

# 环氧 E-51 改性 S-1 硅橡胶涂层的制备与性能

郭飞鸽 吴江涛 赵永超 胡润芝 韦荣

(西安航天化学动力厂,西安 710025)

**文 摘** 利用化学接枝法制备了一种环氧改性硅橡胶。用红外光谱对其结构进行了表征,分析了制备过程中催化剂和环氧树脂含量对其力学性能的影响,同时对其固化体系进行了研究。将所制备改性硅橡胶用于固体火箭发动机外防热涂层材料中,并进行了风洞试验。结果表明:在环氧改性硅橡胶制备过程中加入适量钛酸丁酯,可有效提高改性硅橡胶的力学性能,且其力学性能随环氧树脂含量的增加而提高;当环氧树脂含量 $>20\text{wt}\%$ 后,改性硅橡胶拉伸强度 $>2\text{ MPa}$ ,扯离强度 $>3\text{ MPa}$ ;RCA-聚酰胺 650 复合固化体系是环氧改性硅橡胶合适的固化剂,涂层经过风洞试验后试件结构完整,其背温低于 $152\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**关键词** 双酚 A 环氧树脂,硅橡胶,改性,力学性能

中图分类号:TQ637.6

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.017

## Preparation and Properties of Epoxy-Modified Silicone Rubber

GUO Feige WU Jiangtao ZHAO Yongchao HU Runzhi WEI Rong

(Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Factory, Xi'an 710025)

**Abstract** A bisphenol A epoxy-modified silicone rubber was prepared by the chemical grafting, and the structure of modified-silicone rubber was characterized by FTIR. The effects of catalyst and epoxy resin content on the mechanical property of modified-silicone rubber as well as its curing system were investigated. The modified-silicone rubber was used in the external thermal protection coating of the solid rocket motor, and the coating performance was assessed by the supersonic arc wind tunnel experiments. It is found that the appropriate addition of etraisopropyl titanate could improve the mechanical property of modified-silicone rubber during the preparation. In addition, the mechanical properties of silicone rubber obtained increased with the epoxy content. When the epoxy content exceeded  $20\text{wt}\%$ , the tensile strength and the bonding strength of the rubber are greater than  $2\text{ MPa}$  and  $3\text{ MPa}$ , respectively. RCA-pol- yamide 650 composite curing system can be used to cure the modified-silicone rubber. The results show that the structure of the coating sample is integrity, and the back wall temperature of the coating sample is below  $152\text{ }^\circ\text{C}$  after wind tunnel experiments.

**Key words** Bisphenol A epoxy, Silicone rubber, Modified, Mechanical property

### 0 引言

硅橡胶具有优良的耐热性、耐候性、憎水性及电绝缘性,在热防护涂层领域获得了广泛应用。但由于其表面能低,对基材的附着力较差,极大限制了其应用。用环氧树脂改性硅橡胶是近年来发展起来的一种提高硅橡胶力学性能和界面性能的有效方法<sup>[1-5]</sup>。

本文利用双酚 A 环氧树脂改性 S-1 硅橡胶,并将所得的改性硅橡胶及其固化技术用于固体火箭发动机外防热涂层,进行风洞试验考核。

### 1 试验

#### 1.1 原料

S-1 硅橡胶,固化剂 RCA, KH-550,工业品,四川晨光化工研究院;E-51 环氧树脂,聚酰胺 650, N2015,工业品,西安恒泰有限公司;钛酸丁酯,分析纯,西安化学试剂厂。

#### 1.2 环氧改性硅橡胶的制备

在一定量的硅橡胶中加入适量改性环氧树脂、二甲苯,搅拌升温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应一定时间得到 ES-0 ~

ES-5 (环氧含量分别为 0、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%)。

### 1.3 试样的制备

将环氧改性硅橡胶或硅橡胶、硅橡胶固化剂 RCA、聚酰胺 650 或 N2015 按照一定比例混合均匀后,倒入模具中,按照室温/24 h+60℃/24 h 固化,脱模,取出试样。

称取适量环氧改性硅橡胶材料、功能填料及稀释剂,混合均匀后,加入固化剂,根据试验要求,将涂料喷涂于钢试件(150 mm×150 mm×4 mm)表面,按照室温/24 h+60℃/24 h 固化。

### 1.4 性能测试

红外光谱采用 KBr 涂膜法制样,密度采用 QJ917A—1997 测试,拉伸强度和断裂伸长率采用 Q/GZ371—1997 测试,扯离强度(钢-钢)采用 Q/G173—2008 测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧改性硅橡胶的红外光谱

图 1 为环氧改性硅橡胶的红外光谱图,各吸收峰的归属如下:2 962.57  $\text{cm}^{-1}$  (C—H), 1 259.38  $\text{cm}^{-1}$  (Si—CH<sub>3</sub>), 1 086.98  $\text{cm}^{-1}$  (Si—O—C), 1 015.04  $\text{cm}^{-1}$  (Si—O—Si), 864.41  $\text{cm}^{-1}$  (环氧基), 794.99  $\text{cm}^{-1}$  (Si—CH<sub>3</sub>), 742.47、691.12 及 657.97  $\text{cm}^{-1}$  (C—H, 苯环),表明硅橡胶结构中已引入环氧树脂。

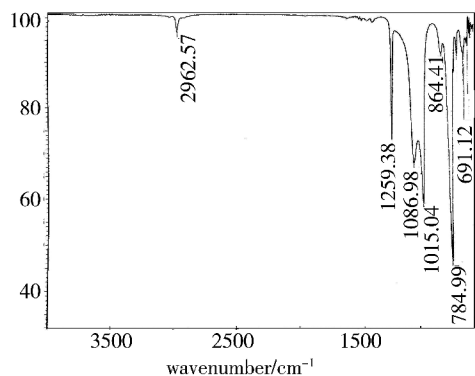


图 1 环氧改性硅橡胶的红外光谱

Fig.1 FTIR of the epoxy-modified-silicone rubber

### 2.2 钛酸丁酯对改性硅橡胶力学性能的影响

在环氧树脂改性硅橡胶中,空间位阻较大,反应速度较慢。选用钛酸四丁酯为催化剂,可促进环氧树脂中羟基与硅橡胶中硅羟基官能团之间的缩聚反应<sup>[6]</sup>。选择 ES-3 硅橡胶进行固化(ES-3-1)。从表 1 可以看出,添加钛酸丁酯后(ES-3-2),硅橡胶力学性能有所提高,这可能是由于添加催化剂后,增加了环氧树脂与硅橡胶间的相互作用,使之成为结构规整的高分子,减少了界面作用力,所以其力学性能提高。  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014 年 第 3 期

表 1 ES-3 力学性能

Tab.1 Mechanical properties of ES-3

试样	扯离强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
ES-3-1	3.30	2.51	150
ES-3-2	3.92	2.66	186

### 2.3 环氧树脂的用量对改性硅橡胶力学性能的影响

表 2 中列出了不同环氧含量的改性硅橡胶的扯离和拉伸强度。可以看出随着环氧树脂用量的增加,硅橡胶的扯离强度呈上升趋势,拉伸强度也显著增加。当环氧树脂的含量大于 20wt% 后,其扯离强度 > 3.0 MPa。

表 2 环氧改性硅橡胶力学性能

Tab.2 Mechanical properties of epoxy-modified-silicone rubber

试样	扯离强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
ES-0	1.09	1.92	195
ES-1	1.86	2.24	240
ES-2	2.24	2.46	172
ES-3	3.30	2.51	150
ES-4	3.42	2.80	144
ES-5	3.50	2.87	137

### 2.4 固化体系的选择

环氧树脂改性的硅橡胶结构中既含有环氧基又含有硅羟基,为了增加硅橡胶固化后的交联密度,提高其力学性能,本文选择两种固化剂组成复合固化剂体系,对改性硅橡胶中的两种官能团同时进行固化。硅橡胶的固化剂选择 RCA,它可以在室温下和硅氧链末端的硅羟基缩合交联(图 2)。环氧树脂的固化剂选择了聚酰胺 650(ES-5-1)和 N2015(ES-5-2)进行了对比,选择 ES-5 固化,RCA 用量固定,其力学性能见表 3。可看出,ES-5-1 具有较好的力学性能,故选择 RCA-聚酰胺 650 固化体系进行固化(图 2)。

表 3 环氧改性硅橡胶力学性能

Tab.3 Mechanical properties of epoxy-modified silicone rubber

试样	扯离强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
ES-5-1	3.50	2.87	137
ES-5-2	2.3	1.47	102

### 2.5 环氧改性硅橡胶的初步应用

向环氧改性硅橡胶中添加功能填料制备成固体火箭发动机用外防热涂层,其密度为 1.26  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,扯离强度为 3.22 MPa,断裂伸长率为 63%。3.0 mm 厚涂层试件经过风洞试验后,不同测试点的背温均 < 152℃(设计指标要求为 350℃),烧蚀率为负值,说明试件碳化层有膨胀现象(图 2),可以看出,试件结构完整,涂层表面形成坚硬碳化层。风洞试验结果表

明,环氧改性硅橡胶可以作为固体火箭发动机外防热涂层的基体材料。

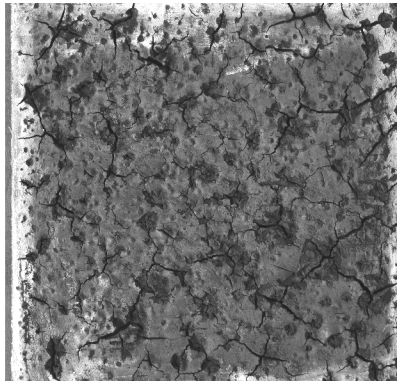


图2 涂层试件风洞试验后照片

Fig. 2 Picture of the coating sample after the wind tunnel experiments

### 3 结论

(1)采用化学改性法将环氧树脂引入硅橡胶结构中,可得到稳定性良好的环氧改性硅橡胶。

(2)钛酸四丁酯可促进环氧树脂与硅橡胶间的反应,进而提高硅橡胶的力学性能;随着改性硅橡胶

中环氧树脂用量的增加,改性硅橡胶的扯离强度和拉伸强度增大,断裂伸长率下降。

(3)RCA-聚酰胺 650 复合固化体系是环氧改性硅橡胶合适的固化剂,环氧改性硅橡胶可作为基体应用于固体火箭发动机外防热涂层,防热效果良好。

### 参考文献

[1] 李美丽,杨祥,景录如,等. 有机硅改性环氧树脂的制备及其性能研究[J]. 中国塑料,2010,10(24):85-88

[2] 宫大军,魏伯荣,柳丛辉. 端羟基聚二甲基硅氧烷改性环氧树脂的研究[J]. 化学与黏合,2011,33(3):23-26

[3] 李宏静,刘伟区,魏振杰. 有机硅增韧改性双酚 A 型环氧树脂[J]. 石油化工,2010,39(10):1152-1156

[4] 洪晓斌,谢凯,肖加余. 环氧树脂新型有机硅改性剂[J]. 材料工程,2007(6):46-49

[5] 段伟,张良均,胡峰,等. 常温固化环氧改性有机硅耐高温涂料的研制[J]. 2009,12(11):13-15

[6] Lin Shyue Tzoo, Huang S K. Study of curing kinetics of siloxane-modified DCEBA epoxy resins [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62: 1641-1649

(编辑 吴坚)

(上接第 63 页)

由表 6 可看出,该外隔热材料与同基体涂层应变量基本一致(壳体最大应变量为 1%),且未产生裂纹或剥落等,证明该材料与非金属复合材料壳体具有良好的变形协调性。

### 4 结论

(1)用耐高温阻燃硅橡胶和隔热填料 RMX 胶结压制的隔热材料拉伸强度为 1.87 MPa,断裂伸长率为 25%,密度为 0.56 g/cm<sup>3</sup>,比热容为 1.371 J/(g·K),热导率为 80 mW/(m·K)。

(2)采用耐高温阻燃硅橡胶和隔热填料 RMX 胶结压制的 1 mm 厚外隔热材料作为防热层,力学和热性能均满足 T700 碳纤维/BA202 环氧树脂复合材料壳体外防护要求,风洞试片界面温度平均为 70.7℃,试片外观完整、无龟裂。

(3)该隔热材料可有效降低发动机消极质量。

(4)该轻质外隔热材料密度小,风洞试片界面温度低,厚度薄,可大幅减轻发动机消极质量。且各项数据指标均满足设计要求,可以作为 T700 碳纤维/BA202 环氧树脂复合材料壳体的热防护材料。

### 参考文献

[1] 赵凤起,高林荣,李上文. 硅橡胶在固体火箭发动机中的应用研究综述[J]. 河北轻化工学院学报,1995,16(3):53-54

[2] 谢遂志,刘登祥,周鸣雷. 橡胶工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1998:538-570

[3] 吴大方,王岳武,潘兵,等. 高速飞行器轻质防热材料高温环境下的隔热性能研究[J]. 强度与环境,2011,38(6):1-9

(编辑 吴坚)