

三元乙丙橡胶绝热层力学性能的改善

王纪霞 张志鹏 赵 荣 张新航

(西安长峰机电研究所, 西安 710065)



摘要: 对如何提高固体火箭发动机燃烧室用耐烧蚀三元乙丙橡胶材料力学性能进行了研究, 结果发现, 采用增粘度树脂和不饱和羧酸金属盐对三元乙丙橡胶具有优异的补强作用, 可明显改善橡胶的拉伸强度和断裂伸长率, 同时对影响机理进行了分析。

关键词: 三元乙丙橡胶; 力学性能; 改善

Enhancement of Mechanical Performances of EPDM Rubber Insulation

Wang Jixia Zhang Zhipeng Zhao Rong Zhang Xinghang

(Xi'an Changfeng Research Institute of Mechanism and Electricity, Xi'an 710065)

Abstract: In this paper, how to enhance mechanical performances of EPDM rubber ablation insulation for SRM chamber is studied, the results show that adding viscosity resin and unsaturated metal carboxylic acid have good adding-strength effects on EPDM rubber insulation, stretch strength and elongation at break of EPDM rubber are evidently improved, as well as the influence mechanism of mechanical performances are analyzed.

Key words: EPDM rubber ablation insulation; mechanical performances; improvement

1 引言

三元乙丙橡胶以其优良的耐老化性能和低密度等优点, 已经成为固体火箭发动机内绝热材料的主要发展方向, 近年来在新一代固体洲际导弹、中程地地导弹及中程空空导弹中得到应用^[1, 2]。作为固体火箭发动机的内绝热材料, 不仅要求其烧蚀性能、隔热性能、密度、粘接强度、热导率、硬度、玻璃化温度以及线胀系数等达到一定的指标, 其力学性能的要求也非常严格。通常情况下, 耐烧蚀三元乙丙橡胶绝热层由于加入了芳纶纤维, 不进行补强的拉伸强度一般为 4~7MPa, 断裂伸长率为 400%左右。随着固体火箭发动机性能的不断提高, 对绝热层材料的力学性能要求也越来越高, 拉伸强度要求大于 8MPa, 伸长率 500%左右, 且对其他性能指标基本不产生负面影响。

为了配合三元乙丙绝热材料在发动机中的应用, 提高三元乙丙力学性能, 本文采用加入增粘树脂和不饱和羧酸金属盐对三元乙丙橡胶进行补强, 实验结果

表明, 橡胶的拉伸强度和断裂伸长率得到了显著的提高, 同时对影响机理进行了分析。

2 实验

2.1 主要原材料

不饱和羧酸盐, 西安有机化工厂; 增粘树脂, 武汉径河化工有限公司; 过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶, 西安长峰机电研究所。

2.2 测试方法和设备

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 528—1998 方法测定。试验设备为 $\Phi 160\text{mm}$ 开炼机; 400mm×400mm 平板硫化机和 CMT5204 微机控制电子万能试验机。

2.3 试件制作工艺

将混炼好的耐烧蚀三元乙丙橡胶在开炼机上翻炼均匀, 加入不饱和羧酸盐和某烷基酚醛增粘树脂, 薄通三遍后翻炼打卷, 静置 24h, 再在开炼机上出片, 厚度 2.3~2.5mm, 然后裁片、装模、硫化。硫化压力

作者简介: 王纪霞 (1983-), 工程师, 化学专业; 研究方向: 固体火箭发动机材料和工艺的研究。

收稿日期: 2013-06-13

表压 15MPa，硫化温度 160℃，硫化时间 60min。

3 结果与讨论

3.1 基本配方

表 1 五种配方的对比试验情况

变量因子	三元乙丙混炼胶				
增粘树脂 (份数)	—	2			
不饱和羧酸盐 (份数)	—	—	4	6	8
配方代号	I	II	III	IV	V

采用没有补强的耐烧蚀三元乙丙混炼胶和在混炼胶中加入 2 份增粘树脂以及分别为 4 份、6 份、8 份的不饱和羧酸盐，组成五种配方，进行对比试验，见表 1。

3.2 拉伸强度和断裂伸长率测试结果

从表 2 的测试结果可以看出，不饱和羧酸盐和增粘树脂对拉伸强度和断裂伸长率的影响是比较明显的，同时发现，材料的硬度也有相应的变化，见表 2。

表 2 增粘树脂和不饱和羧酸盐对绝热层力学性能的影响

测试性能	I	II	III	IV	V
拉伸强度 /MPa	7.51	5.43	10.48	10.93	10.26
	7.89	5.61	10.42	12.33	10.60
	7.14	4.97	10.84	11.44	10.12
	8.10	3.61	11.02	11.06	10.20
	6.69	5.26	9.73	10.77	10.70
	平均值: 7.47	平均值: 4.98	平均值: 10.50	平均值: 11.31	平均值: 10.38
断裂伸长率/%	448.2	561.3	473.1	473.6	446.0
	442.6	547.1	495.8	519.6	457.9
	429.9	579.7	523.6	503.0	442.2
	459.3	601.3	487.4	515.2	467.9
	406.0	550.4	507.5	484.4	472.0
	平均值: 437.2	平均值: 568.0	平均值: 497.5	平均值: 499.16	平均值: 457.2
邵氏硬度	72	65	76	74	80.5

试验结果表明，采用 2 份的增粘树脂大大地提高断裂伸长率 (437.2%~568.0%)，在加入 2 份的增粘树脂情况下，采用一定份数 (4~8 份) 的不饱和羧酸盐，对提高拉伸强度起到很好的作用，III、IV 和 V 号配方力学性能改善较为明显。不饱和羧酸盐和增粘树脂的使用量明显影响了产品的质量，它反映了绝热层的性能指标。为了保证绝热层的质量，必须按相应的比例加入不饱和羧酸盐和增粘树脂。

3.3 拉伸强度和断裂伸长率的曲线变化分析

过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶的拉伸强度与断裂伸长率的变化曲线见图 1。加入 2 份增粘树

脂的过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶的拉伸强度与断裂伸长率的变化曲线见图 2。分别加入 2 份增粘树脂和 4 份不饱和羧酸盐的过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶的拉伸强度与断裂伸长率的变化曲线见图 3。分别加入 2 份增粘树脂和 6 份不饱和羧酸盐的过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶的拉伸强度与断裂伸长率的变化曲线见图 4。分别加入 2 份增粘树脂和 8 份不饱和羧酸盐的过氧化物体系耐烧蚀三元乙丙混炼胶的拉伸强度与断裂伸长率的变化曲线见图 5。

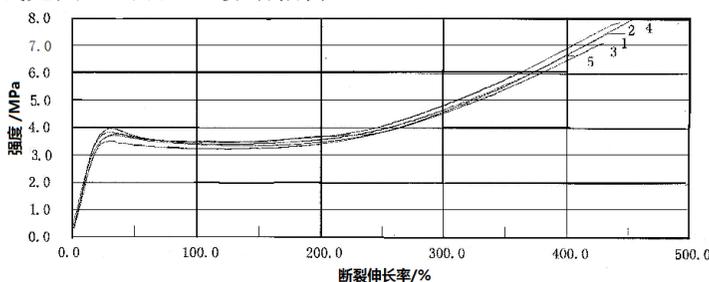


图 1 三元乙丙混炼胶强度-伸长率曲线图 (I 号配方)

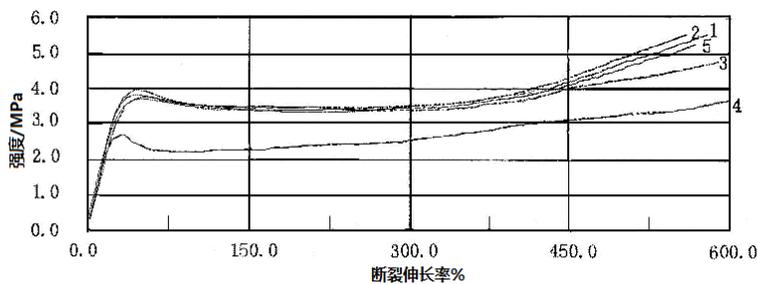


图2 增粘树脂补强三元乙丙混炼胶强度-伸长率曲线图(II号配方)

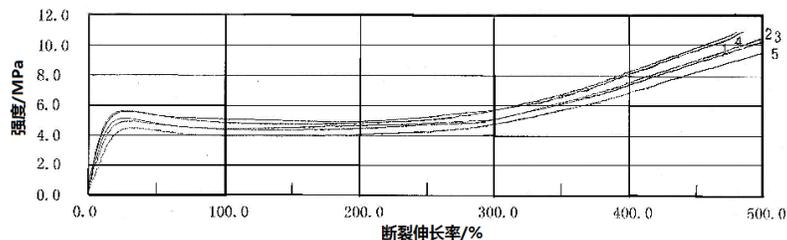


图3 增粘树脂、不饱和羧酸盐补强三元乙丙混炼胶强度-伸长率曲线图(III号配方)

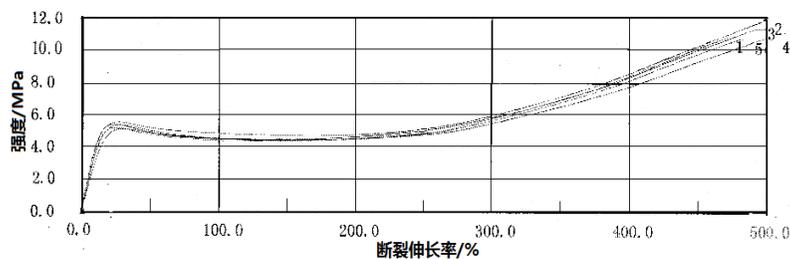


图4 增粘树脂、不饱和羧酸盐补强三元乙丙混炼胶强度-伸长率曲线图(IV号配方)

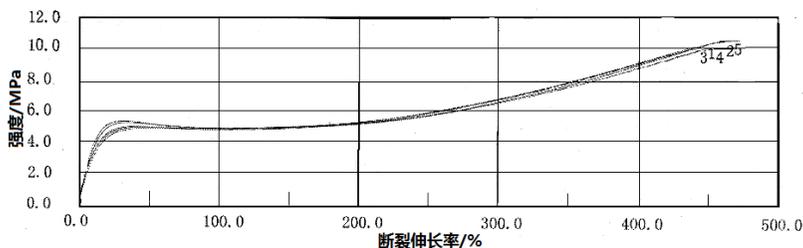


图5 增粘树脂、不饱和羧酸盐补强三元乙丙混炼胶强度-伸长率曲线图(V号配方)

从曲线的变化趋势上看,不同配方组成的三元乙丙混炼胶强度和伸长率变化明显。在混炼胶中添加增粘树脂,可明显改善其断裂伸长率,但其拉伸强度降低较多。当同时加入增粘树脂和不饱和羧酸盐后,橡胶的断裂伸长率和拉伸强度同时提高了很大的幅度。但是当不饱和羧酸盐加入量超过8份时,橡胶的断裂伸长率出现了下降的趋势。

从曲线的形状看,也有非常明显的规律性。在初始的拉伸阶段,在较小的伸长率变化的情况下,拉伸强度快速增大到一定的数值,出现拐点,随即拉伸强度的增长梯度变小,而伸长率增长明显变快。出现这一现象的原因是橡胶材料中的增强纤维的取向性造

成的。由于试样裁割的长度采用了与炼胶出片方向一致的方向,就使得纤维的排列方向与试样拉伸方向一致,因此在试样最初拉伸变形时,因纤维本身几乎无伸长率变化而使得试样强度迅速增加,当伸长到一定程度,纤维与橡胶基体抽离,强度增长趋势减缓,伸长率迅速增加。

3.4 改性机理推断

因不饱和羧酸金属盐与橡胶结合生成橡胶-金属离键^[3, 4],对三元乙丙橡胶具有优异的补强作用。在过氧化物硫化体系中,硫化剂引发了不饱和羧酸金属盐的聚合反应和接枝反应,在三元乙丙硫化胶中不仅含有三元乙丙正常的交联键,还含有不饱和羧酸金属

盐与三元乙丙的交联键, 这样由于三元乙丙橡胶分子本身还有的不饱和双键稀少, 分子之间发生自身交联聚合反应机会较少, 加入含有双键的不饱和羧酸金属盐增加了体系中双键的含量, 聚合反应机会增多, 交联密度增大, 显示出较强的补强作用。

烷基酚醛树脂不仅本身具有增粘作用, 又因属于热塑性树脂, 还起增塑剂作用, 分子中烷基的支化度高, 溶解度参数与橡胶的接近, 所以两者相容性好, 烷基酚醛树脂的极性羟基部分与体系中极性填料表面结合, 另一端融合在橡胶基体中, 很好地偶联了极性填料和三元乙丙界面, 而且烷基酚醛树脂具有非热反应性质, 即在硫化温度下不会发生化学反应, 保证了偶联作用的独立性。这些因素决定烷基酚醛树脂能够大大提高橡胶的断裂伸长率。

4 结束语

烷基酚醛增粘树脂的加入, 对耐烧蚀三元乙丙橡胶的断裂伸长率有明显的提高作用, 且使得橡胶的邵氏硬度降低; 橡胶的拉伸强度有所下降。

不饱和羧酸盐和烷基酚醛增粘树脂并用, 可以提高橡胶的拉伸强度和断裂伸长率, 在本配方中, 当不饱和羧酸盐的用量超过 8 份时, 橡胶的交联度增大, 断裂伸长率有所下降。

参考文献

(上接第 12 页)

本文通过对工序流程进行 Petri 网建模分析, 得出工序间阻塞会影响型号任务进展, 提出了以控制工序结点间缓冲区规模为对象的型号项目责任制管理模式, 并在某新研型号项目实践中得到应用, 效果明显。

另一方面, 该管理模式的提出及实践, 为定量研究本所型号任务生产业务流阻塞情况、优化生产计划及资源配置提供了初步理论依据。后续将进一步深入定量分析影响型号流程进度的因素, 优化制造资源配置, 以提高科研型号管理的效率和运营质量。

参考文献

- 1 简炜, 钱积新. 基于 Petri 网的生产管理模型分析[J]. 湖北汽车工业学院学报, 2002, 16(3)
- 2 彭晨, 岳东. 基于 Petri 网的流程供应链过程建模分析[J]. 计算机工程与应用, 2003.10
- 3 宋海翔. 基于资源约束 Petri 网的建模和资源优化研究[D]. 上海交通大学, 2009
- 4 朱一凡, 李群等. NASA 系统工程手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012

- 1 宗大琨, 等. 世界导弹与航天发动机大全[M]. 军事科学出版社, 1999: 353~457
- 2 David Novel EPDM rocket motor insulation[R]. PTC/US00/00734
- 3 赵阳, 张立群, 卢咏来, 等. 不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用[J]. 橡胶工业, 2000, 47 (8): 497
- 4 虞宇力, 彭宗林, 张隐西, 等. 甲基丙烯酸锌对 EPDM 的补强作用[J]. 橡胶工业, 2001, 48 (9): 522

- 5 David M.Nicol, Weizhen Mao. Automated Parallelization of Timed Petri-Net Simulations[R]. NASA Contractor Report 191574, 1994
- 6 Fred D.J. Bowden. Petri Nets And their Application to Command And Control Systems[R]. DSTO-TR-0462, 1997
- 7 刘通. Petri 网在制造业物流系统中的应用[D]. 西安建筑科技大学, 2006
- 8 田国会, 张攀, 等. 基于层次着色 Petri 网的物资储配系统调度问题研究[J]. 机械工程学报, 2005, 41(4)
- 8 马建强. 基于 Petri 网的制造系统建模仿真及调度研究[D]. 浙江师范大学, 2007
- 9 周爱国, 王闻莉, 等. 基于着色 Petri 网的汽车关键零部件协同设计平台[J]. 微电子学与计算机, 2011, 28(6)
- 10 吴耀华, 颜永年. 基于 Petri 网模型的物流系统建模[J]. 机械工程自动化, 1996, 18(3)
- 11 易磊, 唐秋华, 等. 混流制造系统的 Petri 网建模与仿真研究[J]. 武汉科技大学学报, 2001, 34(3)
- 12 袁崇义. Petri 网原理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1998
- 13 李秀, 姜澄宇, 等. 一种面向对象的 Petri 网[J]. 南京航空航天大学学报, 1999, 31(2)