

防老剂 H 对丁羟推进剂粘合剂体系 形态结构和力学性能的影响*

郭万东 王北海

(湖北红星化学研究所,襄樊,441003)

摘要: 运用透射电镜(TEM)和动态力学分析(DMA)研究了丁羟推进剂粘合剂体系的形态结构,发现在该体系中存在硬段、软段两相分离结构;防老剂 H(N,N'-二苯基对苯二胺)的加入,引入了更多的硬段微区,使两相结构更为清晰;解释了防老剂 H 能大幅度提高粘合剂体系力学性能的原因。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂,推进剂粘合剂,推进剂防老剂,形态结构⁺,力学性能

分类号: V512.3

EFFECT OF ANTIOXIDANT H ON MORPHOLOGICAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HTPB PROPELLANT BINDERS

Guo Wandong Wang Beihai

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: The morphological structures of HTPB propellant binders have been studied by transmission electron microscopy (TEM) and dynamic mechanical analysis (DMA). It is found that there are microphase segregation structures of hard and soft segments in the binders. Harder segment domains are brought in binders by adding antioxidant H (N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine) and the microphase segregation structures become clearer. We have explained the reason that antioxidant H can greatly improve mechanical properties of HTPB propellant binders.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Propellant binder, Propellant antioxidant, Morphological structure, Mechanical performance

1 前言

Lagasse^[1]最早研究丁羟聚氨酯弹性体的两相结构,80年代以后,国内外有关丁羟聚氨酯弹性体形态结构与性能之间关系的研究报道相当多^[2~10],并有系统的评述。

丁羟推进剂实际上是一种填充了铝粉和高氯酸铵等固体填料的丁羟聚氨酯弹性体复合材料。推进剂粘合剂体系形态结构的变化对于推进剂力学性能将产生重要影响。本文用透射电镜和动态热机分析仪研究了丁羟推进剂粘合剂体系形态结构和防老剂 H 对力学性能的影响,解释了防老剂 H 能大幅度提高粘合剂体系力学性能的原因。

* 收稿日期:19960921,修回日期:19961210,本课题获航天工业总公司科技进步三等奖

2 实 验

2.1 单向拉伸力学性能的测试

IM-100 型电子自动拉伸机上测试粘合剂胶片的力学性能。测试温度: $20 \pm 2^\circ\text{C}$; 拉伸速度为 100mm/min 。

2.2 热动态分析(DMA)

所用仪器为 Perkin-Elmer DMA-7 动态热机分析仪。升温速率: 5.0°C/min , 频率 1.0Hz , 动态应力 $1.00 \times 10^4\text{Pa}$ 。

2.3 透射电镜实验(TEM)

精确称量各组分制成胶片, 70°C 下固化, 经液氮冷冻, 超薄切片, OsO_4 蒸气染色, 在日立 H-800 型透射电镜上观察并记录成像, 加速电压为 100kV 。

3 实验结果及讨论

3.1 动态力学分析(DMA)实验

HTPB 推进剂的粘合剂体系是典型的嵌段聚氨酯弹性体结构, 其中硬段、软段的溶解度参数之差已经满足了微相分离的热力学必要条件。当软、硬段的溶解度参数之差 $\Delta\delta > 3.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 时, 则硬、软段之间不相容。计算表明, 在 IPDI 型丁羟聚氨酯中, $\Delta\delta_{\text{IPDI-HTPB}} = 3.90(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$, 而在 TDI 型丁羟聚氨酯中, $\Delta\delta_{\text{TDI-HTPB}} = 12.20(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

HTPB 推进剂的粘合剂体系中硬段含量比通常的丁羟聚氨酯弹性体硬段含量(一般大于 20%)^[2,6,10] 要低得多。在低硬段含量下, 尽管已满足热力学微相分离条件, 但是否会真正产生硬段、软段微相分离结构, 人们对此一直抱有疑问。为此, 我们在 TDI 和 IPDI 系统中模拟了相应的丁羟推进剂的粘合剂组成, 其组成和硬段含量见表 1, 所得相应的动态力学谱结果见表 2, 动态阻尼示意图如图 1 所示。

Table 1 Composition of the film of HTPB propellant binder

Sample	Ingredient (wt %)							Hard segment content (wt %)
	HTPB	IPDI	TDI	TEA	MAPO	TB	H	
2#(3)	94.321	5.349	—	0.330	—	—	—	6.47
2#(6)	91.285	6.570	—	0.320	—	—	1.826	9.48
4#(1)	93.831	5.309	—	—	0.457	0.403	—	6.96
4#(5)	90.817	6.534	—	—	0.444	0.390	1.815	9.95
7#(2)	95.319	—	4.205	0.476	—	—	—	5.48
7#(6)	92.565	—	5.136	0.457	—	—	1.842	8.22
9#(2)	94.664	—	4.177	—	0.580	0.580	—	6.13
9#(6)	91.932	—	5.101	—	0.564	0.564	1.839	8.84

* Curing parameter; TDI system $R_1 = 0.85$ IPDI system $R_1 = 0.90$ 。

TEA: triethanolamine, TB: TEA/ BF_3 , complex of TEA with BF_3 , H: N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine

Table 2 DMA result of the film of HTPB propellant binder

Group		No.	$T_{gs}(^{\circ}\text{C})$	$T_{gh}(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T_{gh}(^{\circ}\text{C})$	tg δ of soft segment	tg δ of hard segment
IPDI	1	2#(3)	-69.4	12.8	24.3	1.43	0.27
		2#(6)	-69.8	37.1		0.83	0.34
	2	4#(1)	-68.4	11.6	19.2	1.51	0.28
		4#(5)	-72.7	30.8		1.22	0.39
TDI	3	7#(2)	-76.6	5.8	12.5	1.48	0.25
		7#(6)	-74.9	18.3		1.36	0.27
	4	9#(2)	-76.5	6.9	11.2	1.52	0.26
		9#(6)	-74.3	18.1		1.37	0.30

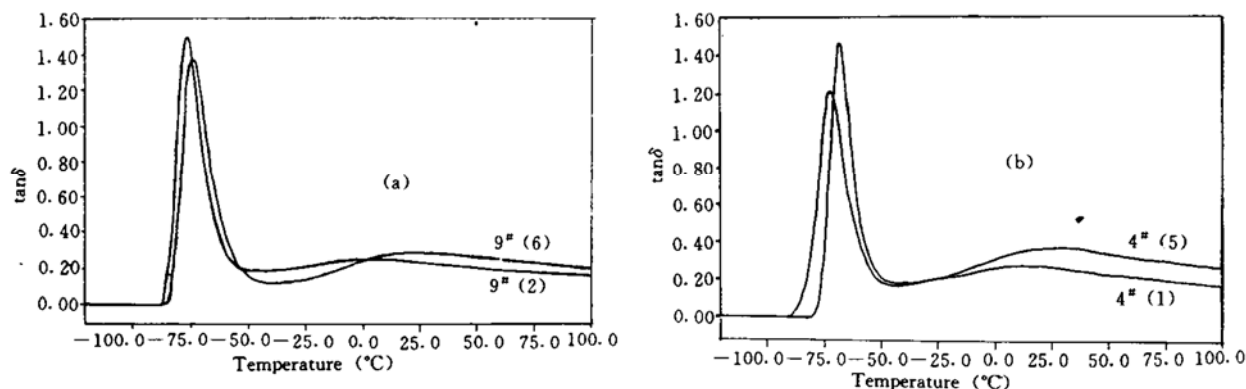


Fig. 1 Dynamic mechanical response of binder film

a. HTPB/TDI b. HTPB/ZPDI

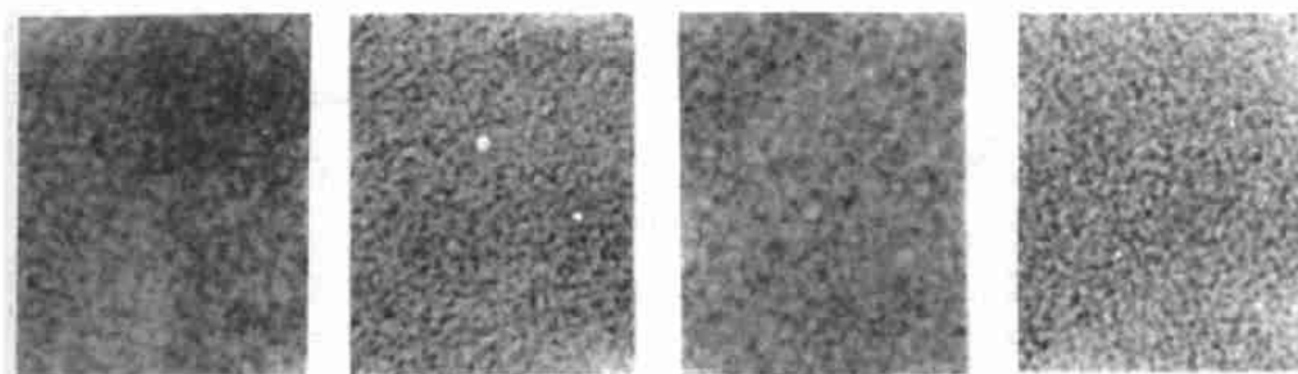
结果清楚地表明,尽管在 HTPB 推进剂的粘合剂体系中,硬段含量只有 5%~10%,但是胶片仍都有两个阻尼峰,它们分别对应于各自的软段和硬段玻璃化转变。硬段转变峰很宽,主要是由于本体反应系统中的不均匀性所造成的,硬段长度分布很宽,不同硬段微区呈现不同的转变温度。

由于 $\Delta\delta_{TDI-HTPB} > \Delta\delta_{TPDI-HTPB}$,从热力学角度来看,HTPB/TDI 粘合剂体系的分相更为完全一些,即其软段相更为纯净,软段玻璃化转变温度 T_{gs} 应该更低。试验结果表明,HTPB/TDI 体系其 $T_{gs} \approx -75^{\circ}\text{C}$,而 HTPB/IPDI 体系的 $T_{gs} \approx -70^{\circ}\text{C}$,与热力学计算结果相一致。

根据 Brunette 等人的研究^[2,5],在丁羟聚氨酯弹性体中硬段含量提高,硬段单元长度增加时,则硬段玻璃化转变峰 T_{gh} 将向高温方向移动。防老剂 H 为二胺类扩链剂,与异氰酸酯反应可增加硬段微区的数量,提高硬段微区单元长度。在 DMA 实验中,加有防老剂 H 的粘合剂体系,硬段玻璃化转变峰都大幅度向高温方向移动。在 HTPB/IPDI 体系中,这种现象更为明显,说明防老剂 H 对该体系影响更大。

3.2 透射电镜(TEM)实验

透射电镜比 DMA 等更能直接地、有效地表征形态结构^[1,6,10]。在 TDI 系统中,对模拟丁羟推进剂的粘合剂相组成的胶片进行了透射电镜观测,结果见图 2。

Fig. 2 TEM micrographs of OsO_4 -stained HTPB/TDI thin film (600000x)

a. 7 μ (2)	b. 7 μ (6)	c. 9 μ (2)	d. 9 μ (6)
HTPB/TDI/TEA	HTPB/TDI/TEA/H	HTPB/TB/MAPO	HTPB/TB/MAPO/H

由 TEM 照片可以看出:每个胶片都呈现出两相分离结构,其黑色部分是经 OsO_4 蒸气染色的 HTPB 软段,白色部分为异氰酸酯与小分子助剂形成的硬段微区。这个结果与 DMA 谱图的硬段、软段转变峰相吻合。

由于硬段的含量较低,硬段微区分散于 HTPB 软段连续相中,微区的尺寸也较小,约为 2~3nm。根据 Lagasse 报道^[1],当硬段含量为 31%时,通过 TEM 测得丁羟聚氨酯弹性体的微区尺寸约为 9nm,Chen-Tsai 等人在硬段含量为 52%的丁羟聚氨酯弹性体测得硬软段间的平均相间距约为 13nm^[12],Seraro^[13]、贾德民等人^[10]也报道了类似的结果。由于丁羟推进剂粘合剂体系硬段的含量较低,因而形成的微区尺寸较小。在不加防老剂 H 的样品中,硬段软段微区之间的界面较为模糊;防老剂 H 的加入,明显地改变了两相形态结构,两相结构清晰。

3.3 防老剂 H 对丁羟推进剂粘合剂体系力学性能的影响

按照网络结构理论,弹性体加入防老剂 H 后,交联点间的分子量 M_c 增大,交联密度降低,弹性体伸长率提高,模量和强度下降。但是,表 3、表 4 的结果表明在固化参数相同的情况下,加了防老剂 H 后,弹性体断裂强度 σ_b 提高,断裂伸长率 ϵ_b 也增大。这些现象用网络结构理论是无法解释的。

Table 3 Effect of antioxidant H on mechanical properties of HTPB/TDI film

Mechanical properties σ_b (MPa)/ ϵ_b (%)					
Group		Curing parameter R_T			
		0.82	0.85	0.88	0.91
1	No H	—	0.52/540	0.55/570	0.71/390
	Containing H	—	0.74/725	0.70/630	0.80/665
2	No H	0.56/1125	0.54/950	0.57/650	0.62/470
	Containing H	0.70/1360	0.80/985	0.91/900	0.87/830

Table 4 Effect of antioxidant H on mechanical properties of HTPB/IPDI film

Mechanical properties σ_b (MPa)/ ϵ_b (%)					
Group		Curing parameter R_T^1			
		0.90	0.95	1.00	1.05
1	No H	0.57/565	0.69/355	0.66/260	0.76/190
	Containing H	1.06/1425	0.92/1190	0.92/1125	0.95/1125
2	No H	0.60/445	0.59/525	0.67/440	0.68/490
	Containing H	0.82/1520	0.79/1480	0.72/1730	0.75/1745

在丁羟聚氨酯弹性体中,加入胺类扩链剂防老剂 H,它与二异氰酸酯反应成为硬段,使硬段微区数目增多,微区内聚力增强,从而增强了硬段微区活性填料和物理交联效应,使拉伸强度提高。同时,在拉伸过程中硬段微区的塑性变形加大,从而也增大了弹性体的伸长率。可见,硬段微区的物理交联作用、塑性变形以及扩链剂本身的扩链作用,是防老剂 H 能同时提高弹性体(即丁羟推进剂粘合剂体系)拉伸强度和伸长率的重要原因。从表 2 的 ΔT_{gh} 可以看出,和 HTPB/TDI 体系相比,防老剂 H 对 HTPB/IPDI 体系硬段微区的影响更大,在力学性能上表现为提高的幅度更大(见表 3、表 4)。

值得指出的是,虽然防老剂 H 由于其扩链作用和引入更多的硬段微区对丁羟推进剂粘合剂体系力学性能的提高大有好处,但是推进剂中含有大量的固体填料,存在着影响推进剂力学性能的界面因素,因此,可以预料到,防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能的影响规律可能会与上述现象不同。

4 结 论

(1)丁羟推进剂粘合剂体系中存在硬段、软段两相分离结构;防老剂 H 的加入,在粘合剂体系中引入了更多的硬段微区,使两相微区结构更为清晰;

(2)防老剂 H 在丁羟推进剂粘合剂体系中引入了更多的硬段微区是其能大幅度提高该体系力学性能的重要原因。

参 考 文 献

- 1 Lagasse R R. Domain structure and time-dependent properties of a crosslinked urethane elastomers. J Appl Polym Sci, 1977, 21 : 2489
- 2 Brunette C M et al. Structural and mechanical properties of polybutadiene-containing polyurethanes. Polym Eng Sci, 1981, 21(3):163
- 3 Bengtson B et al. Thermal and mechanical properties of solution polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segments. Polymer, 1985, 26:895
- 4 Fu B, Macknight W J. Struture-property relationships of segmented polyurethanes containing monodisperse 2,4-toluene diisocyanate/butanediol hard segments. Rubber Chem Technol, 1986, 59(5):896
- 5 Brunette C M et al. Thermal and mechanical properties of linear segmented polyurethanes with butadiene soft segments. Polym Eng Sci, 1981, 21(11):668
- 6 Chili et al. Morphology of segmented polybutadiene-polyurethane elastomers. Macromolecules, 1988, 21: 2367

- 7 马敏生等. 丁羟聚氨酯的结构、形态与性能关系研究. 高分子材料科学与工程, 1993(4):65
- 8 周学鸿. 聚丁二烯热塑性聚氨酯弹性体的结构与形态. 合成橡胶工业, 1991, 14(1):37
- 9 蒋国昌, 金关泰. 聚丁二烯聚氨酯弹性体微相分离结构研究. 高分子材料科学与工程, 1992(4):58
- 10 贾德民. 用二元胺扩链的聚丁二烯型聚氨酯弹性体的结构与性能. 合成橡胶工业, 1989, 12(1):29
- 11 庞爱民, 王北海. 丁羟聚氨酯弹性体结构与力学性能的关系综述. 推进技术, 1993(5):53
- 12 Chen-Tsai C H Y et al. Structure and morphology of segmented polyurethanes: 3. electron microcopy and small angle X-ray scattering studies of amorphous random segmented polyurethane. Polymer, 1986, 27:659
- 13 Serrano M et al. Transport-morphology relationships in segmented polybutadiene polyurethanes. 1. experimental results. Polymer, 1987, 28:1667

(上接第 58 页)

定的可能性。这一结果与文献[7]结果较好符合。

4 结 论

(1)在突变型温度扰动下,压缩系统流量迅速减小而增压比变化较小;动态失稳点可能超过稳态的喘振边界。

(2)在突变型扰动下,能通过压缩系统流量时间历程识别失稳信号。

(3)压气机失稳时,其进口总温升的相对值与其进口温升率之间成线性关系且量级基本相同。

(4)在突变型温度扰动的同时,突变压力升可延迟失稳,而压力突降增大系统失稳的可能性。

参 考 文 献

- 1 左汉中, 陈占平. 双转子涡喷发动机稳定性飞行试验研究. 见: 机载武器发射时对发动机工作影响研究文集. 飞行力学编辑部, 1988
- 2 蔡文虎. 机载武器发射时对发动机稳定性影响的研究:[学位论文]. 西安:西北工业大学, 1985
- 3 Davis M W. Parametric investigation into the combined effects of pressure and temperature distortion on compression system stability. AIAA-91-1895
- 4 吴虎, 廉小纯, 陈辅群. 动态温度畸变下压缩系统稳定性模型研究. 推进技术, 1994(5)
- 5 Medeiros et al. Investigation of individual stage performance of eight-stage compressor. NACA RME54H17, 1955
- 6 Chamblee C E. A multi-stage axial flow compressor mathematical modeling technique with application to two current turbofan compression systems. AIAA 80-0054
- 7 王晓峰. 突变型进气畸变对某型发动机稳定性的影响. 航空动力学报, 1991, 6(2)