

·研究简报·

溶胶-凝胶法原位生成 SiO_2 改性硅基耐烧蚀材料*

姚汝亮 张 炜** 周 达

(国防科学技术大学航天与材料工程学院 长沙 410073)

摘 要 建立了在硅基耐烧蚀材料中用溶胶-凝胶法原位生成 SiO_2 的方法. 首先将硅橡胶、气相白炭黑、纤维等原料混炼硫化制备出硫化胶. 然后将硫化胶依次浸入四氢呋喃、原硅酸乙酯和正丁胺水溶液中进行预溶胀处理、物理扩散和化学反应, 得到原位生成 SiO_2 . SEM 照片显示, 在硅基耐烧蚀材料中原位生成的 SiO_2 颗粒呈球形, 粒径在 40 ~ 60 nm, 但分布不均匀, 在硫化胶表层存在富集现象. 实验结果表明, 原位生成 SiO_2 平均含量增加, 硅基耐烧蚀材料的抗拉强度增加, 线烧蚀率下降. 含 13.7% 原位生成 SiO_2 硅基耐烧蚀材料抗拉强度为 5.82 MPa, 线烧蚀率为 0.071 mm/s.

关键词 溶胶-凝胶法, 硅橡胶, 原位生成 SiO_2 , 耐烧蚀性能

溶胶-凝胶法用含高化学活性组分的化合物作前驱体, 在液相将原料均匀混合, 再进行水解、缩合化学反应, 形成具有三维空间网络结构的凝胶. 凝胶再经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料^[1]. 溶胶-凝胶法制备的无机/有机杂化材料不仅兼有无机材料和有机材料的优点, 而且在热、磁、光、电等功能材料制备方面也得到了广泛的应用^[2,3].

硅基材料主要以含硅的无机和有机材料制备而成. 由于 Si—O 键的键能比 C—C 键大, 因此硅基材料具有较好的耐温性和耐烧蚀性. 硅基耐烧蚀材料传统的制备工艺是在有机硅橡胶中加入白炭黑和其他填料, 并在一定温度下硫化成型. 但白炭黑比面积大, 表面含有极性羟基, 容易发生聚集, 分散困难. 利用溶胶-凝胶法在硅橡胶基体中原位生成 SiO_2 , 既解决了 SiO_2 难分散的问题, 又可以对 SiO_2 的粒径、粒径分布^[4] 及 SiO_2 与橡胶间的界面作用进行控制和人工设计, 充分发挥 SiO_2 的增强作用^[5]. 此外, 还可以减少外加白炭黑的用量, 提高其他功能性填料如纤维^[6]、POSS^[7,8] (笼形倍半硅氧烷)、阻燃剂^[9] 等的含量, 有助于改善硅基材料的耐烧蚀性能.

本文研究了在硅基耐烧蚀材料中用溶胶-凝胶法原位生成 SiO_2 的方法及其影响因素, 比较了含原位生成 SiO_2 和含气相白炭黑硅基耐烧蚀材

料的性能, 考察了原位生成 SiO_2 的含量与硅基耐烧蚀材料力学性能和线烧蚀率的影响规律.

1 硅基耐烧蚀材料的制备

将甲基乙烯基硅橡胶、气相白炭黑、芳纶纤维、POSS 以及 DCP (过氧化二异丙苯) 等, 按表 1 中的配比在开炼机上混炼均匀, 薄通出片. 然后在平板硫化机上硫化成型. 一段硫化条件, 压力 10 MPa, 温度 150℃, 时间 30 min; 二段硫化条件, 常压, 温度 180℃, 时间 120 min.

Table 1 Recipes of rubber vulcanizate

Silicone rubber (phr)*	DCP (phr)	Fumed silica (phr)	Aramid fibre (phr)	POSS (phr)
100	2	40	5 ~ 15	5 ~ 15

* phr, parts per hundred parts rubber

将硫化胶置于 30℃ 的四氢呋喃中预溶胀 12 h, 然后将硫化胶取出, 浸入原硅酸乙酯 (TEOS) 中溶胀 6 ~ 24 h. 最后将硫化胶置于 50℃ 的正丁胺水溶液中反应 24 ~ 72 h. 取出硫化胶, 在 50℃ 下减压干燥, 除去残余的有机溶剂, 得到含原位生成 SiO_2 的硅基耐烧蚀材料.

2 硅基耐烧蚀材料性能检测

采用马弗炉煅烧的方法来测定原位生成 SiO_2 的平均含量. 生成 SiO_2 的质量百分数计算公式为 $(M_3 - M_2)/M_1 \times 100\%$, 式中 M_1 为纯硫化胶煅烧

前质量; M_2 为纯硫化胶煅烧后质量; M_3 为质量 M_1 的含原位生成 SiO₂ 硫化胶煅烧后的质量.

抗拉强度测试,按 GB/T528-1992 标准;线烧蚀率测试,按 GJB323A-1996 标准,线烧蚀率=(材料原始厚度-含炭层的残余厚度)/烧蚀时间;微观形貌分析,扫描电镜(SEM).

3 硫化胶预溶胀

硅橡胶经高温高压硫化成型后,橡胶分子的网络结构变得致密,TEOS 扩散进入硫化胶的阻力变大.为了确保 TEOS 能在硫化胶基体内部均匀生成 SiO₂,必须对硫化胶进行预溶胀处理,使得硫化胶网络间隙增加,从而保证 TEOS 在硫化胶网络中均匀扩散.表 2 为不同溶剂对硫化胶预溶胀处理的情况比较.由表中可知,TEOS、乙醇、丙酮、四氢呋喃和甲苯对硫化胶的溶胀程度依次增加.但考虑到甲苯有害于身体健康,故选用四氢呋喃作为溶胀溶剂.待硫化胶溶胀稳定后,将其取出,浸入 TEOS 中溶胀处理.待 TEOS 扩散达到平衡后,将其取出置于正丁基胺的水溶液中反应.由于正丁基胺催化作用,硫化胶网络中的 TEOS 与水发生水解缩合反应,原位生成 SiO₂.最后将硫化胶至于 50℃ 下减压干燥数天,除去四氢呋喃、正丁基胺等有机溶剂.

Table 2 Selection of pre-swelling solvent

Solvent	TEOS	Ethanol	Acetone	THF	Methyl-benzene
Swelling ratio(%)	100	120	150	200	250

Swelling temperature :30℃ ;Time :12 h

4 原位生成 SiO₂ 影响因素及硫化胶性能测试

考察了 TEOS 扩散时间、正丁基胺/H₂O 混合溶液配比和 TEOS 水解缩合反应时间三因素对原位生成 SiO₂ 的影响.实验得出最优条件为 TEOS 扩散时间 24 h,正丁基胺与 H₂O 的体积比为 3,TEOS 水解缩合反应时间为 48 h.

表 3 为含原位生成 SiO₂ 硫化胶和含气相白炭黑硫化胶力学性能和耐烧蚀性能的比较.由表中可知,气相白炭黑加入量由 40 份增加到 53.7 份时,抗拉强度降低,主要因为气相白炭黑容易发生聚集,分散困难,当用量超过 50 份时,开炼机无法使其混炼均匀,影响硫化胶的制备工艺.含原位生成 SiO₂ 硫化胶的力学性能和耐烧蚀性能则有明显提高.

Table 3 Properties of vulcanizate with or without *in situ* silica

Exp No.	Fumed silica(phr)	<i>in situ</i> Silica content (phr)	Tensile strength (MPa)	Ablation rate (mm·s ⁻¹)
1	40	0	4.82	0.086
2	53.7	0	3.85	0.087
3	40	13.7	5.82	0.071

Silicone rubber 100 (phr)

5 原位生成 SiO₂ 微观形貌分析

考察了纯硫化胶、含原位生成 SiO₂ 硫化胶的表层和中间层的微观形貌.图 1 为纯硫化胶 SEM 照片,图中少量白色颗粒为气相白炭黑在硫化胶制备过程中出现团聚未分散现象.图 2(a)和 2(b)分别为含原位生成 SiO₂ 硫化胶表层和中间层的 SEM 照片.由图 1 和图 2 可见,经溶胶-凝胶反应后,TEOS 在硫化胶网络中生成了 SiO₂ 颗粒,粒径在 40 ~ 60 nm 之间;由(a)、(b)两图可见,原位生成 SiO₂ 分布不均匀,在硫化胶表层存在富集现象,主要因为 TEOS 在硫化胶内部扩散不均匀,存在着浓度梯度.

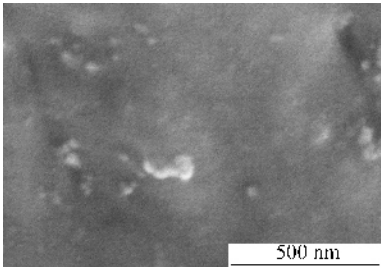


Fig. 1 SEM photograph of pure vulcanizate

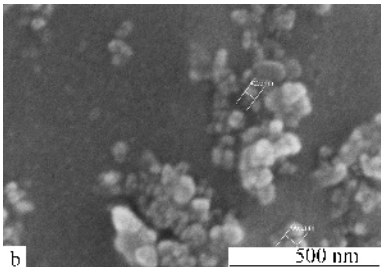
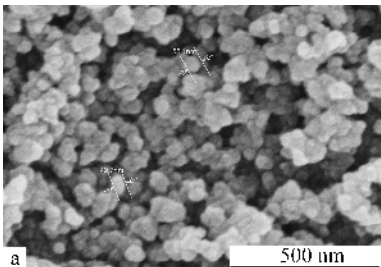


Fig. 2 SEM photographs of *in situ* silica
a) Surface vulcanizate ; b) Inside vulcanizate

6 硅基耐烧蚀材料性能与原位生成 SiO₂ 含量之间的关系

硫化胶中原位生成 SiO₂ 存在分布不均匀的现象,因此实验中采用马弗炉煅烧的方法来测定硫化胶中原位生成 SiO₂ 的平均含量,并考察了原位生成 SiO₂ 含量与硅基耐烧蚀材料的抗拉强度和线烧蚀率的关系,如图 3 所示.由图中可知,原位生成 SiO₂ 含量增加,硅基耐烧蚀材料的抗拉强度增加.含 13.7% 原位生成 SiO₂ 的硅基耐烧蚀材

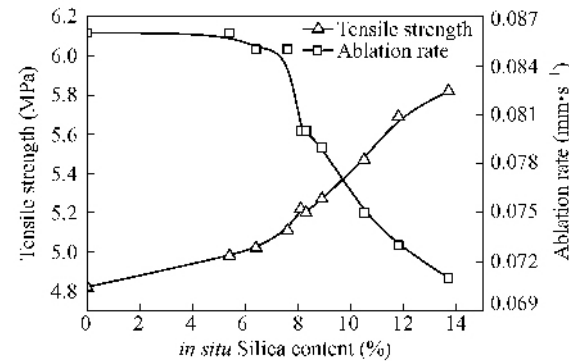


Fig. 3 Relationship among *in situ* silica content, tensile strength and ablation rate

料抗拉强度比不含原位生成 SiO₂ 的硅基耐烧蚀材料提高了 21%. 原位生成 SiO₂ 含量由 0 增加到 7.6% 时,线烧蚀率变化不明显. 主要因为此时原位生成 SiO₂ 主要分布在表层,烧蚀过程中表层 SiO₂ 覆盖在硫化胶表面形成硅层,起到一定的阻燃作用,但表层经氧乙炔火焰冲刷后,硫化胶内部无法形成硅层,因此阻燃效果不明显. 含量由 7.6% 增加到 13.7% 时,线烧蚀率明显下降. 主要因为此时在硫化胶内部原位生成 SiO₂ 的含量明显增多,在燃烧过程中硅层能在硫化胶的不同层面形成,起到很好的阻燃效果.

7 结论

溶胶-凝胶法的优点在于它能够解决传统机械混合方法中 SiO₂ 难以分散的缺点,使得原位生成 SiO₂ 与橡胶基体能很好的相容,从而发挥 SiO₂ 的增强作用. 本文采用溶胶-凝胶法制备的硅基耐烧蚀材料,其力学性能和耐烧蚀性能均优于传统方法制备的硅基材料,但原位生成的 SiO₂ 分布不均匀,存在表面富集现象,主要因为 TEOS 在硫化胶内部扩散不均匀,存在着浓度梯度,有待进一步改善.

REFERENCES

1 Kohjiya S, Ikeda Y. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26 :495 ~ 498

2 Ma Hongyang (马洪洋), Wang Jingyuan (王静媛), Yu Xiaoqiang (于晓强), Tang Jun (汤钧), Tang Xinyi (汤心颐). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (4) :402 ~ 406

3 Qin Haihu (秦海虎), Dong Jianhua (董建华), Qiu Kunyuan (丘坤元), Wei Yen (危岩). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (6) :731 ~ 735

4 Yuan Q W, Mark J E. Macromol Chem Phys, 1999, 20 (1) :206 ~ 220

5 Duan Xianjian (段先健), Zhang Liqun (张立群). China Synthetic Rubber Industry (合成橡胶工业), 2000, 23 (3) :148 ~ 152

6 Zou Derong (邹德荣). Silicone Material (有机硅材料), 2001, 15 (5) :12 ~ 14

7 Lichtenhan J D, Haddad T S, Schwab J. J Am Chem Soc Polym Prep, 1998, 39 (1) :489 ~ 490

8 Wang Guanhai (王冠海), Zhang Liming (张黎明). Progress in Chemistry (化学进展), 2006, 18 (4) :453 ~ 458

9 Li Bo (李博), Liu Lan (刘岚), Ruo Hongxin (罗鸿鑫), Ruo Yuanfang (罗远芳), Jia Demin (贾德民). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2007, (5) :456 ~ 461

in situ SILICA PREPARATION IN SILICON-BASED ABLATION-RESISTANT MATERIAL BY SOL-GEL METHOD

Yao Ruliang, Zhang Wei, Zhou Da

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

Abstract A technique of *in situ* SiO_2 preparation in silicon-based ablation-resistant material by sol-gel method was established. The preparing processes were as follows: first, vulcanizates were prepared by mechanical mixing of silicone rubber, fumed silica and other fillers. Secondly, the vulcanizates were swelled in tetrahydrofuran (THF) at 30°C for 12 h, and subsequently subjected to soaking in the tetraethylorthosilicate (TEOS) for 24 h. Thirdly, the swollen vulcanizates were put into the aqueous solution of *n*-butylamine at 50°C for 48 h in order to conduct the hydrolysis and condensation reactions of TEOS. Finally, the resultant vulcanizates were dried for several days at 50°C under a reduced pressure. SEM photographs indicated that silicon dioxide particles prepared by sol-gel method were spherical, and the particle size distribution was in the range of 40 ~ 60 nm, but the *in situ* SiO_2 was dispersed differently in the vulcanizates, which was enriched in the surface than the inside. So the content of *in situ* SiO_2 was the average of the materials. Compared to the conventional silica-filled vulcanizates which were prepared by mechanical mixing of the silica particles, the new vulcanizates with the *in situ* SiO_2 showed better properties. The results showed that the tensile strength and the ablation rate were improved apparently when the average amount of *in situ* SiO_2 increased. The tensile strength of the silicon-based ablation-resistant material containing 13.7% *in situ* SiO_2 was about 5.82 MPa, and the ablation rate was 0.071 mm/s.

Keywords Sol-gel method, Silicone rubber, *in situ* Silica, Ablative property