

柔性有机硅气凝胶复合材料的制备及性能研究

姚鸿俊¹ 王飞² 朱召贤¹ 董金鑫¹ 龙东辉¹

(1 华东理工大学, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

(2 中国空间技术研究所, 北京 100074)

文 摘 以甲基三甲氧基硅烷(MTMS)和二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)为前驱体,通过溶胶-凝胶、常压干燥制备出柔性有机硅气凝胶,研究了MTMS与DMDMS的摩尔比对其化学组成和微观结构的影响;采用莫来石纤维毡作为增强体,制备出密度为 0.25 g/cm^3 的柔性有机硅气凝胶复合材料。实验结果表明,所制复合材料具有优异的热稳定性,其室温热导率在 $0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 以内;当MTMS和DMDMS的摩尔比为3.8:1.2时,复合材料的均匀伸长率达3.6%、残重率达82.4%;复合材料经高温处理后,有机硅气凝胶转变为无机 SiO_2 气凝胶,较好地保持煅烧前的微观形貌和隔热性能;通过500 s石英灯静态加热,发现复合材料的表面有陶瓷化反应,厚度方向无收缩,背部升温 81°C ,表现出烧蚀/隔热的双重特性。

关键词 有机硅气凝胶,纤维增强复合材料,低密度,隔热,烧蚀

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.06.005

Preparation and Properties of Flexible Silicone Aerogel Composites

YAO Hongjun¹ WANG Fei² ZHU Zhaoxian¹ DONG Jinxin¹ LONG Donghui¹

(1 State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(2 China Academy of Space Technology, Beijing 100074)

Abstract Flexible silicone aerogels were prepared through sol-gel polymerization of methyltrimethoxysilane (MTMS) and dimethyldimethoxysilane (DMDMS), followed by ambient pressure drying. The effects of mole ratio of MTMS to DMDMS on the chemical composition and microstructure of silicone aerogels were analyzed. Furthermore, flexible aerogel composites with a low density of around 0.25 g/cm^3 were prepared by using mullite fiber blanket as structure reinforced agent. The as-prepared composites have excellent flexibility, good thermal stability and low room-temperature thermal conductivity below $0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$. When the ratio of MTMS to DMDMS was optimized to 3.8:1.2, the resultant composites had the highest tensile elongation of 3.6% and char yield of 82%. After calcination of the composites, the silicone aerogels were converted into inorganic SiO_2 aerogels with similar microstructure and thermal insulation. In static assessment of quartz lamp heating for 500 s, the surface of composites occurred ceramic reaction without obvious shrinkage at thickness direction, and there was 81°C -rise of their back temperature, demonstrating the combined functions of organic ablator and inorganic insulation properties.

Key words Silicone aerogel, Fiber-reinforced composites, Low density, Insulation, Ablation

0 引言

SiO_2 气凝胶是一种具有微纳米网络结构的固态物质,具有高比表面积、低密度、低热导率等特性,在隔热^[1-6]、电学^[7]、光学^[8-9]和催化剂^[10]等多个领域都有巨大的应用潜力。 SiO_2 气凝胶通常以正硅酸乙酯(TEOS)或正硅酸甲酯(TMOS)为硅源,硅氧键结合力强,分子键活动空间狭小,因此很容易发生脆性

断裂,导致制备出的气凝胶柔韧性较差,强度较低。此外,在制备过程中往往需要超临界干燥,这也大大增加了制造成本。

有机硅气凝胶是将甲基、乙基等有机基团替代硅烷中原有的甲氧基或乙氧基形成的气凝胶,既可以通过引入有机基团增加分子链间的空间,赋予气凝胶柔性^[11],又可以部分取代凝胶骨架中相邻的羟基,减少

收稿日期:2019-01-10

第一作者简介:姚鸿俊,1994年出生,硕士研究生,主要研究方向为有机硅/纤维复合材料。E-mail: Yao.Hongjun@outlook.com

通信作者:龙东辉,教授,博士生导师,主要研究方向为国防领域材料、环境治理和能源存储与转换。E-mail: longdh@ecust.edu.cn

在常压干燥时的不可逆收缩^[12]。最初, NAGARAJA D. HEGDE^[13]和吴文军^[14]等以甲基三乙氧基硅烷(MTES)为单一硅源, 甲醇为溶剂, 采用酸碱两步法制备了具有优良柔性的有机硅气凝胶。由于位阻作用限制了气凝胶颗粒的长大, 因此, 二功能基硅烷的引入可以使聚合程度进一步降低, 有利于获得更具有柔性的气凝胶。后来, GEN HAYASE^[15]等分别选用了甲基、乙烯基、3-巯丙基、苯基、3,3,3-三氟丙基等有机基团取代原有甲氧基的一个或两个, 采用二、三功能基硅烷共同前驱体体系, 通过表面活性剂用来控制相分离, 制备出柔性有机硅凝胶。但是, 纯有机硅气凝胶强度低, 不易加工, 很难应用于实际工程中。

有机硅复合材料是一种常见的烧蚀材料。近年来, 美国 NASA Ames 研究中心发展出一种低密度柔性有机硅复合材料, 即有机硅浸渍可重复使用陶瓷烧蚀体(SIRCA)。SIRCA 是以 RTV 有机硅树脂为基体、低密度陶瓷纤维预制体为增强体, 通过部分浸渍工艺得到的多孔烧蚀材料。该复合材料浸渍的有机硅树脂含量可控, 分布均匀, 其密度在 0.22~0.33 g/cm³ 之间, 能够满足低热流密度(200 W/cm² 以内)的防隔热需求。SIRCA 曾应用于火星探路者飞行器以及“漫游者”火星探测器。另外, 还被用在 X-34 飞行器的翼前沿和鼻锥部位^[16]。基于 SIRCA 良好的服役表现, 德国 Kistler 公司已经选用它作为 K-1 重复使用运载火箭的鼻锥和其他高温区域热防护材料。

本文结合传统有机硅树脂烧蚀防热和气凝胶优异隔热的性能特点, 制备出一种有机硅气凝胶复合材料。将有机硅单体通过溶胶-凝胶反应、常压干燥技术, 制备得到柔性的有机硅气凝胶; 进一步以莫来石纤维毡为增强体, 制备出尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm 的柔性有机硅气凝胶复合材料。基于有机硅气凝胶在分子链上既存在有机基团又含无机基团的结构特性, 期待其具有有机材料烧蚀和无机材料隔热的双重性能。

1 实验

1.1 材料制备

有机硅溶胶的制备: 将硅烷、水、醋酸、尿素、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)均匀混合, 其中 MTMS 与 DMDMS 的摩尔比有 5.0 : 0.38 : 1.2、3.4 : 1.6、3.0 : 2.0 四种, 完全溶解后剧烈搅拌 0.5~1 h 后得到有机硅溶胶。

有机硅气凝胶的制备: 将溶胶置于 80℃ 环境下凝胶老化 24 h, 之后用 60℃ 水浸泡 24 h, 再用 60℃ 异丙醇洗涤 3 次, 每次间隔 8 h, 最后在常温常压下干燥 72 h 得到气凝胶样品, 分别标记为 X=0、X=1.2、X=1.6、X=2.0。此处, 0、1.2、1.6、2.0 分别表示 DMDMS 在两种硅烷中所占份数。

有机硅气凝胶复合材料的制备: 将 4 种溶胶分别宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019 年 第 6 期

倒入装有尺寸大小为 100 mm×100 mm×10 mm 的莫来石纤维的模具中, 使其完全浸渍纤维, 其他制备过程与气凝胶相同, 将所制备的 4 种复合材料分别记为 X_F=0、X_F=1.2、X_F=1.6、X_F=2.0。

1.2 测试仪器

采用扫描电子显微镜观察样品的微观形貌(SEM, NOVA Nano 450, FEI); 使用红外光谱仪对样品的化学键进行分析(FITR, Spectrum 100, Perkin Elmer); 利用光谱仪观察样品的固体²⁹Si 核磁共振谱(Avance-300, Bruker)。使用热重分析仪分析样品在空气和氮气中的热稳定性(TG, SDT Q600); 采用热流导热仪测试样品(厚度方向)的室温热导率(HFM 436, Netzsch); 用电子万能试验机测试样品的力学性能(Instron 3367)。

1.3 测试标准

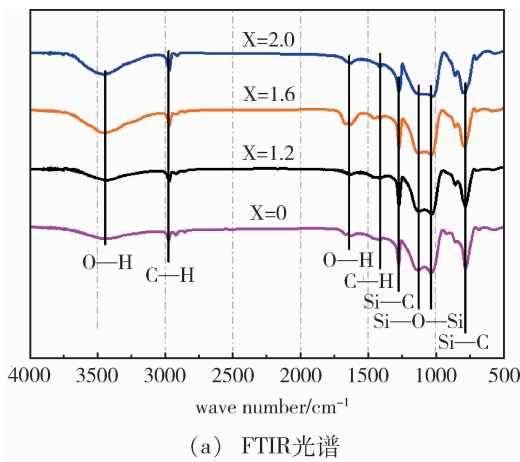
扫描电镜: 化学纤维微观形貌及直径的测定扫描电镜法 GB/T 36422—2018; 红外: 红外光谱分析方法通则 GB/T 6040—2019; 热导率: 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定热流计法标准 GB/T 10295—2008; 拉伸强度: 纤维增强塑料拉伸性能试验方法 GB/T 1447—2005。

2 结果与讨论

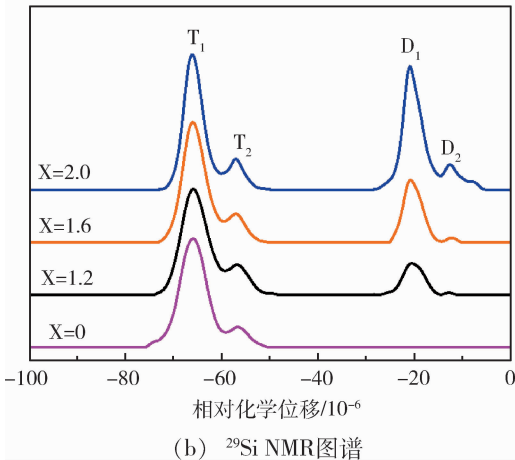
2.1 有机硅气凝胶的制备和结构分析

MTMS 和 DMDMS 在酸性环境下水解为高活性产物, 在碱性环境下缩合生成新的网状或笼状结构, DMDMS 以其特有的二官能链节与 MTMS 以化学键相连, 生成有机硅预聚体, 通过表面活性剂控制相分离, 常压干燥后, 最终获得块状的柔性有机硅气凝胶。由图 1(a) 可以看出, 有机硅主要的键为 Si—O—Si 键, 出现在 1 033 和 1 131 cm⁻¹ 两处。781 和 1 274 cm⁻¹ 的峰对应于 Si—C 键, 甲基中的 C—H 键的峰出现在 1 410 和 2 970 cm⁻¹, 而 O—H 键的峰出现在 1 622 和 3 427 cm⁻¹。如图所示, Si—O—Si, Si—C, C—H 键吸收峰强度随着 X 值从 0 增加到 2.0 出现上升趋势。Si—O—Si 键的增加表明气凝胶中有更多的二官能团有机硅的交联。在图中还能注意到, 在大约 800 cm⁻¹ 处有一个新的峰(DMDMS 中新的 Si—C 键)出现在 X=1.2、X=1.6 和 X=2.0 样品中, 且峰的强度逐渐上升。

由图 1(b) 可看出, X=0 的图谱显示出气凝胶在 -56.7×10⁻⁶(T₂) 和 -65.9×10⁻⁶(T₁) 的两处共振峰。这些峰值分别代表了 CH₃Si(—O)₂(—OH) 和 CH₃Si(—O)₃ 两种结构。由于只存在一点未反应的羟基, 所以 T₂ 的比例较低。X=1.2、X=1.6 和 X=2.0 的图谱在 -1.25×10⁻⁵(D₁) 和 -2.09×10⁻⁵(D₂) 显示出两个新的峰, 它们分别来自 DMDMS 中的 (CH₃)₂Si(—O)(—OH) 和 (CH₃)₂Si(—O)₂ 两种结构。这些都可归因于 DMDMS 嵌入 MTMS 基气凝胶的结构中。



(a) FTIR光谱



(b) ²⁹Si NMR图谱

图1 不同 MTMS/DMDMS 比例下有机硅气凝胶微观结构表征
Fig.1 Microstructure of silicone aerogels prepared at different MTMS/DMDMS ratios

图2是所制备的有机硅气凝胶的SEM图。

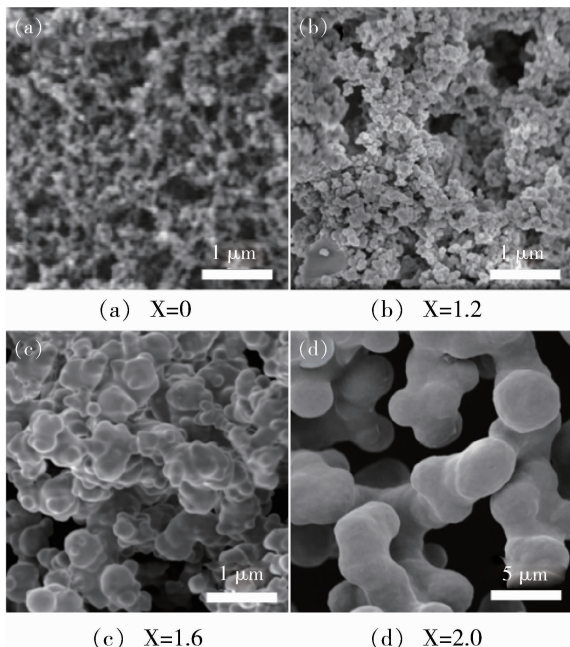


图2 有机硅气凝胶的SEM图

Fig.2 SEM images of silicone aerogels

图2可以看出, X=0的样品中, 由于只含有 MTMS, 所以形成了粒径极小的气凝胶, 随着 DMDMS 的添加, 气凝胶颗粒逐渐变大, 进一步结合图3(相应的气凝胶粒径分布)可知, 只含有 MTMS 形成的气凝胶平均粒径最小, 约 32 nm; 而随着 DMDMS 的添加气凝胶颗粒逐渐提升至 4 290 nm。由于 MTMS 具有三个官能团, 当它们相互交联形成三维网络空间结构时, 粒径只能生长到几十纳米就发生链终止反应, 阻止颗粒进一步生长; 而引入含有二个官能链结的 DMDMS 后, 空间结构能进行二维的拓展, 使得链增长反应得以延续; 但粒径并不能无限制的增长, 当 DMDMS 在有机硅中的含量大于 50% 以后将无法获得气凝胶, 只能生成一些沉淀。

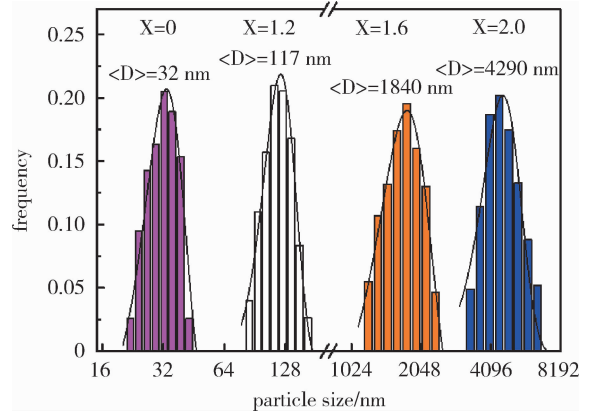


图3 有机硅气凝胶粒径分布图

Fig.3 Particle size distribution of silicone aerogels

2.2 有机硅气凝胶复合材料的制备及形貌

图4为复合材料的制备工艺图。

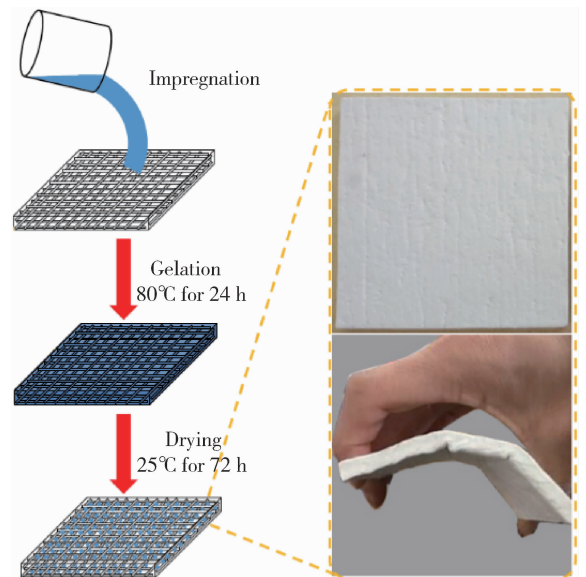


图4 复合材料的制备工艺图

Fig.4 Preparation of composites

如图4所示, 将有机硅溶胶浸渍低密度莫来石纤维毡, 经过溶胶-凝胶反应、常压干燥后, 得到柔性有

机硅气凝胶复合材料。干燥过程中,复合材料无明显的体积收缩。随着 MTMS 和 DMDMS 的比例由 5 : 0 变化到 3 : 2,即 X_F 的值由 0 增加到 2.0 时,复合材料的密度几乎不变,维持在 0.25 g/cm^3 左右。由图 5 是有机硅气凝胶复合材料的 SEM 图可见,纤维的引入没有影响气凝胶颗粒的生长,其粒径和形貌与之前纯气凝胶基本一致;气凝胶颗粒与纤维之间具有良好的界面结合,进而有效地提高了复合材料的力学性能。

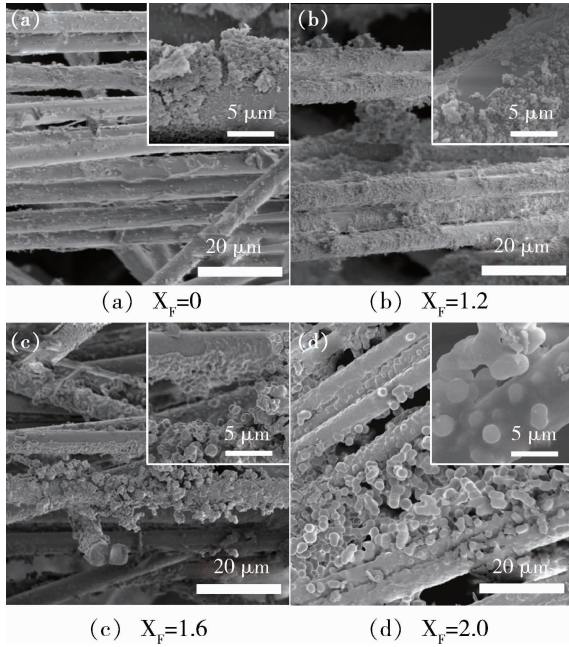


图 5 复合材料的 SEM 图

Fig.5 SEM images of composites

2.3 有机硅气凝胶复合材料的力学性能

图 6 为复合材料的平面拉伸应力-应变曲线,相应结果列于表 1。随着 X_F 的值逐渐增加至 2.0,复合材料的拉伸强度从 2.03 MPa 降至 0.57 MPa,而均匀伸长率先从 2.5% 上升至 3.6%,随后降低到 1.8%。与此同时,由于 X_F 值的增加,在到达屈服点后的应力下降速度逐渐变慢,这意味着材料柔性的增加。

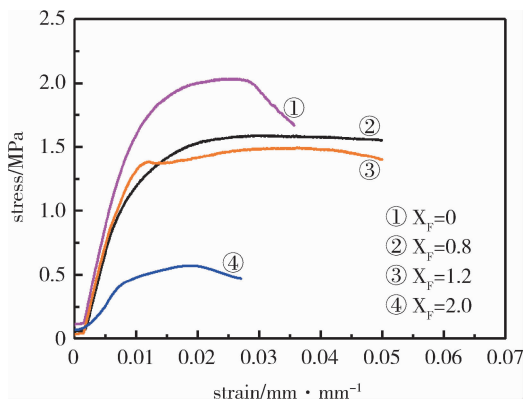


图 6 复合材料的平面拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Plane tensile stress-strain curves of composites

结合图 6 和表 1 中可以看出,引起复合材料力学

性能变化的主要原因是因为填充在纤维之间的气凝胶粒径的不同。随着气凝胶粒径增大到一定程度,其比表面积逐渐减小,气凝胶与纤维之间的接触面积和界面结合力减小,因此随着外界应力的施加,复合在更小的应力下屈服。而粒径的增大使得颗粒之间的孔隙有所增大,这使得气凝胶有更多的活动空间,导致复合材料更有柔性,在更大的应变下屈服。但随着气凝胶粒径进一步增大时,界面结合力的影响远远大于空间结构的影响,这使得复合材料的拉伸强度和均匀伸长率都出现下降趋势。

表 1 复合材料的物理性能参数

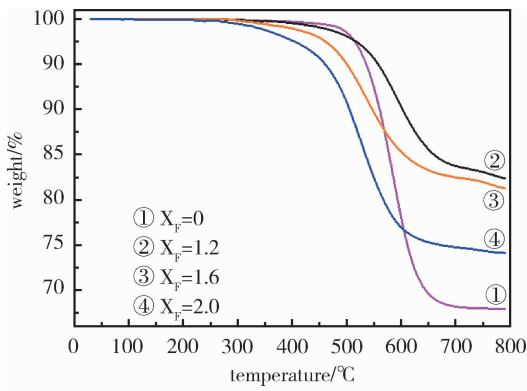
Tab.1 Physical properties of composites

样品	密度 $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	气凝胶 含量/%	拉伸强度 $/\text{MPa}$	均匀伸长率 $/\%$
$X_F = 0$	0.257	33.8	2.03	2.5
$X_F = 1.2$	0.249	31.7	1.49	3.6
$X_F = 1.6$	0.250	32.0	1.04	3.2
$X_F = 2.0$	0.248	31.4	0.57	1.8

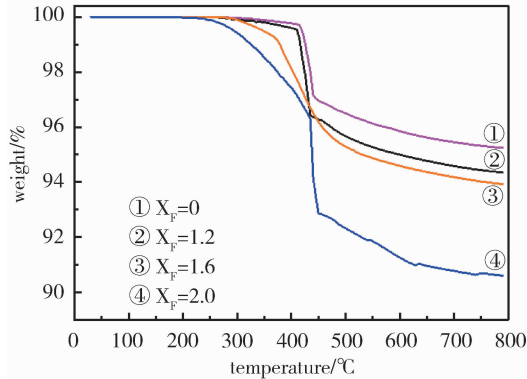
2.4 有机硅气凝胶复合材料的热稳定性

图 7 为复合材料在氮气和空气氛围中的 TG 曲线,表 2 总结了 TG 曲线中特征数据。在氮气氛围下,随着 X_F 的值从 0 增加到 2.0,复合材料的 $T_{\text{onset d}}^2$ 从 510°C 下降至 390°C ;而残重率从 67.9% 增加到 82.4%,再缓慢下降至 74.1%。这是因为只含三功能度 MTMS 时,由于位阻过大,受热后难以形成稳定的环状结构,质量大多以低分子挥发物损失掉^[17]。随着 DMDMS 的加入,位阻逐渐减小,使得有更多环状低聚硅氧烷生成,导致了更高的残重率。但 DMDMS 过多引入后,结构中多余的 DMDMS 在 390°C 时开始裂解出低分子挥发物,导致热稳定性和残重率下降。

在空气氛围中,随着 X_F 的值从 0 增加到 2.0, $T_{\text{onset d}}^2$ 和残重率都出现一个缓慢的下降趋势,分别从 440°C 变为 375°C ,从 95.2% 降到 90.6%。在高温空气氛围中,有机硅会发生热氧化^[18],即有机侧链的深度氧化,释放出小分子量的气体(水和二氧化碳),从而导致质量损失,一般在 350°C 时开始发生。由于 DMDMS 侧链比 MTMS 多一个甲基,随着 DMDMS 含量逐渐增加,被氧化的甲基数量增多,使得残重率略有下降。随着 DMDMS 过多的引入,除了被氧化的甲基数量增多之外,加之气凝胶分子结构内部的不稳定,使得材料的热稳定性残重率有了极大幅度的下降。



(a) 氮气氛围



(b) 空气氛围

图7 复合材料的热重分析

Fig.7 TGA of composites

表2 复合材料在氮气和空气氛围中的热重分析结果

Tab.2 TGA results of composites in nitrogen and air

样品	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$		800°C 下残重率/%	
	氮气氛围	空气氛围	氮气氛围	空气氛围
$X_F=0$	510	440	67.9	95.2
$X_F=1.2$	505	425	82.4	94.3
$X_F=1.6$	445	400	81.3	93.9
$X_F=2.0$	390	375	74.1	90.6

2.5 复合材料热处理前后的性能变化

图8是 $X_F=1.2$ 样品在空气氛围热处理前后的FTIR光谱图。热处理后,1 033和1 131 cm^{-1} 两处的有机硅Si—O—Si键吸收峰消失,而在和1 089 cm^{-1} 两处出现了无定形 SiO_2 的吸收峰。此外,Si—C和C—H等有机功能团典型特征峰消失,表明有机硅转变为无机的 SiO_2 形态。图9是复合材料热处理前后的微观形貌。热处理后,气凝胶与纤维毡之间继续保持了良好的界面结合,只是形成的颗粒之间出现了一定程度的粘连和熔并现象。

图10(a)记录了不同复合材料的室温热导率。在室温下,传热主要以固态热传导为主,四种复合材料的热导率差别不大,均维持在较低的水平[0.027~

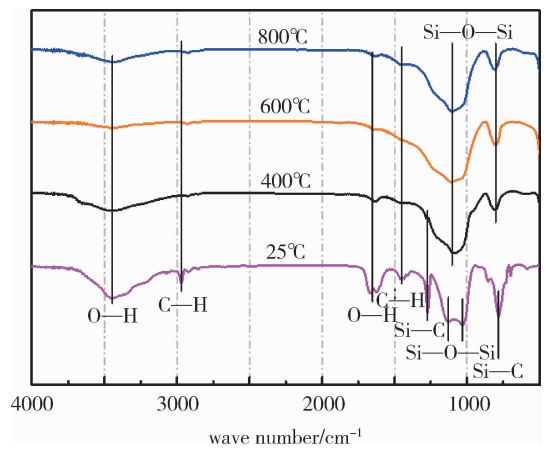
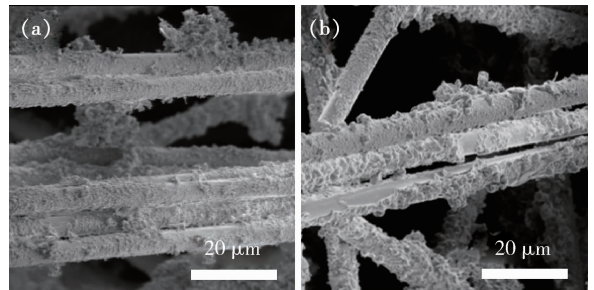


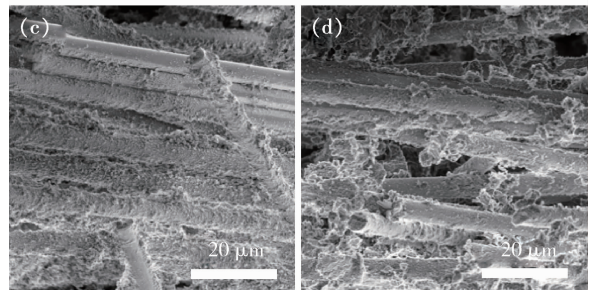
图8 热处理前后 $X_F=1.2$ 的FTIR光谱图

Fig.8 FTIR spectra of $X_F=1.2$ before and after calcination



(a) 室温

(b) 400°C



(c) 600°C

(d) 800°C

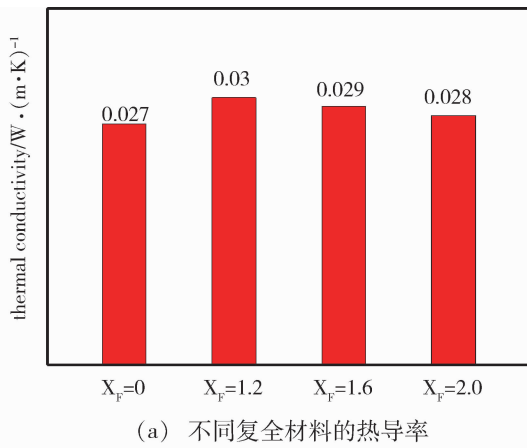
图9 热处理前后 $X_F=1.2$ 的SEM图

Fig.9 SEM images of $X_F=1.2$ before and after calcination

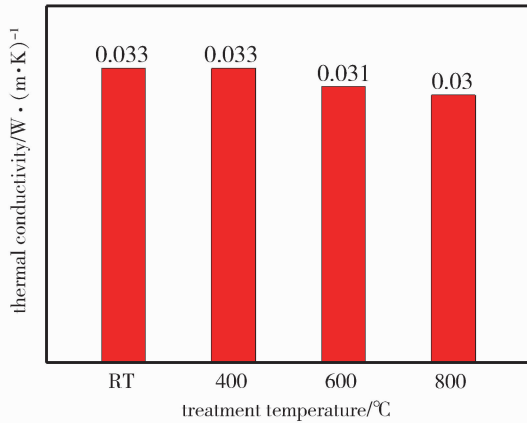
0.030 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]。如图10(b)所示,复合材料 $X_F=1.2$ 经过热处理后,由于无机 SiO_2 气凝胶是热的不良导体,其热导率比有机硅气凝胶略低,所以随着材料中的有机硅逐渐转变为无机 SiO_2 ,其室温热导率值稍有降低,从0.030 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 下降到0.028 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,展现了良好的隔热性能。

2.6 复合材料的静态热考核

模拟某弹道热环境对有机硅气凝胶纤维复合材料进行静态加热考核,最高冷壁热流为496 kW/m^2 、热壁热流为322 kW/m^2 、总加热量14.9 MJ/m^2 、总加热时间为500 s,复合材料背部无金属板支撑,热电偶与复合材料背部直接接触。图11为复合材料 $X_F=2.0$ 的背温-时间曲线,复合材料背面温升为81°C,防



(a) 不同复全材料的热导率



(b) $X_F=1.2$ 在不同温度下热处理前后的热导率

图 10 复合材料的室温热导率

Fig.10 Thermal conductivity under room temperature of composites

隔热性能优异。材料表面光滑平整,表面明显变硬,厚度方向无收缩。进一步对加热后的材料表面进行 SEM 分析,结果如图 12 所示。表面气凝胶的有机成分完全氧化,无机成分熔并成较致密的片状结构,且与纤维之间紧密连接,对应于有机硅的陶瓷化反应。因此,由于有机硅气凝胶复合材料的有机烧蚀特性和纳米孔隔热特性,使得其具有防隔热一体化功能,在中低热流、低剪切、长时间有氧加热环境下,具有较好的应用潜力。

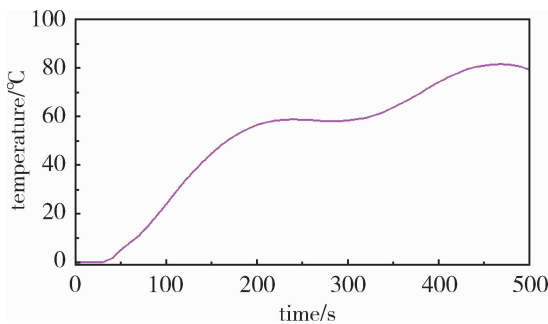


图 11 $X_F=2.0$ 的石英灯考核背部温升-时间曲线

Fig.11 Back temperature rise-time curves of quartz lamp heating of $X_F=2.0$

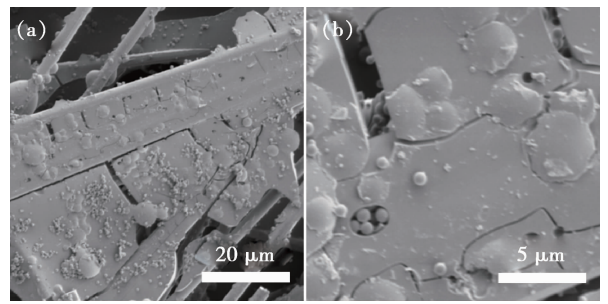


图 12 $X_F=2.0$ 经石英灯考核后的 SEM 图

Fig.12 SEM images after quartz lamp heating of $X_F=2.0$

3 结论

以 MTMS 和 DMDMS 两种有机硅为前驱体,通过常压干燥技术,制备出柔性有机硅气凝胶;进一步以低密度纤维毡为增强体,制备出柔性有机硅气凝胶复合材料,分析了材料的力学性能、热稳定性、隔热性能以及石英灯静态防热性能。主要结论如下:

(1) 改变 MTMS 和 DMDMS 比例能够有效调控气凝胶的网络结构,随着 DMDMS 比例的增加,气凝胶的平均粒径从 32 nm 上升至 4 290 nm;

(2) 以低密度莫来石纤维毡为增强体,制备出密度在 0.25 g/cm^3 的有机硅气凝胶复合材料,其拉伸强度在 0.5 ~ 2 MPa、均匀伸长率在 1.8 ~ 3.6% 之间随 DMDMS 比例可调;

(3) 有机硅气凝胶复合材料室温热导率在 $0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 以内;经 800°C 空气煅烧后,有机相转化为无定形 SiO_2 颗粒结构,复合材料的热导率有所下降,表现出优异的隔热性能;

(4) 有机硅气凝胶复合材料经 500 s 石英灯静态加热后,材料表面光滑平整,出现了陶瓷化现象,厚度方向无收缩,背部温升 81°C ,具有防隔热一体化功能。

参考文献

- [1] FRICKE J. Aerogels—highly tenuous solids with fascinating properties[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1988, 100(1):169-173.
- [2] CAPS R, FRICKE J. Infrared radiative heat transfer in highly transparent silica aerogel[J]. Solar Energy, 1986, 36(4): 361-364.
- [3] JENSEN K I, SCHULTZ J M, KRISTIANSEN F H. Development of windows based on highly insulating aerogel glazings[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350(8):351-357.
- [4] 邓蔚, 钱立军. 纳米孔硅质绝热材料[J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(1):11-16.
- [5] FRICKE J, EMMERLING A. Aerogels—recent progress in production techniques and novel applications[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998, 13(1-3):299-303.
- [6] 倪星元, 程银兵, 马建华, 等. SiO_2 气凝胶柔性保温隔热薄膜[J]. 功能材料, 2003, 34(6):725-727.

[7] 黄尧, 刘之景. 新型低介电常数材料研究进展[J]. 纳米材料与结构, 2003(09): 11-15.

[8] 秦国彤, 门薇薇, 魏微, 等. 气凝胶研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(2): 293-296.

[9] BELLUNATO T, BRAEM A, BUZYKAEV A R, et al. Aerogel as cherenkov radiator for RICH detectors [J]. Nuclear Inst & Methods in Physics Research A, 2003, 502(1): 227-230.

[10] ZORAN NOVAK, PETRA KOTNIK, ZELJKO KNEZ. Preparation of WO₃ aerogel catalysts using supercritical CO₂ drying [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, 350: 308-313.

[11] 陈育阳, 胡子君, 杨海龙, 等. 有机基团改性 SiO₂ 气凝胶研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(2): 1-6.

[12] 陈晓红, 胡子君, 宋怀河, 等. SiO₂ 气凝胶常压干燥工艺与隔热应用进展[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(6): 14-19.

[13] HEGDE NAGARAJA D, VENKATESWARA RAO A. Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process[J]. Journal

of Materials Science, 2007, 42(16): 6965-6971.

[14] 吴文军, 熊刚, 王钦, 等. 柔性 SiO₂ 气凝胶的制备[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(4): 113-117.

[15] HAYASE G, KANAMORI K, NAKANISHI K. New flexible aerogels and xerogels derived from methyltrimethoxysilane/dimethyldimethoxysilane co-precursors[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(43): 17077-17079.

[16] MILOS F S, SQUIRE T H. Thermostructural analysis of silicone impregnated reusable ceramic ablator tile for X-34 wing leading-edge thermal protection system[R]. AIAA, Jan., 1998: 98-0883.

[17] 孙举涛, 黄玉东, 曹海琳, 等. 耐高温有机硅树脂的合成及其耐热和固化性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 25-29.

[18] 宋远周. 耐高温硅橡胶的制备及性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014.

(上接第 25 页)

[15] HOCHENG H, TSAO C C. Effects of special drill bits on drilling-induced delamination of composite materials [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2006, 46(12-13): 1403-1416.

[16] TSAO C C, HOCHENG H. Parametric study on thrust force of diamond core drill [J]. Journal of Materials Processing Technology [J]. 2007, 192(0): 37-40.

[17] HOCHENG H, TSAO C C. Effects of peripheral drilling moment on delamination using special drill bits [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 201(1): 471-476.

[18] TSAO C C. Experimental study of drilling composite materials with step-diamond core drill [J]. Materials and Design, 2008, 29(0): 1740-1744.

[19] TSAO C C, CHIU Y C. Evaluation of drilling parameters on thrust force in drilling carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composite laminates using compound core-special drills [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2011, 51(9): 740-744.

[20] LIU D F, TANG Y J, CONG W L. A review of mechanical drilling for composite laminates [J]. Composite Structures, 2012, 94(4): 1265-1279.

[21] LIU J, ZHANG D Y, Qin L G, et al. Feasibility study of the rotary ultrasonic elliptical machining of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2012, 53(1): 141-150.

[22] CONG W L, FENG Q, PEI Z J, et al. Rotary ultrasonic machining of carbon fiber-reinforced plastic composites: using cutting fluid vs. cold air as coolant [J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46, 14(2): 1745-1753.

[23] CONG W L, PEI Z J, DEINES T W, et al. Rotary ultrasonic machining of CFRP using cold air as coolant: feasible re-

gions [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2011, 30(10): 899-906.

[24] CONG W L, PEI Z J, FENG Q, et al. Rotary ultrasonic machining of CFRP: A comparison with twist drilling [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2012, 31(5): 313-321.

[25] 苏飞, 陈娟, 邱新义, 等. CFRP 钻削制孔分层的形态研究 [J]. 宇航材料工艺, 2018, (5): 78-82.

[26] XU J Y, LI C, MI S P, et al. Study of drilling-induced defects for CFRP composites using new criteria [J]. Composite Structures, Composite Structures, 2018, 201: 1076-1087.

[27] DAVIM J P, REIS P. Study of delamination in drilling carbon fiber reinforced plastics (CFRP) using design experiments [J]. Composite Structures, 2003, 59(4): 481-487.

[28] TSAO C C, HOCHENG H. Taguchi analysis of delamination associated with various drill bits in drilling of composite material [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2004, 44(10): 1085-1090.

[29] DAVIM J P, RUBIO J C, ABRAO A M. A novel approach based on digital image analysis to evaluate the delamination factor after drilling composite laminates [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(9): 1939-1945.

[30] XU J Y, AN Q L, CHEN M. A comparative evaluation of polycrystalline diamond drills in drilling high-strength T800S/250F CFRP [J]. Composite Structures, 2014, 117: 71-82.

[31] ZHANG L B, WANG L J, LIU X Y, et al. Mechanical model for predicting thrust and torque in vibration drilling fibre-reinforced composite materials [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2001, 41(5): 641-657.

[32] 隈部淳一郎. 精密加工振动切削(基础与应用) [M]. 北京: 机械工业出版社, 1985: 19-96.