

耐低温无石棉绝热层研制

陈蓉 宋博 伏玲 寇朝辉

(西安航天化学动力厂,西安 710025)

文 摘 通过添加含卤-锑的阻燃剂、芳纶纤维和增塑剂,研制了一种耐低温无石棉的丁腈绝热层配方(TI506)。研究了芳纶纤维和增塑剂对绝热层静态烧蚀性能和 T_g 的影响,对绝热层材料力学性能、比热容、热导率等性能进行了测试。结果表明:芳纶纤维浆粕用量为10~15份、芳纶短纤维用量为4~6份时,绝热层烧蚀性能最佳,线烧蚀率达到 $45 \mu\text{m/s}$,所选增塑剂DOS用量为10份、DBP或ATBC用量为20份时, T_g 可达 -40°C ,芳纶纤维制备的丁腈绝热层力学性能及烧蚀性能优良,并满足固体火箭发动机耐 $-40\sim 60^\circ\text{C}$ 的环境。

关键词 芳纶纤维,玻璃化转变温度,绝热层,烧蚀性能

中图分类号:TQ336.8

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.008

Preparation of Low Temperature-Resistant and Non-Asbestos Insulation

CHEN Rong SONG Bo FU Ling KOU Zhaohui

(Xi'an Aerospace Chemical Propulsion Factory, Xi'an 710025)

Abstract A low temperature-resistant and non-asbestos NBR insulation formula named TI506 was preparation by using fire retardant agent containing halogen-Sb, aramid fiber and plasticizer. The effect of content of aramid fiber on erosion performance of the insulation was investigated. The effect of content of plasticizer on glass transition temperature(T_g) of NBR insulation was also studied. The results showed that the optimum linear erosion rate is $45 \mu\text{m/s}$ when the content of aramid fiber pulp is 10 to 15 portions and the content of aramid fiber staple is 4 to 6 portions, and when the content of plasticizer DOS is 10 portions, DBP or ATBC is 20 portions, T_g of the NBR insulation can reach -40°C . In addition, mechanical performance, specific heat capacity and conduction coefficient were tested respectively. The results showed that mechanical and erosion performances of the NBR insulation by using aramid fiber are excellent, and it made solid rocket engines endure the condition with the temperature from -40°C to 60°C .

Key words Aramid fiber, Vitrification temperature, Insulation, Erosion performance

0 引言

固体火箭发动机使用的丁腈绝热层主要采用丙烯腈含量约40%的丁腈橡胶作基体,属于高丙烯腈丁腈橡胶,虽然具有较好的耐油性、耐磨性、耐热老化性,但随着丙烯腈含量(15wt%~50wt%)的增加,其耐寒性能降低^[1]。为保证绝热层材料满足耐低温要求,需采用丙烯腈含量25wt%~30wt%的中丙烯腈丁腈橡胶为绝热层材料基体,添加增塑剂,使绝热层的低温性能满足环境要求。

丁腈类绝热层材料的原料之一石棉为致癌物,2008年为国内禁用物,目前采用加入芳纶纤维的方法来提高绝热层的耐烧蚀和抗冲刷性能^[2-3],国内外

也开展了相应的研究工作。

本文主要采用添加芳纶纤维、增塑剂,研制一种耐低温无石棉的丁腈绝热层,以满足固体发动机的使用和贮存要求。

1 试验

1.1 原材料

丁腈橡胶、芳纶纤维、气相白炭黑、硫磺、氧化锌、增塑剂、卤-锑阻燃剂和硫化促进剂等均为市售;DBP分子量278.35,为毒害品;ATBC分子量402.3,最主要的特点是无毒、无臭,是世界公认的环保增塑剂^[4],可以替代DBP,不影响绝热层材料的力学性能和烧蚀性能。DOS分子量426.7,作为多种合成橡胶

的低温增塑剂,对橡胶的硫化无影响,挥发性低,既有优良的耐寒性,又有较好的耐热性、耐光性和电绝缘性。中丙烯腈含量及丁腈橡胶性能见表1。

表1 中丙烯腈及丁腈橡胶主要指标及引用标准

Tab.1 Major index and referenced criterion of NBR insulation with medium acrylonitrile

项目	挥发分 /%	总灰分 /%	结合丙 烯腈/%	生胶门尼 黏度/MS	T_g /°C
技术指标	≤0.80	≤1.00	25~30	30~45	-46
测试 标准	GB/T6737 —1997	GB/T4498 —1997	SH/T1157 —1997	GB/T 1232.1 —2000	

1.2 制备工艺

将丁腈橡胶塑炼放置24 h后,再与氧化锌、阻燃剂、气相白炭黑、增塑剂、芳纶纤维、硫磺等在开放式炼胶机上混炼均匀,薄通、出片。混炼胶停放12 h后装模硫化,硫化温度(160±5)°C,硫化时间30~60 min。

选用芳纶纤维浆粕与两种不同的芳纶短纤维(进口与国产)分别展开石棉替换技术研究,芳纶纤维浆粕为进口的(表面经处理),芳纶短纤维为国产(长度3 mm)和进口(长度5 mm)的。

1.3 性能测试

- (1)拉伸强度和断裂伸长率:按Q/Gz 371进行。
- (2)烧蚀性能:按GJB323A—1996进行。
- (3)密度:按QJ917A—1997进行。
- (4)扯离强度:按Q/G173,Φ25 mm试样拉伸法进行。
- (5)邵氏硬度:按GB/T531—1999测定。
- (6)线胀系数:按GJB770A—1997进行。
- (7)比热容:按GJB770A—1997进行。

2 结果与讨论

2.1 卤-锶阻燃剂的用量对丁腈橡胶性能的影响

取卤-锶阻燃剂质量份数配比为5:10;8:16;10:20。测试混炼胶的线烧蚀率及力学性能结果见表2。

表2 阻燃剂的用量对绝热层性能的影响

Tab.2 Effects of content of fire retardant agent on perform of insulation

阻燃剂配比 用量/份	线烧蚀率 / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	拉伸强度 /MPa	断裂伸 长率/%	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
含锶阻燃剂:含溴阻燃剂=5:10	112	7.06	630	1.19
含锶阻燃剂:含溴阻燃剂=8:16	98	7.86	706	1.21
含锶阻燃剂:含溴阻燃剂=10:20	104	7.93	685	1.23

从表2可看出,卤-锶阻燃剂用量对线烧蚀率和宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第3期

力学性能的影响均不明显,考虑到密度因素,取含锶阻燃剂5份、含溴阻燃剂10份为试验的最佳用量。

2.2 芳纶纤维(短纤和浆粕)对绝热层材料性能的影响

2.2.1 芳纶纤维浆粕对绝热层性能的影响

添加不同量的芳纶纤维浆粕,制备丁腈绝热层,其含量对性能影响见表3和图1。

表3 芳纶纤维浆粕用量对绝热层性能的影响

Tab.3 Effects of content of aramid fiber pulp on perform of insulation

纤维含量 /份	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	线烧蚀率 / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
10	1.19	6.12	694	175
15	1.18	6.04	630	149
20	1.18	5.34	403	160
25	1.17	5.11	137	202
30	1.16	4.96	27	227
35	1.16	4.56	35	245

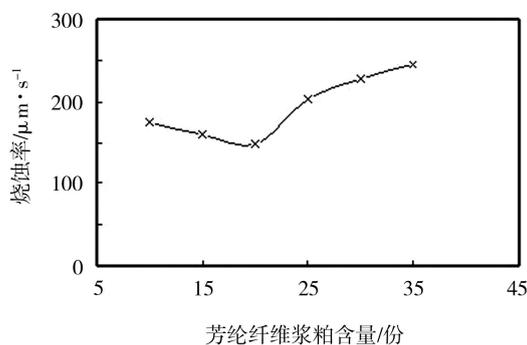


图1 芳纶纤维浆粕含量对烧蚀率的影响

Fig.1 Effects of content of aramid fiber pulp on linear erosion rate
可看出,加入芳纶纤维浆粕的绝热层材料的烧蚀性能较好,绝热层混炼工艺优于芳纶短纤维。

2.2.2 国产芳纶短纤维对绝热层性能的影响

添加不同量的国产芳纶短纤维制备绝热层性能见表4和图2。

表4 芳纶短纤维(国产)用量对绝热层性能的影响

Tab.4 Effects of content of aramid fiber staple (domestic) on perform of insulation

纤维含量 /份	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	线烧蚀率 / $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
4	1.19	7.93	771	98
6	1.19	8.71	696	45
8	1.18	6.66	378	114
10	1.17	5.10	220	131
12	1.17	4.96	185	144
15	1.16	4.20	47	130

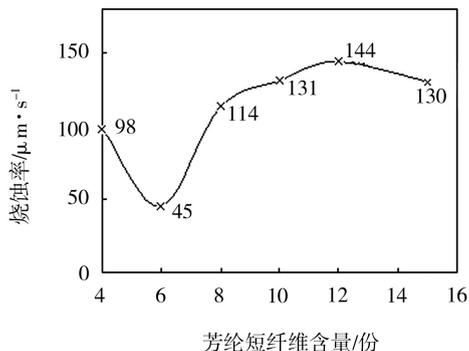


图2 芳纶纤维(国产)含量对烧蚀率的影响
Fig.2 Effects of content of aramid fiber staple(domestic) on linearosion rate

在绝热层中加入芳纶纤维可以起到固结碳层和提高橡胶耐烧蚀、耐冲刷的作用,芳纶纤维的加入可以明显降低混炼胶的线烧蚀率,但其极强的极性会与橡胶分子产生氢键,在提高材料强度的同时,其主纤维上有较多的分叉(图3),产生编制、缠结作用,大大的降低了材料的伸长率,混炼胶中的纤维以杂乱形式存在,纤维含量超过一定比例时,橡胶含量降低,线烧蚀率升高,耐冲刷性下降^[5]。所以用量必须控制在一定的范围内,当芳纶纤维浆粕用量为10~15份、芳纶短纤维用量为4~6份时,线烧蚀率最佳,其力学性能也满足指标要求,并且工艺性能较好。

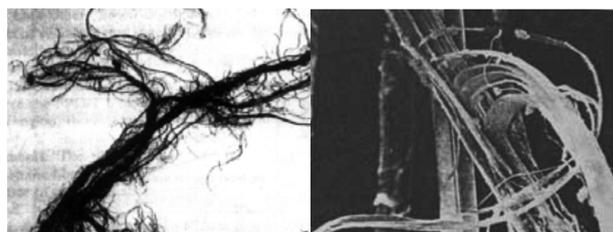


图3 芳纶纤维显微结构

Fig.3 Aramid fiber microstructure

2.2.3 进口芳纶短纤维对绝热层性能的影响

添加不同量的进口芳纶短纤维制备绝热层,性能见表5和图4。

表5 芳纶短纤维(进口)用量对绝热层性能的影响

Tab.5 Effects of content of aramid fiber staple(import) on perform of insulation

纤维含量/份	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	拉伸强度/ MPa	伸长率/%	线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
4	1.19	7.06	747	90
6	1.18	7.28	638	54
8	1.19	6.11	425	121
10	1.17	5.82	303	139
12	1.17	5.09	158	119
15	1.16	4.77	78	133

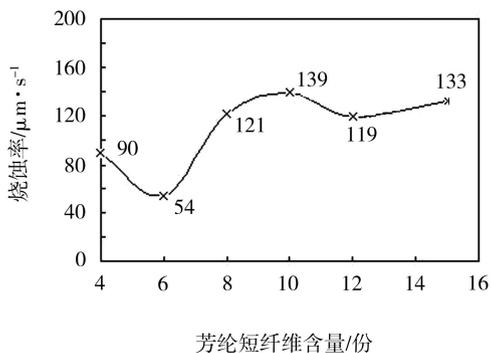


图4 芳纶短纤维(进口)含量对烧蚀率的影响
Fig.4 Effects of content of aramid fiber staple(import) on linearosion rate

进口的芳纶短纤维与国内生产短纤维比较,绝热层的力学性能、烧蚀性能和工艺性能基本相当。

2.3 增塑剂对绝热层 T_g 的影响

固体火箭发动机一般要求耐-40~60℃的环境,特别是耐-40℃对推进剂、包覆层、绝热层提出了较为苛刻的要求^[6],试验中采用增塑剂份数分别为10、15、20份,进行 T_g 的测试,结果见表6。

表6 增塑剂用量对绝热层 T_g 的影响

Tab.6 Effects of content of plasticizer on T_g of insulation

增塑剂用量/份	$T_g/^\circ\text{C}$		
	DBP	DOS	ATBC
10	-36.8	-40.65	-36.7
15	-38.4	-45.85	-39.7
20	-40.6	-	-40.9

从表6可看出,DBP或ATBC的加入量为20份时, T_g 可达-40℃;DOS的加入量为10份时, T_g 可达-40℃左右。

2.4 界面粘接工艺试验

对耐低温无石棉绝热层材料(TI506)与金属壳体之间(K/J)、绝热层与绝热层之间(K/J/J)、绝热层与包覆层之间(K/J/B)、金属壳体/绝热层/包覆层/药浆之间(K/J/B/Y)进行了粘接试验,数据见表7,断裂界面见图5。

表7 耐低温无石棉绝热层(TI506)的粘接性能

Tab.7 Adhesion performances of low temperature-resistant and non-asbestos insulation(TI506)

粘接模式	指标	扯离强度/ MPa
K/J	≥ 3.0	4.24
K/J/J	≥ 3.0	4.21
K/J/B	≥ 1.8	2.19
K/J/B/Y	≥ 0.72	1.05

从表7得出以下结论:

TI506材料K/J、K/J/J、K/J/B、K/J/B/Y的粘接宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第3期

强度均满足性能指标。



图5 断裂界面

Fig. 5 Fracture interface

2.5 综合性能

耐低温无石棉绝热层(TI506)的综合性能见表8。

表8 耐低温绝热层(TI506)综合性能¹⁾

Tab.8 Comprehensive properties of low temperature-resistant and non-asbestos insulation (TI506)

数据 来源	ρ /g·cm ⁻³	σ_m /MPa	ε_b /%	γ_m /mm·s ⁻¹	T_g /°C	邵氏 硬度	
指标	≤1.30	6.0~12.0	200~800	≤0.20	≤-40		
实测	1.19	8.71	696	0.045	-40.6	69	
	σ_{m1} /MPa	σ_{m2} /MPa	σ_{m3} /MPa	σ_{m4} /MPa	λ (RT) /W·(m·K) ⁻¹	cv (RT) /kJ·(kg·K) ⁻¹	α (80°C) /K ⁻¹
	≥3.0	≥3.0	≥1.8	≥0.72	-	-	-
	4.24	4.21	2.19	1.05	0.164	1.371	7.699×10 ⁻⁵

注:1) σ_{m1} 为 K/J、 σ_{m2} 为 K/J/J、 σ_{m3} 为 K/J/B、 σ_{m4} 为 K/J/B/Y 的扯离强度。

3 结论

耐低温无石棉绝热层材料采用的阻燃纤维,具有高强度、高模量、高韧性、出色的热稳定性和抗老化

性,替代了致癌物质石棉,提高了生产安全性,有效降低了绝热层材料的氧乙炔线烧蚀率(烧蚀率达到 45 $\mu\text{m/s}$)。所选用的增塑剂,增塑效率高,挥发性低,渗出性低,耐寒性能优越,提高了绝热层材料的耐低温性能。

采用芳纶纤维代替石棉纤维制备的耐烧蚀丁腈绝热层,当芳纶纤维浆粕用量为 10~15 份、芳纶短纤维用量为 4~6 份时,绝热层烧蚀性能最佳,线烧蚀率达到 45 $\mu\text{m/s}$,所选增塑剂 DOS 用量为 10 份时、DBP 或 ATBC 用量为 20 份, T_g 可达 -40°C,力学性能及烧蚀性能优良,并满足固体火箭发动机耐 -40~60°C 的环境,有望成为固体火箭发动机燃烧室耐低温无石棉丁腈内绝热层材料。

参考文献

- [1] 聂恒凯主编. 橡胶材料与配方[M]. 北京:化学工业出版社,2009
- [2] 张崇耿,张新航,李强,等. J210-8 绝热层的研制及其应用[J]. 宇航材料工艺,2007,37(1):35-36
- [3] 张崇耿,南博华,张新航,等. 芳纶纤维和丁腈橡胶体系耐烧蚀胶料的性能[C]//中国宇航学会固体火箭推进第24届年会论文集,2007:289-290
- [4] 蒋平平主编. 环保增塑剂[M]. 北京:国防工业出版社,2009
- [5] 陈蓉,罗江凤,伏玲,等. 金属壳体新型围口绝热材料的研制[C]. 航天四院技术创新与拓展科技论文集,2011:164-165
- [6] 张崇耿,王红丽,李强,等. 芳纶纤维和丁腈橡胶体系绝热层新配方的研制[J]. 固体火箭技术,2008,31(6):635-636

(编辑 李洪泉)