

纤维结构对 EPDM 复合材料性能的影响

韩忠强 吴战鹏 武德珍

(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 对比了聚酰亚胺纤维、芳砜纶、芳纶纤维的热稳定性,并分别以这三种纤维为增强体,制备了短纤维填充的三元乙丙(EPDM)热防护复合材料,对该材料的耐烧蚀性能、碳化层结构、力学性能以及纤维在橡胶中的分散性进行了研究,结果表明聚酰亚胺纤维具有比芳砜纶、芳纶纤维更高的热稳定性和残碳率,由其填充的 EPDM 复合材料耐烧蚀性能最好,烧蚀深度为 0.8 mm。纤维在橡胶中的分散性与纤维结构有关,进而影响复合材料的力学性能以及碳化层结构特性。

关键词 纤维,聚酰亚胺,EPDM,烧蚀,复合材料

Effects of Fibers on The Properties of EPDM Composites

Han Zhongqiang Wu Zhanpeng Wu Dezhen

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

Abstract Ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) composites filled with polyimide fibers, polysulfonamide fibers, and Kevlar fibers were prepared by moulding method, respectively. The thermal stability of fibers, the ablative resistance, structures of char layers, and mechanical properties of EPDM composites, and the dispersion of fibers within EPDM were investigated. Results indicated that polyimide fibers show a better thermal stability and higher amount of residues than Kevlar and polysulfonamide fibers. Polyimide fibers greatly improved the ablative resistance of EPDM composites with ablative thickness of 0.8 mm. The mechanical properties of insulations were related with the dispersion of fibers within rubber phase influenced by the structures of fibers.

Key words Fibers, Polyimide, EPDM, Ablation, Composites

0 引言

短纤维填充的三元乙丙橡胶(EPDM)具有较低的密度和良好的耐烧蚀性能,是发动机燃烧室中的一种重要热防护复合材料。在高温烧蚀过程中,炭化的短纤维“镶嵌”在炭化残渣中,利用自身的结构特性“固结、增强”碳化层^[1]。然而,并不是所有的短纤维都能发挥对碳化层的“固结、增强”作用,这与纤维自身的结构特性以及纤维/基体界面性能有关^[2-3]。例如,以碳纤维、玻璃纤维为代表的无机纤维虽然具有极高的耐高温性能,但由于模量高、韧性差,在混炼加工中常被剪切的更短、甚至研碎成粉末,失去了其在高温烧蚀过程中应有的作用,同时它们与有机橡胶基体也具有较差的界面粘结性。而在芳香族聚酰胺类

有机纤维家族中,芳纶(Kevlar)和芳砜纶(PSA)两类纤维/浆粕在加工过程中呈现出独特的柔韧性,在 EPDM 复合材料中得到广泛应用^[4]。

芳香族聚酰亚胺(PI)纤维是分子结构中含有芳香酰亚胺环结构的高性能有机纤维,具有高比强度、高热分解温度、耐辐射和耐燃等优异性能,在航空、航天等领域具有重要应用价值^[5]。近年来,随着合成工艺技术的不断进步与成熟,这类纤维得到迅速发展并受到广泛关注。图 1 为三种纤维的化学结构式。和 Kevlar、PSA 纤维相比,PI 纤维在理论上具有相对较高的热性能,因而这对进一步提高复合材料的耐烧蚀性能是有利的。然而,关于 PI 纤维在发动机燃烧室热防护材料中的应用研究报道极少^[2]。为此,本

收稿日期: 2013-04-15

作者简介: 韩忠强,1980 年出生,博士,主要从事聚合物基复合材料研究。E-mail:zhongqiang1127@163.com

通讯作者: 吴战鹏, E-mail: wuzp@mail.buct.edu.cn

文利用实验室自制的 PMDA-ODA 型 PI 纤维^[6], 添加耐高温填料制备了具有优异耐烧蚀性能的 EPDM 热防护复合材料, 对 PI、Kevlar 和 PSA 三种纤维在材

料的加工性能、力学性能、热性能、耐烧蚀性能等方面进行了研究。

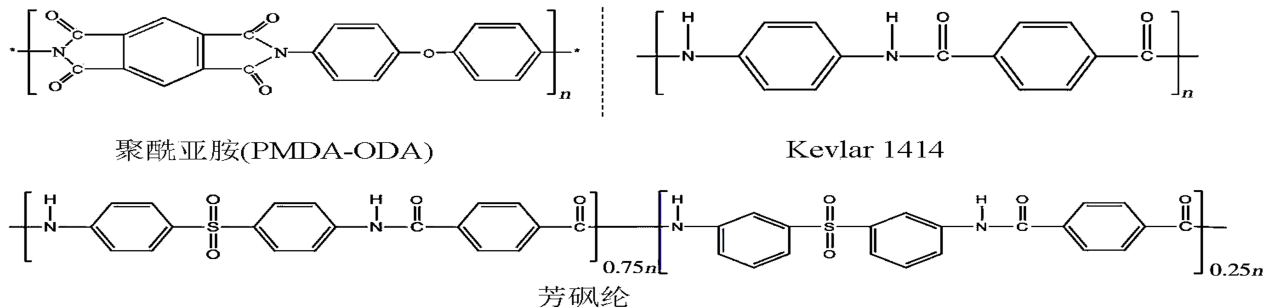


图1 PI、Kevlar、PSA 三种纤维的化学结构式

Fig. 1 Chemical structures of PI, Kevlar and PSA fibers

1 实验

1.1 主要原材料

PI 纤维(PMDA-ODA 型): 自制; PSA: 上海特安纶纤维有限公司; Kevlar: 江门市六方特种纤维开发有限公司; EPDM: 中国石油吉林石化公司; 气相白炭黑: 沈阳化工厂; 硫化剂、活性剂、其他填料等均为市售。

1.2 实验设备及表征仪器

试验室用开炼机: 江都市新真威试验机械有限公司; 平板硫化机: 江都市新真威试验机械有限公司; 氧乙炔烧蚀仪: 国产; 热失重分析仪(Q50): 美国 TA 仪器; 电子拉力试验机(Sans): 美特斯工业系统(中国)有限公司; 扫描电镜(S-4700): 日本日立; 数码光学显微镜(Motic DM-BA200-C): Motic(厦门)仪器有限责任公司。

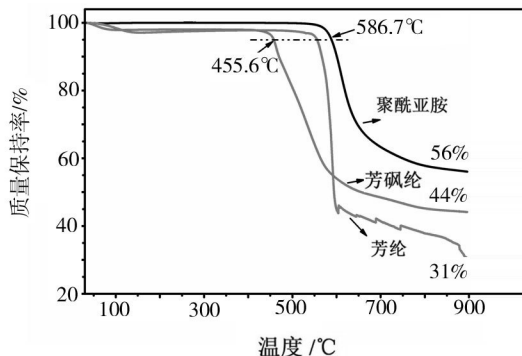
1.3 性能测试

材料的热稳定性采用热失重分析仪测试; 拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T528—2009 测试, 拉伸速率为 500 mm/min; 材料拉伸断面的微观形貌采用扫描电镜(SEM)表征; 纤维在 EPDM 中的分散性采用数码光学显微镜表征。

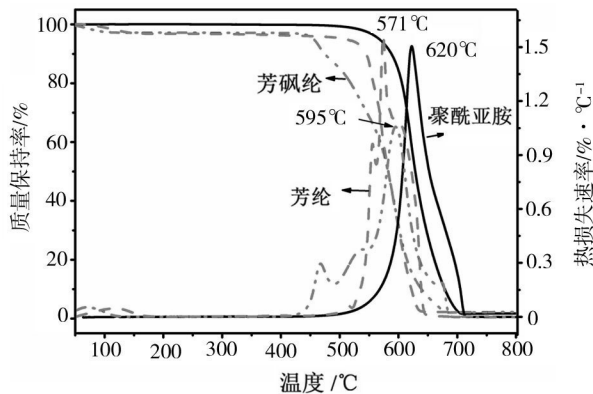
2 结果与讨论

2.1 三种纤维热稳定性分析

图 2 为 PI、Kevlar、PSA 在氮气和空气环境中的热稳定性。如图 2 (a) 所示, PI 纤维质量损失 5% 时的热裂解温度为 586.7℃, 比 PSA 纤维提高了 29% 左右; 同时, 由图 2 (b) 可知, PI 纤维最大热分解温度为 620℃, 远高于 PSA (595℃) 和 Kevlar (571℃), 这表明 PI 纤维具有优异的热稳定性和抗氧化能力, 远优于 Kevlar 和 PSA 纤维。分析原因, 这与其分子结构有关, 如图 1 所示, PI 分子链中含有大量的苯环和芳酰亚胺环结构, 分子链刚性大、键能较高, 而 PSA 和 Kevlar 分子链仅为芳酰胺结构。



(a) N_2 , 10°C/min



(b) 空气, 20°C/min

图2 PI、Kevlar、PSA 的热失重曲线

Fig.2 Thermo-gravimetric curves of PI, Kevlar and Polysulfonamide

另外, PI 纤维在 900℃ 时的残碳率高达 56%, 远高于 PSA (44%) 和 Kevlar (31%) [图 2 (a)]。纤维较高的残碳率有利于热防护材料表面碳化层的形成, 从而提高材料的耐烧蚀性能。

2.2 纤维对 EPDM 复合材料耐烧蚀性能的影响

相同添加量纤维的 EPDM 复合材料耐烧蚀性能如表 1 所示。其中, 利用烧蚀深度表征材料耐烧蚀性能的优劣, 烧蚀深度数值越大, 表明材料的耐烧蚀性

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 6 期

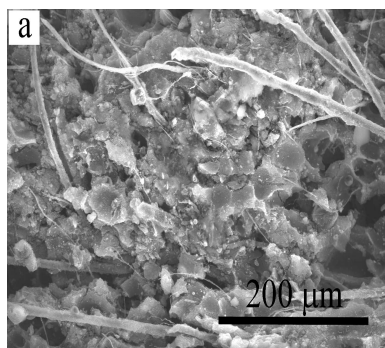
能越差。不含纤维的 EPDM 复合材料烧蚀深度为 4 mm,烧蚀过程中碳化层因不能抵挡燃气冲刷而发生脱落,失去对内部材料的热防护。添加 10 phr 纤维后,EPDM 复合材料的线烧蚀深度急剧下降,均低于 2 mm 左右,同时形成完整的碳化层覆盖于复合材料表面,这表明三种纤维均能提高 EPDM 复合材料的耐烧蚀性能,改善碳化层的抗燃气冲刷能力。但是,复合材料耐烧蚀性能提高的程度对纤维种类有较大的依赖性,其中 PI 优于 Kevlar 和 PSA 两种纤维,这与其热稳定性变化相一致。由图 3 可知,PI 和 Kevlar 两种

纤维使 EPDM 复合材料烧蚀后形成不同的碳化表面层结构。例如,炭化的 PI 纤维贯穿于碳化层中,增强了已形成的碳化层强度,从而复合材料碳化层表面较为密实、完整;而同等实验条件下,由于 Kevlar 相对低的热稳定性并不能使已碳化的物质有效固定,导致内部大量基体裂解产生挥发性气体,逸出后在表面形成大量的孔洞。多孔的碳化层很难有效隔绝或延缓外界热量向材料内部裂解区的传递,因而 Kevlar/EPDM 的耐烧蚀性能较差。这也表明纤维是通过优化碳化层结构来提高复合材料的耐烧蚀性能。

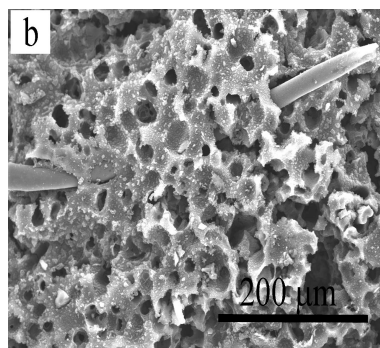
表 1 纤维种类(10 份)对 EPDM 复合材料烧蚀和力学性能的影响

Tab. 1 Effects of fibers (10 phr) on the anti-ablative and mechanical properties of EPDM composites

纤维种类	烧蚀深度/mm	碳化层宏观形貌	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
不含纤维	4.0	脱落	14	790
PI	0.8	完整、坚硬、无片层状	10	626
PSA	1.2	完整、坚硬、稍微片层	9	666
Kevlar	1.8	完整、疏松、片层状	12	94



(a) PI 纤维



(b) Kevlar 纤维

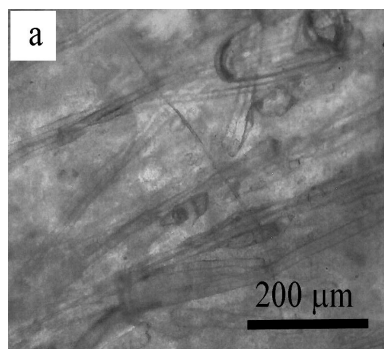
图 3 EPDM 复合材料碳化层表面 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the surface of char layer of EPDM composites

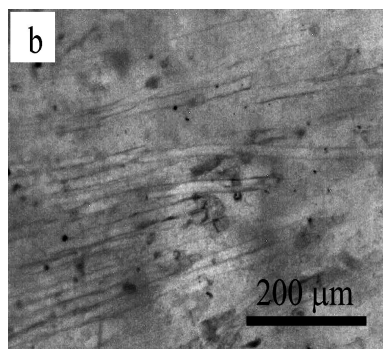
2.3 纤维在 EPDM 中的分散性

短纤维在橡胶中的分散性、取向性以及与其基体的界面结合强度对短纤维—橡胶复合材料的力学性能

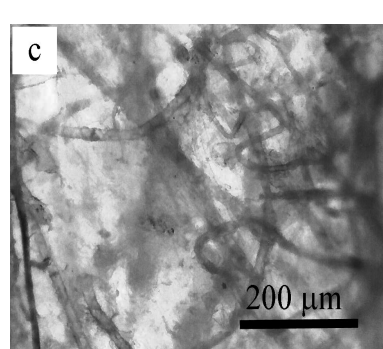
具有较大的影响。图 4 为 PI、PSA、Kevlar 在 EPDM 中的分散性照片。



(a) PI



(b) PSA



(c) Kevlar

图 4 PI、PSA、Kevlar 在 EPDM 中的分散性

Fig. 4 Dispersion of PI, PSA and Kevlar fibers within EPDM matrixes

如图 4 所示,PI 和 PSA 纤维均能较好分散于 EPDM 中,且在加工过程中未出现“棉结”聚集现象,

而 Kevlar 较难分散于 EPDM 中,存在缠结现象并且纤维在橡胶中的取向性较差。由三种纤维分子结构可知(图 1),PI 纤维分子中含有大量的含氧基团和醚键结构,PSA 分子链中的砒基具有强吸电子效应,这对提高纤维与基体的界面相容性具有重要作用,而 Kevlar 分子链中的惰性苯环基团与酰胺基团间的“共轭效应”屏蔽了酰胺基团的活性,使纤维表面呈化学惰性结构,再者,Kevlar 表面结晶度较高,几乎没有无定形区,因而与基体界面相容性差、分散困难。

2.4 纤维对 EPDM 复合材料力学性能的影响

相同含量纤维的 EPDM 复合材料拉伸强度和断裂伸长率如表 1 所示。PI/EPDM 和 PSA/EPDM 复

合材料具有适中的拉伸强度和较高的断裂伸长率,而 Kevlar/EPDM 复合材料具有较高的强度和极低的断裂伸长率,这进一步证明 Kevlar 与 EPDM 基体间具有较差的界面性能、分散性能和取向性能。再者,从三种复合材料拉伸断面 SEM 照片可知(图 5),三种纤维在基体中均存在不同程度的“拔出”现象,但是纤维自身形貌发生巨大变化,特别是 Kevlar。例如, Kevlar 在基体内存在明显的劈裂、断裂和原纤化细丝,这严重影响了纤维对基体的增强效应以及烧蚀过程中纤维的“固结、增强”碳化层能力,同时无规取向的细丝纤维极易形成应力集中物,导致材料过早断裂、失效。

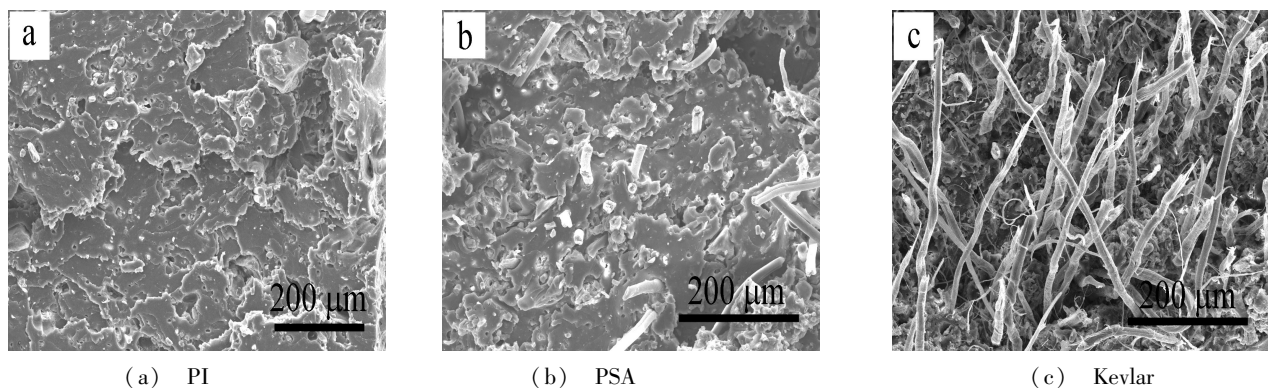


图 5 三种纤维填充的 EPDM 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the fracture-surface of EPDM insulations filled with different fibers

3 结论

(1)热失重测试表明本实验所用的 PI 纤维具有较高的热稳定性、抗氧化能力以及最终残碳率,远优于 PSA 和 Kevlar 两种纤维;900℃ 时的残碳率依次为:PI > PSA > Kevlar。

(2)烧蚀过程中,PI、PSA、Kevlar 优化了 EPDM 复合材料的碳化层结构,提高了材料的耐烧蚀性能,但碳化层性能与纤维结构有关。

(3)PI 和 PSA 比 Kevlar 更易于在 EPDM 基体中分散,其复合材料具有较高的拉伸强度和断裂伸长率。

参考文献

[1] 徐义华,胡春波,李江,等.纤维和 SiO₂ 填料对 EPDM 复合材料烧蚀性能影响的实验研究[J].西北工业大学学报,2010,28(4):491-496

[2] Han Zhongqiang, Qi Shengli, Liu Wei, et al. Surface modified polyimide fiber-filled ethylene-propylene-diene monomer insulations for a solid rocket motor: processing, morphology, and properties [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(3): 1284-1290

[3] Jia Xiaolong, Li Gang, Sui Gang, et al. Effects of pre-treated polysulfonamide pulp on the ablation behavior of EPDM composites [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 112:823-830

[4] 宋月贤,郑元锁,袁安国,等.芳纶短纤维增强橡胶耐烧蚀柔性绝热层材料的研究进展[J].橡胶工业,2011,48(11):697-699

[5] 杨军杰,孙飞,张国慧,等.腈纶聚酰亚胺短纤维的性能极其应用[J].高科技纤维与应用,2012,37(3):57-60

[6] 武德珍,牛鸿庆,齐胜利,等.一种聚酰亚胺纤维的制备方法[P].中国专利,CN201110058299.2,2011-03-11

(编辑 任涛)