

# 硅橡胶包覆层材料的增强研究\*

赵凤起 王新华 王晰猷  
鲍冠岭 翟振宏

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

**摘 要:** 选择双组份缩合型室温硫化 (RTV) 硅橡胶作为包覆层的基材, 分析了硅橡胶包覆层的增强途径, 考查了四种填料对硅橡胶包覆剂力学性能的影响规律, 并对白炭黑补强的机理进行了讨论, 最后优化研究了固体组份的添加量。

**主题词:** 硅橡胶, 推进剂包覆, 填料, 增强材料, 拉伸强度, 撕裂强度

**分类号:** TQ333.93 V512

## AN INVESTIGATION OF MECHANICAL REINFORCEMENT OF SILICONE INHIBITORS

Zhao Fengqi Wang Xinhua Wang Xiyong  
Bao Guanling Zhai Zhenhong

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an, 710061)

**Abstract:** Silicone inhibitors for DB/CMDB propellants are developed from the room temperature vulcanized elastomers which are two-component systems crosslinking through a condensation mechanism. An analysis of reinforcing methods of silicone inhibitors is presented in this paper. The effects of four kinds of fillers on mechanical properties of silicone inhibitors and the reinforcing mechanism of white carbon black are also discussed. By using the orthogonal design and through the analysis of experimental results, the optimal contents of curing components are obtained as well.

**Keywords:** Silicone rubber, Propellant cladding, Filler, Reinforcing material, Tensile strength, Tear strength

\* 本文 1993 年 4 月 9 日收到

## 1 前 言

硅橡胶是近年来国内外正在研究和应用的一种十分重要的推进剂包覆材料<sup>[1~3]</sup>。硅橡胶可分为高温硫化型和室温硫化型两大类,而室温硫化(RTV)硅橡胶按固化机理和包装形式又可分为单组份、双组份加成型和双组份缩合型三种。单组份体系须在水气氛中硫化,且难以达到深度硫化,不适宜作包覆材料。对于双组份加成型硅橡胶,鉴于其成本较高,固化催化剂铂化物易带来一些弊病<sup>[3]</sup>,亦不是理想的包覆剂。只有双组份缩合型 RTV 硅橡胶,是双基系固体推进剂合适的包覆材料。

由于包覆后的固体推进剂装药在贮存和使用过程中要承受各种应力,因此包覆层必须有足够的强度和延伸率。缩合型双组份 RTV 硅橡胶同其它硅橡胶品种一样有着许多优异的性能,如耐热、抗老化、抗硝化甘油迁移、热解少烟等。但它的抗拉强度和抗撕强度相对较低,故若利用它作包覆材料就必须提高其力学性能。

## 2 增强途径分析

借鉴影响复合材料强度的主要因素分析<sup>[4]</sup>,可从四个方面提高硅橡胶包覆层的力学性能。

### 2.1 硅橡胶基体的改性

双组份 RTV 硅橡胶基体是聚二甲基硅氧烷,分子中的硅氧键很容易自由旋转而卷曲,形成螺旋型结构,又由于二个甲基的屏蔽效应使得分子链之间引力很弱,故强度较低。此外,由于用作包覆剂的基础硅橡胶一般分子量较低,这也影响了包覆层的强度。对此,可利用高分子改性的一些技术对硅橡胶进行设计,如嵌段共聚、接枝共聚、以及互贯网络(IPN)等。

### 2.2 选择适宜的补强填料

用于硅橡胶补强的材料主要有白炭黑和某些短切纤维。白炭黑能和硅橡胶中的硅氧键发生较强的相互作用,故成了硅橡胶增强的重要填料,其补强的作用效果与它的加入量、颗粒大小、集结状态、表面性质等密切相关。鉴于包覆技术的一些特殊性,尤其是在压注包覆工艺条件下,不能向基础胶料中加入大量能补强的白炭黑<sup>[5]</sup>,因此,为改善硅橡胶包覆层的综合性能,采用包括白炭黑在内的几种填料进行优化组合是非常重要的。短纤维增强橡胶是一种新型的复合材料,它能赋予橡胶类包覆层以高性能和特殊性能。通常,纤维增强的效果主要取决于纤维模量、纤维长径比和纤维与硅橡胶的粘附性能等。文献〔6〕指出,据纤维和基质的类型不同,纤维的最佳长径比为 100~200。值得注意的是,用于包覆层的纤维应选用耐火纤维。文献〔2〕报道了利用碳纤维、玻璃纤维和氧化铝纤维增强硅橡胶包覆层的结果。

### 2.3 改善填料的表面性质

未经表面处理的补强白炭黑很难和硅橡胶均匀混合,同时还会引起结构化,能和交联剂发生反应,使之丧失链增长效应,能导致硅橡胶分子链降解等。因此,使用白炭黑时一定要进行疏水化处理。目前,处理白炭黑的方法很多,用于包覆层的白炭黑以硅氮烷化合物来处理较好。同样,对于短纤维亦应使其与硅橡胶具有良好的粘附性能。

### 2.4 改进硅橡胶包覆层的织态结构

一方面要使得固化好的包覆层不含有气泡或气孔等缺陷,这就要求硅橡胶包覆剂应该有

适当的流度，且包覆时排净其中的气泡。另一方面通过研究和选择固化体系的组份，优化其最佳配比，以改进包覆层的内部织态结构并使包覆层抗拉强度达到极大值。

根据上述分析，我们选择了本所研制的嵌段硅橡胶作基础胶料，通过添加四种填料考查了填料对硅橡胶力学性能的影响规律，同时也对固化组份添加量进行了优化组合研究。

### 3 实验部分

#### 3.1 原材料

本试验所用基础硅橡胶，交联剂 MZ，增粘剂 B8-3 由本所研制。基础胶为改性的嵌段硅橡胶，粘度约  $0.41\text{Pa}\cdot\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ )；固化促进剂月桂酸二丁基锡为化学纯；填料 4<sup>#</sup> 气相白炭黑经硅氮烷处理，三氧化二铁为市售产品，FM 和 FX 为本实验加工的二种填料。

#### 3.2 胶料混配及强度测定

将各种填料和基础胶在上海第一化工机械厂生产的 S-150 型三辊研磨机上进行混合，得到了各组份分散均匀、性质稳定的胶料，随后加入固化组份于该胶料中，搅拌均匀并抽真空排净其中的气体，接着进行平板硫化 and 制片。抗拉强度的测试符合 GB0528-82。

#### 3.3 配方安排

本实验在考查填料的影响规律时，采用代号为“F”的配方；研究固化组份的合理配比时，采用代号为“H”的配方，见表 1。

表 1 配方安排

| 加入量 (Phr) / 组份 / 配方代号 | 基础胶 | 填料    | 交联剂 MZ | B8-3 | 月桂酸二丁基锡  |
|-----------------------|-----|-------|--------|------|----------|
| F                     | 100 | 13~41 | 3.8    | 1.27 | 0.25     |
| H                     | 68  | 32    | 3~9    | 0~2  | 0.05~0.2 |

### 4 实验结果及讨论

#### 4.1 填料对硅橡胶包覆剂力学性能的影响

普通的缩合型 RTV 硅橡胶在不加填料的情况下，其拉伸强度仅有  $0.3\text{MPa}$  左右，而经过嵌段后的硅橡胶拉伸强度提高到  $0.7\text{MPa}$ ，但这仍难满足装药的要求，若用它作包覆材料，必须加入补强填料。白炭黑、三氧化二铁、FM 和 FX 四种填料经常被用于有机硅材料中，它们或者提高材料的力学性能，或者改善其耐烧蚀性。为了优化包覆剂的配方，使每种填料加入量都在其产生最佳作用效果的范围内，须对上述四种填料影响力学性能的规律有一个清楚地了解。本研究选用  $L_9(3^4)$  正交表安排试验，对种种填料分别确定三个水平进行考查，填料加入量及实验结果如表 2 所示。其中  $T_1$ 、 $T_2$  和  $T_3$  分别为某因素在 1, 2, 3 水平上的试验测定值之和， $T = T_1 + T_2 + T_3$ ， $S$  为某因素的波动平方和， $S_T$  为各因素的波动平方和之和。对

表 2 中延伸率的数据进行类似处理并作图可得到延伸率的正交试验趋势 (见图 1)。从表 2 和图 1 中可以发现:

表 2 填料添加量及实验结果

| 水平<br>配方号 | 因素<br>白炭黑 | 三氧化二铁    | FM       | FX       | 拉伸强度<br>(MPa) | 延伸率(%) |
|-----------|-----------|----------|----------|----------|---------------|--------|
| F-1       | 1(6phr)   | 1(5phr)  | 1(2phr)  | 1(2phr)  | 1.7           | 223    |
| F-2       | 1         | 2        | 2        | 2(6phr)  | 2.14          | 204.8  |
| F-3       | 1         | 3        | 3        | 3(10phr) | 3.07          | 182.8  |
| F-4       | 2(12phr)  | 1        | 2(6phr)  | 3        | 3.00          | 206.4  |
| F-5       | 2         | 2(10phr) | 3        | 1        | 3.18          | 185.6  |
| F-6       | 2         | 3        | 1        | 2        | 2.68          | 239.2  |
| F-7       | 3(18phr)  | 1        | 3(10phr) | 2        | 3.82          | 196.8  |
| F-8       | 3         | 2        | 1        | 3        | 3.86          | 362.4  |
| F-9       | 3         | 3(15phr) | 2        | 1        | 3.80          | 301.0  |
| $T_1$     | 6.91      | 8.52     | 8.24     | 8.68     | $T=27.25$     |        |
| $T_2$     | 8.86      | 9.18     | 8.94     | 8.64     |               |        |
| $T_3$     | 11.48     | 9.55     | 10.07    | 9.93     |               |        |
| $S$       | 3.503     | 0.178    | 0.565    | 0.356    | $S_T=4.42$    |        |

(1) 当填料加入嵌段 RTV 硅橡胶后, 材料的力学性能显著提高。白炭黑仅 6phr, 其它填料共计 9phr 时, 硅橡胶的抗拉强度便上升到了 1.7MPa。据前三个配方可知, 当白炭黑的量不变时, 随着其它三种填料量的增加, 硅橡胶的拉伸强度亦增加, 当它们的加入量从第 1 水平增加到第 3 水平时, 硅橡胶的拉伸强度增加了 1.37MPa, 这充分说明: 不仅白炭黑具有增强作用, 其它填料也有一定的补强能力。

(2) 白炭黑量增加, 该 RTV 硅橡胶的拉伸强度较大幅度地提高。当白炭黑从 6phr 增加到 12phr 时, 它使硅橡胶的强度增加了约 28%, 而当白炭黑从 12phr 增加到 18phr 时, 拉伸强度增加了近 30%。三氧化二铁量的变化对拉伸强度影响甚小。填料 FM 加入量的改变, 使得拉伸强度一直呈增加的趋势, 而填料 FX 在添加量较小时, 对抗拉强度影响不大, 只添加量

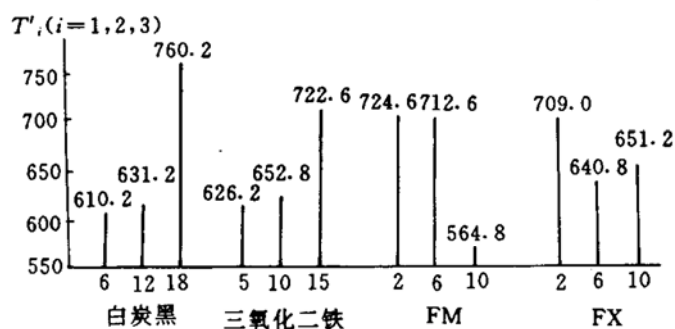


图 1 延伸率的正交试验趋势图

超过 6phr 时,才使强度略有提高。填料对强度影响的大小顺序为:白炭黑>FM>FX>三氧化二铁。其中白炭黑影响最为显著,从波动平方和数值来看,它对拉伸强度的贡献率(近似为  $S/S_T$  高达 78% 以上,它是硅橡胶补强的重要因素。

(3) 四种填料对延伸率的影响规律为:随着白炭黑或三氧化二铁添加量的增加,硅橡胶的延伸率随之增加;而 FM 或 FX 加入量增加,延伸率却呈降低的趋势。

#### 4.2 白炭黑的性质及补强机理分析

白炭黑又称胶体二氧化硅,分子式为  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,它是无定型的细小粉末。白炭黑的粒子结构呈球形,众多的粒子之间相互接触而呈链枝状,链状结构彼此又以氢键力互相作用形成一团团的聚集体网形立体结构。白炭黑在硅橡胶中表现出优良的补强效果,这与它的粒径和表面化学性质密切相关。

实验已发现<sup>[7]</sup>:无机填料在粒径小于  $1\mu\text{m}$  的胶体范围,才对橡胶有较好的补强效果。白炭黑的平均粒径仅为  $0.03\mu\text{m}$  左右,而我们所用经过化学处理的白炭黑其粒径亦小于  $1\mu\text{m}$  (见图 2),这充分说明,所用的白炭黑从粒径上看具有了良好的补强性能。

白炭黑能够和硅橡胶发生强的相互作用,这是其补强的另一个重要原因。红外光谱研究表明<sup>[8]</sup>,白炭黑细小微粒表面有羟基和硅氧基存在,其微粒表面层如图 3 所示。

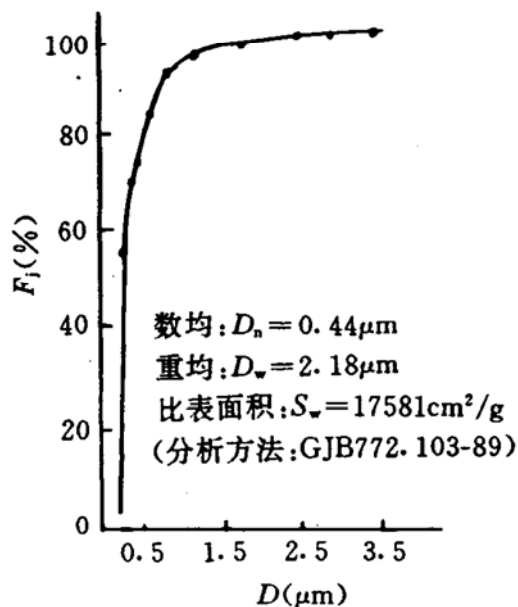


图 2 处理白炭黑的粒度分布

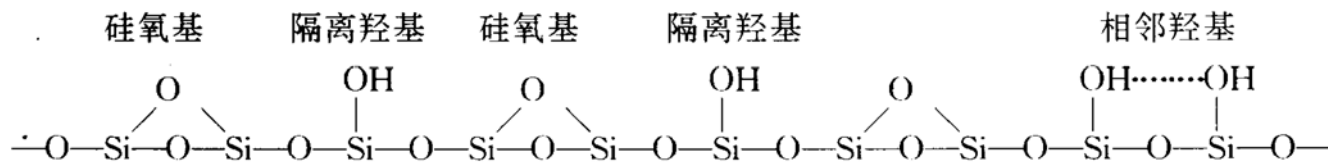


图 3 白炭黑微粒表面层示意图

白炭黑微粒表面层中的隔离羟基本身的氢原子正电性较强,容易与负电性的氧原子或氮原子发生氢键作用。白炭黑分子表面外围层原子中的电子分布不均匀以及氢键力的影响,使白炭黑的表面有较多的反应活性中心,同时由于白炭黑分子结构中心的  $\text{—Si—O—}$  键具有极性,就导致了白炭黑具有补强性质。白炭黑与硅橡胶的界面相互作用不仅有范德华力氢键,而且也有化学键形成。

此外,白炭黑经硅氮烷处理后,它的表面自由能降低,粒子与粒子间的相互作用减少,表面自由能与硅橡胶表面自由能更加接近,它们与硅橡胶的表面浸润性、分散性得到改善,这样便可获得一种良好的分散体系,使硅橡胶包覆材料拉伸强度提高。

#### 4.3 固化组份的优化

双组份 RTV 硅橡胶通常采用正硅酸乙酯和锡盐作为固化组份,但是为了满足 RDX-

CMDB 推进剂对装药包覆层的要求, 我所研制了双组份改性的嵌段硅橡胶, 并与之相应地选用了交联剂 MZ、增粘剂 B8-3 和月桂酸二丁基锡固化体系。为了确定固化组份的适宜加入量, 我们对固化组份影响硅橡胶力学性能的规律进行了研究。借鉴我们以前研究的经验, 交联剂 MZ、B8-3 和月桂酸二丁基锡分别设计三个水平, 采用正交表  $L_9(3^4)$  安排实验, 其试验结果列于表 3。

表 3 实验结果

| 添加量 (phr)<br>配方 | 因素 | 交联剂 MZ | B8-3 | 二桂酸二<br>丁基锡 | 拉伸强度 $\sigma_t$ ,<br>MPa | 撕裂强度 $T_s$ ,<br>N/mm |
|-----------------|----|--------|------|-------------|--------------------------|----------------------|
| H-1             |    | 3      | 0    | 0.050       | (固化不完全)                  | —                    |
| H-2             |    | 3      | 1    | 0.125       | 3.36                     | 17.7                 |
| H-3             |    | 3      | 2    | 0.200       | 3.18                     | 10.0                 |
| H-4             |    | 6      | 0    | 0.125       | 2.75                     | 10.3                 |
| H-5             |    | 6      | 1    | 0.200       | 3.21                     | 9.53                 |
| H-6             |    | 6      | 2    | 0.050       | 2.77                     | 8.03                 |
| H-7             |    | 9      | 0    | 0.200       | 3.31                     | 16.9                 |
| H-8             |    | 9      | 1    | 0.050       | 2.66                     | 7.08                 |
| H-9             |    | 9      | 2    | 0.125       | 2.83                     | 9.24                 |

从表 3 可以看出:

(1) 交联剂、B8-3 和锡盐的加入量分别为 3, 0 和 0.05phr 时, 由于交联剂用量较少, 故与硅橡胶形成交联的交联点少, 所以硅橡胶包覆材料固化不完全, 制得的试片极软, 不能测出强度数据。当 B8-3 被加入后, 由于 B8-3 其主要组分是一种硅烷偶联剂, 故而这种偶联剂便发挥了其特有的作用: 吸收水份而水解成能和硅橡胶发生化学反应的多元硅醇, 这样便增加了交联点, 改善了固化过程。

(2) 综合  $\sigma_t$  和  $T_s$  的数据, 交联剂、B8-3 和月桂酸二丁基锡添加量的最佳组合为 3, 1 和 0.125phr, 最差组合为 3, 0 和 0.05phr。组合 9, 0 和 0.2phr 以及 3, 2 和 0.2phr 也有较好的拉伸强度和撕裂强度, 但由于不添加 B8-3 对粘接不利而加入 2phr B8-3 时, 包覆剂的胶凝时间较短, 不满足包覆工艺的要求, 故两种组合不宜采用。相比之下, 固化组份的 6, 1 和 0.2phr 组合却可选择使用或改进。

(3) 当锡盐加入量不变 (0.2phr) 时, 随着交联剂添加量的增加, B8-3 量的减少, 拉伸强度增加, 见配方 H-3、H-5 和 H-7。结合 H-2 配方的强度数据, 我们认为: 交联剂和 B8-3 加入量之间有一定的交互作用, 即不管交联剂的加入量为多少, 总有一个适宜的 B8-3 量与之相对应, 二者协同起来和硅橡胶基体形成较理想的交联网络, 使得  $\sigma_t$  和  $T_s$  有较高的值。

## 5 结 论

(1) 硅橡胶包覆材料和增强有以下四个途径: a. 硅橡胶基体的改性; b. 选择合适的补强填料; c. 改善填料的表面性质; d. 改性硅橡胶包覆层的织态结构。

(2) 在嵌段硅橡胶中所考查的四种填料, 以白炭黑增强效果最为显著。四种填料对拉伸强度影响的大小顺序为: 白炭黑 > FM > FX > 三氧化二铁。白炭黑的补强作用与其粒径小于  $1\mu\text{m}$ 、表面有较多的反应活性中心以及  $\begin{array}{c} | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \end{array}$  键具有极性有关, 而硅氮烷对白黑的处理能改善它在硅橡胶中的分散性。

(3) 在本固化体系所研究的搭配中, 交联剂 MZ、B8-3 和月桂酸二丁基锡添加量的最佳组合为 3, 1 和 0.125phr。交联剂和 B8-3 之间有一定的交互作用, 这关系到它们是否能协同起来与硅橡胶体形成较理想的交联网络。

## 参 考 文 献

- [1] Hackett Clarence B. Surface-Inhibited Propellant Charge. U. S. P., 3985592. 1976
- [2] Gonthier B F et al. Minimum Smoke Rocket Motors with Silicone Inhibitors. AIAA-84-1418
- [3] 王新华等. 硅橡胶包覆层的研究. 包覆层专业会议论文, 1988
- [4] 徐长庚著. 热塑性复合材料. 成都: 四川科学技术出版社, 1987
- [5] 赵凤起等. 硅橡胶包覆层材料组份对压注包覆工艺参数的影响研究. 兵工学报, 火炸药专集, 1993
- [6] Rosen B W. Mechanics of Composite Strengthening. ASM, 1965, 72: 75
- [7] Edwards D C. Polymer-Filler Interactions in Rubber Reinforcement. J of Materials Science, 1990, 25: 4175
- [8] 黄永炎. 沉淀法白炭黑的制法、特性和橡胶制品工业对其性能的要求. 特种橡胶制品, 1991, 6: 23

## 简 讯

## 高超音速后继者

据《Aviation Week & Space Technology》1994 年 5 月 16 日报道:

替代已被取消的 X-30 的高超音速系统技术计划 (HySTP), 可望本周有所进展。美国空军/NASA 数据采集联合委员会希望能做出决定, 如何实现新计划。最终的选择方案是与有 5 个成员的国家承包小组签定合同, 或者就该计划的各方面全部开展公开的竞争。高超音速系统技术计划的官员们期望今后 10 年内, 为论证  $M=15$  的速度范围内超燃冲压发动机的适用性和效率, 用洲际弹道导弹对超燃冲压发动机进行飞行试验。

龙玉珍 供稿