

EPDM/CR 并用橡胶绝热层性能研究

凌玲¹ 严文聪² 陈雯¹ 周俊¹ 任雯君¹

(1 湖北航天化学技术研究所, 襄阳 441003)

(2 西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

文 摘 不同种类的橡胶并用是提高制品性能的有效途径之一。通过在三元乙丙橡胶(EPDM)中混入部分氯丁橡胶(CR),研究了并用橡胶绝热层性能的影响规律。结果表明,在EPDM橡胶中并用适量CR橡胶可以改善其性能。当EPDM/CR并用橡胶中CR用量不大于30份时,并用橡胶的硫化特性、耐热性能和拉伸力学性能可以得到明显改善,而并用橡胶的玻璃化转变温度、制备工艺等基本特性并不会发生本质改变;此外,烧蚀试验结果表明,CR橡胶的混入增加了基材烧蚀后在芳纶纤维表面的沉积量,有利于提高绝热层的耐烧蚀性能;应用结果表明,EPDM/CR并用橡胶绝热层的拉伸强度和烧蚀性能优于单一EPDM橡胶绝热层。

关键词 三元乙丙橡胶绝热层,氯丁橡胶,拉伸性能,烧蚀性能

中图分类号:V255

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.05.006

Study on The Performance of EPDM/CR Blending Insulation

LING Ling¹ YAN Wencong² CHEN Wen¹ ZHOU Jun¹ REN Wenjun¹

(1 Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003)

(2 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

Abstract Blending different kinds of rubber was one of the effective ways to improve the properties of products. By blending part of chloroprene rubber (CR) into EPDM rubber, the influence law of blending insulation properties was studied. The results show that, properties can be improved by blending CR with EPDM rubber. When the content of CR is no more than 30 parts by weight, the vulcanization properties, heat resistance and tensile properties of the blended rubber can be improved obviously. And the glass transition temperature, preparation technology and other basic characteristics of rubber blends do not change substantially. In addition, the ablation test results show that the addition of CR increases the deposition amount on the surface of aramid fiber after ablative substrate, which is beneficial to improve the ablative resistance of insulation. The application results show that the tensile strength and ablation performance of EPDM/CR blending insulation is better than that of the single EPDM rubber insulation.

Key words EPDM insulation, Chloroprene rubber, Tensile property, Ablation property

0 引言

近年来我国航天事业不断发展,对发动机内绝热材料的耐烧蚀性能、力学性能等提出了更高的要求。受原材料品种、性能和加工技术的制约,单一橡胶与功能填料间的复配技术已难以研制出综合性能更优的绝热材料。除了继续研制合成新的橡胶基材和功能填料之外,国内外的研究结果也表明,将不同种类的橡胶加以混并用是一条卓有成效的改善绝热层综合性能的技术途径^[1]。绝热材料的多种橡胶并用一般是指在某种橡胶基材中加入不同种类规格

的另外一种橡胶,以达到改善力学性能、优化加工工艺性能、调节固化网络、降低成本等目的。国外见诸报道的此类绝热层有三元乙丙橡胶与聚异戊二烯并用、三元乙丙橡胶与硅橡胶并用、三元乙丙橡胶与氯丁橡胶并用等多种类型^[2-3]。

三元乙丙橡胶(EPDM)绝热层由于具有较低的密度和较好的耐高温、耐烧蚀性能,是目前国内外战略、战术导弹发动机中应用最为广泛的绝热层品种^[4-8],但EPDM绝热层也因其非极性的分子特性而存在自黏和互黏性差、力学性能偏低等缺点。氯丁

收稿日期:2021-12-06;修回日期:2022-04-15

第一作者简介:凌玲,1971年出生,研究员,主要从事固体火箭发动机材料与工艺研究工作。E-mail:lling@21cn.com

橡胶(CR)属于自补强性橡胶,具有很高的拉伸强度和断裂伸长率,同时,CR还具有优良的耐老化性能和优异的阻燃性,隔绝火焰即自行熄灭^[9],因此,将EPDM与CR并用后可使共混橡胶兼具二者的优异性能^[10-11],国外的同类产品已作为耐烧蚀材料应用于固体火箭发动机的燃烧室中,是一种较为理想的耐烧蚀材料。如美国赫克里斯公司生产的MX-3发动机和“德尔它7925”运载火箭的捆绑助推发动机中都应用了该类绝热层,绝热层的密度为1.1 g/cm³,拉伸强度≥10 MPa,伸长率≥400%,在低速和高速气流下均具有优良的耐烧蚀性能,可用于后封头和圆筒段。

国外在并用橡胶绝热层领域的研究非常广泛,研究成果已成功应用于型号武器中。目前国内的绝热层研究和应用仍是以单一橡胶品种为主,EPDM绝热层在实际应用时仍存在密度、力学性能和烧蚀性能难以兼顾的问题,仅仅依赖功能填料进行配方调节有时也不能完全满足使用要求,因此,有必要探索新的技术途径,研制出综合性能更优的绝热材料,以满足背景型号的应用需求。

本文研究EPDM/CR并用体系中CR用量对绝热层耐热性能、工艺性能、力学性能等的影响规律,以期改善绝热层综合性能提供一条新途径。

1 实验

1.1 主要原材料

三元乙丙橡胶(EPDM),J4045,第三单体乙叉降冰片烯(ENB)含量8%,中石油吉林石化分公司;氯丁橡胶(CR),SN32,山纳合成橡胶有限责任公司;氧化锌(ZnO),工业级,兰州黄河锌镁纳米材料研究所;氧化镁(MgO),工业级,青岛鸿辉化工有限公司;过氧化二异丙苯(DCP),工业级,国营太仓塑料助剂厂;气相白炭黑(HL-380、HL-200),工业级,宜昌汇富硅材料有限公司;芳纶短纤维,芳纶1414,长度为5~6 mm,中蓝晨光化工研究院;其他如碳纤维、石棉纤维和 Armoc 纤维等填料若干。

1.2 仪器设备

- XK-160 开放式炼胶机;
- XLB-D500*500/1000 橡胶平板硫化机;
- MDR-2000 型无转子硫化仪;
- UTM 型力学拉伸试验机;
- 2980 型动态热机械分析仪;
- SDT Q600 型差热-热重联用仪;
- YS-2 型氧-乙炔烧蚀;
- JSM-6360LV 扫描电子显微镜。

1.3 试样制备

在开炼机上将EPDM塑炼后混入CR,二者混合均匀后加入其他填料助剂混炼均匀,出片备用。在宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第5期

平板硫化机上按照不同试样要求制备相应的力学性能、烧蚀性能等硫化试样。

硫化条件:160 °C×5 MPa×30 min。

1.4 性能测试

按照《固体发动机燃烧室内绝热、衬层材料拉伸试验》开展20 °C,100 mm/min拉速条件下的绝热层力学性能测试;按照《烧蚀材料烧蚀试验方法》测试绝热层的烧蚀性能;按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试绝热层的硫化特性。

2 结果与讨论

2.1 并用橡胶的基本性能

按照表1配方组成制备EPDM/CR并用橡胶,考察了并用橡胶的基本性能变化情况。

表1 试验配方组成

试样编号	EPDM	CR	MgO	ZnO	DCP
1 [#]	100	0	4	5	3
2 [#]	90	10	4	5	3
3 [#]	80	20	4	5	3
4 [#]	70	30	4	5	3
5 [#]	60	40	4	5	3

2.1.1 并用橡胶的硫化特性

CR用量对并用橡胶硫化特性的影响结果见表2,CR用量对并用橡胶正硫化时间及扭矩的影响分别如图1、图2所示。

表2 硫化特性¹⁾

试验编号	t_{90}/min	$T_{\text{max}}/\text{N}\cdot\text{m}$	$T_{\text{min}}/\text{N}\cdot\text{m}$	$\Delta T/\text{N}\cdot\text{m}$
1 [#]	33.62	2.507	1.616	0.891
2 [#]	18.22	2.150	1.294	0.856
3 [#]	14.54	2.108	1.218	0.890
4 [#]	13.90	1.972	1.127	0.845
5 [#]	13.86	1.940	1.075	0.865

注:1)试验条件为160 °C×1 h。

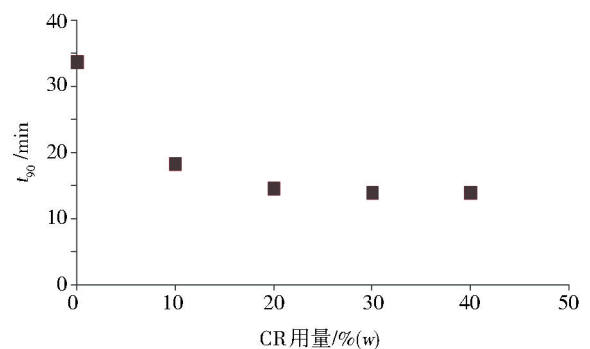


图1 CR用量对并用橡胶正硫化时间的影响

Fig. 1 Effect of CR content on vulcanization of rubber blend

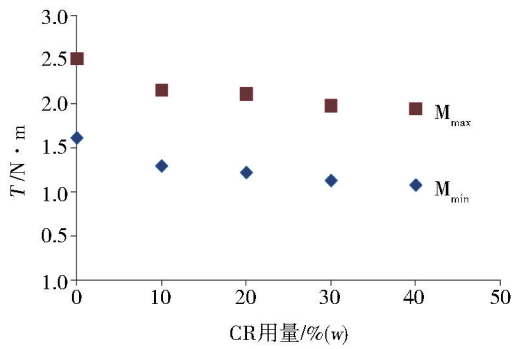


图2 CR用量对并用橡胶扭矩的影响

Fig. 2 Effect of CR content on vulcanizing torque of rubber blend

表2和图1、图2结果表明,CR的加入明显降低了并用橡胶的正硫化时间、最大扭矩和最小扭矩,而扭矩差无明显变化;当CR用量大于20份时,并用橡胶的正硫化时间和扭矩降幅趋缓。

2.1.2 并用橡胶的热失重

CR用量对EPDM/CR并用橡胶升温过程热效应的影响规律见图3。

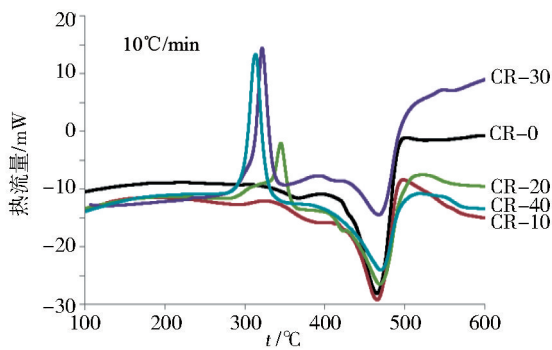


图3 不同CR用量时并用橡胶的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of blended rubber with different CR content

图3结果表明,EPDM只在460 °C附近有一个吸热失重峰,该反应峰对应着EPDM的主体失重峰,随着CR的混入,并用橡胶在320 °C附近又出现一个放热反应峰,该反应峰对应着CR的主体失重峰;CR用量越大,失重峰面积越大,且逐渐向低温区移动。CR用量对并用橡胶热失重曲线的影响规律见图4。从图4可看出,与图3的DSC曲线相对应,EPDM只在460 °C附近有一个失重台阶,随着CR的混入,并用橡胶在320 °C附近又出现了一个失重台阶。

320 °C附近的失重台阶主要是CR释放出HCl和大部分主体结构分解^[12],随着温度升高至460 °C附近,EPDM大部分主体结构也逐渐开始发生分解。

并用橡胶热失重率的数值分析见表3和图5。

表3和图5结果表明,随着CR用量增加,并用橡胶在320 °C附近的第一级失重率逐渐增加,在460 °C附近的第二级失重率逐渐减少,这与并用橡胶中EPDM和CR的并用比例相关。研究结果还表明,CR

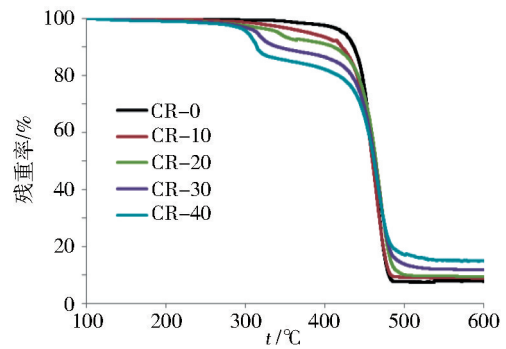


图4 并用橡胶的热失重曲线

Fig. 4 Thermo-gravimetric curves of blended rubber

表3 CR用量对并用橡胶热失重率的影响

Tab. 3 Effect of CR content on thermo-gravimetric ratio of rubber blend

试验编号	第一级(320 °C)失重率/%	第二级(460 °C)失重率/%	总失重率/%
1#	0	92.24	92.24
2#	6.11	85.24	91.35
3#	7.50	75.69	83.19
4#	10.71	66.95	77.66
5#	14.22	56.94	71.16

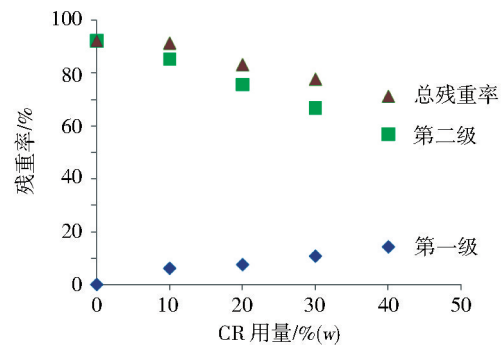


图5 CR用量对并用橡胶热失重率的影响

Fig. 5 Effect of CR content on thermo-gravimetric ratio of rubber blend

的混入减少了并用橡胶的总失重率,即并用橡胶的热稳定性得到了提高。EPDM中有较多C—H键,在高温下的平均烧蚀失重很大,当CR用量为20份时,并用橡胶的总失重率由92.24%降至83.19%,热解残炭率由7.76%提高至16.81%,残炭率增幅达117%。这可能是由于EPDM和CR在高温下生成了耐热性能更好的物质结构。

2.1.3 并用橡胶的玻璃化转变温度

CR用量对EPDM/CR并用橡胶玻璃化转变温度的影响规律见图6和表4。

图6和表4结果表明,在试验的范围内,CR的加入对并用橡胶的玻璃化转变温度影响较小,但是当用量达到40份时,并用橡胶出现了两个玻璃化转变

温度,其中温度较高(T_{g2})的对应的是CR的玻璃化转变温度。

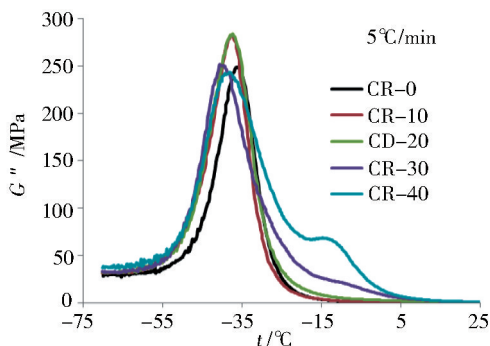


图6 CR不同用量时并用橡胶的玻璃化转变峰

Fig. 6 Glass transition peaks of rubber blends with different CR content

表4 CR用量对并用橡胶玻璃化转变温度的影响

Tab. 4 Effect of CR content on glass transition temperature of rubber blend

试验编号	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	试验编号	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$
1#	-41.78	-	4#	-45.73	-
2#	-43.18	-	5#	-43.64	-24.52
3#	-43.18	-			

2.1.4 并用橡胶的力学性能

CR用量对并用橡胶力学性能的影响研究结果见图7。图7结果表明,随着CR用量增加,并用橡胶的拉伸强度明显增加,CR的加入能改善并用橡胶的伸长率,但当CR用量大于30份时,继续增加CR用量,并用橡胶的伸长率增幅减缓。

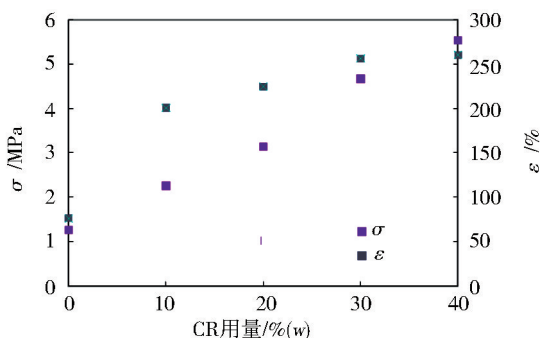


图7 CR用量对并用橡胶力学性能的影响

Fig. 7 Effect of CR content on mechanical properties of rubber blend

2.1.5 并用橡胶的相容性

EPDM和CR的溶解度参数不接近[EPDM为 $16.4(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,CR为 $19.2(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$]^[13],EPDM为非极性的主链饱和橡胶,CR为含有极性Cl原子的主链不饱和橡胶,两者的极性也不同,是热力学不相容体系。

不同共混比EPDM/CR硫化胶的DSC分析结果也表明,当CR用量达到40份时,并用橡胶出现了两个玻璃化转变温度(图6),分别对应于EPDM和CR

的玻璃化转变温度,这表明共混物中的确存在两相结构。但是,当CR用量不大于30份时,并用橡胶只有一个对应于EPDM的玻璃化转变温度,表明基体材料仍以EPDM为主,即EPDM为连续相,CR为分散相,并用体系的基本特性与EPDM相近。

综合上述研究结果,当EPDM/CR并用橡胶中CR用量不大于30份时,并用橡胶的硫化特性、热失重性能和拉伸力学性能可以得到明显改善,而并用橡胶的玻璃化转变温度、制备工艺等基本特性并不会发生本质改变。因此,建议并用橡胶中CR的用量不大于30份。

2.2 常用填料对EPDM/CR并用橡胶性能的影响

2.2.1 纤维的影响

在无纤维填充时,橡胶基材烧蚀形成的炭层不够致密,容易被冲刷脱落,难以取样分析,因此试验中通过在并用橡胶中填充不同种类的纤维,以考察炭层在纤维表面的附着情况。

试验配方组成见表5。

表5 试验配方组成

试样编号	Tab. 5 Composition of test formulas								份数
	EPDM	CR	MgO	ZnO	DCP	芳纶纤维	碳纤维	石棉纤维	
6#	80	20	4	5	3	10	0	0	0
7#	80	20	4	5	3	0	10	0	0
8#	80	20	4	5	3	0	0	10	0
9#	80	20	4	5	3	0	0	0	10

纤维种类对并用橡胶力学性能和烧蚀性能的影响试验结果见表6。表6结果表明,纤维对并用橡胶的力学性能和烧蚀性能有很大影响,在试验的几种纤维中,添加芳纶纤维后并用橡胶的耐烧蚀性能是所有试验配方中最优的;但纤维的加入也明显降低了并用橡胶的力学性能,还需通过补强来改善。

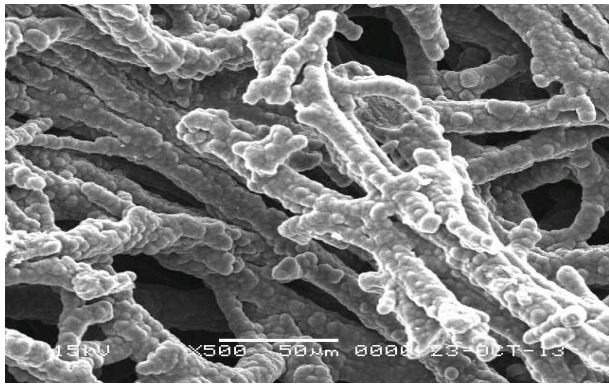
表6 纤维品种对并用橡胶性能的影响

Tab. 6 Influence of fiber varieties on properties of blended rubber

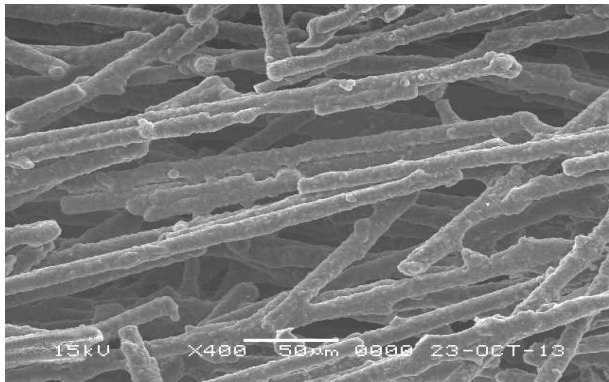
试验编号	σ/MPa	$\delta/\%$	线烧蚀率/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
6#	8.15	26.7	0.135
7#	4.36	59.1	0.175
8#	3.03	130.3	0.217
9#	11.23	17.5	0.229

几种纤维填充于EPDM/CR中烧蚀后的电镜扫描照片见图8。芳纶纤维在单一EPDM中的烧蚀形态对比见图9。

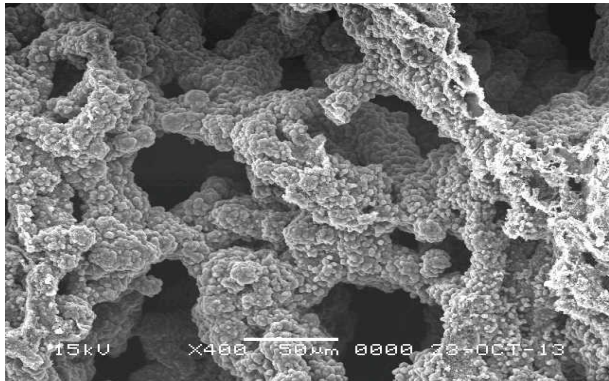
图8结果表明,高温烧蚀后,并用橡胶在试验的



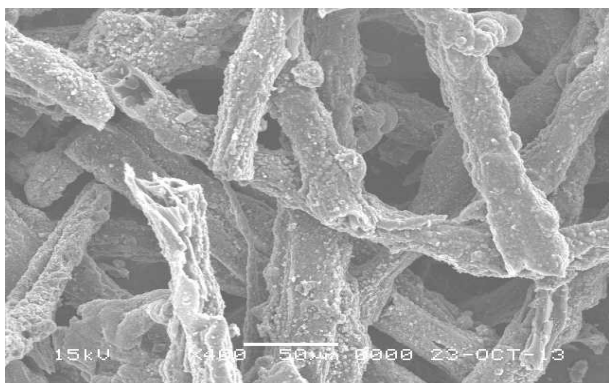
(a) 芳纶纤维



(b) 碳纤维



(c) 石棉纤维



(d) Armoc纤维

图8 不同纤维填充于并用橡胶烧蚀后的SEM照片

Fig. 8 SEM images of different fibers filled in ablative rubber blends

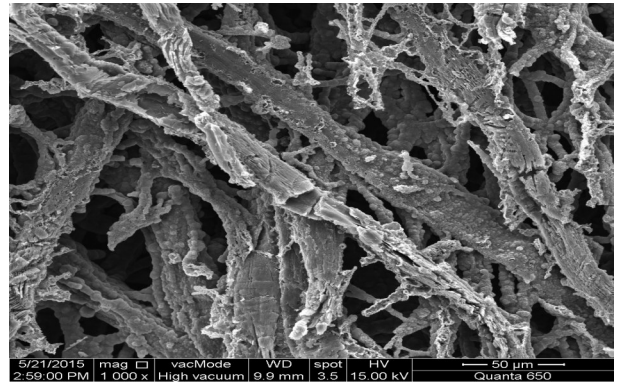


图9 芳纶纤维填充EPDM橡胶烧蚀后的SEM照片

Fig. 9 SEM images of aramid fiber filled with ablative rubber blend

几种纤维表面均形成了不同程度的沉积,这有利于提高绝热层的耐烧蚀性能。与图9的芳纶纤维在单一EPDM中烧蚀后的SEM照片对比也表明,CR的混入明显增加了橡胶烧蚀后在纤维表面的沉积,这与2.1.2节的并用橡胶在高温下热解残碳率增加的试验结果相吻合。

2.2.2 补强填料的影响

试验了补强填料对EPDM/CR并用橡胶性能的影响,试验配方见表7,试验结果见表8。

由表8结果可见,补强填料的种类对EPDM/CR并用橡胶硫化胶片的力学性能有一定影响,其中以沉淀法SiO₂补强的绝热层拉伸强度最高。

表7 试验配方组成

试样 编号	Tab. 7 Composition of test formulas						份数	
	EPDM	CR	MgO	ZnO	DCP	气相SiO ₂ (HL-380)	气相SiO ₂ (HL-200)	SiO ₂
10 [#]	80	20	4	5	3	20		
11 [#]	80	20	4	5	3		20	
12 [#]	80	20	4	5	3			20

表8 补强填料种类对绝热层性能的影响

试验 编号	平行压延方向		垂直压延方向	
	σ/MPa	δ/%	σ/MPa	δ/%
10 [#]	5.48	941	4.87	875
11 [#]	6.52	895	5.52	838
12 [#]	8.26	803	7.78	815

2.3 并用橡胶绝热层的综合性能

在表1配方中同时加入芳纶纤维、SiO₂补强剂和宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2023年 第5期

阻燃剂等功能填料,制样并考察了EPDM/CR并用橡胶绝热层的综合性能,结果见表9。

表9 并用橡胶绝热层的综合性能

Tab. 9 Comprehensive performance of blended rubber insulation

基材状态	σ/MPa	$\delta/\%$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	线烧蚀率 / $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$t_{90}^{1)}/\text{min}$	$T_g/^\circ\text{C}$
EPDM/CR并用	8.12	567	1.05	0.08	16	-42
EPDM	6.55	588	1.03	0.11	23	-42

注: 1) 试验条件为 $160^\circ\text{C}\times 1\text{h}$ 。

表9结果表明,与单一EPDM绝热层相比,EPDM/CR并用橡胶绝热层的拉伸强度提高了24%,线烧蚀率降低了27%, 160°C 时的正硫化时间缩短了约30%。

3 结论

(1)在EPDM中并用适量CR可以改善其本体性能。当EPDM/CR并用橡胶中CR用量不大于30份时,并用橡胶的硫化特性、热失重性能和拉伸力学性能可以得到明显改善,而并用橡胶的玻璃化转变温度、制备工艺等基本特性并不会发生本质改变。

(2)氧-乙炔烧蚀试验结果表明,CR的混入增加了基材烧蚀后在芳纶纤维表面的沉积程度,有利于提高绝热层的耐烧蚀性能。

(3)EPDM/CR并用橡胶绝热层的拉伸强度、烧蚀性能和硫化效率优于单一EPDM绝热层。

参考文献

[1] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册(第三分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1996:730-733.

LIANG Xingyu, ZHOU Muying. Handbook of rubber industry (Vol. 3) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 730-733.

[2] KOLE S, ROY S, BHOWMICK A K. Influence of chemical interaction on the properties of silicone-EPDM rubber blend[J]. Polymer, 1995, 36(17): 3273.

[3] KOLE S, BHATTACHARYA A K, BHOWMICK A K, et al. Influence of curative, filler, compatibilizer, domain size, and blend ratio on the dynamic mechanical properties of silicone-EPDM blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48(3): 529.

[4] HERRING L Q. Elastomeric insulating materials for rocket motors[P]. USP, 4, 501, 841. 1985-02-26.

[5] YEZZI C A, MOORE B B. Characterization of Kevlar/EPDM rubbers for use as rocket motor case insulators [R]. AIAA/AS ME/SAE/ASEE 22nd Joint Propulsion Conference, Newyork, USA: AIAA, 1986-01.

[6] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京:中国宇航出版社,2014:406-407.

PANG Aimin. Solid rocket propellant theory and engineering [M]. Beijing: China Aerospace Press, 2014: 406-407.

[7] KESIYA G, BISHNU P, SMITA M, et al. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective [J]. Polymer Advance Technology, 2018, 29: 8-21.

[8] 刘辉,曾金芳,余惠琴,等. 耐烧蚀柔性绝热层材料的研究现状及发展趋势[J]. 特种橡胶制品, 2019, 40(3): 60-64.

LIU Hui, ZENG Jinfang, YU Huiqin, et al. Research status and development tendency of ablation resistance-flexibility-heat insulation lay materials [J]. Special Purpose Rubber Products, 2019, 40(3): 60-64.

[9] 谢遂志,刘登祥,周鸣雷. 橡胶工业手册(第一分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1996:328-329.

XIE Suizhi, LIU Dengxiang, ZHOU Minglun. Handbook of rubber industry (Vol. 1) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 328-329.

[10] DAS A, DEBNATH S C, et al. Evaluation of physical properties and curing characteristics of silica-filled ethylene-propylene-diene ter-polymer in the presence of chloroprenorubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(5): 196-200.

[11] 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术[M]. 北京:化学工业出版社,1998:79-82.

DENG Bencheng. Rubber and plastic blending technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 79-82.

[12] 周淑华,刘懿莉,周志诚,等. 氯丁橡胶中组分含量分析[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(5): 43-45.

ZHOU Shuhua, LIU Yili, ZHOU Zhicheng, et al. Determination of composition in chloroprene rubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 2005, 26(5): 43-45.

[13] 张祥福,张隐西,何云祥,等. EPDM/CR共混物的研究[J]. 橡胶工业, 1998, 45(1): 3-8.

ZHANG Xiangfu, ZHANG Yinxi, HE Yunxiang, et al. Study on EPDM/CR blend [J]. China Rubber Industry, 1998, 45(1): 3-8.