

降低丁羟推进剂高压压强指数研究

徐馨才 吴祝骏

(航空航天部806所)

摘 要: 研究了某些化合物对丁羟 (HTPB) 复合固体推进剂燃速压强指数的影响。实验发现, FG 是一种降低 HTPB 推进剂压强指数的高效添加剂。当 FG 与亚铬酸铜组合使用时, 可在提高推进剂燃速的同时大幅度地降低燃速压强指数。文中对 FG 的作用机理作了初步探讨。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂燃速, 催化剂

RESEARCH ON LOWERING THE PRESSURE EXPONENT OF HTPB PROPELLANT AT HIGH PRESSURE

Xu Xingcai Wu Zhujun

(The 806th Research Institute)

Abstract: In the present paper, an investigation on effects of some compounds on the pressure exponent of HTPB propellant is presented. The experiment indicates that FG is a good additive for reducing the pressure exponents. When FG and YB are incorporated, they may obviously reduce the pressure exponent of HTPB propellant as well as enhancing the burning rate. In the paper, the catalysis mechanism of FG is preliminarily discussed.

Keywords: Hydroxy polybutadiene propellant, Propellant burning rate, Catalyst

1 前 言

近年来, 一些学者就如何降低 HTPB 推进剂的压强指数展开了广泛的研究。研究的范围包括: 氧化剂的类型、含量和粒度对推进剂压强指数的影响; 金属燃料含量和粒度的影响; 粘合剂特性以及燃速催化剂的影响等。其中, 燃速催化剂由于用量少, 效果佳, 因而倍受研究人员的青睐。

据报道, 在 HTPB 推进剂中加入硫化铜, 可在提高推进剂燃速的同时降低压强指数^[1]。某些氟化物也有类似的功能。殷金其等人研究了 CaCO_3 对过氯酸铵推进剂燃速的影响, 认为低

压段碳酸钙可加速过氯酸铵的熔化分解,使推进剂呈现低的压强指数^[2]。

能够降低推进剂燃速压强指数的化合物还有硫酸铵^[3]、亚铬酸铜^[4]、铅化合物、过渡金属氧化物、卡托辛^[5]、三苯基磷^[6]、苦味酸以及季铵盐^[7]等。

本文选择了亚铬酸铜、碳酸钙、FG、五氧化二钒、以及N,N'-乙撑双水杨叉亚胺络铜(CI-4)作为HTPB推进剂的弹道调节剂,研究了其含量、组合对推进剂燃速和压强指数的影响。

2 实验

实验采用1升捏合机进行药料捏合。每次制药料1300g。捏合时间为85min,捏合温度为60℃。浇注时真空余压小于0.67kPa。方坯在50℃烘箱内固化7天。

固化完毕,将方坯切成100×3×3mm的药条,以聚乙烯醇缩丁醛包覆。20℃下,用声发射仪测试药条燃速。所测数据经格拉布斯法进行取舍。采用维也里经验式($r = bp^n$)计算压强指数 n 。

基础配方的组成列于表1。配方中粘合剂是羟值为0.534mol/g的HTPB,用甲苯二异氰酸酯固化。使用醇胺类含磷键合剂。燃速调节剂用于取代基础配方中的铝粉。

表1 基础配方组成

组 分 名 称	重量分数 (%)
过氯酸铵	69.0
铝粉 (13μm) 和燃速调节剂	18.5
粘合剂系统	12.3
力学和工艺助剂	0.2

3 实验结果与讨论

3.1 亚铬酸铜 (YB) 对 HTPB 推进剂燃速和压强指数的影响

图1、图2给出了不同含量YB对推进剂燃速和 n 的影响。由图可知,YB是HTPB推进剂的一种优良燃速催化剂。当配方中加入0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、0.7%的YB后,7MPa下的燃速分别提高13.8%、14.6%、16.3%、29.7%、30.2%,压强指数(11—20MPa)相应降低16%、32%、34%、16%、26%。

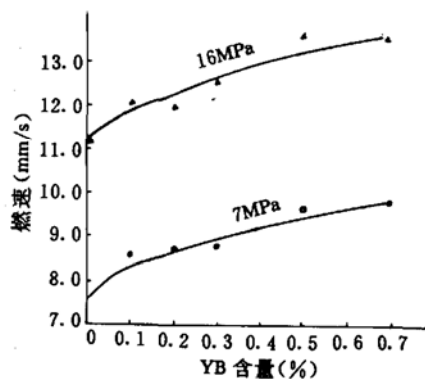


图1 YB对推进剂燃速的影响

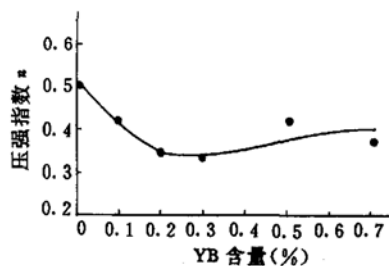


图2 YB对推进剂 n (11~20MPa)的影响

对于 YB 的催化机理, 许多学者曾作过深入的研究。Fong 研究了 YB/HTPB 胶片和 YB/HTPB/AP 推进剂的 DTA 谱图^[8], 认为, YB 主要是催化 HTPB 低压段的热分解 (2—7MPa)。

表2列出了不同压力下含 YB 推进剂燃速相对于基础配方燃速的变化率。分析表中数据可知, 9MPa 以下, YB 对推进剂燃速的催化作用较强; 9—20MPa, YB 的催化能力随压力升高而递减。由此也证实了 YB 主要是催化 HTPB 低压段的热分解, 使 HTPB 生成分子量小、流动性能好的熔化液。这种熔化液易覆盖在 AP 表面, 且随压力的升高, 覆盖面增大。因此, 低压段, YB 催化 HTPB 热分解, 使燃速升高; 高压段, 覆盖作用不容忽视, 燃速增加不大, 致使推进剂的全程压强指数降低。

表2 含 YB 推进剂的燃速变化情况

YB 含量 (%)	不同压力下的燃速提高率 (%) [*]								
	$p=3\text{MPa}$	$p=5\text{MPa}$	$p=7\text{MPa}$	$p=9\text{MPa}$	$p=11\text{MPa}$	$p=14\text{MPa}$	$p=16\text{MPa}$	$p=18\text{MPa}$	$p=20\text{MPa}$
0.1	10.3	11.3	13.8	13.8	8.1	10.9	8.0	5.5	3.9
0.2	10.8	14.9	14.6	14.7	9.5	8.3	6.8	3.0	0.0
0.3	19.5	18.1	16.3	16.0	11.7	12.2	12.2	13.0	4.6
0.5	31.9	29.8	28.5	27.7	23.9	24.9	23.1	21.5	18.3
0.7	—	—	30.2	—	23.3	20.4	21.9	16.3	12.9

^{*} 相对于基础配方的燃速提高率

3.2 碳酸钙对 HTPB 推进剂燃速和压强指数的影响

有关 CaCO₃降低推进剂压强指数的报道甚多^[2,9]。图3给出了 YB 为 0.5% 时不同含量 CaCO₃对压强指数的影响。分析图3知, 随着 CaCO₃含量的递增, 压力指数 n 递减, 当 CaCO₃含量为 4% 时, n 趋于最低值 0.28。

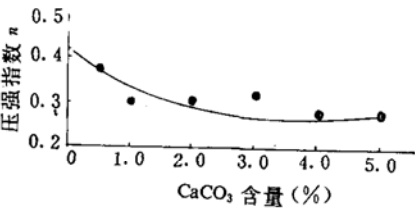


图3 CaCO₃对推进剂 n (11~20MPa) 的影响

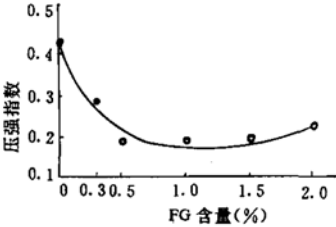


图4 FG 对推进剂 n (11~20MPa) 的影响

3.3 FG 对推进剂燃速、压强指数的影响

图4给出了 YB 为 0.5% 时不同含量 FG 对推进剂燃

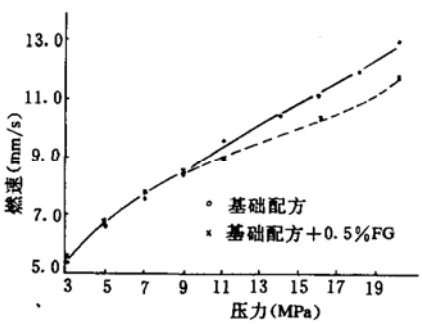


图5 基础配方 (FG=0%) 和 0.5%FG 配方的 r - p 曲线

速、压强指数的影响。由图4知,FG的加入使推进剂的压强指数大幅度下降。当FG为0.5%时, n 趋于最低值0.18,下降了57%。

图5给出了基础配方、基础配方+0.5%FG的 r - p 曲线。由曲线知,低压段(3—9MPa),FG对推进剂的燃速影响较小;高压段(9—20MPa),FG的加入则使推进剂燃速明显降低。可见,FG是降低了推进剂高压段的燃速而使压强指数降低的。

FG的加入,可能抑制了推进剂中 NH_4ClO_4 的高压爆燃特性。Glaskova的研究表明,10MPa附近,FG对AP爆燃特性的抑制作用较强。

3.4 V_2O_5 、Cl-4对推进剂燃速、压强指数的影响。

表3列出了 V_2O_5 、Cl-4对推进剂燃速、压强指数的影响。由表3可知,推进剂中加入1%、2%的 V_2O_5 ,燃速分别提高12.2%、14.4%,压强指数 n 相应降低20%、32%。加入2%的Cl-4,7—18MPa范围内, n 降为0.22。

表3 V_2O_5 、Cl-4对推进剂燃速、压强指数的影响

V_2O_5 含量 (%)	Cl-4 含量 (%)	YB 含量 (%)	不同压力下的燃速 (mm/s)					压强指数 n (11-20MPa)
			$p=11\text{MPa}$	$p=14\text{MPa}$	$p=16\text{MPa}$	$p=18\text{MPa}$	$p=20\text{MPa}$	
1.0	—	—	10.18	11.15	11.76	12.22	12.94	0.39
2.0	—	—	10.16	10.79	11.24	11.71	12.37	0.32
—	2.0	—	9.22	9.69	9.97	10.24	—	0.22*
—	2.0	0.5	11.16	11.86	12.23	12.63	13.01	0.26

* 压力为11-18MPa

4 结 论

- (1) YB可较大幅度地提高HTPB推进剂的燃速,同时降低压强指数。
- (2) FG可以降低含铝推进剂的高压燃速,降低燃速压强指数。
- (3) YB、FG组合使用可降低AP/Al/HTPB推进剂的燃速压强指数。

参 考 文 献

- [1] Roberto F Q. Burning Rate Modifiers for Solid Propellants. U. S. P. 4,000,024, 1976
- [2] 殷金其等. 复合固体推进剂中 CaCO_3 作用的实验研究和机理分析. 推进技术, 1991 (1)
- [3] Zimmerman G A and Sherman M L. Composite Polyurethane Propellants with Negative Pressure Exponent of Ammonium Sulfate. U. S. P. 3,846,195, 1974
- [4] 刘训恩等. 铜铬氧化物用作复合固体推进剂燃速催化剂的最近进展. 推进技术, 1988 (1)
- [5] 张仁. 复合固体推进剂的燃速压强指数. 推进技术, 1980 (1)
- [6] Kaufman M H. Propellant Pressure Burning Rate Slope Modification. U. S. P. 3,920,494, 1975
- [7] Sellas J T. Int. Jahrestag-Fraunhofer-Inst. Treb-Explosivist, 1986, 17th
- [8] Fong C W. Combustion and Flame, 1987, 67
- [9] 彭培根等著. 固体推进剂性能及原理. 国防科技大学, 1987
- [10] 张仁. 某些化合物对HTPB推进剂燃速压强指数的影响. 国防科技学报, 1987 (2)