

硅橡胶 /三元乙丙橡胶的绝热性能

韩忠强¹ 武德珍^{1,2} 齐胜利¹ 金日光¹ 吴战鹏^{1,2}

(1 北京化工大学材料科学与工程学院化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029)

(2 北京化工大学碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029)

文 摘 采用三元乙丙橡胶 (EPDM)对硅橡胶共混改性,制备了硅橡胶 /EPDM。对其烧蚀、力学和热性能进行了研究。结果表明:硅橡胶 /EPDM的线烧蚀率随 EPDM添加量增加而降低,当硅橡胶 /EPDM为 60/40时,由于材料烧蚀后表层形成了更加致密、坚实炭化层,其线烧蚀率达到 0.09 mm/s。EPDM /硅橡胶热性能高于 EPDM,其力学性能优于硅橡胶。

关键词 硅橡胶,三元乙丙橡胶,机械共混,烧蚀材料

Ablative Properties of Silicone Rubber/EPDM

Han Zhongqiang¹ Wu Dezhen^{1,2} Qi Shengli¹ Jin Riguang² Wu Zhanpeng^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science & Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract New silicone rubber/ethylene propylene diene rubber (SiR /EPDM) blended insulation materials for solid rocket motor were prepared by mechanical blending silicone rubber with EPDM. The insulations were characterized by liner ablation test. Mechanical properties and thermal properties were studied. Ablation test show that with increasing the content of EPDM in SiR /EPDM the linear ablative ratios decreased. When SiR /EPDM is 60/40, the linear ablative ratio decreased to 0.09 mm/s due to forming a relatively tough and rigid inorganic char layers. SiR /EPDM presents higher thermal stability in comparison with EPDM and better mechanical properties in comparison with silicone rubber respectively.

Key words Silicone rubber, EPDM, Blend, Insulation material

1 引言

高分子材料加工中,将两种或多种聚合物共混,然后通过交联反应使其形成互穿网络结构以发挥各自的结构优势,是对高分子复合材料进行改性的有效途径之一^[1]。硅橡胶内绝热材料以其具有较高的信号透过率、优良的耐烧蚀性能和抗高温燃气冲刷性能,使其成为固体火箭发动机和冲压发动机的重要内绝热材料品种^[2-3],然而,硅橡胶的较高密度、低强度和较差的界面粘接性能限制了它的应用;三元乙丙橡胶 (EPDM)以其力学性能好、密度低、热分解温度高

和较好的界面粘接性能,已经被广泛应用在固体火箭发动机上^[4-5],但是,EPDM内绝热材料存在高烟雾特性以及耐富氧燃气冲刷性差的缺点,限制了它在低特征信号固体火箭发动机或者冲压发动机中的应用。本文通过 EPDM对硅橡胶的共混改性,制备了硅橡胶 /EPDM,对其力学、热和烧蚀性能进行了研究。

2 实验

2.1 主要材料及配比

进口 EPDM,其他如苯基硅橡胶、气相白炭黑、无机纤维与助剂等均为市售。实验基础配方见表 1。

收稿日期:2009-05-04;修回日期:2009-07-23

作者简介:韩忠强,1980年出生,硕士研究生,主要从事聚合物基复合材料的研究工作。E-mail:zhongqiang1127@163.com

表 1 硅橡胶 /EPDM 基础配方

Tab 1 Basic formulations of silicone rubber/EPDM

份

编号	硅橡胶 /EPDM	无机纤维	白炭黑	碳化硅	阻燃剂	DCP	双 2, 5	其他助剂
1 [#]	100/0	10	30	15	21	1	1	8
2 [#]	80/20	10	30	15	21	1	1	8
3 [#]	70/30	10	30	15	21	1	1	8
4 [#]	60/40	10	30	15	21	1	1	8
5 [#]	50/50	10	30	15	21	1	1	8
6 [#]	0/100	10	30	15	21	1	1	8

2.2 性能测试

硅橡胶 /EPDM 的拉伸强度、伸长率按照 GB/T 528—1998,撕裂强度按照 GB/T 529—1999,用 DXLL-5000 型电子拉力试验机测定,拉伸速率为 500 mm/min,温度 20℃;线烧蚀率用氧-乙炔焰按照 GJB 323—1996 进行测试,烧蚀时间 20 s,质量烧蚀率利用 AL204 电子天平 (0.0001) 测量烧蚀后试样炭化层的质量,除以烧蚀时间计算得到;邵氏硬度在 LX-A 邵氏硬度计上按照 GB/T 531—1999 测定;TGA 采用德国耐驰公司 NETZSCH SAT 449C 热失重仪进行测试,程序升温速率为 10℃/min,空气气氛。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

由表 2 可以看出,硅橡胶 /EPDM 的拉伸强度等力学性能都有较大幅度提高。其中当硅橡胶 /EPDM 为 60/40 时,拉伸强度提高了 21%,伸长率提高了 36.86%,撕裂强度提高了 27.34%。同时二者之间在此共混比下具有良好的相容性;当硅橡胶 /EPDM 为 70/30 时,其拉伸强度比硅橡胶的还要低,这可能是由于在机械力作用下,EPDM 在硅橡胶中不能充分分散,使 EPDM 大分子以填料粒子的形式分散在硅橡胶相中,增大硅橡胶相分子链间距,使共混胶的共硫化程度降低,相界面层间力减弱。

表 2 硅橡胶 /EPDM 的力学性能

Tab 2 Mechanical properties of silicone rubber/EPDM

编号	拉伸强度 / MPa	伸长率 / %	撕裂强度 / kN·m ⁻¹	邵氏 A 硬度
1 [#]	4.06	140	15.3	71
2 [#]	4.18	151	15.9	72
3 [#]	3.85	89.0	9.94	78
4 [#]	4.92	192	19.4	81
5 [#]	4.92	137	23.9	80
6 [#]	9.94	135	35.1	77

3.2 热重分析

提高基体材料烧蚀后的成碳率,对改善耐烧蚀性

能有重要的作用^[6]。由图 1 可知,在 800℃ 时,EPDM、硅橡胶和硅橡胶 /EPDM 的残留量分别为 39%、49% 和 51%,这表明:通过 EPDM 对硅橡胶的共混改性,具有较高的质量保持率,这与表 2 的结果相一致。

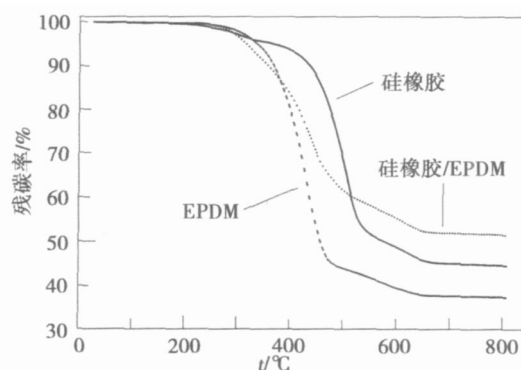


图 1 典型绝热材料的热失重曲线

Fig 1 TG curves of typical insulation materials

在图 1 中,硅橡胶和 EPDM 的最大热分解温度区间分别为 435~540℃、370~470℃,材料质量损失速率最快,分别为 35%、44%,而硅橡胶 /EPDM 最大热分解温度区间为 360~490℃,质量损失率仅为 27.30%,可见共混后虽然最大热分解温度较硅橡胶降低(在两者之间),但是质量损失率却大大降低,究其原因可能有两个:一是共混胶的微区相态结构对热性能有着重要的影响。在共混胶中形成以含量高的硅橡胶组分为“海相”,以含量低的 EPDM 为“岛相”的“海—岛结构”,其中海相结构对材料的热裂解温度起主要作用^[7],所以共混胶的热裂解温度比 EPDM 要高;二是热量向内部基体材料的传导速率与炭化层的堆积速率。即当炭层的堆积速率小于热传导速率时,材料就会在热量的急剧积聚下,质量热解速率增大,单位时间内质量损失就多,当炭层的堆积速率等于或超过热传导速率时,生成的炭层覆盖在基体表面,对原始层及热解层起到保护的作用,同时向外界辐射能量,降低热能向内部的传导,随着温度的升高,炭层含量增大,所以即使热解温度降低,质量损失量

却少。

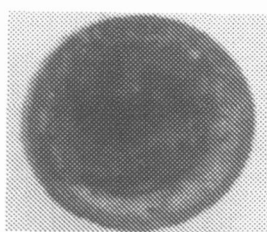
3.3 配比对烧蚀性能的影响

从表 3 可知, EPDM 的线烧蚀率较高 (0.200 mm/s 左右), 且烧蚀后炭层结构较为疏松 [图 2(a)], 炭层与 EPDM 基体粘接不牢, 通过调整 EPDM 的配方 (如调整有机、无机纤维和无机填料添加比例和用量等), 虽然在一定程度上可以改善 EPDM 的烧蚀性能和炭层结构, 但 EPDM 基体炭层疏松的不足使其难以满足高速固体火箭发动机或者冲压发动机燃烧室中富氧、高燃速燃气冲刷的苛刻条件对绝热材料性能的要求。与 EPDM 相比, 硅橡胶 (线烧蚀率为 0.140 mm/s) 具有较好的烧蚀性能, 绝热材料表面烧蚀后形成的炭层也较为坚硬, 与基体粘接性能较好, 不易剥落, 这对阻止高温燃气向绝热材料分解层和原始层的侵蚀燃烧起到了一定防护作用; 但是, 该炭层存在较多穿透性裂纹, 如图 2(b), 这尚不能完全阻止高温燃气对炭层以下绝热材料区进行侵蚀燃烧。因此, 优化绝热材料烧蚀后的炭化层结构, 如炭化层的厚度、强度和密实性等是提高火箭发动机内绝热材料烧蚀性能的有效手段。

表 3 硅橡胶 /EPDM 烧蚀性能

Tab 3 Ablative properties of silicone rubber/EPDM

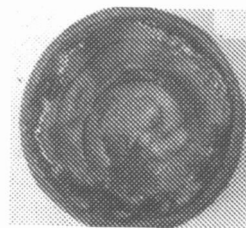
编号	线烧蚀率 /mm·s ⁻¹	质量烧蚀率 /mg·s ⁻¹	炭化层特点
1 [#]	0.140	26.9	不易脱落
2 [#]	0.120	37.9	不易脱落
3 [#]	0.115	36.5	不易脱落
4 [#]	0.090	33.9	不易脱落
5 [#]	0.110	13.8	不易脱落
6 [#]	0.200	脱落	疏松, 易脱落



(a) EPDM



(b) 硅橡胶



(c) 硅橡胶 /EPDM (60/40)

图 2 EPDM、硅橡胶、硅橡胶 /EPDM 烧蚀试样表现形貌

Fig 2 Morphology of ablative samples

将 EPDM 引入到硅橡胶后, 烧蚀后形成的烧蚀炭层较硅橡胶炭层密实、穿透性的微裂纹更少; 较 EPDM 的炭层更为坚硬、不易脱落, 优化了炭化层的结构与性能 (图 2); 同时, 这种炭化层能够较好地阻止高温热氧化性气体和热量向材料内部传递, 抑制大分子主链的热降解反应和重排; 并且硅橡胶 /EPDM 的烧蚀性能得到了显著提高。其中当硅橡胶与 EPDM 比例为 60/40 时, 硅橡胶 /EPDM 线烧蚀率为 0.09 mm/s, 烧蚀性能最好, 分别较硅橡胶、EPDM 线烧蚀率降低 35.70%、55.00%。在硅橡胶中引入 EPDM 显著改善了炭层结构与性能, 提高了绝热材料的烧蚀性能。

4 结论

(1) 采用共混工艺, 以过氧化物为共硫化剂, 通过 EPDM 对硅橡胶共混改性, 制备了用于固体火箭发动机具有较好烧蚀性能的硅橡胶 /EPDM, 其线烧蚀率随 EPDM 的添加量增加而降低, 当硅橡胶 /EPDM 为 60/40 时, 在材料烧蚀后表层形成更加致密、坚实的炭化层, 线烧蚀率达到 0.09 mm/s, 呈现较好的烧蚀性能。

(2) TGA 和力学性能测试表明, 硅橡胶 /EPDM 热性能高于 EPDM; 其力学性能优于硅橡胶。

参考文献

- 1 植村益次, 牧广 (日). 高性能复合材料最新技术. 第一版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1989: 223 ~ 224
- 2 David C Sayles Siloxane-based elastomeric interceptor motor insulation USP 4 953 476, 1990 - 09 - 04
- 3 Yoshio Oyumi Ablation characteristics of silicone insulation Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1998; 36: 233 ~ 239
- 4 赵晓莉, 岳红, 张兴航等. 三元乙丙橡胶绝热层绝热性能的研究综述. 材料科学与工程学报, 2005; 23 (2): 310 ~ 312
- 5 丘哲明. 固体火箭发动机材料与工艺. 第一版. 北京: 宇航出版社, 1995: 239 ~ 255
- 6 颜梅, 江金强, 施伟等. 有机硅绝热材料的研究进展. 有机硅材料, 2001; 15 (2): 24 ~ 27
- 7 齐嘉豪. 硅橡胶并用胶研究进展. 特种橡胶制品, 2008; 29 (2): 52 ~ 55

(编辑 吴坚)