

# 复合填料对不饱和聚酯包覆层烧蚀性能的影响

吴淑新, 刘剑侠, 邵重斌, 周立生\*, 李 旸, 李 冬

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**以不饱和聚酯为基体, 联二脲、磷酸密胺盐、碳纤维为填料, 制备了不饱和聚酯耐烧蚀复合材料, 考察了填料质量、碳纤维长度对复合材料烧蚀性能和力学性能的影响。结果表明, (联二脲+磷酸密胺盐)复合物、碳纤维质量增加, 复合材料耐烧蚀性能提高; 碳纤维长度增加, 对复合材料耐烧蚀性能提高作用更明显, 但会影响加工性能。复合材料力学性能均随(联二脲+磷酸密胺盐)复合物和碳纤维质量的增加先增大后减小。当每 100 g 不饱和聚酯中(联二脲+磷酸密胺盐)复合物质量为 30 g、4 mm 碳纤维质量为 3 g 时, 复合材料的综合性能最佳。用该配方作为推进剂包覆材料包覆某改性双基推进剂燃气发生器并进行发动机试验, 燃气发生器工作正常, 压力-时间曲线平稳。燃气发生器工作完成后包覆层残留壳体完整、残留率高。

**关键词:** 不饱和聚酯; 包覆层; 烧蚀率; 功能添加剂

中图分类号: TQ322

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0172-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.035

## Impact of composite filler on ablation performance of unsaturated polyester coating layer

WU Shu-xin, LIU Jian-xia, SHAO Chong-bin, ZHOU Li-sheng\*, LI Yang, LI Dong

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

**Abstract:** Taking unsaturated polyester (UP) as matrix, and biurea, phosphate melamine salt and carbon fiber as fillers, UP ablation resistant composites are prepared. The influences of the content of filler and the length of carbon fiber on the ablation and mechanical properties of the prepared composites are investigated. The results indicate that the increase of both biurea/phosphate melamine salt complex content and carbon fiber content can improve the ablation resistance. With the increasing carbon fiber length, the ablation resistance of the composites is improved more obviously, but the processability is affected. The mechanical properties of the UP composites increases first decreases then with the increasing contents of both biurea/phosphate melamine salt complex and carbon fiber. UP composite, when the addition of biurea/phosphate melamine salt complex is 30 g, and the addition of 4 mm carbon fiber is 3 g per 100 g of UP, can obtain relative optimal comprehensive performance. This complex system is used as propellant coating material to coat a modified double-base propellant gas generator. In the engine test, the gas generator works normally and the pressure-time curve exhibits stable. After the work of the gas generator is completed, the residual shell of the coating layer remains intact, with a high residual rate.

**Key words:** unsaturated polyester; coating layer; ablation rate; functional additive

包覆层是固体火箭推进剂装药的重要组成部分<sup>[1]</sup>, 是影响火箭发动机工作状态和使用寿命的决定性因素, 一般要求其具有良好的力学性能、耐烧蚀性能, 并与推进剂的粘接性能较强。为达到上述需求, 需在聚酯基体中添加一定量的功能添加剂<sup>[2]</sup>。包覆层还具有有限燃、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, 满足火箭发动机的内弹道性能, 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<sup>[3]</sup>。

不饱和聚酯(Unsaturated Polyester, UP)固化速度快、工艺性能好, 与双基推进剂粘接可靠, 是一种优良的包覆材料<sup>[4-5]</sup>。广泛应用于战术导弹发动机

装药的包覆, 如国外的响尾蛇地空导弹 R440、麻雀 III B 空军导弹燃气发生器等发动机装药均采用不饱和树脂包覆层; 国内的 HQ-7 低空导弹、HHQ-7 舰空导弹也都采用不饱和树脂包覆层<sup>[6]</sup>。随着战术导弹远程打击、精确打击发展趋势的需要, 固体推进剂的能量不断提高, 发动机工作压力和工作时间不断增大, 对装药包覆层粘接性能和耐烧蚀性能提出了更高的要求。在研制某改性双基系粒铸高能推进剂装药过程中发现, 发动机工作结束后不饱和聚酯树脂包覆层很不完整(残留量小于 50%), 靠近喷管端包覆层已被推进剂火焰烧蚀分解, 说明不饱和聚酯树脂包覆层(其拉伸强度大于 8 MPa, 伸长率大于

收稿日期: 2019-11-23; 修回日期: 2020-07-12

作者简介: 吴淑新(1971-), 女, 本科, 副研究员, 研究方向为不饱和树脂包覆层, 1354018326@qq.com; 周立生(1987-), 男, 博士, 助理研究员, 研究方向为高分子聚合物, 通讯联系人, zhoulishengandy@163.com。

6%,环剪切粘接强度大于 10 MPa,氧乙炔线烧蚀率为 0.793 mm/s)的烧蚀性能较差,不能满足高能推进剂燃烧时所需包覆层。为此,国内外科研人员对 UP 包覆层进行功能改性,通过添加功能添加剂来提高耐烧蚀性能,功能添加剂有无机填料和有机填料<sup>[7-11]</sup>。笔者选用几种常见的功能添加剂,研究了其对 UP 包覆层耐烧蚀性能的影响,为 UP 包覆层配方研制提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

材料:79-Ⅲ 不饱和树脂、引发剂、促进剂,常州天马集团有限公司生产;碳纤维(CF),日本东丽公司生产;磷酸密胺盐,西安近代化学研究所生产;联二脲,黎明化工研究院生产,熔点大于 240℃,粒度小于 45 μm;磷酸三(β-氯乙基)酯,上海彭浦化工厂生产,酸值为 0.3 mg(KOH)/g,密度为 1.410~1.430 g/cm<sup>3</sup>。

仪器:s-150 型三辊研磨机,上海第一化工机械厂生产;VHZ10 型捏合机,江苏省如皋市方正橡塑化工机械厂生产;氧乙炔烧蚀率测试仪,西安近代化学研究所自制;VEGA3 LMH 型扫描电子显微镜(SEM),捷克 TESCAN 公司生产;TA Q50 热失重分析仪(TGA),美国 TA 公司生产。

### 1.2 实验方法

包覆料浆准备:将 79-Ⅲ 不饱和聚酯树脂、联二脲、磷酸密胺盐、碳纤维、磷酸三(β-氯乙基)酯按一定质量比混合后,在三辊炼胶机或捏合机中使其分散均匀后待用。

试样制备:对分散均匀的包覆料浆按比例先后加入引发剂和促进剂,充分搅拌均匀,真空除去工艺气泡后,浇注到烧蚀率及力学性能制样模具中,在 35℃ 条件下固化 12 h,退模后置于 30℃ 烘箱中固化 8 h,待测。

### 1.3 测试方法

烧蚀率测试:氧—乙炔线性烧蚀率采用西安近代化学研究所氧—乙炔烧蚀装置并按照 GJB 323A—1996《氧乙炔线烧蚀试验法》进行测试,烧蚀性能试样采用专用模具制成厚度为 10 mm、直径为 30 mm 的圆柱形。测定条件:烧蚀距离为 10 mm,烧蚀时间为 10 s。

耐热性测试:称取样品 10 mg,放置在开放的三氧化铝坩埚中,在氮气氛围下进行测试,气流流量为 40 mL/min,以 10℃/min 升温速率从室温升

至 800℃。

炭层表面微形貌表征:将氧乙炔烧蚀后的残炭样品粘在贴有导电胶的样品台上,表面镀金后进行测试,扫描时加载电压为 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 (联二脲+磷酸密胺盐)复合物对复合材料烧蚀性能的影响

为考察(联二脲+磷酸密胺盐)复合物的添加量对不饱和聚酯复合材料烧蚀和力学性能的影响,固定在每 100 g 不饱和聚酯中添加长度为 2 mm、质量为 3 g 的碳纤维,改变(联二脲+磷酸密胺盐)复合物的份数,制备复合材料。不同质量(联二脲+磷酸密胺盐)复合物对 UP 复合材料烧蚀性能的影响如图 1 所示。由图 1 中可以看出,随着复合物质量的增加,不饱和聚酯复合材料线烧蚀率逐渐降低,耐烧蚀性能增强,不添加(联二脲+磷酸密胺盐)复合物时,复合材料线烧蚀率为 0.545 mm/s;当添加质量为 70 g 时,复合材料的线烧蚀率为 0.302 mm/s,降幅达 44.6%。但当(联二脲+磷酸密胺盐)复合物质量超过 50 g 时,复合改性胶料的黏度较高,影响包覆工艺。结果表明,(联二脲+磷酸密胺盐)复合物对不饱和聚酯耐烧蚀性能也具有较好的提高作用,主要是无机添加剂在聚酯分解前吸热熔化并分解,吸收了大量热量,且分解释放出不可燃性气体,从而促进保护层的形成,有效防止材料的进一步燃烧。

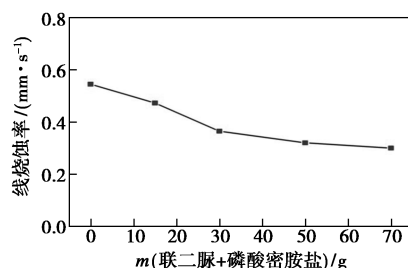


图 1 (联二脲+磷酸密胺盐)复合物质量对线烧蚀率的影响

### 2.2 碳纤维对复合材料烧蚀性能的影响

市售短切碳纤维有不同的长度规格,碳纤维长度不同对不饱和聚酯机械强度增强效果也不同,同样对树脂耐烧蚀性能的影响也不尽相同。因此,在 100 g 不饱和聚酯、30 g(联二脲+磷酸密胺盐)复合物、3 g 不同长度碳纤维的条件下,考察添加不同长度碳纤维后不饱和聚酯烧蚀率的变化情况,结果如图 2 所示。由图 2 中可以看出,随着碳纤维长度的

增加,不饱和聚酯的线烧蚀率逐渐降低,材料的耐烧蚀性能得到改善。原因是在复合材料中碳纤维纵横交错,烧蚀后会对残炭层起固定支撑作用,有助于形成致密的网格状“碳盔”残炭层,对树脂基体起到保护作用,使基层不被高温燃气直接冲蚀,进而使包覆层的烧蚀率明显降低。随着碳纤维长度逐渐增加,所形成的网状保护层强度增加,包覆层材料的烧蚀率逐渐降低。

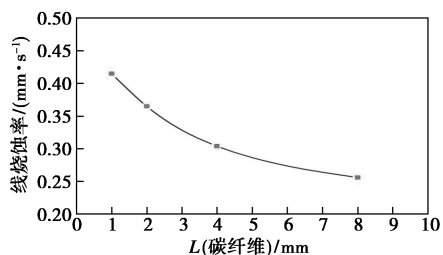
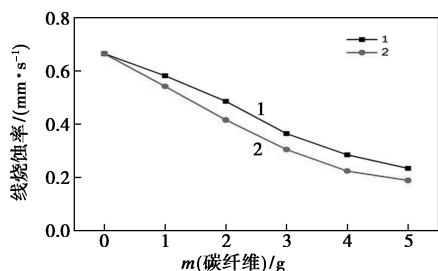


图 2 碳纤维长度对不饱和聚酯线烧蚀率的影响

当碳纤维长度较长时,虽然对 UP 复合材料烧蚀性能降低更明显,但会直接影响树脂的黏度与加工工艺性能,因此选择长度分别为 2 mm 和 4 mm 的碳纤维,固定不饱和聚酯质量为 100 g、(联二脲+磷酸密胺盐)复合物质量为 30 g,考察碳纤维质量对 UP 复合材料烧蚀和力学性能的影响,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,2 种长度规格的碳纤维均能使复合材料的线烧蚀率迅速下降,显著提高了 UP 复合材料的耐烧蚀性能,这主要得益于碳纤维较高的熔点(>3 000℃),氧乙炔火焰温度对碳纤维几乎无影响。当添加 5 g 碳纤维时,复合材料线烧蚀率分别下降了 64.8% 和 71.7%,并且 4 mm 碳纤维对 UP 耐烧蚀性能优于 2 mm 碳纤维。



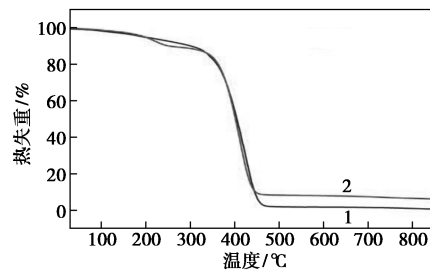
1—碳纤维长度为 2 mm;2—碳纤维长度为 4 mm

图 3 碳纤维质量对线烧蚀率的影响

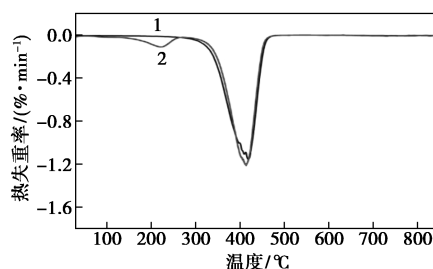
### 2.3 热稳定性表征

纯 UP 和 UP 复合材料在氮气和空气条件下的 TGA 和 DTG 曲线分别如图 4、图 5 所示,相应的热失重数据如表 1 所示,其中  $T_5$ 、 $T_{max}$  分别为失重 5% 和热失重速率最大时对应的温度。由图 4 中可以看

出,在氮气条件下,纯 UP 和 UP 复合材料的  $T_5$  分别为 301、251℃,UP 复合材料的  $T_5$  低于纯 UP 是因为功能添加剂联二脲、磷酸密胺盐在较低温度时会优先分解,在 DTG 曲线中即表现为 220℃ 时不饱和聚酯复合材料出现的较小的失重峰。纯 UP 和 UP 复合材料在氮气条件受热分解时最主要的失重峰分别出现在 419℃ 和 415℃,这是由于固化体系中聚苯乙烯和聚酯键的断裂造成的。



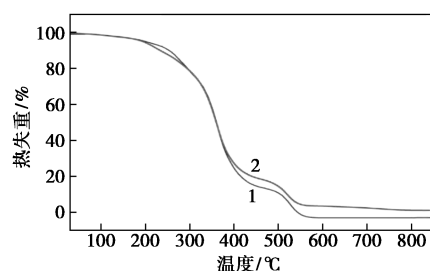
(a) TGA 曲线



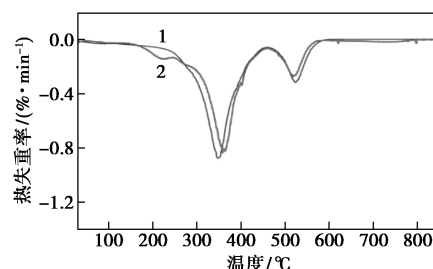
(b) DTG 曲线

1—纯 UP;2—UP 复合材料

图 4 纯 UP 和 UP 复合材料在氮气氛围下的 TGA 和 DTG 曲线



(a) TGA 曲线



(b) DTG 曲线

1—纯 UP;2—UP 复合材料

图 5 纯 UP 和 UP 复合材料在空气氛围下的 TGA 和 DTG 曲线

由图5中可以看出,不同于氮气氛围下纯UP和UP复合材料的热分解,纯UP表现出2个分解阶段:第1阶段在230~460℃,在349℃达到最大失重速率,是聚合物中聚苯乙烯和聚酯键的断裂形成初级残炭;第2失重阶段在460~590℃,最大失重峰在525℃,归因于初级残炭的热氧化分解。UP复合材料在250~600℃温度范围内的失重与纯不饱和聚酯相似,在低温区(160~250℃)出现填料的分解峰。根据表1中纯UP和UP复合材料在600℃和800℃时的残炭可知,复合改性后不饱和聚酯在高温时的残炭量明显增加,这是由于碳纤维优异的热稳定性,在受热范围内尚未分解,从而提高了聚合物复合材料的残炭。

表1 纯UP和UP复合材料的热失重参数

样品	氮气氛围			
	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	600℃残炭/%	800℃残炭/%
纯UP	301	419	1.7	1.0
UP复合材料	251	415	8.0	6.6

样品	空气氛围			
	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	600℃残炭/%	800℃残炭/%
纯UP	253	349	0.2	0.1
UP复合材料	233	360	3.4	1.0

#### 2.4 烧蚀面形貌表征

对纯不饱和聚酯和耐烧蚀改性后不饱和聚酯(不饱和聚酯树脂质量为100g,4mm碳纤维质量为3g、(联二脲+磷酸密胺盐)复合物质量为30g)经氧乙炔烧蚀后样品残骸炭层分别进行了数码拍照和SEM微形貌表征。烧蚀后样品残骸的数码照片如图6所示。由图6(a)中可以看出,经氧乙炔烧蚀后样品烧蚀严重。由图6(b)中可以看出,经短切碳纤维和(联二脲+磷酸密胺盐)复合物改性后UP复合材料样品烧蚀情况明显减弱,烧蚀后样品表面覆盖一层硬质“炭盔”保护层,有效地保护了内层树脂基体,显著提高了不饱和聚酯的耐烧蚀性能。

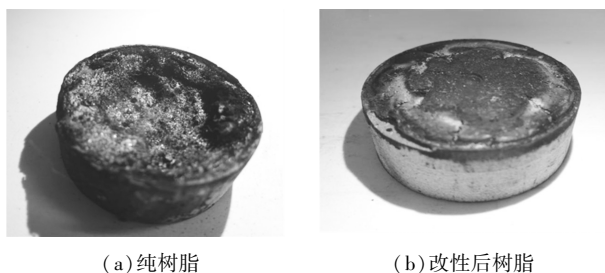


图6 氧乙炔烧蚀后样品照片

为了更好的理解填料的添加对不饱和聚酯耐烧蚀性能的影响,采用扫描电镜(SEM)对纯不饱和树脂

和添加碳纤维及(联二脲+磷酸密胺盐)复合填料的UP复合材料氧乙炔烧蚀后烧蚀层内外表面进行分析,结果如图7所示。由图7可以看出,烧蚀后残渣内外表面均结构疏松、不致密、成炭率较低。添加碳纤维和联二脲+磷酸密胺盐复合填料的不饱和树脂烧蚀后残渣外表面[如图7(b)所示]则更为平整、致密,内表面[如图7(d)所示]呈蜂窝状,这主要是联二脲受热分解会产生难燃性气体,并且纤维交错分别在残炭中形成骨架结构,对炭层起到支撑作用,提高了炭层的强度。这种烧蚀炭层结构有助于隔绝燃烧时基体内外氧气和热量的传递,保护内层基体,减缓包覆层燃烧速率,提高耐烧蚀性能。

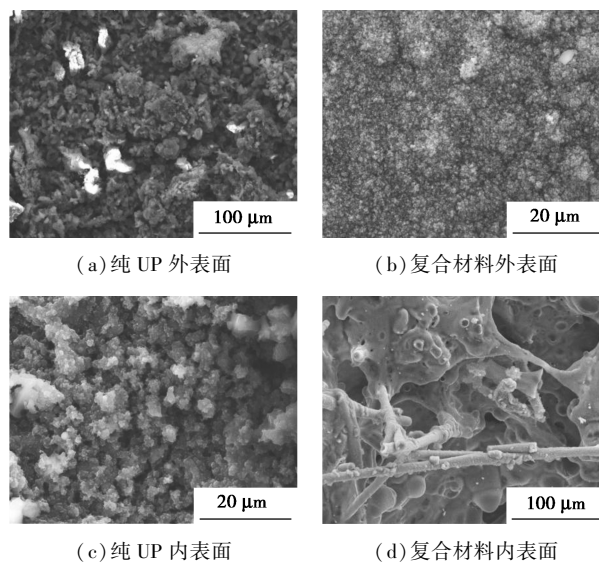


图7 氧乙炔烧蚀后纯树脂和复合材料外表面和内表面SEM照片

#### 2.5 发动机试验结果

用耐烧蚀改性后不饱和聚酯(不饱和聚酯树脂100g,4mm碳纤维3g、(联二脲+磷酸密胺盐)复合物30g)配制包覆层胶料,包覆某改性双基推进剂燃气发生器,试验结果表明,燃气发生器工作正常,压力-时间曲线平稳。燃气发生器工作完成后包覆层残留壳体完整,包覆层壳体残留率达90%(未改性的不饱和聚酯包覆层残留率小于80%,且残留壳体不完整),表明复合改性包覆层在发动机工作时耐烧蚀性能优良。

### 3 结论

(1)功能填料对不饱和聚酯耐烧蚀性能改善作用明显,随着(联二脲+磷酸密胺盐)复合物和碳纤维质量的增加,不饱和聚酯复合材料线烧蚀率逐渐

(下转第179页)

随着油胺摩尔分数的增加,铜物种的分散性增大,逐渐形成中空结构。但是,过量的油胺改性将导致铜表面积不均匀,比表面积减小,使催化性能下降。结果表明适量引用油胺改性的催化剂不但可以更好地稳定纳米粒子,同时也可以提高对乙醛的选择性,较优的油胺摩尔比为1:8,此时乙醇转化率为51.1%,乙醛选择性为83.2%。

### 参考文献

- [1] Freitas I C, Damyanova S, Oliveira D C, *et al.* Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO<sub>2</sub> catalyst for ethanol dehydrogenation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 381: 26–37.
- [2] Witzke M E, Dietrich P J, Ibrahim M Y, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(3): 597–600.
- [3] Cassinelli W H, Martins L, Passos A R, *et al.* Back cover: Correlation between structural and catalytic properties of copper med on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction [J]. *Chemcatchem*, 2015, 7: 1720–1720.
- [4] Witzke M E, Dietrich P J, Ibrahim M Y S, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(3): 597–600.

(上接第175页)

降低,短切纤维长度越大,线烧蚀率降低越明显。复合材料的拉伸强度随功能填料的增加呈现先增大后减小趋势。综合不饱和聚酯复合材料耐烧蚀和力学性能,配方不饱和聚酯100份、(联二脲+磷酸密胺盐)复合物30份、4 mm碳纤维3份的复合体系具有最佳性能。

(2)通过对复合材料耐热性能和烧蚀残余物形貌表征表明,功能填料的添加可以提高复合材料的成炭性,在复合材料表面覆盖一层致密的“碳盔”,联二脲和磷酸密胺盐受热释放出不可燃性气体,碳纤维对残炭起到良好固定效果,这些作用均提高了树脂基体的阻燃和耐烧蚀性能。

(3)将改性后不饱和聚酯体系用于包覆层,包覆某改性双基推进剂燃气发生器,试验结果表明,燃气发生器工作正常,燃气发生器工作完成后包覆层残留壳体完整、残留率高。

### 参考文献

- [1] 王铮,胡永强.固体火箭发动机[M].北京:宇航出版社,1993.

- [5] Furdala K L, Tilley T D. An efficient, single-source molecular precursor to silicoaluminophosphates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(41): 10133–10134.
- [6] Yue H, Zhao Y, Zhao S, *et al.* A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2339.
- [7] Wang Y, Wang G, Wang H, *et al.* One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres [J]. *Chemical Communications*, 2008, (48): 6555–6557.
- [8] 杨文龙,赵玉军,王胜平,等.铜硅催化剂中层状硅酸铜的形成过程[J].*化学工业与工程*, 2016, 33(1): 1–5.
- [9] 杨盼盼,张凡,刘媛,等.反相微乳液法制备甲醇合成的铜基催化剂[J].*现代化工*, 2019, 39(5): 139–142.
- [10] Mourdikoudis S, Liz-Marzán, Luis M. Oleylamine in nanoparticle synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9): 1465–1476.
- [11] Ren Y, Ding R, Yue H, *et al.* Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture [J]. *Applied Energy*, 2017, 198: 250–260.
- [12] Ma X, Chi H, Yue H, *et al.* Hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol over mesoporous Cu-MCM-41 catalysts [J]. *Aiche Journal*, 2013, 59(7): 2530–2539.
- [13] Platzman, Ilia, Brener, *et al.* Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(112): 1101–1108.
- [14] Wang Q, Qiu L, Ding D, *et al.* Performance enhancement of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol through zinc incorporation [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 108: 68–72. ■

- [2] 詹惠安,郑邯勇,赵文忠,等.填料对推进剂用RTV-2硅橡胶包覆材料性能的影响[J].*固体火箭技术*, 2010, 33(4): 463–466.
- [3] 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.
- [4] 史爱娟,刘晨,张伟.纳米填料对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响[J].*化工新型材料*, 2017, 45(3): 122–123, 127.
- [5] 边城,张艳,时艺娟,等.固体推进剂包覆技术研究进展[J].*火炸药学报*, 2019, 42(3): 213–222.
- [6] 张伟,王吉贵.纳米填料在不饱和聚酯(UP)包覆层改性中的应用前景[J].*火炸药学报*, 2005, 28(3): 37–40.
- [7] 皮文丰,王吉贵.包覆红磷在UPR包覆层耐烧蚀改性中的应用[J].*火炸药学报*, 2009, 32(3): 54–57.
- [8] 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.
- [9] 杨士山,刘晨,张伟.MMT/UPR包覆材料分散工艺研究[J].*化工新型材料*, 2015, 43(10): 154–156.
- [10] 杨士山,张伟,王吉贵.功能添加剂对不饱和聚酯包覆剂黏度和凝胶时间的影响[J].*火炸药学报*, 2011, 34(4): 75–77, 82.
- [11] Wang D, Kan Y, Yu X, *et al.* In situ loading ultra-small Cu<sub>2</sub>O nanoparticles on 2D hierarchical TiO<sub>2</sub>-graphene oxide dual-nanosheets: Towards reducing fire hazards of unsaturated polyester resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 504–512. ■