:2008-01-08;修回日期:2008-03-11

作者简介:李颖,1980年出生,博士,主要从事聚合物泡沫材料的研究工作。E-mail:liyngxsl@yahoo.com.cn

1.3 工艺流程

硅泡沫材料的制备工艺流程如图 4 所示。

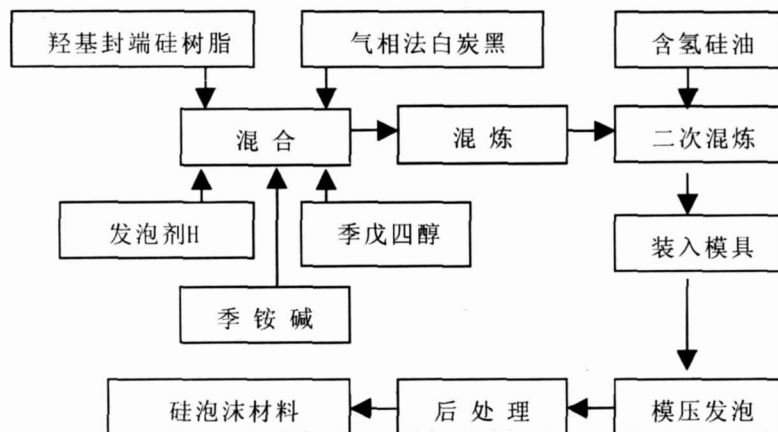


图 4 硅泡沫材料的制备工艺流程图

Fig 4 Scheme of silicone foam preparation process

(1)树脂预聚:低黏度羟基封端硅氧烷(黏度 14 mPa·s),加入二月桂酸二丁基锡于 150 °C 下预聚,通过控制预聚时间得到不同黏度的硅树脂。

(2)混炼工艺:首先将硅树脂、乙烯基封端硅油及气相法白炭黑于混炼机上混炼,同时加入发泡剂 H、季戊四醇及季铵碱;其次均匀加入含氢硅油进行二次混炼,直至混炼均匀。

(3)模压发泡:将混炼好的物料迅速装入已升到预定温度(165 °C)的模具中,然后逐渐放压发泡,发泡结束后,自然冷却至室温。

(4)后处理:室温 120 °C /1 h 150 °C /1 h 175 °C /1 h 185 °C /1 h 190 °C /1 h 200 °C /4 h 分别进行后处理。

1.4 硅泡沫材料结构表征与性能测试

1.4.1 结构表征

采用明基 6678 - 0 WM 扫描仪扫描硅泡沫材料表面计算平均泡孔尺寸。采用日本尼康 ECLIP - SE - E400 - POL 型偏光显微镜观察泡孔结构,将制得

的硅泡沫材料切成 2 mm 薄片,试样横切面朝向物镜,放大倍率为 40 倍。

1.4.2 性能测试

采用美国 TGA Q50 对硅泡沫材料进行 TGA 分析,以确定其起始热分解温度。

采用 GB6346—1986 测定密度;采用 SG232—1981 测试吸水性;采用 GB6670—1986 测试压缩回弹性;采用 GB6669—1986 测定压缩永久变形;采用 GB6344—1986 测试断裂伸长率;采用 GB6344—1986 测定拉伸强度。

2 结果与讨论

2.1 配方及工艺的筛选

2.1.1 硅树脂黏度的筛选

羟基封端硅氧烷是一种线性、活性聚硅氧烷,这种含羟基聚硅氧烷可通过端羟基的进一步的缩聚反应,制成高分子量、高黏度的硅树脂。不同黏度的硅树脂对发泡倍率及泡体密度有着很大的影响,表 1 筛选了 4 种黏度的硅树脂进行对比。

表 1 不同黏度硅树脂对发泡效果的影响¹⁾

Tab 1 Blowing effect of silicone resin with different viscosity

黏度 /Pa·s	实验现象	实验结果	
		发泡倍率	密度 /kg·m ⁻³
300(1 [#])	泡体交联反应速率较大,发泡反应速率小;泡体增长慢,呈橡胶状	2.62	500
500(2 [#])	泡体交联反应速率适中,发泡反应速率大;泡体增长迅速,有明显塌陷,呈海绵状	3.89	386
760(3 [#])	泡体交联、发泡反应速率适中;泡体增长迅速,泡体无塌陷,呈海绵状	6.85	172
950(4 [#])	泡体交联反应速率小,发泡反应速率很小;泡体增长极为缓慢,呈橡胶状	3.20	413

注:1)各组配方除硅树脂黏度不同外,其余相同。

由表 1 可以看出,以 3[#] 的硅树脂为基体制备的硅泡沫材料发泡倍率高、密度小,因为此时硅树脂体

系的交联速率与发泡剂的分解速率能够很好的匹配,发泡剂的分解伴随着泡体的增长,所以泡体增长速率

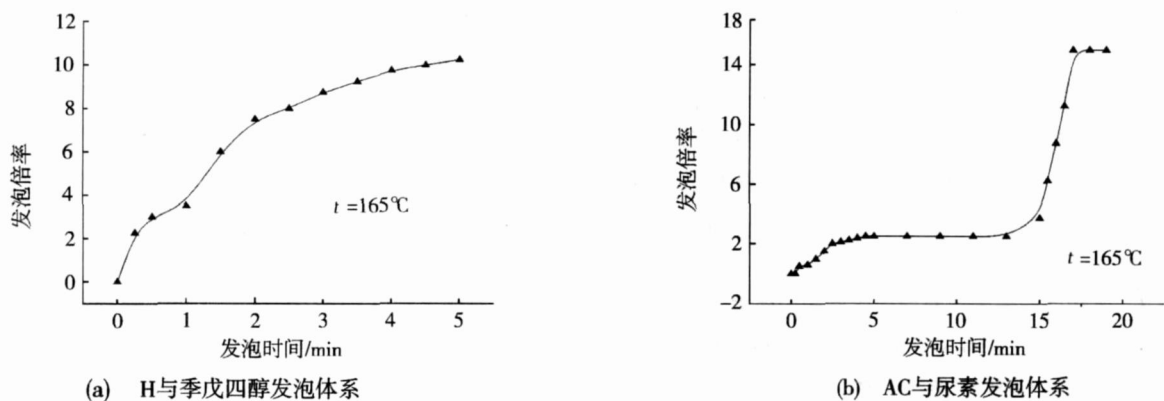
适中且发泡倍率大,能得到发泡效果好的泡沫材料,为制备硅泡沫材料合适的黏度。 $1^{\#}$ 的硅树脂由于预聚时间比较短,黏度较低,分子链较短,根据 Flory 的端基活性理论,端羟基的活性随分子链的减短而增高,高活性的端羟基会与含氢硅油在发泡初期迅速反应,使泡体过早的交联固化,而此时发泡剂的分解却相对滞后,二者反应速率的不匹配导致发泡剂分解产生的气体无法使已经交联固化的泡体膨胀,制得的泡沫材料劣质。以 $3^{\#}$ 树脂为基体制备的泡沫材料有明显塌陷,这是因为硅树脂的黏度比较低,在发泡过程中发泡剂分解产生的气体容易吹破尚未完全交联、强度低的泡壁而贯穿形成大泡孔,造成冷却过程中的泡体塌陷,制得的泡沫材料劣质。以 $4^{\#}$ 硅树脂为基体制备硅泡沫材料,由于硅树脂黏度过大,导致了发泡剂所产生的气体无法使泡体膨胀,无法制得泡孔细密、发泡倍率高、低密度的硅泡沫材料。

2.1.2 发泡体系的筛选

选取碳酸氢钠、偶氮二甲酰胺(发泡剂 AC)、发泡剂 H、季戊四醇、氮代双苯基磷酸盐(发泡剂 OBSH)等四种

发泡剂作为备选发泡剂,对其进行分析。结果表明,发泡剂 NaHCO_3 的分解温度为 $82 \sim 194$,发泡剂 OBSH 的热分解温度为 $150 \sim 170$,发泡剂 AC、H 的分解温度都在 210 以上。根据之前研究结果,树脂的交联反应温度为 173 ^[12],且依照在选用化学发泡剂时,化学发泡剂的热分解温度应比交联体系的交联反应温度高出 10 左右,故可选择发泡剂有:发泡剂 H 和 AC。但发泡剂 AC、H 的分解温度高于树脂的交联反应温度,因此必须加入发泡助剂来调节发泡剂的分解温度和速度,组成合适的发泡体系,稳定泡沫结构和发泡体的质量。据文献[3~4]报道,发泡助剂尿素、季戊四醇是发泡剂 AC、H 的有效发泡助剂,能显著降低两者的分解温度及促进热分解速度。

为了筛选合适的发泡体系,测定了不同发泡体系与发泡倍率和发泡时间的关系曲线,分析讨论树脂交联体系的交联反应与发泡反应的匹配性问题。分别采用发泡剂 H 和季戊四醇,发泡剂 AC 和尿素为相应的发泡体系,相对应的羟基封端硅树脂和含氢硅油为交联体系,组成交联-发泡体系如图 5 所示。



(a) H与季戊四醇发泡体系

(b) AC与尿素发泡体系

图 5 H与季戊四醇、AC与尿素发泡体系的发泡倍率与发泡时间的关系曲线

Fig 5 Curves of foam ratio and foam time of blowing system formed by n, n - dinitroso pentamethylene tetramine and tetramethyl ammonium hydroxide, and azobisformamide and carbamide

从图 5(a)中可看出,泡体在反应进行 5 min 后即达到发泡倍率的最大值 10.25,制得的硅泡沫材料呈海绵状,泡孔均匀、细密。其原因是发泡剂 H 与发泡助剂季戊四醇组成的发泡体系的热分解温度为 170 左右,与交联体系的交联反应温度 173 匹配,在反应时就表现出二者反应速率的匹配,已适度交联的泡体可封包住发泡剂分解产生的气体使泡体均匀、适速的膨胀,制备出理想的硅泡沫材料。

从图 5(b)中可看出,泡体在反应进行 5 min 后达到第一阶段发泡倍率的最大值为 2.4。15 min 后,泡体再次膨胀并达到第二阶段发泡倍率的最大值为 15。虽然泡体有两个阶段的膨胀,最大发泡倍率也很大,但制得的硅泡沫材料泡孔参差不齐、泡体塌陷十分严重且泡体表皮被吹破,泡沫材料劣质。主要原因

是发泡剂 AC 与发泡助剂尿素所组成的发泡体系的热分解温度较高为 185 ,而交联体系的交联反应温度则为 173 ,发泡体系的热分解温度远高于交联反应温度。在反应时,泡体首先进行的是交联反应,泡体黏度增大,而发泡体系在反应初期较低的反应温度下只是很少部分分解,泡体内只有少量的气体产生,所以在反应的第一阶段内,泡体的发泡倍率很小;随着反应的进行,发泡剂不断分解、泡体逐渐膨胀,模腔内压力上升,导致模腔内温度上升,等温度达到发泡体系的分解温度,发泡剂 AC 再次分解且产生大量气体,所以泡体在第二阶段会出现迅速增长的现象,此时泡体的增长是很不均匀的,发泡剂产生的气体只能使泡体中尚未完全交联固化的部分膨胀,而泡体中已完全交联固化的部分则被气体吹破,这样只能得到劣

质的硅泡沫材料。因此选择发泡剂 H 和发泡助剂季戊四醇所组成的发泡体系是最为合适的。

2.1.3 填料及其用量的筛选

硅树脂分子间力非常弱,制备出的硅泡沫材料拉伸强度低,极大地限制其应用^[13-14],应添加补强性填料调整硅泡沫材料物理力学性能。加入补强性填料后,树脂与填料之间存在一定的黏附力,当黏附力足够大时,在外力作用下树脂和填料能够协同变形,起到了增强树脂的作用。常用的填料有气相法白炭黑、CaCO₃、Al₂O₃ 和 Zn 粉等,表 2 为不同填料对硅泡沫材料性能的影响。

表 2 不同填料对发泡效果的影响¹⁾

填料种类 (20 g)	发泡倍率	密度 /kg·m ⁻³	平均孔径 /mm
气相法白炭黑	6.85	172	0.21
CaCO ₃	6.3	210	0.30
Al ₂ O ₃	1.7	720	0.46
Zn	2.1	650	0.45

注:1)各组配方除填料种类不同外,其余相同。

一般来说,各种填料基本上都不会对发泡剂的分解温度和速度产生影响,主要是影响基体的可塑性和流动性,以及硅泡沫材料的孔径。在泡体可塑性相同的条件下,随着填料用量的增大,硅泡沫材料密度会相应增大,因此为了制备低密度的硅泡沫材料,采用的填料为密度较小的气相法白炭黑,其用量对硅泡沫材料泡体结构的影响如表 3 所示。

表 3 气相法白炭黑用量对泡体结构的影响¹⁾

Tab 3 Effect of fume colloidal silica dosage on foam structure

气相法白炭黑 /g	发泡倍率	密度 /kg·m ⁻³	平均孔径 /mm
5	7.5	>180	0.55
15	5.1	220	0.38
20	6.9	172	0.26
30	4.4	287	0.18

注:1)各组配方除气相法白炭黑用量不同外,其余相同。

从表 3 可以看出,随着白炭黑用量的增加,泡沫材料的密度增加,发泡孔径减小,因此综合泡沫材料密度、发泡孔径及物理、力学性能等多方面的考虑,补强性填料气相法白炭黑用量为 20 g 是合适的。

2.1.4 结构控制剂的筛选

未经处理的气相法白炭黑表面有大量活性 Si—OH,它可通过化学键或氢键与硅树脂中高分子链发生相互作用,故很难均匀分散在体系中;此外 Si—OH 的存在容易使物料在混炼的过程中产生结构化,失去加工性,在高温下还将引起聚硅氧烷链的降解。因此必须对其表面进行钝化处理,以消除其表面的 Si—

OH^[15]。

常用的钝化处理剂主要有二苯基硅二醇、甲基苯基二乙氧基硅烷、四甲基乙撑二氧基二甲基硅烷及低黏度的羟基封端硅氧烷 (14 mPa·s)。主要采用了低黏度的羟基封端硅氧烷作为钝化处理剂,原因主要有两点:一是低分子量的羟基封端硅氧烷能方便的找到,且无毒,和硅树脂的相容性非常好;二是低分子量的羟基封端硅氧烷的加入能使硅树脂分子量的分布变宽,可进一步提高有机硅材料的柔软性和抗撕裂强度^[16]。

2.1.5 硅泡沫材料的物理、力学性能

通过对配方的筛选,得到物理、力学性能优良的硅泡沫材料,其密度范围为 160 ~ 220 kg/m³,吸水性为 0.04 kg/m²,压缩回弹性为 55%,压缩永久变形为 27%,断裂伸长率为 128%,拉伸强度为 38 kPa。

2.2 硅泡沫材料结构表征

2.2.1 泡体结构表征

对硅泡沫材料进行泡体结构表征,结果表明泡孔分布均匀、尺寸小,为闭孔结构,经计算泡孔平均直径为 0.26 mm。

2.2.2 性能测试

TG 分析见图 6。可以看出,硅泡沫材料在 504.19 前失重较小;当温度超过 504.19 时失重率逐渐增大,最大失重率为 88.04%,在整个过程中,失重主要集中在 504.19 ~ 626.32 。

经耐热试验测得,硅泡沫材料在 220、240、260 和 280 的环境下分别放置 78 h,经测量硅泡沫材料试样的尺寸及形状无变化。由此得出,硅泡沫材料的耐热温度至少为 280 。

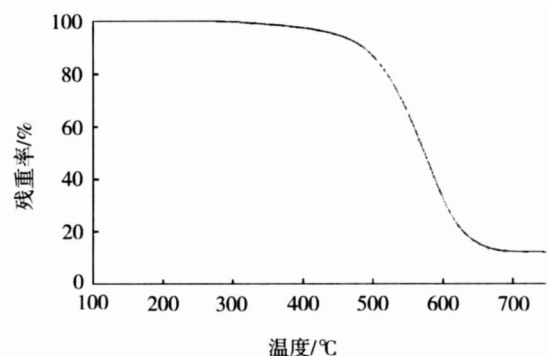


图 6 硅泡沫材料的 TG 曲线

Fig 6 TG curve of silicone foam

3 结论

(1)采用二月桂酸二丁基锡催化扩链反应以增大羟基封端聚硅氧烷的黏度,制备出不同黏度的硅树脂;

(下转第 62 页)

物的试样的烧蚀性能最好,碳纤维织物试样的次之,高硅氧纤维织物试样最差。

从图 7 可以看出:碳纤维织物与基体的附着性较好,在去掉炭化层的过程中未与基体剥离。

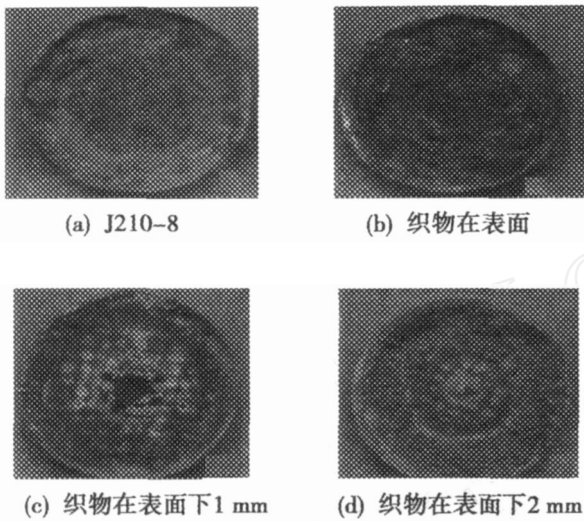


图 7 加入碳纤维织物试样烧蚀后去掉碳层形貌

Fig 7 Appearance of ablation test piece of insulation added carbon fabrics without carbon remainder

4 结论

(1)绝热层加纤维织物复合的技术可以提高绝热层的烧蚀性能。

(2)在高硅氧纤维织物/绝热层、芳纶纤维织物/绝热层、碳纤维织物/绝热层三种复合方法中,前两种中织物铺设在绝热层表面的烧蚀性能优于将织物铺设在绝热层内部,后一种铺设在绝热层内部的烧蚀性能优于将织物铺设在绝热层表面。

(3)加入芳纶纤维织物绝热层的烧蚀性能最好,碳纤维织物绝热层的次之,高硅氧纤维织物绝热层的最差。

参考文献

- 1 陈春娟,马国.改善固体火箭发动机内绝热层抗冲刷性能研究进展.宇航材料工艺,2004;34(1):7~11
- 2 梁彦,张弛,张明.固体火箭发动机燃烧室绝热层的设计与研究.飞航导弹,2004;(9):60~64
- 3 徐善玮,侯晓,张宏安.固体火箭发动机内绝热层烧蚀质量损失计算.固体火箭技术,2003;26(3):28~31
- 4 杜新,叶定友.固体火箭发动机内绝热层烧蚀分析.固体火箭技术,1994;(2):27~34

(编辑 吴坚)

(上接第 26 页)

(2)分析发泡剂 H 与季戊四醇、发泡剂 AC 和尿素这两种发泡体系与硅树脂交联体系的匹配性关系,按照制备硅泡沫材料的工艺要求,确定发泡剂 H 与发泡助剂季戊四醇为发泡体系是适宜的;

(3)在硅树脂体系中添加补强剂气相法白炭黑,能使制备出的硅泡沫材料有一定的拉伸强度;

(4)选用低黏度(14 mPa·s)的羟基封端硅氧烷为钝化处理剂,有效的降低了物料在混炼过程中产生结构化的可能性。

参考文献

- 1 解德良,姜标.有机硅泡沫塑料的研究进展(上).上海化工,1999;24(2):18
- 2 Rabe J A, Spells S, Rasch D M et al Evaluation of Silicon foam for flat plate solar collector insulation. Solar Energy Materials, 1981; 4(2): 159~168
- 3 吴舜英,徐敬一.泡沫塑料成型.北京:化学工业出版社,1992:326~327
- 4 Guriya K C Blowing agent for silicone foams US, 5 332 762, 1994 Additives for Polymers, 1994;10(10):6
- 5 刘占芳,励凌峰.泡沫硅橡胶的多孔超弹性模型.重庆大学学报,2001;24(4):12
- 6 Inoue Y, Kimura T Foamable Polysiloxane composition, 1990;541:2~51

7 吴舜英,马小明.泡沫塑料成型机理研究.材料科学与工程,1998;16(3):21~31

8 章机凯.有机硅材料.北京:中国物资出版社,1999:326~327

9 李颖,张广成.有机硅泡沫材料的制备与性能.宇航材料工艺,2006;36(3):4~9

10 关吉勋.泡沫塑料的成型工艺.四川化工与腐蚀控制,1998;1(2):57~60

11 潘大海,刘梅.室温硫化泡沫硅橡胶的研究.有机硅材料,2004;18(3):10~12

12 张广成,李颖.聚有机硅硅氧烷泡沫材料的制备研究.特种橡胶制品,2006;27(1):14~20

13 胡义,姚国萍.泡沫硅橡胶用白炭黑的改性.有机硅材料,2000;14(6):32~34

14 胡义,姚国萍.薄型开孔硅泡沫材料的研制.见:中国科协第二届青年学术年会论文,成都:西南交通大学出版社,1995

15 Cady W E, Jessop E S Effect of reinforcing grade silicone dioxide on the properties of a silicone elastomer and its cellular silicone Am. Gov Working Rep., 1980:24

16 辛松民,王一璐.有机硅合成工艺及产品应用.北京:化学工业出版社,2000:642~660

(编辑 李洪泉)