

硝胺复合推进剂抗撕裂 性能的研究*

张 仁 彭网大 朱 慧 杜 利 朱会田

(国防科技大学材料科学与应用化学系, 长沙, 410073)

摘 要: 以 AP/RDX/HTPB 复合固体推进剂为对象, 研究了撕裂速率、添加剂类型、贮存老化等因素对推进剂撕裂性能的影响。实验结果表明, 撕裂速率加大使推进剂断裂能升高; 不同的添加剂对推进剂的断裂能有不同的影响; 键合剂使断裂能升高; 推进剂老化一段时间后断裂能降低。

主题词: 硝胺推进剂, 端羟基聚丁二烯推进剂, 撕裂试验

分类号: V435.21, TQ323.8

AN INVESTIGATION ON TEARING CHARACTERISTICS OF NITRAMINE COMPOSITE PROPELLANT

Zhang Ren Peng Wangda Zhu Hui Du Li Zhu Huitian

(Department of material Science and Applied Chemistry,
National University of Defense Technology, Changsha, 410073)

Abstract: The effects of tearing rate, type of additives, aging etc. on tearing characteristics of AP/RDX/HTPB composite propellant are investigated. The experimental results show that increasing tearing rate can increase fracture energies of propellant; bonding agent can increase fracture energies of propellant; aged propellant has lower fracture energies.

Keywords: Nitramine propellant, Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Tear test

1 引 言

通常均采用极限强度、延伸率以及模量来表征复合固体推进剂的力学性能。但这些参数

* 本文 1993 年 6 月 10 日收到

不如表征抗撕裂性能的参数对材料的内部变化敏感。断裂能是表征抗撕裂性能的参数,它与试样的形状与尺寸无关,因而是表征材料特性的重要性能参数^[1]。

在撕裂试验中,通常采用的试样是如图 1 所示的“裤腿”型试样^[2~5]。对这种“裤腿”型试样,Rivlin R S 等^[2]和 Anderton G E 等^[3]通过不同的途径得出了如下表征方程:

$$r = \lambda f/t - w_{\lambda} A_0/2t \quad (1)$$

其中, r ——断裂表面能, f ——撕裂力, λ ——延伸率, w_{λ} ——与延伸率 λ 相对应的单位体积贮存能量, A_0 ——负荷面积, t ——试样厚度。由方程(1)可以看出,断裂表面能 r 可以通过撕裂力 f 、延伸率 λ 以及对应延伸率的单位体积贮存能 w_{λ} 求得。

当试样应变较小时, $\lambda \approx 1$, $w_{\lambda} A_0/2t$ 与 $\lambda f/t$ 相比可以忽略,方程(1)可以简化为:

$$r = f/t \quad (2)$$

这个简单的方程表示在试样所贮内能不太大时,力 f 所作的功全部用于撕裂过程,即用于裂纹尖端材料的形变与新表面的形成。

利用方程(1),根据撕裂试验得到的力-形变曲线,就可求出三种不同的断裂能^[3]:(1)初始断裂能 r_i ,将产生初始断裂时所需的力代入即可求得;(2)增长断裂能 r_p ,将裂纹稳定增长阶段力的平均值代入即可求得;(3)断裂功 r_F ,由完全撕裂试样所需的全部能量与最终形成的断面面积之比求得。

本文将根据上述原理,以 AP/RDX/HTPB 复合推进剂为研究对象,研究撕裂速率、添加剂的类型、贮存老化等因素对推进剂抗撕裂特性的影响。

2 实 验

2.1 推进剂的制备

本研究所用的推进剂为 AP/RDX/HTPB 复合推进剂,其配方组成如表 1 所示。推进剂制备采用卧式捏合机,一次制药量为 1kg,药料混合、固化温度均为 $50 \pm 1^\circ\text{C}$,固化时间为 7 天,药浆浇注真空度为 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

表 1 AP/RDX/HTPB 复合推进剂配方组成

组分名称	AP	RDX	Al	HTPB/MAPO/TDI 系统	KZ
含量 (%)	39	38	8	12.5	2.5
注	添加剂均为外加 0.25%				

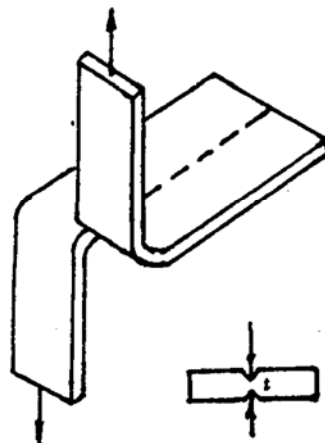


图 1 用于测定断裂能的“裤腿”型试样

2.2 推进剂抗撕裂性能的测定

将固化后的推进剂块先切成长7cm宽2cm厚0.2cm的薄片,再用刀片沿试样中心线在其两面各画一条长4cm的线。从最初切割的顶端起沿所画的中心线,在试样两面用刀刃刻出“V”型导向槽。试样用于撕裂的厚度约为原厚度的75%,厚度的精确尺寸可用主体显微镜观测。在每个试样上沿横向每隔0.5cm用记录笔作一个横线标记,以便计算试样的延伸率。

撕裂试验在DL-1000B型电子拉力机上进行,拉伸温度为 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。在拉伸时,用笔记下初始断裂点,并记下对应于记录笔标记的断裂增长期。图2为一种带有标记的典型的 $f-L$ 曲线。 λ 的平均值即是变形长度与未变形长度的比值,这可从图上所测距离与试样上相应距离的2倍的比值求得。

单位体积的贮存能可由下列方程求得:

$$w_{\lambda} = E(\lambda - 1)^2/2 \quad (3)$$

其中, E 为杨氏模量,该值可用常用的哑铃型试样在拉伸速率为50mm/min时测得。

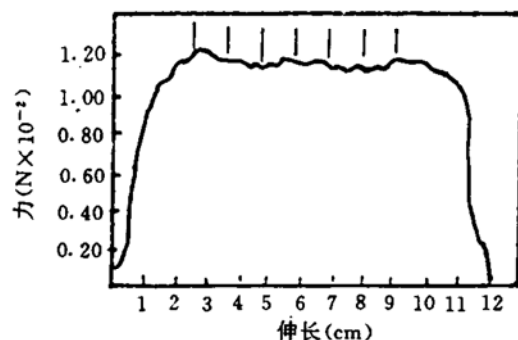


图2 由带标尺的试样测得的典型力-伸长曲线

3 实验结果与讨论

3.1 撕裂速率对推进剂断裂能的影响

四种撕裂速率(20mm/min, 50mm/min, 100mm/min和200mm/min)的试验结果如图3所示。由图3可见,随着撕裂速率的加大,即力的作用时间缩短,推进剂的断裂能呈逐渐增大的趋势。其原因与复合推进剂材料本身的组成结构有关。当撕裂速率很大时,力的作用时间很短,推进剂粘弹基体的分子既不可能出现大规模的平移滑动,也没有足够的时间来使分子链段重新取向。因此,外力需要消耗大量的功才能使被试验材料形成裂纹和实现裂纹的扩展。相反,在撕裂速率很低时,粘弹基体的分子有足够的时间发生相应的运动或形变,外力不需消耗太大的功就可能使推进剂产生裂纹和实现裂纹扩展。

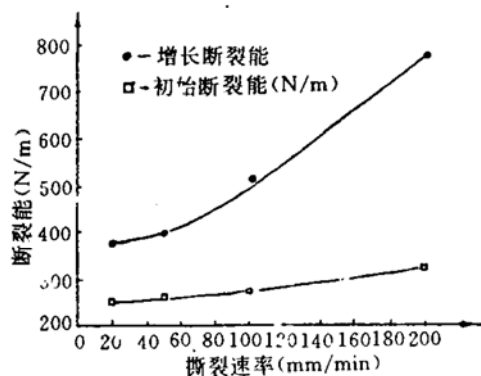


图3 推进剂断裂能与撕裂速率的关系

3.2 添加剂类型对推进剂断裂能的影响

研究中应用了三种类型的添加剂,羟基二茂铁、硅氧烷类二茂铁和羟基二茂铁与B503-6键合剂的混合物(混合比为羟基二茂铁/键合剂=2.4:1),测试结果如表2所示。由表2可见,在添加剂含量相同的情况下,不同的添加剂,会给推进剂的抗撕裂性能带来差异。这是由于添加剂的不同官能团,推进剂中固体颗粒与粘合剂基体的界面粘接性能带来不同的影响。特别是加入键合剂的推进剂,由于键合剂能在推进剂的填料颗粒与粘合剂基体间形成高模量

层,因而明显的提高了推进剂的抗撕裂能力,故相应的断裂能提高。由表 2 还可看出,推进剂的粘附指数越接近于 1 时,其抗撕裂能力越强。

表 2 添加剂对 AP/RDX/HTPB 推进剂断裂能的影响

推进剂配方 测试结果 (N / m) 表征参数名称	基础配方/羟基二茂铁	基础配方/羟基二茂铁与键合剂	基础配方/硅氧烷类二茂铁	基础配方
初始断裂能 r_1	280	326	272	243
增长断裂能 r_P	546	664	440	370
断裂功 r_F	653	767	560	432
粘附指数 φ	1.071	1.034	1.105	1.210

3.3 老化对推进剂断裂能的影响

推进剂的老化是将制备好的试样存放在 80℃ 的老化箱中,然后按预定时间间隔取出进行试验。本试验选择了 AP/RDX/HTPB 推进剂基础配方(如表 1 所示)和基础配方加键合剂的配方,其测试结果如图 4 所示。由图 4 可见,在老化初期推进剂断裂能随时间增长而加大,到 20 天左右各种断裂能达到最大值,其后开始下降。约到 40 天时,断裂能已低于未老化推进剂的断裂能。在 40 天以后,断裂能仍继续降低,但逐渐趋于平缓。出现上述实验结果的主要原因是复合推进剂在老化初期出现后固化,经过一段时间后,这种后固化反应基本完成,而氧化剂的分解产物使粘合剂基体的大分子发生氧化降解,同时对填料界面粘接也发生了局部的破坏作用,因此出现了图 4 的变化趋势。

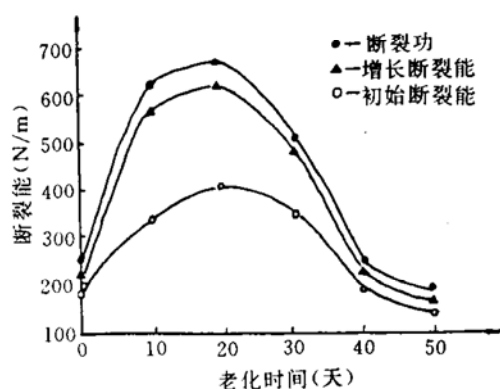


图 4 推进剂断裂能随老化时间的变化

图 5 和图 6 示出了老化 20 天和 50 天的拉伸试件断口扫描电镜的结果。由图可见,在老化 20 天时,氧化剂粒子与粘合剂相有良好的粘附性,氧化剂颗粒仍被包围在粘合剂基体中,没有明显暴露出表面。老化 50 天的断口,氧化剂颗粒明显暴露出表面,这说明氧化剂颗粒与粘合剂基体的界面粘接效能已明显降低。

4 结 论

由研究得出下列三点简要结论。

- (1) 随着撕裂速率的加大,即力的作用时间缩短,推进剂的断裂能量呈逐渐加大的趋势。
- (2) 添加剂类型不同,对推进剂的抗撕裂能力具有不同的影响。凡能增强推进剂界面粘

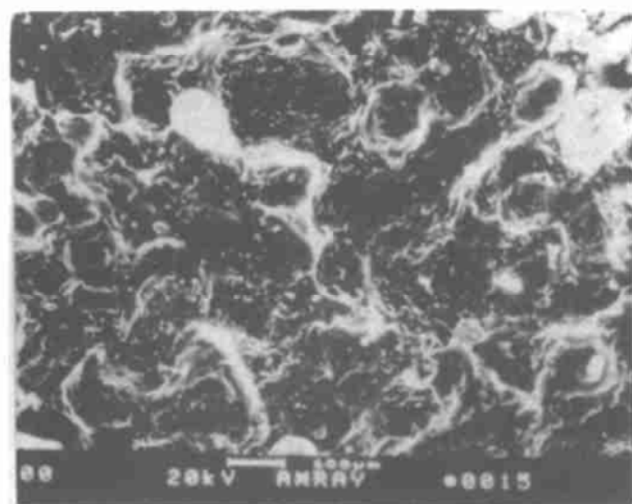


图5 老化20天时的推进剂拉伸断口电镜照片

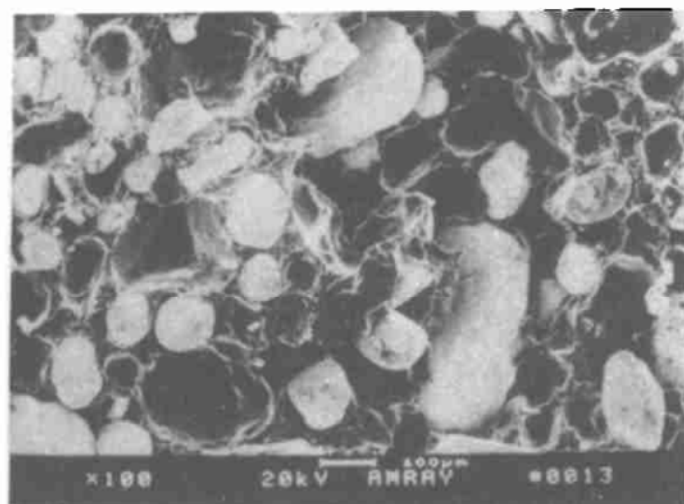


图6 老化50天时的推进剂拉伸断口电镜照片

接性能的添加剂(如键合剂)可明显提高推进剂的抗撕裂能力。

(3) 老化会对推进剂的抗撕裂能力产生影响。老化初期,由于推进剂的后固化反应可改善推进剂的抗撕裂能力,但老化一段时间后,推进剂的抗撕裂能力下降。

参 考 文 献

- [1] Marom G, Harel H, Rosner J. Fracture Energies of Composite Propellants. *J Appl Polym Sci*, 1977, 21: 1629
- [2] Rivlin R S, Thomas A G. Rupture of Rubber. I. Characteristic Energy for Tearing. *J polym Sci*, 1950, 10: 291
- [3] Anderton G E, Treloar L R. Fracture and Tearing in Oriented Polyethylene. *J Mater Sci*, 1971, 6: 562
- [4] Ahagon A, Gent A N. Threshold Fracture Energies for Elastomers. *J polym Sci, Polym phys Ed*, 1975, 13: 1903
- [5] Ahagon A, Gent A N, Kim H. Fracture Energy of Elastomers in Mode I (cleavage) and mode III (Lateral Shear). *J Rubber Chem Technol*, 1975, 48: 896