

文章编号: 1006-9941(2001)01-0031-03

LDA/Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料性能影响

邹德荣¹, 王 宏², 刘桂生², 孙 美²

(1. 上海新风化工研究所浙江湖州 51#信箱, 浙江湖州 313002;
2. 西安近代化学研究所, 陕西西安 710065)

摘要: 在以室温硫化(RTV)硅橡胶为基的低特征信号绝热层材料研制过程中, 选用了高含氮物质联二脲(LDA)和有机纤维Kevlar作为阻燃消烟剂。试验结果表明, 无论是单独使用, 还是复配使用, 随着配方中联二脲和Kevlar含量的增加, 绝热层材料对激光、可见光、红外信号的透过率得到提高, 材料的力学性能(拉伸强度和伸长率)则下降。

关键词: RTV 硅橡胶; 联二脲; Kevlar 纤维; 绝热材料; 透过率

中图分类号: V512+.3

文献标识码: A

1 引言

由于推进剂燃烧对限燃层、衬层、绝热层的烧蚀, 机械侵蚀和裂解, 以及喷管和排气管的烧蚀, 在导弹的尾端出口排放出含有多种组分的羽流, 致使导弹的发射地点、轨迹容易暴露给敌方, 甚至可能阻断或影响可见光、红外、激光和雷达微波的透过, 影响导弹制导信号的传播和接受, 进而影响导弹控制。因此, 在设计导弹时, 都提出了信号在羽流中的透过率的要求, 要求采用低特征信号推进剂和耐烧蚀材料。自 60 年代以来, 国内外相继采用 RTV 硅橡胶研制低特征信号绝热层材料, 并应用于低特征信号固体火箭发动机及其装药。为了进一步降低 RTV 硅橡胶绝热层材料的特征信号, 提高可见光、红外、激光和雷达微波的透过率, 在配方中添加了阻燃消烟剂。阻燃消烟剂的种类较多, 普遍认为高含氮化合物以及有机纤维具有较好的阻燃作用^[1~5]。本实验选用了 LDA 以及有机纤维 Kevlar 作为 RTV 硅橡胶绝热层的阻燃消烟剂, 研究了 LDA 和有机纤维 Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料的激光、可见光、红外等信号透过率和力学性能的影响。

收稿日期: 2000-08-14; 修回日期: 2000-11-30

基金项目: “九五”国防跨行业预研课题资助项目(12.6.2.6)

作者简介: 邹德荣(1969-), 男, 工程师, 主要研究固体火箭发动机内绝热层衬层材料。

2 实验

2.1 原材料及试样制作

LDA: 工业级, 300 目, 氮含量(N)47%, 黎明化工研究院生产。Kevlar 纤维: 工业级, 中国纺织大学生产。将 LDA 过 300 目标准筛后, 在 140 ℃烘 4 h, 放于干燥器保存待用。将 Kevlar 纤维切短后与 LDA 按一定比例添加于 RTV 硅橡胶中搅拌均匀, 抽真空脱气 10 min。浇注成厚 2 mm 的方片, 然后抽真空脱气 15 min, 在 25 ℃固化 96 h。

2.2 信号透过率测试

信号透过率由西安近代化学研究所测试。仪器采用多路烟雾信号测试系统, 由信号源、燃烧室、接受器组成, 信号波长: 红外为 1~3 μm, 激光为 0.9 μm, 可见光 0.4~0.7 μm。燃烧室工作压强 4 MPa。工作温度 600 ℃, 数采速度为 1 000 点/s, 采集时间 120 s。样品重量 20 mg。

2.3 力学性能测试

力学性能(拉伸强度, 伸长率)测试采用国标 GB/T528-98, 将固化的方片裁成哑铃状, 拉伸速度 100 mm·min⁻¹, 测试温度 20 ℃。测试设备是德国产 Instron 4505 型电子材料拉伸机。

3 试验结果与讨论

3.1 LDA/Kevlar 对 RTV 硅橡胶热降解产物信号透过率的影响

在高温燃气和推进剂火焰的作用下, 绝热层材料

发生熔融、裂解、碳化、燃烧等热降解,形成多种种类、状态和粒径的化合物微粒,产生强红外信号的三原子分子。当激光、红外、可见光等信号通过燃气时,受到这些物质的吸收和散射、反射,产生衰减,降低了其透过率^[6]。绝热层材料对信号透过率的影响取决于自身热降解。LDA/Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料的热降解产物有影响,进而影响信号透过率,测试结果见表 1。

表 1 信号透过率测试结果

Table 1 Test results of signature penetrating rate

LDA/Kevlar	透过率/%		
	激光	可见光	红外
0/0	34	32	35
2.5/0	36	37	38
5/0	41	40	42
7.5/0	44	43	45
10/0	46	47	48
0/0.25	37	36	38
0/0.5	45	44	46
0/1	51	52	54
5/0.5	45	44	47
7.5/0.5	50	49	51
10/0.5	55	54	57

由表 1 可知,当 LDA 和 Kevlar 单独使用时,随着含量的增加,激光、可见光、红外等信号的透过率提高。当 LDA 和 Kevlar 复配使用时,随着配方中 LDA 含量的增加,信号的透过率呈同样规律变化。

LDA 热解放出氮气,能促进泡沫碳的形成,能有效地保护材料;同时热解形成一系列酸(HNO_2 , HNO_3),促使材料脱水碳化,形成炭化层,阻止进一步降解;在气态中作为自由基终止剂,干扰燃烧链,补充了气态阻燃的不足之处;由于 LDA 的热焓较高(8 033 kJ/mol),分解后能够吸收大量的热,降低环境温度,能有效地保护材料;Kevlar 纤维是对苯二甲酰氯和对苯二胺经缩聚而得到的芳香族酰胺,耐高温,性能优良,分解温度高,在分解温度下仍不熔融。增加纤维可以提高硅橡胶在高温下的成碳能力,吸收热量,保护基体材料,防止受热后产生分解。因此在 RTV 硅橡胶中添加 LDA 和 Kevlar 纤维后,可以提高绝热层材料的热稳定性,减缓材料的热降解,从而提高了绝热层对激光、红外、可见光等信号的透过率^[7~10]。

3.2 LDA/ Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料力学性能影响

LDA/Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料力学性能影响结果见表 2。

表 2 LDA/Kevlar 对 RTV 硅橡胶绝热层材料力学性能的影响
Table 2 Effect of LDA/Kevlar on the mechanical properties of RTV silicone rubber

LDA/ Kevlar	σ/MPa	$\varepsilon/\%$
0/0	3.0	300
2.5/0	2.9	294
5/0	2.8	290
7.5/0	2.7	281
10/0	2.7	276
0/0.25	2.8	270
0/0.5	2.6	230
0/1	1.1	80
5/0.5	2.4	220
7.5/0.5	2.3	190
10/0.5	2.2	180

由表 2 可知,当 LDA 和 Kevlar 纤维单独使用时,随着含量的增加,拉伸强度和伸长率下降,添加 Kevlar 纤维的下降趋势较大。复配使用,随着配方中 LDA 含量的增加,拉伸强度和伸长率也呈相同规律的下降。这是由于 Kevlar 是有机纤维,表面光滑,难以与 RTV 硅橡胶形成良好的粘附等作用,从其拉伸试片的断面可以明显看出,断面极不平整,有纤维伸出。添加纤维后对材料原有的结构有所破坏,导致材料的拉伸强度和伸长率降低。LDA 是一种粉态的填充剂,表面活性较差,与 RTV 硅橡胶的相容性比较差,不是高性能的补强剂,同时 LDA 是尿素的缩聚物,在分子结构中存在一定量的孤对电子和空轨道,能够与 RTV 硅橡胶形成一定数量氢键等次价力的作用。因此,LDA 添加后,材料的拉伸强度和伸长率虽然降低,但是降低幅度较小^[11~13]。

4 结 论

在 RTV 硅橡胶中添加 LDA 和 Kevlar 纤维作为阻燃消烟剂,可以提高激光、可见光、红外等信号的透过率,但是降低了材料的力学性能(拉伸强度和伸长率)。为提高材料的力学性能,必须对 LDA 和 Kevlar 纤维进行活化处理,以确保与 RTV 硅橡胶保持良好的相容性。

致谢:对参与本研究工作的王瑛、孙志华同志表示感谢。

参考文献:

- [1] dale e Hutchenc. Low smoke rocket motor liner compositions [P]. US. EP 0 555 008 A2. 28.01.93.
- [2] 邹德荣. 低特征信号绝热层用硅氧烷树脂研究 [J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 65 - 67.
- [3] 邹德荣. 低特征信号 PP 衬层用阻燃消烟剂研究 [A]. 推进技术论文集 [C]. 中国, 扬州, 1999.
- [4] Gonthier B, Tauzia J M. Minimum smoke rocket motor with silicones inhibitors [R]. AIAA paper no. 84 - 1418, Cincinnati, 1984.
- [5] Lefort M, Brisson P. Les silicones: synthese, proprietes [J]. et applications. Actualite chimique, no. 8, 7 - 11, 1983.
- [6] Evans C I. Minimum smoke solid propellants rocker mo-
- tors [R]. AIAA paper no. 72 - 1192, new orleans, 1972.
- [7] Schnabel W. Polymer Degradation Principles and Practical Applications [M]. USA: Macmillan Publishing Co. Inc., New York, 1981.
- [8] 匡建新. 阻燃剂及阻燃处理 [J]. 塑料工业, 1985(6): 36 - 41.
- [9] 山西化工研究所. 塑料橡胶配合剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1985. 403 - 406.
- [10] 徐修成. 高分子工程材料 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1990.
- [11] 赵凤起. 短纤维补强硅橡胶包覆材料研究 [J]. 固体火箭技术, 1997, 20(4): 61 - 64.
- [12] 加尔莫诺夫. 合成橡胶 [M]. 秦怀德. 北京: 化学工业出版社, 1988.
- [13] 徐长庚. 热塑复合材料 [M]. 成都: 四川科技出版社, 1987.

Effect of LDA/Kevlar on Low Signal Insulation Based RTV Silicone Rubber

ZOU De-rong¹, WANG Hong², LIU Gui-sheng², SUN Mei²

(1. Shanghai Xinfeng Institute of Chemical Engineering Zhejiang Huzhou 51#, Huzhou 313002, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The flame retardant of LDA and organic fiber-Kevlar are selected during the development of low signal insulation. The basic material of insulation is RTV silicone rubber. The results show that with the increasing of LDA and/or Kevlar in the insulation, the insulation's signature penetrating rate of laser, visible light, infrared ray can be increased, but it's mechanical properties decrease.

Key words: RTV silicone rubber; LDA; Kevlar fiber; insulation material; penetrating rate