

过氯酸铵含量对丁羟推进剂 老化性能的影响

贺南昌

摘 要

本文研究了HTPB/AP推进剂中过氯酸铵(AP)含量对丁羟推进剂老化性能的影响。实验是在90℃的空气中进行的,老化性能以推进剂的拉伸性能、邵氏硬度、失重%、燃烧速度等项目为判据。实验结果表明:随着老化时间的增长,推进剂的最大强度增加;最大强度下的伸长率减小;邵氏硬度增加;失重%有缓慢的增多;而燃烧速度少量降低。推进剂中氧化剂AP含量的增多,或多或少有减轻推进剂性能老化变化的趋势,因而对HTPB推进剂老化性能的提高是有益处的。

本文对老化期间HTPB推进剂失重%所显现出来的特殊情况,作了理论上的解释。

一、前 言

固体火箭发动机的可靠性和贮存期限,在很大程度上决定于固体推进剂的老化性能。一个良好的固体推进剂除满足能量要求和力学性能、弹道性能的要求外,还要有良好的贮存老化性能,以便在长期贮存中,仍能保持其一定的力学性能和弹道性能。可以设想,一个在短期内就变坏的推进剂,势必销毁频繁,装备武器的使用周期短,经常更换,不但影响武器的战斗性能,而且要付出众多的人力物力,造成巨大的浪费。当前国内外复合固体推进剂的研究重点已经从寻求高比冲转向控制燃速、耐环境性能、贮存寿命、工艺以及造价等方面。因此,复合固体推进剂老化的研究工作就显得十分重要。

复合固体推进剂主要是由高聚物粘合剂和无机氧化剂两种组分所组成的。由于氧化剂在推进剂中所占的比重极大(60—90%),故氧化剂的种类、含量、晶态以及粒度、纯度等参数的变化,都会引起推进剂各种性能的显著改变。

关于氧化剂过氯酸铵(AP)对复合固体推进剂老化性能的影响,前人已对多种类型的推进剂进行了不少研究工作^[1]。普遍认为复合推进剂中引起老化变化的主要因素,是包含在推进剂中的氧化剂所进行的热分解,即复合固体推进剂的老化是由氧化剂所控制的^[2]。PS(聚苯乙烯)/AP推进剂老化是由AP所控制。已老化过的PS/AP推进剂的粘合剂中存在着过氧键吸收峰,而相应的PS/NaCl(模拟)推进剂中则没有这种过氧键吸收峰存在这一事实证明:空气中的氧对老化的影响是非常小的^[3]。至于推进剂中氧化剂含量对老化性能的影响,1971年,Schedl-Lauer曾经定性地指出^[4]:推进剂中氧化剂含量较多者,其贮存性能则较好。1979年K.Kishore等人^[3]研究了PS/AP推进剂中氧化剂AP含量对推进剂贮存稳定性的影响,发现在100℃下进行老化,其燃速的变化速率与在230℃和260℃下的热分解速率都随着氧化剂AP含量的增加而下降。

丁羟(HTPB)推进剂是近十余年来发展的一种新型复合固体推进剂。由于其工艺性能好,力学性能和老化性能都较优越,以及价格低廉等优点,国内外争相应用,已成为固体推进剂的主要发展方向。目前,国外结合型号的研制,对其老化特性已经进行了很多工作〔6—10〕。但是,在公开的文献中,大多数有用的资料发表很少;关于其老化机理的文献也不多见。一般地,HTPB推进剂中AP含量对弹道性能和力学性能的影响,已基本清楚;而对老化性能的影响,却尚未见到公开的文献报道。

最近,我们对HTPB推进剂的老化,开始了系统的研究工作,我们希望能够得到HTPB推进剂老化的规律性,从而可以为开展防止、至少延缓HTPB推进剂老化的工作打下基础。因此,本文是我们这一系列工作的第一篇报道,其目的是报道我们通过实验获得的氧化剂AP含量与HTPB推进剂老化特性的关系。

二、实 验

1. HTPB推进剂的制备

配方及原材料: 试验中所应用的HTPB推进剂,其配方及原材料规格,如表1所示:

表1 HTPB推进剂配方及原材料规格

原 材 料		推 进 剂 组 分 配 比					
名 称	规 格	配方 I	配方 II	配方 III	配方 IV	配方 V	配方 VI
AP	100-140目 1 60-80目 1 大连产	30	50	65	70	75	80
铝 粉	15微米	56	36	21	16	11	6
HTPB	M = 3500 $E_{QH} = 6.3 \times 10^{-4}$	12.36	12.36	12.36	12.36	12.36	12.36
二异氰酸酯	M = 174 含量98%	0.5067	0.5067	0.5067	0.5067	0.5067	0.5067
MAPO	M = 215 纯度85.44%	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167	0.167
癸二酸 二辛酯	工 业 品	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
苯 乙 烯	化 学 纯	外加4%	外加4%	外加4%	外加4%	外加4%	外加4%

表中: MAPO: 三 2-甲基氮丙啶-1 氯化磷

M: 为分子量

制备工艺及固化: 每种配方制药1.5公斤。用2升卧式捏合机进行混合,混合温度为 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 。混合完成后,在真空度为750毫米汞柱高的真空罐中浇入方盒内。浇注温度为 $45 \pm 5^\circ\text{C}$,浇注时间为20分钟,浇注完成后,保持真空度10分钟。

将浇注好的推进剂药浆方盒置于 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 的水烘箱中,进行固化。固化168小时即七天后,取出方盒,在玻璃干燥器中放置24小时,冷却之。

2. 老化试验

采用加速老化试验的方法。由于推进剂的老化变化随温度升高而加速,故试验温度愈

高，则试验时间就可以缩短。但为了使老化机理接近于贮存下的情况，温度不宜太高。因而我们取加速老化温度为 90°C ，用老化箱控制，偏差不大于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

置HTPB推进剂试样于 $90\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的老化箱内，进行老化。在老化期间，开动马达鼓风，以便箱内温度均匀一致。按所需老化时间取出试样，置玻璃干燥器中冷却24小时，然后进行各有关试验。

3. 单向拉伸试验

经老化过的哑铃形推进剂试件，冷却24小时后，以千分卡尺测定其宽与厚，然后在 30°C 的烘箱内保温30分钟，开始拉伸。拉伸速度100毫米/分，走纸速度10毫米/秒，自动记录拉伸曲线。注意试件断裂处的面积。试验是在XQ-250型橡胶强力试验机上进行的。

4. 热失重测定

将已精确称量好的药块(称量至十万分之一克，药块为 $10\times 10\times 2$ 毫米)，老化后，再精确称量之，求得两次称量之差 Δw ，然后以老化前重量 w 除之，得失重百分数。

$$\text{失重百分数} = \Delta w / w$$

5. 硬度的测定

取测定失重百分数之后的药块，以F×HS型邵氏/A硬度计进行推进剂药块的硬度测定。每块药块在不同部位连续测定三个数据，取其平均值。

6. 燃烧速度的测定

老化后的燃速药条($4\times 4\times 120$ 毫米)，须进行包覆。包覆液为聚苯乙烯的二氯乙烷饱和溶液。连续包覆三次。以靶线法测定燃速。燃烧室温度为 30°C (恒温器恒温)，燃烧室内充氮气，压力为60公斤/厘米²。每一数据测3—5根药条，取平均值。

三、试验结果和讨论

1. 单向拉伸

不同AP含量的丁羟推进剂，于 90°C 下老化后测定其单向拉伸性能，实验结果如图1、图2所示。

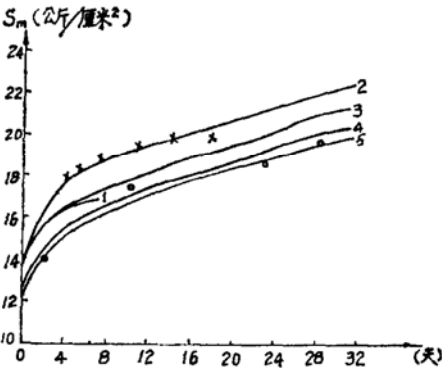


图1 不同含量AP的推进剂，其最大强度与老化时间的关系

1. AP含量50% 2. AP含量65% 3. AP含量70% 4. AP含量75% 5. AP含量80%

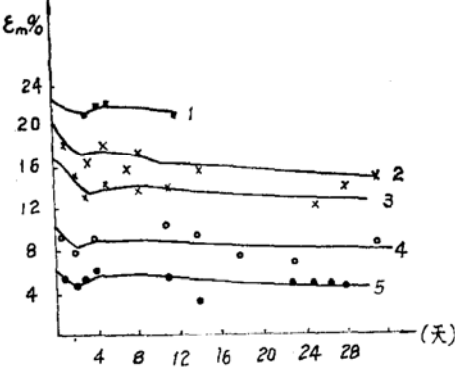


图2 AP不同含量的推进剂，其最大强度下的伸长率随老化时间变化的关系

1. AP含量50% 2. AP含量65% 3. AP含量70% 4. AP含量75% 5. AP含量80%

由图1和图2可以看出：丁羟推进剂的AP含量不同，于90℃的空气下老化，各推进剂的最大强度与最大强度下的伸长率在老化期间的变化规律是相似的。其强度在0—5天内，迅速上升；5天以后，其最大强度随老化时间的增长而缓慢地上升。而最大强度下的伸长率，老化初期（0—3天）很快下降；其后稍有上升；但5天以后，即呈线性稍许下降。

在老化初期（0—3天），推进剂最大强度迅速上升；而伸长率迅速下降。其原因可能是推进剂可挥发组分挥发的结果，这些可挥发组分老化4—5天后挥发殆尽，然后拉伸性能即呈现正常的老化现象。

从图1和图2表明：AP含量对推进剂拉伸性能的老化，影响略不相同。对最大强度的影响不显著，而对伸长率，含AP量大者要稳定一些。以AP含量对推进剂拉伸性能的变化量作图，得图3、图4。

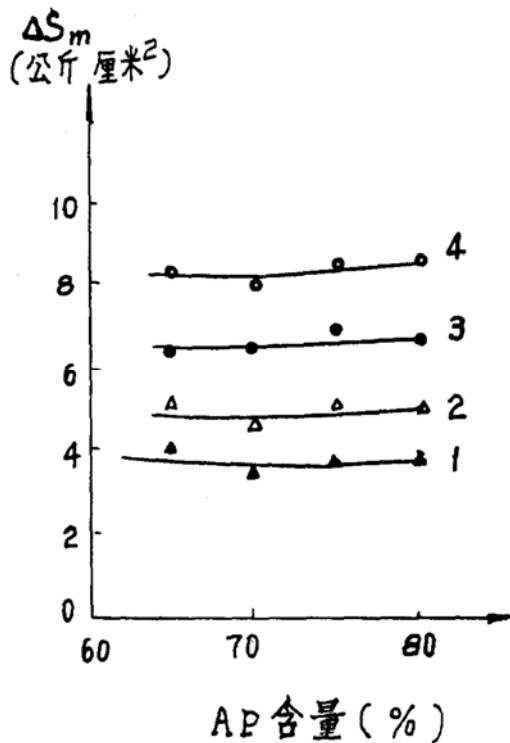


图3 AP含量与推进剂最大强度改变的关系
1.老化5天 2.老化10天 3.老化20天
4.老化30天

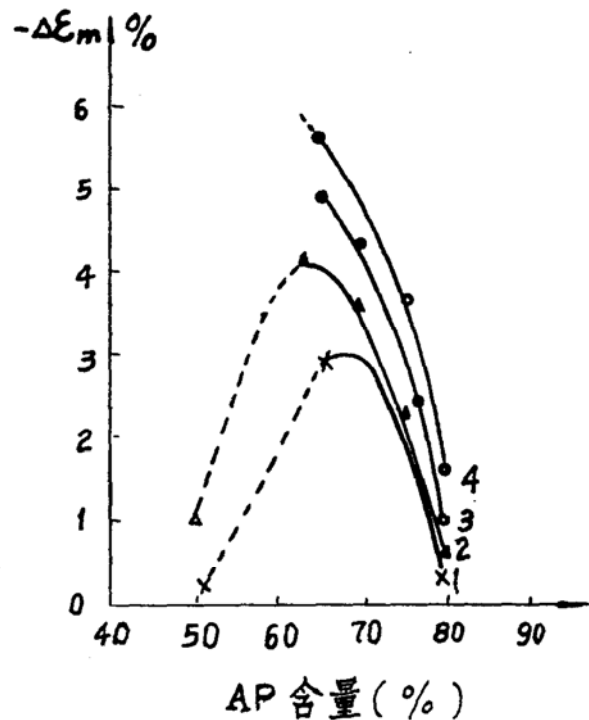


图4 AP含量与推进剂最大强度下的延伸率改变的关系图
1.老化5天 2.老化10天 3.老化20天 4.老化30天

从以上两图可以看出：AP含量对 ΔS_m (公斤/厘米²)的影响不大；而对最大强度下的伸长率的改变 $-\Delta \epsilon_m$ 的影响要大一些。AP含量较大者，伸长率的改变要小，老化期间比较稳定。但AP含量愈小，最大强度下的延伸率反而增加，显出不规则的性能。可能是AP少而Al太多的原故，有待进一步的证实。

2. 邵氏硬度

实验结果表明：推进剂硬度随老化时间的增加而增高，如图 5 所示。

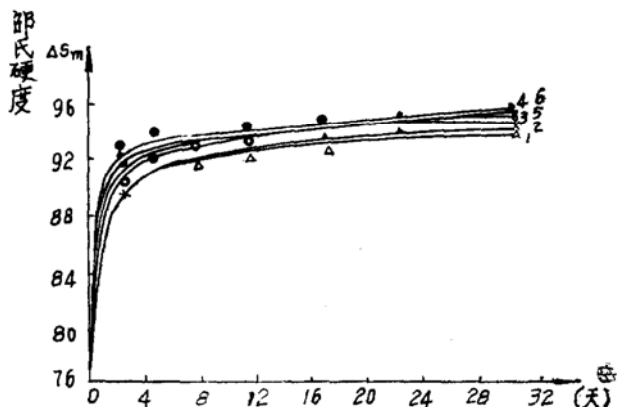


图 5 AP不同含量的丁羟推进剂，其硬度与老化时间的关系（老化温度为90℃）

1. AP含量为30% 2. AP含量为50% 3. AP含量为65% 4. AP含量为70% 5. AP含量为75% 6. AP含量为80%

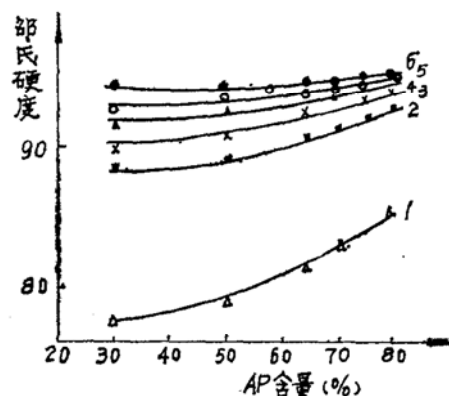


图 6 AP含量与丁羟推进剂硬度的关系

1. 老化 0 天 2. 老化 2 天 3. 老化 5 天 4. 老化 10 天 5. 老化 20 天 6. 老化 30 天

从图 5 可以看出：AP 含量不同，丁羟推进剂的起始硬度是不同的。AP 含量较高的，其起始硬度也高；反之，AP 含量少，硬度小。老化前，硬度的幅度相差比较大。AP 含量 80% 时，硬度为 85.5；而 AP 含量为 30% 时，其硬度仅为 77.5。但老化一段时间后，它们之间的差别逐渐缩小，硬度逐渐增加。至老化 30 天时，所有不同 AP 含量的推进剂，其硬度都在 95 ± 0.5 的范围内，这说明丁羟推进剂老化到一定阶段后，其内部结构基本一致。

从图 5 还可以看出：老化开始后的两天内，丁羟推进剂的邵氏硬度增加很快，呈直线上升，这可能是由于推进剂中可挥发物挥发的结果。其所以只有两天的上升期间，而比最大强度和伸长率迅速变化的时间短，是由于硬度试样较拉伸试样薄的原故。

为了说明氧化剂 AP 含量不同对推进剂硬度的影响，作 AP 含量与丁羟推进剂硬度的关系图，如图 6 所示。

从图 6 可以看出，氧化剂 AP 含量越高，老化引起硬度的变化越小。从老化时间来看，老化时间越久，其硬度的变化亦越小。

3. 失重 (%)

AP 含量不同的丁羟推进剂，在 90℃ 的空气里老化，其重量损失的改变，实验结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出：失重 % 随着 AP 含量的增加而提高。老化开始时，由于推进剂中可挥发组分挥发，失重 % 激烈增加。大致上老化 7—8 天后，失重 % 的增加即趋于缓和，这说明丁羟推进剂此后的重量损失只是微量的了。值得注意的是：AP 含量为 30% 者，老化 12 天后，失重 % 下降，即重量反而增加；含量 50% 者，老化 20 天后，失重 % 亦开始下降。这一现象之所以发生，可能是铝粉氧化形成三氧化二铝的原故。可以认为：推进剂在整个老化过程中，一方面由于 AP、粘合剂等组分的分解，失去重量，形成失重 %；而另一方面，铝粉吸收氧气（包括空气中的氧）而氧化，推进剂重量增加，抵消了失重 %。这种互相竞争，表现出来的现象，视占优势的方面而定，这就是 AP 含量为 30% 与 50% 曲线上所出现的情况。AP 含量越少，

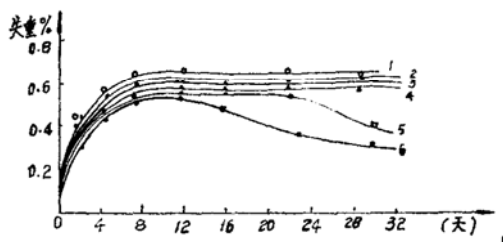


图7 AP不同含量的丁羟推进剂失重%与老化时间的关系

1. AP含量80% 2. AP含量75%
3. AP含量70% 4. AP含量65%
5. AP含量50% 6. AP含量30%

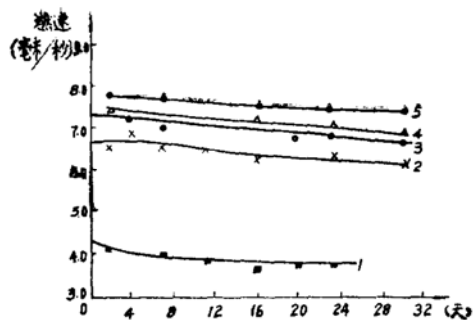


图8 AP不同含量的丁羟推进剂, 其燃速与老化时间的关系

1. AP含量50% 2. AP含量65%
3. AP含量70% 4. AP含量75%
5. AP含量80%

即铝粉含量越多者, 增重快, 其增重胜过失重的现象出现亦越早。但是老化初期, 由于挥发组分的挥发这一因素的存在, 增重是很难胜过失重的。

应该指出: 老化初期失重%激烈增加, 是推进剂中有可挥发组分挥发这一因素存在, 不完全是老化分解所造成的结果。而老化后期失重的减小, 以致达到很小量, 也并不表明老化分解量很小。

4. 燃烧速度

AP不同含量的丁羟推进剂, 其燃烧速度与老化时间的关系, 如图8所示。

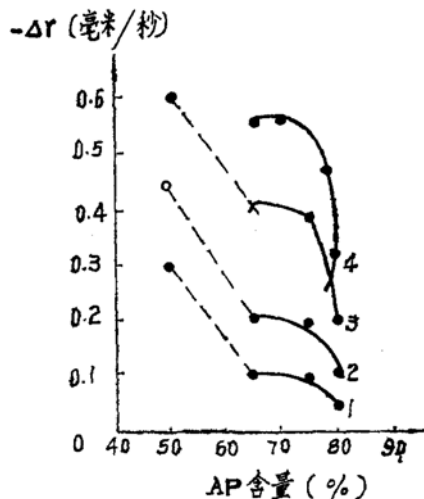


图9 推进剂中AP含量%对推进剂燃烧速度变化的影响

1. 老化时间5天 2. 老化时间10天
3. 老化时间20天 4. 老化时间30天

图8表明: 氧化剂AP的不同含量对丁羟推进剂燃速老化的影响是随着老化时间的增加, 燃速稍有下降, 但并不显著。这是易于理解的, 因为随着老化时间的增长, 氧化剂分解越多, 必然使AP含量有所降低的原故。从图8可以看出: 90℃空气中老化30天的燃速, 相当于氧化剂AP分解2—4%左右的燃速。

图8告诉我们, 氧化剂AP含量越低, 即铝粉含量越高, 推进剂的燃烧速度越小。少到AP含量为30%时, 连点火也不可能了。根据图8, 作AP含量对推进剂燃速变化的关系图, 如图9所示。

从图9可以看出: 在一定的老化温度下, 推进剂燃速是随AP含量的增加而增加的, 这与已知的规律相符。在老化期间, AP含量对燃速变化的影响是较大的。随着老化时间的延长, 较高AP含量的推进剂较AP含量低的老化得慢很多。而含量50%者, 表现得特别一些。

四、总 结

从以上所述各项试验结果及其讨论,我们可以总结如下:

1. 本配方的丁羟推进剂,不论其氧化剂 AP 的含量如何,在老化开始后的老化初始阶段,由于可挥发物组分在高温下的挥发,推进剂性能变化很快。待可挥发组分的挥发基本完成后,推进剂性能才开始长期的、缓慢的变化。推进剂挥发组分的完成挥发,其时间与样品的尺寸有关。

各种不同 AP 含量的推进剂老化期间的性能变化,都有一定的相似性。

2. 随着老化时间的增长,推进剂的最大强度增加,最大强度下的伸长率减小。AP 含量对推进剂拉伸性能的影响是: AP 含量增大,对推进剂最大强度的增加影响不大;而最大强度下的伸长率降低却趋于缓慢。

3. 在老化过程中,丁羟推进剂的硬度是逐渐增加的。AP 含量的影响是: AP 含量愈高,硬度变化愈小。

4. 丁羟推进剂在老化过程中失重%的现象是比较显著的,老化时间愈长,失重%有缓慢的增长。AP 含量的影响比较复杂。一般说来, AP 含量较高的,有较高的失重%。但是由于铝粉的存在,也影响了失重%。AP 含量少、铝粉含量高的推进剂,在老化过程有增重的现象出现。铝粉含量愈高,增重现象出现的时间就愈早。

增重现象的产生很可能是铝粉氧化后吸收空气中氧的结果。

5. 随着老化过程的生长,丁羟推进剂的燃速有缓慢的下降。而推进剂中 AP 含量的增加,对燃速老化的影响却很显著,要老化得慢。

综合以上所述,可以认为: 丁羟推进剂中氧化剂 AP 含量的增加,有助于丁羟推进剂老化性能的提高。

参 考 文 献

- 〔1〕 贺南昌: 复合固体推进剂老化与老化防护。国防科技大学资料83-5017, 1983年。
- 〔2〕 Kishore K., Paiverneker V.R. and Prasad G.: «Combustion and flame» Vol: 36 97-85, 1977.
- 〔3〕 Kishore K., Paiverneker V.R. and Prasad G.: J. Appl. Polym. Science 24(2) 589-598, 1979.
- 〔4〕 Schedl Ibauer, F.: Report of the problems of determining the life-time of composite solid propellants and new research results. Proceedings of the ICT. 257-303, 1971.
- 〔5〕 Kishore K., Palverneker V.R. and Prasad O.: Fuel Vol. 57, No 1 22-24, 1979.
- 〔6〕 Christiansen A.G., Layton L.H. and Carpenter R.L.: AIAA-80-1273.
- 〔7〕 Brownell R.M. etc.: AIAA papar 77-664.
- 〔8〕 Layton L.H.: AD Aoo2836.
- 〔9〕 Chrstiansen A. G.: Aging of HTPB propellants. Final Technical Report, AFRPL-TR-79-88, Sept. 1979.
- 〔10〕 Layten, L.H.: Chemical structural aging studies on a HTPB propellants. Final Technical Report, AFRPL-TB-75-13 April 1975.