

# 无机-有机纳米杂化烧蚀材料的制备及其性能

高钧驰, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:**为研制新型少烟、低密度、耐烧蚀材料,将笼形八乙烯基硅倍半氧烷(OVP)与三元乙丙橡胶(EPDM)通过双辊混炼机制成无机-有机纳米杂化烧蚀材料,考察了材料的力学、烧蚀、低特征信号和密度等主要性能。结果表明,用OVP取代部分聚磷酸铵(APP)后烧蚀材料的线烧蚀率显著降低,从0.077 mm/s降低到0.056 mm/s,同时烟雾和密度也有所降低。

**关键词:**材料科学;笼形八乙烯基硅倍半氧烷;三元乙丙橡胶;烧蚀材料

中图分类号:TJ55; TQ333.4

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2007)06-0058-03

## Preparation and Performances of Inorganic-organic Nanostructured Ablative Material

GAO Jun-chi, YANG Rong-jie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to prepare insulator material with low linear ablative rate, smoke and density, the inorganic-organic nanostructured ablative material was prepared with octavinylsilsequioxane (OVP) and ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) by twin roller mixer. The mechanical properties, linear ablative rate, smoke and density of the EPDM insulator materials were determined. The results show that compared with the EPDM insulator materials containing ammonium phosphate, part replacement of OVP for APP lowered linear ablative rate greatly, from 0.077 mm/s to 0.056 mm/s, smoke and density also declined.

**Key words:** material science; octavinylsilsequioxane; ethylene propylene diene monomer; ablative material

## 引言

固体火箭发动机中的烧蚀材料是位于发动机壳体与固体推进剂之间的一层隔热、耐烧蚀材料,是必不可少的重要组成部分。在发动机工作过程中,它保护发动机壳体在高温、高压燃气的环境中不失强、不烧穿,从而保证发动机的正常工作<sup>[1]</sup>。

目前,固体火箭发动机内绝热层的基体材料普遍使用综合性能优异的三元乙丙橡胶,耐烧蚀填料多为纤维、酚醛树脂和无机粉末,阻燃剂大多使用含磷阻燃剂<sup>[2-3]</sup>。虽然含磷阻燃剂可以使聚合物燃烧后形成多孔泡沫炭层,从而达到一定的阻燃效果,但是泡沫炭层的强度不高,而带有活性官能团的无机-有机纳米杂化材料——笼型八乙烯基硅倍半氧烷(OVP)不仅可以和EPDM进行聚合反应,接枝到EPDM分子链上,显著提高材料的热稳定性,而且

受热分解后可在聚合物表面形成二氧化硅陶瓷层,比普通的隔热炭层更加致密坚硬,可以使聚合物的燃烧放热程度和导热性大大降低,达到良好的隔热、阻燃效果。与通用的阻燃耐烧蚀填料相比,OVP的密度低,与基体的相容性好,赋予烧蚀材料优异的综合性能。

近年来,国外的研究人员开始探索无机-有机纳米杂化材料——笼型低聚硅倍半氧烷(POSS)在内绝热层中的应用,美国的J. H. Koo教授将POSS应用于酚醛树脂中,制备出更轻、烧蚀和隔热性能更好的纳米杂化烧蚀材料<sup>[4-8]</sup>,而国内至今未见此方面的研究报道。本实验用OVP部分替代聚磷酸铵(APP),研究其对EPDM烧蚀材料综合性能的影响。

## 1 实验部分

主要原材料:EPDM,块状,日本进口;OVP,实

实验室合成,过 $48\mu\text{m}$ 筛;聚磷酸胺(APP);芳纶浆粕;酚醛树脂;白炭黑;过氧化二异丙苯,化学纯;不溶性硫磺以及各种功能添加剂。

将EPDM在双辊混炼机上进行塑炼,有效塑炼时间达15min后分别加入各种配合剂于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行混炼,然后在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 的平板硫化机中硫化。按照不同的实验要求制成性能测试所需的样条。

材料的力学性能测定(拉伸强度、断裂伸长率)按GB/T528-92标准,用DXLL-5000型电子拉力试验机测定,拉伸速度 $500\text{ mm/min}$ ,温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ;线烧蚀率的测试用氧-乙炔焰按GJB323A-96进行,烧蚀时间20s;材料高温( $800\text{ }^\circ\text{C}$ )下发烟烟雾的表征用红外、激光和可见光透过率来表示;烧蚀材料燃烧残炭结构用S-4800扫描电子显微镜观察。

## 2 结果与讨论

研究了两种含不同阻燃耐烧蚀填料的EPDM烧蚀材料,其中一种以APP阻燃剂为特征,另一种用OVP替代6%(质量分数)的APP。两种材料的性能测试结果如下。

### 2.1 力学性能

两种材料的力学性能如表1所示。

表1 EPDM烧蚀材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of the EPDM ablative material

Filler	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
APP	6.23	619
APP/OVP	6.54	560

从表1可以看出,加入OVP后,材料的力学性能有所提高。这是因为当EPDM硫化时,OVP与橡胶发生交联反应,使材料的交联密度增大,结构完整,拉伸强度不断增大,但是当材料结构中的交联密度增大后,影响和限制了分子链段的运动及内旋转,从而导致断裂伸长率下降。

### 2.2 烧蚀性能

将样品在氧-乙炔烧蚀率测定仪上进行线烧蚀率的测定,每个试样制作5个平行试件,取平均值,其测试结果见表2。

表2 EPDM烧蚀材料的线烧蚀速率及密度

Table 2 Linear ablative rate and density of the EPDM ablative material

Filler	Linear ablative rate/( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
APP	0.077	1.10
APP/OVP	0.056	1.06

从表2可看出,含有OVP烧蚀材料的线烧蚀率明显降低,这是由于含有OVP的EPDM燃烧后形成

致密坚硬的网状炭层,阻止可燃物进入火焰区和氧进入高聚物内层进行热氧化反应,使进入火焰区的可燃物减少,燃烧仅局限于高聚物表层,因此线烧蚀率明显降低。同时,从表2中也可以看出,含质量分数6%OVP样品的密度也有所降低,这对烧蚀材料的减重十分有利。

### 2.3 燃烧残炭的形态

将烧蚀试验后样品的燃烧残炭用扫描电镜分析(SEM),结果见图1。可以看出,未添加OVP的EPDM其炭层较疏松且孔隙率较大;而添加OVP的EPDM形成了交联网状炭层,相对致密很多,且孔隙较少,孔隙率较小。这为含OVP烧蚀材料的性能改进提供了信息。

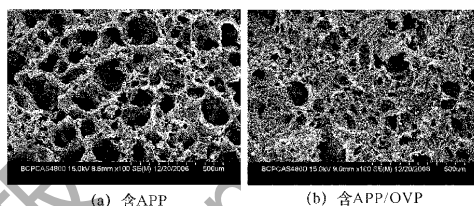


图1 含APP(a)和APP/OVP(b)的EPDM烧蚀残炭的SEM照片

Fig. 1 SEM micrograph for the combustion residue of the EPDM containing APP and APP/OVP

### 2.4 低特征信号性能

火箭发动机烧蚀材料的少烟、无烟化对火箭、导弹的制导十分有利。两种配方材料烟雾的红外、可见光和激光的透过率测试结果如表3所示。可以看出,含OVP烧蚀材料的红外烟雾透过率有明显的提高,这应归因于无机-有机烧蚀材料在高温下表面形成交联网状炭层阻止了热氧化反应的进行,同时阻隔了裂解产物的挥发逸出。

表3 EPDM烧蚀材料的光线透过率

Table 3 Ray permeation rate of the EPDM ablative material

Filler	Infrared ray permeation rate/%	Visible light permeation rate/%	Laser permeation rate/%
APP	58.4	33.1	0
APP/OVP	62.7	34.6	0

## 3 结论

(1) 与只含APP相比,含OVP烧蚀材料的力学性能、抗烧蚀性能和低特征信号性能均有所提高,线烧蚀率的降低幅度较大,由 $0.077\text{ mm/s}$ 降到 $0.055\text{ mm/s}$ 。

(2) 材料的密度有所降低,由 $1.10\text{g}/\text{cm}^3$ 降到 $1.06\text{g}/\text{cm}^3$ ,表明含 OVP 烧蚀材料的综合性能较好, OVP 作为新型的阻燃耐烧蚀填料有广阔的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] 白湘云,王立峰,吴福迪.耐烧蚀填料对三元乙丙橡胶内绝热材料性能的影响[J].宇航材料工艺,2004(4):25-28.  
BAI Xiang-yun, WANG Li-feng, WU Fu-di. Effects of ablative fillers on EPDM ablative insulation [J]. Aerospace Materials and Technology, 2004(4):25-28.
- [2] 赵凤起,王新华.应用于绝热包覆层中的填料及其选用的某些规律初探[J].火炸药学报(原火炸药),1994(1):34-38.
- [3] 李东林,曹继平,王吉贵.不饱和聚酯包覆层的耐烧蚀性能[J].火炸药学报,2006,29(3):17-19.  
LI Dong-lin, CAO Ji-ping, WANG Ji-gui. Ablation performance of unsaturated polyester inhibitor [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(3):17-19.
- [4] 杜建科,杨荣杰.笼型低聚硅倍半氧烷纳米材料及其应

用[J].宇航材料工艺,2005(3):1-6.

DU Jian-ke, YANG Rong-jie. Polyhedral oligomeric silsesquioxane nanostructured materials and their application [J]. Aerospace Materials and Technology, 2005(3):1-6.

- [5] 刘玉荣,黄玉东,张学忠,等. POSS 改性传统聚合物的研究进展[J].宇航材料工艺,2005(2):6-9.  
LIU Yu-rong, HUANG Yu-dong, ZHANG Xue-dong. Research on reinforcing conventional polymers by POSS [J]. Aerospace Materials and Technology, 2005(2):6-9.
- [6] Koo J H. Polymer nanostructured materials for high temperature application [J]. SAMPE Journal, 2005, 41(2):7-19.
- [7] Alberto F, Daniela T, Alberto F, et al. Polypropylene-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites [J]. Polym, 2005(26): 7855-7866.
- [8] Chigwada G, Panchatapa, Jiang D D, et al. Fire retardancy of vinyl ester nanocomposites: Synergy with phosphorus-based fire retardants [J]. Polym Degrad and Stab, 2005(89):85-100.

## 致 谢 审 稿 专 家

2007年,《火炸药学报》承蒙多位专家学者认真负责地为本刊审阅稿件,编辑部特向各位审稿专家表示衷心的感谢!谨祝新年愉快!

丁雁生	王宁飞	王亲会	王晓峰	王琼林	王晶禹	马海霞	甘孝贤	田德余	田清政
刘子如	吕春绪	关卫省	朱春华	邬志兴	李葆萱	李疏芬	李金山	李玉平	李 华
李 磊	李上文	李彦鹏	萧忠良	刘家骢	吴耀国	陈小伟	陈网桦	陈树森	邵自强
汪 亮	何卫东	陆 明	段祝平	贵大勇	罗运军	孟子晖	欧育湘	张 奇	杨荣杰
杨 毅	张同来	张跃军	张 炜	张 皋	周智明	俞统昌	胡荣祖	赵凤起	赵省向
徐复铭	符全军	姬月萍	黄振亚	黄聪明	曾庆轩	舒远杰	蔡建国	盛涤伦	景振禹
樊学忠	谭惠民								

本刊编辑部