

苯乙烯对推进剂力学贮存性能的影响研究

唐汉祥

摘 要

本文用气液色谱法和25℃下单向拉伸,研究高固体含量HTPB推进剂在各种温度下的加速老化。结果表明:推进剂中残留苯乙烯含量与 δ_m (δ 表示应力)、 ϵ_m 的变化成对应关系;60℃下贮存外加4%苯乙烯的配方药块,三个月 δ_m 升高31.8%, ϵ_m 下降18.5%;而无苯乙烯配方药块在同样条件下,八个月 δ_m 升高26.2%, ϵ_m 基本不变。经研究找到了苯乙烯挥发是推进剂贮存前期力学性能变化的主要原因,取消苯乙烯的配方可显著改善推进剂的力学贮存性能;本文对苯乙烯在推进剂中的残留量、存在状态及作用机理也作了探讨。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 固体推进剂添加剂, 推进剂老化, 力学试验

一、前 言

复合固体推进剂制造中,为了增加药浆流动性便于浇注,常加入稀释剂苯乙烯,并设想,它只在工艺过程中起作用,经浇注时抽真空全部被除掉。在国外,有关推进剂制造和大型装药的文献中^[1,2,3],还未见有加苯乙烯作稀释剂及其对配方性能影响的报道。人们^[4]曾发现加苯乙烯的推进剂,固化后高温加速老化一到二个月,力学性能明显变低。一九七八年曾对固化后推进剂中苯乙烯的残留量及贮存期间对力学性能的影响作过初步研究^[5]。

本文对固化出料后的高固体含量HTPB推进剂,用高温加速老化方法系统地研究了残留苯乙烯对推进剂力学贮存性能影响的对照实验。本文还探讨了苯乙烯在推进剂中的残留量、存在状态及作用机理。

二、实 验 部 分

实验配方为固体含量88%以上外加4%苯乙烯的HTPB推进剂,药浆在50±1℃下固化九天,测25℃单向拉伸性能和苯乙烯残留量(BX%)作为高温加速老化的起始点。然后分别置于70±1℃、60±1℃、50±1℃、40±1℃的烘箱内进行加速老化,另二个样品置于不加干燥剂的干燥器中密封,分别在自然常温和60±1℃下贮存,以后每隔一星期取样一次,测25℃单向拉伸性能和苯乙烯残留量,持续进行二个月。所得结果BX%、 δ_m 、 ϵ_m 示于同一图中对log(周)作图,固化出料时log(周)为0。

用完全相同的二个配方,一个外加4%苯乙烯,另一个无苯乙烯,对照考察苯乙烯对力学贮存性能的影响。药浆置于70±1℃固化五天,出料后放置60±1℃烘箱中加速老化,定期取样测70℃和25℃的单向拉伸性能。

实验仪器：1M-100型拉伸机，25℃拉速100mm/min，70℃拉速2mm/min；气液色谱仪，上海分析仪器厂102型，灵敏度 1×100 档。

三、结果与讨论

1. 固化药中残留苯乙烯与力学性能的关系

图1-4展示了推进剂在70℃、60℃、50℃、40℃加速老化条件下，固化药中残留苯乙烯与单向拉伸性能随时间对数的变化。从图1-4可见，固化药中残留苯乙烯含量高， δ_m 就低而 ϵ_m 高；随苯乙烯百分含量逐渐减少， δ_m 逐渐升高、 ϵ_m 逐渐降低。从四幅图中三根直线的变化趋势，明显可见苯乙烯百分含量与 δ_m 、 ϵ_m 成对应关系。

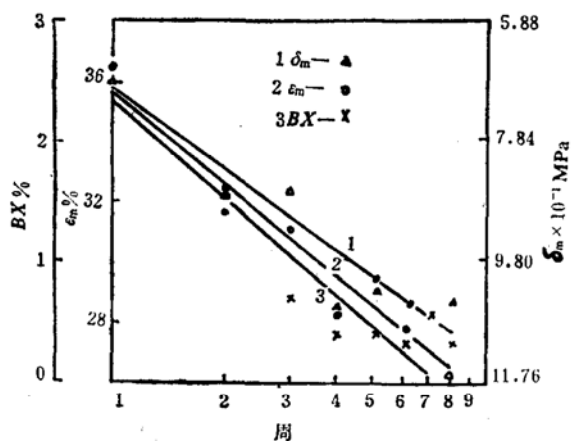


图1 70℃下 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化

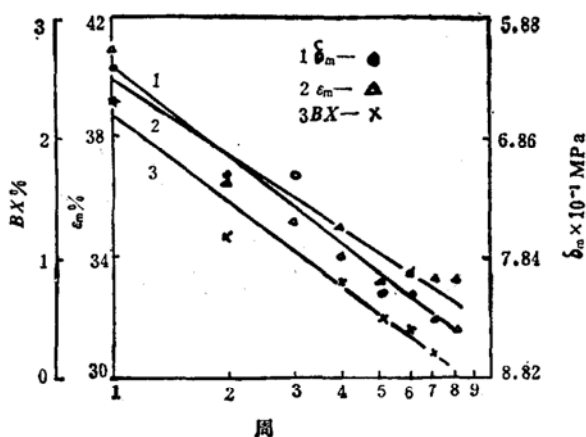


图2 60℃下 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化

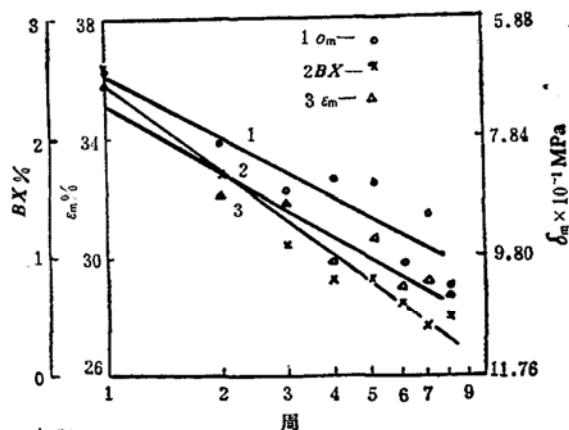


图3 50℃下 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化

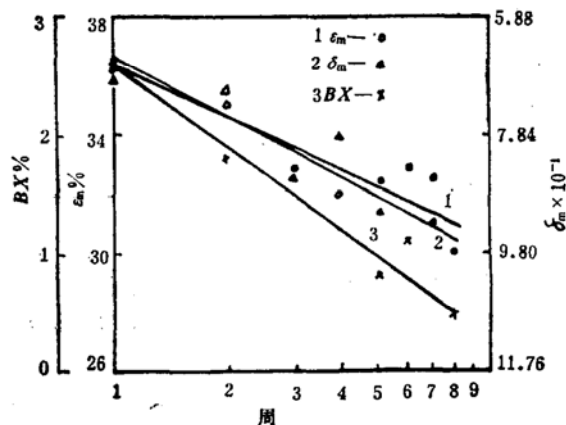


图4 40℃下 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化

推进剂药块存放在常温密闭和60℃密闭环境，残留苯乙烯量与 δ_m 、 ϵ_m 随时间的变化情况示于图5和图6中。从图5和图6可见，不管推进剂药块在常温或60℃下存放，只要环境密闭，残留苯乙烯百分含量基本不变，而 δ_m 、 ϵ_m 也对应地基本不变，这进一步说明了苯乙烯残留量与 δ_m 、 ϵ_m 间的对应关系。

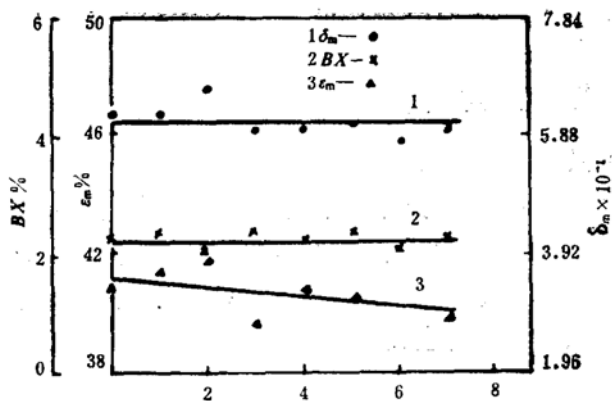


图5 常温密闭 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化

乙烯为外加4%时，固化结束时约残留2.0—2.5%，占苯乙烯加入量的50—60%，证实了以前工作^[5]中得出的，关于固化出料时残留苯乙烯含量为加入量的50%左右的结论。此结果也说明了文献^[6]认为：加入苯乙烯稀释剂，使它只在推进剂制造过程中起作用，经过真空浇注会全部抽掉，实际上是不可能的。

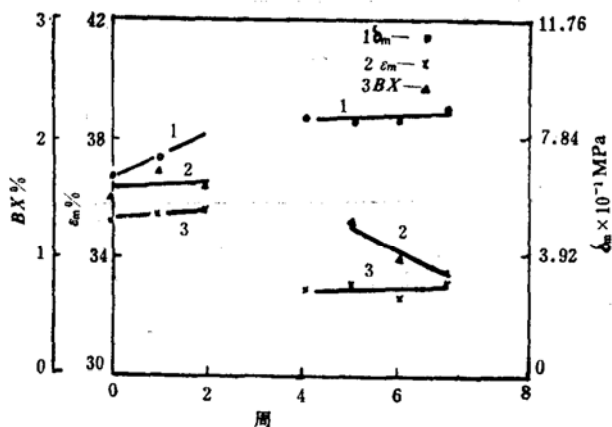


图6 60°C密闭 δ_m 、 ϵ_m 、BX%随时间的变化
(第3星期密闭破坏、线中断)

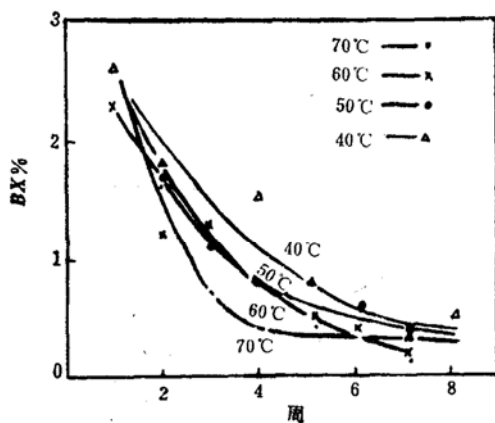


图7 BX%随温度和时间的变化

从图7还可见，苯乙烯残留量随贮存时间增长而逐渐降低，从曲线上拐点出现的先后可知，拐点出现的时间70°C在20~25天，60°C在40天左右，50°C和40°C约在50—60天，最后均停留在0.3—0.5%的水平。另一组未列于图的加速老化药块试验，114天苯乙烯的残留量，60°C为0.3%，50°C为0.2%，40°C为0.5%。这就说明了0.3~0.5%的苯乙烯残留量可以在较长时间内维持不变。

综上所述，加有苯乙烯作稀释剂的推进剂，贮存前期力学性能的变化主要应考虑苯乙烯残留量的影响，只有当苯乙烯的残留量趋于一个很小的恒定值后，以后的力学性能变化才可

以上结果表明，加有稀释剂苯乙烯的推进剂，存放期间力学性能的变化与药块中残留苯乙烯含量的变化有密切的关系；贮存前期力学性能的降低，主要由于残留苯乙烯含量的减少所致；找到了文献^[4]中提出的，固化药块高温加速老化一到二个月间，力学性能明显降低的原因。

2. 苯乙烯在推进剂中的残留量

图7展示了苯乙烯残留量随贮存温度和时间的变化情况。从图7可见，曲线起始点的苯乙烯含量即是固化出料时药块中的残留量。当配方中苯

主要从配方的结构老化去找原因。另从图5和图6可知,保持推进剂贮放环境密闭,苯乙烯残留量和力学性能可以保持基本不变。说明有些推进剂配方,由于工艺性能差而非加稀释剂苯乙烯不可时,可采用密闭环境存放来保持性能稳定。

3. 残留苯乙烯存在状态和作用机理探讨

本研究用的气液色谱法,测定的是单体苯乙烯,故实验所得的苯乙烯残留量也应是单体。苯乙烯聚合含有光引发和热引发两种,药块置于烘箱中,里面无光,且药块本身也不透光,故加速老化条件下,苯乙烯不可能由光引发而聚合;另外,只有在100℃以上时,苯乙烯聚合速度才加快,而加速老化温度最高为70℃,故也不能热引发聚合。此外,配方中均加有抗氧化的防老剂,据介绍^[1]抗氧剂是有效的稳定剂,能增强苯乙烯单体抗氧化和抗聚合的能力,所以配方中的防老剂也起到了阻止苯乙烯聚合的作用。从上分析可以得出,残留苯乙烯是以单体状态存在于固化药中。

从40℃、50℃、70℃的加速老化数据,求得苯乙烯残留量随时间的变化率 k ,再根据 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E/RT}$,算得苯乙烯含量变化的能级 E 为2.1kJ/mol,显然它远低于苯乙烯光聚合和热聚合的引发活化能 $154.8 \pm 8.4 \text{ kJ/mol}$,而与氢键力和范德华力($\sim 20.9 \text{ kJ/mol}$)接近。这就进一步说明了苯乙烯残留量的降低,是克服氢键力和范德华力挥发掉了,而非聚合。同样算出 δ_m 的变化 E 为7.5kJ/mol, ε_m 的变化 E 为3.8kJ/mol。可见,它们和苯乙烯残留量变化的能级虽有差别,但仍很接近,即可认为它们的变化受同一机理所控制。说明 δ_m 、 ε_m 在二个月加速老化期间的变化,主要是由苯乙烯挥发引起的,其它老化机理也存在,但尚未起主导作用。

由于苯乙烯以单体形式存在于推进剂药块中,而稀释剂的要求是推进剂中高分子液体组分的优良溶剂,所以残留苯乙烯起到了小分子增塑剂的作用。这就解释了残留苯乙烯含量高,推进剂的 δ_m 低、 ε_m 高,以及否则反之的原因。但残留苯乙烯含量最后趋于0.3~0.5%的水平,可认为是苯乙烯与药块中尚存的溶胶及增塑剂等液体组分,在常压下形成了一种定比组成的共沸混合物的缘故。

4. 取消苯乙烯改善推进剂贮存性能

从上述加速老化的结果可见,苯乙烯的存在显然要影响推进剂的贮存性能,这里用加与不加苯乙烯二个完全相同的配方进行贮存性能的比较,结果列于表1。

从表1可见,无苯乙烯推进剂60℃贮存八个月,25℃单向拉伸性能 δ_m 升高26.2%, ε_m

表1 有无苯乙烯推进剂的贮存性能比较

温度 (℃)	时间 (天)	无 苯 乙 烯 配 方						外 加 4% 苯 乙 烯 配 方					
		25℃ (R = 100)				70℃ (R = 2)		25℃ (R = 100)				70℃ (R = 2)	
		δ_m	ε_m	δ_m 升 (%)	ε_m 降 (%)	δ_m	ε_m	δ_m	ε_m	δ_m 升 (%)	ε_m 降 (%)	δ_m	ε_m
70	5	0.60	33.8	/	/	0.42	25.1	0.62	38.9	/	/	0.39	27.6
60	43	0.59	31.0	/	/	/	/	0.74	36.1	/	/	/	/
60	91	0.65	33.3	8.2	~0	/	/	0.81	31.8	31.8	18.5	0.58	24.9
60	238	0.75	34.0	26.2	~0	0.45	27.3	/	/	/	/	/	/

不变；外加4%苯乙烯的推进剂60℃贮存仅三个月， δ_m 升高31.8%， ϵ_m 下降18.5%；70℃单向拉伸性能也有同样趋势。以上结果表明取消苯乙烯的推进剂，能显著改善推进剂力学贮存性能。

四、结 语

用加速老化手段研究了高固体含量HTPB推进剂中苯乙烯残留量对力学性能的影响。实验发现苯乙烯残留量的变化与 δ_m 、 ϵ_m 成对应关系；加速老化推进剂前期力学性能的降低，主要受残留苯乙烯挥发的影响，其它的老化机理仅处于从属地位。只有当苯乙烯的残留量趋于一个很小的恒定值后，以后的性能变化才是其它的老化机理起主导作用。本文的实验结果还表明，推进剂中取消稀释剂苯乙烯，可明显改善推进剂的力学贮存性能。

本研究为加有苯乙烯的推进剂分析贮存前期力学性能的变化，以及为推进剂配方取消苯乙烯提供了实验依据。

参 考 文 献

- (1) AIAA Paper NO.71-708.
- (2) Gordon, Fluke, A.; Advances in Chemistry Series 88, PP.165—187.
- (3) AD A052774.
- (4) 袁人锐等：421-1初样配方研制报告，(1978)。
- (5) 唐汉祥：高固体含量HTPB推进剂老化的初步研究，(1978)。
- (6) 国防科技大学：《复合固体推进剂》，下册，(1979)P.24.
- (7) 布劳脱，E.R.等编纂，李斌才等译：《单体》，科学出版社，(1966)。

BUCKLING COMPUTATION FOR CYLINDRICAL CASES OF A FIBER-REINFORCED COMPOSITE

Xu Xiouzheng

Abstract

Applying the large distortion equations of the laminated anisotropic shallow shell, this paper investigates the stability problem of the laminated orthotropic cylindrical case, which are caused by axial pressure, external pressure and their combined action with the consideration of coupled effects and shear deformation along the thickness of the case. According to the method of anti-solution, the critical load formula for the laminated orthotropic cylindrical case under the action of membrane forces was given. Some practical examples were treated with the help of the method and comparison had been made between the computational results and the experimental data done at home and abroad. They are in very good agreements.

Keywords: Fiber reinforced composite, Cylindrical shell, Strength computation

THERMAL DECOMPOSITION CHARACTERISTICS OF BINDER AND ITS EFFECTS ON COMBUSTION BEHAVIOR OF PROPELLANT

Zhang Ren

Abstract

The present paper described the thermal decomposition characteristics of a binder and its effects on burning rate, burning rate pressure exponent, and burning rate temperature sensitive coefficient of propellant.

Keywords: Combustion property of propellant, propellant binder, Review

A INVESTIGATION OF EFFECTS OF STYRENE ON THE STORAGE-MECHANICAL PROPERTIES OF HTPB PROPELLANT

Tang Hanxiang

Abstract

By the method of gas-liquid chromatograph and uniaxial test, the aging behaviour of HTPB propellant composed of higher solid content was studied under various temperatures. Experimental results indicated that the variations of σ_m and ε_m