

白炭黑对推进剂的硅橡胶包覆层材料性能的影响

赵凤起 王新华 鲍冠苓 张艳

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 研究了白炭黑对室温硫化(RTV)硅橡胶包覆层材料力学性能、粘接性能和烧蚀性能的影响。结果表明,白炭黑是硅橡胶包覆层材料较为理想的补强填料。随着白炭黑用量的增加,它能够提高硅橡胶的拉伸强度、伸长率和粘接强度,但是却使氧乙炔线烧蚀率增加,耐烧蚀性能变差。

关键词 白炭黑 固体火箭推进剂 力学性能 RTV 硅橡胶 烧蚀 粘接

1 引言

硅橡胶是近年来国内外正在研究和应用的一种十分重要的推进剂包覆材料^[1-3]。由于硅橡胶具有优异的热稳定性和耐高低温性能,在温度变化幅度较大的情况下,其物理性能变化不大,并且有良好的耐候性、抗臭氧性及抗溶剂性,特别是具有很强的抗硝化甘油迁移能力和热解少烟性,所以是一种较为理想的包覆材料。法国 SNPE 公司^[3]在 70 年代已成功将硅橡胶用于微烟包覆层,近年来又有了新的发展。尽管如此,硅橡胶作为包覆层材料,其力学性能、耐烧蚀性和粘接性能均较差,不能满足推进剂对包覆层的要求。要解决这些技术关键,有效的途径就是在硅橡胶中添加补强填料和耐烧蚀填料,因此研究填料对硅橡胶包覆层性能的影响特别重要。

白炭黑是用于硅橡胶补强的一种极为重要的填料。白炭黑又称胶体二氧化硅,分子式是 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 结构单元是 SiO_2 经共价键 $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 无规则连接的体型结构。橡胶补强用的白炭黑是无定形粉末,结构单元可以聚集成一次、二次甚至三次附聚体。在电子显微镜下,可以看到白炭黑颗粒呈球形,粒子间可以相互接触,形成巨大的链枝状连结结构^[4]。硅橡胶是一种非结晶性结构,分子间的引力非常低,故未经补强的硫化制品强度极低(如拉伸强度约为 0.3MPa 左右),无实用价值,因此必须借助填料补强。最常用、最有效的补强填料就是白炭黑。硅橡胶作为包覆层材料不仅要有极佳的力学性能,而且要有较理想的粘结性能和耐烧蚀性能,因此,对白炭黑用作硅橡胶的补强填料必须进行全面研究。作者选用本所研制的 RTV-K 硅橡胶,研究了用硅氮烷处理的白炭黑对硅橡胶力学性能、粘接性能和耐烧蚀性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原材料

本试验所用硅橡胶基础聚合物 RTV-K 胶和固化体系均为自制。RTV-K 胶为 α, ω -端二羟基聚二甲基硅氧烷聚合物改性的嵌段胶,粘度为 $4.1\text{Pa}\cdot\text{s}(20^\circ\text{C})$ 。

白炭黑为经硅氮烷处理的 4# 气相白炭黑。

2.2 试样的制备

(1) 硅橡胶的胶料制备:将各种填料和 RTV-K 胶在研磨机上进行混合,得到各组分分散均匀、性能稳定的胶料。应用时,加入固化组分于该胶料中,搅拌均匀并抽真空排净其中的气体,接着进行平板硫化 and 制片。固化条件:室温固化 7d 以上。

(2) 粘接试样的制备:将压延制得的固体推进剂药片切成具有相同尺寸的小药片,然后用细砂纸将其每个面磨平,并达到所要求的尺寸。利用混配好的硅橡胶胶料粘接已用底漆处理过的药片表面,制成的试片按图 1 进行粘接。

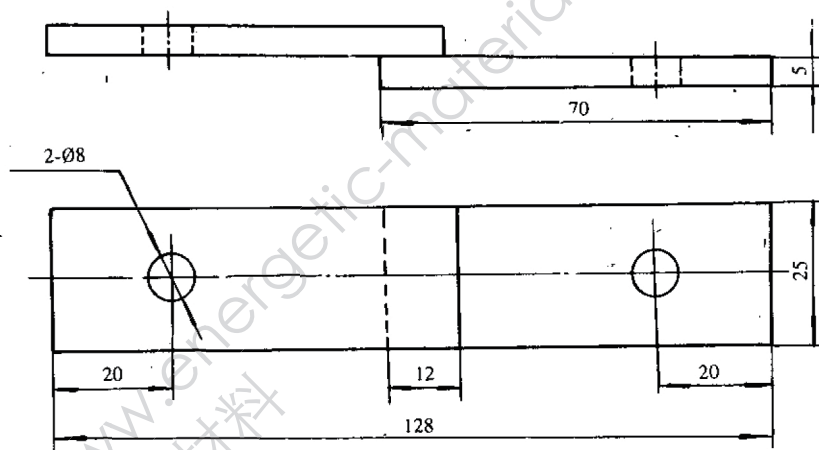


图 1 推进剂试片粘接示意图

Fig.1 The adhesive sample of propellant

2.3 硅橡胶性能的测定

拉伸强度:按 GB0528-82 测定,在 20°C 下,拉伸速度 $500\text{mm}/\text{min}$ 。

剪切强度:用剪切强度表征 RTV 硅橡胶与固体推进剂的粘接性能。将制备好的搭接试片在室温下放置 15d 以上,然后在材料试验机上进行测试。试验速度 $v_{\text{加}} = 50\text{mm}/\text{min}$,试验温度为 20°C 。

氧乙炔烧蚀率:按 GJB323-87 测定。测试条件: O_2 在 0.4MPa 下,流速 $0.42\text{dm}^3/\text{s}$; C_2H_2 在 0.095MPa 下,流速 $0.31\text{dm}^3/\text{s}$;烧蚀距离为 10mm ,时间为 $5.20 \pm 0.02\text{s}$ 。

3 实验结果和讨论

普通的缩合型 RTV 硅橡胶在不加填料的情况下,其拉伸强度仅有 0.3MPa 左右,而本

所研制的 RTV-K 硅橡胶,其拉伸强度提高到 0.7MPa,但这仍难满足固体推进剂装药的要求。为了了解白炭黑对此种硅橡胶性能的影响,本课题进行了如下研究。

3.1 白炭黑对硅橡胶抗拉强度及伸长率的影响

在其它填料添加量不变的情况下,研究了白炭黑的添加量对其拉伸强度及伸长率的影响,结果如图 2 所示,图中 C 为白炭黑用量,phr 为每 100 份生胶加入的填料份数。

从图 2 中可以看出:在 6~20phr 之间,随着白炭黑添加量的增加,硅橡胶的拉伸强度明显增加。白炭黑加入量为 20phr 时硅橡胶拉伸强度达 3.58MPa,但白炭黑用量继续增加时,硅橡胶的拉伸强度反而降低,究其原因可能与白炭黑用量过多且在硅橡胶中分散不均匀有关。白炭黑对伸长率的影响也有类似规律。白炭黑添加量的增多,虽能提高拉伸

强度和伸长率,但是对其用量应综合权衡,因为用硅橡胶胶料包覆推进剂药柱主要采用挤铸包覆工艺,该工艺要求胶料要有合适的流度,只有这样才能使胶料浸润推进剂,以保证粘接可靠并减轻挤铸的负荷。文献[5]报道白炭黑添加量是硅橡胶胶料粘度的显著影响因素,本实验也发现白炭黑加入量为 20phr 时,胶料已不能流平,故对白炭黑的加入量要合理控制,从对胶料流平性的研究来看,白炭黑的用量以 15phr 以下为宜。

白炭黑在硅橡胶中表现出优良的补强效果,这与它的粒径大小、表面活性、结构和它在胶料中分散性密切相关。实验发现^[6]:无机填料在粒径小于 $1\mu\text{m}$ 范围,才对橡胶有较强的补强效果。而我们所用白炭黑比表面积等于 $17581\text{cm}^2/\text{g}$, $D_n = 0.44\mu\text{m}$,故该白炭黑从粒径上看具有了良好的补强性能。白炭黑能够和硅橡胶发生强的相互作用,这是其补强的另一个重要原因。白炭黑微粒表面层中有隔离羟基和硅氧基存在^[4],隔离羟基本身的氢原子正电性较强,容易与负电性的氧原子或氮原子发生氢键作用。白炭黑分子表面外围层原子中的电子分布不均匀以及氢键力的影响,使白炭黑的表面有较多的反应活性中心。白炭黑与硅橡胶的界面相互作用不仅有范德华力、氢键,而且也有化学键。白炭黑经硅氮烷处理,可以改善它们和硅橡胶的表面浸润性和分散性,有利于提高补强效果。

3.2 白炭黑对硅橡胶粘接性能的影响

固体推进剂药柱要求其包覆材料能可靠地与其粘接,只有包覆层与推进剂之间形成良好的粘接,并且有足够的粘接强度,才能保证发动机装药在贮存或燃烧过程中,包覆层在各种应力作用下不发生脱粘现象。因此,包覆材料的粘接性能极为重要。硅橡胶虽具有许多优异的性能,但是它与固体推进剂的粘接性较差,给使用带来不利,对此国内外均采用喷涂或刷涂过渡层(也称底漆)的方法加以解决。在本研究中,也采用了刷涂底漆的

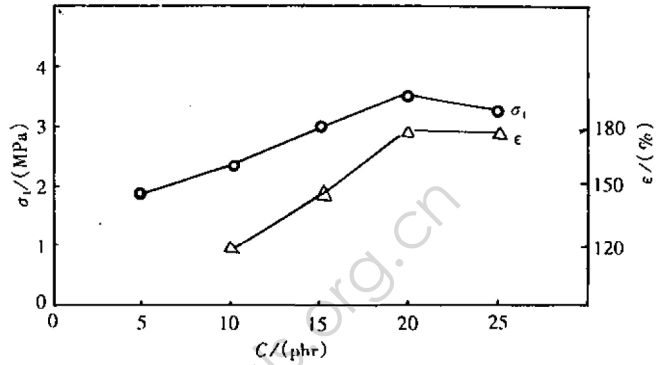


图2 白炭黑用量对硅橡胶力学性能的影响

Fig.2 Effect of silica aerogel content on mechanical properties of silicone rubber

技术。实验结果如表1所示。

表1 白炭黑用量对剪切强度的影响

Table 1 Effect of silica aerogel content on shear strength

编号	白炭黑加入量 (phr)	粘接的固体 推进剂	剪切强度 σ_t (MPa)	破坏形式
SB-0 ¹⁾	0	HMX-CMDB		脱粘
SB-1	0	HMX-CMDB	1.10	内聚破坏
SB-2	0	Al-RDX-CMDB	1.16	内聚破坏
SB-3	6	HMX-CMDB	1.98	内聚破坏
SB-4	6	Al-RDX-CMDB	1.85	混合破坏 ²⁾
SB-5	10	HMX-CMDB	2.35	内聚破坏

注: 1) 所用推进剂粘接试片表面未涂底漆。

2) 界面破坏和胶层的内聚破坏同时存在。

由表1可看出,对HMX-CMDB推进剂若不涂底漆,硅橡胶便不能与它实现粘接。当刷涂底漆后,RTV-K硅橡胶(不含填料)与HMX-CMDB推进剂粘接的剪切强度达到1.01MPa,与Al-RDX-CMDB推进剂粘接的剪切强度达1.16MPa,超过了RTV-K硅橡胶本身的拉伸强度(0.7MPa),此时的破坏形式均为胶层的内聚破坏,这说明用的底漆能保证硅橡胶与推进剂形成牢固的粘接。

白炭黑加入后,硅橡胶与推进剂的粘接剪切强度显著增加。添加6phr白炭黑,使得硅橡胶与HMX-CMDB推进剂的剪切强度上升到1.98MPa,增加率达96%,破坏形式仍为硅橡胶胶层内聚破坏;硅橡胶与Al-RDX-CMDB推进剂的剪切强度为1.85MPa,增加率为60%,但其破坏形式为混合破坏,即界面破坏和胶层破坏同时存在。这告诉我们,对粘接含铝推进剂,在硅橡胶内聚强度较高时,所用的底漆应该改进。当白炭黑量再增加时,硅橡胶与HMX-CMDB推进剂的剪切强度继续增加,破坏形式不变。

根据粘接理论^[7],硅橡胶和推进剂的粘接强度大小依赖于硅橡胶本身的内聚强度及胶料和推进剂表面所用底漆的粘合作用。白炭黑的加入大大提高了硅橡胶本身的内聚强度,这可从上面添加白炭黑后的拉伸强度数据中明显看出。另一方面,由于白炭黑微粒表面有较多反应活性中心,同时其分子结构中心的-Si-O键具有极性,而底漆多选用硅烷偶联剂,故白炭黑的加入特别有利于和底漆发生物理或化学作用,从而改善硅橡胶的粘接性能。

3.3 白炭黑对硅橡胶烧蚀性能的影响

硅橡胶的烧蚀是在运动着的氧乙炔焰燃气流作用下,暴露在高温环境下表面物质的损失。通常,普通硅橡胶(如107胶)的化学结构为端羟基聚二甲基硅氧烷,这种硅橡胶硫化后耐烧蚀性并不理想,即使加入足够多的耐烧蚀填料,它的氧乙炔线烧蚀率也为0.7mm/s左右^[8]。我所研制的RTV-K硅橡胶,由于引入了极性基团,使分子链引力增加,硫化后燃烧时仍能保持高交联的硅-氧分子骨架。故该种硅橡胶烧蚀率较小。经测定,RTV-K硅橡胶的氧乙炔线烧蚀率为0.26mm/s,远远低于普通硅橡胶的线烧蚀率。

白炭黑虽为硅橡胶的重要补强填料,但是它对烧蚀性能的影响也是决定其添加量的

一个制约因素,为此我们采用表 2 所列配方对白炭黑的影响进行了研究。观察烧蚀后的试样可见,白炭黑加入量为 6phr 时,烧蚀表面呈现了极佳的结炭盔能力,白炭黑加入量为 18phr 时,结炭盔能力变差,炭层较脆。显然,白炭黑加入量增多,对硅橡胶的线烧蚀率有不利影响。白炭黑加入量为 18phr 时,它使得硅橡胶的氧乙炔线烧蚀率比空白胶的线烧蚀率还要高,这说明此时白炭黑不仅不能降低烧蚀率,而且还抵消了耐烧蚀填料的作用,使线烧蚀率增大。白炭黑添加量的增加导致氧乙炔线烧蚀率增高的原因,可能与白炭黑中含有羟基和水分有关,这有待于进一步研究。

表 2 白炭黑添加量对硅橡胶烧蚀性能的影响

Table 2 Effect of silica aerogel content on ablative of silicone rubber

配方	组分及含量/(%)				线烧蚀率/(mm/s)
	RTV-K	耐烧蚀填料	白炭黑	固化组分	
I	100	22	6	5.32	0.11
II	100	22	14	5.32	0.21
III	100	28	20	5.32	0.34

4 结 论

4.1 白炭黑是硅橡胶包覆材料较为理想的补强填料。随着白炭黑添加量的增加,硅橡胶的拉伸强度和伸长率亦相应增加,但超过 20phr 其拉伸强度和伸长率则有所降低。白炭黑的补强作用,与其粒径小于 $1\mu\text{m}$,微粒表面层中有隔离羟基和硅氧基存在以及用硅氮烷进行了处理等有关。

4.2 添加白炭黑之所以能提高硅橡胶与固体推进剂的粘接强度,一是由于白炭黑的加入大大提高了硅橡胶的内聚强度,二是由于白炭黑有较多的反应活性中心,能够与涂于推进剂上的底漆发生物理或化学作用的缘故。

4.3 随着白炭黑添加量的增加,硅橡胶的氧乙炔线烧蚀率增大,使耐烧蚀性变差。因此必须综合考虑。

参 考 文 献

- 1 赵凤起等. 硅橡胶在固体火箭发动机中作绝热包覆材料的研究和应用. 固体火箭推进剂技术学术会议论文集, 青岛, 1994.
- 2 Hackett C B. Surface-Inhibited Propellant Charge. U.S.P. 3 985 592, 1976.
- 3 Gonthier B F, et al. Minimum Smoke Rocket Motors with Silicone Inhibitors. AIAA-84-1418.
- 4 Palmanteer R E, Lentz C M. Rubber. Chem. Technol., 1975, 48(5)
- 5 赵凤起等. 硅橡胶包覆材料组分对挤铸包覆工艺参数的影响研究. 兵工学报(火化工分册), 1993(1): 51 ~ 54
- 6 Edwards D C. Polymer-Filler Interactions in Rubber Reinforcement. J. of Materials Science, 1990, 25: 4175

- 7 李子东著. 实用粘接手册. 上海: 科学技术文献出版社, 1986.
- 8 杨春盛等. 硅橡胶包覆层的探索研究. 火炸药. 1990(1): 12~16

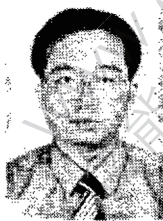
EFFECT OF SILICA AEROGEL ON PROPERTIES OF SILICONE RUBBER USED FOR INHIBITING SOLID ROCKET PROPELLANTS

Zhao Fengqi Wang Xinhua Bao Guanling Zhang Yan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

ABSTRACT The effect of silica aerogel (SiO_2) on the mechanical and bonding strength and ablativity of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber used for inhibiting of solid rocket propellants were investigated. The results show that SiO_2 is an effective reinforce filler. With the increase of SiO_2 content, the tensile strength of silicone rubber and the bonding strength of silicone rubber coated HMX-CMDB propellant or Al-RDX-CMDB propellant increase, but the ablation resistance of silicone rubber decreases.

KEYWORDS ablation, RTV silicone rubber, silica aerogel, solid rocket propellant.



作者简介 赵凤起(Zhao Fengqi), 西安近代化学研究所副研究员。1982年毕业于河北化工学院, 1985年获西安近代化学研究所含能材料专业硕士学位。一直从事燃烧催化剂、包覆层及固体推进剂燃烧研究。发表过40余篇论文, 获部级三等奖一项和中国兵工学会火炸药专业委员会优秀青年科技工作者称号。1997年考入南京理工大学攻读博士学位。