

芳纶短纤维增强橡胶耐烧蚀柔性绝热层材料的研究进展

宋月贤, 郑元锁, 袁安国, 王有道
(西安交通大学 化工学院 陕西 西安 710049)

摘要: 介绍了芳纶短纤维增强橡胶耐烧蚀柔性绝热层材料的配方、加工工艺及缠绕工艺的研究进展。提出芳纶短纤维-橡胶绝热材料缠绕成型工艺是今后的发展方向, 它可以实现连续成型、机械化操作, 绝热层可以与固体火箭发动机壳体一起成型固化, 产品的整体性能好, 质量稳定。

关键词: NR; EPDM; 芳纶短纤维; 烧蚀性能; 绝热材料; 缠绕; 固体火箭发动机

中图分类号: T Q333; T Q342⁺. 72 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)11-0697-03

柔性烧蚀材料是固体火箭发动机必不可少的高性能配套材料, 用作固体火箭发动机壳体的内绝热层。其主要功能是通过自身的不断消融和分解带走大部分热量, 以减缓高温燃气向壳体的传递速度, 避免壳体达到危及结构完整性的温度, 保证发动机正常工作。

多年来, 橡胶材料以其低密度、耐烧蚀的特性在解决火箭发动机的热防护问题上显示出极大的优越性。其中, 石棉填充弹性体是应用最广的耐烧蚀柔性绝热层材料。

NBR-石棉-糠酮树脂体系和 EPR-石棉体系先后在固体火箭发动机中大量使用。但这些材料存在以下缺陷:

- (1) 材料密度大, 线烧蚀速率高;
- (2) 所用石棉有致癌性, 且加工复杂, 在材料中难以分散均匀, 质量波动大且受资源限制;
- (3) 掺混大量树脂对其它材料产生污染;
- (4) 粘贴工艺复杂, 施工困难。

随着人们对石棉纤维及其制品污染环境和危害人体健康认识的提高, 禁用石棉已成为必然趋势, 而且有些国家已经作出禁止使用石棉的规定, 寻求非石棉纤维及粉状填料的弹性体绝热层材料成为这一领域研究的发展方向。

20 世纪 70 年代研制成功的芳纶纤维(商标名为 Kevlar)以其高强度、高模量、低密度、耐高温、化学稳定性好而成为石棉纤维的最佳替代品。若能用芳纶短纤维增强橡胶柔性烧蚀材料制成胶带, 并与玻璃钢壳体同时连续缠绕成型固化, 制成绝热层材料, 不仅可实现材料的更新换代, 克服采用石棉带来的一系列缺陷, 而且可使材料密度明显降低, 线烧蚀速率减小, 同时可简化施工工艺, 提高施工效率和质量, 进而提高发动机的整体性能。

现将国内外芳纶短纤维增强橡胶耐烧蚀柔性绝热层材料的研究进展介绍如下。

1 国内外发展概况

20 世纪 80 年代以前, 国外固体火箭发动机所用柔性烧蚀材料基本上是石棉-橡胶材料。其中, 橡胶材料已逐渐以密度低、热分解温度高、吸热值大的 EPDM 替代密度高的 NBR。

在人们认识到石棉具有化学毒性和致癌性以后, 转而研究非石棉绝热材料。先后研究成功以硫酸铵和二氧化硅为填料的绝热材料、聚苯并咪唑纤维填充的绝热材料^[1]和芳纶纤维增强绝热材料, 其中芳纶纤维以其卓越的综合性能而成为石棉纤维的最佳替代品, 是研究的发展方向。

20 世纪 80 年代初, 美国一些公司开始大

作者简介: 宋月贤(1966-)女, 山西平陆县人, 西安交通大学在读博士生, 主要从事高分子教学与高聚物复合材料及功能高分子材料的科研工作。

规模实施开发芳纶纤维绝热材料的计划, 80 年代中期, 有关专利和文献资料陆续公开。

1985 年 1 月, Thiokol 公司研制的芳纶短纤维和二氧化硅粉末填料增强聚异戊二烯橡胶绝热材料获得专利^[2]。1996 年, Thiokol 公司研制的低密度、热塑性柔性耐烧蚀绝热材料获得了专利权^[3]。

Hercules 公司开发的芳纶浆粕和无机填料弹性体绝热材料, 先后于 1985 和 1989 年取得专利权^[4, 5]。这种绝热材料密度低、发烟量小, 有显著的耐烧蚀性, 且具有必要的热力学性能。

1986 年 6 月, 大西洋研究公司 (ARC)^[6]报道了研制的火箭发动机壳体用芳纶-EPDM 绝热材料的特性。大量研究表明, 用 Kevlar 浆粕或 Kevlar 短切纤维填充的 EPDM 材料与石棉填充材料相比, 显示出相近或更好的耐热性能, 但其烧蚀性能与最好的石棉填充绝热材料相比稍差。

1989 年 11 月, 加拿大国防部研制的火箭发动机用无石棉绝热材料获得了专利^[7]。这种绝热材料主要成分有端羧基聚丁二烯粘合剂、Kevlar-29、聚丙烯腈等热稳定有机增强纤维以及硅酸盐粉末填料(最好是高岭土, 具有良好的自粘性)。

1991 年 6 月, 美国海军部研制的芳纶增强 EPDM 绝热材料取得了专利^[8]。这种材料的化学组分主要有 EPDM、2-氯-丁二烯-1, 3 弹性体、水合二氧化硅、芳纶短纤维、合成的多萜树脂, 它具有适用期长、耐高温和耐高压等优点。

1991 年 1 月, 日本 Nissan 发动机有限公司取得了火箭发动机壳体用芳纶增强橡胶绝热材料的专利权^[9]。

绝热材料的缠绕成型是烧蚀成型方法的一次革命, 它改变了传统手工贴片法的许多缺点, 如成型部件的厚度公差大、工艺质量不稳定、贴片时残留的溶剂促使绝热层的烧蚀剧增、施工条件恶劣等。采用绝热材料的缠绕成型工艺, 可以实现连续成型、机械化操作, 且绝热层可以与壳体一起成型固化, 产品的整体性能好, 质量稳定。

国外从 20 世纪 80 年代末、90 年代初才开

始对绝热层缠绕成型工艺的研究, 这方面的文献资料很少见到。1990 年, 美国专利^[10]曾提到采用“用未硫化生胶带缠绕和层贴并用的方法”, 但没有具体内容。

1993 年, 美国国家航空和航天管理局在“先进固体火箭发动机 (ASRM) 壳体绝热材料的设计与开发”^[11]的报告中提到用于钢壳体内缠绕工艺的实施情况, 但对玻璃钢壳体内缠绕整体成型绝热层还未见详细报道。

1993 年, 加拿大^[12]也报道了高性能 ASRM 壳体绝热材料的开发情况, 提出影响材料性能的 3 个主要因素是芳纶浆粕、低相对分子质量的 EPM 与 EPDM 以及硫化剂。另外也研究了将此绝热材料用到 ASRM 壳体内表面上的缠绕工艺, 试验所选择的参数是挤出速率、上辊温度和挤出机口型温度。研究结果表明, 不含芳纶配方的挤出胶带的边缘整齐, 但厚度连续性差; 高芳纶含量配方的挤出胶带的厚度连续性最佳, 但边缘规整性稍差。

国内绝热层耐烧蚀材料目前还普遍采用 NBR-石棉体系。EPDM-无机填料类柔性耐烧蚀材料已研制成功并投入使用, 绝热层的成型工艺仍大量采用手工贴片法和模压法。EPDM/芳纶短纤维绝热材料正处在研制阶段, 对其缠绕成型工艺正在进行初步探索。

我国自 20 世纪 80 年代末开始对 EPDM-芳纶纤维耐烧蚀材料进行研究^[13~18]。通过对不同含量芳纶短纤维-EPDM-树脂分散剂复合材料体系烧蚀性能的研究, 得到了低烧蚀速率、低密度、不同硬度的烧蚀材料。同时, 通过一些微观测试手段, 初步探索了这类复合材料的烧蚀机理。在此基础上, 也进行了混杂短纤维-EPDM-树脂体系的研究和多种抗烧蚀助剂的选择。另外还对玻璃钢壳体内绝热层材料的缠绕成型工艺进行了探讨, 证明采用优选得到的材料进行缠绕成型绝热层的方法是可行的, 并取得了阶段性的研究成果。所研制的材料在压延机或挤出机上可获得表面光滑、厚度最小 (0.3 mm)、宽度在 2 001 mm 内可调、能承受一定的张力且具有良好的自粘性的胶带, 缠绕成型试样的综合性能优良。

2 存在的问题及今后的发展方向

耐烧蚀绝热层材料既是一种结构材料, 又是一种独特的热功能材料。它既要具备作为结构材料的一系列物理机械性能、力学性能、与其它材料匹配的性能和耐环境老化性能, 还要具备作为热功能材料的一系列独特的热学性能、耐烧蚀性能, 同时又必须满足一定的加工性能和施工性能要求。

受芳纶短纤维-橡胶复合材料本身性能的限制, 这种低密度、高延伸率柔性绝热材料的烧蚀性能在高马赫数时不如石棉纤维-橡胶绝热材料, 其结炭层较疏松。因此, 这种材料用在高马赫数条件下的烧蚀性能有待进一步考察。

烧蚀材料的烧蚀机理是指导材料配方研究、提高性能和降低成本的理论基础, 关于这种机理的研究还不够深入, 没有详细报道, 因此有待进一步深入研究材料的烧蚀历程及其机理。

短纤维增强橡胶复合材料的性能在很大程度上取决于纤维分散状况, 关于芳纶短纤维在复合材料中分布结构描述及表征的研究不够深入。郑元锁^[19]在这方面做了大量工作, 目前还在进一步地深入研究。建立短纤维复合材料的微观结构模型, 实现其力学性能的理论计算和设计是短纤维复合材料理论研究的迫切任务。

芳纶短纤维-橡胶绝热材料具有广阔的应用前景, 但对这种绝热材料缠绕成型工艺的研究仅是初步的, 还需要使用部门的配合, 并在相应的施工设备支持下完成中试研究, 到技术成熟度和可靠度较高时才能推广应用。

参考文献:

[1] Madison K E J. Polybenzimidazole polymer and powder filler reinforced elastomeric composition for use as a rocket motor insulation[P]. USA; US 4 600 732, 1986-07-15.

[2] Madison K E J. Aramid polymer and powder filler reinforced elastomeric composition for use as a rocket motor insulation [P]. USA; US 4 492 779, 1985-01-08.

[3] Guillot D G. Low-density thermoplastic elastomeric ablative insulation for rocket motors[P]. USA; US 5 498 649A,

1996-03-12.

[4] Herring L G. Erosion resistant non-asbestos insulating material for rocket motors[P]. USA; US 4 501 841, 1985-02-26.

[5] Herring L G. Asbestos-free elastomeric insulating materials for rocket motors[P]. USA; US 4 878 431, 1989-11-07.

[6] Yezzi C A, Moore B B. Characterization of Kevlar/ EPDM rubbers for use as rocket motor case insulators[A]. AIAA/ ASME/SAE/ ASEE 22nd Joint Propulsion Conference[C]. New York, USA; AIAA, 1986. 1 489.

[7] Cortue G J E, Sanschagrin D J, Carignan P J. Development to an asbestos-free insulant for rocket motors[A]. NASA Conference Paper [C]. Washington D C, USA; NASA, 1989. 10.

[8] Davidson T F, Spear G B, Ludlow T L. Thermal insulation chemical composition and method of manufacture[P]. USA; US 5 023 006, 1991-06-11.

[9] Okamoto Hisoo, Nakamura kazumi, Yokoo Yoshio. Polyamide fiber-reinforced rubber molding for rocket motor case insulation[P]. Japan; JP 9121596A2, 1991-01-30.

[10] Rogowski G S, Davidson T F, Ludlow T L. Insulating liner for solid rocket motor containing vulcanizable elastomer and a bond promoter which is a novolac epoxy or a resole treated cellulose[P]. USA; US 4 956 397A, 1990-09-11.

[11] Bell M S, Tam W F S. ASRM case insulation design and development[A]. NASA Conference Publication n16605[C]. Washington D C, USA; NASA, 1992. 819.

[12] Tam W F S, Bell M S. ASRM case insulation development [A]. AIAA/ASME/SAE/ ASEE 29nd Joint Propulsion Conference and Exhibit[C]. Monterey, USA; AIAA, 1993. 2 211.

[13] 耿小鹏. 芳纶短纤维增强 EPDM 弹性体及其烧蚀性能的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1991.

[14] 朱国胜. 芳纶短纤维增强 EPDM 弹性体烧蚀材料及其力学性能的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1992.

[15] 邓一鸣. 芳纶/ EPDM 耐烧蚀复合材料及其应用工艺初探[D]. 西安: 西安交通大学, 1993.

[16] 辜晓乐. 腈纶纤维对芳纶增强 EPDM 弹性体烧蚀性能的影响[D]. 西安: 西安交通大学, 1991.

[17] 负晓东. 玻璃钢壳体内绝热层缠绕用芳纶短纤维-橡胶复合材料的配方研制及工艺探索[D]. 西安: 西安交通大学, 1995.

[18] Yun Xiaodong, Wu Bihe. Development of non-asbestos elastomer for use as rocket motor case insulators[A]. ECOM-CONF 95 Proceedings Part A[C]. Xi'an, China; Chinese Materials Research Society, 1995. 142.

[19] 郑元锁. 芳纶短纤维增强橡胶基复合材料及增强机理研究[D]. 西安: 西安交通大学, 1999.

收稿日期: 2001-06-26

启事 “第一届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集”尚有部分剩余, 每本售价 100 元。如有需要者, 请与本刊编辑部张川同志联系。电话: (010) 68156717。