

燃气发生器绝热层研制*

马国富 于恒山

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 分析和提出了提高燃气发生器绝热层性能的途径, 考察了工艺条件对绝热层性能的影响, 研制出可满足燃气发生器使用要求的含石棉三元乙丙绝热层; 含石棉丁腈绝热层和含芳纶三元乙丙绝热层。

主题词: 燃气发生器, 绝热层, 阻燃剂, 烧蚀性能

分类号: V435.14

STUDY ON INSULATORS OF GAS GENERATOR

Ma Guofu Yu Hengshan

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

Abstract: The methods of improving the properties of the insulator of gas generator were presented and analysed. The effects of the process on the properties of the insulator were investigated. The different kinds of insulators which meet the requirements of gas generator completely were given: the EPDM insulator containing asbestos, the NBR insulator containing asbestos and the EPDM insulator containing polyaramide.

Subject terms: Gas generator, Heat insulator layer, Inhibitor, Ablation property

1 引 言

不同类型的固体火箭发动机对其绝热层性能的要求有不同的侧重点。大型战略型号发动机为减少消极重量, 要求其绝热层具有低密度、低烧蚀率, 而战术型号发动机和燃气发生器通常要求其绝热层具有低成本、低烧蚀率, 而对绝热层密度则要求不高。因此, 燃气发生器绝热层的研制应综合考虑成本和性能。针对某型号燃气发生器绝热层性能要求, 研制出了几个性能侧重点不同的绝热层配方, 满足了设计部门的要求。

2 绝热层配方及性能

2.1 JE-31 绝热层配方及性能

曾用于某型号燃气发生器的丁腈绝热层 (J42-03), 因烧蚀率较高 ($\gamma=0.25\text{mm/s}\sim 0.3\text{mm/s}$), 常出现绝热套被烧塌及局部烧穿现象。经过大量实验, 确定了以三元乙丙 (EPDM) 为基材的绝热层配方 JE-31, 其主要组成和性能见表 1。

表 1 中烧蚀率的测试条件为: 氧流量 0.42L/s , 乙炔流量 0.31L/s 。从表 1 中可以看到,

* 收稿日期: 1997-12-13, 修回日期: 1998-01-08

JE-31 与 J42-03 相比,烧蚀率有大幅度下降。用 JE-31 配方做成 2mm 厚的燃气发生器绝热套比原用丁腈绝热套重量减轻 23%,经发动机 60s 的烧蚀实验,绝热套无塌陷及烧穿现象,烧蚀最严重的套口仍有 1.35mm 的厚度,烧蚀掉的厚度不到一半。可见,JE-31 配方完全可以满足燃气发生器的使用要求,且可将目前的绝热套设计厚度减小。

Table 1 Formulation and properties of JE-31 insulator

Ingredient	EPDM	ZnO	Stearic acid	S	TMTD	4 [#]	AT	Asbestos fiber	TEA
Portion	100	5	1.5	2	2	15	10	30	2
Properties	$\sigma_m \geq 9\text{MPa}$, $\epsilon_b \geq 600\%$, $\gamma \leq 0.13\text{mm/s}$, $\rho \leq 1.11\text{g/cm}^3$								

Cure conditions: 160°C×30min

2.2 JN-17 绝热层配方及性能

采用丁腈体系在 J42-03 配方的基础上进行调整。调整后的 JN-17 配方烧蚀性能有很大提高,烧蚀率降为 0.05mm/s 以下。JN-17 配方及性能见表 2。

Table 2 Formulation and properties of JN-17 insulator

Ingredient	NBR	ZnO	Stearic acid	S	DM	S600	AT	Asbestos fiber	Carbon black
Portion	100	5	2	2	1	15	10	30	60
Properties	$\sigma_m \geq 16\text{MPa}$, $\epsilon_b \geq 350\%$, $\gamma \leq 0.05\text{mm/s}$, $\rho \leq 1.33\text{g/cm}^3$								

Cure conditions: 160°C×15min

2.3 JE-51 绝热层配方及性能

JE-31 及 JN-17 均填充石棉作为基本的耐烧蚀材料,其特点是制作的绝热层成本低,各项性能指标完全满足燃气发生器的使用要求。但石棉比重大,使制得的绝热层密度较大,且石棉具有一定的毒性。为此在 JE-31 基础上用 20 份芳纶纤维代替 30 份石棉绒,研制出绝热层 JE-51,其密度降到 1.03g/cm³,烧蚀率降到 0.1mm/s 以下,强度大于 6MPa,延伸率大于 300%。由于芳纶纤维价格昂贵,JE-51 制作成本较高。

3 绝热层性能影响因素及分析

3.1 配方组成对绝热层烧蚀性能影响

3.1.1 石棉对绝热层烧蚀性能的影响

石棉是一种优良的耐烧蚀填料^[1],温石棉与青石棉相比,密度低,熔点高,更适合做绝热耐烧蚀填料,在 JE-31 和 JN-17 配方中均加入温石棉 30 份。图 1 展示了石棉含量与绝热层烧蚀率之间的关系(除石棉含量,图 1 所用绝热层配方与 JE-31 配方相同)。从图 1 可以看到,石棉加入量超过 40 份时对绝热层烧蚀性能的提高并不明显,这可能是由于石棉加入量太大后影响橡胶的致密性,

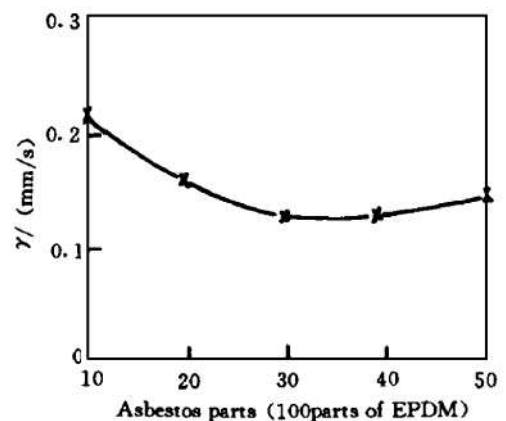


Fig. 1 Correlation of asbestos contents with ablation rate of insulator

导致绝热层烧蚀后炭层强度低, 易被氧乙炔焰吹走。石棉耐烧蚀是由于其绝热性能好, 能有效地阻止热量的传递, 从而延迟聚合物的分解, 同时石棉在高温下熔融吸热而承载一部分能量。

3.1.2 有机纤维填料对烧蚀性能的影响

芳纶纤维、酚醛纤维、碳纤维加入到橡胶中均能有效提高橡胶的耐烧蚀性能。它们的抗烧蚀机理与石棉不同。这些有机纤维在烧蚀的过程中自身发生一系列的物理化学变化, 一部分受热氧化分解, 另一部分分子价键发生重排导致稳定的多晶区域的形成, 最后形成炭化层。这些纤维的成炭率及炭化层强度决定其抗烧蚀能力。碳纤维成炭率高但其密度大。酚醛纤维在成炭率上不及芳纶纤维。芳纶纤维以其密度低 (1.45g/cm^3), 较高的成炭率及较牢的炭化层而成为非常合适的耐烧蚀材料^[2]。在 JE-51 配方中, 采用 20 份芳纶纤维取代石棉, 在与阻燃剂配合的情况下, 可使烧蚀率下降到 0.1mm/s 以下, 密度只有 1.03g/cm^3 。绝热层试件在烧蚀机上烧蚀时, 可以看到, 加石棉的三元乙丙绝热层不断飞出火星。这些火星是被吹掉的炭层; 而加芳纶纤维的三元乙丙绝热层则无火星飞出, 且其炭层较牢固。可见, 芳纶纤维的阻燃效果优于石棉。芳纶纤维价格较贵, 不宜加入过多, 且芳纶纤维加入量过高时将影响炼胶工艺性能及降低绝热层的断裂伸长率。

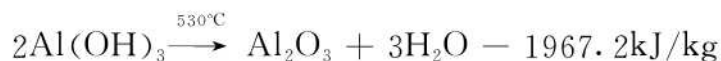
3.1.3 阻燃剂对烧蚀性能的影响

阻燃剂也是影响绝热层烧蚀性能的关键因素之一, 含卤化合物及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 被认为是优良的阻燃剂^[3,4], 但在实验中采用液态氯化石蜡/ Sb_2O_3 阻燃体系和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阻燃体系, 均未发现对绝热层的烧蚀性能有明显的改善。最后, 通过实验筛选出 AT 液体阻燃剂, 达到了预期的阻燃效果, 见表 3。

Table 3 Effect of flame retardants on insulator properties

No. of insulators	Flame retardants parts (100parts of EPDM)		σ_m/MPa	$\epsilon_b/\%$	$\rho/(\text{g/cm}^3)$	$\gamma/(\text{mm/s})$
1 [#]	Chlorparaffins	5	13	900	1.13	0.237
	Sb_2O_3	3				
2 [#]	$\text{Al}(\text{OH})_3$	30	2	300	1.10	0.359
3 [#]	AT	10	9	600	1.11	0.132

表 3 中耐烧蚀填料均为石棉。1[#]、2[#]、3[#] 配方中阻燃剂效果的差异是由于阻燃机理不同而引起的。含卤化合物配合 Sb_2O_3 作为阻燃剂, 其阻燃机理一般认为是含卤化合物分解捕捉火焰扩散离子从而使燃烧中断而阻燃。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为阻燃剂其阻燃机理主要是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 受热分解吸收大量的热量, 同时释放的水蒸汽稀释火焰, 起到阻燃的效果。



可见, 含卤类化合物及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 主要是在气相中起阻燃作用。因此它们能提高材料的氧指数, 使之在没有持续的外界火焰与热量的情况下难以着火及着火后具有自熄能力。然而绝热层在氧乙炔焰中, 由于氧乙炔焰能不断地给绝热层气相燃烧提供燃烧火焰与热量, 因此, 含卤化合物及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 这类在气相中起阻燃作用的物质是不可能提高绝热层耐烧蚀性能的。为此我们需选用能在凝聚相起阻燃作用的物质作为绝热层的阻燃剂。这类阻燃剂要有促进结炭

及强化炭化层结构的能力,使炭化层能抵挡火焰气流的冲刷。AT 就属于这类阻燃剂。加入 10 份 AT (100 份橡胶) 与未加 AT 的绝热层通过烧蚀实验对比可以看到,前者绝热层结炭强度高,烧蚀后重量损失小,烧蚀率有较大幅度的下降且绝热层的力学性能未受到影响。

3.1.4 AT 含量对烧蚀性能的影响

AT 作为阻燃剂其对绝热层的烧蚀性能影响很大。但 AT 超过 20 份后,对绝热层烧蚀率的降低不太明显。在三元乙丙绝热层中,由于 AT 与三元乙丙相容性较差,AT 含量高时,会出现 AT 渗透出绝热层表面的现象。AT 含量增加对三元乙丙绝热层的力学性能影响不大。AT 含量与绝热层性能关系见图 2 (除 AT 含量外,图中采用绝热层配方与 JE-31 配方相同)。

3.2 工艺条件对绝热层性能影响

绝热层中耐烧蚀的纤维填料,随着炼胶时间及薄通次数的增加,纤维长度越来越短。对以石棉纤维作填料的绝热层,薄通次数与绝热层性能关系见图 3 (绝热层采用 JE-31 配方)。

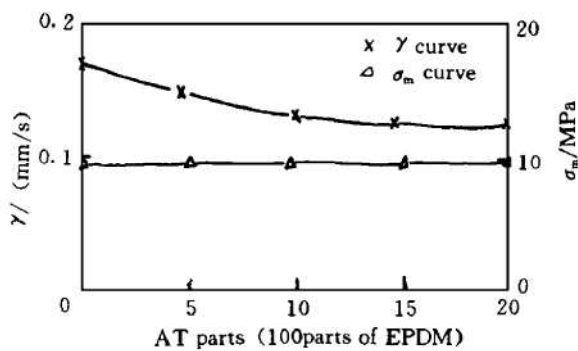


Fig. 2 Effect of AT contents on properties of EPDM insulator

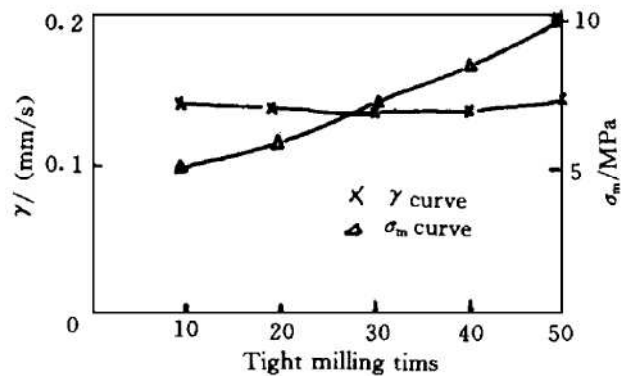


Fig. 3 Tight milling times as function of properties of insulator

从图 3 中可以看到,随着薄通次数的增加,绝热层力学性能上升,烧蚀率基本维持不变。分析认为,随着薄通次数的增加,石棉纤维分散的越来越均匀,导致绝热层力学性能上升。从石棉熔点来看,绝热层在氧乙炔焰中烧蚀时,在烧蚀区内的石棉无论是长纤维还是短纤维都已熔化成熔融状态。因此,石棉纤维的长和短都不应影响烧蚀性能。由于烧蚀机理不同,芳纶纤维的形态对绝热层烧蚀性能的影响不同于石棉纤维。如果芳纶纤维在炼胶及薄通过程中被压的太碎,太分散,将会使其结炭层的内聚强度变低,影响绝热层的烧蚀性能。实验表明,随炼胶时间及薄通次数的增加,含芳纶纤维的绝热层烧蚀性能下降。

硫化温度及硫化时间对烧蚀性能的影响见图 4 及图 5 (绝热层采用 JE-31 配方)。从图 4 及图 5 中可以看到,硫化时间为 30min,硫化温度在 $130^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ 波动;硫化温度为 160°C ,硫化时间在 10min~90min 内波动,对 JE-31 配方的烧蚀性能及力学性能影响不大,这种特性非常有利于绝热层的制作。

4 结 论

(1) 已研制出满足燃气发生器要求的绝热层。含石棉的 EPDM 绝热层 JE-31,其性能指标:烧蚀率 $\gamma \leq 0.13\text{mm/s}$, $\rho \leq 1.11\text{g/cm}^3$,含石棉的丁腈绝热层 JN-17:烧蚀率 $\gamma \leq 0.05\text{mm/s}$, $\rho \leq 1.33\text{g/cm}^3$;含芳纶的 EPDM 绝热层 JE-51:烧蚀率 $\gamma \leq 0.10\text{mm/s}$, $\rho \leq 1.03\text{g/cm}^3$ 。

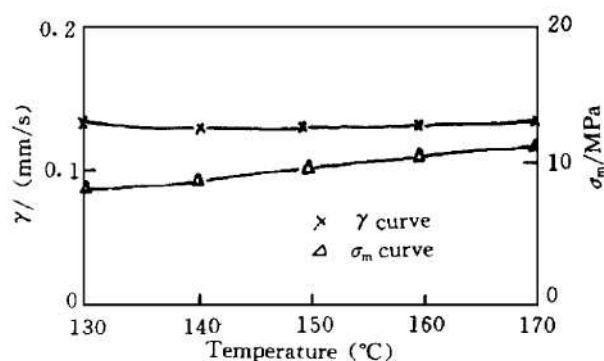


Fig. 4 Effect of cure temperature on properties of insulator (cure time: 30min)

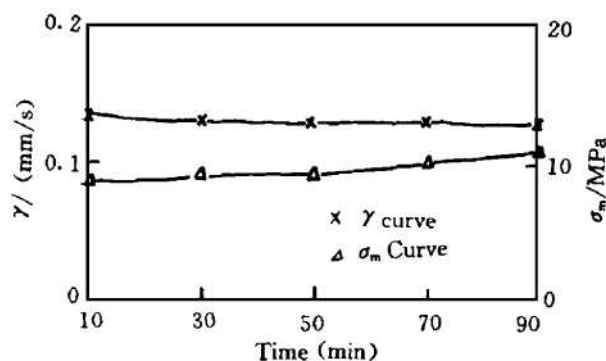


Fig. 5 Effect of cure time on properties of insulator (cure temperature: 160°C)

(2) 用 JE-31 配方制成 2mm 厚的绝热套, 经发动机 60s 的烧蚀试验后, 完整无塌陷。烧蚀最严重的套口仍有 1.35mm 的厚度, 且绝热套比原用丁腈套重量减轻 23%。

(3) 气相阻燃的阻燃剂对绝热层的耐烧蚀性能无明显贡献, 只有凝聚相阻燃的阻燃剂才能提高绝热层耐烧蚀性能。在绝热层中加入 AT10 份可使绝热层烧蚀率有较大幅度下降。

(4) 增加炼胶时间及薄通次数对含石棉绝热层烧蚀性能没有明显影响, 而可使含芳纶的绝热层耐烧蚀性能下降。

(5) 硫化时间为 30min 时, 硫化温度在 130°C~170°C 波动; 硫化温度为 160°C 时, 硫化时间在 10min~90min 内波动, 对 JE-31 绝热层的力学性能及烧蚀性能影响不大。

参 考 文 献

- 1 于永忠 编. 阻燃材料手册. 北京: 群众出版社, 1992.
- 2 Liles G. Herring. Elastomeric insulating materials for rocket motors. U.S.P., 4501847. 1985.
- 3 何道钢. 橡胶的阻燃性能及其改善的方法——阻燃性与结构. 橡胶工业, 1988 (4)
- 4 李正元. 无机阻燃剂在阻燃聚合物中的应用. 精细化工, 1990 (3)