

丁羟 (HTPB) 推进剂老化研究 (IV) — 过氯酸铵 (AP) 粒度对老化性能的影响

贺南昌 刘国华 宋金柳

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文研究了 HTPB/AP 推进剂中 AP 粒度对推进剂老化性能的影响。实验是在 90℃ 的空气中进行的。老化性能以推进剂的拉伸性能、邵氏硬度、失重%和燃烧速度等参数为判据,并以 DSC 图谱作参考。实验结果表明:HTPB/AP 推进剂中 AP 粒度的减小,有助于推进剂贮存老化性能的提高。各种粒度 AP 的 DSC 图谱,也进一步证实了这一结论。

关键词: 固体推进剂性能, 老化, 端羟基聚丁二烯推进剂

1. 引言

在前报^[1],已研究了 HTPB/AP 推进剂中 AP 含量对推进剂老化性能的影响。鉴于 HTPB/AP 推进剂 AP 含量在 70%(重量)以上,故 AP 性质的任何变化,都会一定程度地影响推进剂老化性质。关于 AP 粒度变化的影响, Schmidt W.G.^[2]在研究 AP 热分解时指出:较大粒度的 AP 对药条的完整性有不利影响。但他们对推进剂的老化性能没有进行研究。至于 AP 粒度对丁羟推进剂老化性能的影响,尚未见到有文献报导。为了补充这方面的工作,本文在前报^[1]工作的基础上,进一步进行了不同 AP 粒度对 HTPB/AP 推进剂老化性能的影响研究。综合这些实验结果,得出了 AP 粒度与老化性能之间的关系,从而为选择 HTPB/AP 推进剂中的 AP 粒度,提供了一定的根据。

2. 试验

实验中使用的推进剂配方、测试项目、仪器设备和操作步骤均见文^[1]。推进剂配方中所使用的 AP 粒度是不同的。为方便起见,推进剂按相应的 AP 粒度而编号。有关 AP 粒度的测量,考虑到沉降分析法和显微镜测量法各自的优缺点,粒度较大的 AP 沉降速度太快,采用沉降分析测量比较困难;粒度较小的 AP,显微镜测量法会带来较大的人为误差。因此,本文采用显微镜法测量较大的 AP

表 1 AP 粒度的测定*

编号	测量方法	平均粒径 d_{50}
AP-1	显微镜测量法	267.4 μ
AP-2	显微镜测量法	130.0 μ
AP-3	沉降分析法	74.0 μ
AP-4	沉降分析法	37.0 μ

*AP-1和AP-2的平均粒径为500个样品测定值的平均值。

粒子, 沉降分析法测量较小的AP粒子。如表 1 所示。

实验中的差示扫描量热计(DSC)采用上海天秤仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪, 实验条件: 试样量2mg, 参比物 α - Al_2O_3 , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{分}$, 量程 $\pm 5\text{mcal}/\text{sec}$ 。将纯氮气以100毫升/分的流量速度流入, 走纸速度为10毫米/分。

3. 试验结果和讨论

3.1 失重%

推进剂在贮存老化期间损失重量%随老化时间的变化, 如图 1 所示。

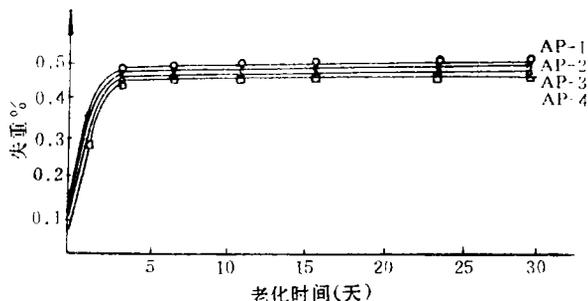


图 1 损失重量%与老化时间关系

从图 1 可以看出: 推进剂失重%在老化开始 3 天内, 变化很快; 在 3—6 天内, 变化速率已逐渐变小; 6 天以后, 变化速率很小, 只略有上升。这种状况主要是推进剂有关组份所致。在老化初始阶段, 推进剂中的稀释剂苯乙烯、少量增塑剂、低分子予聚物等组份大量挥发, AP 中水份亦开始散失, 以及 AP 热分解的气体产物的逸出, 造成了推进剂失重量大, 变化快。其后, 易挥发组份逐渐减少, AP 水份也越来越少, 造成损失重量渐减, 变化速度降低。6 天以后, 基本上只存在正常的老化分解的重量损失了。

图 1 同时说明: AP 粒度不同所造成的推进剂失重量变化不大, 可以忽略。

3.2 硬度变化

HTPB/AP 推进剂的邵氏硬度值随老化时间的变化情况, 如图 2 所示。

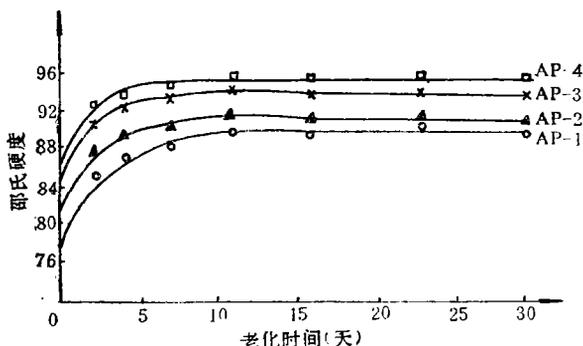


图 2 推进剂邵氏硬度随老化时间变化的关系

图 2 表明: 推进剂邵氏硬度随 AP 粒度的不同而不相同。AP 粒度小, 则邵氏硬度值大, 有明显的规律性。在贮存老化期间, 各种 AP 粒度的推进剂, 其邵氏硬度的变化规律是相

似的，不因AP粒度不同而有所影响。至于各推进剂老化初期邵氏硬度变化速度大，显然是推进剂挥发组份（大多是液态）挥发的缘故。

3.3 抗拉强度

推进剂抗拉强度 σ_m 与贮存老化时间的关系，表示在图3中。

图3表明：推进剂AP粒度不同，其抗拉强度是不同的，AP粒度大的推进剂抗拉强度小。在老化过程中，随着老化时间的增长，不同AP粒度的推进剂抗拉强度有大致相同的变化规律。老化开始阶段，抗拉强度增加很快；10天后，抗拉强度仍持续增长，但速度下降了。20天以后，抗拉强度有明显下降的趋势。这表明AP粒度对推进剂抗拉强度老化的影响不大，但AP粒度较小者，下降要快一点。

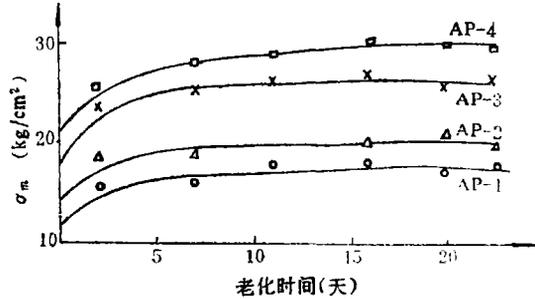


图3 推进剂抗拉强度随老化时间变化的关系

3.4 断裂伸长率

推进剂断裂伸长率 $\epsilon_m\%$ 与老化时间的关系，见图4。

图4表明：不同AP粒度的推进剂，其断裂伸长率不同。其大小是随AP粒度的增大而增大的。在老化开始前期，10天内伸长率是上升的，AP粒度小的推进剂伸长率上升较多；10天后伸长率缓慢下降，但各曲线逐渐靠近，有趋向同一数值的势头。这表明随着老化时间增长而AP粒度较小的推进剂伸长率下降较小。

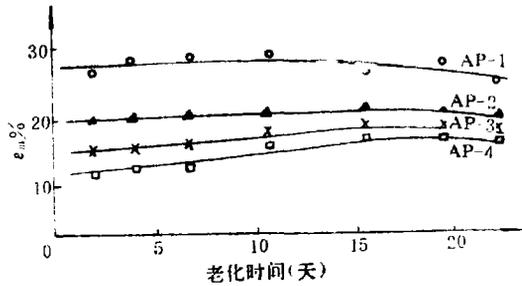


图4 推进剂断裂伸长率随老化时间变化的关系

3.5 燃烧速度

推进剂燃烧速度随老化时间增长的关系，示在图5中。

图5表明，AP粒度对推进剂燃速的影响是明显的。粒度较小，燃烧速度则较大。但在贮存老化期间，AP粒度对推进剂燃烧速度变化的影响不显著。

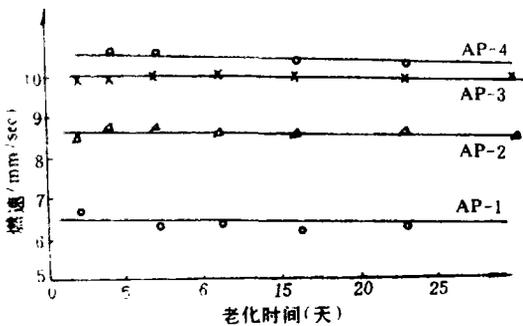


图5 推进剂燃烧速度与老化时间的关系

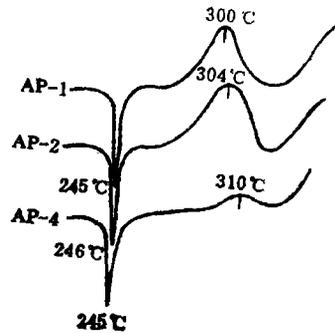


图6 不同粒度AP的DSC图谱(低温部份)

3.6 AP的DSC分析

对不同粒度的过氯酸铵AP,进行了DSC分析,其图谱如图6.

这些不同粒度AP的DSC图谱告诉我们,AP-1的低温分解峰为300℃;粒度较细的AP-2低温分解峰为304℃;粒度最细的AP-4低温分解峰却升高到310℃的温度。这说明AP粒度越小,越比较稳定,不易热分解。

4. 结 论

在HTPB/AP推进剂中,组份AP粒度不同的推进剂的邵氏硬度、抗拉强度、断裂伸长率和燃烧速度等特性是不同的,而失重%却基本一样。在高温加速老化中,随着老化时间的延长,AP粒度对推进剂失重(%)、邵氏硬度和燃烧速度的变化没有明显的影响。对推进剂抗拉强度的降低,影响不大;而断裂伸长率的降低值却随AP粒度的增大而增加。这表明:HTPB/AP推进剂中,AP粒度的减小有助于推进剂贮存老化性能的提高。各种粒度AP的DSC图谱,也进一步证实了这一结论。

参 考 文 献

- [1] 贺南昌 推进技术, 1985年, 第五期, 第42—48页
- [2] Schmidt W.G. NASA-CR-143142

pressure obtained by Boggs' experiments can be clearly illustrated from these assumptions and calculations.

This paper also uses a kind of new chemical reaction rate expression $\frac{dT}{dt}$ (T is "temperature") to describe the AP deflagration and presents the calculation method. This new expression facilitates the calculation of gas phase temperature gradient and makes the theoretical modeling succeed.

Key words: Solid propellants, Combustion

Study of the aging of HTPB Propellants(IV): The Effects of Ammonium Perchlorate(AP) Particle Size on the Aging Behaviour of HTPB Propellants

Ho Nanchang Lu Guohua, Song Ginliu

Abstracts

In this paper, the effects of the oxidizer particle size on the aging behaviour of HTPB propellants have been studied. The experiments are done in air at 90°C. The aging behaviour is estimated by means of the changes in mechanical properties, hardness, weight loss and changes in burning rate of HTPB propellants. Also, the DSC is referred to. The results of these experiments show that, in HTPB propellants, the reduction of the oxidizer particle size facilitates the increase of the aging behaviour of HTPB propellants. The DSC of the oxidizer particle size has further confirmed the conclusion.

Key words: Properties of propellant, Aging, Hydroxy terminated polybutadiene propellant