

新材料与新技术

热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的制备
及相关性能研究文全东^{1,2} 邓志华² 邓建国^{2*} 杨文彬^{1*}(1.西南科技大学材料科学与工程学院,绵阳 621010;
2.中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

摘 要 以合成的热硫化苯基硅生胶为基体,碳化硼为中子吸收材料,白炭黑为补强填料,在过氧化二异丙苯(DCP)硫化作用下,制备了热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料。分别采用 FT-IR、SEM、TG、硬度计、电子万能试验机对合成的热硫化苯基硅生胶分子结构及复合材料的形貌、热失重和力学性能进行了分析。结果表明,合成的热硫化苯基硅生胶以 Si—O—Si 为主链,同时还含有甲基、乙烯基和苯基侧基。碳化硼在复合材料中分散比较均匀。随着碳化硼含量的增加,复合材料的邵氏硬度逐渐增加,拉伸强度和热失重率逐渐降低。辐照使复合材料的密度、热失重率和力学性能均有一定程度的提高,且辐照剂量越大,变化越明显。复合材料耐温达 450℃。

关键词 硅生胶,碳化硼,白炭黑,复合材料,力学性能

Preparation and property of heat vulcanized phenyl-silicone
rubber/boron carbide compositeWen Quandong^{1,2} Deng Zhihua² Deng Jianguo² Yang Wenbin¹(1.School of Materials Science and Engineering,Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621010;2.Institute of Chemical Materials,China Academy of Engineering Physics,
Mianyang 621900)

Abstract Under the action of dicumyl peroxide(DCP)vulcanization,the heat vulcanized phenyl-silicone rubber/boron carbide composites were prepared by using the synthesized heat vulcanized phenyl-silicone rubber as matrix, boron carbide as neutron absorbing materials and silica as reinforcing fillers.The molecular structure of synthesized rubber,the morphology, heat weight-loss rate and mechanical properties of composites were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, thermal gravimetric analyzer, hardness tester and electronic universal testing machine.The results showed that the synthesized rubber was based on Si—O—Si as the main chain,containing methyl,vinyl and phenyl pendant groups.Boron carbide were evenly dispersed in the composites. With the increase of boron carbide content,the shore hardness of composites gradually increased,while the tensile strength and heat weight-loss rate gradually decreased.The density,heat weight-loss rate and mechanical properties were improved to a certain extent by irradiation,and the greater the radiation dose,the more obvious the change.The composites could resist to high temperature of 450℃.

Key words silicone rubber,boron carbide,silica,composite material,mechanical property

核能作为高效、清洁、可持续利用的新型能源日益受到关注。与此同时,核科学技术的应用也深入到核电、核动力船舶、航空航天、医疗放射、食品加

工、无损检测、生物医学、农业等领域^[1]。中子射线具有能量大、穿透能力强等特点,中子辐射对人体和环境的危害逐渐被人们所认知^[2-3],因此对它的防护

基金项目:中国工程物理研究院应用技术开发基金(JM201606)

作者简介:文全东(1990-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料研究。

联系人:邓建国,研究员,主要从事高分子复合材料研究;

杨文彬,教授,主要从事高分子复合材料研究。

就显得尤为重要。

中子的屏蔽实际上是要将快中子减速和将慢中子吸收。中子的质量与质子很接近,因此,含氢量较高的石蜡、聚乙烯、聚丙烯等材料是优良的快中子慢化材料。 ^{10}B 是天然 B 同位素的 2 种稳定同位素之一,丰度为 19.78%,对热中子的吸收截面为 3837 靶,是中子防护材料混凝土的 50 多倍。一般以元素 B、碳化硼或者硼酸盐的形式制成防护材料^[4-5]。由于碳化硼具有含 B 量高、化学稳定性和耐高温性好等优点^[6],特别是高的中子吸收截面,不产生放射性同位素,二次射线能量低,使得其被广泛用作核反应堆中的控制材料和屏蔽材料^[7]。

聚合物和中子吸收剂的选型直接影响核辐射防护材料的屏蔽性能^[8]。研究表明,传统、单一的辐射屏蔽材料很难满足应用要求^[9],如铅有毒,对中子屏蔽效果差;混凝土体积大且难以移动;B/Al 合金^[10]中 B 含量的增加会导致材料结构强度下降,而少量的 B 又不能满足其屏蔽性能要求;镉棒的吸收效果和力学性能很好,但是价格昂贵,还会产生中子毒物,形成二次射线污染。并且这些防护材料的硬度都比较大,难以满足特殊结构防护要求。因此,开发一种结构性能优异、具有良好中子屏蔽效果的材料意义重大。目前,新型核中子屏蔽与吸收材料的研究主要集中在富 B 高分子材料、含 B 涂料及其他含 B 金属等材料上^[11]。

本研究采用合成的热硫化苯基硅生胶为基胶,无毒、无放射性、成本低廉的碳化硼为中子吸收材料^[12],白炭黑为补强填料^[13],过氧化二异丙苯(DCP)为硫化剂,制备了热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料,并对其物理性能、热稳定性能和力学性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四甲基四苯基环四硅氧烷(分析纯),广州苏喏化工有限公司;八甲基环四硅氧烷(分析纯),道康宁(张家港)投资有限公司;四甲基四乙烯基环四硅氧烷(分析纯),上海硅友新材料科技有限公司;四甲基二乙烯基二硅氧烷(分析纯),深圳市天启新材料科技有限公司;四甲基氢氧化铵(分析纯)、过氧化二异丙苯(DCP,分析纯)、白炭黑(粒径为 12nm,化学纯),成都市科龙化工试剂厂;碳化硼(粒径为 $1\mu\text{m}$,化学纯),上海巷田纳米材料有限公司。

傅里叶红外光谱仪(Spectrum One Autoima),

美国 Perkin Elmer 公司;热重分析仪(TGA/DSC1/1100L),瑞士 METTLER TOLEDO 公司;扫描电子显微镜(ULTRA55),德国 Carl zeiss NTS 公司;硬度计(TH210),北京时代之峰科技有限公司;微机控制电子万能试验机(RGM-6010),深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.2 热硫化苯基硅生胶的制备

向装有电动搅拌、温度计的 1000mL 三口圆底烧瓶中加入计量的四甲基四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷,然后加入封端剂四甲基二乙烯基二硅氧烷,在碱催化的条件下,搅拌升温至 110°C 并恒温反应 5h。随后升温至 180°C 进行破煤反应,得到热硫化苯基硅生胶的中间产物。最后在 140°C 下抽真空脱除低分子物,即可得到热硫化苯基硅生胶^[14-16]。

1.3 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的制备

将一定量的热硫化苯基硅生胶、碳化硼、白炭黑在捏合机中混合捏炼,然后添加 DCP,在双功能开炼机中进行炼胶至混合均匀,随后在流延成型机中 170°C 下模压硫化 20min,退模,冷却后利用冲片机模具制成热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料。

2 结果与讨论

2.1 热硫化苯基硅生胶的红外光谱分析

图 1 为热硫化苯基硅生胶的红外光谱图。由图可知, 2963cm^{-1} 处的信号峰是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 上甲基的伸缩振动吸收峰; 1261 和 801cm^{-1} 处分别为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 上甲基伸缩振动和弯曲振动吸收峰; 1412 和 699cm^{-1} 处的信号峰是 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 中苯基伸缩振动吸收峰; 1594cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 的振动特征吸收峰; 1021 和 1092cm^{-1} 处的信号峰是主链 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键强的反对称和对称收缩振动吸收峰,这些说明,热硫化苯基硅生胶以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 为主链,同时含有甲基、乙烯基和苯基侧基。

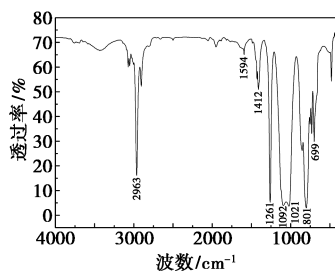


图 1 热硫化苯基硅生胶的红外光谱图

2.2 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的密度分析

图 2 为热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐

照前后密度的变化曲线图。由图可知,复合材料的密度与碳化硼含量、辐照剂量相关。在碳化硼含量分别为 0、10% (wt, 质量分数, 下同)、20%、30%、40% 时,复合材料未辐照时的密度分别为 1.13、1.19、1.24、1.30、1.34 g/cm³; 辐照 100 KGy 后的密度分别为 1.14、1.20、1.25、1.31、1.35 g/cm³; 辐照 1000 KGy 后的密度分别为 1.16、1.22、1.26、1.32、1.35 g/cm³。由此可知,随着碳化硼含量的增加,辐照前后复合材料的密度都呈现增加的趋势,这是由于碳化硼的加入提高了材料的致密度。复合材料经过辐照后,密度都增大,且辐照剂量越大,密度变化也越大。这是由于高能辐射引发聚合物高分子链之间形成了交联网络所致^[17]。在碳化硼含量为 40%、辐照 1000 KGy 时,复合材料的最大密度为 1.35 g/cm³; 在碳化硼含量为 0、未辐照时,复合材料的最小密度为 1.13 g/cm³。

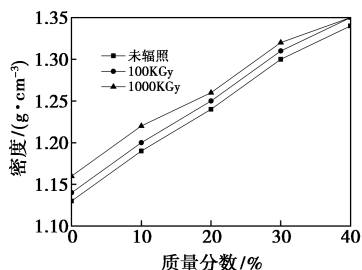


图 2 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后密度的变化曲线图

2.3 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的 SEM 分析

图 3 是碳化硼含量均为 30% 时热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后断面的 SEM 图。由图 3 可知,碳化硼在复合材料中分散比较均匀,表面光滑,没有明显的团聚现象;辐照后复合材料的界面结合更好,碳化硼在硅生胶中达到较好的分散效果,可以有效提高复合材料的力学性能。

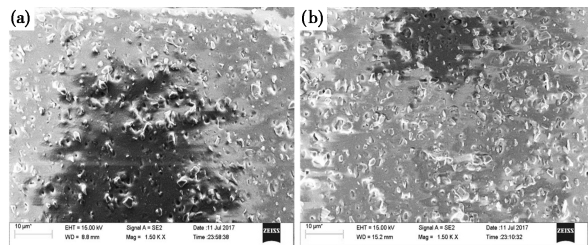


图 3 碳化硼含量为 30% 时热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后断面的 SEM 图
[(a) 未辐照; (b) 辐照 1000 KGy]

2.4 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的热重分析

图 4 为热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐

照前后的 TG 曲线图。由图可知,材料的失重率与温度、碳化硼含量、辐照剂量相关。TG 曲线存在 3 个质量损失区。在 180℃ 以下,复合材料有小幅失重,主要是小分子物质的挥发;在 180~450℃ 之间质量损失主要是填料表面羟基的分解;450℃ 后,复合材料失重明显,是苯基硅生胶开始分解,最大分解速率在 550℃ 左右。在碳化硼含量分别为 0、10%、20%、30%、40% 时,复合材料未辐照时的热失重率分别为 59.96%、57.22%、49.12%、45.56%、43.03%; 辐照 1000 KGy 后的热失重率分别为 57.44%、54.71%、47.73%、43.72%、41.17%。由此可知,随着碳化硼含量的增加,辐照前后复合材料的热失重率呈现减小的趋势,这是由于碳化硼具有优异的耐高温性,碳化硼含量越高,复合材料的失重量也越小,所以复合材料的热失重率也越小。经过 1000 KGy 剂量辐照后,复合材料的热失重率都变小,这是由于辐照使复合材料的结构发生了变化;700℃ 后,热失重趋于稳定。复合材料在 450℃ 以下有很好的热稳定性。

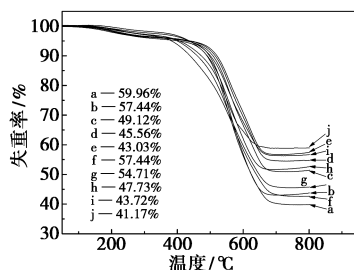


图 4 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后的 TG 曲线

[(a) 碳化硼含量 0, 未辐照; (b) 碳化硼含量 10%, 未辐照; (c) 碳化硼含量 20%, 未辐照; (d) 碳化硼含量 30%, 未辐照; (e) 碳化硼含量 40%, 未辐照; (f) 碳化硼含量 0, 辐照 1000 KGy; (g) 碳化硼含量 10%, 辐照 1000 KGy; (h) 碳化硼含量 20%, 辐照 1000 KGy; (i) 碳化硼含量 30%, 辐照 1000 KGy; (j) 碳化硼含量 40%, 辐照 1000 KGy]

2.5 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的力学性能

图 5 为热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后的邵氏硬度。由图可知,复合材料的邵氏硬度与碳化硼含量、辐照剂量相关。在碳化硼含量分别为 0、10%、20%、30%、40% 时,复合材料未辐照时的邵氏硬度分别为 14.9、16.4、18.5、20.7、22.0 HD; 辐照 100 KGy 后的邵氏硬度分别为 18.6、20.5、23.3、24.4、25.9 HD; 辐照 1000 KGy 后的邵氏硬度分别为 20.6、22.3、24.6、25.7、26.9 HD。由此可知,随着碳化硼含量的增加,辐照前后复合材料的邵氏硬度都呈现增加的趋势,这主要是碳化硼粒子

与有机硅充分地吸附、键合,能在基体中有效地阻碍有机硅分子链段的运动和规整排列,同时碳化硼的加入提高了材料致密度,碳化硼的硬度较有机硅材料大,起优先承载作用,所以填料填充量越大材料硬度也越大。辐照也能使复合材料的邵氏硬度都增大,且辐照剂量越大,硬度变化也越大。这是由于高能辐射引发聚合物高分子链之间形成了交联网络所致。在碳化硼含量为 40%、辐照 1000K Gy 时,复合材料的邵氏硬度最大为 26.9HD;在碳化硼含量为 0、未辐照时,复合材料的邵氏硬度最小为 14.9HD。总体上,复合材料的邵氏硬度较小,可裁剪性能优异。

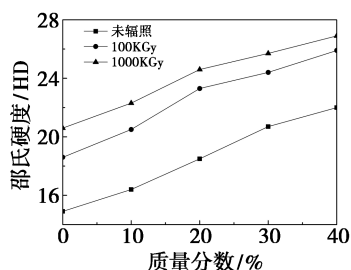


图 5 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后的邵氏硬度

图 6 为热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后的拉伸强度曲线图。由图可知,复合材料的拉伸强度与碳化硼含量、辐照剂量相关。在碳化硼含量分别为 0、10%、20%、30%、40% 时,复合材料未辐照时的拉伸强度分别为 3.19、2.65、2.12、1.85、1.57MPa;辐照 100K Gy 后的拉伸强度分别为 3.44、2.85、2.30、2.03、1.75MPa;辐照 1000K Gy 后的拉伸强度分别为 3.51、2.92、2.36、2.11、1.80MPa。由此可知,随着碳化硼含量的增加,辐照前后复合材料的拉伸强度逐渐降低,主要是由于碳化硼在体系中和硅生胶是物理混合,随着碳化硼填充量的增加,粒子团聚趋势明显增大,两者之间的界面易出现空隙、微裂纹等缺陷,与基体相容性变差,因此在受到外力拉伸时,裂纹优先在颗粒团聚处形核并迅速长大,应力不能通过界面进行有效传递,容易在缺陷处产生应力集中,结果在较小的应变下发生断裂^[18]。此外,辐照也能使复合材料的拉伸强度有小幅增大,且辐照剂量越大,拉伸强度变化也越大。这是由于辐射引发聚合物高分子链之间形成了交联网络所致。在碳化硼含量为 0、辐照 1000K Gy 时,复合材料的拉伸强度最大为 3.51MPa;在碳化硼含量为 40%、未辐照时,复合材料的拉伸强度最小为 1.57MPa。

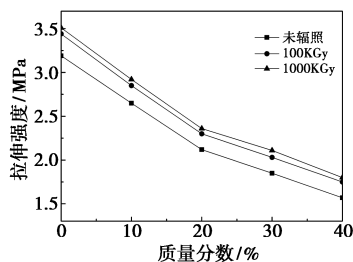


图 6 热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料辐照前后的拉伸强度曲线图

3 结论

以四甲基四苯基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷为反应原料,四甲基二乙烯基二硅氧烷为封端剂,碱为催化剂,在反应温度为 110℃,反应时间为 5h 的条件下,合成了热硫化苯基硅生胶。以合成的硅生胶为基体,碳化硼为中子吸收材料,白炭黑为补强填料,制备了热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料。碳化硼在复合材料中分散比较均匀。随着碳化硼含量的增加,辐照前后复合材料的邵氏硬度逐渐增加,拉伸强度和热失重率逐渐降低。经过辐照,复合材料的密度、热失重率和力学性能均有一定程度的提高,且辐照剂量越大,变化越明显。在碳化硼含量为 40%、辐照 1000K Gy 时,复合材料的最大密度为 1.35g/cm³,相对于混凝土等屏蔽材料,密度相对较低。在碳化硼含量为 40%、辐照 1000K Gy 时,复合材料的邵氏硬度最大为 26.9HD,相对于 B/Al 合金等屏蔽材料,柔性较好,可裁剪性能优异。在碳化硼含量为 0、辐照 1000K Gy 时,复合材料的拉伸强度最大为 3.51MPa。总体上,热硫化苯基硅生胶/碳化硼复合材料的密度小,柔性好,能耐 450℃ 高温,力学性能良好,可以满足特殊结构防护要求。

参考文献

- [1] 孙清. Pb₃B₁₀O₁₆[OH]₄ 的制备及其性能研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2016.
- [2] 刘显坤, 刘颖, 唐杰, 等. 辐射屏蔽材料的研究进展[J]. 材料导报, 2006, 21(6): 82-85.
- [3] Tubiana M. Radiation risks in perspective: radiation-induced cancer among cancer risks[J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2000, 39(1): 3-16.
- [4] Gebhardt O, Gavillet D. SIMS imaging analyses of in-reactor irradiated boron carbide control rod samples[J]. Journal of Nuclear Materials, 2000, 279(2): 368-371.