

三元乙丙包覆层流变硫化性能 及注射成型工艺研究

李 鹏 李军强 刘 晨 刘剑侠 杨士山*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 采用毛细管流变仪、无转子硫化仪对三元乙丙(EPDM)混炼胶的流变硫化性能进行研究,发现焦烧时间和硫化时间随温度的提高明显降低,高温时 EPDM 混炼胶易返原;EPDM 混炼胶注射时塑化温度采用较低温度不会影响注射过程,可避免混炼胶发生早期硫化;通过工艺参数研究表明注射压力及注射速度变化对 EPDM 包覆层的拉伸性能影响不大,优化并确定了 EPDM 混炼胶注射成型最佳工艺条件,硫化温度 172℃,塑化温度 70℃,硫化时间 360s,注射速度 20%~40%,注射压力 185bar;注射成型的 EPDM 包覆层拉伸强度 3.88~4.56MPa(20℃),伸长率 388%~462%(20℃)。

关键词 三元乙丙包覆层,流变硫化性能,注射成型

Study on rheological and vulcanizing properties and injection molding process of EPDM inhibitor

Li Peng Li Junqiang Liu Chen Liu Jianxia Yang Shishan

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

Abstract The rheological and vulcanizing properties were studied by capillary rheological and rotor-free vulcanizing instruments, the coke burning time and vulcanization time decreased as the temperature increased, and the mixing EPDM returned to the original. The plasticizing temperature should adopt a lower one when EPDM injecting. It didn't affect the injection and also avoided the vulcanization of EPDM earlier. It showed that the change of injection pressure and rate had little effect on the mechanical properties of EPDM inhibitor. The best process parameters of EPDM inhibitor injection molding were that the vulcanization temperature was 172℃, the plasticizing temperature was 70℃, the vulcanization time was 360s, the injecting rate was 20%~40%, the injection pressure was 185bar. The tensile strength of the injection molding EPDM inhibitor was 3.88MPa~4.56MPa(20℃), and the elongation was 388%~462%(20℃).

Key words EPDM inhibitor, rheological and vulcanizing properties, injection molding

包覆层材料是固体火箭发动机装药必不可少的重要组成部分,它是位于发动机壳体与固体推进剂之间的一层隔热、耐烧蚀材料。主要作用是:(1)它在发动机工作过程中保护发动机壳体在高温、高压燃气的环境中,不失强、不烧穿,从而保证发动机的正常工作;(2)限燃作用,控制推进剂燃面,使其按照设计燃面燃烧,得到预定的燃气输出^[1-3]。

我国研制的多种空地导弹、反坦克导弹采用三元乙丙(EPDM)包覆层,具有耐老化性能好、高低温

力学性能优异、耐烧蚀、密度低等突出优点,近年来成为固体火箭发动机装药包覆层的首选材料。但由于 EPDM 需要在高温、高压下硫化成型,因此不能直接对推进剂药柱进行包覆,需要先对包覆层进行预制成型^[4-6]。

传统包覆层预制成型是采用平板硫化成型工艺,具有研制效率低、存在定位孔、有安全隐患等问题,严重影响了包覆层的成型效率和质量。橡胶注射成型作为一种新型橡胶加工成型技术已在民用行

基金项目:国防科技工业基础产品创新计划火炸药科研重大专项(JCKY39)

作者简介:李鹏(1982-),男,博士,副研究员,主要从事固体火箭推进剂装药包覆层配方及工艺技术研究。

联系人:杨士山。

业得到广泛应用^[7-11],橡胶注射成型技术是将混炼胶通过加料装置直接从塑化机构注入模具硫化的方法,生产效率高,可实现包覆层的一体化一次性成型,因此包覆层注射成型技术的应用前景十分广阔,能够大幅度提高固体火箭发动机装药包覆层的成型质量及效率,满足武器装备对装药包覆的需求。

本研究开展了 EPDM 包覆层流变性能及注射成型工艺性能研究,旨在通过对包覆层的流变、硫化性能研究指导注射成型工艺,进一步通过注射成型工艺参数研究及优化,提高 EPDM 包覆层研制效率、质量及其一致性,提升固体火箭发动机装药工作的可靠性。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

三元乙丙橡胶(EPDM)混炼胶,自制。

DESMA 橡胶注射机($\alpha 1000$ 型),德国 DESMA 公司;门尼黏度仪(MOONEY MV2000 型),美国 Alpha 公司;拉力试验机(BT1. FR005TNA50 型),德国 Zwick 公司;无转子硫化仪(RX-8000 型),扬州瑞新公司;厚度计(HD-10 型),上海化工机械四厂;恒速型双毛细管流变仪(RH2000 型),英国 BOHLIN 公司。

1.2 硫化及工艺条件

试样的硫化分别在橡胶注射机上进行。在无转子硫化仪中分别测出 170℃、175℃、180℃、185℃ 和 190℃ 的硫化曲线,得到正硫化时间 t_{90} 和理论正硫化时间 t_{100} 。

橡胶注射机的螺杆塑化温度为 70℃,转速为 20%,注射压力分别为 180MPa、200MPa 和 220MPa,注射速度分别为 30%、50% 和 70%,在不同温度下用 t_{90} 、 t_{100} 硫化。

1.3 测试方法

使用门尼黏度仪,按照 GB/T 1232.1—2000 测试 100℃ 时 EPDM 的门尼黏度,预热时间 1min,测试时间 4min;使用门尼焦烧仪,采用国标 GB/T 1233—2008 测定 EPDM 混炼胶的门尼焦烧,得到焦烧时间 t_5 ,实验温度为 120℃、125℃ 和 130℃;流变性能测试在恒速型双毛细管流变仪上进行,首先设定实验温度,加热到测试温度,将样品加入料筒恒温 10min,在设定剪切速率下测试流变性能;试样的拉伸强度、断裂伸长率及定伸应力均在万能试验机上按照 GB/T 528—2009 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性分析

EPDM 混炼胶在不同温度下的硫化特性曲线见图 1,具体数据见表 1。从图 1 可以看出,EPDM 混炼胶在硫化过程中会发生硫化返原,即硫化仪转矩在达到最高后随硫化时间的延长而降低。当硫化温度为 170℃ 和 175℃ 时,混炼胶的硫化返原程度较低,而当温度超过 180℃ 后,硫化返原现象明显,温度越高,返原程度越厉害。从图 1 和表 1 中可以看出,当温度低于 180℃ 时,温度的变化对最低转矩(ML)、最高转矩(MH)以及转矩差值(MH-ML)影响不大,但当温度高于 190℃ 后,转矩值会发生比较明显的降低。

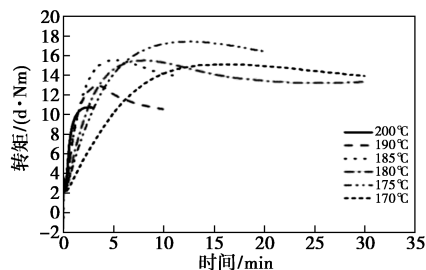


图 1 EPDM 混炼胶的硫化特性曲线图

表 1 EPDM 混炼胶硫化特性

硫化温度/℃	170	175	180	185	190	200
ML/dNm	2.25	2.64	2.34	2.59	2.09	2.19
MH/dNm	15.13	17.45	15.52	15.55	12.93	10.75
MH-ML/dNm	12.88	14.81	13.18	12.96	10.84	8.56
t_{10}/s	65	48	37	29	25	19
t_{90}/s	558	418	274	176	127	77
t_{100}/s	949	745	472	313	206	158

硫化温度对 EPDM 混炼胶焦烧时间和硫化时间也有明显影响。硫化温度越高,混炼胶的焦烧时间 t_5 越短,在 170℃ 时为 1min,在 185℃ 时降至 30s,所以在注射成型时注射头与模具的接触时间不宜太长,避免造成注射单元中混炼胶早期硫化。混炼胶的工艺正硫化时间 t_{90} 和理论正硫化时间 t_{100} 也随温度升高而明显降低,当注射温度在 170℃ 时 t_{90} 为 558s,180℃ 时为 274s,当温度升高至 200℃ 时为 77s。

2.2 流变特性分析

EPDM 混炼胶在进行注射成型时,剪切速率非常高,而门尼黏度是在低剪切速率下测定的,不能反

应高剪切速率下的流动行为,因而本研究采用双毛细管流变仪对 EPDM 混炼胶的流变性能进行测定。实验中选用剪切速率范围为 $20 \sim 5000 \text{ s}^{-1}$, 包含了注射加工时的剪切速率。流变测试温度选择 70°C 、 90°C 和 100°C , 与混炼胶在螺杆中的塑化温度相适应。EPDM 混炼胶在不同温度下剪切黏度-剪切速率曲线见图 2。由图可见, EPDM 混炼胶为假塑性流体, 随着剪切速率的升高, 黏度明显降低, 而温度对 EPDM 混炼胶的剪切黏度影响很小。众所周知, EPDM 为柔性高分子, 因而其黏度对剪切速率更敏感, 而对温度变化不敏感。在剪切速率低于 100 s^{-1} 时, EPDM 混炼胶的黏度随温度的提高而逐渐降低, 当剪切速率高于 100 s^{-1} 时, 温度变化对混炼胶黏度基本没有影响。EPDM 包覆层注射的剪切速率远高于 100 s^{-1} 。因此, 在包覆层注射时塑化螺杆的温度可以采用较低的温度, 这样既不会影响注射过程的进行, 还可以避免混炼胶发生早期硫化。

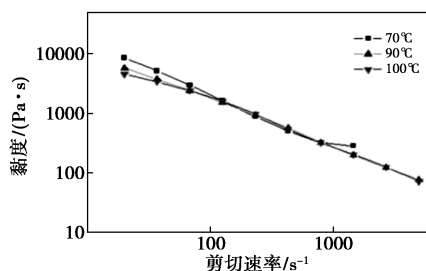


图2 EPDM混炼胶黏度-剪切速率曲线图

EPDM 混炼胶剪切力-剪切速率流线见图 3。由图可见, 随着剪切速率的增加, 混炼胶黏度明显降低, 但剪切力却随剪切速率的提高而持续增加, 即使在高剪切速率下, 温度对剪切力也有影响, 当剪切速率相同时, 温度越高相应的剪切力就越低。这表明在 EPDM 包覆层注射成型过程中, 当注射速度不变时, 温度降低所需要的注射压力就会越大。

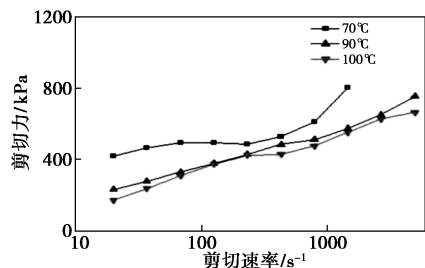


图3 EPDM混炼胶剪切力-剪切速率流线图

采用双口毛细管流变仪对口模入口压力降进行测量从而表征 EPDM 包覆层熔体的弹性, 结果见图 4。由图可见, 入口压力降越大, 则混炼胶的弹性

越大, 对制品的外观等越不利。对比而言, 在 70°C 时 EPDM 的入口压力降最高, 说明混炼胶的弹性最高, 而在 100°C 下入口压力降最低, 混炼胶的弹性最低。但温度提高对口模入口压力降的影响并不明显, 而剪切速率升高会明显提高出口压力降。

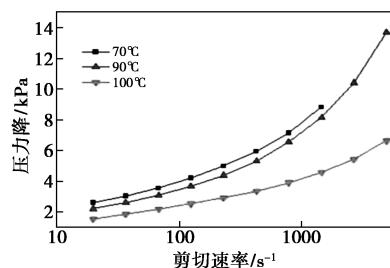


图4 剪切速率对 EPDM混炼胶入口压力降的影响

剪切速率越高, 反映在橡胶注射上就是注射速度越快, 综合黏度、剪切力和出口压力降的实验结果, 注射速率并不是越高越好, 应适中选择。

2.3 注射工艺参数

2.3.1 注射压力分析

本研究选用硫化温度和硫化时间为 $180^\circ\text{C} \times t_{90}$, 注射速度为 30%, 设定注射压力分别为 180bar、200bar 和 220bar, 进行 EPDM 包覆层注射成型硫化, 得到的拉伸性能变化情况见图 5 和图 6。由图可见, 注射压力变化对混炼胶的拉伸性能影响不大, 表明 EPDM 混炼胶比较适合进行注射成型。

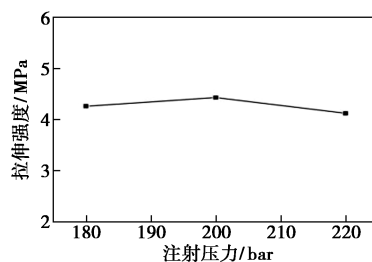


图5 注射压力对 EPDM包覆层拉伸强度的影响

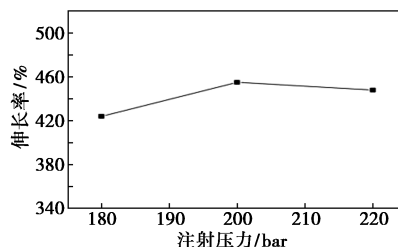


图6 注射压力对 EPDM包覆层伸长率的影响

2.3.2 注射速度

本研究在 $180^\circ\text{C} \times t_{90}$, 注射压力为 180bar 的条件下, 分别设定注射速度为 30%、50% 和 70% 进行注射, 结果见图 7 和图 8。由图可见, 注射速度对

EPDM 包覆层的拉伸性能影响很小。从总体趋势上看,随着注射速度的增大,拉伸强度和拉断伸长率先减小后增大,但变化幅度都很小,EPDM 混炼胶可以在比较宽的注射速度范围内进行注射成型。

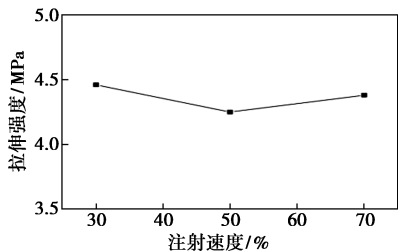


图 7 注射速度对 EPDM 包覆层拉伸强度的影响

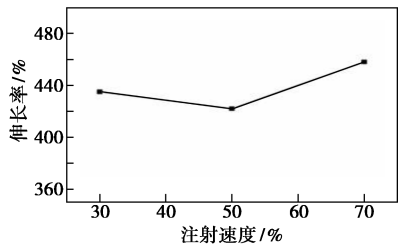


图 8 注射速度对 EPDM 包覆层伸长率的影响

2.3.3 注射压力和注射速度的综合影响

本研究在 $180^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 的条件下,选用注射压力为 180bar、200bar 和 220bar,注射速度分别为 30%、50%和 70%,进行注射,得到的 EPDM 包覆层拉伸性能变化情况见图 9 和图 10。由图可见,在较低的注射压力和注射速度下注射均可得到较高的拉伸强度和拉断伸长率,而高的注射压力和注射速度对注射机的要求更高,同时导致注射能耗增加。

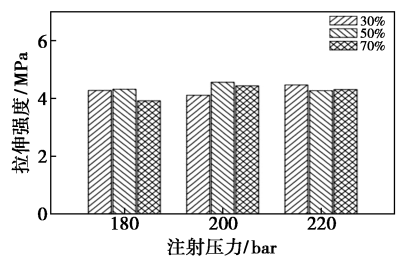


图 9 注射速度和压力对 EPDM 包覆层拉伸强度的影响

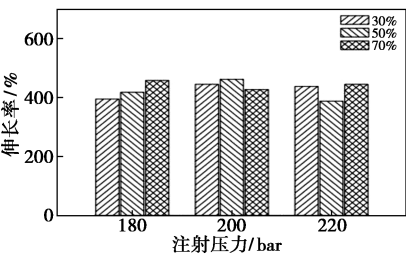


图 10 注射速度和压力对 EPDM 包覆层伸长率的影响

2.3.4 工艺参数优化

塑化参数、注射参数和保压参数见表 2—表 4。通过工艺参数研究,注射成型工艺参数如下:模具温度:172℃,芯模温度:170℃,塑化温度:70℃;锁模压力:200bar,开合模压力:200bar;排气参数:注射时排气,延迟时间:1s,排气次数:1,打开时间:1s,打开位置:2mm,硫化时间 360s,注射速度 20%~40%,注射压力 185bar。

表 2 塑化参数

阶段	1	2	3
进胶量/ccm	20	120	145
塑化速度/%	20	30	20

表 3 注射参数

阶段	1	2	3	4
进胶量/ccm	2.0	20	100	145
注射速度/%	20	30	40	30
注射压力/bar			185	
注射延迟/s			2	
硫化时间/s			360	

表 4 保压参数

阶段	1	2
保压时间/s	2	4
保压压力/bar	50	60
保压速度/%	10	
活塞保留位置/ccm	10	

2.4 EPDM 包覆层质量及力学性能分析

从注射成型的某装药 EPDM 包覆层样品中随机抽取样品底部、中部、上部和球头部位分别测试 4 个点的厚度,结果见表 5。由表 5 可见,EPDM 包覆层样品不同部位的厚度为 1.84~2.02mm,满足某装药包覆层厚度 $2 \pm 0.2\text{mm}$ 的要求。同时在包覆层样品上截取哑铃型试样测试拉伸性能,结果见表 6。由表 6 可见,拉伸强度 3.88~4.56MPa(20℃),伸长率 388%~462%(20℃),满足某装药包覆层拉伸强度 $\geq 3\text{MPa}$ (20℃),伸长率 $\geq 200\%$ (20℃) 的要求。

表 5 EPDM 包覆层样品各部位厚度测试结果(mm)

部位	底部	中部	上部	球头
1	2.01	1.93	1.85	1.95
2	2.02	1.89	1.94	1.92
3	1.97	1.89	1.95	1.88
4	1.92	1.96	1.90	1.84

表 6 EPDM 包覆层拉伸性能

序号	拉伸强度/MPa	伸长率/%	厚度/mm
1	3.97	412	1.979
2	3.88	437	1.978
3	4.56	388	1.959
4	4.25	455	2.096
5	4.21	462	2.081

图 11 为注射成型的某装药 EPDM 包覆层。由图可见,包覆层表面平整光滑,颜色均一,外观质量高。

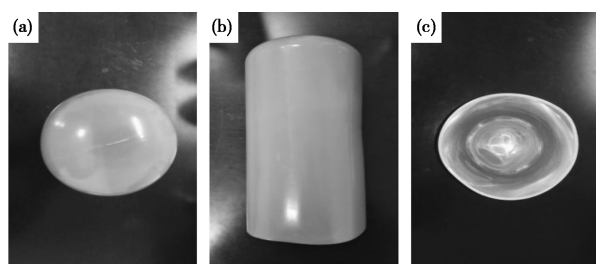


图 11 EPDM 包覆层注射成型样品示意图

[(a)顶部;(b)侧面;(c)底部]

3 结论

(1)EPDM 混炼胶的焦烧时间和硫化时间随温度升高明显降低,高温时 EPDM 混炼胶易返原;EPDM 包覆层注射时塑化温度采用较低的温度不会影响注射过程,可避免混炼胶发生早期硫化;综合黏度、剪切力和出口压力降的实验结果,注射速率应适中选择。

(2)通过工艺参数研究表明注射压力变化对 EPDM 包覆层的拉伸性能影响不大,注射速度增大,拉伸强度和拉伸伸长率先减小后增大,但变化幅

度小,EPDM 混炼胶可以在较宽注射速度范围内进行注射成型;优化确定了 EPDM 包覆层注射成型最佳工艺条件,硫化温度 172℃,塑化温度 70℃,硫化时间 360s,注射速度 20%~40%,注射压力 185bar。

(3)注射成型的 EPDM 包覆层外观平整光滑,颜色均一,外观质量高;厚度 1.84~2.02mm,拉伸强度 3.88M~4.56MPa (20℃),伸长率 388%~462%(20℃),满足某包覆层指标性能要求。

参考文献

- [1] 谈炳东,许进升,贾云飞,等.短纤维增强 EPDM 包覆薄膜超弹性本构模型[J].力学学报,2017,49(2):317-323.
- [2] 何永祝,吕璐,罗国勤.提高 EPDM 绝热层生熟界面粘接性能研究[J].中国粘合剂,2010,19(11):14-17.
- [3] 贾晓龙,李鹏,于运花,等.预分散酚醛中空微球对三元乙丙橡胶绝热层性能的影响及梯度化绝热层的研究[J].固体火箭技术,2010,33(1):99-103.
- [4] 黄庆东,梁滔,魏绪玲,等.国内外乙丙橡胶技术进展 II.生产及应用进展[J].合成橡胶工业,2014,37(2):154-158.
- [5] 路向辉,杨士山,刘晨,等.填料对三元乙丙橡胶包覆层性能影响研究[J].化工新型材料,2013,41(10):131-132.
- [6] 安广亮,刘义华,刘伟,等.EPDM 改性对其绝热材料性能的影响[J].固体火箭技术,2014,37(3):424-427.
- [7] 鲁伊恒,徐江华.硅橡胶在 TTE-V150S 型橡胶注射机上的应用[J].弹性体,2003,13(5):47-49.
- [8] 吕柏源,李景新,刘彭振,等.橡胶螺杆旋转注射成型技术及成型机的研究[J].橡胶工业,2001,48(1):38-42.
- [9] 张惠敏.橡胶注射成型技术[J].特种橡胶制品,2005,26(5):33-36.
- [10] 张惠敏,唐跃,郑师,等.一步法注射成型机[J].合成橡胶工业,2003,26(6):383-385.
- [11] 王修行,赖军,梁高勇,等.作战靴双密度注射工艺及橡胶配方研究[J].橡胶技术及装备,2010,36(9):37-40.

收稿日期:2019-05-27

(上接第 231 页)

- [14] Victor Valcarcel, Carmen Cerecedo, Francisco Guitian. Method for production of α -alumina whiskers via vapor-liquid-solid deposition[J]. Journal of the American Ceramics Society, 2003, 86(10):1683-1690.
- [15] 黄学洪,欧阳小燕,胡耀祖.单晶蓝宝石在高温测量中的应用[J].国外建材科技,2001,4(3):35-38.
- [16] Zhao Qing, Xu Xiangyu, Zhang Hongzhou, et al. Synthesis and characterization of single crystalline alumina nanowires[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(2):306-309.
- [17] 秦友兰,倪宗祥.提拉法生长蓝宝石晶体的工艺特征及晶体质量检测[J].重庆大学学报:自然科学版,1994,17(6):129-132.

- [18] Zhang Yabin, Ding Yaping, Gao Jiqiang, et al. Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29: 1101-1107.
- [19] Victor Valcarcel, Alejandro Souto, Francisco Guitian. Development of single-crystal α -Al₂O₃ fibers by vapor-liquid-solid deposition (VLS) from aluminum and powdered silica[J]. Advanced Materials, 1998, 10(2):138-140.
- [20] Victor Valcarcel, Antonio Perez, Marek Cyrklaff, et al. Novel ribbon-shaped α -Al₂O₃ fibers[J]. Advanced Materials, 1998, 10(16):1370-1373.

收稿日期:2018-08-22

修稿日期:2019-10-04