

不饱和聚酯树脂包覆层在固体推进剂中的应用

吴淑新 刘剑侠 邵重斌 周立生 付小龙 陈国辉

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 综述了不饱和聚酯树脂包覆层在推进剂中的应用及国内外研究现状, 分析了不饱和聚酯树脂结构特征, 讨论了当前不饱和聚酯树脂包覆层存在的问题, 并提出了不饱和聚酯树脂包覆层的发展方向。

关键词 材料科学, 不饱和聚酯树脂, 包覆层

Application of UPR in solid propellant inhibitor

Wu Shuxin Liu Jianxia Shao Chongbin Zhou Lisheng Fu Xiaolong Chen Guohui

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

Abstract The application and research status of unsaturated polyester resin (UPR) as solid propellant inhibitors were reviewed. The structural characteristics of UPR were analyzed, and the current problems of UPR inhibitor were also discussed. In the end the development direction of UPR was proposed.

Key words material science, unsaturated polyester resin, inhibitor

包覆层是固体火箭推进剂装药的重要组成部分, 是影响火箭发动机工作状态和使用寿命的决定性因素^[1]。包覆层有限燃、绝热和缓冲等作用, 可限制装药表面燃烧以控制药柱的燃烧面积使推进剂按照设定规律燃烧, 满足火箭发动机的内弹道性能; 具有一定的耐烧蚀性能, 对发动机来说, 防止高温燃气损坏燃烧室壳体, 缓冲壳体与推进剂之间的应力传递, 使推进剂与壳体成为一个整体, 以减轻它在发动机中所承受的应力。一直以来包覆层作为固体火箭发动机的关键技术之一, 受到了广泛关注和重点研究。

不饱和聚酯树脂(UPR)作为近代塑料工业中的一个重要品种, 已经发展成为三大热固性树脂之一^[2]。不加填料的不饱和聚酯固化后为透明材料, 具有优良的机械性能, 用于固体推进剂包覆层时, 包覆工艺简单, 成本低廉, 其拉伸强度大于 8MPa, 伸长率大于 6%, 环剪切粘接强度大于 10MPa, 使其在固体推进剂装药的包覆层装药中得到广泛应用已成为国内外装药包覆的一个重要品种。

1 UPR 结构特征

UPR 一般是由饱和和二元酸(酐)、不饱和二元酸

(酐)和二元醇经缩聚反应而制得的含有不饱和键及酯键的线型聚合物。固化反应前由缩聚得到的长链型分子为溶解在苯乙烯中的黏性体, 加入引发剂和促进剂后, 线型分子链上的不饱和双键与苯乙烯中的双键发生加成反应, 形成相互交联的空间网络大分子, 从而固化成型。本研究所采用邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐和一缩乙二醇为原料制得 UPR。

固化交联后的 UPR 具有密度小、强度大等特点, 由于分子链中苯环及不饱和双键的存在, 会限制线型分子链的运动, 降低分子柔顺性, 选用一缩乙二醇制备 UPR 可以增加树脂分子结构中脂肪链和醚键的含量, 从而提高分子的柔韧性。同大多数碳氢化合物一样, UPR 的分子结构决定该类树脂材料具有较高的可燃性, 成为其应用中潜在的威胁, 限制了它的使用范围。

2 国内外 UPR 包覆层研究现状

固体推进剂装药包覆层的配方一般由基体材料(基体或母体)、增强剂、耐烧蚀填料、阻燃剂及其他功能填料组成。基体材料即粘接剂, 通常采用高分子材料, 如 UPR、聚氨酯^[3-4]、三元乙丙橡胶^[5-7]和硅橡胶等^[8-9]。

基金项目: 中国博士后科学基金(2019M653532)

作者简介: 吴淑新(1971-), 女, 本科, 高级工程师, 主要从事固体推进剂包覆层研究。

UPR 作为双基推进剂的包覆材料应用始于 20 世纪 70 年代。该种材料作为推进剂包覆层材料具有许多突出的优点,如机械强度高、透明度高、比重小、抗硝化甘油迁移、阻燃性能好、能在常温下固化成型且固化过程中无副产物、与双基或改性双基推进剂有较好的粘接性能、交联度高抗溶剂迁移性能好,而且包覆工艺简单、原材料易得、价格低廉。UPR 包覆层在国外许多型号的推进剂中已取得了良好的应用,响尾蛇地空导弹 R440、麻雀 III B 空军导弹燃气发生器、霍特反坦克导弹续航发动机和迪兰达尔目标侵彻弹火箭发动机装药中都采用 UPR 进行包覆层。我国在 20 世纪 80 年代亦开始使用 UPR 包覆层,如 HQ-7 低空导弹、HHQ-7 舰空导弹和 40km 火箭弹等发动机装药也都采用了 UPR 包覆层。但是 UPR 包覆层的耐烧蚀性能差,其氧乙炔线烧蚀率达 $0.6 \sim 0.8 \text{ mm/s}$,这一缺陷极大地限制了其进一步应用于长时间工作、高能量、端面燃烧发动机装药的包覆。虽然装药包覆研究者对其应用已做了一些相应的改进,耐烧蚀性能有了一定的提高,但在此方面的研究不够系统、全面,对 UPR 耐烧蚀性能的提高也未能完全满足需要。此外,UPR 的另一个缺点是固化物脆性大,尤其在低温条件下,延伸率仅为 $2\% \sim 3\%$,当发生温度变化或受到应力冲击时可能会发生包覆层开裂或与推进剂脱粘,从而影响装药的结构完整性和使用安全性。

为了满足更高能量和长时间工作推进剂装药的包覆,有必要深入地对 UPR 包覆层耐烧蚀性能和力学性能提高的理论和实践进行研究,拓宽 UPR 包覆层的应用范围^[10]。颗粒尺寸小于 100nm 的纳米填料由于具有小尺寸效应、宏观量子隧道效应和表面效应等特殊性质,作为填料改性 UPR 可以提高基体的力学和耐热性能,并且具有改性效果明显、对基体其他性能影响较小等特点。徐喻琼等^[11]研究了 SiO_2 对 UPR 的增强增韧作用,结果表明,在一定范围内 UPR 的刚性和韧性随 SiO_2 添加量的增加而提高。Xiao 等^[12]研究了纳米 TiO_2 对 UPR 的改性效果,通过添加平均粒径为 27nm 的 TiO_2 制备 TiO_2/UPR 纳米复合材料,结果表明,纳米 TiO_2 可以明显地提高 UPR 的力学性能,当 TiO_2 添加量为 4% 时, TiO_2/UPR 纳米复合材料的冲击强度增加了 60%,拉伸强度提高了 47%,弯曲强度提高了 173%,断裂伸长率提高了 48%。Hou 等^[13]研究了 10nm、100nm 和 200nm 这 3 种不同粒径的 Cu_2O

对 UPR 热性能和燃烧性能的影响,结果表明,10nm Cu_2O 对含氧化合物的分解具有良好的催化作用,从而可以促进 UPR 的燃烧,而尺寸较大的 Cu_2O (100nm 和 200nm)可以起到抑制聚酯基体热分解并提高残炭的作用,因而表现出提高 UPR 耐热和阻燃的作用。Wang 等^[14]通过一步法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ -氧化石墨烯($\text{Cu}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GO}$)纳米片,当以质量分数 2% 加入到 UPR 基体中后,可以显著地改善 UPR 的耐烧性能,并可以明显地降低燃烧过程中有毒气体的释放量。

除了通过纳米填料对 UPR 改性外,还可以通过耐烧蚀纤维、耐高温无机填料等对 UPR 进行改性,进而满足 UPR 包覆层所处的高温环境。可选用的耐烧蚀纤维有:碳纤维、高硅氧纤维、芳纶纤维、酚醛纤维、石英纤维等,无机填料有氢氧化铝、联二脲、磷酸密胺盐等,纳米填料除了纳米 TiO_2 、 SiO_2 ,还包括碳粉、蒙脱土等。除此之外,新合成的耐高温、耐烧蚀纤维和填料也是改性 UPR 的研究对象^[15-16]。

3 UPR 包覆层的应用研究

目前,有关 UPR 包覆层的报道不多,国内除了西安近代化学研究所作了比较详细、深入的工作外,其他装药包覆研究单位对此报道较少。台湾国立中山大学材料科学研究所对 UPR 包覆层的阻燃性能作了一些研究^[17],使用溶胶-凝胶技术将四乙氧基硅烷与聚二甲基硅烷混入未熟化的 UPR 中,将 UPR、填料与不同配比的氢氧化镁进行混掺并熟化。结果表明当氢氧化镁质量含量为 15% 时,有明显的自熄现象产生。另外,印度高能量材料实验室的 Agrawal 博士团队^[18-19]在 UPR 包覆层方面开展了大量研究,他们对包覆材料的种类、特征、评价以及包覆工艺等方面做了丰富的工作,并且建立起了一套较完整的选择包覆材料的评价体系。

西安近代化学研究所将 UPR 包覆层的研究作为包覆学科重点发展的基体材料之一,改性后的 UPR 已经成功地应用于多种型号的装药包覆上。对于 UPR 的耐烧蚀性能差、线烧蚀率高的研究是采用添加阻燃剂、耐烧蚀纤维等功能填料的方式,提高 UPR 的耐烧蚀性能^[20-21]。针对 UPR 包覆层脆性大、低温延伸率低等不足,通过添加含双键的聚氨酯对 UPR 增韧改性,改变聚氨酯的添加量可制备限燃可靠、满足装药需求的包覆层^[22]。通过研究纳

米填料在 UPR 中的分散性,以及添加纳米填料后 UPR 的黏度、凝胶时间、固化时间等,了解纳米填料的加入对 UPR 加工工艺的影响^[23-25]。另外还研究了各种纳米填料、功能添加剂在改性 UPR 力学性能、阻燃性能中的应用前景^[26-27]。

4 当前 UPR 包覆层存在的问题

包覆层与推进剂的粘接问题是关系发动机工作成败的关键,由于粘接失败而导致发动机点火失败、甚至造成发动机爆炸的事例比比皆是,因此粘接性能对于发动机的结构完整性和工作可靠性影响较大。所以,包覆层应与推进剂药柱粘接良好,具有足够的粘接强度,以保证装药在贮存和工作时,包覆层不发生脱粘现象,否则将引起装药燃烧面积的变化,致使装药失效。总之,一种好的包覆层应具有良好的粘接性能、阻燃性能和耐热耐烧蚀性能以及良好的物理机械性能、抗老化性能和工艺性能。

鉴于 UPR 的耐烧蚀性能不好,与某些推进剂的粘接性能不良,使用时要在推进剂表面施加底涂层或过渡层,来改进双基推进剂与 UPR 包覆层的粘接性能,这样使包覆工艺变得复杂,质量影响因素增多。为了提高耐烧蚀性阻燃性能往往要增加短切纤维或高熔点无机填料,针对包覆层韧性、线性膨胀要求较高的固体推进剂类型,还需对 UPR 包覆材料进行增韧改性。

5 结语

包覆层是固体推进剂装药不可或缺的组成之一,UPR 包覆层具备优良的力学性能和粘接性能,强度好、透明、比重小,能在常温常压下固化成型且固化过程中无副产物,与双基或改性双基推进剂有较好的粘接性能,交联度高时抗溶剂迁移性能好,而且包覆工艺简单、原材料易得、价格低廉,是众多包覆层品种中最具发展前途的一种。国内外科技工作者对 UPR 包覆层的研究和应用已做了大量工作,取得了显著成效,但 UPR 包覆层耐烧蚀性能不好,为了提高耐烧蚀性能往往要增加短切纤维或高熔点无机填料,以便达到拓宽 UPR 包覆层应用范围的目的,这是一种全新的概念,它将对推动我国 UPR 包覆层的发展及应用起到极为积极的作用。

参考文献

[1] 谭惠民.固体推进剂化学与技术[M].北京:北京理工大学出版

社,2015,452-457.

- [2] 张侃,王亮,朱脉勇,等.不饱和聚酯基多相复合材料的导热和力学性能研究[J].化工新材料,2017,45(10):73-75,79.
- [3] 吴淑新,姚逸伦,史爱娟,等.聚氨酯在固体推进剂包覆层中的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(6):14-16.
- [4] 吴淑新,史爱娟,姚逸伦,等.异氰脲酸酯改性聚氨酯弹性体包覆层研究[J].化学推进剂与高分子材料,2011,9(2):53-55.
- [5] 李冬,陈屹,任黎,等.三元乙丙基固体推进剂包覆层拉伸性能影响因素研究[J].化工新材料,2011,39(9):98-99,137.
- [6] 张中水,许进升,陈雄,等.EPDM 包覆层热解状态下的力学行为及本构模型[J].固体火箭技术,2016,39(4):560-564.
- [7] Huang Z P, Nie H Y, Zhang Y Y, et al. Migration kinetics and mechanisms of plasticizers, stabilizers at interfaces of NEPE propellant/HTPB liner/EDPM insulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230: 251-257.
- [8] 王泽山.火炸药理论与实践[M].北京:中国北方工业化学总公司,2001,158-162.
- [9] 陈国辉,常海.硅橡胶包覆层的研究进展[J].含能材料,2005,13(3):200-203.
- [10] 曹继平,李东林,王吉贵.不饱和聚酯包覆含 DNT 双基推进剂的研究[J].火炸药学报,2006,29(4):41-43,46.
- [11] 徐喻琼,游敏,瞿金平,等.二氧化硅增强增韧不饱和聚酯[J].华南理工大学学报(自然科学版),2008,36(7):106-110,116.
- [12] Xiao Y H, Wang X, Yang X J, et al. Nanometre-sized TiO₂ as applied to the modification of unsaturated polyester resin[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(2): 609-611.
- [13] Hou Y, Hu W, Gui Z, et al. Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 334: 39-48.
- [14] Wang D, Kan Y, Yu X, et al. In situ loading ultra-small Cu₂O nanoparticles on 2D hierarchical TiO₂-graphene oxide dual-nanosheets; towards reducing fire hazards of unsaturated polyester resin[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 320: 504-512.
- [15] Hapuarachchi T D, Bilotti E, Reynolds C T, et al. The synergistic performance of multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for unsaturated polyester [J]. Fire and Materials, 2011, 35(3): 157-169.
- [16] Cai J, Heng H M, Hu X P, et al. A facile method for the preparation of novel fire-retardant layered double hydroxide and its application as nanofiller in UP[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 126: 47-57.
- [17] 许耀升.聚酯阻燃层之开发[D].台湾:国立中山大学材料科学研究所,1994.
- [18] Agrawal J P, Chowk M P, Satpute R S. Study on mixed glycols-based semi-flexible unsaturated polyester resins for inhibition of rocket propellants[J]. British Polymer Journal, 1982, 14(1): 29-34.

(下转第 13 页)