

防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能的影响*

郭万东 王北海

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 研究了防老剂 H (N, N'-二苯基对苯二胺) 对丁羟推进剂力学性能的影响, 从力学性能的角度提出了防老剂 H 在 HTPB/TDI 型推进剂中的最佳用量。发现防老剂 H 影响丁羟推进剂性能的规律与固化剂种类有关, 如果不加入防老剂 H, 则 HTPB/IPDI 推进剂的力学性能会显著优于 HTPB/TDI 推进剂。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂防老剂, 力学性能

分类号: V512.3

THE EFFECT OF ANTIOXIDANT H ON MECHANICAL PROPERTIES OF HTPB PROPELLANTS

Guo Wandong Wang Beihai

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

Abstract: The effect of antioxidant H (N, N'-diphenyl-p-phenylene diamine) on mechanical properties of HTPB propellant is studied. The optimum content of antioxidant H used in HTPB/TDI propellants is obtained in terms of mechanical properties, and it is also noted that the effect of antioxidant H is dependent on the kind of curing agent. If antioxidant H is not used in the propellants, the mechanical properties of HTPB/IPDI propellants are much better than those of HTPB/TDI propellants.

Subject terms: Hydroxyl-terminated polybutadiene propellant, Propellant antioxidant, Mechanical performance

1 引言

防老剂 H 对丁羟推进剂老化性能的影响已有深入的研究^[1~4]。因为防老剂 H 是一种二胺, 它必然会与丁羟推进剂的固化剂二异氰酸酯反应, 所以它是丁羟推进剂固化系统中的一个重要组分。本文进行了防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能影响的研究, 而且分别在 TDI 和 IPDI 两种固化系统中进行了考察, 其结果可以为丁羟推进剂力学性能的调节和防老剂类型的选择提供一些重要的依据。

2 实验

2.1 推进剂配方和制备

常规装药配方 B 和 C 中粗 AP 含量为 60%, 细 AP 为 8%, 铝粉含量为 20%, 配方 B 采用

* 收稿日期: 19970309, 本课题获航天工业总公司科技进步三等奖

HTPB+TDI+MAPO+TB 系统, 配方 C 采用 HTPB+IPDI+MAPO+TB 系统, 含量均为 12%, 其中 TB 为三乙醇胺与三氟化硼的络合物。HTPB/TDI 推进剂 50°C 混合和浇注, 70°C 固化 7 天; HTPB/IPDI 推进剂 60°C 混合浇注, 70°C 固化 9 天。采用 IM-100 型电子自动拉伸机, 按 QJ924-85 所规定的试件和条件测试推进剂力学性能。

2.2 防老剂 H 对 HTPB/TDI 推进剂力学性能的影响

由表 1 所示实验结果可知: ①为了保持 TDI 推进剂的常温强度不变, 随着防老剂 H 含量增大, 其固化参数 R_i 需降低, 但当 H 含量超过 0.15% 时, 这种现象消失了; ②在 σ_m (25°C) ≥ 0.90 MPa 时, 防老剂 H 的加入可以对推进剂 B 的常温力学性能有一定的改善作用, 而使其高温力学性能会获得显著的提高, 并且推进剂的常温强度越高这种功效越好; ③在推进剂常温强度相近的条件下, 随着防老剂 H 含量的增加, 推进剂 B 的低温强度升高, 而低温伸长率则降低, 尤其是防老剂 H 含量大于 0.15% 时, 这种伸长率降低是很显著的。

2.3 防老剂 H 对 HTPB/IPDI 推进剂力学性能的影响

由表 2 所示的实验数据可知: ①为了保持 IPDI 推进剂的常温强度不变, 随着防老剂 H 含量增大, 则其固化参数 R_i 需升高; ②在 σ_m (25°C) 为 0.8 MPa 的条件下, 防老剂 H 的加入对推进剂 C 的常温力学性能几乎没有影响, 但是对其高、低温力学性能会具有不利的作用, 使高、低温的伸长率显著降低, 当 H 含量大于 0.15% 时这种作用趋于缓和。

Table 1 Effect of antioxidant H on mechanical properties of propellant B

H (wt%)	R_i	$(\sigma_m/\text{MPa}) / (\epsilon_m/\%) / (\epsilon_b/\%)$		
		25°C	70°C	-40°C
0	0.83	0.65/59.8/64.3	0.34/69.3/76.3	1.68/69.2/78.0
0.10	0.80	0.73/59.7/64.6	0.43/72.3/76.6	2.13/57.1/79.4
0.15	0.76	0.73/58.3/62.6	0.46/69.1/72.0	2.10/63.3/80.7
0.20	0.77	0.76/61.2/65.9	0.45/72.0/76.0	2.26/58.8/67.3
0.25	0.77	0.74/56.7/61.5	0.43/67.6/71.9	2.14/58.5/68.8
0	0.86	0.90/49.8/53.7	0.38/47.6/49.5	2.35/54.2/64.1
0.10	0.83	1.00/51.0/54.6	0.58/57.4/58.3	2.41/51.7/60.5
0.15	0.79	0.94/51.1/54.4	0.56/51.7/53.9	2.34/56.2/70.5
0.20	0.80	0.99/50.9/54.5	0.62/55.4/56.7	2.65/49.4/65.7
0.25	0.80	0.94/52.8/57.2	0.56/58.1/59.9	2.83/41.2/57.4
0	0.89	1.12/41.9/44.2	0.53/36.4/39.2	2.38/49.4/61.2
0.10	0.86	1.18/40.0/41.9	0.65/40.3/41.6	2.66/46.3/56.0
0.15	0.82	1.12/46.4/49.2	0.69/50.1/50.8	2.74/47.0/56.0
0.20	0.83	1.12/45.8/49.0	0.70/52.4/53.7	2.98/39.8/48.3
0.25	0.83	1.05/49.1/52.8	0.65/55.1/56.4	2.76/43.3/48.9

Table 2 Effect of antioxidant H on mechanical properties of propellant C

H (wt%)	R_t	$(\sigma_m/\text{MPa}) / (\epsilon_m/\%) / (\epsilon_b/\%)$		
		25°C	70°C	-40°C
0	0.84	0.80/64.6/69.6	0.44/84.0/87.4	2.16/67.8/77.3
0.10	0.87	0.81/64.3/70.5	0.49/78.1/80.2	2.70/54.9/65.6
0.15	0.90	0.81/66.2/71.7	0.49/72.4/73.2	2.79/49.6/57.7
0.20	0.90	0.76/66.1/69.8	0.44/73.8/74.7	2.66/48.7/58.8
0.0	0.87	0.98/59.1/62.1	0.58/72.4/73.9	2.28/62.4/74.9
0.10	0.96	0.95/60.8/65.0	0.59/66.2/67.1	2.74/56.0/65.6
0	0.90	1.08/51.4/53.3	0.66/55.0/55.7	2.31/52.3/62.1
0.10	0.93	1.00/59.3/63.7	0.62/61.8/62.6	2.86/48.9/58.0

2.4 防老剂 H 对 TDI 和 IPDI 丁羟推进剂力学性能影响的比较

从表1和表2的实验数据得到下列结果: ①如果不加入防老剂 H, 则 HTPB/IPDI 系统的高、常、低温力学性能均优于 HTPB/TDI 系统; ②当加入防老剂 H 后, 在常温强度相当的条件下, HTPB/IPDI 的常温、高温伸长率仍然高于 HIPB/TDI 系统, 但是, 随着 H 含量的增加, 则这一优点呈减弱的趋势; ③在常温强度相当的条件下, 当防老剂 H 含量大于 0.10% 时, 则 HTPB/IPDI 推进剂的低温伸长率要显著地低于 HTPB/TDI 系统。

3 讨 论

3.1 恒常温强度时防老剂 H 与固化参数的关系

防老剂 H 是一种二胺, 可以与固化剂二异氰酸酯反应。我们用紫外光谱实测了固化后推进剂中防老剂 H 的剩余量, 从而计算出防老剂 H 的反应百分数。结果发现^[5]其反应百分数 Q_H 与推进剂中的异氰酸酯基 NCO 的浓度成线性关系:

$$Q_H = -38.99 + 26.06 \times [\text{NCO}]$$

式中: $[\text{NCO}]$ —— 异氰酸酯基浓度, mmol/100g 药。

如果用 R_{HTPB} 表示 HTPB 中被固化剂反应掉的羟基摩尔数与其所含羟基总摩尔数之比, 显然会发生下列情况: 当 $Q_H > R$ (R_t 或 R_l) 时, 则 $R_{\text{HTPB}} < R$, 于是加入防老剂 H 会造成化学交联, 密度降低, 同时物理交联会增加, 如前者作用超过后者, 则欲保持推进剂强度恒定, 必须提高 R 值, 即提高化学交联密度; 当 $Q_H/100 < R$ 时, 则 $R_{\text{HTPB}} > R$, 结果恰好相反。

紫外试验结果表明: IPDI 推进剂属于第一种情况, 而 TDI 推进剂属于后一种情况, 所以, 前述实验结果中恒常温强度时防老剂 H 与固化参数的关系得到了清楚的解释。

3.2 TDI 丁羟推进剂中防老剂 H 用量的选择

防老剂 H 在丁羟推进剂中可以看作一种扩链剂, 但是它发挥扩链剂的作用有两个条件: 一是使用温度要高于这种扩链剂所形成的硬段微区的玻璃化转变温度 T_{gh} , 二是固化填料与粘合剂的界面粘接强度要高于这些硬段微区产生塑性滑移变形所需的应力^[6]。

当使用温度低于 T_{gh} 时, 则防老剂 H 所形成的硬段微区便起了一种物理交联的作用, 而使粘合剂连续相的强度升高, 这会导致推进剂发生脱湿。防老剂 H 含量越高, 则这些作用会越突

出。

实验中,防老剂 H 使常温力学性能稍有改善,高温力学性能获得显著提高,这是防老剂 H 起扩链剂作用的结果,而当防老剂 H 含量大于 0.15% 时,则其低温伸长率会显著降低,这是界面脱湿的结果。此外,经验表明,为了获得良好的防老化效果,防老剂 H 含量为 0.15% 已足够。所以,综合考虑,TDI 丁羟推进剂中防老剂 H 的最佳用量为 0.15%。

3.3 不加防老剂 H 时 IPDI 推进剂力学性能好于同类 TDI 推进剂的原因

①IPDI 反应活性低于 TDI 的反应活性,因此,IPDI 系统化学交联点间分子量的分布较窄,其网络结构的规整性好;

②IPDI 的刚性低于 TDI,化学交联点间分子链的柔性比 TDI 系统的好;

③IPDI 型硬段的内聚能和溶解度参数都低于 TDI 型硬段的内聚能和溶解度参数,因此,IPDI 丁羟粘合剂硬、软段的微相分离程度低于 TDI 系统,硬段微区内聚能低,硬段间容易产生塑性滑移变形。

3.4 IPDI 丁羟推进剂采用防老剂 H 的不合理性

尽管经验表明,防老剂 H 在 IPDI 丁羟推进剂中的防老效果很好,但是前述结果清楚地表明:防老剂 H 的加入会引起 IPDI 丁羟推进剂高温和低温伸长率的显著降低,尤以后者更甚。因此,从对力学性能的影响来说,防老剂 H 用于 IPDI 丁羟推进剂是一种不合适的选择,应考虑选用其它的(如酚类)防老剂。

参 考 文 献

- 1 王春华,贺南昌.丁羟推进剂老化性能研究——几种防老剂对丁羟推进剂老化性能的影响.固体火箭技术,1989(1):99
- 2 丁汝昆.不同防老剂在丁羟推进剂中的防老效应.湖北红星化学研究所,1981
- 3 丁汝昆.不同防老剂在含 HMX 的丁羟推进剂中的效能研究.湖北红星化学研究所,1983
- 4 李丕武.丁羟推进剂新型防老剂研究.湖北红星化学研究所,1984
- 5 郭万东.防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能影响的研究:[学位论文].襄樊:湖北红星化学研究所,1994
- 6 王北海,郭万东.粘合剂形态结构对丁羟推进剂力学性能的影响.中国宇航学会固体火箭推进专业委员会 1995 年学术研讨会论文集.延吉:1995