

2 试验原理

由文献 [9] 可知, 氨基亚铁氢化钠测定偏二甲肼时, 肼和一甲肼对该方法均无干扰。因此, 在三肼混合气中, 可直接测出其中偏二甲肼含量。用对二甲氨基苯甲醛测定肼、一甲肼时, 虽然条件不尽相同, 但均有明显干扰^[7,10]。因此, 可以利用吸光度加合性原理将两肼分离。

在肼和一甲肼混合气的情况下, 肼的测定波长为 458nm; 一甲肼的测定波长为 470nm。假设在两个波长下分别测得混合气吸光度为 A_{458}^{H+M} 和 A_{470}^{H+M} 。由吸光度加合性原理可知:

$$A_{458}^{H+M} = A_{458}^H + A_{458}^M \quad (1)$$

$$A_{470}^{H+M} = A_{470}^H + A_{470}^M \quad (2)$$

由于吸光度等于摩尔吸光系数 (ϵ)、摩尔浓度 (C)、比色皿光径 (l , 本试验选用 $l=2\text{cm}$) 三者的乘积, 即 $A=\epsilon \cdot C \cdot l$, 因此式, (1)、(2) 可变为:

$$A_{458}^{H+M} = \epsilon_{458}^H \cdot C^H \cdot l + \epsilon_{458}^M \cdot C^M \cdot l \quad (3)$$

$$A_{470}^{H+M} = \epsilon_{470}^H \cdot C^H \cdot l + \epsilon_{470}^M \cdot C^M \cdot l \quad (4)$$

解式 (3) 和 (4), 可得到肼和一甲肼的摩尔浓度 C^H 和 C^M :

$$C^H = \frac{A_{458}^{H+M} \cdot \epsilon_{470}^M - A_{470}^{H+M} \cdot \epsilon_{458}^M}{\epsilon_{458}^H \cdot \epsilon_{470}^M \cdot l - \epsilon_{470}^H \cdot \epsilon_{458}^M \cdot l} \quad (5)$$

$$C^M = \frac{A_{470}^{H+M} \cdot \epsilon_{458}^H - A_{458}^{H+M} \cdot \epsilon_{470}^H}{\epsilon_{458}^H \cdot \epsilon_{470}^M \cdot l - \epsilon_{470}^H \cdot \epsilon_{458}^M \cdot l} \quad (6)$$

当三肼混合时, 测得的混合气不同波长下的吸光度分别为 A_{458}^{H+M+u} 和 A_{470}^{H+M+u} , 应分别减去对应条件下偏二甲肼吸光度 A_{458}^u 和 A_{470}^u , 才能得到 A_{458}^{H+M} 和 A_{470}^{H+M} 。

偏二甲肼在 458nm 和 470nm 波长下的吸光度 A_{458}^u 和 A_{470}^u , 可用偏二甲肼标准溶液, 按测一甲肼条件, 先绘制出偏二甲肼浓度 (C^u)-吸光度 (A^u) 曲线, 再将样品气由氨基亚铁氢化钠比色测得的浓度, 从 C^u - A^u 曲线上查得偏二甲肼在混合气中应有的吸度。由此, 可计算 A_{458}^{H+M} 和 A_{470}^{H+M} , 公式为:

$$A_{458}^{H+M} = A_{458}^{H+M+u} - (A_{458}^u - a) \quad (7)$$

$$A_{470}^{H+M} = A_{470}^{H+M+u} - (A_{470}^u - a') \quad (8)$$

因为偏二甲肼在两个波长下的 C^u - A^u 两曲线基本重合, 所以式中 $A_{458}^u \approx A_{470}^u$; $a=a'$ 。

摩尔吸光系数 “ ϵ ”, 都可按高、中、低三种浓度的标准溶液, 按测一甲肼的比色条件^[10], 分别测定 458nm 和 470nm 波长下的两个吸光度而计算得到。

3 试验结果

采集由动态配气系统提供的肼类混合物的标准气, 按规定方法测定吸光度, 同时, 各测三个标准浓度对应肼的吸光度, 计算不同波长下的平均吸光度。按公式算出各个肼的浓度, 以标准气浓度为准, 计算回收率 (K), 表示方法的准确度。

3.1 肼和一甲肼的分离

配气系统只提供肼和一甲肼的混合物标气, 采样测定结果如表 1 所示。当天由标准样测得的平均摩尔吸光系数见表 2。由测定结果可知, 对肼的平均回收率 $\bar{K}^H=83\%$; 对一甲肼的平均回收率 $\bar{K}^M=97\%$ 。

Table 1 Separation of Hydrazine and MMH

No.	Volume of sample (L)	A_{458}^{H+M}	A_{470}^{H+M}	N ₂ H ₄ (μg/L)			MMH (μg/L)		
				C_{st}^H	C_{det}^H	K^H (%)	C_{st}^M	C_{det}^M	K^M (%)
1	22.28	1.266	1.052	0.387	0.325	84	0.100	0.096	96
2	22.50	1.257	1.043	0.387	0.317	82	0.100	0.087	87
3	21.90	1.257	1.044	0.387	0.323	83	0.100	0.093	93
4	22.42	1.281	1.068	0.387	0.317	82	0.100	0.110	110

Table 2 Molar absorbandy index (ε) of Hydrazine and MMH

C_{st}^H (μg/25ml)	1	3	5	ε (L/mol • cm)
A_{458}^H	0.167	0.482	0.818	$\bar{\epsilon}_{458}^H=6.550\times10^4$
A_{470}^H	0.138	0.390	0.660	$\bar{\epsilon}_{470}^H=5.333\times10^4$
C_{st}^M (μg/25ml)	2	6	10	—
A_{458}^M	0.092	0.288	0.497	$\bar{\epsilon}_{458}^M=2.754\times10^4$
A_{470}^M	0.094	0.295	0.510	$\bar{\epsilon}_{470}^M=2.821\times10^4$

3.2 三胂分离

采集配气系统提供的三胂混合标气两份，一份按测定偏二甲胂方法^[7]，测定混合气中偏二甲胂含量。另一份按测一甲胂条件测定两个波长下混合气的吸光度，扣除偏二甲胂吸光度“ A^u-a ”，按公式计算出胂和一甲胂的浓度。结果见表 3，4， a 值为 0.026。

Table 3 Results of detection concentration for N₂H₄, MMH and UDMH mixture gas

No.	Volume of sample (L)	A_{458}^{H+M+u}	A_{470}^{H+M+u}	A^u	N ₂ H ₄ (mg/m ³)		MMH (mg/m ³)		UDMH (mg/m ³)	
					C_{st}^H	C_{det}^H	C_{st}^M	C_{det}^M	C_{st}^u	C_{det}^u
1	21.90	1.718	1.433	0.056	0.501	0.449	0.150	0.170	0.781	0.811
2	22.42	1.686	1.409	0.057	0.501	0.427	0.150	0.174	0.781	0.873
3	21.90	1.754	1.470	0.056	0.501	0.448	0.150	0.208	0.781	0.811
4	22.42	1.752	1.458	0.057	0.501	0.952	0.150	0.151	0.781	0.873

由测定结果可知，对三胂的平均回收率分别为：胂 $\bar{K}^H=89\%$ ；一甲胂 $\bar{K}^M=117\%$ ；偏二甲胂 $\bar{K}^u=108\%$ 。

Table 4 Molar absorbandy index of Hydrazine and MMH for N₂H₄、MMH and UDMH mixture gas

C^H (μg/25ml)	1	3	5	ε/ (L/mol • cm)
A_{458}^H	0.152	0.474	0.786	$\bar{\epsilon}_{458}^H=6.203\times10^4$
A_{470}^H	0.124	0.382	0.631	$\bar{\epsilon}_{470}^H=5.034\times10^4$
C^M (μg/25ml)	2	6	10	—
A_{458}^M	0.079	0.276	0.473	$\bar{\epsilon}_{458}^M=2.545\times10^4$
A_{470}^M	0.080	0.280	0.428	$\bar{\epsilon}_{470}^M=2.585\times10^4$

3.3 低浓度三肼的测定

将混合标气中肼、一甲肼和偏二甲肼的浓度降到较近检测下限,按三肼分离法进行测定,考核方法的可行性。结果见表 5,6, a 值为 0.026。

Table 5 Value of measurement for N_2H_4 , MMH and UDMH mixture gas at low concentration

No.	Volume of sample (L)	A_{458}^{H+M+u}	A_{470}^{H+M+u}	A^u	N_2H_4 (mg/m ³)		MMH (mg/m ³)		UDMH (mg/m ³)	
					C_{st}^H	C_{det}^H	C_{st}^M	C_{det}^M	C_{st}^u	C_{det}^u
1	21.90	0.232	0.220	0.050	0.036	0.024	0.103	0.124	0.534	0.517
2	22.42	0.230	0.214	0.052	0.036	0.028	0.103	0.101	0.534	0.562
3	21.90	0.243	0.224	0.050	0.036	0.033	0.103	0.103	0.534	0.517
4	22.42	0.251	0.232	0.052	0.036	0.034	0.103	0.101	0.534	0.562

由测定结果可知,用本方法测定低浓度三肼混合物时,平均回收率分别为:肼 $\bar{K}^H=83\%$; 一甲肼 $\bar{K}^M=104\%$; 偏二甲肼 $\bar{K}^u=101\%$ 。

Table 6 Molar absorbandy index of Hydrazine and MMH for N_2H_4 , MMH and UDMH mixture gas at low concentration

$C^H/$ ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	1	3	5	$\epsilon/$ (L/mol $\cdot$ cm)
A_{458}^H	0.149	0.477	0.838	$\bar{\epsilon}_{458}^H=6.328\times 10^4$
A_{470}^H	0.118	0.383	0.676	$\bar{\epsilon}_{470}^H=5.078\times 10^4$
$C^M/$ ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	2	6	10	—
A_{458}^M	0.085	0.288	0.482	$\bar{\epsilon}_{458}^M=2.659\times 10^4$
A_{470}^M	0.088	0.297	0.500	$\bar{\epsilon}_{470}^M=2.751\times 10^4$

4 结 论

(1) 固体吸附/分光光度分析法可分离、测定大气中三肼混合气的各组份含量,该方法对三肼各组份的回收率均大于 80%,解决了长期以来三肼在分析工作中的相互干扰问题。

(2) 本方法简便、快速、灵活,投资省、易推广,可以作为使用肼类单位的库房、生产车间、导弹试验与发射现场的环境大气监测肼类的方法。

参 考 文 献

- 1 Sugge H J, Luskus L J, Kilian H J. A field procedure for sampling and analysis of low concentration of hydrazine and air. Am Ind Hyg Assoc J, 1980 (41): 879~883.
- 2 Stetter J R, Telltsen K A, Saunders R A, et al. Electrochemical determination of hydrazine in air. Talanta, 1979, 26 (9): 799.
- 3 Wood G O, Anderson R G. Development of air-monitoring techniques using solid sorbents. LA-6513-PR, 1975.

防老剂 H 对 IPDI 丁羟推进剂 低温伸长率的影响^{*}

王北海 郭万东

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 研究了防老剂 H 对 IPDI 丁羟推进剂 (中燃速和高燃速的 HTPB/AP/Al 推进剂, HTPB/AP/HMX/Al 推进剂) 低温力学性能的影响, 在常温强度相同的条件下, 随着防老剂 H 的加入和用量的增加, IPDI 推进剂的低温强度升高和低温伸长率显著降低, 这种现象是由于防老剂的加入和用量的增加使粘合剂相中硬段微区型物理交联贡献增大, 导致推进剂的拉伸脱湿造成的。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 固体火箭推进剂粘合剂, 推进剂防老剂, 低温力学性能
分类号: V512.3

EFFECT OF ANTIOXIDANT H ON LOW TEMPERATURE ELONGATION OF IPDI TYPE HTPB PROPELLANTS

Wang Beihai Guo Wandong

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: The effect of antioxidant H (N, N'-diphenyl-p-phenylene diamine) on low temperature mechanical performance of IPDI type HTPB propellants (including HTPB/AP/Al propellant with moderate and high burning rate and HTPB/AP/HMX/Al propellant) has been investigated. Keeping constant tensile strength at room temperature, with the increase of antioxidant H the tensile strength σ_m is increased and the elongation ϵ_m is decreased at low temperature for IPDI propellants. The phenomenon is attributed to tensile dewetting of the propellants, which is resulted from the increase of hard segment domain type physical crosslinks in binder matrix with the adding and increasing of antioxidant H in the propellants.

Subject terms: Hydroxyl terminated polybutadiene propellant, Solid rocket propellant binder, Propellant antioxidant, Performance of low temperature mechanics

1 引 言

丁羟推进剂配方中选用的固化剂有以 IPDI (异佛尔酮二异氰酸酯) 替代 TDI (甲苯二异氰酸酯) 的趋势^[1]。但 IPDI 丁羟推进剂的低温伸长率较低, 常常会低于相应 TDI 推进剂的水平。为了寻找出现低温伸长率较低的原因, 人们开展了许多工作^[2]。作者曾对比过防老剂 H (N, N'-二苯基对苯二胺) 对 TDI 和 IPDI 丁羟推进剂力学性能的影响规律^[3], 发现在中燃速 IPDI 丁羟推进剂中加入防老剂 H 则导致其低温伸长率显著降低。后来又在高燃速丁羟推进剂、含部分 HMX 的高固体含量丁羟推进剂中做了一些实验, 结果表明这种现象在 IPDI 丁

* 收稿日期: 1997-03-09, 修回日期: 1997-06-24, 本课题获航天工业总公司科技进步三等奖

多孔毛细陶瓷试棒燃油蒸发 与渗透性能的实验研究^{*}

杜声同 孙惠贤 陈建和 陈炳录

(西北工业大学航空动力与热力工程系, 西安, 710072)

摘 要: 研究了多孔毛细陶瓷试棒的燃油渗透、蒸发性能与温度、气孔率及气流速度的关系, 并对单直毛细孔的渗透、蒸发及裂解等模型作了分析。

主题词: 陶瓷, 孔隙率, 推进剂蒸发, 渗透率

分类号: V254.2, TB302.1

AN EXPERIMENTAL STUDY OF SOME FUNDAMENTAL PROPERTIES FOR IMPROVING COMBUSTION IN CERAMIC COMBUSTOR

Du Shengtong Sun Huixian Chen Jianhe Chen Binglu

(Dept. of Aeroengine engineering, Northwestern Polytechnical Univ., Xi'an, 710072)

Abstract: The properties of permeation and evaporation of fuel through porous capillary ceramic rod is investigated. The relation between the permeation, evaporation of fuel and the porosity, air velocity of test rod is studied. The model of permeation evaporation and cracking in a single straight capillary is presented. It is suggested that a new injector or flame stabilizer can be made of porous capillary ceramic material.

Subject terms: Ceramic material, Porosity, Propellant evaporation, Permeability

1 引 言

利用陶瓷在烧结过程中形成的多孔毛细状态进行燃油渗透、蒸发、裂解并组织燃烧, 能使燃烧比较充分, 火焰稳定性也好^[1,2]。用它取代空气喷气发动机中高压喷油雾化蒸发及火焰稳定系统, 可大大节省组织燃烧所需的空間。为此, 研究测定了不同气孔率在不同湿度及不同气流速度下的渗透及蒸发性能, 为下一步深入研究打下基础。

2 静态实验

自制的多孔毛细陶瓷试棒尺寸为 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 20\text{mm}$, 气孔率 $\phi = 19.1\% \sim 39.4\%$ 。选取 11 根试棒分别固定在密封的瓶子中间, 瓶中装有一定高度的航空煤油 (见图 1)。在室温下测定煤油的蒸发量 $\dot{m}$ 和渗透高度 h 与 ϕ 的关系 (见图 2 和图 3)。实验条件为, 室温 19.3°C , 油温 18.0°C , 大气压 $p_0 = 96.3\text{kPa}$, 1h 后测渗透高度, 24h 后测蒸发量。

从图 2 和图 3 可以看出, 随着 ϕ 的增加, $\dot{m}$ 和 h 均有所增加。

^{*} 收稿日期: 1997-01-24, 修回日期: 1997-05-10