

耐烧蚀、低密度三元乙丙橡胶绝热层的研制

张新航 李强 赵荣 张海鹏 张崇耿

(陕西剑峰机械研究所,西安 710065)

文 摘 采用过氧化物硫化体系,芳纶纤维和耐烧蚀树脂作为耐烧蚀填料,阻燃剂为无卤的含磷阻燃剂,并通过 $L_9(3^3)$ 正交实验确定了含磷阻燃剂、耐烧蚀树脂、气相二氧化硅的最佳用量分别为 25 份、15 份、15 份。确定最佳配方和工艺生产出的三元乙丙橡胶绝热层密度为 $1.06 \sim 1.07 \text{ g/cm}^3$,线烧蚀率为 0.099 mm/s ,质量烧蚀率为 0.043 g/s ,满足了某固体火箭发动机燃烧室内壁绝热层的技术要求。

关键词 耐烧蚀,低密度,三元乙丙橡胶,绝热层,性能

Preparation of EPDM Rubber Insulation with Ablative Performance and Low Density

Zhang Xinhang Li Qiang Zhao Rong Zhang Haipeng Zhang Chongeng

(Shaanxi Jianfeng Institute of Machinery, Xi'an 710065)

Abstract Peroxide-vulcanized technology is used for preparation of the insulation. Aramid fiber, phosphorus-containing flame retardant and ablative resin are added in formulation as ablative fillers. The optimum contents of phosphorus-containing flame retardant, aramid fiber and air-phase silicon dioxide are 25, 15 and 15 parts respectively through $L_9(3^3)$ orthogonal design. The optimum properties of the set EPDM rubber insulation are as follows: density 1.06 to 1.07 g/cm^3 , linear ablative rate 0.099 mm/s , mass ablative rate 0.043 g/s . All these properties can satisfy technology need of insulator for some solid rocket motor.

Key words Ablation, Low density, EPDM rubber, Insulator, Preparation

1 引言

固体火箭发动机的内绝热层是贴在壳体内表面与推进剂之间的隔热保护材料,其主要功能是通过自身的不断分解、烧蚀带走大部分热量以缓解高温燃气热向壳体的传递速度,避免壳体过热,保证发动机的正常工作。

丁腈橡胶-石棉体系曾在固体火箭发动机中大量使用,后来三元乙丙橡胶以其低密度、耐烧蚀、耐老化等优点得到了越来越广泛的应用。但由于三元乙丙橡胶本身无法满足固体发动机中高温、高压、高

速气流冲刷的环境要求,因此必须加入纤维材料、阻燃剂和耐烧蚀树脂以提高其耐烧蚀性能,本文主要从密度和烧蚀性能两方面进行绝热层的配方设计。

2 实验

2.1 主要原材料

三元乙丙橡胶(EPDM):第三单体为乙叉降冰片烯(ENB)含量 8%,乙烯含量为 54%,日本三井公司。过氧化二异丙苯(DCP):含量 98%,太仓塑料助剂厂生产。纤维:芳纶纤维长度 5 mm。阻燃剂:含磷的无卤阻燃剂。耐烧蚀树脂:酚醛树脂,游

收稿日期:2004-06-21

作者简介:张新航,1977年出生,工程师,主要从事复合材料、胶黏剂和耐热、耐烧蚀橡胶绝热层的研究工作

宇航材料工艺 2005年 第1期

— 39 —

离酚的含量 <7%。

2.2 生产工艺

将 EPDM、阻燃剂、纤维、耐烧蚀树脂、DCP、工艺助剂在开炼机上混炼均匀、薄通、出片,混炼胶停放 12 h 后采用专用工具进行裁片、装模、硫化。硫化压强 15 MPa, 硫化温度 160 , 硫化时间 1 h。

2.3 性能测试

密度测试:按 GB 1463—88 进行。邵氏硬度:按 GB/T 531—92 进行。烧蚀性能:按 GJB 323A—96 进行。拉伸强度和断裂伸长率:按 QJ 916—85 进行。

3 结果与讨论

3.1 配方的正交设计

在研究生产配方和使用要求后,我们在确定了基本组分的前提下^[1],安排用量较大且对烧蚀性能和密度影响较大的组分,含磷阻燃剂、耐烧蚀树脂、气相二氧化硅为试验因子 A、B、C(不考虑因子之间的交互作用),其水平设定见表 1。正交试验表见表 2,按照表 2 的试样量进行试验,并进行了烧蚀性能的测定。

表 1 试验因子和水平表

Tab. 1 Test factors and horizontal table

因子	水平 1	水平 2	水平 3
A	气相 SiO ₂ 10份	气相 SiO ₂ 15份	气相 SiO ₂ 20份
B	耐烧蚀树脂 15份	耐烧蚀树脂 25份	耐烧蚀树脂 35份
C	磷阻燃剂 20份	磷阻燃剂 25份	磷阻燃剂 30份

表 2 L₉(3³)正交试验表

Tab. 2 L₉(3³) orthogonal design table

试验号	1	2	3
	气相 SiO ₂	耐烧蚀树脂	磷阻燃剂
1	10	15	20
2	10	25	25
3	10	35	30
4	15	15	25
5	15	25	30
6	15	35	20
7	20	15	30
8	20	25	20
9	20	35	25

3.2 烧蚀性能

对表 2 中的 9 个试样胶料在我所的氧-乙炔烧蚀率测定仪上进行了线烧蚀率、质量烧蚀率的测定,以确定组分的最佳值,其测定条件,烧蚀距离为 10

mm,烧蚀时间为 20 s,每个试样制作五个平行试件,取平均值,其测试结果见表 3。

表 3 9 个试样的线烧蚀率、质量烧蚀率的测试结果

Tab. 3 Linear ablation rates and mass ablation rates of 9 compositions

试验号	线烧蚀率	质量烧蚀率	密度
	/mm · s ⁻¹	/g · s ⁻¹	/g · cm ⁻³
1	0.113	0.052	1.059
2	0.130	0.060	1.084
3	0.113	0.048	1.085
4	0.094	0.060	1.081
5	0.104	0.062	1.108
6	0.123	0.074	1.090
7	0.139	0.077	1.106
8	0.169	0.079	1.091
9	0.175	0.083	1.102

从表 3 可以看出 4[#]试样的线烧蚀率为 0.094 mm/s,且质量烧蚀率和密度也较小,4[#]试样放大试验后,密度为 1.06~1.07 g/cm³,线烧蚀率为 0.099 mm/s,质量烧蚀率为 0.043 g/s。

3.3 力学性能

对烧蚀性能好的 4[#]试样进行了垂直压延方向的拉伸强度和断裂伸长率的测定,结果见表 4。

表 4 4[#]试样的拉伸强度和断裂伸长率

Tab. 4 Tensile strengths and elongation at break of composition 4

试验次数	拉伸强度	断裂伸长率
	σ _b /MPa	/%
1	10.14	508.2
2	8.89	451.2
3	10.40	505.7
4	9.32	490.0
5	9.56	465.9
平均值	9.66	484.2

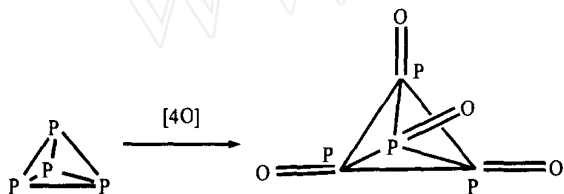
从表 4 可以看出 4[#]试样的拉伸强度和断裂伸长率分别为 9.66 MPa、484.2%,同时测得的邵氏硬度为 76,满足使用要求。

3.4 阻燃剂、气相 SiO₂ 及耐烧蚀树脂的阻燃和耐烧蚀特性分析

不同类型阻燃剂阻燃机理的不同是导致 EPDM 绝热层耐烧蚀性能有别的主要原因^[2,3],所选用的

宇航材料工艺 2005 年 第 1 期

含磷的阻燃剂在热解时转化为磷酸,最后转化为玻璃态的聚偏磷酸,并在材料表面形成一固相层,隔绝空气和热量,同时,由于磷酸的酸性催化作用,可以促进材料分子结构中的正碳离子脱水碳化,脱水碳化产物中的游离态氢与磷结合生成磷化氢,使一氧化碳和二氧化碳的生成量减小^[4]。阻燃剂释出的大量气体如氮气穿过碳化层进入燃气起到了冷却碳化层并改善界面热传递的作用均有利于降低烧蚀速度^[5]。此外,在 2 000 ~ 4 000 的高温下,阻燃剂热解后的磷酸和偏磷酸部分是以其氧化物的形式 P_2O_5 (P_4O_{10}) 以及 P_2O_3 (P_4O_6) 的形式存在,在 P_4O_6 转化成 P_4O_{10} 的过程中(磷从 +3 价变成 +5 价)能够从高分子材料中夺去氧,促进了碳化层的形成。过程如下:



为了减少绝热层在硫化过程中的收缩率和放热量,提高基料的力学性能,在绝热层中引进 SiO_2 作为惰性填料,不同品种的绝热层使用不同的 SiO_2 ,主要是由橡胶聚合物分子间的相互作用力强弱及内聚能的高低决定。但气相 SiO_2 由于在高温下固结碳化层的能力较差,因此应适量加入。

耐烧蚀树脂混炼时,在机械作用下,橡胶分子链被剪切力切断,伴随有大量的游离基生成,而实验使用的耐烧蚀树脂中含有某种缺电子元素可以与生成的这些游离基在橡胶外壳和树脂粒子表面形成化学键和分子键,橡胶—树脂粒子的这种独特分布,有利于改善材料的成碳结构,并使材料保持一定的强度。

4 结论

耐烧蚀树脂、含磷阻燃剂能有效提高三元乙丙橡胶绝热层的耐烧蚀性能,通过 $L_9(3^3)$ 正交实验确定了含磷阻燃剂、耐烧蚀树脂、气相二氧化硅的最佳用量分别为 25 份、15 份、15 份,经过正交优化后的绝热层的密度为 $1.06 \sim 1.07 \text{ g/cm}^3$,线烧蚀率为 0.099 mm/s ,质量烧蚀率为 0.043 g/s 。

致谢 感谢西安近代化学研究所高级工程师王新华在技术上的指导和帮助!

参考文献

- 1 张劲松,凌玲,朱学文. 填充纤维及阻燃剂对 EPDM 绝热层耐烧蚀性能的影响. 固体火箭技术, 2002; 25(4): 38 ~ 40
- 2 Clake B. Thermal insulation for rocket motors US 5821284
- 3 Frank M. The development of flame retardant test Rubber World, 1992; 206(2): 40 ~ 42
- 4 邹德荣,徐宇,毛晓明. 无卤阻燃型 EPDM 材料的研制. 橡胶工业, 2002; 49(8): 467 ~ 470
- 5 丘哲明编. 固体火箭发动机材料与工艺. 北京: 宇航出版社, 1995: 255

(编辑 任涛)

静电防护技术

静电防护技术可用于一切需要防静电的场所。本技术可保护敏感元器件不受静电损坏,从而保证产品质量,提高企业效益。本成果包括:敏感元器件静电防护细则和防静电产品(腕带监视器、防静电剂、人体综合电阻测量仪)敏感元器件静电防护细则已成为生产工艺性文件;腕带监视器反应灵敏,有声、光报警;防静电剂外观为微黄色液体、透明,气味芳香,密度 1.3 g/cm^3 , pH 值为 6,不燃烧。经该产品处理的织物体积电阻 $< 1 \text{ G}$,表面电阻 $< 1 \text{ G}$,启动电压 $< 50 \text{ V}$ 。防静电人体综合电阻测量仪,用于生产中有防静电要求的场所,在人员进入前,检测人体综合电阻是否符合防静电要求。使用简便、灵敏、性能稳定、可靠,显示清晰。该仪器采用单片机作为控制处理器。人体综合电阻经传感器进入判别电路,输入控制处理器进行处理,输出结果通过喇叭指示灯显示人体综合电阻是否符合防静电要求。输出显示分三个区段(光、声指示):合格区电阻值 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^8$ (合格灯亮);超低区电阻值 $< 1 \times 10^5$ (下限灯亮,声音报警);超高区电阻值 $> 1 \times 10^8$ (上限灯亮,声音报警)。该技术国内先进,有推广应用价值。

(山西太原 785 厂, 030024 太原河西区和平安路 21 号)

· 李连清 ·