

不同氧化剂处理的碳纤维对硅橡胶包覆层材料性能的影响研究^{*}

赵凤起 徐胜清 翟振宏

(西安近代化学研究所, 西安, 710065)

摘 要: 研究了不同氧化剂处理的碳纤维对硅橡胶包覆层材料拉伸强度和粘接剪切强度的影响。结果表明: 采用 5%KMnO₄+10%H₂SO₄ 溶液处理碳纤维的效果最佳。

主题词: 碳纤维, 硅橡胶, 表面处理, 包覆材料

分类号: V435.3

EFFECTS OF CARBON FIBER TREATED WITH DIFFERENT LIQUID OXIDIZERS ON THE PROPERTIES OF SILICONE RUBBER FOR INHIBITION

Zhao Fengqi Xu Shengqing Zai Zhenhong

(Xi'an Modern Chemical Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: The effects of carbon fibers treated with different liquid oxidizers on the tensile strength and shear strength of vulcanized silicone rubber for inhibition of HMX-CMDB propellants were studied. Results show that the method D, which was used to treat carbon fiber by 5%KMnO₄+10%H₂SO₄ solution, is considered as optimal method.

Subject terms: Carbon fiber, Silicone rubber, Surface treatment, Cladding materials

1 引 言

硅橡胶已被应用于固体火箭发动机中作绝热层或固体推进剂的包覆层^[1], 而白炭黑补强后的硅橡胶烧蚀性能明显变差^[2]。碳纤维补强硅橡胶不仅可明显改善制品的力学性能、耐热性和耐压缩变形性^[3], 还可赋予硅橡胶良好的烧蚀性能。但由于碳纤维表面光滑并且呈化学惰性, 如直接用于硅橡胶, 可能会因与硅橡胶作用弱, 而对硅橡胶的某些性能如老化性能、粘接性能不利, 因此对于 CF 一般需预先进行表面处理, 常用的处理方法有^[3]: 气相氧化法、液相氧化法、阳极氧化处理、涂层处理法、冷等离子体表面处理方法等。法国曾采用碳纤维补强硅橡胶作为推进剂装药的少烟包覆层^[4], 其最高拉伸强度达到 5.3MPa (20°C)。本文用不同的氧化剂处理碳纤维, 研究了处理的碳纤维对 RTV 硅橡胶包覆材料力学性能和粘接性能的影响, 这些为制备高性能的双基或改性双基推进剂的包覆层打下了基础。

2 碳纤维的处理及硅橡胶的制备

2.1 主要原材料

* 收稿日期: 1998-03-04, 修回日期: 1998-04-06

硅橡胶：基础聚合物 RTV-K 胶和固化体系均为自制。RTV-K 胶为 α , ω -二羟基聚二甲硅氧烷聚合物经嵌段聚合制得的嵌段胶，粘度为 4.1Pa.s (25°C)。

碳纤维：PAN 基碳纤维，上海炭素厂。

2.2 碳纤维的处理方法^[3,5]

方法 A：将长 3mm 的碳纤维，用蒸馏水冲洗浸泡，洗净后，于 120°C 烘箱中烘 5h~6h，取出置干燥器中存贮待用。

方法 B：将经过方法 A 处理的碳纤维装入四口烧瓶中，用 60% 的浓 HNO₃ 进行表面氧化处理（浓硝酸：CF=35ml : 1g），四口烧瓶在 100°C 水浴中回流 7h，冷却后取出碳纤维，用蒸馏水洗至中性，在 120°C 温度下，烘 6h~7h，取出置干燥器中存贮待用。

方法 C：配制 0.5mol/l Na₂Cr₂O₇+3.4mol/l HNO₃ 混合溶液，按：CF=35ml : 1g 比例，将升温 90°C 的混合溶液倒入已装有经方法 A 处理的碳纤维的四口烧瓶中，回流 30min，冷却后立即进行过滤，并洗至中性，在 120°C 烘箱中干燥 6h~7h 后置入干燥器中存贮待用。

方法 D：配制 5%KMnO₄+10%H₂SO₄ 混合溶液：CF=35ml : 1g 的比例，将溶液倒入装有经方法 A 处理的碳纤维的四口瓶中，回流处理 1h，以后同方法 B。

方法 E：配制 5%KMnO₄+10%NaOH 溶液，按溶液：CF=35ml : 1g 的比例，将溶液例入装有经方法 A 处理的碳纤维的四口烧瓶中，静浸 6h，然后回流煮 1h，以后同方法 B。

2.3 硅橡胶的制备及性能测试

将经表面处理的碳纤维同 RTV-K 胶捏合一段时间，取出后密闭存放于干燥器中浸润 24h，然后再混合其它填料。将所得的胶料熟化后加入固化组分，搅拌均匀并抽真空排净其中的气泡，接着进行平板硫化制片或粘接固体推进剂试片，

固化条件：室温；固化时间大于 15d。

拉伸强度：按 GB528-82 测定，20°C

下拉伸速度 500mm/min；

剪切强度：用剪切强度表征 RTV 硅橡胶与固体推进剂的粘接性能。将制备好的搭接试片（见图 1）在室温下放置 15d 以上，然后在材料试验机上进行测试。试验速度为 50mm/min，试验温度为 20°C。

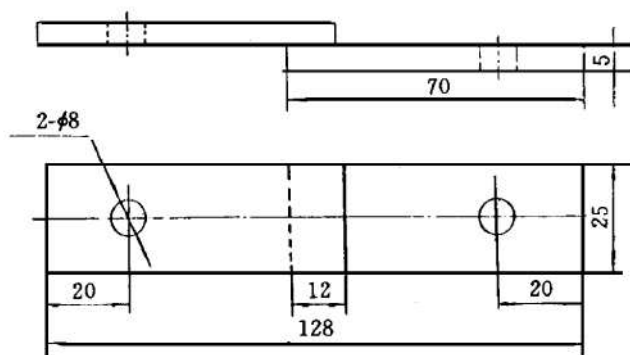


Fig. 1 The adhesive sample of propellant

3 结果与讨论

为了满足 HMX-CMDB 推进剂对装药包覆层的要求，我所研制了 RTV-K 胶和相应的固化体系^[6]。本研究采用如下配方：RTV-K 胶 100，填料 30，处理碳纤维 6，交联剂 5，二月桂酸二丁基锡 0.25。实验结果如表 1 所示。表中剪切强度测试用药为 HMX-CMDB 推进剂。粘接时，先将推进剂试片涂上底漆，该底漆为硅烷偶联剂，随后再进行粘接。拉剪实验发现，剪切的破坏形式为内聚破坏，即破坏发生在硅橡胶粘接层内部。

**Table 1 The effects of carbon fiber treated with different method
on the properties of silicone rubber**

Sample NO.	Treatment method of carbon fiber	Oxidizer	Tensile strength/ MPa	Shear strength/ MPa
CST-1	A	—	5.30	1.53
CST-2	B	60% HNO ₃	4.93	1.93
CST-3	C	0.5mol/l Na ₂ Cr ₂ O ₇ + 3.4mol/l HNO ₃	5.04	1.98
CST-4	D	5% KMnO ₄ + 10% H ₂ SO ₄	5.48	2.25
CST-5	E	5% KMnO ₄ + 10% NaOH	4.83	2.13

从表 1 看出, 仅经过清洗和烘干处理的碳纤维, 硅橡胶拉伸强度达到 5.3MPa。经过方法 B, C, E 所用氧化剂处理的碳纤维即导致硅橡胶拉伸强度有所降低, 其中使用 5% KMnO₄ + 10% NaOH 混合溶液 (方法 E) 处理的碳纤维使拉伸强度降低最为突出, 约降低了 0.47MPa, 用 5% KMnO₄ + 10% H₂SO₄ 混合溶液 (方法 D) 处理的碳纤维却使硅橡胶拉伸强度增加 0.18MPa, 表明不同氧化剂、不同处理时间的碳纤维其补强效果大相径庭。

在纤维增强硅橡胶中有三种基本单元: 纤维、基体以及纤维-基体界面。要使硅橡胶具有优异的性能, 每一种单元必须有适宜的特性以及每个个体有相互联合的功能。根据不连续纤维增强的复合材料混合法公式: $\sigma_c = kV_f\sigma_f \left(1 - \frac{\sigma_f}{4(L/d)\tau}\right) + (1 - V_f)\sigma_r$, 式中 σ_c , σ_f , σ_r 分别为复合材料、纤维及橡胶基体的拉伸强度, V_f 为纤维的体积分数; k 为纤维取向度; τ 为界面剪切强度。由此可知: 若纤维的强度越高, 则复合材料的拉伸强度越高; τ 值大的体系, 界面愈不易受剪切破坏, σ_c 愈大。在硅橡胶基体一定的情况下, σ_c 的大小取决于碳纤维的强度和纤维与基体的表面粘附性, 利用氧化剂对光滑的碳纤维表面进行氧化处理, 可以使碳纤维表面出现反应活性官能团, 这些官能团多为含氧基团 (羟基、羰基、羧基等)^[7]。这些表面官能团的产生意味着碳纤维与硅橡胶分子链上的基团可形成化学键, 从而导致碳纤维与硅橡胶的粘附作用增强, 但是由于氧化剂的氧化能力不同, 氧化作用时间不同, 有的氧化处理可能因其刻蚀作用引起碳纤维表层甚至深层出现缺陷, 从而使碳纤维本身强度随之下降。当碳纤维与硅橡胶的粘附作用不能抵消因纤维强度下降而造成的补强作用时, 则拉伸强度下降, 反之亦然。这可能就是不同氧化剂、不同处理时间造成硅橡胶拉伸强度下降的原因。

从表 1 可看出, 对碳纤维进行氧化处理后, 补强硅橡胶与 HMX-CMDB 推进剂的粘结性能均得到了改善, 剪切强度都不同程度地得到提高, 其中用 5% KMnO₄ + 10% H₂SO₄ 混合溶液处理的碳纤维比仅用清洗、烘干处理的碳纤维使得硅橡胶剪切强度增加了 0.72MPa, 用 5% KMnO₄ + 10% NaOH 混合溶液处理的碳纤维也使剪切强度增加了 0.60MPa。对碳纤维处理后, 由于其表面具有反应性基团, 当它与推进剂表面的底漆 (硅烷偶联剂) 接触时, 它会和硅烷偶联剂发生物理或化学作用, 这样改善了硅橡胶与底漆的粘附力, 从而使剪切强度增加。

对处理方法进行综合考虑, 用 5% KMnO₄ + 10% H₂SO₄ 溶液 (处理方法 D) 处理的碳纤维效果最佳, 它不仅使硅胶拉伸强度增加而且也使粘接强度明显提高。

4 结 论

(1) 用不同氧化剂、不同氧化时间处理的碳纤维其补强效果不同, 方法 B, C, E 处理的

碳纤维导致硅橡胶拉伸强度降低,而方法 D 处理的碳纤维却使硅橡胶拉伸强度有所增加。

(2) 用不同氧化剂处理的碳纤维均使硅橡胶与 HMX-CMDB 推进剂粘接剪切强度提高。

(3) 采用 5%KMnO₄+10%H₂SO₄ 溶液处理碳纤维的方法 D,是效果最佳的方法。

参 考 文 献

- 1 赵凤起. 硅橡胶在固体火箭发动机中的应用研究综述. 河北化工学院学报, 1995, 16 (3): 50~54
- 2 赵凤起. 白炭黑对推进剂硅橡胶包覆层材料性能的影响. 含能材料, 1997, 5 (2): 82~87
- 3 朱玉俊. 弹性体的力学改性. 北京: 科学技术出版社, 1992.
- 4 Gonthier B F. Minimum smoke rocket motors with silicone inhibitors. AIAA-84-1418
- 5 孙慕瑾. 碳纤维的表面处理. 现代化工, 1993, (2)
- 6 赵凤起. 短纤维补强硅橡胶包覆材料研究. 固体火箭技术, 1997, 20 (4): 61~64
- 7 王 静. 氯化处理的碳纤维的表面表征. 北京化工学院学报, 1986, (4): 41~45

(上接第 96 页)

4 结 论

从讨论中可以看出,规范裂纹在一维流动假设下,裂纹中的流场乃至火焰传播特性主要受燃烧室中的压力过程控制。裂纹中的流场基本特性、裂纹顶端的压力突升和超前点火、以及在燃烧室低增压时火焰传播曲线与国内外同行的结论是基本相同的。从燃烧室增压为条件这个角度,本文将裂纹顶端的压力突升、超前点火和火焰传播曲线整合到一个统一的思路,描述了在不同增压条件下不同的火焰传播曲线,对一维流动假设下裂纹内流场和火焰传播特性形成了较为完整的概念。对燃烧室恒压和降压条件下的情形尚需进一步探讨。

参 考 文 献

- 1 韩小云,周建平. 固体推进剂裂纹对流燃烧和扩展的研究分析. 推进技术, 1997(6)
- 2 Kumar M. Kovacic S M. Kuo K K Flame propagation and combustion processes in solid propellant cracks. AIAA Journal, 1981, 19(5)
- 3 Kuo K. K. Chen A T. Davis T R. Convective burning in solid-propellant cracks. AIAA Journal, 1978, 16 (6): 600~607
- 4 Kumar M. Kuo K K. Ignition of solid propellant crack tip under rapid pressurization. AIAA Journal, 1980, 18(7): 825~833.
- 5 李磊,斐海涛. 固体推进剂药柱裂缝燃烧研究. 航空动力学报, 1991(4): 359~363
- 6 何洪庆主编. 固体火箭发动机气体动力学. 西安: 西北工大出版社, 1988.
- 7 Griffiths S K, et al. Similarity Analysis of fracture growth and flame spread in deformable solid propellants. Combustion and flame, 1992, 88: 369~383
- 8 Kumar M, Kuo K K. Effect of deformation on flame spreading and combustion in propellant cracks. AIAA Journal, 1981, 19(12): 1580~1589