

AP/DHG/聚醚燃气发生剂的研究^{*}

刘云飞 杨荣杰 谭惠民

(北京理工大学化工与材料学院, 北京: 100081)

摘 要: 研究了以高氯酸铵 (AP) /二羟基乙二肟 (DHG) /聚醚为主要组分的燃气发生剂的配方和主要性能。用实验室合成的聚合物 P-100 对 DHG 进行了包覆, 并对所包覆的 DHG 进行了一定的表征。采用包覆 DHG, AP, 聚醚等作为主要成分, 制备了燃气发生剂, 测定了燃气发生剂的燃烧性能、力学性能和灰分, 并分析了 DHG 的降速机理。结果表明, 聚合物 P-100 包覆 DHG 的包覆度很高, 且可显著提高拉伸强度。

主题词: 燃气发生器推进剂, 推进剂包覆, 包覆材料

分类号: V512.3

STUDY OF AP/DHG/POLYETHER GAS GENERATING PROPELLANT

Liu Yunfei Yang Rongjie Tan Huimin

(Coll. of Chemical Engineering and Material Science, Beijing Inst.
of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: The formula and properties of composite gas generating propellant AP/DHG/Polyether were investigated. DHG coated by polymer P-100 was characterized with XPS. The composite gas generating propellant was prepared with the coated DHG, AP and Polyether. Its burning property, mechanic property and the ash content were determined. The mechanism of the burning rate reduction was also analyzed. The results show that the degree of coating DHG using polymer P-100 is excellent and the tensile strength of coated DHG increases.

Subject terms: Gas generator propellant, Propellant cladding, Cladding material

1 引 言

二羟基乙二肟 (DHG), 白色针状晶体, 其分解产物为富燃料气体, 燃气主要成分为 CO, CO₂, H₂, H₂O, N₂ 等, 适用于燃气发生剂。此外, 加入 DHG 可降低 AP 燃气发生剂的燃烧速度和燃烧产物中酸雾 (HCl) 的含量, 并可克服 AN 燃气发生剂燃气中水分含量高的缺点^[1~3]。由于 DHG 结构中含有羟基, 易与端羟基粘合剂体系中的固化剂异氰酸酯类物质发生作用, 影响推进剂的固化效果。为此, 采用聚合物对 DHG 表面进行包覆, 即在 DHG 表面覆盖一层高分子薄膜, 以“掩蔽”DHG 结构中的羟基, 改善推进剂的力学性能。本文对 AP 包覆 DHG/聚醚燃气发生剂进行了实验研究。

2 实验方法

主要原料为: 二羟基乙二肟, 自制, 纯度不低于 90%, 粒径 0.105 mm~0.125 mm; 聚

^{*} 收稿日期: 1998-05-19, 修回日期: 1998-08-29

合物 P-100, 自制; 高氯酸铵 (AP), 粒度 0.154 mm~0.180 mm; 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚 [P(E—CO—T)], 黎明化工研究院提供。

所用仪器为: 光电子能谱分析仪 (XPS), 示差扫描量热计 (DSC), 固体推进剂线扫描摄像实时燃速测定系统和 Instron 1185 型万能材料拉伸机。

采用乳液聚合方法合成了聚合物 P-100, 并与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚乙烯醇 (PVA) 分别用于 DHG 颗粒的包覆。以包覆 DHG 和 AP 作为氧化剂, 聚醚 [P(E—CO—T)] 为粘合剂的燃气发生剂基本配方见表 1。固化温度 60° C, 固化时间 7 d。

Table 1 Formula of DHG composite gas generating propellant

Sample	Content/%		
	AP	DHG	Binder system
97-D-20	55	20	25
97-D-30	45	30	25
97-D-40	35	40	25

3 试验结果及分析

3.1 DHG 包覆度的测试结构及分析

DHG 样品包覆后, 采用 XPS 对包覆效果进行了测试。对 XPS 谱图进行处理后, 可得样品表面部分元素的原子质量分数, 由样品表面 N 原子质量分数进而计算包覆度, 见表 2。

Table 2 XPS testing result of the coated DHG

Sample	Coated materials	Atomic mass fraction of the surface/%			Coated degree $R/\%$
		C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	
DHG0		45.11	38.20	16.69	0
DHG1	P-100	66.65	32.44	0.92	94.49
DHG2	PMMA	52.88	35.52	11.61	30.44
DHG3	PVA	59.06	31.05	9.88	40.80

由于 DHG 结构中含有 N 元素, 而包覆物质不含 N 元素, 因此包覆度 R 定义为:

$$R = (N_0 - N_x)/N_0 \times 100\%$$

其中, N_x 与 N_0 为包覆和未包覆样品表面 N 原子质量分数。 R 反映了样品表面 N 原子质量分数变化情况, 可表征包覆物质在 DHG 表面上的覆盖程序, 其值越大则说明包覆效果好。不同包覆材料对 DHG 的包覆效果不同, 由材料与 DHG 表面的性质和包覆工艺决定。表 2 的结果表明, P-100 的包覆效果很好, 包覆度达到了 94.49%。

3.2 包覆 DHG 的相容性测试

对所包覆的 DHG 进行了 DSC 的测试 (升温速率为 10 °C/min)。未包覆的 DHG (DHG0) 分解峰温为 180.091 °C, P-100 包覆 DHG (DHG1) 的分解峰温为 179.796 °C, PMMA 包覆 DHG (DHG2) 的分解峰温为 179.084 °C。包覆后的样品分解温度虽然略有降低, 但两者之差最大仅为 1.005 °C, 从而也说明 DHG 与包覆材料是相容的, 而 P-100 与 DHG 的相容性最好。

3.3 DHG 复合型燃气发生剂的理论性能与燃烧性能

用内能法对燃气发生剂的配方进行了理论计算,结果见表 3。采用固体推进剂线扫描摄像实时燃速测定系统,对燃气发生剂的燃速、压力指数进行了测定,结果见表 4。

Table 3 Theoretic result of the DHG complex Gas generating propellant direction

Sample	$Q_v/(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$	T_v/k	$v/(\text{L} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
97-D-20	2 126.69	1 649.6	1 069.80	1.696 8
97-D-30	1 970.89	1 569.3	1 105.89	1.688 8
97-D-40	1 816.54	1 489.0	1 143.54	1.681 0

Table 4 The testing result of the DHG complex gas generating propellant burning property

Sample	DHG sample No	Bruning speed $U/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$					Burning formula
		3.0MPa	5.0MPa	6.0MPa	7.0MPa	9.0MPa	$U=U_0 p^n$
97-D-20-0	DHG0	1.624	1.813	2.015	2.148	2.441	$U=1.049\ 2p^{0.370}$
97-D-20-1	DHG1	1.635	1.805	1.985	2.192	2.429	$U=1.056\ 6p^{0.366}$
97-D-20-2	DHG2	1.619	1.822	1.980	2.137	2.432	$U=1.051\ 0p^{0.366}$
97-D-20-3	DHG3	1.620	1.807	1.954	2.081	2.463	$U=1.043\ 9p^{0.366}$
97-D-30-1	DHG1	1.076	1.164	1.340	1.443	1.568	$U=1.702\ 2p^{0.359}$
97-D-30-1	DHG1	0.990	1.119	1.264	1.301	1.402	$U=1.685\ 0p^{0.327}$

从表中可以看到,DHG 经包覆后,在相同的 DHG 含量时,其燃烧性能并没有改变。这是因为 DHG 的包覆膜极薄,一般小于 0.1 μm,占总质量的比例很小,而且高分子薄膜熔点和分解温度都较 DHG 的低,先于 DHG 分解,故对整个推进剂的燃烧性能影响极小;随着 DHG 含量的增中,燃气发生剂的燃速下降,压力指数略有下降。

DHG 为负氧平衡(氧平衡值为-26.7%),DHG 低温热分解产物中主要气体成分有 NH₃,CO,CO₂ 及 H₂O;DHG 高温热分解气体产物中主要是 N₂,CO,CO₂,H₂O 及 H₂^[3]。

AP 推进剂的热分解特性主要是由 AP 的热分解特性决定的,氧化剂的热分解速度与推进剂的燃速成正比。因此,在讨论 DHG 对 AP 推进剂燃烧的抑制作用时,主要考虑 DHG 的分解产物对 AP 凝聚相及气相反应的抑制作用。Jacobs 等^[4]提出了 AP 热分解的统一机理,指出 AP 吸附态时的分解温度为 290℃~300℃,产物为 N₂O,O₂,Cl₂ 及 H₂O 等;AP 发生在气相的高温分解温度为 350℃~450℃,产物为 NO,O₂,Cl₂ 及 H₂O 等。DHG 的分解温度低于 AP 的分解温度,即在 AP 分解之前,DHG 已经分解。由于 AP 对 DHG 的分解产物 NH₃ 的吸附性强,DHG 分解放出的 NH₃ 将不断覆盖在 AP 晶粒表面,减缓了 AP 热分解的进行,直至反应区的温度升高为止。DHG 分解形成的 H₂O 对 AP 高、低温分解反应都有抑制作用,这是因为 H₂O 抑制了 HClO₄ 的进一步分解。

3.4 灰分和力学性能的测试结果及分析

灰分的测试采用氧弹法,即称取一定量的燃气发生剂,放入氧弹中,在真空下点火,然后收集氧弹中的灰分^[5]。

力学性能测试采用 Instron 1185 型万能材料拉伸机。将所制得的燃气发生剂按国家标准

切成哑铃型,测其力学性能。拉伸速度为 100 mm/min,测试温度 25℃,湿度为 50%。试验结果见表 5。

Table 5 The result of the ash content and mechanic property

Sample	DHG	Strain/%	Stress/MPa	Ash content/%
97-D-20-0	DHG0	34.11	0.298	0.88
97-D-20-1	DHG1	24.61	0.765	1.06
97-D-20-2	DHG2	24.13	0.332	0.96
97-D-20-3	DHG3	22.65	0.435	1.09
97-D-30-1	DHG1	24.13	0.779	2.21
97-D-30-1	DHG1	22.65	0.838	3.32

从表 5 中可以看到, DHG 经包覆后用于推进剂中, 其拉伸强度都有一定程度的提高, 其中用 P-100 包覆 DHG 后的抗拉强度明显提高。这是因为, 在 DHG 颗粒表面上包覆一层高分子膜后, 其膜本身“掩蔽”了 DHG 结构中羟基, 钝化了其与异氰酸酯类物质发生作用, 且与推进剂中的粘合剂有一定的相互作用, 加强了粘合剂与固体填料之间的相互作用, 从而提高了推进剂的力学性能。由于包覆材料的加入, 将使推进剂的灰分有所增加, 但由于包覆材料所占的比重很少, 故灰分的增加也很有限。

随着 DHG 含量的增加, 燃气发生剂的拉伸强度略有增加, 延伸率略有下降, 但变化不大。DHG 的负氧平衡使得 DHG 含量增加时, 燃气发生剂的灰分必然增加。

4 结 论

(1) 采用聚合物对 DHG 进行包覆的方法是可行的, 其中 P-100 包覆 DHG 的包覆度最大可达 94.49%, 且具有良好的相容性。

(2) 包覆材料对推进剂的燃烧性能影响不大。DHG 对 AP 复合型燃气发生剂的降温降速作用, 主要表现在其分解产物抑制了 AP 的凝聚相和气相反应。DHG 取代部分 AP, 可使燃温、燃速显著降低。随着 DHG 含量的增加, 燃气发生剂的燃速降低, 压力指数也略有降低。

(3) 对包覆 DHG 含量为 20% 的配方, 其燃气发生剂的常温拉伸强度可达 0.765 MPa, 延伸率为 24.61%, 燃速为 2.19 mm/s (7.0 MPa), 压力指数为 0.366, 灰分为 1.06%。

参 考 文 献

- 1 Biddle R A, Vriesen C W, Sutton E S. Gas generator composition for producing cool effluent gases with reduced hydrogen cyanide content. USP 4298412, 1981.
- 2 Sayles D C, Huntville C D. Gas generator compositions containing a substituted glyoxime. USP 3741828, 1973.
- 3 Begum A S, Jain V K. A plausible mechanism of thermal decomposition of oxalohydroxamic acid and formation of novel products. Journal of Solid State Chemistry, 1988, 75: 432~434
- 4 Jacobs P W M, Whitehead H M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. Chemical Review. 1960, 69 (4): 551~590
- 5 刘云飞. 二羟基乙二肟合成的放大试验及二羟基乙二肟燃气发生剂的研究: [学位论文]. 北京: 北京理工大学化工与材料学院, 1995.