

密炼工艺对高用量纤维填充三元乙丙橡胶绝热层性能的影响

李 斌, 张金凤, 郑海军, 胡洪卫, 燕为清, 刘湘文

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要:研究密炼工艺对高用量纤维填充三元乙丙橡胶(EPDM)绝热层性能的影响。结果表明,高用量纤维填充EPDM绝热层的最优密炼工艺为,在 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转子转速下,投入EPDM塑炼2 min后加入纤维A混炼2 min,然后调整转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加入纤维B、偶联剂A和1/3白炭黑混炼5 min,加入其他助剂混炼5 min。采用该密炼工艺的高用量纤维填充EPDM绝热层的物理性能和耐烧蚀性能最好,且最稳定。

关键词:纤维;绝热层;密炼工艺;投料顺序;转子转速;混炼时间;物理性能;耐烧蚀性能

中图分类号:TQ330.1⁺1;TQ333.4

文章编号:2095-5448(2023)07-0349-04

文献标志码:A

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2023.07.0349



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

以三元乙丙橡胶(EPDM)为基体材料的绝热层密度低、延伸率大,具有良好的耐烧蚀性能和隔热性能,与推进剂、钢(铝)、玻璃纤维或者有机纤维类复合材料有很好的化学相容性,是近年来固体火箭发动机燃烧室广泛使用的内绝热材料^[1]。为了满足发动机对绝热层耐烧蚀性能和抗冲刷性能的要求,通常需在绝热层中添加大量纤维填料^[2],但纤维不易分散,一般会呈短细丝状聚集,纤维用量的增大直接影响纤维在EPDM绝热层中的分散程度,从而影响EPDM绝热层的性能。因此,研究混炼工艺对高用量纤维填充EPDM绝热层性能的影响对提高绝热层的工艺稳定性十分必要。

本工作以现有高用量纤维填充EPDM绝热层配方为基础,采用GE45型啮合型密炼机研究投料方式对绝热层中纤维分散性的影响,再以优选投料方案为基础研究转子转速和混炼时间对绝热层性能的影响。

作者简介:李斌(1966—),男,湖南郴州人,湖北航天化学技术研究所工程师,主要从事混炼胶加工及橡胶杂件硫化生产管理工作。

E-mail:lzan_003458@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM,牌号4570,美国陶氏化学公司产品;芳纶纤维(纤维A),美国杜邦公司产品;芳腈纶纤维(纤维B),中芳特纤股份有限公司产品;气相法白炭黑A380(pH值为3.5~5.5),沈阳化工股份有限公司产品;过氧化二异丙苯(硫化剂DCP),上海方锐达化学品有限公司产品;偶联剂A,市售品。

1.2 配方

EPDM 100,纤维A 6,纤维B 8,白炭黑 20,偶联剂A 1.5,硫化剂DCP 3.5,其他 38。

1.3 主要设备和仪器

GE45型啮合型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;XK-400型两辊开炼机,浙江威福信机械有限公司产品;YC-7-S-PCD型50t四柱油压机,磐石油压工业有限公司产品;Sartorius LA230s型密度计,德国赛多利斯公司产品;CMT2203型微机控制电子万能试验机,美特斯工业系统(中国)有限公司产品;YS-2型氧-乙炔烧蚀机,西安航天复合材料研究所产品。

1.4 试样制备

混炼胶采用两段混炼,一段混炼在密炼机中进行。

按照纤维同时加入、纤维分步单独加入、纤维分步混合白炭黑加入3种投料方式(见表1)制备1[#]—3[#]试样一段混炼胶,密炼室温度不超过120℃,压砷压力为0.4 MPa。

表1 1[#]—3[#]试样的一段混炼工艺

试样编号	投料方式	混炼时间/min	转子转速/(r·min ⁻¹)
1 [#]	EPDM塑炼	2	50
	加入纤维A、纤维B和其他助剂	12	30
2 [#]	EPDM塑炼	2	50
	加入纤维A	2	50
	加入纤维B	5	30
	加入其他助剂	5	30
3 [#]	EPDM塑炼	2	50
	加入纤维A	2	50
	加入纤维B、偶联剂A和1/3白炭黑	5	30
	加入其他助剂	5	30

添加纤维B的密炼工艺步骤会影响两种纤维在绝热层中的分散均匀性。以3[#]试样的密炼工艺为基础,添加纤维B时转子转速分别设置为20,40和50 r·min⁻¹,混炼时间不变,制备4[#]—6[#]试样一段混炼胶。

以3[#]试样密炼工艺为基础,转子转速不变,添加纤维B的工序分别混炼2和8 min,制备7[#]和8[#]试样。

一段混炼结束后,从密炼机下方的接料斗中取出混炼胶,将每份混炼胶均分为3份平行试样在开炼机上进行二段混炼,加入硫化剂DCP混匀,薄通6—8遍,过灯箱检验,下片。

硫化胶在平板硫化机上制备,硫化条件为160℃×60 min,压力为5~10 MPa。

1.5 性能测试

硫化胶的密度按照QJ 917A—1997测试,拉伸强度和拉伸伸长率按照Q/Gt 335—2008进行测试,线烧蚀率按照GJB 323A—1996进行测试。

2 结果与讨论

2.1 密炼工艺性能

投料方式、转子转速和混炼时间对混炼胶密炼工艺性能的影响如表2—4所示。

表2 投料方式对混炼胶密炼工艺性能的影响

项 目	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
吃料情况	吃料正常	纤维B在转子之间浮动,无法吃料	吃料容易
纤维分散情况	填料呈区域性聚集,纤维呈团状聚集	纤维粘附在胶料表面	颜色均匀一致,纤维无团状聚集现象

表3 转子转速对混炼胶密炼工艺性能的影响

项 目	试样编号			
	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
吃料情况	吃料容易	吃料容易	纤维B在转子之间浮动,无法吃料	纤维B在转子之间浮动,无法吃料
纤维分散情况	颜色均匀一致,纤维无团状聚集现象	颜色均匀一致,纤维无团状聚集现象	纤维粘附在胶料表面	纤维粘附在胶料表面

表4 混炼时间对混炼胶密炼工艺性能的影响

项 目	试样编号		
	3 [#]	7 [#]	8 [#]
吃料情况	吃料容易	吃料容易	吃料容易
纤维分散情况	颜色均匀一致,纤维无团状聚集现象	少量纤维呈团状聚集	颜色均匀一致,纤维无团状聚集现象

从表2可以看出:(1)纤维A和纤维B同时混合投入,纤维在橡胶基体中的分散性较差,这是因为两种纤维在分散到橡胶基体中之前呈团状,不易破碎,导致绝热层中出现纤维团聚;(2)如果纤维B在吃料过程中未能分散均匀,则最终也无法分散均匀,这是因为纤维B在分散到橡胶基体中之前呈团状聚集,所以在与其他填料作用后分散性更差;(3)将纤维B、偶联剂A和适量白炭黑同时投入密炼室,可以改善纤维B的分散性,这可能是因为部分白炭黑由于静电吸附作用附着于纤维B表面,增大了纤维B表面的粗糙程度,同时白炭黑在偶联剂A的作用下也能较好地分散到胶料中^[3],从而起到连接作用,增强附着力,有利于提高纤维在胶料中的分散性,但是由于试验用白炭黑为气相法白炭黑,密度小,体积大,白炭黑用量过大会导致投料量大于密炼机的有效容积,达不到预期混炼效果,填料也不易分散均匀。

从表3可以看出,转子转速不大于30 r·min⁻¹时纤维在混炼胶中分散良好,转子转速大于40

$r \cdot \min^{-1}$ 时吃料困难,纤维B在胶料中的分散性差。这是因为在纤维分步加入且转子转速过大时,纤维B与转子接触时间过短,纤维B与包裹转子的橡胶之间的摩擦力类型在短时间内由静摩擦力转变为滑动摩擦力,而滑动摩擦力远小于最大静摩擦力,导致纤维B无法附着在橡胶上随之一同运动,始终处于“打滑”状态。

从表4可以看出,延长混炼时间有利于纤维在混炼胶中的分散,这是因为延长混炼时间能够增多混炼胶受转子剪切的次数,从而使纤维分散更均匀。

2.2 物理性能

投料方式、转子转速和混炼时间对硫化胶物理性能的影响如表5—7所示。

从表5可以看出,与1[#]和2[#]试样相比,3[#]试样硫化胶的3个平行试样的密度、拉伸强度和拉断伸长率的相对标准偏差最小,且拉伸强度和拉断伸长率由大到小依次为3[#]试样、1[#]试样和2[#]试样硫化胶,3种试样硫化胶的密度相差不大。这是因为1[#]试样中的纤维及其他填料混合不均匀,白炭黑的补强效果不明显,导致硫化胶物理性能较差,且3个平行试样的物理性能有差异,2[#]试样中的纤维B未能在混炼过程有效地分散在混炼胶中,导致3个平行试样的物理性能差异明显,而3[#]试样由于纤维及其他填料在混炼过程中充分混合,硫化胶的物理性能最好且最稳定。

从表6可以看出,添加纤维B时转子转速为30 $r \cdot \min^{-1}$ 的3[#]试样硫化胶的物理性能最优。这是由于填料在密炼室内主要依靠转子的剪切作用和压砣的压力作用完成分散运动^[4],在一定范围内转子转速越大,转子对橡胶与纤维形成的共混物的剪切力越大,在相同混炼时间内的剪切作用越强,纤维和其他填料在EPDM基体中分散得越均匀,而转子转速过大则会导致混炼过程吃料困难,影响硫化胶的物理性能。

从表7可以看出,添加纤维B的工序混炼时间为5 min的3[#]试样硫化胶的物理性能最好,3个平行试样的性能测试数据波动范围较小,且拉伸强度和拉断伸长率平均值最高。一般来说,混炼时间越长,混炼胶在密炼室内受转子剪切的次数越多,

表5 投料方式对硫化胶物理性能的影响

项 目	试样编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
密度			
测试值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.044~1.049	1.043~1.048	1.047~1.048
平均值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.046	1.045	1.047
相对标准偏差/%	0.287	0.287	0.095
拉伸强度			
测试值/MPa	4.02~5.65	2.86~4.13	6.75~7.01
平均值/MPa	4.84	3.38	6.90
相对标准偏差/%	16.84	19.67	1.94
拉断伸长率			
测试值/%	310~407	282~349	556~644
平均值/%	368	307	590
相对标准偏差/%	13.8	11.8	8.0

表6 转子转速对硫化胶物理性能的影响

项 目	试样编号			
	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
密度				
测试值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.047~1.048	1.046~1.049	1.042~1.046	1.042~1.046
平均值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.047	1.047	1.044	1.044
相对标准偏差/%	0.095	0.145	0.200	0.200
拉伸强度				
测试值/MPa	6.75~7.01	5.18~6.35	2.56~3.48	2.22~3.05
平均值/MPa	6.90	5.62	2.94	2.65
相对标准偏差/%	1.94	11.52	16.27	15.69
拉断伸长率				
测试值/%	556~644	457~606	197~290	215~311
平均值/%	590	521	231	274
相对标准偏差/%	8.0	14.7	22.0	19.0

表7 混炼时间对硫化胶物理性能的影响

项 目	试样编号		
	3 [#]	7 [#]	8 [#]
密度			
测试值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.047~1.048	1.046~1.048	1.046~1.048
平均值/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.047	1.047	1.047
相对标准偏差/%	0.095	0.110	0.110
拉伸强度			
测试值/MPa	6.75~7.01	4.28~6.89	5.87~7.35
平均值/MPa	6.90	5.67	6.52
相对标准偏差/%	1.94	23.16	11.60
拉断伸长率			
测试值/%	556~644	457~606	553~625
平均值/%	590	546	585
相对标准偏差/%	8.0	14.4	6.3

纤维在EPDM基体中分散越均匀,但混炼时间过长则会破坏橡胶分子链,降低EPDM自身的力学性能^[5],进而影响绝热层的物理性能。

2.3 耐烧蚀性能

绝热层的耐烧蚀性能主要受其中的纤维含量影响,在一定范围内纤维含量越高,绝热层的耐烧蚀性能越好^[6]。因此,不同绝热层胶料的混炼工艺主要通过改变纤维在EPDM基体中的分散性,从而影响绝热层的耐烧蚀性能。不同密炼工艺高用量纤维填充EPDM绝热层的耐烧蚀性能测试结果如图1所示,其中按照标准要求,将每批绝热层胶片分成5份进行线烧蚀率测定,每份样品取3个平行试样,测定结果共有15个数据。

从图1可以看出:3[#]试样、4[#]试样和8[#]试样绝热层的线烧蚀率波动较小,稳定性较好,其余试样绝热层的线烧蚀率波动均较大;3[#]试样绝热层的线烧蚀率最小,耐烧蚀性能最好。这主要是因为3[#]试样绝热层中的纤维分散最均匀,其余试样绝热层中纤维分散不均,绝热层中各部分纤维含量不同,导致绝热层的线烧蚀率波动较大,耐烧蚀性能较差,且不稳定。

3 结论

高用量纤维填充EPDM绝热层的最优密炼工艺为:先设置密炼机转子转速为 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,投入EPDM塑炼2 min后加入纤维A混炼2 min,然后调整转子转速为 $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,加入纤维B、偶联剂

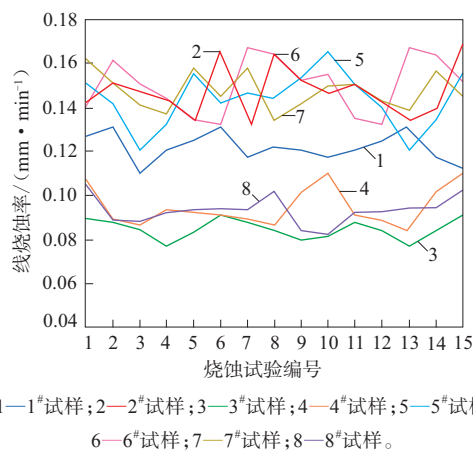


图1 高用量纤维填充EPDM绝热层的耐烧蚀性能

A和1/3白炭黑混炼5 min,再加入其他助剂混炼5 min。采用该密炼工艺的高用量纤维填充EPDM绝热层的物理性能和耐烧蚀性能最好,且最稳定。

参考文献:

- [1] 庞爱民,马新刚,唐承志. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京:中国宇航出版社,2014:404-412.
- [2] 张劲松,凌玲,朱学文. 填充纤维及阻燃剂对EPDM绝热层耐烧蚀性能的影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(4):38-40.
- [3] 田秦,陈章全,王炜. 密炼机中胶料的混炼工艺与填充因数研究[J]. 橡胶工业,2019,66(9):691-695.
- [4] 范玉超,陈雪梅,孙学杰,等. 终炼胶变速混炼工艺研究[J]. 轮胎工业,2021,41(11):711-713.

收稿日期:2023-04-11

Effect of Internal Mixing Process on Properties of EPDM Insulation Layer Filled with Large Amount of Fiber

LI Bin, ZHANG Jinfeng, ZHENG Haijun, HU Hongwei, YAN Weiqing, LIU Xiangwen

(Hubei Aerospace Chemical Technology Research Institute, Xiangyang 441003, China)

Abstract: The effect of internal mixing process on the properties of EPDM insulation layer filled with large amount of fiber was studied. The results showed that the optimal internal mixing process was as follows: adding EPDM to the internal mixer and carrying out the mastication for 2 minutes under the rotor speed of $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, and then adding fiber A, mixing for another 2 minutes; after that, adding fiber B, couple agent A and 1/3 silica, mixing for 5 minutes under the rotor speed of $30\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; in the final stage, adding the other additives in the formulation, mixing for 5 more minutes under the same rotor speed. The EPDM insulation layer filled with large amount of fiber processed with this optimal internal mixing process had the best and the most stable physical properties and ablation resistance.

Key words: fiber; insulation layer; internal mixing process; feeding sequence; rotor speed; mixing time; physical property; ablation resistance