

H-46A结构参数对推进剂性能的影响

刘 启 本

摘 要

H-46A系低分子端羟基聚丁二烯粘合剂, 本文从理论上分析了H-46A的结构参数, 尤其是官能度, 分子量分布等对推进剂性能的影响, 并根据自由基聚合机理, 分析了产生不同羟基结构类型, 不同官能度和不同分子量分布的原因及其控制方法。基于88%固体含量的推进剂配方, 较深入的研究了H-46A的结构参数对其推进剂性能的影响规律, 并定量的描述了聚合物凝胶官能度, 分子量分布和羟值等参数与推进剂力学性能和工艺性能的关系。

本报告为H-46A粘合剂生产的质量控制提供了可靠的依据和方法, 并为H-46A丁羟推进剂的配方研究提供了依据。

一、引 言

端羟基聚丁二烯(HTPB)是以丁二烯为主链的一种聚合物, 早在1954年国外已成功的用过氧化氢为引发剂合成了该类聚合物。到六十年代中期美国大西洋富田公司公布了大量的合成HTPB的报告^[25]。但在六十年代以前用HTPB作推进剂粘合剂的研究却很少, 大都是民用产品。直到七十年代中期以前, 在国外, 特别是美国固体导弹型号上使用的推进剂大都是以端羧基聚丁二烯(CTPB)为粘合剂的丁腈推进剂, 或以端羧基聚丁二烯 丙烯腈(PBAN或CTBN)为粘合剂的丁腈推进剂。随着大型固体火箭发动机研制工作的发展, 丁腈或丁腈羧推进剂已不能满足大型发动机对高固体含量推进剂力学性能和工艺性能的要求。由于HTPB的粘度低, 价格便宜, 能满足大型发动机的使用要求, 因此从六十年代后期到七十年代初, 对丁羟推进剂的研究工作引起了普遍的重视。但在其研究工作的初期, 遇到了使用期短, 批与批重现性差, 高温应力与低温应变不平衡等缺点, 因此开展了对HTPB的性能和固化剂的研究工作。为了改善HTPB聚合物性能, 在LPC^[1-3]的主持下进行了大量的研究工作, 并认为导致丁羟推行剂的上述缺点, 是由于所使用的R-45M粘合剂的低分子量, 高官能度和高反应活性所致。所以开展了对R-45M的改进工作, 即通过对R-45M的分级和改变合成工艺, 进行了大量的实验研究以期改变其使用性能。但结果说明, 即使将聚合物官能度控制在2.0~2.6, 分子量在1850—5840范围内, 其中任何一种产品的性能均没有超过R-45M, 此后未见到有关R-45M的改进的工作的公开报道。但是关于丁羟推进剂的研究工作的报道逐渐增多。由于异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的研究工作和采用^[18-19, 21], 基本上解决了丁羟推进剂的使用期问题。通过对丁羟推进剂的性能研究^[4-9, 13-14, 16], 大大改善了力学性能, 老化性能和重现性。从而美国在七十年代后期, 将丁羟推进剂用于大型($\phi 2.13$ 米)发动机研制工作并取得了预期的效果^[10-12], 在战术导弹和航天飞机上也都相继采用了丁羟推进剂^[8, 17, 23]。到七十年代末美国关于丁羟推进剂的研究工作比较成熟, 美国在最新大型导弹“MX”上采用

了固体含量88%的丁羟推进剂^[18-19]其力学性能达到了相当高的水平^[22]。

我们在丁羟粘合剂和推进剂方面的研究工作比国外晚，根据笔者所了解的情况，当时是以中羟值HTPB合成及其推进剂研究为主。中羟值与高羟值HTPB相比，前者粘度高，给高固体含量推进剂研究工作造成了工艺困难。为了充分发挥丁羟粘合剂粘度低，可以充填高固体含量的优点，我们合成了一种命名为H-46A的低分子量的丁羟粘合剂。为了研究其使用性能，我们采用88%固体含量的推进剂配方，对不同合成规模（5升，50升，1000升）的胶进行了大量的实验研究。尤其是研究了H-46A的结构参数对推进剂性能的影响规律及控制这些结构参数的聚合条件，并给出了定量描述。其结果说明，推进剂的力学性能严格受粘合剂的分子量分布，官能度和羟值等约束。

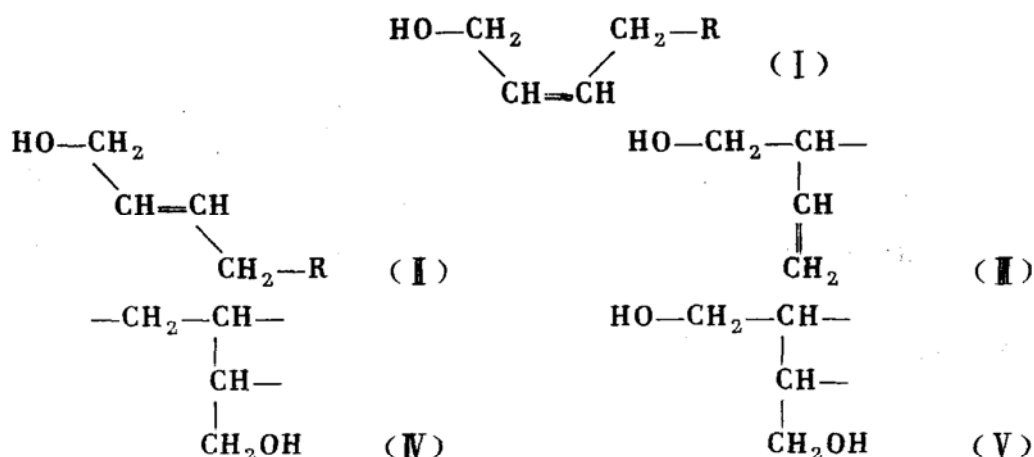
我们的研究工作为将H-46A用于固体导弹型号上提供了依据。

二、H-46A的性能研究

（一）理论分析

与H-46A结构有关的性能参数主要包括分子量及其分布，官能度及其分布，官能团结构类型及其分布，羟值，微观结构和粘度等。粘度是与聚合物结构有关的一项综合技术指标，即与分子量及其分布，官能度和微观结构等有关。从这些结构参数对推进剂性能影响看，粘度主要是影响推进剂工艺，而其它诸项参数除影响工艺性能外，还影响力学性能。

根据过氧化氢自由基聚合机理，至少可以得到五种不同类型羟基的HTPB，



由于空间效应，（IV）与（V）两种类型较少，这两种类型引发反应活化能很高。这一点可以通过实验得到证明，即聚合温度升高时，产物粘度增大，这是因为温度升高引起枝化反应，从而导致（IV）与（V）两种类型增多。聚合时间延长得到同样的结果。另外，（VI）与（V）两种类型是形成聚合物官能度大于2的主要原因，这种高官能度聚合物固化后的网络结构交联点之间距离的不均一性，对力学性能有一定影响，对推进剂的工艺性能也不利，因此在聚合过程中必须严格控制反应条件，特别是反应温度和反应时间从而控制聚合物的分子量分布和官能度。下面详细讨论聚合物结构参数对其推进剂的性能的影响。

（二）H-46A结构参数与推进剂性能的关系

1. 分子量分布对力学性能的影响

我们的实验结果证明，推进剂的力学性能随粘合剂的D值增大而降低，因此说D值是粘合剂的一项重要指标。而D值严格受聚合条件的约束。

粘合剂D值与力学性能的关系的实验结果列于表1, 由表中数据可看出, 对于三种不同聚合规模合成的胶存在一个共同的规律, 即推进剂的断裂伸长率 ϵ_b 随D值的增大而降低, 这种规律可通过图1, 2, 3及方程(1), (2), (3)来表征, 经计算可知, 当 $D \leq 1.7$ 时, $\epsilon_b \geq 50\%$ 。

由聚合反应机理可知, D值受聚合条件的影响, 特别是反应时间和反应温度。

(1) 聚合时间对D值的影响

在聚合温度一定和最佳引发剂浓度的条件下, 聚合时间对D值的影响如表2所示, 我们将这种规律用图4及方程(4)表示, 可知, 当聚合温度在 117°C 时(引发剂浓度取最佳值)可通过聚合反应时间来控制D值, 由计算可知, 当反应时间 $t \leq 2.7$ 小时, $D \leq 1.70$ 。

(2) 聚合温度对D值的影响

图5表示在聚合时间一定和引发剂浓度取最佳值的条件下, 聚合温度对D值的影响由方程(5)可计算出, 当 $T \leq 117^\circ\text{C}$ 时, $D \leq 1.70$ 。

上述说明聚合物分子量分布严格受聚合条件的影响, 因此为了得到高力学性能, 必须严格控制聚合条件, 从而控制D值。

2. 凝胶官能度对力学性能的影响。

前面分析指出, 聚合物官能度大于2的主要原因是(IV)和(V)两种官能团类型的存在, 这种使固化后网络结构的不均一性导致了力学性能的恶化。官能度对力学性能影响的实验结果列于表3和图6, 7, 8及方程(6), (7), (8)。

表*1 D值与推进剂力学性能关系

编 号	釜	HTPB	D	20℃			-40℃			70℃		
				s_m	ϵ_m	ϵ_b	s_m	ϵ_m	ϵ_b	s_m	ϵ_m	ϵ_b
HP-83-354	5 升	H83-5-混-1	1.67	774	51.7	52.9	1810	53.7	58.2	343	50.4	50.4
HP-83-409		H83-5-81	1.76	794	43.4	46.3	1230	42.9	45.0	333	41.4	44.2
HP-84-24		H83-5-82	1.86	764	35.7	35.7	1330	33.7	36.1	284	22.4	23.7
HP-84-19	50升	H83-12-17	1.60	617	57.9	59.5	1140	59.3	68.7	196	62.7	62.7
HP-84-34		H83-12-14	1.68	598	52.2	58.7	1550	54.2	59.1	225	48.4	57.7
HP-84-26		H83-12-10	1.70	696	49.6	52.2	1740	56.3	63.5	333	49.1	54.0
HP-84-52		H83-12-20	1.73	647	49.7	52.2	1550	52.2	56.2	284	51.1	55.8
HP-84-50		H83-12-13	1.77	666	41.8	47.0	1570	44.3	49.6	255	43.0	48.6
HP-84-29		H83-12-11	1.84	666	41.0	44.8	1070	39.1	43.5	284	34.4	37.2
HP-84-164	1000升	P-84-10	1.67	608	51.1	53.7	1720	56.5	64.8	225	53.8	56.5
HP-84-165		P-84-05	1.69	617	48.3	50.4	1510	45.1	47.5	294	54.0	55.0
HP-84-149		P-84-08	1.88	735	38.1	40.3	1540	33.7	37.3	353	27.2	34.1
HP-84-179		P-84-13	1.89	686	34.0	37.7	1170	36.5	38.7	216	18.7	19.7

* 本报告中 s_m 所用单位为KPa

由这些结果的定量描述可看出凝胶官能度对力学性能有明显的影 响, 即 $\bar{f}_g$ 值增大时, 力学性能降低。由计算可知, 当 $\bar{f}_g \leq 2.4$ 时, $\varepsilon_b \geq 50\%$, 因此在聚合过程中必须严格控制反应条件, 以控制 $\bar{f}_g$ 在较低的范围 内。

3. 羟值对力学性能的影响

羟值与官能度是以不同的定义来描述丁羟粘合剂中羟基含量的概念, 因此它们对推进剂力学性能的影响规律应当是一致的, 实验结果如图 9, 10 及表 4 所示, 同样可用方程 (9), (10) 定量的描述羟值对力学性能的影响。

由上述结果可知道, 这些规律与图 6, 7, 8 是一致的。

4. 官能度对工艺性能的影响

表 2 聚合条件对力学性能的影响

编 号	HTPB	聚合条件		D	20℃			- 40℃			70℃		
		T	h		s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b
HP-83-354	H 83-5-混-1	117	2.5	1.67	774	51.7	52.9	1810	53.7	58.2	343	50.4	50.4
HP-83-409	H 83-5-81	117	3.0	1.76	794	43.4	46.3	1230	42.9	45.0	333	41.4	44.2
HP-84-24	H 83-5-82	117	3.5	1.86	764	35.7	35.7	1330	33.7	36.1	284	22.4	23.7
HP-83-407	H 83-5-87	110	2.5	1.60	1110	46.7	49.1	2400	55.3	59.4	539	52.8	55.6
HP-83-431	H 83-5-86	115	2.5	1.67	1030	40.2	41.3	1610	42.7	44.3	451	41.7	41.7
HP-83-378	H 83-5-85	120	2.5	1.75	1010	35.7	35.7	2060	34.8	38.1	480	26.7	26.7

表 3 官能度对力学性能的影响

编 号	釜	HTPB	$\bar{f}_g$	20℃			- 40℃			70℃		
				s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b
HP-83-354	5 升	H 83-5-混-1	2.39	774	51.7	52.9	1810	53.7	58.2	343	50.4	50.4
HP-83-409		H 83-5-81	2.69	794	43.4	46.3	1230	42.9	45.6	333	41.4	44.2
HP-84-24		H 83-5-82	3.44	764	35.7	35.7	1330	33.7	36.1	284	22.4	23.7
HP-84-164	1000 升	P-84-10	2.32	608	51.1	53.7	1720	56.5	64.8	225	53.8	56.5
HP-84-165		P-84-05	2.41	617	48.3	50.4	1510	45.1	47.5	294	54.0	55.0
HP-84-149		P-84-08	2.64	735	38.1	40.3	1540	33.7	37.3	353	27.2	34.1
HP-84-19	50 升	H 83-12-17	2.33	617	57.9	59.5	1140	59.3	68.7	196	62.7	62.7
HP-84-34		H 83-12-14	2.34	598	52.2	58.7	1550	54.2	59.1	225	48.4	57.7
HP-84-52		H 83-12-20	2.43	647	49.7	52.2	1550	52.2	56.2	284	51.1	55.8
HP-84-26		H 83-12-10	2.45	696	49.6	52.2	1740	56.3	63.5	333	49.1	54.0
HP-84-29		H 83-12-11	2.69	666	41.0	44.8	1070	39.1	43.5	284	34.4	37.2

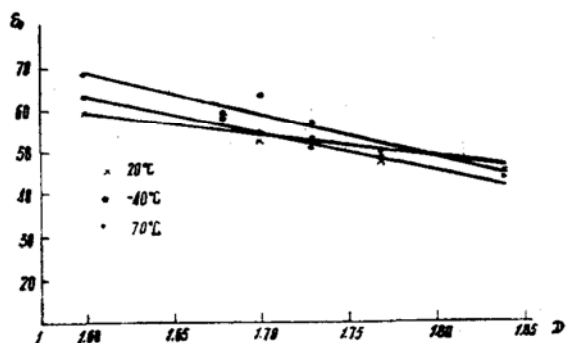


图1 ε_b 与 D 的关系 (5l)

方程(1): 20°C $\varepsilon_b = 205 - 90.89D$
 -40°C $\varepsilon_b = 251 - 116D$
 70°C $\varepsilon_b = 289 - 142D$

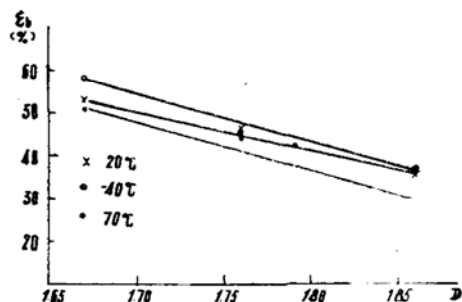


图2 ε_b 与 D 的关系 (50l)

方程(2): 20°C $\varepsilon_b = 170 - 68.4D$
 -40°C $\varepsilon_b = 243 - 108D$
 70°C $\varepsilon_b = 231 - 104D$

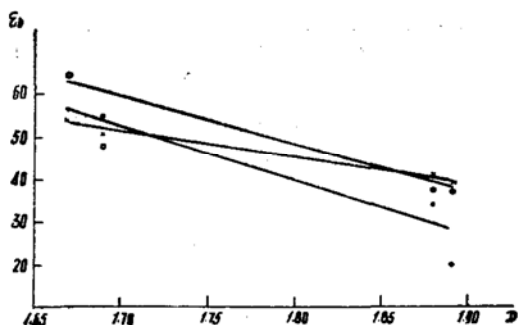


图3 ε_b 与 D 的关系 (1000l)

方程(3): 20°C $\varepsilon_b = 152 - 59.5D$
 -40°C $\varepsilon_b = 225 - 100D$
 70°C $\varepsilon_b = 237 - 108D$

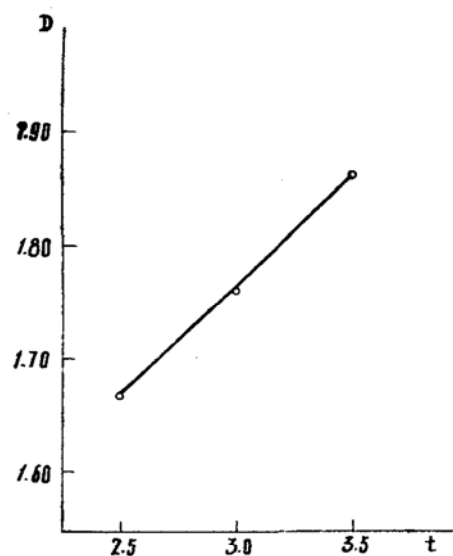


图4 D 与 t 的关系

方程(4): $D = 1.20 + 0.190t$

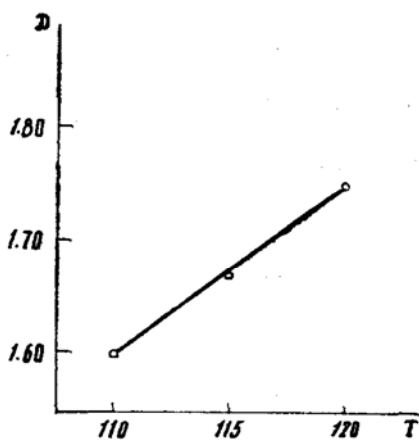


图5 D 与 T 的关系

方程(5): $D = 0.015T - 0.052$

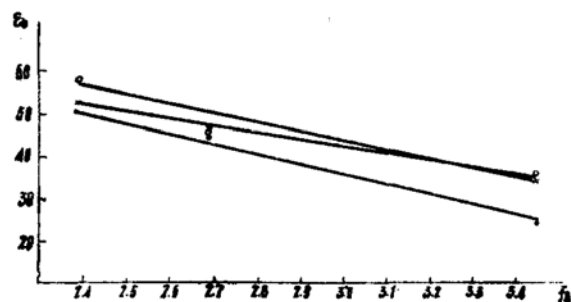


图6 ε_b 与 $\bar{f}_g$ 的关系(5l)

方程(6): 20°C $\varepsilon_b = 90.3 - 15.9\bar{f}_g$
 -40°C $\varepsilon_b = 102 - 19.4\bar{f}_g$
 70°C $\varepsilon_b = 113 - 25.8\bar{f}_g$

凝胶点官能度不仅对推进剂的力学性能有很大的影响,而且对工艺性能也有显著的影响。我们重点讨论凝胶点官能度对药浆初始粘度及其增长速率的影响。实验结果如表5所示,我们可以看出药浆初始粘度随凝胶点官能度增大而增大,其规律如图11所示。由图11可知, $\bar{f}_g$ 对药浆初始粘度的影响很好的遵循方程(11),由表5还可看出,药浆粘度增长速率随凝胶点官能度的增大而增大,其规律由指数方程可看出,即其底数随 $\bar{f}_g$ 增大而增大,这是一种较复杂的数学关系。

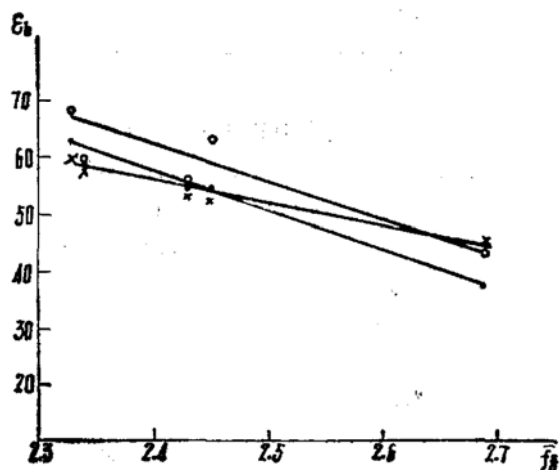


图7 ε_b 与 $\bar{f}_g$ 的关系(50l)

方程(7): $20^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 151 - 39.7\bar{f}_g$
 $-40^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 199 - 57.4\bar{f}_g$
 $70^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 212 - 64.6\bar{f}_g$

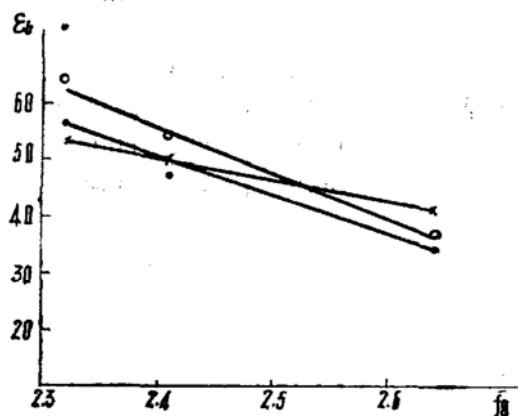


图8 ε_b 与 $\bar{f}_g$ 的关系(1000l)

方程(8): $20^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 152 - 42.3\bar{f}_g$
 $-40^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 241 - 77.7\bar{f}_g$
 $70^{\circ}\text{C} \quad \varepsilon_b = 231 - 74.1\bar{f}_g$

表4 羟值对力学性能的影响

编 号	釜	HTPB	[OH] × 10 ⁴	20℃			-40℃			70℃		
				s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b	s_m	ε_m	ε_b
HP-83-354	5 升	H 83-5-混-1	6.72	774	51.7	52.9	1810	53.7	58.2	343	50.4	50.4
HP-83-383		H 83-5-75	6.92	784	48.4	51.6	1830	51.6	59.1	343	45.1	48.8
HP-83-409		H 83-5-81	7.09	794	43.4	46.3	1230	42.9	45.0	333	41.4	44.2
HP-83-412		H 83-5-71	7.38	774	35.3	37.4	1210	32.9	35.7	353	27.5	29.1
HP-83-24		H 83-5-82	7.64	764	35.7	35.7	1330	33.7	36.1	284	22.4	23.7
HP-84-19	50升	H 83-12-17	5.63	617	57.9	59.5	1140	59.3	68.7	196	62.7	62.7
HP-84-90		H 83-12-20	5.79	647	52.9	58.3	1650	54.2	66.7	323	50.9	55.4
HP-84-26		H 83-12-10	6.41	694	49.6	52.2	1740	56.3	63.5	333	49.1	54.0
HP-84-48		H 83-12-14	6.61	647	49.3	53.7	1310	39.3	43.8	225	53.0	57.1
HP-84-50		H 83-12-13	6.86	666	41.8	47.0	1570	44.3	49.6	255	43.0	48.3
HP-84-26		H 83-12-11	7.20	666	41.0	44.8	1070	39.1	43.5	284	34.4	37.2

表5 官能度对药浆粘度的影响

HTPB	$\bar{f}_g$	药浆粘度 (50℃、Pa·S)				R	方 程
		1	3	5	6		
P-84-10	2.32	294.5	414.1	651.5	736.2	0.9968	$\eta = 241.4 \times 1.209t$
H84-50-混-1	2.39	331.5	568.8	695.7	769.4	0.9673	$\eta = 304.9 \times 1.178t$
H83-25-混-4	2.52	358.9	590.8	1078.7	1384.0	0.9992	$\eta = 268.7 \times 1.315t$
H83-25-混-3	2.60	362.6	681.0	1121.0	1141.1	0.9982	$\eta = 284.3 \times 1.315t$
P-84-08	2.64	427.2	957.6	2401.3	3874.6	0.9993	$\eta = 266.6 \times 1.555t$
P-84-13	3.35	541.4	1156.5	2614.9		0.9998	$\eta = 361.7 \times 1.482t$

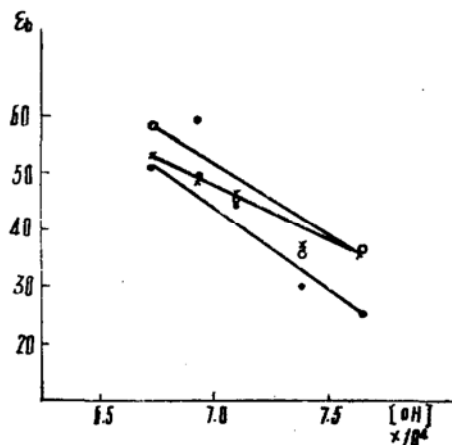


图9 ε_b 与 $[\text{OH}]$ 的关系 (51)
 方程(9): 20℃ $\varepsilon_b = 196 - 21.1[\text{OH}]$
 -40℃ $\varepsilon_b = 253 - 28.9[\text{OH}]$
 70℃ $\varepsilon_b = 270 - 32.3[\text{OH}]$

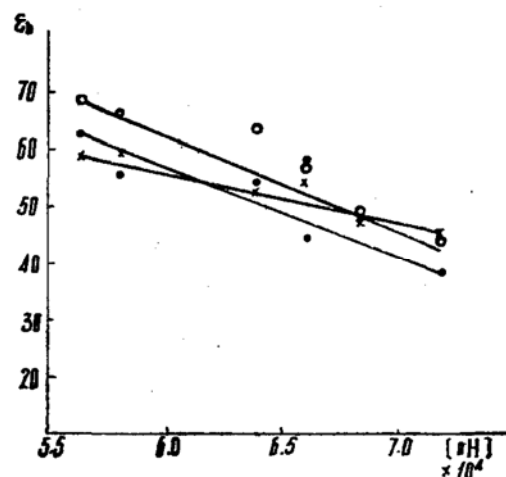


图10 ε_b 与 $[\text{OH}]$ 的关系 (501)
 方程(10): 20℃ $\varepsilon_b = 113 - 9.35[\text{OH}]$
 -40℃ $\varepsilon_b = 164 - 16.9[\text{OH}]$
 70℃ $\varepsilon_b = 131 - 12.3[\text{OH}]$

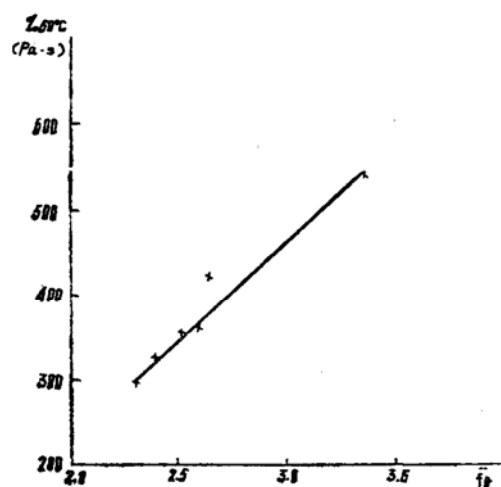


图11 $\bar{f}_g$ 对 η_0 的影响
 方程(11): $\eta_0 = 229.8\bar{f}_g - 220$

由上述可知, 将聚合物的凝胶点官能度控制在较低范围内, 不仅对提高推进剂力学性能是重要因素, 而且对降低推进剂粘度和延长使用期也是非常必要的措施。

四、结 论

从理论上分析了丁羟胶的结构参数对推进剂性能的影响, 通过大量的实验确立了H-46 A的凝胶官能度 $\bar{f}_g$, D值和羟值等参数对推进剂力学性能的影响规律及凝胶官能度对工艺性能的影响规律, 并用数学方程定量的描述了这些函数关系。为了提高推进剂的力学性能和工艺性能, 必须严格控制聚合条件, 以将 F_g 、D及羟值等参数控制在较低的范围内。

参 考 文 献

- (1) Baumgartner W.E.etal; AD.760, 579, 1973.
- (2) Allen W.D.; AD.746, 338, 1972.
- (3) Baumgartner W.E.etal; AD.750, 551, 1972.
- (4) Flanigan D.A.; AD.781, 804, 1973.
- (5) Grant Thompson etal; AD.786, 472, 1974.
- (6) Smith P.L.; AIAA-71-708, 1971.
- (7) Grant Thompson etal; AD.779, 817, 1974.
- (8) Mc Gee L.etal; AIAA-78-173, 1978.
- (9) Philip H.G.; AIAA-78-1231, 1978.
- (10) Terry V.O.etal; AD-A-051, 133, 1977.
- (11) Terry V.O.etal; AD-A-052, 774, 1977.
- (12) Terry V.O.etal; AD-A-077, 961, 1979.
- (13) Marsh H.E.etal; AIAA-71-654, 1971.
- (14) Nema S.K.etal; AIAA-77-932, 1977.
- (15) Williams F.A.etal; Fundamental aspects of solid propellant rockets. NATO, 1969.
- (16) Layton L.H etal; AIAA-80-1273, 1980.
- (17) Ellis R.A.etal; AIAA-80-1270, 1980.
- (18) Hilden J.etal; AIAA-80-1182, 1980.
- (19) Fleisschman T.T.etal; AIAA-80-1183, 1980.
- (20) Slenson R.; AD-A028,746.
- (21) Renay Y.Y.etal; J.Appl.Polym.Sci., 20(4), 1117-24, 1976.
- (22) Dykstra P.R., JANNAF Propulsion Meeting Vol.I., 1981.
- (23) Vogl C.W.etal; AIAA-81-1417, 1981.
- (24) 鲁念惠: 固体推进剂技术, 3, 1983.
- (25) 刘启本: 固体推进剂技术, 2, 1981.