

不同填料对氢化丁腈橡胶耐烧蚀材料性能的影响

张春梅 杜华太 庞明磊 周义

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

文 摘 以氢化丁腈橡胶(HNBR)为基体,分别添加有机纤维1、有机纤维2、碳纤维粉和纳米无机物,通过形貌分析和X射线能谱仪(EDS),研究不同用量下不同烧蚀填料对HNBR烧蚀性能及力学性能的影响,发现在该试验条件下,添加有机纤维1和纳米无机物的HNBR能获得较好的烧蚀性能;添加有机纤维1时HNBR材料的力学性能很差,纳米无机物的加入对其力学性能影响不大;添加有机纤维2和碳纤维粉的HNBR力学性能变化不大,但烧蚀性能不理想。

关键词 氢化丁腈橡胶,耐烧蚀填料,有机纤维,碳纤维粉,纳米无机物

Influence of Different Fillers on Performance of HNBR Ablative Materials

Zhang Chunmei Du Huatai Pang Minglei Zhou Yi

(Institute of Shandong Non-Metallic Materials, Jinan 250031)

Abstract Organic fiber 1, organic fiber 2, carbon fiber powder and nano-inorganic substance were added to HNBR matrix respectively. By morphology analysis and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), the effect of different amount of different fillers on ablation performance and mechanical properties of HNBR was studied. It is found that HNBR with organic fiber 1 and nano-inorganic substance possesses good ablation performance. HNBR with organic fiber 1 has poor mechanical properties, while nano-inorganic substance have little impact on mechanical properties of HNBR. HNBR with organic fiber 2 and carbon fiber powders has little impact on mechanical properties but unsatisfactory ablation performance.

Key words HNBR rubber, Ablative fillers, Organic fiber, Carbon fiber powder, Nano-inorganic substance

0 引言

柔性烧蚀材料多以橡胶弹性体为基体,添加耐烧蚀填料制得,常用作固体火箭发动机内绝热层、推进剂限燃包覆层等绝热材料。国内外研究较多的橡胶基体有丁腈橡胶^[1-4]、三元乙丙橡胶^[5-17]和硅橡胶^[18-19],关于氢化丁腈橡胶(HNBR)为基体的耐烧蚀材料研究较少。

HNBR具有与丁腈橡胶类似的工艺性,在保持丁腈橡胶良好的耐寒性、粘结性的同时,耐介质性、力学性能、耐高温、耐老化、耐化学药品和存放稳定性优异,耐热等级与乙丙橡胶相同,可用于耐烧蚀材料的基体。

本文采用HNBR为基体,分别添加两种有机纤维、碳纤维粉和纳米无机物,研究不同用量下不

同烧蚀填料对HNBR烧蚀性能及力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR: Zetpol系列,日本瑞翁公司产品;防老剂,硫化剂,活化剂,促进剂;有机纤维1,有机纤维2,碳纤维粉,纳米无机物。

1.2 试样制备

将HNBR与各种助剂在密炼机中混炼20 min制得母炼胶,然后按表1顺序分别加入不同用量的填料,再加入硫化剂和硫化助剂制得混炼胶,然后用橡胶加工分析仪RPA2000测定正硫化时间 t_{90} ,在100 t真空硫化仪上制备力学性能和烧蚀试验的标准试样,硫化条件为170℃,20 min。

收稿日期:2010-07-28

作者简介:张春梅,1986年出生,硕士研究生,主要研究方向为橡胶材料。E-mail: zhangchunmei_123@126.com

表 1 HNBR 烧蚀填料配方

Tab.1 Content of HNBR ablative fillers

试样	填料种类	用量/质量份
1 [#]	有机纤维 1	15
2 [#]		25
3 [#]	有机纤维 2	15
4 [#]		25
5 [#]	碳纤维粉	15
6 [#]		25
7 [#]	纳米无机物	15
8 [#]		25
空白	-	

1.3 性能测试

力学性能:按照 GB528—2009,在微机控制电子万能试验机上测定试样的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形,用 LX-A 硬度计按照 GB/T531.1—2008 测定硫化试样的邵尔 A 硬度,用橡胶冲击弹性试验机按照 GB/T1681—1991 测定橡胶的回弹性。

烧蚀性能:采用氧-乙炔烧蚀性能试验机,依据 GJB323A—96 测试胶料烧蚀性能,烧蚀时间 t 为 10 s。用千分尺测定试样烧蚀前后厚度差 Δd ,电子天平测试试样烧蚀前后质量 Δm ,线烧蚀率 R_d 按公式 $R_d = \Delta d/t$ 计算,质量烧蚀率 R_m 按公式 $R_m = \Delta m/t$ 计算,测试结果取五个试样的平均值。

微观结构:采用美国 QUANTNAX 200 型扫描电子显微镜观察 HNBR 硫化胶烧蚀后材料表面的微观结构,并由其附带的 X-射线能谱仪对烧蚀材料表面进行元素分析。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

填料种类及用量对烧蚀材料力学性能的影响列于表 2。由表 2 可见,与空白样相比,添加有机纤维 1 的 HNBR 体系的扯断伸长率和扯断永久变形显著降低,硬度明显增大,回弹性明显减小,且添加量越多时 1[#]、2[#] 试样的性能变化越明显。可能是由于有机纤维 1 的刚性大,并且与橡胶基体的界面结合性能差,在橡胶基体中难以分散均匀,影响橡胶基体的整体性和连续性,因而材料的强度降低,弹性下降,硬度和刚性增大;添加量超过一定比例时,材料结构中有机纤维 1 的网络密度增大,影响和限制了分子链段和基团的转移、移动以及旋转,导致扯断伸长率大大降低,弹性降低。同时添加有机纤维 1 的 HNBR 材料加工时的性能很差,在开炼机上混炼时生热大,不易包辊,混炼胶硬度很大。

表 2 不同配方 HNBR 烧蚀材料力学性能

Tab.2 Mechanical properties of HNBR with different formulations

试样	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	扯断永久 变形/%	邵氏硬度 H_A	回弹性 /%
1 [#]	13.2	60	4	84	20
2 [#]	23.8	17	4	85	16
3 [#]	13.8	477	66	74	26
4 [#]	11.1	128	20	80	20
5 [#]	19.3	477	14	61	32
6 [#]	15.9	522	20	62	34
7 [#]	23.0	490	18	62	32
8 [#]	21.5	492	26	63	32
空白	20.7	547	18	55	38

添加有机纤维 2 的 HNBR 材料可以获得较大的扯断伸长率,但扯断永久变形很大,可能是由于少量的有机纤维 2 的加入影响了胶料的硫化,使 3[#] 试样的硫化不足;但添加量过多时,其力学性能的影响占优势,使 4[#] 试样的弹性降低,硬度增大,扯断伸长率降低。

碳纤维粉的加入使材料的拉伸强度、扯断伸长率和弹性降低,硬度增大,这可能是由于试验所用的碳纤维粉未做任何表面处理,导致其与橡胶的界面结合不良,材料受拉伸时,碳纤维粉从基体中脱出,影响了材料的强度和弹性。

纳米无机物的添加使材料得到补强,这是由于纳米无机物特殊的微观结构能更有效的阻止橡胶基体中裂纹的扩展,但纳米无机物的加入降低了材料的含胶量,使材料增硬,弹性和断裂伸长率降低。

2.2 烧蚀性能

将 HNBR 烧蚀标准试样在氧-乙炔焰中烧蚀 10 s 后,观察其表面形貌,测试并计算线烧蚀率及质量烧蚀率,计算结果列于表 3。

表 3 不同配方 HNBR 试样的烧蚀率

Tab.3 Ablative rate of HNBR with different formulations

试样	线烧蚀率/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	质量烧蚀率/ $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$
1 [#]	0.18	0.14
2 [#]	0.25	0.18
3 [#]	0.51	0.19
4 [#]	0.43	0.18
5 [#]	0.55	0.22
6 [#]	0.56	0.23
7 [#]	0.38	0.28
8 [#]	0.28	0.19
空白	0.57	0.20

可见,添加 15 份有机纤维 1 的 HNBR 耐烧蚀性最好,线烧蚀率达 0.18 mm/s,质量烧蚀率达 0.14 g/s,添加量为 25 份时的烧蚀率增大;添加有机纤维 2 和碳纤维的试样烧蚀率高,对 HNBR 烧蚀性能无明显改善;添加纳米无机物能较明显改善试样烧蚀性能,并且添加量多时效果好。

图 1 为 1[#]、2[#]和 7[#]、8[#]试样烧蚀后的形貌,可见 1[#]试样耐烧蚀性能最好,烧后的碳层未脱落,整体呈片状,2[#]试样烧后碳层已经脱落,裸露出新的表面,这可能是由于有机纤维 1 用量较少时,其高温碳化可将基体橡胶分解的气体有效导出碳层表面,而其本身热分解的气体量相对较少,碳层膨胀现象较小。但当有机纤维 1 的用量较大时,由于其高温下产生的热解气体和基体橡胶的热解气体共同作用使碳层膨胀严重,孔隙率增大,碳层和橡胶高温下的热膨胀系数不同,导致二者间产生裂纹,碳层发生脱落,并表现为较大的烧蚀率。

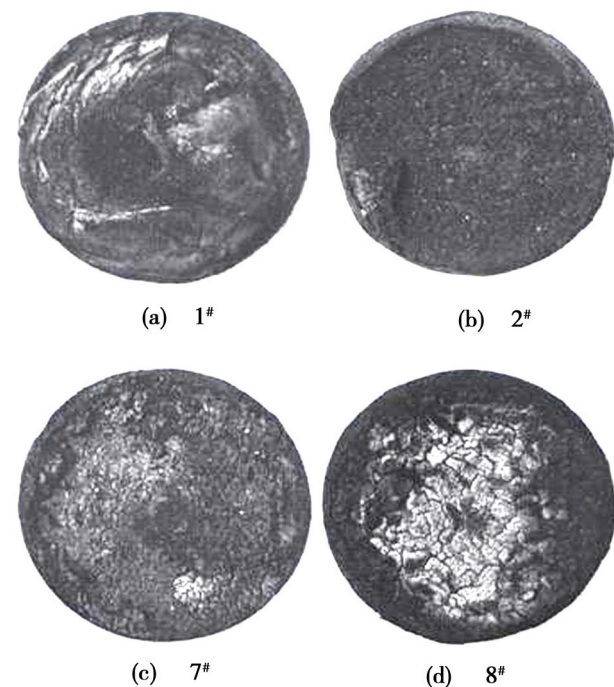


图 1 1[#]、2[#]和 7[#]、8[#]试样烧蚀后的形貌

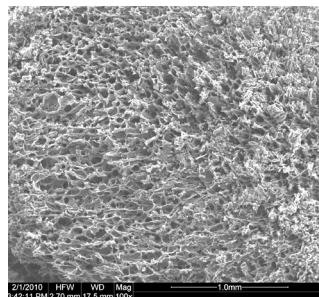
Fig. 1 Ablation morphology of 1[#], 2[#] and 7[#], 8[#] sample

3[#]-6[#]试样烧后的表面形貌与 2[#]试样相似,碳层已脱落,呈现冲蚀后留下的凹坑,添加碳纤维粉的烧蚀坑最深,与有机纤维 2 的相似。7[#]试样烧后形成的烧蚀坑浅,表面成干裂的块状,脱落时成粒状,表面层有一定强度,并且与原始基体的结合强度较高。8[#]试样的烧蚀坑较 7[#]试样浅,表面呈灰白色,但碳层强度较 7[#]试样低,较易脱落。

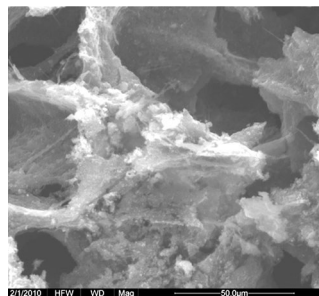
2.3 微观结构

将烧蚀性能较好的 1[#]和 7[#]试样在扫描电子显微镜下观察其微观形貌(图 2)。可见,1[#]试样烧

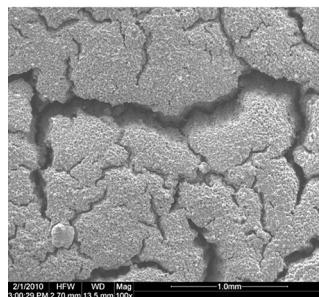
蚀后的碳层表面形成疏松多孔并且互相缠绕的网络状结构,放大 2 000 倍时可以看到纤维状的骨架结构,并且表面粘附了许多颗粒。试样的 EDS 分析(图 3)表明,1[#]试样烧蚀后表面的主要成分是碳,这是由于高温下聚合物内部存在着侧基裂解和主链断裂两个竞争反应,若前者占优势,则原来的链结构将以碳的形式保留下来,对于有机纤维 1 来说,因其主链比侧基更难裂解,所以裂解后成碳,同时保留了原来的纤维材料的形状,这种结构起着固结表面碳化层与橡胶基体的作用。



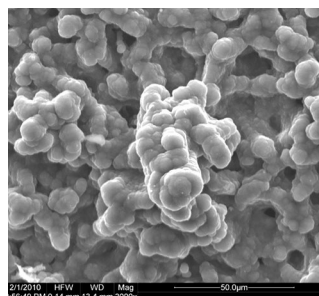
(a) 1[#]试样 100×



(b) 1[#]试样 2 000×



(c) 7[#]试样 100×

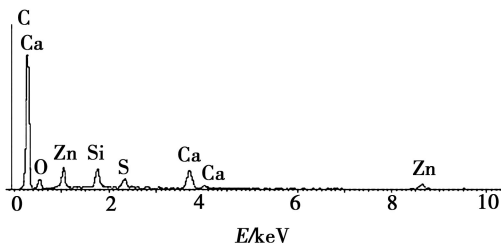


(d) 7[#]试样 2 000×

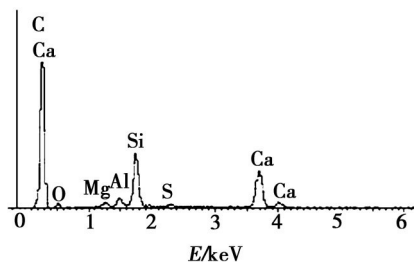
图 2 烧蚀试样碳化层 SEM 图

Fig. 2 SEM images of carbonation layers after ablation of samples

7#试样烧蚀后的碳层出现裂纹,但局部碳层致密性比添加有机纤维1的好,烧后形成的孔洞相对较小;放大2 000倍时可以看到不规则的圆球紧密堆砌成簇,像是经过高温熔融后冷却而得的,球堆之间堆砌疏松,有很多空洞。结合试样的EDS分析,7#试样烧蚀后表面的主要成分除碳外,硅元素所占比例相对较大,可能是由于纳米无机物高温下产生了某种类似熔融玻璃的无机物质,这种物质可以耐很高的温度,相关理论还有待进一步探讨。



(a) 1#试样



(b) 7#试样

图3 1#和7#试样烧蚀炭化层的EDS图

Fig. 3 EDS of carbonation layer of samples 1# and 7# after ablation

3 结论

(1)炭化层的附着强度是影响橡胶类绝热材料耐烧蚀性能的主要因素之一。

(2)不同耐烧蚀填料的种类和用量对材料的耐烧蚀性影响很大,其中添加15份有机纤维1获得较理想的烧蚀性能,但添加过多烧蚀性能反而下降,而且工艺性和力学性能变得很差,因而,选择合适有机纤维1的添加量很重要;添加纳米无机物对烧蚀性能的改善也较明显,而且形成的碳层强度更高,有望大幅改善烧蚀性能;但添加有机纤维2和碳纤维粉对耐烧蚀性能的提高影响不大。

(3)要获得耐烧蚀性良好的HNBR柔性材料,得到致密稳定高强度的炭化层是关键,添加无机物类有望提高碳层强度。

参考文献

[1] 宋崇健,张炜,莫纪安. 填充短纤维对NBR基绝热材料性能的影响[J]. 固体火箭技术,2004,27(1):73-76
 [2] 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):635-641

[3] 靳月恒. 丁腈橡胶绝热材料改性研究[D]. 长沙:国防科学技术大学,2006

[4] 周瑞涛,郑元锁,孙黎黎,等. 硼酚醛树脂/丁腈橡胶烧蚀材料性能研究[J]. 固体火箭技术,2007,31(2):159-162

[5] 汪建丽,王红丽,熊治荣,等. 三元乙丙橡胶绝热层在固体火箭发动机中的应用[J]. 宇航材料工艺,2009,39(2):12-14

[6] Guo Yalin, Liang Guozheng, Qiu Zheming, et al. Study of a liquid insulation for the solid rocket motor[J]. Materials Letters,2007,61:2406-2411

[7] Yezzi C A, Moore B B. Characterization of Kevlar/EPDM rubbers for use as rocket motor case insulators[A]. In: Dr. Firouz Naderi eds. AIAA/ASME/SAE/ASEE 22nd Joint Propulsion Conference[C]. New York:USA:AIAA,1986:1489

[8] Jia Xiaolong, Li Gang, Sui Gang, et al. Effects of pre-treated polysulfonamide pulp on the ablation behavior of EPDM composites[J]. Materials Chemistry and Physics,2008,112:823-830

[9] 高国新,郑元锁,孙捷,等. 有机纤维/EPDM绝热材料性能研究[J]. 固体火箭技术,2007,30(6):544-547

[10] 南博华,王红丽,张崇耿,等. 三元乙丙橡胶内绝热层与纤维织物复合技术研究[J]. 宇航材料工艺,2008,38(4):59-62

[11] 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[J]. 固体火箭技术,2005,25(4):38-40

[12] Rajeev R S, De S K, Anil K Bhowmick, et al. Studies on thermal degradation of short melamine 8330B reinforced EPDM, maleated EPDM and nitrile rubber composites[J]. Polymer Degradation and Stability,2003,79:449-463

[13] 张新航,李强,赵荣,等. 耐烧蚀、低密度三元乙丙橡胶绝热层的研制[J]. 宇航材料工艺,2005,35(1):39-41

[14] 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[J]. 固体火箭技术,2005,25(4):38-40

[15] 付东升,奚建明,李媛,等. EPDM绝热材料耐烧蚀性能影响因素研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2007,5(5):12-15

[16] 赵晓莉,岳红,张兴航,等. 三元乙丙橡胶绝热层耐烧蚀性能的研究评述[J]. 材料科学与工程学报,2005,23(2):310-312

[17] 张崇耿,张新航,李强. 耐烧蚀溴-锑体系三元乙丙橡胶绝热层的初步研制[J]. 航天制造技术,2006,8(4):28-30

[18] 胡小武,干效东,杨时敏,等. 硅橡胶热防护材料的研究进展[J]. 有机硅材料,2009,23(2):118-121

[19] 张长贵,鲁国林,张劲松,等. 硅橡胶热防护材料的烧蚀性能[J]. 有机硅材料,2005,19(1):1-4

(编辑 任涛)