

# 芳砜纶浆粕在硅橡胶耐烧蚀绝热材料中的应用

栾贻浩 武德珍 吴卫东 蒋海滨 金 劭 吴战鹏\*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 以预处理后的国产芳砜纶浆粕纤维(PSA)浆粕作为主要耐烧蚀和增强填料,制备了硅橡胶绝热材料。研究了 PSA 浆粕纤维含量对硅橡胶绝热材料的分散效果、抗拉强度、断裂伸长率、线烧蚀率、密度和硬度等性能的影响。实验结果表明,芳砜纶浆粕的预处理可以提高其在绝热层基体中的分散和与基体的界面结合;当处理后 PSA 浆粕纤维用量不大于 15 份(苯基硅橡胶 100 份)时,随浆粕用量的增加,硅橡胶绝热材料断裂强度增大,断裂伸长率减小,复合材料的线烧蚀率随着 PSA 浆粕用量的增加而降低;添加 PSA 浆粕的硅橡胶绝热材料具有较好的耐烧蚀性,可应用在固体火箭发动机或者冲压发动机中。

**关键词:** 芳砜纶浆粕; 硅橡胶; 耐烧蚀材料; 分散性; 烧蚀率

**中图分类号:** TQ333.93; TQ342

## 引 言

在应用于固体火箭发动机内绝热层的柔性聚合物基材料中,硅橡胶绝热材料具有较高的信号透过率、优良的耐烧蚀性能和抗高温燃气冲刷性能,成为固体火箭发动机或者冲压发动机的优良绝热材料基体<sup>[1-6]</sup>。苯基硅橡胶绝热材料在烧蚀过程中具有很好的成碳性,因此在固体火箭发动机和冲压发动机中具有广泛的应用。为了进一步提高绝热材料炭化层坚实度和抗高速燃气冲刷能力,向绝热材料中添加如芳纶有机纤维或者无机纤维等是一种有效的技术手段<sup>[7]</sup>。

芳纶纤维是在固体火箭发动机绝热层中应用较多的一种增强体,芳砜纶(PSA)是近来出现的结构类似于芳纶的纤维,由于分子主链中砜基( $-\text{SO}_2-$ )的存在,使得 PSA 纤维较芳纶具有更好的热稳定性<sup>[8]</sup>。目前,关于 PSA 在硅橡胶绝热层中的应用研究国内外鲜有报道。本文以苯基硅橡胶为基体,通过对 PSA 浆粕的表面处理,制备硅橡胶耐烧蚀复合材料,对其在硅橡胶基体中的分散及对苯基硅橡胶绝热材料的相关性能进行了探索研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

苯基硅橡胶, 120 型, 上海树脂厂有限公司产

品;芳砜纶浆粕,上海特安纶工业纤维有限公司产品;气相白炭黑,北京海威嘉业化工产品责任有限公司;固化剂(双 2,5),海安东洋化工厂;羟基硅油,北京四环兴叶化工有限公司;硅烷偶联剂 A151,曲阜市万达化工有限公司。

### 1.2 PSA 浆粕的预处理

气相白炭黑与芳纶浆粕以 2:1 的质量比,放入高速粉碎机,用丙酮将羟基硅油和硅烷偶联剂稀释为 40 mL 的溶液,加入高速搅拌机中进行强力搅拌处理,处理后浆粕纤维与白炭黑纳米粒子混合物,真空烘箱 80℃ 下干燥 120 min。

### 1.3 试样制备

表 1 为硅橡胶绝热材料的基础配方。按照表 1 的配方组成,将处理后的 PSA 浆粕、苯基硅橡胶及各种助剂在开炼机上混炼均匀,薄通胶料 20 次后出片。用平板硫化机硫化,硫化温度 170℃,硫化时间根据  $T_{90}$  和试样厚度确定,二段硫化采用在常压 180℃ 下 120 min。将硫化的方片裁成哑铃状,采用专用模具制作直径 30 mm、厚度 10 mm 的烧蚀试件。

### 1.4 测试分析

采用热压制膜法<sup>[9]</sup>对 PSA 浆粕宏观分散性能评定,随机取尺寸为 5 mm×10 mm×10 mm 混炼胶料,置于聚酯薄膜间,在热压机上热压(165℃, 10 min)。用肉眼观察所得薄膜表面纤维的分布状况。

采用日立公司 S4700 型扫描电子显微镜(SEM),观察 PSA 浆粕纤维微观结构形态和 PSA 浆粕纤维增强苯基硅橡胶复合材料的脆断断面,分析浆粕纤维在苯基硅橡胶中的分散及其界面结合

收稿日期: 2009-03-03

第一作者: 男, 1975 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: wuzp@mail.buct.edu.cn

表 1 硅橡胶绝热材料的基础配方  
Table 1 Basic formulation of silicone rubber-based thermal insulation

用量	质量份数/份
硅橡胶	100
PSA 浆粕	0~20
白炭黑	40
固化剂	1.5
助剂	6

状况。

拉伸性能测试采用 CMT4104 型万能材料试验机,执行 GB/T528-1998,拉伸速度为 500 mm/min,测试温度 20℃。

邵氏硬度,按 GB/T531—1992 执行。

回弹率,按照 GB/T1681—1991 标准测试。

采用德国 NETZSCH 公司的 TG209 型热失重分析仪,对硫化后的试片进行热性能分析。测试条件:氮气气氛,升温速度 20℃/min。

采用 YS-2 型氧乙炔烧蚀试验机,执行 GJB323—1996 测试标准进行烧蚀率性能测试。

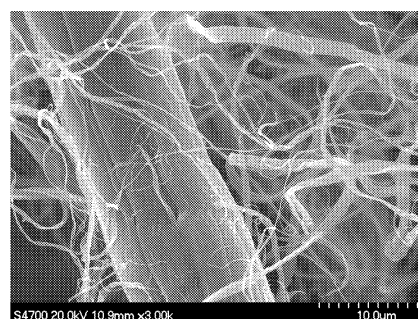
## 2 结果与讨论

### 2.1 PSA 浆粕的预处理及其在基体橡胶中的分散性能

成品的 PSA 浆粕是聚集在一起表面毛羽丰富的黄色絮状物,自身容易带静电。在高速粉碎机的强力搅拌作用下,毛羽充分伸展,由于静电作用,纤维表面吸附大量的纳米 SiO<sub>2</sub>(气相白炭黑粒子),使 PSA 浆粕纤维丰富的毛羽与气相白炭黑充分混合,呈蓬松棉絮状。

图 1 为 PSA 浆粕处理前和处理后的 SEM 照片,从图 1(a)可知,未经处理的 PSA 浆粕主干纤维表面附有大量的超细短纤维,超细短纤维呈扁平带状,直径离散较大,在 0.1~2 μm 之间,主干纤维直径较大(10~20 μm),纤维表面较为平滑。从图 1(b)的 SEM 照片可知,PSA 浆粕经强力机械处理后,表面粗糙,主干纤维出现了劈裂,比表面积增加;另外,PSA 浆粕表面吸附了大量的白炭黑颗粒,即白炭黑粒子充溢到 PSA 浆粕周围的空间,可以有效地阻止 PSA 浆粕自身的相互吸附。

图 2 为苯基硅橡胶中添加 5 份处理前和未处理后的 PSA 浆粕热压制膜的光学照片。从图 2(a)可

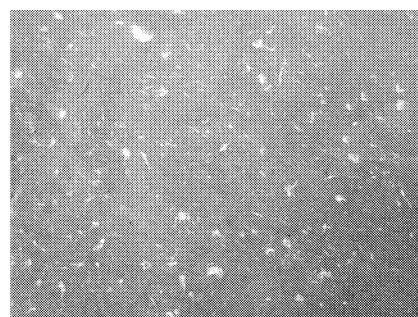


(a) 处理前

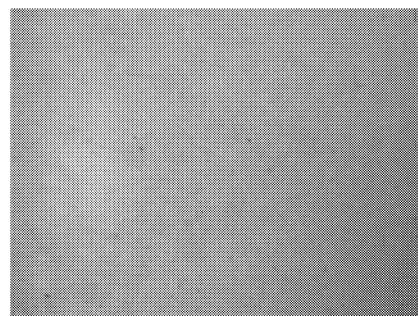


(b) 处理后

图 1 PSA 浆粕处理前后的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM micrographs of PSA pulp before and after pretreatment



(a) 处理前



(b) 处理后

图 2 添加 5 份处理前和处理后 PSA 浆粕在硅橡胶中分散的光学照片

Fig. 2 Morphologies of PSA pulp dispersion in silicone rubber before and after pretreatment

以看出,未处理的 PSA 浆粕与苯基硅橡胶复合,自



身团聚,出现大量的缠结斑点,不能均匀分散在苯基硅橡胶中,起不到改善复合材料的强度和耐烧蚀性能的作用,因此,需要对 PSA 浆粕进行处理,改善其分散性。从图 2(b)可知,预处理后的 PSA 浆粕纤维在基体中分散均匀。浆粕纤维经预处理后,比表面增大;大量白炭黑粒子静电吸附在纤维表面,在混炼过程中起到机械隔离作用,防止浆粕聚集缠结。浆粕的“树枝”状结构使其与橡胶基体存在一种“机械”

啮合作用,芳纶浆粕的比表面积也尽可能地发挥了作用<sup>[10-11]</sup>,增强纤维表面与基体橡胶的结合力。

## 2.2 不同 PSA 用量对硅橡胶复合材料的影响

### 2.2.1 在苯基硅橡胶中的分散

图 3 为不同份数的 PSA 浆粕在苯基硅橡胶中分散的 SEM 照片,由图 3(a)和图 3(b)可以看出,当用量小于 10 份时,处理后的 PSA 浆粕能够很好的分散于苯基硅橡胶基体中,PSA 浆粕的超细纤维在

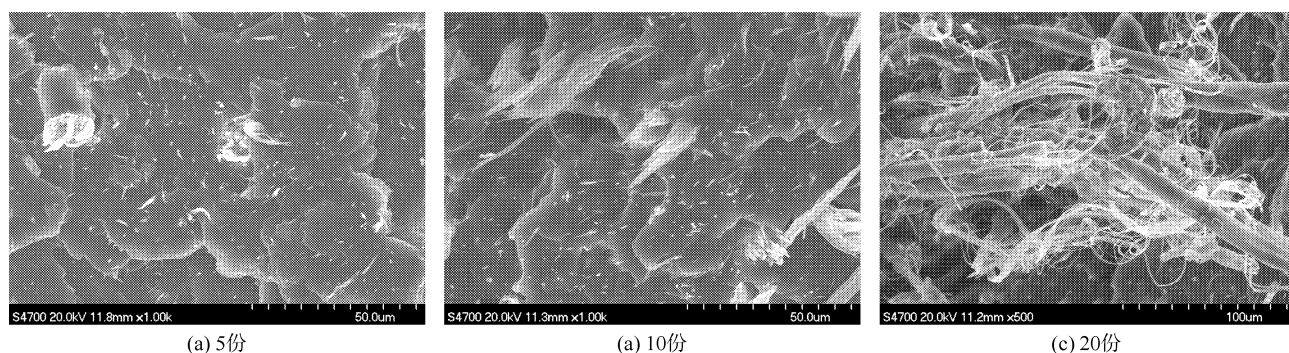


图 3 不同份数 PSA 浆粕在硅橡胶中分散的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of different contents of PSA pulp dispersed in silicone rubber

基体中分散均匀。由图 3(c)可知,当 PSA 浆粕用量达到 20 份时,由于复合材料中的 PSA 浆粕纤维密度过大,出现自缠结现象,造成 PSA 浆粕分散不均匀而不具备实用价值。

### 2.2.2 物理机械性能

表 2 为不同 PSA 浆粕用量对苯基硅橡胶复合材料物理性能的影响,根据测试数据可以看出,PSA 浆粕用量对硅橡胶材料复合材料拉伸强度和拉断伸长率有较大的影响。当 PSA 浆粕用量小于 15 份

时,随着浆粕用量增大,苯基硅橡胶复合材料的拉伸强度增加,但增加幅度不大。当浆粕用量为 15 份时,其拉伸强度急剧增加,拉断伸长率大幅度的降低。随着 PSA 浆粕用量的增加,基体的相对含量减小,芳纶浆粕的加入割裂了基体的连续性,基体受载荷后的均匀形变受到影响,而且浆粕表面粗糙,有众多分支嵌入基体中,形成的物理交联点,阻碍了基体分子链的相对滑动,从而使苯基硅橡胶复合材料的强度上升,断裂伸长率下降。

表 2 不同 PSA 浆粕用量对硅橡胶复合材料物理性能的影响

Table 2 Effect of PSA pulp content on the mechanical properties of the composites

PSA 浆粕用量/份	表观分散效果	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	邵 A 硬度	撕裂强度/ $\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$	回弹率/%
0	/	4.5	160	78	15.3	47
5	分散均匀	5.1	78	80	16.4	48
10	分散均匀	5.3	38	82	16.3	46
15	分散均匀	11.4	12	83	20.9	44.5
20	少量缠结斑点	15.9	15	83	21.2	44

图 4 为不同 PSA 浆粕用量的硅橡胶复合材料应力应变曲线,由图 4 可以看出,当浆粕用量小于 10 份时,显示出连续纤维补强的特性。当浆粕用量为 5 份时,材料的应力应变曲线呈现弹性形变,说明纤维在硅橡胶基体中能较好的分散。当芳纶浆粕用

量为 10 份时,有屈服点存在,屈服点后仍有较小的形变,复合材料由韧性断裂向脆性断裂转变。当用量为 20 份时,由于纤维团聚,在拉伸过程中,存在纤维之间的相对划移,使复合材料的拉断伸长率稍有提高。

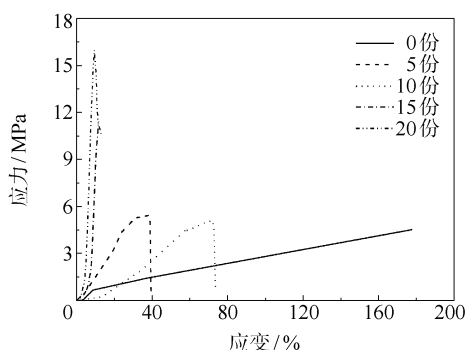


图4 不同PSA浆粕用量的硅橡胶复合材料应力应变曲线

Fig. 4 Effect of PSA pulp content on the stress strain curve of silicone insulation

### 2.2.3 热性能

图5为不同PSA浆粕用量的硅橡胶复合材料的TG曲线,由图5可以看出,在PSA纤维用量不超过15份时,由于PSA浆粕有较好的成碳性<sup>[12]</sup>,随着PSA浆粕纤维用量的增加,材料热分解后残余物质的质量比增大,热失重减少。

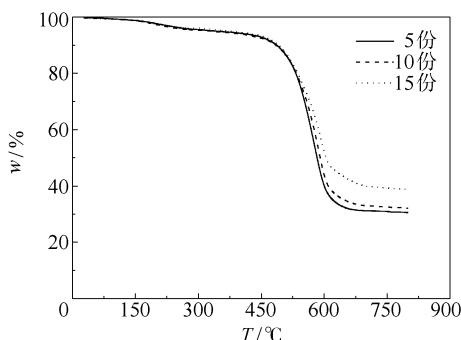


图5 不同PSA浆粕用量的硅橡胶复合材料的TG曲线

Fig. 5 Effect of the content of PSA pulp on the TG curve of composites

### 2.2.4 耐烧蚀性能

表3为不同PSA浆粕用量绝热材料的线烧蚀率,由于芳腈纶纤维有很好的成炭性,应用于硅橡胶基体中,能够降低材料的线烧蚀率。从PSA浆粕用量和线烧蚀率的关系变化趋势看,当用量达到10时,线烧蚀率随用量变化的趋势趋于平稳(0.25~0.30 mm/s)。通过添加SiC耐烧蚀无机填料优化配方后,PSA浆粕苯基硅橡胶复合材料的线烧蚀率降低,当PSA浆粕用量为5份时,苯基硅橡胶复合材料线烧蚀率为0.108 mm/s;当PSA浆粕用量为15份时,苯基硅橡胶复合材料线烧蚀率为0.086 mm/

s,该性能可以满足固体火箭发动机对绝热材料耐烧蚀性能的要求。

表3 不同PSA浆粕含量绝热材料的线烧蚀率

Table 3 Effect of the content of PSA pulp on the ablation rate of the composites

PSA 浆粕用量/份	线烧蚀率/mm·s <sup>-1</sup>	
	优化前	优化后
0	0.420	
5	0.321	0.108
10	0.298	
15	0.264	0.086
20	0.108	

## 3 结 论

(1)对PSA浆粕进行处理可以改善其在苯基硅橡胶绝热材料中的分散,增强与基体的界面结合力。有利于提高苯基硅橡胶绝热材料的力学性能和耐烧蚀性能。

(2)PSA浆粕用量不超过15份时,随浆粕用量的增加,硅橡胶绝热材料断裂强度增大,断裂伸长率减小,复合材料的线烧蚀率随着PSA浆粕用量的增加而降低。

(3)添加PSA浆粕纤维的硅橡胶绝热材料具有较好的耐烧蚀性能,PSA浆粕纤维有望替代芳纶纤维成为固体火箭发动机内绝热材料的主要增强填料。

### 参考文献:

- [1] 颜梅,江金强,施伟,等.有机硅耐烧蚀材料的研究进展[J].有机硅材料,2001,15(2):24-27.  
Yan M, Jiang J Q, Shi W, et al. Research advance of the silicone ablative material [J]. Silicone Material, 2001, 15(2): 24-27. (in Chinese)
- [2] 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.  
Zhang C G, Lu G L, Zhang J S, et al. Ablative properties of silicone rubber heat shields[J]. Silicone Material, 2005, 19(1): 1-4. (in Chinese)
- [3] Roland S. Castable silicone based heat insulations for jet engines[J]. Polymer Testing, 2002, 21(1):61-64.
- [4] 邹德荣.用于固体火箭发动机绝热层的RTV硅橡胶[J].有机硅材料,2000,14(6):15-17.  
Zou D R. RTV silicone rubber for rocket motor insulator [J]. Silicone Material, 2000, 14(6): 15-17. (in Chi-

- nese)
- [5] Kim E S, Kim H S, Jung S H, et al. Adhesion properties and thermal degradation of silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(5): 2782 – 2787.
- [6] 赵凤起, 高林荣, 李上文. 硅橡胶在固体火箭发动机中的应用研究综述邹德荣[J]. 河北轻化工学院报, 1995, 16(3): 12 – 14.
- Zhao F Q, Gao L R, Li S W. A review of the application of silicone rubber in solid rocket[J]. Journal of Hebei Institute of Chemical Technology and Light Industry, 1995, 16(3): 12 – 14. (in Chinese)
- [7] 宋月贤, 郑元锁, 袁国安, 等. 芳纶短纤维增强橡胶柔性绝热材料的研究进展[J]. 橡胶工业, 2001, 48(11): 697 – 699.
- Song Y X, Zheng Y C, Yuan G A, et al. Research advance of the kevlar fiber used in rubber insulation material [J]. China Rubber Industry, 2001, 48(11): 697 – 699. (in Chinese)
- [8] 张丽, 李亚滨, 刘建中. 芳纶纤维耐热性能的研究[J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(6): 17 – 19.
- Zhang L, Li Y B, Liu J Z. Research on heat resistance of polysulfone amide fibers[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2006, 25(6): 17 – 19. (in Chinese)
- [9] 吴卫东, 钦焕宇, 曹建莉, 等. 新型芳纶浆粕短纤维补强 CR 复合材料结构与性能的研[J]. 橡胶工业, 2007, 54(2): 69 – 75.
- Wu W D, Qin H Y, Cao J L, et al. Structure and properties of new aramid pulp short fibre/CR composite[J]. China Rubber Industry, 2007, 54(2): 69 – 75. (in Chinese)
- [10] 任玉柱, 刘力, 吴卫东, 等. 高性能芳纶浆粕/HNBR 复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2006, 59(2): 69 – 74.
- Ren Y Z, Liu L, Wu W D, et al. Preparation and properties of aramid pulp/HNBR composite[J]. China Rubber Industry, 2006, 59(2): 69 – 74. (in Chinese)
- [11] 张立群, 任玉柱, 冯玉星, 等. 氢化丁腈橡胶与对位芳纶纤维复合材料及其制备方法: 中国, 200410062207. 8[P]. 2004-06-30.
- Zhang L Q, Ren Y Z, Feng Y X, et al. China, 200410062207. 8[P]. 2004-06-30. (in Chinese)
- [12] Jia X L, Li G, Sui G, et al. Effects of pretreated polysulfonamide pulp on the ablation behavior of EPDM composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(2): 823-830.

## Study of polysulfonamide pulp in silicone rubber insulation composites

LUAN YiHao WU DeZhen WU WeiDong JIANG HaiBin JIN Shao WU ZhanPeng

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Silicone rubber insulation for a solid rocket motor was fabricated by adding pretreated polysulfonamide (PSA) pulp. The effect of varying the content of PSA pulp in the silicone rubber on its dispersion was analyzed, as well as the effect on the tensile strength, elongation at break, ablation rate and hardness of the resulting composite. The results showed that pretreatment of the PSA pulp enhanced both its dispersion in the silicone rubber and the interfacial bonding between the pulp and silicone matrix. When the content of PSA pulp was no more than 15 parts per hundred silicone rubber the tensile strength of the material showed an increase, and the elongation showed a decrease, with increasing content of PSA pulp. The erosion resistance increased with increasing content of PSA pulp. The silicone insulation with PSA pulp as a filler has potential applications in solid rockets or ramjet rockets.

**Key words:** polysulfonamide pulp; silicone rubber; anti-ablation material; dispersivity; ablation rate