

六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈阻燃剂/聚酰亚胺纤维 对三元乙丙包覆层烟雾性能的影响

李 鹏 刘 晨 李军强 肖 啸 王长健 张富平 杨士山*

(西安近代化学研究所,西安 710065)

摘 要 研究了六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈(PN-OH)阻燃剂和聚酰亚胺(PI)纤维对三元乙丙包覆烧蚀性能和烟雾性能的影响,并对阻燃和固碳机理进行了分析。通过 1[#]—10[#] 试样分析结果可以看出,随着 PN-OH 和 PI 含量的增加,三元乙丙包覆层线烧蚀率由 0.164mm/s 降至 0.102mm/s,质量烧蚀率由 0.065g/s 降至 0.055g/s;包覆层烟雾性能得到较大改善,可见光透过率由 68.4% 提高为 90.2%,激光透过率由 55.3% 提高为 75.3%。

关键词 三元乙丙包覆层,烟雾性能,聚酰亚胺纤维,六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈阻燃剂

Influence of PN-OH flame retardant/PI fiber on smoke property of EPDM inhibitor

Li Peng Liu Chen Li Junqiang Xiao Xiao Wang Changjian Zhang Fuping Yang Shishan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract The influence of hexa(4-hydroxymethylphenoxy) cyclotriphosphazene(PN-OH) and polyimide(PI) fibers on ablative resistance and smoke property of EPDM inhibitor were studied, the mechanism of flame-retardant and carbon fixation were analyzed. By 1[#]—10[#] formulas, it demonstrated that with increasing the content of PH-OH and PI fiber, the ablation rate showed decreased trend. The linear ablation rate reduced from 0.164mm/s to 0.102mm/s. The mass ablation rate reduced from 0.065g/s to 0.055g/s. The smoke property of EPDM inhibitor improved significantly, the visible light transmittance charge increased from 68.4%~90.2%, the laser transmittance charge increased from 55.3%~75.3%.

Key words EPDM inhibitor, smoke property, PI fiber, PN-OH flame retardant

包覆层是自由装填式推进剂装药的重要组成部分,其主要作用是隔热、限制推进剂燃面,使固体推进剂能按照设计规律进行燃烧,保证发动机正常工作^[1-2]。

某固体火箭发动机装药包覆层采用的是三元乙丙复合包覆层,三元乙丙具有可填充性高、密度低、耐老化、力学性能优异等优点,且与固体火箭推进剂具有相容性好、粘接强度高特点,是一种理想的包覆材料,已在诸多固体火箭发动机装药包覆中得到应用^[3-5],但某固体火箭发动机装药三元乙丙包覆层在固体火箭发动机工作的高温(2000~3000K)条件下容易发生烧蚀、炭化,特别是在火箭发动机工作结束泄压时,三元乙丙包覆层炭化形成的炭粒会从喷

管喷出,形成黑色烟雾,对固体火箭发动机的制导信号传输产生影响,严重时导致导弹脱靶。因此,改善三元乙丙包覆层的烟雾性能是拓宽某固体火箭发动机装药应用的重要条件。本研究针对某固体火箭发动机装药三元乙丙包覆层烟雾性能存在的问题,在包覆层配方设计中通过引入六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈(PN-OH)和聚酰亚胺纤维(PI)来提高三元乙丙包覆层的耐烧蚀性能和固炭能力,从根本上改善某固体火箭发动机装药烟雾性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

三元乙丙混炼胶,中橡集团西北橡胶塑料研究

作者简介:李鹏(1982-),男,博士,副研究员,主要从事固体火箭推进剂装药包覆层配方与工艺技术研究工作。

联系人:杨士山。

设计院;六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈(PN-OH),西安近代化学研究所;聚酰亚胺纤维(PI,长度3~5mm),江苏先诺新材料科技有限公司;磷酸三氯乙酯阻燃剂,上海彭浦化工试剂厂;硬脂酸,西安化工试剂厂;氧化锌,佳和化工有限公司。

开放式炼胶机(XK-160型),南京橡塑机械厂;平板硫化机(WD1600型),西北橡胶厂机械分厂;固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力测试装置,西安近代化学研究所。

1.2 配方

基础配方一:三元乙丙混炼胶 100g、氧化锌 5g、磷酸三氯乙酯阻燃剂 5g、硬脂酸 2g。其中 1[#]—9[#]配方分别为在基础配方中添加六(4-羟甲基苯氧基)环三磷腈和聚酰亚胺纤维,具体添加量见表 1。

某固体火箭发动机装药包覆层配方(10[#]):三元乙丙混炼胶 100g、氧化锌 5g、磷酸三氯乙酯阻燃剂 5g、硬脂酸 2g、氧化铝 40g。

1.3 试样制备

1.3.1 三元乙丙包覆层制备

按比例称量好各组分的质量,依次加入双辊开炼机中,进行混炼、厚通、薄通、出片,混炼胶放置 24h 后,在 10MPa、165℃下硫化 40min 得到三元乙丙包覆层。

1.3.2 烟雾测试样品制备

采用 60 目砂纸将制备的三元乙丙包覆层与改性双基推进剂粘接面进行打磨粗化处理,用聚氨酯黏接剂将三元乙丙包覆层与改性双基推进剂进行粘接包覆,室温固化 72h 后进行车药整形,得到烟雾测试装药样品。

1.4 测试方法

1.4.1 拍照法

对制备的试样按 GJB 323A—1996 进行氧乙炔烧蚀试验,同时对试验过程中试样烟雾进行拍照。

1.4.2 固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力测试方法

固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力采用透过率法进行测试,其基本原理依据朗伯-贝尔定律,即光透过烟雾后的光强与透过前光强的比值^[6-7]。烟雾的透过率按式(1)计算。

$$\tau = I/I_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, τ 为透过率,%; I_0 为进入烟雾前的入射

光强; I 为透过烟雾后的透射光强。

固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力测试实验在发动机试验站进行,装置示意图见图 1。

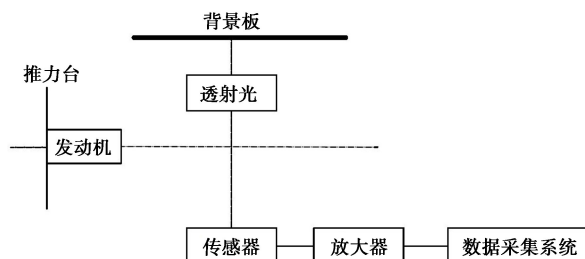


图 1 烟雾测试装置示意图

2 结果与讨论

2.1 拍照法实验结果分析

对制备的 1[#]—10[#] 配方试样按 GJB 323A—1996 进行氧乙炔烧蚀实验,同时对实验过程中试样烟雾进行拍照,其烧蚀结果见表 1。

表 1 不同功能填料含量对包覆层烧蚀性能的影响

编号	配方		烧蚀率	
	PN-OH/g	PI/g	线烧蚀率/(mm·s ⁻¹)	质量烧蚀率/(g·s ⁻¹)
1 [#]	5	2	0.164	0.065
2 [#]	5	5	0.155	0.062
3 [#]	5	8	0.133	0.059
4 [#]	10	2	0.148	0.061
5 [#]	10	5	0.136	0.058
6 [#]	10	8	0.128	0.056
7 [#]	15	2	0.131	0.058
8 [#]	15	5	0.118	0.057
9 [#]	15	8	0.102	0.055
10 [#]	0	0	0.335	0.168

从表 1 可以看出,随着 PN-OH 和 PI 在包覆层中含量的增加,包覆层的线烧蚀率由 0.164mm/s 降至 0.102mm/s,质量烧蚀率由 0.065g/s 降至 0.055g/s,质量烧蚀率和线烧蚀率均呈降低趋势,相比 10[#] 配方耐烧蚀性能有了较大提高。

图 2 为 1[#]—10[#] 试样烧蚀实验过程图片。从图可见,1[#]—9[#] 试样烧蚀火焰平稳,无包覆层残渣颗粒吹出,10[#] 试样烧蚀火焰不稳定,出现包覆层残渣喷出现象,说明 PN-OH 和 PI 有效地提高了包覆层的耐烧蚀能力和包覆层固碳能力,改善了包覆层的烟雾性能。

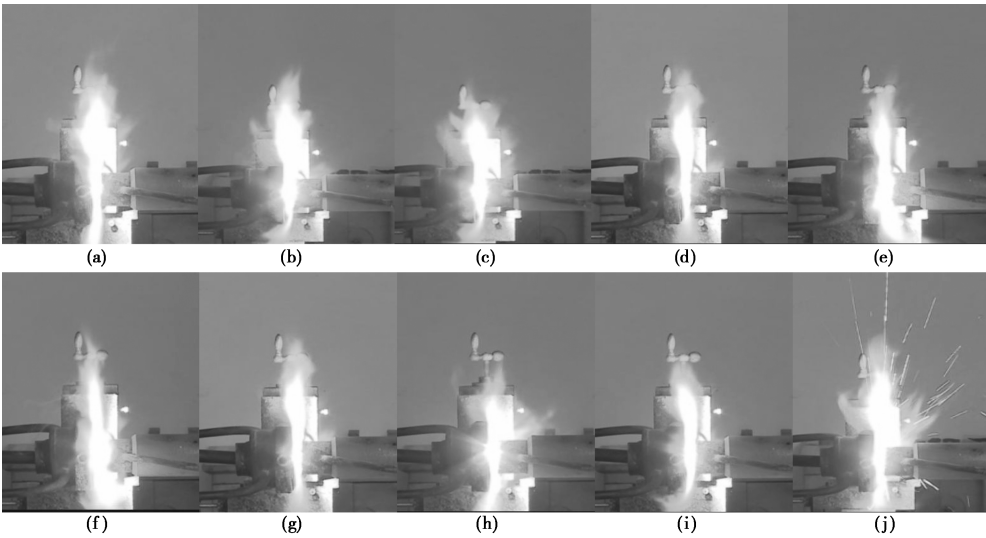


图 2 1[#]—10[#] 试样烧蚀实验过程图
[(a)1[#];(b)2[#];(c)3[#];(d)4[#];(e)5[#];(f)6[#];(g)7[#];(h)8[#];(i)9[#];(j)10[#]]

2.2 烟雾遮蔽能力分析

对 1[#]—10[#] 试样装药按照固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力测试方法进行测试,结果见表 2。

表 2 三元乙丙包覆层透射率

试样	$\tau/\%$	
	可见光平均透过率/%	激光平均透过率/%
1 [#]	72.2	62.3
2 [#]	78.1	65.7
3 [#]	82.6	65.5
4 [#]	79.5	66.2
5 [#]	83.2	68.7
6 [#]	86.4	70.5
7 [#]	85.5	68.8
8 [#]	88.2	72.6
9 [#]	90.2	75.3
10 [#]	68.4	55.3

从表 2 可见,随着 PN-OH 和 PI 含量的增加,推进剂工作结束后包覆层燃烧产生烟雾的透过率提高,可见光平均透过率可以达到 90.2%,激光平均透过率可达 75.3%,相比 10[#] 试样(68.4% 及 55.3%)均有较大提高。

9[#]—10[#] 试样在可见光及激光背景板下照相图片见图 3。

由图可见,从背景板的烟雾图可以看出,9[#] 试样的烟雾明显小于 10[#] 试样,与透射率测试结果一致。

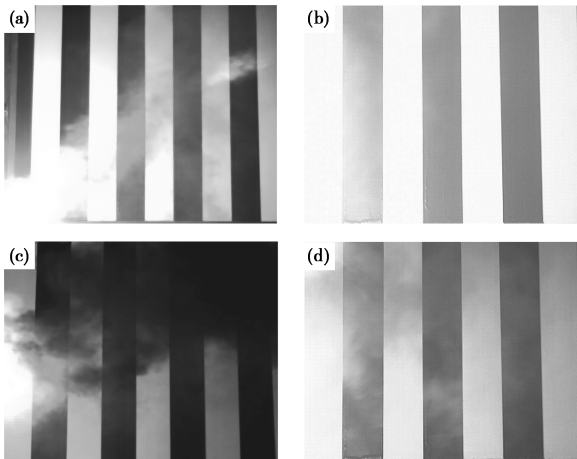


图 3 9[#]—10[#] 试样在可见光及激光背景板下的照相图
[(a)9[#] 试样可见光背景板;(b)9[#] 试样激光背景板;
(c)10[#] 试样可见光背景板;(d)10[#] 试样激光背景板]

2.3 机理分析

从拍照法和烟雾遮蔽能力测试结果可以看出,随着 PN-OH 和 PI 纤维的加入,三元乙丙包覆层的烟雾性能得到改善,这主要得益于 PN-OH 的阻燃和 PI 纤维的固碳能力,分析如下:

2.3.1 PN-OH 阻燃机理分析

(1)PN-OH 阻燃剂中含有的 P 元素能在推进剂燃烧高温条件下形成多磷酸和焦磷酸,熔融的高黏性多磷酸和焦磷酸能够促进三元乙丙包覆层基体的碳化,将包覆层与推进剂燃烧火焰隔开,以阻断燃烧进行。

(2)PN-OH 阻燃剂在高温条件下能释放出自由基抑制剂,捕捉包覆层燃烧反应中放出的自由基,

反应生成不燃物,破坏燃烧反应的链增长,从而达到阻燃的目的。

(3)PN-OH 阻燃剂中含有 N 元素能放出氮气、氮氧化物等不燃性气体,可吸热带走大部分热量,降低聚合物的表面温度,降低烧蚀,改善包覆层的烟雾性能。

2.3.2 PI 纤维固碳机理分析

(1)PI 纤维分子结构中含有大量芳环、杂环结构,在高温条件下可缩合成芳构型碳,能有效提高包覆层的结碳能力,形成坚硬、致密的碳化层,将里层包覆层与高温环境有效隔离,减缓热量传递,保护了里层包覆层材料。

(2)PI 纤维能够起到“楔钉”作用,将形成的碳层牢牢固定在包覆层上,进一步增加了碳层的强度,防止碳层的吹出掉落,从而使包覆层的耐烧蚀性能得到提高,改善了包覆层的烟雾性能。

9[#] 试样烧蚀完后的烧蚀残骸及烧蚀残骸中碳层的 SEM 图见图 4。由图可知,宏观上看烧蚀后形成的碳层机械强度高,与包覆层基体结合力强,不易剥离。SEM 分析显示出 PI 纤维的“楔钉”结构,且形成了连续致密的碳层,这种碳层结构能够有效阻止包覆层的燃烧,提高包覆层的耐烧蚀性能,改善包覆层的烟雾性能。

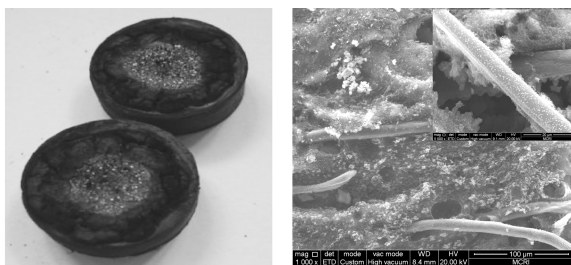


图 4 9[#] 试样烧蚀完后的烧蚀残骸及烧蚀残骸中碳层的 SEM 图(插图为高分辨率)

3 结语

(1)通过在三元乙丙包覆层配方中引入 PN-OH 阻燃剂和 PI 纤维提高了某固体火箭发动机装药包覆层的耐烧蚀性能,三元乙丙包覆层的线烧蚀率由 0.164mm/s 降到 0.102mm/s,质量烧蚀率由 0.065g/s 降至 0.055g/s。

(2)从拍照法看出 1[#]—9[#] 试样烧蚀火焰平稳,无包覆层残渣颗粒吹出,10[#] 试样烧蚀火焰不稳定,出现包覆层残渣喷出的现象;从固体推进剂装药排气羽流烟雾遮蔽能力测试方法看出可见光平均透过率可以达到 90.2%,激光平均透过率可达 75.3%,均比 10[#] 试样有较大提高。

(3)分析了 PN-OH 阻燃机理和 PI 纤维的固碳机理,通过 PN-OH 阻燃剂和 PI 纤维的共同作用,提高了包覆层的耐烧蚀性能和固碳能力,改善了某固体火箭发动机装药包覆层的烟雾性能。

参考文献

- [1] 侯林法,张春森,周学刚等著.复合固体推进剂[M].北京:中国宇航出版社,1994,58-62.
- [2] 张中水,周长省,许进升.基于 EPDM 热解材料的力学性能研究[J].弹箭与制导学报,2016,36(2):94-96.
- [3] 黄庆东,梁滔,魏绪玲.国内外乙丙橡胶技术进展[J].合成橡胶工业,2014,37(2):154-158.
- [4] 路向辉,杨士山,刘晨.填料对三元乙丙橡胶包覆层性能影响研究[J].化工新型材料,2013,41(10):131-132.
- [5] 李冬,陈聆,任黎.三元乙丙基固体推进剂包覆层拉伸性能影响因素研究[J].化工新型材料,2011,39(9):98-99.
- [6] 王长健,张克旺,孙美.基于图像传感器的推进剂发烟量测试方法[J].火炸药学报,2017,40(1):97-100.
- [7] 杨立波,孙美,李东林.装药排气羽流激光透过率研究[J].火炸药学报,2006,29(6):45-47.

收稿日期:2018-08-10

修稿日期:2018-09-21

欢迎订阅《化工新型材料》,邮发代号 82—816。

2019 年全年定价 480 元/年,台港澳 240 美元/年,国外 240 美元/年