



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104610753 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201510042119. X

F02K 9/32(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 01. 26

(71) 申请人 山东省科学院新材料研究所

地址 250014 山东省济南市历下区科院路
19 号

(72) 发明人 牟秋红 彭丹 张方志 李金辉
李冰 赵宁

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 崔苗苗

(51) Int. Cl.

C08L 83/07(2006. 01)

C08L 83/05(2006. 01)

C08K 7/06(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种硅树脂包覆层材料及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硅树脂包覆层材料及其制备和使用方法,硅树脂包覆层材料由下列重量份比的原料混合制成:苯基乙烯基硅树脂 100 份,甲基苯基乙烯基硅油 5 ~ 20 份,碳纤维 3 ~ 8 份,烧蚀填料 12 ~ 20 份,交联剂 8 ~ 35 份,粘接剂 0. 5 ~ 5 份,催化剂 0. 001 ~ 0. 05 份。本发明采用硅树脂为基材制备的包覆层材料,无需白炭黑补强,力学性能和耐烧蚀性能优异;并且粘接剂与胶料相容性好,配好后可长期保存,使用时无需底涂,是一种理想的推进剂包覆材料。

1. 一种硅树脂包覆层材料,其特征是,由下列重量份比的原料混合制成:

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5~20 份
碳纤维	3~8 份
烧蚀填料	12~20 份
交联剂	8~35 份
粘接剂	0.5~5 份
催化剂	0.001~0.05 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,由下列重量份比的原料混合制成:

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5~15 份
碳纤维	6~8 份
烧蚀填料	14~20 份
交联剂	15~26 份
粘接剂	1.5~2 份
催化剂	0.001~0.003 份。

3. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的苯基乙烯基硅树脂中乙烯基含量 1 ~ 10wt. %,摩尔比 R/Si 为 1.35 ~ 1.56,摩尔比 Ph/R 为 10.5 ~ 59.5%。

4. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的甲基苯基乙烯基硅油中乙烯基含量 0.1 ~ 1wt. %,摩尔比 Ph/R 为 5 ~ 40%,粘度 25℃时 500 ~ 2000mpa·s。

5. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的交联剂为苯基含氢硅油,其中氢含量 0.1 ~ 1.5wt. %,苯基含量 5 ~ 80wt. %,粘度 25℃时 50 ~ 300mpa·s。

6. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的粘接剂为含乙烯基、甲氧基、环氧基或甲基丙烯酰氧基基团的低聚有机硅氧烷化合物。

7. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的催化剂为铂类催化剂。

8. 权利要求 1 或 2 所述的一种硅树脂包覆层材料,其特征是,所述的烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7 :7 :4 组成。

9. 权利要求 1 或 2 所述的硅树脂包覆层材料的制备方法,其特征是,采用研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油、碳纤维、烧蚀填料、交联剂、粘接剂,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料,使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料。

10. 权利要求 1 或 2 所述的硅树脂包覆层材料的使用方法,其特征是,通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,固化,完全固化条件为 70℃固化 5h 或常温固化 24h。

一种硅树脂包覆层材料及其制备和使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种推进剂用包覆层材料及其制备和使用方法,具体是一种硅树脂包覆层材料,属于有机硅高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 有机硅高分子材料兼具有机无机材料的性能,具有优异的热稳定性、耐高低温性能、老化性能,并且抗硝化甘油迁移能力突出,是一种理想的包覆层材料,其中双组份室温硫化硅橡胶(RTV)和硅树脂均可作为基础材料使用。对于RTV硅橡胶来说,通常使用气相法白炭黑进行补强,但是白炭黑会引起胶料粘度变大,对烧蚀性能也有影响。赵凤起等人利用白炭黑对RTV硅橡胶包覆层材料进行补强,研究发现超过15phr的白炭黑会严重影响胶料流平性,导致无法施工。并且白炭黑在补强的同时,降低了硅橡胶的耐烧蚀性能(白炭黑6phr时,烧蚀率0.11mm/s,20phr时,烧蚀率0.34mm/s)(含能材料,1997,5(2),p82-87)。

[0003] 与硅橡胶相比,硅树脂具有更高的交联密度,力学性能好,在高温下残碳率高,耐烧蚀性能优异。山东大学采用有机硅橡胶与树脂预聚物等作为基料,加入适当的填料催化剂与固化剂,制备得到耐烧蚀材料。(有机硅材料,2001,15(2),p24~27)。南京理工大学公开了一种用作推进剂包覆过渡层和浸渍包覆层的有机硅树脂组合物及制备方法,(CN102863723A),通过将甲基丙烯酸丁酯与硅烷共聚,在聚合物基体中引入硅树脂结构,材料的烧蚀性能有所改善。但是以上两种材料的线烧蚀率仍然较高(0.2mm/s)。

[0004] 另外,包覆层与推进剂之间还要求良好的粘接性。目前,使用底涂剂是增加粘接性的主要方式。王吉贵等人研究以甲基三乙酰氧基硅烷、A172等偶联剂用于硅橡胶包覆层底涂液时,对粘接效果有良好的促进作用,但是底涂液的浓度、涂刷晾置时间、施工的环境温度、湿度及包覆层固化速度等对粘接效果也有重要影响。(火炸药学报,2000,4,p55-57)。底涂剂需要提前使用,对环境等条件也有一定要求,容易造成施工不便。

[0005] 目前,随着推进剂技术的发展,对包覆层材料的烧蚀性能和粘接性能都提出了更高的要求,这也是推进剂性能完善和提高的重要保障。本发明采用硅树脂为主要基材制备的包覆层材料,无需白炭黑补强,力学性能和耐烧蚀性能优异;并且粘接剂与胶料相容性好,配好后可长期保存,使用时无需底涂,是一种理想的推进剂包覆材料。

发明内容

[0006] 本发明克服现有技术不足而提供一种硅树脂包覆层材料及其制备和使用方法,无需白炭黑补强,力学性能和耐烧蚀性能优异。

[0007] 本发明采取的技术方案为:

[0008] 一种硅树脂包覆层材料,由下列重量份比的原料混合制成:

[0009]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5~20 份
碳纤维	3~8 份
烧蚀填料	12~20 份
交联剂	8~35 份
粘接剂	0.5~5 份
催化剂	0.001~0.05 份。

[0010] 所述的硅树脂包覆层材料,优选由下列重量份比的原料混合而成:

[0011]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5~15 份
碳纤维	6~8 份
烧蚀填料	14~20 份
交联剂	15~26 份
粘接剂	1.5~2 份
催化剂	0.001~0.003 份。

[0012] 上述的苯基乙烯基硅树脂中乙烯基含量 1 ~ 10wt. %, R/Si (两者摩尔比) 为 1.35 ~ 1.56, Ph/R (两者摩尔比) 为 10.5 ~ 59.5% ;

[0013] 所述的甲基苯基乙烯基硅油中乙烯基含量 0.1 ~ 1wt. %, Ph/R (两者摩尔比) 为 5 ~ 40%, Ph/R 优选 20 ~ 30%, 粘度 (25℃) 500 ~ 2000mpa · s。

[0014] 所述的交联剂为苯基含氢硅油,其中氢含量 0.1 ~ 1.5wt. %, 苯基含量 5 ~ 80wt. %, 粘度 (25℃) 50 ~ 300mpa · s。

[0015] 所述的粘接剂为含乙烯基、甲氧基、环氧基或甲基丙烯酰氧基等基团的低聚有机硅氧烷化合物。具体为由硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH560 (γ -缩水甘油醚基丙氧基三甲氧基硅烷) 或 KH570 (γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) 缩合反应的产物。

[0016] 所述的催化剂为铂类催化剂,具体包括氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂 / 烯烃络合物、铂 / 链烯基硅氧烷络合物或其他铂类化合物;优选铂的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物。

[0017] 所述的烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7 : 7 : 4 组成。

[0018] 上述的硅树脂包覆层材料的制备方法为:采用研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油、碳纤维、烧蚀填料、交联剂、粘接剂,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料,使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料。

[0019] 所述的硅树脂包覆层材料的使用方法,通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,

固化,完全固化条件为 70℃ 固化 5h 或常温固化 24h。

[0020] 与现有技术相比本发明优势:

[0021] 本发明的包覆层材料以苯基硅树脂为主要基材,配合少量苯基乙烯基硅油,碳纤维和碳化硅、氧化铝、氧化锌等烧蚀填料,以及交联剂、粘接剂、催化剂等助剂混合制备而成。由于硅树脂自身结构特点,胶料固化后力学强度较高,无需再添加白炭黑补强;少量低粘度苯基乙烯基硅油的加入,可以调节胶料流动性,方便施工操作;碳纤维和烧蚀填料的加入为包覆层材料带来优异的耐烧蚀性能;该包覆层材料使用聚硅氧烷类型粘接剂与胶料相容性好,配制的胶料具有良好的自粘性,完全满足与基材粘接性能的要求,使用时无需另外底涂。

具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例进一步说明。

[0023] 实施例 1

[0024] 硅树脂包覆层材料,由下列重量份比原料制成:

[0025]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	10 份
交联剂	26 份
粘接剂	1.5 份
催化剂	0.002 份
碳纤维	6 份
烧蚀填料	14 份;

[0026] 其中,苯基乙烯基硅树脂,Vi 含量 3.62wt.%, R/Si = 1.48, Ph/R = 50.77%;甲基苯基乙烯基硅油,Vi 含量 0.2wt.%, Ph/R 为 30%,粘度 (25℃) 1000mpa·s;交联剂为苯基含氢硅油,含氢量 0.6wt.%,苯基含量 58%;粘接剂为硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH560 缩合反应物;催化剂为铂含量为 2% 的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物;烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7:7:4 组成。

[0027] 制备方法如下:

[0028] 采用三辊研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油、碳纤维、烧蚀填料、交联剂、粘接剂,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料。使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料,粘度 6.5Pa·s。胶料通过刷涂工艺用于推进剂待包覆面,完全固化条件为 70℃ 固化 5h。硬度 75A;拉伸强度 10.5MPa;撕裂强度 12N/mm;断裂伸长率 118%;剪切强度 2.8MPa;线烧蚀率 0.022mm/s。

[0029] 实施例 2

[0030] 硅树脂包覆层材料,由下列重量份比原料制成:

[0031]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5 份
交联剂	14 份
粘接剂	1.5 份
催化剂	0.002 份
碳纤维	6 份
烧蚀填料	20 份

[0032] 其中,苯基乙烯基硅树脂,Vi 含量 5.86wt.%, $R/Si = 1.48$, $Ph/R = 50.77\%$; 甲基苯基乙烯基硅油,Vi 含量 0.2wt.%, Ph/R 为 30%,粘度 1000mpa·s;交联剂含氢量 1.5wt.%,苯基含量 30%;粘接剂为硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH560 缩合反应物;催化剂为铂含量为 2%的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物;烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7:7:4 组成。

[0033] 制备方法如下:

[0034] 采用三辊研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油、交联剂、粘接剂、碳纤维、烧蚀填料,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料。使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料,粘度 8.7Pa·s。胶料通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,完全固化条件为 $70^{\circ}\text{C} \times 5\text{h}$ 。硬度 38D;拉伸强度 12.8MPa;撕裂强度 8.9N/mm;断裂伸长率 85%;剪切强度 3.6MPa;线烧蚀率 0.014mm/s。

[0035] 实施例 3

[0036] 硅树脂包覆层材料,由下列重量份比原料制成:

[0037]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	20 份
交联剂	15 份
粘接剂	2 份
催化剂	0.003 份
碳纤维	8 份
烧蚀填料	20 份;

[0038] 其中,苯基乙烯基硅树脂,Vi 含量 5.86wt.%, $R/Si = 1.48$, $Ph/R = 50.77\%$; 甲基苯基乙烯基硅油,Vi 含量 0.2wt.%, Ph/R 为 30%,粘度 1000mpa·s;交联剂含氢量 1.5wt.%,苯基含量 30%;粘接剂为硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH560 缩合反应物;催化剂为铂含量为 2%的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物;烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7:7:4 组成。

[0039] 制备方法如下:

[0040] 采用三辊研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、交联剂、粘接剂、碳纤维、烧蚀填

料,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料。使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料,粘度 4.8Pa·s。胶料通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,完全固化条件为 70℃ ×5h。硬度 62A;拉伸强度 6.4MPa;撕裂强度 13.5N/mm;断裂伸长率 130%;剪切强度 2.3MPa;线烧蚀率 0.012mm/s。

[0041] 实施例 4

[0042] 硅树脂包覆层材料,由下列重量份比原料制成:

[0043]

苯基乙烯基硅树脂	100 份
甲基苯基乙烯基硅油	5 份
交联剂	12 份
粘接剂	1.5 份
催化剂	0.001 份
碳纤维	8 份
烧蚀填料	16 份;

[0044] 其中,苯基乙烯基硅树脂,Vi 含量 3.55wt.%, R/Si = 1.41, Ph/R = 56.55%; 甲基苯基乙烯基硅油,Vi 含量 0.38wt.%, Ph/R 为 25%,粘度 500mpa·s;交联剂含氢量 1.2wt.%,苯基含量 30%;粘接剂为硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH570 缩合反应物;催化剂为铂含量为 2%的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物;烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7:7:4 组成。

[0045] 制备方法如下:

[0046] 采用三辊研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油、交联剂、粘接剂、碳纤维、烧蚀填料,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料。使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料,粘度 8Pa·s。胶料通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,完全固化条件为常温 48h。硬度 25D;拉伸强度 11.45MPa;撕裂强度 11N/mm;断裂伸长率 98%;剪切强度 2.7MPa;线烧蚀率 0.024mm/s。

[0047] 实施例 5

[0048] 硅树脂包覆层材料,由下列重量份比原料制成:

[0049]

苯基乙烯基硅树脂	100
甲基苯基乙烯基硅油	15
交联剂	21
粘接剂	2
催化剂	0.001
碳纤维	8
烧蚀填料	20

[0050] 其中,苯基乙烯基硅树脂,Vi 含量 7.88wt.%, $R/Si = 1.52$, $Ph/R = 48.06\%$;甲基苯基乙烯基硅油,Vi 含量 0.2wt.%, Ph/R 为 30%,粘度 $1000\text{mpa}\cdot\text{s}$;交联剂含氢量 1.5wt.%,苯基含量 20%;粘接剂为硅烷醇封端的甲基苯基乙烯基硅氧烷低聚物与 KH570 缩合反应物;催化剂为铂含量为 2%的四甲基二乙烯基二硅氧烷络合物;烧蚀填料由碳化硅、氧化铝、氧化锌按照质量比 7:7:4 组成。

[0051] 制备方法如下:

[0052] 采用三辊研磨机,依次加入苯基乙烯基硅树脂、甲基苯基乙烯基硅油交联剂、粘接剂、碳纤维、烧蚀填料,将物料进行混合,得到分散均匀,性能稳定的胶料。使用前加入催化剂,混合均匀,利用真空脱泡设备除去气泡,得到物料,粘度 $4.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。胶料通过刷涂工艺直接用于推进剂待包覆面,完全固化条件为常温 48h。硬度 75A;拉伸强度 8.4MPa;撕裂强度 15N/mm;断裂伸长率 95%;剪切强度 3.2MPa;线烧蚀率 0.012mm/s。