

# 硅橡胶涂覆织物的阻燃和烧蚀性能

毛科铸 罗丽娟 梁馨 方洲 唐一壬

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 为了提高硅橡胶涂覆织物的阻燃和烧蚀性能,本文采用在硅橡胶组分中添加阻燃剂的方法,制备出新型阻燃硅橡胶涂覆织物,对其阻燃性能与烧蚀性能进行测试,并与军用硅橡胶涂覆织物进行对比分析。实验结果表明:新型阻燃硅橡胶涂覆织物 W-1 和 W-2 的阻燃性能分别优于军用硅橡胶涂覆织物 J-1 和 J-2,氧指数更高,续燃时间更短;两者的烧蚀性能比较接近,阻燃硅橡胶涂覆织物的氧乙炔烧蚀试验的停车时温度略低、最高温升却略高,且烧蚀层、完好层相近。

**关键词** 柔性烧蚀耐热材料,硅橡胶,阻燃,复合材料,氧乙炔烧蚀

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.05.007

## Flame Retardant Property and Ablation Property of Flexible Ablation Thermal Protection Material

MAO Kezhu LUO Lijuan LIANG Xin FANG Zhou TANG Yiren

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In order to improve the flame retardant property and ablation property of silicone rubber coated fabrics, the new flame retardant silicone rubber coated fabrics were made by adding the flame retardant in the silicone rubber, and the flame retardant property and ablation property of them were tested and comparatively analyzed with military silicone rubber coated fabrics. The result shows that the flame retardant property of new flame retardant silicone rubber coated fabrics W-1 and W-2 are better than military silicone rubber coated fabrics J-1 and J-2 obviously with the oxygen index higher; the ablation property of two kinds of silicone rubber coated fabrics are similar, the temperatures of discontinue heating of the former are lower, but the highest temperatures are higher, and the ablation phenomenon are similar.

**Key words** Flexible ablation thermal protection material, Silicon rubber, Flame retardant, Composite material, Oxyacetylene ablation

### 0 引言

柔性烧蚀耐热材料是一种纤维增强型树脂基复合材料,由硅橡胶基体材料、功能型填料和增强纤维骨架材料等组成<sup>[1-4]</sup>,主要形式为硅橡胶涂覆织物,按厚度可分为1型、2型、3型和4型。柔性烧蚀耐热材料因为其结构匹配性好、安装灵活、结构收纳比小,在火箭、导弹和航天飞行器上的应用十分广泛<sup>[5-6]</sup>,通常以防热裙的形式,用于保护在高温工作环境下的可活动性部件,例如作为导弹底部热防护层,承受燃气流的作用,或用作裙部燃烧室内衬以及摇摆发动机底部的柔性防热裙等。美国土星一号第一级(S-1)

是由八台发动机组成,其中内圈四台发动机固定不动,外圈四台是摇摆发动机,而这四台发动机与防热板之间便连有柔性防热裙,这些防热裙是由柔性防热材料制成,包括浸有硅橡胶的纤维布,隔热毡和反射热量的反射涂层等;同样,国内多种导弹武器和运载火箭也都采用柔性烧蚀耐热材料作为热防护结构<sup>[7-10]</sup>。因此,柔性烧蚀耐热材料作为航天领域的特殊功能性材料,具有十分重要的应用价值。

目前最为常用的军用硅橡胶涂覆织物(J-1和J-2)在使用过程中容易出现起飞瞬间着火的现象。在硅橡胶组分中添加阻燃剂,可以有效提高硅橡胶涂

收稿日期:2017-04-26

第一作者简介:毛科铸,1987年出生,博士,工程师,主要从事柔性耐热材料研究。E-mail:maokezhu@163.com

覆织物的阻燃性能<sup>[11-16]</sup>,但对其烧蚀性能有何影响,未见相关报道。本文选择在硅橡胶中添加一种复配阻燃剂,制备出新型阻燃硅橡胶涂覆织物(W-1和W-2)测试其阻燃与烧蚀性能,并与军用硅橡胶涂覆织物进行对比分析,进一步探索其在柔性烧蚀防热领域的应用前景。

## 1 材料与测试

### 1.1 原材料

军用硅橡胶涂覆织物 1 型, J-1 (厚度 0.28 mm), 北京华腾橡塑乳胶制品有限公司; 军用硅橡胶涂覆织物 2 型, J-2 (厚度 1.60 mm), 北京华腾橡塑乳胶制品有限公司; 甲基乙烯基硅橡胶, 工业级, 中蓝晨光化工研究院; 复配阻燃剂, 工业级, 市售; 硅橡胶 J, 工业级, 北京华腾橡塑乳胶制品有限公司; 二月桂酸二丁基锡, 分析纯, 天津化学试剂一厂。

### 1.2 阻燃硅橡胶涂覆织物的制备

在甲基乙烯基高温硫化硅橡胶中加入一定含量复配阻燃剂和固化剂等组分, 搅拌混合均匀后备用。将玻璃纤维布放入成型模具中, 再将配制好的硅橡胶倒入成型模具中, 合模, 130℃ 高温固化成型, 可得到阻燃硅橡胶涂覆织物, 根据不同的模具, 可制备出两种不同厚度的硅橡胶涂覆织物 W-1 和 W-2。若将搅拌均匀的混合物直接高温固化, 可获得硅橡胶 W。

### 1.3 测试方法

硅橡胶涂覆织物的阻燃性能按照 GB/T 5454—1997 和 GB/T 5455—2014 进行试验。硅橡胶涂覆织物的热重分析 (TGA) 采用美国铂金埃尔默公司 Perkin Elmer Pyris 1 热重分析仪进行测试, 空气气氛, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度为 30 ~ 900 °C。硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能参照标准 GJB 2620 进行试验, 烧蚀试验在氧乙炔焰烧蚀装置上进行, 试样尺寸为直径 39 mm, 烧蚀试验条件为: 前 70 s 热流密度为 167 kJ/m<sup>2</sup>, 后 60 s 热流密度为 377 kJ/m<sup>2</sup>, 其中硅橡胶涂覆织物 (1 型) 的试样组合件层数为 16 层; 硅橡胶涂覆织物 (2 型) 的试样组合件层数为 3 层。采用 EKO 热导率测试仪测试材料的室温热导率, 测试标准为 GB/T 10295—2008 绝热材料稳态热阻及有关特性的测定采用热流计法; 比热容测试按 GJB 330A—2000 进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅橡胶涂覆织物的阻燃性能

本文对硅橡胶涂覆织物 J-1、J-2 和 W-1、W-2 的阻燃性能进行测试和对比分析, 具体数据如表 1 所示。通过对比不难看出, 相比于军用硅橡胶涂覆织物 J-1, 新型阻燃硅橡胶涂覆织物 W-1 的氧指数提升了 34.6%, 续燃时间缩短 92.9%, 阴燃时间缩短

10.9%; 相比于 J-2, W-2 的氧指数提高了 83.72%, 续燃时间从 105.3 s 降为 0, 阴燃时间缩短 93.60%。与此同时, 阻燃硅橡胶涂覆织物 W-1 和 W-2 的阻燃性能均已达到国家建筑用阻燃织物的一级标准, 所以这种新型阻燃硅橡胶涂覆织物的阻燃性能显著优于军用硅橡胶涂覆织物。

表 1 硅橡胶涂覆织物的阻燃性能

Tab.1 Flame retardant property of silicone rubber coated fabrics

材料	氧指数 /%	续燃时间 /s	阴燃时间 /s	损毁长度 /mm
J-1	24.0	36.5	4.6	0
W-1	32.3	2.6	4.1	0
J-2	21.5	105.3	17.2	0
W-2	39.5	0	1.1	0
阻燃织物一级标准 GB 20286—2006	≥32.0	≤5.0	≤15.0	≤150

为了进一步研究其阻燃机理, 本文对两种硅橡胶涂覆织物中具有代表性的硅橡胶 J 和 W 进行热稳定性分析, 其 TGA 曲线如图 1 所示。

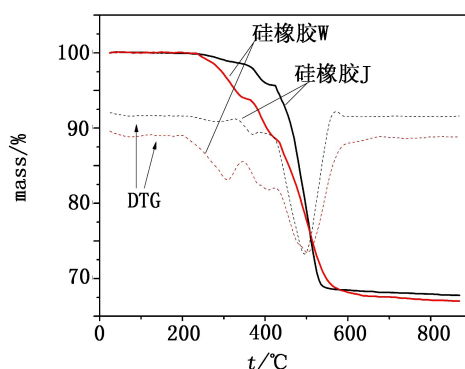


图 1 两种硅橡胶的 TGA 曲线

Fig.1 TGA clues of two silicon rubber

这两种硅橡胶的主要成分均为甲基乙烯基硅橡胶, 不同的是硅橡胶 W 中添加了复配阻燃剂。由图 1 中曲线可以看出, 两者的热分解行为有明显区别。通过对比分析可知, 硅橡胶 J 的  $T_d^5$  为 375.81 °C, 比硅橡胶 W (328.07 °C) 高 47.74 °C, 说明硅橡胶 J 的热稳定性更好。

另一方面, 硅橡胶 J 的热分解只有两个阶段, 两个最大热分解速率峰温分别为 380.67、504.85 °C, 第一个阶段是硅橡胶侧链的有机基团会被氧化分解成小分子物, 同时引起交联脆化现象, 第二个阶段是硅橡胶主链解扣式降解以及侧链的—Si—C—会裂解, 同时生成甲烷小分子, 最后生成二氧化硅<sup>[12]</sup>。而 W

的热分解曲线出现三个峰温,分别为 313.81、391.44、505.62℃,说明硅橡胶 W 的热分解更加复杂,分为三个阶段,第一个阶段是阻燃剂的吸热脱水过程,发生在 220~360℃<sup>[11-16]</sup>,第二个和第三个阶段是硅橡胶的降解过程,发生在 360~580℃之间,相比于硅橡胶 J,分别升高了 10.77 和 0.77℃。这是因为硅橡胶 W 采用硼酸盐与氢氧化物协同配合的阻燃体系,硼酸盐含结晶水,受热分解时吸热,氢氧化物受热高温下脱水释放水汽可吸收部分烟雾,两者共同作用可使材料的表面温度降低,还可以稀释氧气浓度,从

而降低聚合物的降解速度,使硅橡胶的最大热分解速率峰温升高;其次,硼酸盐分解所得固体产物与氢氧化物受热分解产生的氧化物一起在聚合物基质表面形成熔断隔热层,促进了材料燃烧时的脱水吸热、成炭过程,体现出优异的阻燃作用。

## 2.2 硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能

这两类硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能见表 2,氧-乙炔焰停止对试样表面加热后,由于热传导的作用,停车后温度会继续升高,然后下降,存在最高温升,因此记录了停车时温升、最高温升和最高温升时间。

表 2 硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能

Tab. 2 Ablation property of silicone rubber coated fabrics

材料	层数	停车时温度/℃	最高温升/℃	最高温升时间/s	烧蚀层数	影响层数	完好层数
J-1	16	185	209	170	8	3	5
W-1	16	177	216	180	7	3	6
J-2	3	155	178	182	2	0	1
W-2	3	144	180	200	2	1	0

由表 2 可知,与军用硅橡胶涂覆织物相比,阻燃硅橡胶涂覆织物的停车时温升更低,意味着通过化学反应和烧蚀带走的热量更多,这主要是由于阻燃硅橡胶涂覆织物中的复配阻燃剂在受热过程中会发生吸热脱水,能吸收更多的热量;但是阻燃硅橡胶涂覆织物的最高温升却更高,这是由于这两类硅橡胶涂覆织物的热物理性能有一定区别,具体数据见表 3,W-1 和 W-2 的热导率分别高于 J-1 和 J-2,而前者的比热容分别低于后者。所以,在氧乙炔烧蚀停车后,热量仍不断向内传导,前者的最高温升更高,最高温升时间更长。

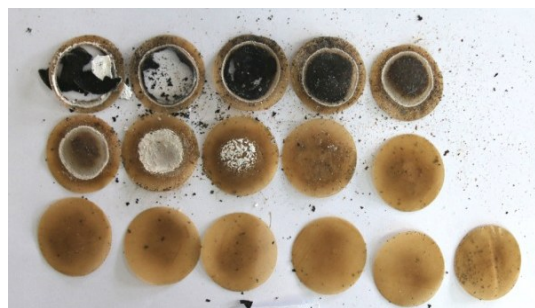
随后,通过对比分析这两类硅橡胶涂覆织物的烧蚀现象可知,它们的烧蚀性能区别不大。如图 2 所示,W-1 的烧蚀层为 7 层,比 J-1 少 1 层,影响层数相同,而完好层则多 1 层,说明 W-1 的烧蚀性能较 J-1 有微弱的优势。

表 3 硅橡胶涂覆织物的热物理性能

Tab. 3 Thermal physical property of silicone rubber coated fabrics

材料	热导率/W·(m·K) <sup>-1</sup>	比热容/J·(g·K) <sup>-1</sup>
J-1	0.2	1.4
W-1	0.4	1.2
J-2	0.2	1.5
W-2	0.3	1.3

同样,与 J-2 相比,W-2 的停车时温升更低,意味着通过烧蚀带走的热量更多,并且烧蚀层数与 J-2 一样;W-2 的影响层比 J-2 多 1 层,如图 3 所示,W-2 的第三层迎火面中心位置出现类似水泡状鼓起,这是由于硅橡胶在受热时阻燃剂脱水释放水汽,并向外膨胀。



(a) J-1



(b) W-1

图 2 两种 1 型硅橡胶涂覆织物的烧蚀结果

Fig. 2 Ablation results of two kinds of silicone rubber coated fabrics



(a) J-2



(b) W-2

图3 两种2型硅橡胶涂覆织物的烧蚀结果

Fig. 3 Ablation results of two kinds of silicone rubber coated fabrics

综合分析,这两类硅橡胶涂覆织物的最高背温、烧蚀现象非常接近,说明复配阻燃剂的添加并没有显著影响硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能和防热效率,但可以大幅提高其阻燃性能。

### 3 结论

(1)新型阻燃硅橡胶涂覆织物的阻燃性能明显优于军用硅橡胶涂覆织物,W-1和W-2的氧指数分别高于J-1和J-2,前者的续燃、阴燃时间以及损毁长度更短,尤其是续燃时间大幅降低,并且该阻燃硅橡胶涂覆织物(W-1和W-2)的阻燃性能均达到国家建筑用织物的一级标准。

(2)硅橡胶J的起始分解温度比硅橡胶W高47.74℃,说明其热稳定性更好,同时也需要达到更高的温度才开始进行热分解和烧蚀;硅橡胶W的热分解分为三个阶段,第一个阶段是阻燃剂的吸热脱水过程,第二和第三个阶段是硅橡胶的降解过程,最大热分解速率峰温分别为391.44和505.62℃,相比于硅橡胶J,分别升高了10.77和0.77℃,体现出良好的阻燃性能。

(3)与军用硅橡胶涂覆织物相比,阻燃硅橡胶涂覆织物的停车时温升均更低,但隔热性能较差,最高温升略高,不过均区别不大;两类硅橡胶涂覆织物的烧蚀现象也比较接近,说明复配阻燃剂的添加并没有显著影响硅橡胶涂覆织物的烧蚀性能和防热效率。

### 参考文献

[1] 李仲平. 防热复合材料发展与展望[J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 1-5.  
 [2] 张春梅, 杜华太, 庞明磊, 等. 柔性烧蚀材料研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(4): 55-58.  
 [3] 张士俊. 纺织柔性热防护材料[J]. 北京纺织, 2001, 22(2): 40-44.  
 [4] 苏芳, 孟宪红. 三种典型热防护系统发展概况[J]. 工艺与材料, 2006(10): 57-60.

[5] HUGHES S, WARE J, DEL CORSO J, et al. Deployable aeroshell flexible thermal protection system testing[C]//20<sup>th</sup> AIAA Aerodynamic Decelerator Systems Technology Conference and Seminar. Reston: AIAA, 2009: 2926-2931.

[6] BERTIN J J, CUMMINGS R M. Fifty years of hypersonics: where we've been, where we're going[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2003, 39(6): 511-536.

[7] 沈娟, 李舰. 高超声速飞行器的防热材料与防热结构进展[J]. 工艺与材料, 2013(1): 86-89.

[8] 夏刚, 程文科, 秦子增. 充气式再入飞行器柔性热防护系统的发展状况[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(6): 1-4.

[9] 胡继东, 左小彪, 冯志海. 航天器热防护材料的发展概述[J]. 航天返回与遥感, 2011, 32(3): 88-91.

[10] 石振海, 李克智, 李贺军, 等. 航天器热防护材料研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2007, 21(8): 15-19.

[11] 郭建华, 罗昆, 曾幸荣. 氢氧化铝填充型阻燃硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54(8): 471-474.

[12] 孙名伟, 刘涛, 马凤国. 阻燃硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2014, 28(4): 326-333.

[13] YANG L, HU Y, LU H, et al. Morphology thermal and mechanical properties of flame-retardant silicone rubber/montmorillonite nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(6): 3275-3280.

[14] ZHUO A L, DONG A, JIAO C M, et al. Synergistic effects between red phosphorus and alumina trihydrate in flame retardant silicone rubber composites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2013, 42(6): 239-243.

[15] LAOUTID F, FERRY L, LOPEZ A M, et al. Red phosphorus/aluminum oxide compositions as flame retardants in recycled poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation & Stability, 2003, 82(2): 357-363.

[16] CHEN A F, BANG Y H, GUO F, et al. Study on flame retardant-based on aluminum hydroxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(4): 948-954.