

文章编号: 1003-1480(2024)03-0047-07

硫化温度对固体火箭发动机绝热层性能的影响研究

沈肖胤¹, 刘海亮², 温彦威¹, 朱利勤¹, 朱毅凌¹, 时志权¹, 万洪博¹

(1.上海航天动力技术研究所, 浙江 湖州, 313000; 2.海军装备部驻上海地区第六军代表室, 浙江 湖州, 313000)

摘要: 针对同一配方固体火箭发动机绝热层, 开展了测试温度对未硫化绝热层粘度、未硫化绝热层初期硫化的影响, 以及硫化温度对绝热层性能、绝热层界面粘接效果、绝热层高分子结构以及抗烧蚀性能的影响。结果表明: 随测试温度的升高绝热层试样的门尼粘度值(ML)降低, 硫化 T5、T35 时间缩短; 在相同硫化条件下, 硫化温度对绝热层本体的力学性能具有直接且显著的影响, 且影响效果与测试环境温度直接相关; 硫化温度越高, 绝热层的玻璃化温度越高, 但硫化温度对绝热层热分解性能没有影响; 硫化温度对绝热层试样界面粘接性能、抗烧蚀性能有直接影响, 分析证实 170 °C 硫化温度下, 绝热层已过度硫化。

关键词: 硫化温度; 力学性能; 交联密度; 界面粘接; 玻璃化温度; 烧蚀性能

中图分类号: TJ55; O64 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2024.03.008

Study on the Influence of Vulcanization Temperature on the Insulation Layer Performance of Solid Rocket Engine

SHEN Xiao-yin¹, LIU Hai-liang², WEN Yan-wei¹, ZHU Li-qin¹, ZHU Yi-ling¹, SHI Zhi-quan¹, WAN Hong-bo¹

(1. Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute, Huzhou, 313000; 2. The 6th Military Representative Office of Naval Equipment Department Stationed in Shanghai, Huzhou, 313000)

Abstract: Aimed at the insulation layer of solid rocket engine with the same formula, a study was conducted on the influence of test temperature on viscosity and initial vulcanization of unvulcanized insulation layer, as well as the influence of vulcanization temperature on the property, interface bonding effect, macromolecular structure, and ablative resistance of insulation layer. The results show that with the increase of test temperature, the Mooney viscosity value of the sample decreases, and the vulcanization time is shortened. The vulcanization temperature has a direct and significant impact on the mechanical properties of the insulation layer, and the effect is directly related to the testing environment temperature; As the vulcanization temperature increasing, the glass transition temperature of the insulation layer is also increased, while the thermal property is unaffected; The vulcanization temperature has a direct impact on the interface bonding performance and ablation resistance of the insulation layer sample, it is confirmed that the insulation layer has been already over-vulcanized at 170 °C.

Key words: Vulcanization temperature; Mechanical properties; Crosslinking density; Interface bonding; Glass transition temperature; Ablation property

固体火箭发动机由复合材料壳体、内绝热层、推进剂、点火器、喷嘴等部件组成, 是一种性能优越的火箭动力装置^[1]。固体火箭发动机工作时, 推进剂在

燃烧室内剧烈燃烧, 同时产生大量的高温高压燃气, 燃烧室需要承受 3 000 °C 以上的高温高压燃气的冲刷。内绝热层是介于发动机复合材料壳体与固体推进剂

收稿日期: 2023-11-23

作者简介: 沈肖胤 (1986-), 男, 高级工程师, 主要从事材料分析测试研究工作。

引用本文: 沈肖胤, 刘海亮, 温彦威, 等. 硫化温度对固体火箭发动机绝热层性能的影响研究[J]. 火工品, 2024(3): 47-53.

之间的一层隔热且耐烧蚀的防护材料,其重(主)要功能是用来隔离燃烧室内高温高压燃气和复合材料壳体结构层,并在高温高压燃气环境下通过不断分解烧蚀,带走大部分的热量,从而降低高温燃气向复合材料壳体的传递速度,在发动机运行过程中保护壳体的结构完整性,保证发动机不失强、不烧穿^[2-4]。

硫化温度是绝热层硫化反应的重要条件,不同的硫化温度可对绝热层性能产生显著的影响^[5-6];Kurian T等^[7]、Loo C T^[8]研究了硫化温度对橡胶硫化特性和硫化胶性能的影响,发现高温硫化对橡胶硫化网络的形成不利,进而对硫化胶的物理机械性能产生影响。除此之外,硫化过程中硫化温度升高引起的橡胶基质黏度的下降等因素都有诱发填料粒子重新聚集的倾向^[9-10]。Mihara等^[11-12]的研究发现,在白炭黑填充胶的硫化初始阶段会发生填料粒子的聚集,且温度越高聚集的程度越高。因此硫化胶的网络结构会随着硫化工艺条件的变化不断发生动态演变,最终影响硫化胶的使用性能。

国内外学者针对硫化温度和压力对硫化橡胶特性和性能的影响开展了多方面的研究,但主要集中于橡胶的工业应用及使用寿命方面,针对固体火箭发动机绝热层本体性能、界面粘结性能及耐烧蚀性能方面则少有研究。因此,本文选用同一配方绝热层作为研究对象,在相同工艺条件下,研究不同硫化温度对绝热层加工制作及使用性能的影响,包括门尼粘度、初期硫化、本体力学性能、玻璃化温度、热分解性能、界面粘接性能等;并对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样提取液进行分析验证,为固体火箭发动机绝热层的研究提供数据支撑。

1 试验

1.1 试样制备

主要原材料:三元乙丙橡胶,牌号4045,日本三井;温石棉,重庆保温材料厂;邻苯二甲酸二丁酯,国药集团;白炭黑,通化双龙化工公司;阻燃剂,自制;其他,市售。

将三元乙丙橡胶在开炼机上翻炼均匀,按要求依

次加入各组分,薄通3遍后翻炼打卷,静置24h,再在开炼机上出片厚度2.3~2.5mm,然后制成测试样件。将测试样件分为3部分:一部分取出进行门尼粘度及初期硫化测试;一部分在不同硫化温度下进行硫化,制成绝热层试样件,进行绝热层本体力学性能测试、玻璃化温度测试、热分解测试;一部分制成剪切试件,进行界面粘接性能测试。

1.2 试验仪器和方法

门尼粘度及初期硫化测试:采用北京瑞达宇辰仪器有限公司MV-C3门尼粘度仪,按GB/T 1232.1-2000未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定第1部分:门尼粘度的测定第2部分:初期硫化的测定进行测试;

力学性能测试:采用上海华龙公司WDW-5J材料试验机,按QJ 916-85固体发动机燃烧室内绝热、衬层材料拉伸试验方法进行;

玻璃化温度测试:采用NETZSCH DSC 214,按Q/RS 210-2018推进剂玻璃化温度测试方法差示扫描量热法进行测试;

热分解测试:采用EXSTAR6200 TG/DTA,按Q/RJ 787-2021绝热层原材料及绝热层热分解试验方法热重分析法进行测试;

界面粘接测试:采用上海华龙公司WDW-5J材料试验机,按Q/RJ 575-2017固体火箭发动机燃烧室粘接界面剪切强度测试方法进行;

氧乙炔烧蚀测试:采用烧蚀仪,自研,按GJB 323B-2018烧蚀材料烧蚀试验方法进行。

2 试验结果与分析

2.1 温度对未硫化绝热层粘度的影响

未硫化绝热层的流变行为具有强烈的外力(压力、切变速度)和温度依赖性,与其分子结构、分子量及其分布、支化以及交联有关。后续贴片加工成型过程正是借助未硫化绝热层的流变行为才得以实现。绝热层贴片工艺为:将混炼胶进行贴片,通常该过程在常温下进行;贴片完成后,将贴绝热层的固体火箭发动机壳体推入(70~100℃)的环境箱内进行保温,该

过程的作用主要是将绝热层软化,使之能更加均匀地贴服于壳体内表面,避免粘接不均匀直接硫化产生空鼓等异常情况。该工艺中的保温温度及保温时间与未硫化绝热层门尼粘度测试具有直接相关性。

在不同温度下测试未硫化绝热层橡胶的门尼粘度(ML)值,结果见表1、图1。

表1 不同温度下未硫化绝热层门尼粘度(ML)测试结果

Tab.1 Mooney viscosity (ML) test results for unvulcanized insulation layer at different temperatures

测试温度/°C	70	80	90	100	110
门尼值/Mv	123	105	92	81	74

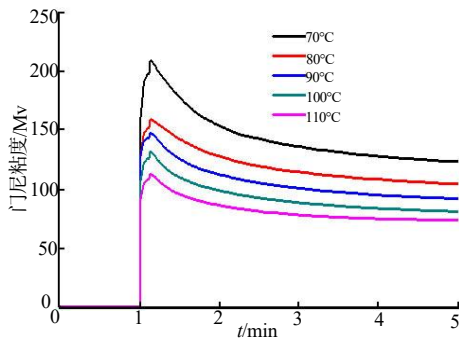


图1 不同温度下未硫化绝热层门尼粘度测试曲线

Fig.1 Mooney viscosity test curves for unvulcanized insulation layer at different temperatures

由表1、图1可知,门尼粘度值随测试温度的升高而降低,分析认为这归因于高分子聚合物热运动具有明显的特殊性。高分子聚合物具有多重的运动单元,包括侧基、链段和整个高分子链等,表现出显著的松弛特性。温度升高时,聚合物分子运动加快,分子间相对滑动、解缠结较为容易,因此高分子内自由体积增加,链段的活动能力增加,分子间引力相对减弱,使得其流动性能变好、粘度降低、松弛时间缩短。几乎所有分子运动对温度的依赖关系都服从 Arrhenius 方程;

$$\eta = \eta_0 e^{\Delta E/RT} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT} \quad (2)$$

式(1)~(2)中: η 为体系的粘度; τ 为松弛时间; η_0 和 τ_0 为常数; R 为气体常数; T 为温度; ΔE 为单元运动所需活化能,通过 $\ln\eta$ 对 $1/T$ 作图所得的直线斜率便可得到。

粘度随测试温度的变化如图2所示。由图2可知,试样的门尼粘度测试结果随测试温度呈指数方式降低,相关性达到0.991。在绝热层进行贴片等工序时,

未硫化绝热层质量控制的实质就是考察其流变行为,贴片时温度过低,未硫化绝热层粘度高,可能导致后期使用过程中产生脱粘等情况,严重影响发动机的使用;温度过高,未硫化绝热层粘度小,流动性好,不易成型。因此,在贴片过程中,必须根据实际工艺需要,选择不同的环境温度进行操作。

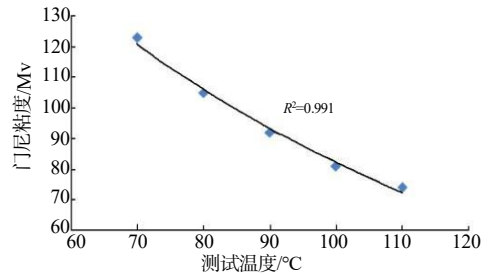


图2 门尼粘度与温度的关系

Fig.2 Relationship between Mooney viscosity and temperature

2.2 温度对未硫化绝热层初期硫化的影响

未硫化绝热层是一种线状高分子材料,必须进行硫化使分子链产生交联,形成三维网状结构从而具有实用价值。硫化工艺的的决定性条件之一就是温度,它直接影响硫化速率和最终产品的质量。不同温度对绝热层初期硫化的影响见表2、图3~4。

表2 不同温度下未硫化绝热层初期硫化测试结果对比

Tab.2 Comparison of initial vulcanization test results of unvulcanized insulation layer at different temperatures

测试温度/°C	ML/Mv	ML+5/Mv	ML+35/Mv	T5/s	T35/s
130	72	77	107	225	317
140	72	77	107	172	225
150	72	77	107	147	188
160	72	77	107	135	166

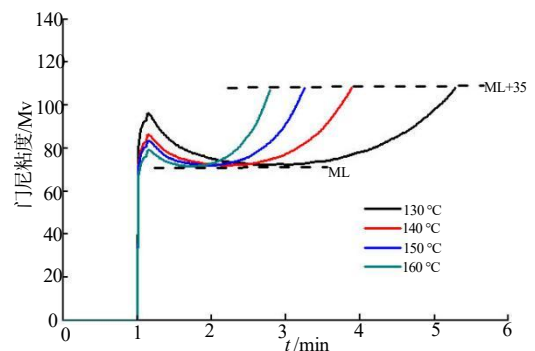


图3 不同温度下未硫化绝热层初期硫化测试曲线

Fig.3 Initial vulcanization test curves of unvulcanized insulation layer at different temperatures

由表2、图3可知,130~160°C之间,试样初期硫化的ML值一致,即硫化起始点基本一致,但到达

ML 的时间差异较大，温度越高，到达 ML 的时间越短，各测试曲线差异明显。

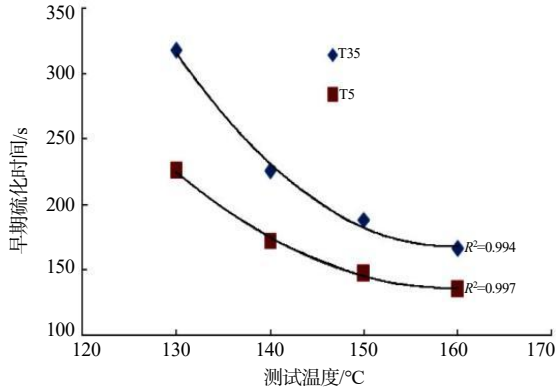


图 4 温度与初期硫化 T5、T35 关系图

Fig. 4 Relationship between temperature and initial vulcanization T5 and T35

由图 4 可以看出，随着测试温度升高，试样 T5、T35 明显减小，硫化速率加快；测试温度和 T5、T35 呈二次多项式分布，相关性好。上述结果表明：对未硫化绝热层初期硫化产生影响的因素为温度和硫化时间，可通过调节温度和硫化时间来实现对绝热层性能的控制。

2.3 硫化温度对绝热层性能的影响

2.3.1 硫化温度对绝热层本体力学性能的影响

对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样开展宽温范围下的力学性能测试，研究硫化温度对绝热层本体力学性能的影响，结果见表 3~4、图 5。

表 3 硫化温度对绝热层本体抗拉强度的影响 (kPa)
 Tab. 3 Effect of vulcanization temperature on the tensile strength of insulation layer body

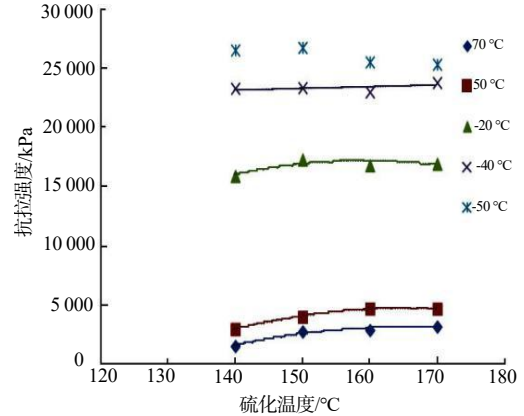
硫化温度 /°C	测试温度/°C				
	70	50	-20	-40	-50
140	1494	2935	15937	23375	26626
150	2727	3970	17325	23431	26843
160	2849	4681	16833	23065	25616
170	3146	4656	16969	23868	25416

表 4 硫化温度对绝热层本体断裂伸长率的影响 (%)
 Tab. 4 Effect of vulcanization temperature on the fracture elongation of insulation layer body

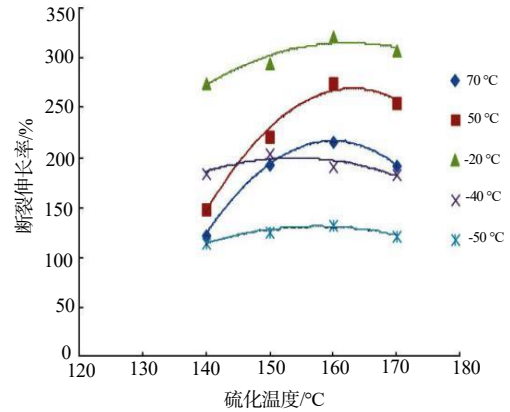
硫化温度 /°C	测试温度/°C				
	70	50	-20	-40	-50
140	122	148	275	184	114
150	193	221	295	204	125
160	216	275	322	191	132
170	192	255	308	183	121

由测试结果可知，硫化温度对绝热层本体的力学性能具有直接且显著的影响，且影响效果与测试环境温度直接相关。

70 °C测试环境下，150 °C硫化温度下绝热层本体的抗拉强度较 140 °C硫化温度下的抗拉强度增大 83%，同时断裂伸长率增加 58%；150 °C与 160 °C硫化温度下，绝热层力学基本保持不变，当硫化温度 170 °C时，绝热层抗拉强度增加，但断裂伸长率下降。



(a) 抗拉强度



(b) 断裂伸长率

图 5 硫化温度对绝热层本体力学性能的影响

Fig. 5 Effect of vulcanization temperature on the mechanical performance of insulation layer body

低温测试环境下，不同硫化温度对绝热层本体的力学性能影响较小。分析认为，硫化是指通过一系列复杂的化学反应使橡胶变成高弹性的交联橡胶，如图 6 所示，未硫化的橡胶为线性大结构分子，受到外力时，易发生变形；硫化后分子结构会形成网状，使大分子的移动受到限制。

随着硫化温度的增加，绝热层的硫化程度增加，网络内大分子的交联度增加，使高分子间的运动困难；硫化程度相对越低的绝热层，分子链柔顺性较好，流动活化能也较低，因而在较低的温度下即可发生黏性流动；反之，硫化程度相对越高的绝热层，分子链柔

顺性较差，需要在较高的温度下才能运动。

测试不同硫化温度下绝热层的交联密度，结果见表5。

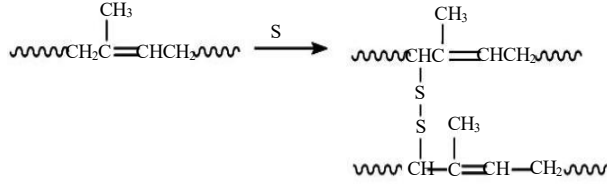


图6 绝热层硫化反应示意图

Fig.6 Schematic diagram of vulcanization reaction of insulation layer

表5 硫化温度对绝热层交联密度的影响

Tab.5 Effect of vulcanization temperature on the crosslinking density of insulation layer

硫化温度/°C	140	150	160	170
交联密度×10 ⁻⁵ /(mol·cm ⁻³)	5.76	8.74	8.92	8.25

由表5可知，在相同硫化时间下，硫化温度较低的绝热层试样交联网络程度较低，反之，硫化温度较高的绝热层试样交联网络程度较高。而当交联网络达到一定程度后，绝热层的强度增加，但绝热层的高分子链的运动困难程度也增加，甚至硫化过度，导致高分子链的部分断链，破坏网络结构，反映在宏观力学性能上即为断裂伸长率减小。而随着测试环境温度的降低，高分子间自由体积逐渐减少，高分子链运动受阻，在外界载荷作用下，交联程度对绝热层本体力学性能的影响逐渐减弱。

2.3.2 硫化温度对绝热层玻璃化温度的影响

测试不同硫化温度下绝热层的玻璃化温度，见表6。

表6 硫化温度对绝热层玻璃化温度的影响

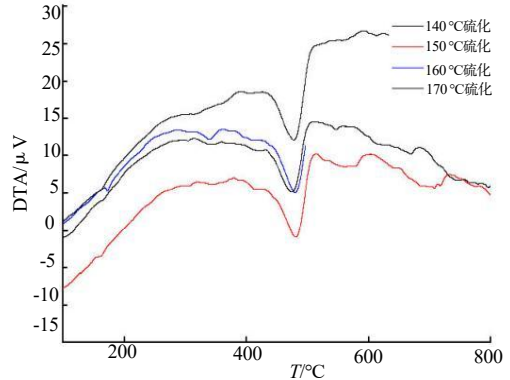
Tab.6 Effect of vulcanization temperature on the glass transition temperature of insulation layer

硫化温度/°C	140	150	160	170
玻璃化温度/°C	-53.4	-52.1	-51.8	-50.0

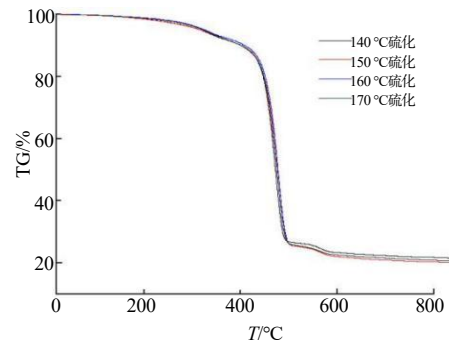
由表6可知，硫化温度对绝热层玻璃化温度具有一定的影响，硫化温度越高，绝热层的玻璃化温度越高；结合图4、表5分析认为，随着交联点密度的增加，聚合物的自由体积减小，分子链活动受到约束的程度也增加，相邻交联点之间的平均键长变小，导致玻璃化温度升高。

2.3.3 硫化温度对绝热层热分解性能的影响

利用TG-DTA测试并对比分析不同硫化温度下绝热层的热分解性能，见图7。



(a) DTA 曲线图



(b) TG 曲线

图7 硫化温度对绝热层热分解性能的影响

Fig.7 Effect of vulcanization temperature on thermal decomposition performance of insulation layer

由图7可知，硫化温度对绝热层热分解性能没有影响。

2.4 硫化温度对绝热层界面粘接效果的影响

对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样开展界面粘接效果测试，研究硫化温度对绝热层界面粘接效果的影响，结果见表7、图8。

表7 不同硫化温度下绝热层界面的剪切强度 (kPa)

Tab.7 The shear strength of insulation layer interface at different vulcanization temperature

硫化温度 /°C	测试温度/°C		
	70	20	-40
140	1 909.0	2 640.0	5 567.5
150	2 702.5	3 755.0	8 245.0
160	2 762.5	4 270.0	8 335.0
170	2 502.5	3 147.5	7 345.0

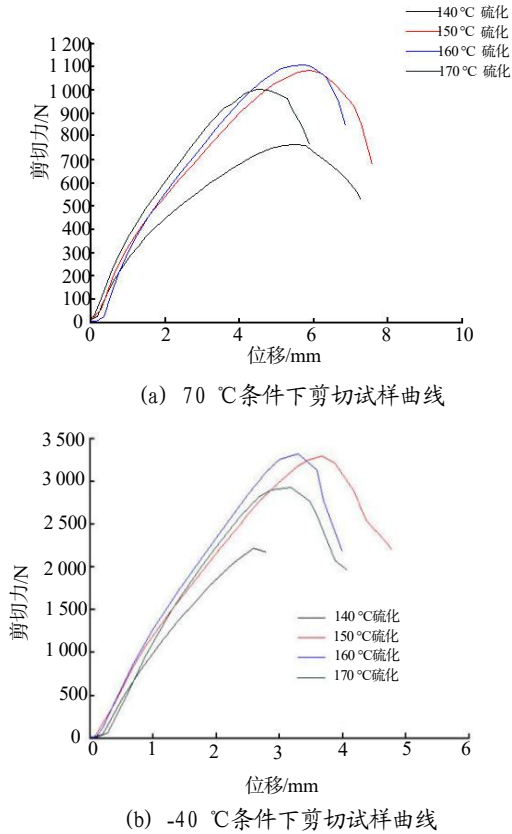


图8 硫化温度对绝热层界面粘接效果的影响

Fig.8 Effect of vulcanization temperature on the bonding effect of insulation layer interface

由表7、图8可知，硫化温度对固体火箭发动机绝热层试样界面粘接效果有显著的影响，在一段范围内，试样界面粘接强度随硫化温度的升高而升高，而当硫化温度到达170 °C时，试样界面粘接强度反而下降；结合图8可知，硫化温度140 °C时，试样的界面粘接强度及试样在被破坏前的延展性均较弱；硫化温度150 °C时，试样的界面粘接强度显著提升，且试样在被破坏前的延展性达到最佳值；硫化温度160 °C时，虽然试样的界面粘接强度稍有增加，但试样在被破坏前的延展性下降；当硫化温度170 °C时，试样的界面粘接强度及试样在被破坏前的延展性均下降。

分析认为，硫化温度140 °C时，试样内有部分高分子没有硫化完全，网络结构较为稀疏，当温度升至150 °C时，试样内部高分子硫化程度增加，网络结构致密；而硫化温度继续升高时，在相同硫化温度下，试样内部高分子继续硫化，致使试样应变性能降低，甚至破坏交联键，导致试样网络结构破坏，出现过硫化现象。

2.5 硫化温度对绝热层高分子结构的影响

对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样提取液进行组分测试分析，结果见图9。

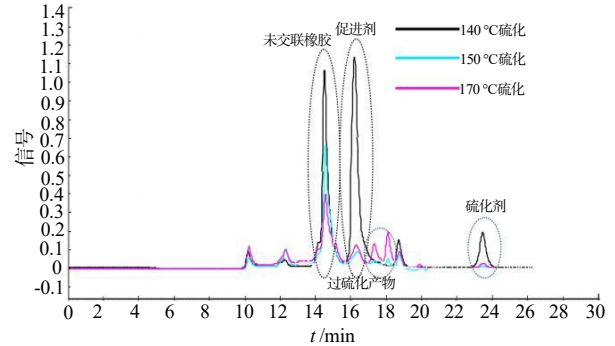


图9 不同硫化温度绝热层提取液液相色谱联用图

Fig.9 Liquid liquid chromatography coupled with extraction of insulation layer at different vulcanization temperatures

从硫化剂的消耗量可知，硫化程度和硫化温度直接相关，硫化温度越高，硫化剂消耗的量越大，剩余越少；同时，由于硫化过程中需要消耗相应的促进剂，硫化剂和促进剂成正比，硫化温度越低，促进剂消耗量较少。另一方面，从未形成交联的橡胶大分子含量可知，硫化温度越低，未形成交联的橡胶大分子含量越高，硫化程度越低。从图9中可知，当硫化温度为170 °C时，小分子物质明显增加，说明在该硫化温度下，绝热层内已经有部分组分开始分解了，即硫化过度了。

2.6 硫化温度对绝热层抗烧蚀性能的影响

对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样开展氧乙炔烧蚀测试，研究硫化温度对绝热层抗高温烧蚀性能的影响，结果见表8。

表8 硫化温度对绝热层烧蚀性能的影响

Tab.8 Effect of vulcanization temperature on the ablation property of insulation layer

硫化温度/°C	140	150	160	170
烧蚀率/(mm·s ⁻¹)	0.198	0.127	0.135	0.140
背温/°C	72.8	51.0	52.1	53.5

由表8可知，硫化温度对绝热层抗烧蚀性能有直接的影响，150 °C硫化温度较140 °C硫化温度条件下，绝热层的抗烧蚀性能提升约55.9%，绝热层试样的最高背温降低21.8 °C，差异显著；而硫化温度在150~170 °C的温度区间内，硫化温度对绝热层的抗烧蚀性能影响较小，但随硫化温度的升高，绝热层抗烧蚀性能略有下降的趋势。

3 结论

(1) 绝热层试样的门尼粘度值(ML)随测试温度的升高而降低, 两者呈指数分布;

(2) 温度升高, 试样 T5、T35 明显减小, 硫化速率加快, 温度和 T5、T35 呈二次多项式分布;

(3) 相同硫化条件下, 硫化温度对绝热层本体的力学性能具有直接且显著的影响, 且影响效果与测试环境温度直接相关; 高温测试环境下, 绝热层抗拉强度、断裂伸长率在一定范围内随硫化温度的升高而显著增加, 而当硫化温度 170 °C 时, 绝热层抗拉强度增加, 断裂伸长率反而下降; 低温测试环境下, 硫化温度对绝热层力学性能的影响相对较弱;

(4) 硫化温度越高, 绝热层的玻璃化温度越高;

(5) 硫化温度对绝热层热分解性能没有影响;

(6) 硫化温度对固体火箭发动机绝热层试样界面粘接效果有显著的影响, 在一定范围内, 试样界面粘接强度随硫化温度的升高而升高, 而当硫化温度到达 170 °C 时, 试样界面粘接强度反而下降;

(7) 通过对不同硫化温度下的固体火箭发动机绝热层试样提取液进行分析, 证实 170 °C 硫化温度下, 绝热层已硫化过度。

(8) 硫化温度对绝热层抗烧蚀性能有直接的影响, 相比 140 °C 硫化温度, 150 °C 硫化温度条件下绝热层抗烧蚀性能提升约 55.9%, 差异显著; 150~170 °C 硫化温度区间内, 硫化温度对绝热层的抗烧蚀性能影响较小, 略有下降的趋势。

参考文献:

- [1] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 北京宇航出版社, 2014.
- [2] KESIYA G, BISHNU P P, SMITA M, et al. Recent developments in elastomeric heat shielding materials for solid rocket motor casing application for future perspective [J]. *Polymer Advance Technology*, 2018(29): 8-21.
- [3] 付东升, 奚建明, 李媛. EPDM 绝热材料耐烧蚀性能影响因素研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2007, 5(5): 12-15.
- [4] 安广亮, 刘义华, 刘伟, 等. EPDM 改性对其绝热层性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2014, 37(3): 424-427.
- [5] 邓力. 高温快速硫化丁腈橡胶物理性能的研究[D]. 上海: 上海工程技术大学, 2011.
- [6] 李鑫, 徐桂勇, 赵菲, 等. 硫化温度对天然橡胶硫化胶网络结构及性能的影响[J]. *合成橡胶工业*, 2014, 37(4): 308-311.
- [7] Kurian T, George K E, Francis D J, et al. Effect of vulcanization temperature on the cure characteristics and vulcanizate properties of natural rubber and styrene-butadiene rubber[J]. *International Symposium on Polymer Materials*, 1988, 162(1): 123-134.
- [8] Loo C T. High temperature vulcanization of elastomers EM dash(2): network structures in sulphenamide-sulphur natural rubber vulcanizates[J]. *Polymer*, 1974, 15(6): 357-365.
- [9] 李金刚, 韩红青, 贾林才. 硫化温度对 NBR/粘土纳米复合材料结构与性能的影响[J]. *化工技术与开发*, 2010, 39(9): 12-14.
- [10] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007.
- [11] Mihara S, Datta R N, Noordermeer J W M. Insight into the kinetics of flocculation in silica reinforced compounds[C]// In ACS Rubber Division. Rubber Expo TM & International Rubber Conference 2007. Cleveland: Cleveland Convention Center, 2007.
- [12] Mihara S, Datta R N, Noordermeer J W M. Flocculation in silica reinforced rubber compounds[J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2009, 82(5): 524-525.