

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.009

固药胶清洗液制备及性能

薛加¹, 张金宝², 王树伦¹, 宋宁¹, 刘亚东²

(1. 陆军装备部驻南京地区军事代表局, 南京 210094; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 通过调整正硅酸乙酯、苯胺甲基三乙氧基硅烷和二月桂酸二丁基锡加入量制得清洗液和固药胶, 比较了不同配比对清洗液凝胶时间和固药胶粘接性能的影响。结果表明, 在苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯质量比为1:5时, 且催化剂二月桂酸二丁基锡占清洗液质量分数为0.8%时, 清洗液凝胶时间最短, 能够满足固药实际工艺要求, 水解生成的纳米二氧化硅的粒径和数量能够发挥最大效能, 起到很好的增强增韧效果, 制备的固药胶粘接力为最大, 能够对固药盒进行有效粘接。

关键词: 清洗液; 固药胶; 纳米二氧化硅; 增强增韧

中图分类号: TQ437+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0044-04

Preparation and Properties of Fixing Powder Adhesive Cleaning Solution

Xue Jia¹, Zhang Jinbao², Wang Shulun¹, Song Ning¹, Liu Yadong²

(1. Nanjing Military Representative Bureau of Army Equipment Department, Nanjing 210094, China;

2. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The cleaning solution and fixing powder adhesive were prepared by adjusting the addition amount of ethyl orthosilicate, aniline methyl triethoxysilane and dibutyltin dilaurate, the gel ratios of the different ratios to the cleaning solution and the effect of adhesive properties of fixing powder adhesive were compared. The results show that when the mass ratio of aniline methyl triethoxysilane to ethyl orthosilicate is 1:5, and when the mass fraction of catalyst dibutyltin dilaurate in the cleaning solution is 0.8%, the gel time of the cleaning solution is the shortest, which can meet the actual fixing powder process requirements, the particle size and quantity of the hydrolyzed nano-silica can effect its strengthening and toughening furthest, and the prepared fixing powder adhesive has the largest adhesive force, which can effectively bond the fixing powder box.

Keywords: cleaning solution; fixing powder adhesive; nano-silica; strengthening and toughening

发动机是火箭弹的主要部件, 主要包括燃烧室、火箭药、固药胶等。火箭药为单孔管状药, 以毛刷式装填结构用固药胶粘接在燃烧室中间底部件的固药盒内^[1]。固药胶分基胶和清洗液两部分, 其中基胶为 RTV 硅橡胶, RTV 硅橡胶高低温性能优异, 抗烧蚀性能好, 弹性高, 相容性好, 可以满足发动机高温、高压和高燃气冲刷及毛刷式装药的要求, 是实现火箭药与固药盒可靠粘接的主体部分^[2-3]; 清洗液主要由苯胺甲基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、KH560、二月桂酸二丁基锡(催化剂)、无水乙醇等组成, 主要用于固药盒与火箭药的表面处理, 起到粘

接物与被粘接物之间的“键桥”作用, 提高粘接可靠性。

苯胺甲基三乙氧基硅烷作为一种硅烷类偶联处理剂, 其分子的一端含有乙氧基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)基团, 另一端含有强极性的苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$)基团, 苯胺甲基三乙氧基硅烷配成清洗液涂覆在铝表面后经水解、缩合, 在固药盒表面形成一层带有活性基团的坚硬致密的膜, 其中含有的苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-$)基团可与铝表面的羟基($-\text{OH}$)等活性基团反应形成化学键紧密结合, 含有的乙氧基($-\text{OC}_2\text{H}_5$)基团又可与 RTV 硅橡胶末端的羟基($-\text{OH}$)产生缩合反应,

通讯作者: 张金宝, 副研究员, 主要从事复合材料研究 E-mail: zjb2786233@126.com

收稿日期: 2019-01-13

引用格式: 薛加, 张金宝, 王树伦, 等. 固药胶清洗液制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(4): 44-47.

Xue Jia, Zhang Jinbao, Wang Shulun, et al. Preparation and properties of fixing powder adhesive cleaning solution[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 44-47.

形成“键桥”,从而实现硅橡胶与铝的紧密结合及可靠粘接^[4-5]。正硅酸乙酯本身不具有粘接能力,但可经水解形成纳米级 SiO_2 粒子,可以有效地对铝表面形成的膜起到增强、增韧作用,从而起到提高粘接界面的强度和韧性的作用^[6]。清洗液中的 KH560 一方面可以防止纳米 SiO_2 粒子团聚,另一方面可以对 SiO_2 粒子表面进行处理,提高 SiO_2 粒子表面活性^[7-8]。无水乙醇作为溶剂,稀释清洗液,提高浸润效果。催化剂可以有效调节纳米 SiO_2 粒径大小和数量,使其达到增强增韧的效果。

笔者通过将苯胺甲基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、KH560、无水乙醇和二月桂酸二丁基锡按不同比例混合后,考察清洗液凝胶时间,观察结晶物状态,研究了制备的固药胶的力学性能。

1 试验部分

1.1 原材料

正硅酸乙酯:工业品,北京益利精细化学品有限公司;

苯胺甲基三乙氧基硅烷:工业品,江苏省溧阳市鑫鹏新材料有限公司;

KH560:工业品,南京曙光化工总厂;

二月桂酸二丁基锡:化学纯,天津市化学试剂供销公司;

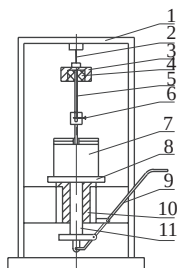
无水乙醇:分析纯,淄博市临淄天德精细化工研究所;

硅橡胶:RTV-143,工业品,蓝星(成都)新材料有限公司。

1.2 仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA 200型,美国FEI公司;

粘接力测试装置:自制,其装置图如图1所示。其包括支架、连接件、固药盒、固药胶、火箭推进剂、销卡、砝码、托板、销卡、手把、导向套、活动柱。



1—支架; 2—连接件; 3—固药盒; 4—固药胶;
5—火箭推进剂; 6—销卡; 7—砝码; 8—托板;
9—手把; 10—导向套; 11—活动柱

图1 粘接力测试装置

1.3 试样制备

(1) 凝胶试样的制备。

在 KH560、无水乙醇、二月桂酸二丁基锡加入量不变的条件下,苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯的比例分别为 1:9, 1:5, 1:3, 1:1, 3:1, 5:1, 试样编号分别记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#], 6[#], 分别配制清洗液。将配好的清洗液倒入铝制烧杯中,置于温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 的环境下,用风扇对吹,直至凝胶。

(2) 结晶试样的制备。

在 KH560、无水乙醇以及苯胺甲基三乙氧基硅烷:正硅酸乙酯=1:5的条件下,分别加入质量分数为 0.4%, 0.8%, 1.6% 和 3.2% 的二月桂酸二丁基锡配制成清洗液,其试样分别记为 7[#], 8[#], 9[#], 10[#]。将配好的清洗液倒入铝制烧杯中,置于温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, 湿度为 $(60 \pm 5)\%$ 的环境下,用风扇对吹,直至凝胶、结晶。

(3) 粘接力试样的制备。

按照结晶试样的清洗液配方分别配制清洗液,分别对固药盒、火箭推进剂(或铝棒)进行表面处理,用风扇吹 1 h,加入适量的 RTV-143 硅橡胶,胶层厚度控制在 (10 ± 0.5) mm,将试样在室温下反应 48 h,再置于 $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$ 烘箱中反应 8 h,冷却至室温取出。每种配方制备 3 个试样。

1.4 性能测试

SEM 分析:清洗液结晶后,置于 SEM 样品舱内观察并拍照。

粘接力测试:将粘接力试样置于装置中,在装置中托板上放 27 kg 砝码,迅速提起手把,使托板下落,此时,砝码与托板分离,试样承受砝码的重力。然后迅速下压手把,使托板重新托住砝码,控制时间小于 1 s。每次增加 0.1 kg 砝码,重复上述步骤,直至试样破坏为止。记录砝码质量乘以 10,即为重力值。

2 结果与讨论

2.1 不同配比的苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯对凝胶时间的影响

表1为苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯不同配比情况下清洗液的凝胶时间。

表1 不同配方的清洗液凝胶时间

项目	试样编号						h
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
凝胶时间	2	1	3	7	22	48	

从表 1 可以看出,随着苯胺甲基三乙氧基硅烷加入量的增加,凝胶时间先减小后增加,当苯胺甲基三乙氧基硅烷:正硅酸乙酯=1:5 时凝胶时间最短。这是由于苯胺甲基三乙氧基硅烷存在苯胺基强极性基团,与正硅酸乙酯相比,其分子中乙氧基首先被二月桂酸二丁基锡活化,利用空气中微量的水分子进行水解缩合反应,使原来的小分子液体变成低分子聚合物,因而显出黏性^[9]。当苯胺甲基三乙氧基硅烷:正硅酸乙酯<1:5 时,体系中的苯胺甲基三乙氧基硅烷含量较小,其与空气中水分子接触的几率较小,其形成凝胶的时间主要取决于正硅酸乙酯与水分子反应生成 SiO_2 的凝胶时间,故体系黏度增加缓慢,形成凝胶的时间较长。随着苯胺甲基三乙氧基硅烷加入量的增多,反应几率逐渐增大,当苯胺甲基三乙氧基硅烷:正硅酸乙酯=1:5 时凝胶时间最短。随着苯胺甲基三乙氧基硅烷加入量进一步增大,由于其黏度较大,体系黏度逐渐增大,溶剂挥发速度较慢,不仅降低了苯胺甲基三乙氧基硅烷与水分子接触的几率,也降低了正硅酸乙酯与水分子接触的几率,故形成凝胶的时间较长^[10]。

2.2 催化剂加入量对凝胶时间和 SiO_2 粒径的影响

正硅酸乙酯水解缩聚反应的总反应式^[11]:

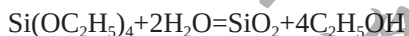


表 2 为不同二月桂酸二丁基锡含量的清洗液凝胶时间。从表 2 可以看出,清洗液形成凝胶的时间随着二月桂酸二丁基锡加入先降低后增加,即反应速度先增加后下降^[12-13]。这是由于随着二月桂酸二丁基锡加入量的增大,反应速度不断加快,反应向 SiO_2 粒子增大的方向进行,体系形成的 SiO_2 粒子较大,直径达到 200 nm 以上,体系黏度增大较快,凝胶状态呈半透明状;随着二月桂酸二丁基锡在清洗液中的质量分数进一步增大,活性点不断增多,反应向 SiO_2 粒子增多的方向进行,凝胶时间延长,体系形成的 SiO_2 粒子较小。

表 2 不同二月桂酸二丁基锡含量的清洗液凝胶时间 h

项目	试样编号			
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
凝胶时间	1.2	1	1.2	不凝胶

图 2 为清洗液结晶后的 SEM 照片,图 3 为结晶物的状态。

从图 2 和图 3 可以看出,当二月桂酸二丁基锡在清洗液中的质量分数达到 0.8% 时,其体系形成 SiO_2 粒子直径达 200 nm 以上,随着二月桂酸二丁

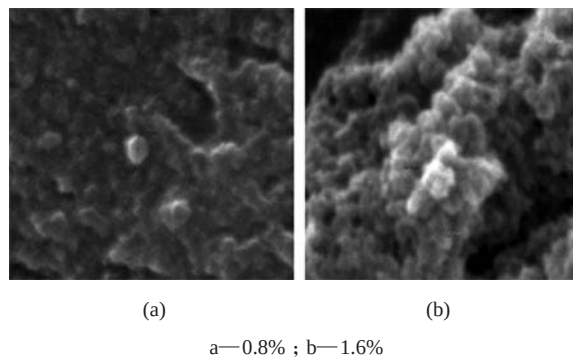
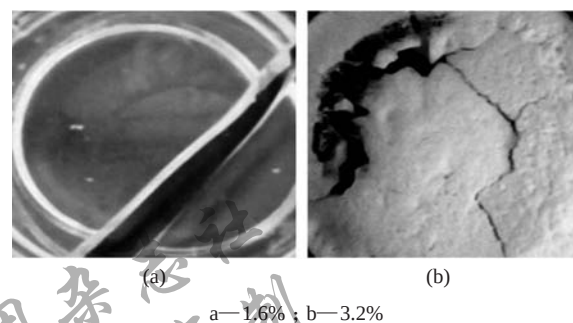


图 2 不同含量的二月桂酸二丁基锡清洗液结晶后 SEM 照片



基锡加入量不断增多,当二月桂酸二丁基锡在清洗液中的质量分数达到 1.6% 时,体系形成 SiO_2 粒子一般在 100~200 nm 之间,均匀分散在体系中,体系呈透明状;其结晶后质硬、呈淡黄色透明状。当二月桂酸二丁基锡加入量继续增大至 3.2% 时,形成 SiO_2 粒子逐渐增多,体系呈浑浊状态,无法形成凝胶,结晶后呈粉末状^[14-15]。

2.3 催化剂加入量对固药胶粘接性能的影响

不同配方的粘接性能如表 3 所示。试样破坏情况如图 4 所示。

表 3 粘接力性能数据				N
项目	试样编号			
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
粘接力	277	282	280	271

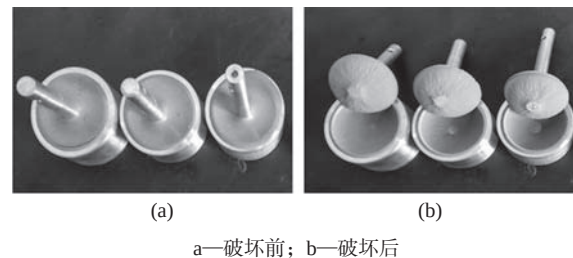


图 4 破坏前后粘接性试样对比

从表 3 和图 4 试样破坏形貌可以看出,用清洗液 7[#]、8[#]、9[#] 和 10[#] 试样处理后的固药盒,加入 RTV-143 硅橡胶后其粘接性均大于 270 N,能对固药盒进

行有效粘接,且随着催化剂二月硅酸二丁基锡加入量的增加,粘接力先增大后减小。按照纳米增强增韧理论,9[#]试样产生的SiO₂粒子较小,粘接力应该大,但实验结果表明,8[#]试样的粘接力高于9[#]试样。主要是由于虽然9[#]中产生的粒子直径较小,但其产生的粒子相对较多,使得胶体状态呈脆性,而8[#]试样虽然产生SiO₂粒子稍大,但其足以在体系中起到增强增韧的作用。

3 结论

(1) 当固药胶清洗液中苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯质量比为1:5时,清洗液形成凝胶时间最短,满足固药实际工艺要求。

(2) 当固药胶清洗液中苯胺甲基三乙氧基硅烷与正硅酸乙酯质量比为1:5,催化剂二月硅酸二丁基锡质量分数为0.8%时,原位生成纳米SiO₂粒子大小和数量能够发挥最大效能,起到很好的增强增韧效果,制备的固药胶粘接力为最大,能够对固药盒进行有效粘接。

参考文献

- [1] 邹德荣. 用于固体火箭发动机绝热层的RTV硅橡胶[J]. 有机硅材料, 2000, 14(6):15-17.
Zou Derong. RTV silicone rubber for solid rocket engine insulation[J]. Organic Silicon Material, 2000, 14(6):15-17.
- [2] 罗文员, 邱祖民. 硅橡胶密封垫片硫化体系及性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11):158-160.
Luo Wenyuan, Qiu Zumin. Study on vulcanization system and properties of silicone rubber seal gasket[J]. New Chemical Material, 2013, 41(11):158-160.
- [3] 何琦, 段为, 刘红文, 等. 快速硫化缩合型RTV-2硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2009, 23(4):230-233.
He Qi, Duan Wei, Liu Hongwen, et al. Development of rapid vulcanization condensation type RTV-2 silicone rubber[J]. Organic Silicon Material, 2009, 23(4):230-233.
- [4] 王倩, 张琴, 段先健, 等. 溶胶-凝胶法疏水纳米二氧化硅的制备及在硅橡胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2008, 55(3):155-158.
Wang Qian, Zhang Qin, Duan Xianjian, et al. Preparation of hydrophobic nano-precipitation method and its application in silicone rubber[J]. Rubber Industry, 2008, 55(3):155-158.
- [5] Yan Gao, Choudhury N R, Dutta N, et al. Ionomer-silica hybrids via sol-gel reaction[J]. Polymer, 2005, 46(5):4013-4022.
- [6] 姬姗姗. 以正硅酸乙酯水解液为膜状物的涂料研制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
Ji Shanshan. Study on the coating of ethyl orthosilicate hydrolyzate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.
- [7] 肖龙. KH570改性硅溶胶的研制[J]. 有机硅材料, 2017, 31(6):454-459.
Xiao Long. Development of KH570 modified silican sol[J]. Organic Silicon Material, 2017, 31(6):454-459.
- [8] 高慧, 杨俊玲. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅[J]. 化工时刊, 2010, 24(4):16-18.
Gao Hui, Yang Junling. Nano silica was prepared by sol-gel method[J]. Chemical Issue, 2010, 24(4):16-18.
- [9] 杨辉, 江海风. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅及原位改性[J]. 无机盐工业, 2015, 47(9):14-17.
Yang Hui, Jiang Haifeng. Nano silica and in situ modification were prepared by sol-gel method[J]. Inorganic Salt Industry, 2015, 47(9):14-17.
- [10] 白静娜, 赵金龙, 吕宾, 等. 用于膜蒸馏的PVDF/PDMS疏水复合膜的研究及性能优化[J]. 膜科学与技术, 2016, 36(4):30-36.
Bai Jingna, Zhao Jinlong, Lyu Bin, et al. Study and performance optimization of PVDF/PDMS hydrophobic composite membranes for membrane distillation[J]. Membrane Science and Technology, 2016, 36(4):30-36.
- [11] 陈奎, 张天云, 赵宇杰, 等. TEOS的水解[J]. 兰州理工大学学报, 2011, 37(3):74-76.
Chen Kui, Zhang Tianyun, Zhao Yujie, et al. Hydrolysis of TEOS[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2011, 37(3):74-76.
- [12] 余政炎, 黄宏伟. 正硅酸乙酯水解缩聚反应及其应用[J]. 杭州化工, 2009, 39(1):37-40.
Yu Zhengyan, Huang Hongwei. Hydrolysis polycondensation reaction and application of ethyl orthosilicate[J]. Hangzhou Chemical, 2009, 39(1):37-40.
- [13] 孙幼红, 李中华, 钟成初, 等. 关于提高脱醇缩合型双组份室温硫化硅橡胶硫化速度的探讨[J]. 化工时刊, 2003, 17(10):50-51.
Sun Youhong, Li Xiaohua, Zhong Shuchu, et al. Discussion on improving vulcanization rate of two-component room temperature vulcanized silicone rubber[J]. Chemical Issue, 2003, 17(10):50-51.
- [14] 刘丹, 贺高红, 孙杰, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米SiO₂/环氧树脂杂化材料[J]. 热固性树脂, 2008, 23(4):19-21.
Liu Dan, He Gaohong, Sun Jie, et al. Preparation of nano-SiO₂/epoxy resin hybrid material by sol-gel process[J]. Thermosetting Resin, 2008, 23(4):19-21.
- [15] 石泉, 封心领, 崔秀国. 水溶性高分子对二氧化硅微球粒径的控制[J]. 有机硅材料, 2012, 44(9):21-23.
Shi Quan, Feng Xinling, Cui Xiuguo. Water soluble polymer for silica microspheres particle size control[J]. Organic Silicon Material, 2012, 44(9):21-23.