

无石棉内绝热层材料现状与发展

宋崇健 张 炜 莫纪安

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

摘 要 介绍了内绝热层材料的防热机理与材料特性,综述了无石棉内绝热层材料的国内外研究现状及发展概况,并对今后的研究重点和发展趋势进行了探讨。

关键词 内绝热层,烧蚀,短纤维,弹性体,固体火箭发动机

State and Development of Asbestos-free Insulating Materials

Song Chongjian Zhang Wei Mo Ji'an

(Shaaxi Institute of Non-metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

Abstract Heat insulating mechanism and characteristics of insulating materials for rocket motors are introduced. The recent research on asbestos-free insulating materials both nationwide and abroad is summarized and the developing trend of the materials is prospected.

Key words Insulator, Ablation, Short-fiber, Elastomer, Solid rocket motor

1 引言

固体火箭发动机的内绝热层是一层放在壳体表面与推进剂之间的隔热防护材料,其主要功能是通过自身的不断分解、烧蚀带走大部分热量以缓解高温燃气温度向壳体的传递速度,避免壳体达到危及其结构完整性的温度,保证发动机的正常工作。

多年以来,橡胶类弹性体材料以其低密度、耐烧蚀的特性在解决火箭发动机热防护问题上显示出极大的优越性。其中石棉填充弹性体是应用最广泛的绝热材料,丁腈橡胶—石棉体系与乙丙橡胶—石棉体系先后在固体火箭发动机中大量使用。但是,随着人类环境意识的增强和对石棉致癌性的认识,禁用石棉已成为必然趋势,寻找无石棉填充的弹性体内绝热层材料成为这一领域的研究方向。

2 内绝热层防热机理及材料特性

2.1 防热机理^[1]

内绝热层主要是通过烧蚀机理防止壳体达到危

及其结构完整性的温度。这些绝热材料通过升高温度和改变化学或物理状态的方式吸收热量,根据药柱燃烧时内绝热层物理、化学变化可将暴露于炽热燃气中的烧蚀材料沿厚度方向分为三个区:(1)原始材料区;(2)热解区;(3)碳化区。

原始材料区内现象相当简单。温度较低,材料的化学变化可忽略不计,仅有简单的传导方式传递热能。

在热解区内,材料由于吸收大量的热,温升相当高,基体高分子发生裂解,某些无机填料也发生变化,失去吸附水乃至熔融分解和生成新的结构,传热方式除热传导外,大部分能量由材料的前期加热和后期裂解所吸收。

碳化区内,现象类似于分解区,两者的主要差别是其所包括的具体反应。热解产物进一步分解形成碳质残渣,无机填料也继续分解并与有机基体均生成一种在高温下较为稳定的结构,这种结构赋予材

收稿日期:2002-12-09;修回日期:2003-01-08

宋崇健,1977年出生,硕士研究生,主要从事固体火箭发动机内绝热层材料的研究工作

料耐高温气流冲刷的性能。

2.2 材料特性^[2]

内绝热层材料一般应具备以下特性:(1)材料有尽可能高的比能消耗值;(2)热导率小,烧蚀速度低且密度小;(3)热功能即热稳定性好,分解温度高,成碳性好且能耐高温热气流冲刷;(4)应具备良好的力学性能,以及与火箭发动机其它部件的相容性。

常用的内绝热层材料由填料和基体组成,填料多为短纤维和无机粉末,基体有橡胶、树脂等。对纤维要求具有高温下的稳定性:其一要求纤维在高温下尽可能不发生质的变化,即使发生质的变化,也能保持纤维状态,以提高碳层的坚实度,使碳化层不易剥落;其二是即使指在高温下不能保持纤维状态,也要求熔融温度足够高,熔融后成极其粘稠的状态,使在燃气作用下不易流失。

对基体材料要求具有高的热稳定性,材料在烧蚀后的残碳率要高,碳层要坚硬。通常使用的基体材料有丁腈橡胶(NBR)、丁苯橡胶(SBR)、硅橡胶、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁丙橡胶(PBAA)、丁羧橡胶等。在早期的固体火箭发动机中也有用热固性树脂做内绝热材料的基体材料,这种树脂通常是酚醛树脂。

3 国内外研究现状

内绝热层耐烧蚀材料的研究始于50年代。最先研制成功的是树脂基内绝热层材料,基体树脂主要用烧蚀性能好的酚醛树脂,填充剂用二氧化硅、石棉、尼龙和玻璃布等。但这类材料脆、硬、曲挠性差,是一类刚性材料,延伸率只在1%以下,使用受到了很大的限制。其后大量发展的是弹性绝热材料,以弹性体作为基体,材料具有优良的热性能,密度低,延伸率高,是一种柔性材料。弹性体基体以NBR应用最多,而后发展到使用密度较低的EPDM。80年代以前,固体火箭发动机的绝热层材料,基本上都采用NBR/石棉体系或EPDM/石棉体系,寻求非石棉纤维填充弹性体内绝热层已成为这一领域的研究方向。

3.1 国外研究现状

国外的无石棉内绝热材料研究起步较早,先后研究成功的有硫酸铵、二氧化硅填充^[3]的绝热材料,聚苯并咪唑纤维^[4]填充的绝热材料和芳纶纤维或芳纶浆粕填充的绝热材料。芳纶纤维具有高比强度,

高温性能好,耐介质,密度小,能赋予复合材料较高的抗烧蚀性能等特点。用新型的性能优异的芳纶短纤维填充弹性体代替石棉填充的弹性体作为内绝热层耐烧蚀材料是比较理想的短纤维/弹性体复合材料。80年代初,美国一些公司开始进行大规模芳纶浆粕和芳纶纤维内绝热材料的开发计划,80年代中期一些资料相继公开^[4~13],其基体材料大部分采用三元乙丙橡胶,聚异戊二烯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶等也有应用。目前芳纶短纤维填充EPDM这种新型材料已在先进固体火箭发动机中应用。另外,用聚丙烯腈(PAN)预氧化纤维代替石棉短纤维也有报道。

可替代石棉的短纤维一般呈表面惰性,在与橡胶基体复合的过程中存在着难以均匀分散及与橡胶基体粘接性能不好的问题。解决此类问题一般采用在混炼过程中直接加入分散剂或对纤维进行表面预处理的方法。Herring^[5]等在制备芳纶浆粕填充EPDM绝热材料时将液体聚丁二烯与芳纶浆粕一起加入,改善了芳纶浆粕在橡胶基体中的分散性。短纤维预处理技术是在纤维表面涂覆一层膜,将纤维束分开,减少了纤维之间的缠结,改善了纤维在基体中的分散程度,同时增加了纤维表面的官能度和粗糙度,改善了短纤维与基体的浸润性,提高了与橡胶的粘合强度。France^[6]等将芳纶浆粕和白炭黑一起加入到密闭的容器内,搅拌均匀后,在搅拌下加入橡胶溶液,继续搅拌均匀后,取出干燥,便得到颗粒状母炼胶,这种母炼胶可以与同种橡胶或不同种橡胶混炼。据介绍使用这种母炼胶,可以解决纤维与橡胶的粘合,提高复合材料的力学性能,而且使芳纶更容易均匀分散于橡胶基体中,减少混炼时间。在橡胶混炼过程中直接加入粘合体系,例如:HRH体系、RH体系等,也可以改善纤维在基体中的分散与粘合,粘合体系在硫化过程中直接参与弹性体与短纤维的相互作用,提高短纤维与橡胶之间的结合力。

3.2 国内研究现状

国内现在的内绝热层材料还普遍采用丁腈/石棉体系和三元乙丙/石棉体系。无机填料和芳纶短纤维增强的三元乙丙橡胶内绝热层也有初步应用。

西安交通大学高聚物复合材料研究所^[14~17]对三元乙丙橡胶芳纶纤维烧蚀材料进行了研究。通过对不同含量单纯芳纶短纤维—EPDM—分散剂复合

材料烧蚀性能的研究得到了低烧蚀速度、低密度、不同硬度的烧蚀材料,同时初步探索了这类材料的烧蚀机理。在此基础上进行了混杂短纤维—EPDM—树脂体系的研究和多种抗烧蚀助剂的选择及 EPDM 的共混改性等方法改善烧蚀材料的烧蚀性能。但此类材料延伸率仍然较低,只有 45%,使用受到一定的限制。值得一提的是,他们将特种酚醛树脂与 EPDM 共混,一方面使烧蚀材料耐热耐燃,提高残碳率,改善成碳结构,进而提高抗烧蚀性能;另一方面,改善了纤维与橡胶的粘合状况,固化后机械强度高,性能稳定。

陕西非金属材料工艺研究所,也对芳纶/EPDM 绝热材料进行了研究,并取得了较好的材料性能。

湖北航天化学技术研究所开发的芳纶/EPDM 绝热材料已应用于某些型号的固体火箭发动机。

4 发展趋势

各种高性能纤维如:芳纶纤维、酚醛纤维、PAN 预氧化纤维、聚苯并咪唑纤维等的不断开发,为无石棉内绝热材料的研制提供了广泛的选材范围。但是,此类纤维大部分呈表面惰性,且易于缠结,给纤维在橡胶中的分散与粘合带来很多困难。通过对短纤维进行表面预处理,使纤维之间不宜缠结,而易于与橡胶基体结合,有望解决这一问题。随着短纤维预处理技术的不断开发,如:浸渍法^[18]、预分散体法^[19~21]、短纤维接枝法^[22,23]、氟气蚀刻法、D 法(处理时将辅料、粘合剂、短纤维等在特别处理器中处理 6 min,取出后干燥,即为均匀的预处理短纤维)^[24~26]等为短纤维与橡胶基体的界面控制提供广阔的前景,有望通过合适的预处理工艺,控制材料的微观结构,从而达到预期的性能指标。

另一方面,内绝热层材料主要是靠烧蚀机理进行热防护的,保证材料在烧蚀过程中具有致密、稳定的碳化层,对材料的耐烧蚀,抗高温燃气流冲刷至关重要。材料的残碳率越高,碳化层越致密,碳化与未碳化材料结合越牢固,则碳层在燃气流中就越不容易被冲刷掉,材料的耐烧蚀性能就越好。而材料的残碳率很大程度上取决于基体材料的选择,单纯使用橡胶作为绝热材料的基体很难达到较高的残碳率,采用与橡胶具有协同作用,残碳率较高,碳层较坚固的树脂或橡胶共混,有望得到高残碳率的基体材料^[10,11,27],从而改善材料的耐烧蚀性能。酚醛树

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

脂含有大量的苯环,含碳量高,烧蚀后形成的碳层致密、稳定,在烧蚀材料领域发挥着重要的作用。丁腈橡胶中的腈基与酚醛中的羟基有复杂的相互作用,材料相容性较好^[28]。如果在酚醛树脂固化温度以上进行共混,在机械作用下,橡胶分子链被剪切力切断,伴随有大量的游离基生成,游离基参与树脂的固化,这样橡胶外壳与树脂粒子表面会以稀少的化学键和分子间键相结合,橡胶—树脂粒子具有独特的分布,从而赋予硫化胶以高的强度指标^[29]。丁腈橡胶增韧酚醛树脂及酚醛树脂增强丁腈橡胶都有大量报道。用酚醛树脂改性丁腈橡胶作为内绝热材料的基体材料有望改善材料的成碳结构,提高残碳率,降低材料的烧蚀率,并保持一定的机械性能。可用于内绝热材料基体改性的材料还有糠酮树脂、聚碳酸酯树脂、特种酚醛树脂等。

5 结束语

随着人们对石棉致癌性的认识及高性能固体火箭发动机的不断研制,寻求一种非石棉纤维填充弹性体的柔性内绝热层材料势在必行。无石棉内绝热层材料多以不溶解不熔化,高温下只发生碳化且有良好隔热性能的合成纤维代替石棉作为抗烧蚀填充剂。这类材料今后的研究重点在于通过短切纤维的表面处理和基体改性等方法控制材料的微观结构,从而达到预期的性能指标。无石棉内绝热层材料的研究在理论上拓展了短纤维增强弹性体的研究领域,其产品的开发成功对我国航空航天等高科技工业的发展和产品的更新换代及环境保护具有重大的现实意义。

参考文献

- 1 王铮,胡永强等. 固体火箭发动机. 北京:宇航出版社,1993:229~238
- 2 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺. 北京:宇航出版社,1995:239~245
- 3 Santerre G M. Asbestos-free insulation development. AD-A178 233,1986;1:43~56
- 4 Junior Kenneth E,Byrd Junior James D. Aramid polymer and powder filler reinforced elastomeric composition for use as a rocket motor insulation. USP 4 492 779,1985-01-08
- 5 Herring Lies G. Elastomeric insulating materials for rocket motors. USP 4 501 841,1985-02-26
- 6 Arnold Frances. Fiber containing particulate elastomeric composition. USP 4 514 541,1985-04-30

- 7 Junior Kenneth E, Byrd James D, Hightower James O. Polybenzimidazole polymer and powder filler reinforced elastomeric composition for use as a rocket motor insulation. USP 4 600 732, 1986-07-15
- 8 Herring Liles G. Elastomeric insulating materials for rocket motors. USP 4 878 431, 1989-11-07
- 9 Rogowski Gregory S, Davidson Thomas F, Timothy Ludlow. Insulating liner for solid rocket motor containing vulcanizable elastomer and a bond promoter which is a novolac epoxy or a resole treated cellulose. USP 4 956 397, 1990-09-11
- 10 Davidson Thomas F, Spear Guy B, Ludlow Timothy L et al. Thermal insulation chemical composition and method of manufacture. USP 5 023 006, 1991-06-11
- 11 Suae-Chen Chang. Rocket motor insulation using phosphor-nitrilic elastomeric composition. USP 5 024 860, 1991-06-18
- 12 Guillot David G. Low density thermoplastic elastomeric insulation for rocket motors. USP 5 498 649, 1996-03-12
- 13 William Stephen, Salter Christi I, Hodges Gregory K et al. Cool insulator. USP 5 830 384, 1998-11-03
- 14 耿小鹏, 王有道. 芳纶短纤维增强 EPDM 弹性体及其烧蚀性能的研究. 材料工程, 1992; (8): 7~9
- 15 贲晓东, 吴碧荷. 用作固体火箭发动机壳体绝热层非石棉橡胶材料的研制. 见: 95 国际环境材料会议, 西安, 1995: 142~146
- 16 辜晓乐. P 纤维对芳纶增强 EPDM 弹性体及其烧蚀性能的研究. 西安交通大学毕业论文, 1991
- 17 贲晓东. 玻璃钢壳体内绝热层缠绕用芳纶—橡胶复合材料的配方研制及工艺探索. 西安交通大学毕业论文, 1995
- 18 Boustany K, Coran A Y. Preparation of discontinuous cellulose reinforced elastomer. USP 3 836 412, 1974-09-17
- 19 Leo T J, Johansson A H. Homogeneous predispersed fiber composition. USP 4 263 184, 1981-04-21
- 20 Edwards D C, Crossman J A. Mixing polymers and fibrous materials brit UK pat appl. GB 2 138 430. 1984-10-24
- 21 Crossman JA. Polymer-fiber mixture process. USP 4 543 377, 1985-09-04
- 22 袁静译. 用于织物增强橡胶制品的新型粘合体系. 橡胶译丛, 1989; (3): 21~26
- 23 龙志庭译. 电子照射对橡胶/纤维素纤维复合材料的物理性能的影响. 世界橡胶工业, 1998; 25(5): 37~41
- 24 张立群, 周彦豪, 李东红等. 尼龙和聚酯短纤维新预处理方法及其对复合材料性能的影响. 橡胶工业, 1994; 41(3): 132~137
- 25 张立群, 钦焕宇, 耿海萍等. 短纤维—橡胶复合材料的发展前景及 DA 系列预处理短纤维的介绍. 橡胶工业, 1996; 43(3): 138~142
- 26 张立群, 周彦豪, 李东红等. 短纤维新预处理方法对短纤维—橡胶复合材料的界面结构的影响及粘合机理. 橡胶工业, 1996; 41(7): 388~393
- 27 Setua D K et al. Characterization of elastomer blend and compatibility. J. Appl. Polym. Sci., 1999; 74(5): 480~489
- 28 邹得荣. 酚醛/石棉增强丁腈基烧蚀材料性能研究. 特种橡胶制品, 2001; 22(3): 21~22
- 29 什瓦尔茨 A, 金兹布尔 B H 著, 江伟译. 橡胶与塑料及合成树脂的并用. 北京: 化学工业出版社, 1981: 121~130

(编辑 马晓艳)

简 讯

《宇航材料工艺》通讯员网络重组大会于 2003 年 4 月 11 日~15 日在贵州省贵阳市召开。参加会议的有航天系统所属各院、局、基地及高等院校的 20 余名通讯员, 中国运载火箭技术研究院和刊物主办单位的有关人员也出席了会议。

会议由中国运载火箭技术研究院科技委常委巫世杰主持, 刊物主办单位航天材料及工艺研究所档案资料室主任刘乃华向大会报告了 4 年来《宇航材料工艺》期刊的办刊情况、编辑部的工作情况及通讯员网络的运转情况。大会还对《宇航材料工艺》通讯员章程修改稿进行了审定, 并就办刊工作广泛征求意见。大会决定: (1) 会后由《宇航材料工艺》编辑部根据大会提出的修改意见, 整理出《宇航材料工艺》通讯员章程正式稿, 并下发全体通讯员执行; (2) 由编辑部对代表们提出的对刊物及办刊工作的意见和建议进行分析、研究, 对其其中可行的建议在适当时机予以采纳; (3) 今后将每两年举办一次《宇航材料工艺》通讯员大会。在与会全体代表的共同努力下, 大会取得了圆满成功。

·本刊编辑部·

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期