

羟推进剂中是共有的。本文试从粘合剂形态结构的角度对此进行一些分析,从而为提高 IPDI 丁羟推进剂低温伸长率提供一些依据。

2 实验与结果

2.1 推进剂制备及性能测试

推进剂用 1L 常规装药,配方如表 1 所示。推进剂在 60℃ 下混合和浇注,70℃ 下固化 9 天得到进行性能测试用的方坯。在 2M-100 型电子自动拉伸机上,采用 QJ924-85 所规定的试件和测试条件测试推进剂的力学性能。将固体填料 AP 和 Al 用化学法除掉,然后采用溶剂萃取法,萃取剩余物经干燥为凝胶,用减量法得到溶胶重量,从而计算得到溶胶、凝胶分数。采用 819 型交联密度测定仪测定交联密度。

Table 1 Composition of HTPB propellant (wt%)

| Ingredient                          | C    | D    | E    |
|-------------------------------------|------|------|------|
| Coarse AP                           | 60.0 | 48.0 | 27.0 |
| Fine AP                             | 8.0  | 4.0  | 40.5 |
| Al                                  | 20.0 | 17.0 | 15.0 |
| HMX                                 | —    | 20   | —    |
| HTPB+IPDI+MAPO<br>+TB <sup>1)</sup> | 12.0 | 11.0 | 17.5 |

1) TB: Complex of triethanolamine with BF<sub>3</sub>

2.2 防老剂 H 对中燃速推进剂 C 力学性能的影响

实验结果在文献 [3] 中已有讨论。在常温抗拉强度  $\sigma_m$  (25℃) 相近的情况下,防老剂 H 对推进剂 C 的常温力学性能影响不大,但使其低温伸长率显著降低,防老剂 H 加入量越多,则低温伸长率降低得越多。

2.3 防老剂 H 对高固体含量四组元推进剂 D 力学性能的影响

实验结果见表 2,由表可以看出:在含部分 HMX 的高固体含量丁羟推进剂 D 中,如果取消防老剂 H,则可以明显地提高其在相近常温抗拉强度条件下的低温伸长率。

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

| Group | H (wt%) | $\sigma_m$ (MPa) / $\epsilon_m$ (%) / $\epsilon_b$ (%) |                |
|-------|---------|--------------------------------------------------------|----------------|
|       |         | 25℃                                                    | -40℃           |
| 1     | 0       | 0.64/40.5/46.6                                         | 1.94/51.2/60.4 |
|       | 0       | 0.65/39.7/44.8                                         | 2.13/49.8/59.2 |
|       | 0.14    | 0.66/44.0/48.6                                         | 2.51/41.7/51.4 |
| 2     | 0       | 0.91/42.7/45.5                                         | 2.31/46.3/55.9 |
|       | 0       | 0.94/42.7/46.5                                         | 2.09/46.4/56.3 |
|       | 0.14    | 0.96/44.7/48.7                                         | 2.60/37.8/45.0 |

2.4 防老剂 H 对高燃速丁羟推进剂 E 力学性能的影响

实验结果见表 3,由表可以看出:在高燃速 IPDI 丁羟推进剂配方中,如果取消防老剂 H 则可以显著地提高其相近常温抗拉强度条件下的低温伸长率。

Table 3    Effct of antioxidant H on mechanical properties of propellant E

| Group | H (wt%) | Gy-2 <sup>1)</sup> | $\sigma_m$ (MPa) / $\epsilon_m$ (%) / $\epsilon_b$ (%) |                |
|-------|---------|--------------------|--------------------------------------------------------|----------------|
|       |         |                    | 25°C                                                   | −20°C          |
| 1     | 0.11    | 0.05               | 0.90/61.6/71.5                                         | 1.57/48.0/75.7 |
|       | 0       | 0.05               | 1.09/61.6/69.5                                         | 1.74/56.3/80.4 |
|       | 0       | 0                  | 1.10/64.6/67.6                                         | 1.75/55.1/69.0 |
| 2     | 0.11    | 0.05               | 0.98/59.8/62.9                                         | 1.46/50.8/63.4 |
|       | 0       | 0.05               | 1.00/65.3/67.5                                         | 1.57/60.8/76.3 |
|       | 0       | 0.05               | 1.06/69.0/73.9                                         | 1.70/64.6/93.1 |

1) Gy-2: process modifier

3 讨 论

3.1 丁羟推进剂粘合剂相的形态结构

丁羟推进剂的粘合剂中虽然硬段含量不高(约10%左右),但仍然发生了微相分离<sup>[4]</sup>。相分离结果所形成的硬段微区在粘合剂相中起着物理交联点的作用。而且,硬段微区这种物理交联点是热敏感性的,它们只有在粘合剂相硬、软段两个玻璃化转变温度之间才显示出物理交联作用,在该温度范围内,温度越低,则硬段微区物理交联作用越突出;当使用温度超过其硬段玻璃化转变温度时,则硬段微区会失去其物理交联作用。可见,丁羟推进剂粘合剂相的本体强度由化学交联和物理交联两部分组成。在物理交联中,硬段微区物理交联占有重要部分。

3.2 丁羟推进剂具有高伸长率的条件

在丁羟推进剂中,如果固体填料颗粒表面与粘合剂相之间的界面粘接强度低于粘合剂本体强度时,则推进剂在拉伸过程中要发生脱湿现象,使粘合剂本体的弹性伸长在未来得及充分发挥时,推进剂就断裂了,造成推进剂的伸长率很低。当采用键合剂后,由于提高了界面粘接强度,阻止了脱湿现象的发生,所以,使粘合剂本体的弹性伸长得以充分发挥,结果是推进剂的伸长率升高。可见,推进剂粘合剂体系本体弹性伸长能充分发挥出来的条件,或者说使丁羟推进剂具有高伸长率的条件,即填料-粘合剂界面粘接强度与粘合剂本体强度必须匹配合理,即要保证前者高于后者。如果匹配关系相反,则推进剂的伸长率会发生显著降低。

3.3 含防老剂 H 时 TDI 推进剂低温伸长率高于 IPDI 推进剂的原因

为了达到相同的常温抗拉强度,IPDI 推进剂的固化参数要高于 TDI 推进剂。同时,在同样加入防老剂 H 的条件下,在 IPDI 系统中防老剂 H 的反应百分数要高于 TDI 系统<sup>[5]</sup>。因此,IPDI 系统中硬段微区的浓度要高于相应 TDI 系统,所以,这两个系统中物理交联浓度的差别较大,表现为防老剂 H 对 IPDI 推进剂的低温力学性能影响更大。结果是,在含有防老剂 H 时,当常温强度相同,则 IPDI 推进剂的低温强度要显著高于 TDI 推进剂,这样就容易形成填料界面粘接强度与粘合剂本体强度匹配的不合理,引起拉伸脱湿的发生,因此,其低温伸长率则

反过来, TDI 系统的低温伸长率要显著高于 IPDI 系统。

### 3.4 IPDI 丁羟推进剂低温伸长率与防老剂 H 含量的关系

在 IPDI 丁羟推进剂中, 当固化参数不变时, 随着防老剂 H 含量的增加, 化学交联点减少, 但同时, 其物理交联点却要显著增多。交联点类型和数量的这种变化, 造成了推进剂常温强度随防老剂 H 用量的增加而降低, 但推进剂低温强度却随防老剂 H 用量的增加而升高 (表 4)。

显然, 在 IPDI 丁羟推进剂中, 防老剂 H 的引入和用量的增加, 造成物理交联作用增大, 使低温条件下推进剂中的填料界面粘接强度与粘合剂本体强度的匹配关系越趋变得不合理。因此, 随着防老剂 H 含量的增加, IPDI 丁羟推进剂的低温伸长率要降低。

应该指出, 在保证推进剂界面粘接强度高于粘合剂本体强度的情况下, 引入适当的硬段微区从而在拉伸过程中产生硬段滑移变形, 这对丁羟推进剂力学性能的提高是有利的, 尤其是引入的助剂既能提高界面粘接强度, 又能与固化体系反应引入一些硬段微区时更是如此。但是, 一旦界面粘接和粘合剂本体强度的匹配发生逆转, 则硬段微区引入越多, 对于丁羟推进剂低温伸长率的不利影响也就越大。

Table 4 Effect of antioxidant H on gel fraction, crosslink density and mechanical properties of propellant C at  $R_1=0.90$

| H (wt %) | Gel fraction (%) | Grosslink density $v_r$ | $\sigma_m$ (MPa) / $\epsilon_m$ (%) / $\epsilon_b$ (%) |                |
|----------|------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------|----------------|
|          |                  |                         | 25°C                                                   | -40°C          |
| 0.0      | 65.47            | 0.106                   | 1.08/51.4/53.3                                         | 2.13/52.3/63.1 |
| 0.10     | 62.76            | 0.096                   | 0.95/60.8/65.0                                         | 2.74/56.0/65.6 |
| 0.15     | 62.34            | 0.077                   | 0.81/66.2/71.7                                         | 2.77/49.6/57.7 |

## 4 结 论

(1) 在 IPDI 丁羟推进剂中, 随着防老剂 H 的引入和用量的增大, 则在推进剂常温强度不变的条件下, 推进剂低温强度升高, 而推进剂低温伸长率显著降低;

(2) 防老剂 H 对 IPDI 丁羟推进剂低温力学性能的影响, 是由于随着防老剂 H 的加入和用量的增加, 在粘合剂相中其硬段微区型物理交联贡献增加, 从而引起填料-粘合剂面粘接强度和粘合剂本体强度匹配不合理, 导致容易发生拉伸脱湿造成的。

## 参 考 文 献

- 1 郭万东. HTPB/TPDI 推进剂国内外研究概况. 湖北红星化学研究所, 1995.
- 2 王北海. 提高 IPDI 丁羟推进剂低温力学性能的途径. 湖北红星化学研究所, 1996.
- 3 郭万东, 王北海. 防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能的影响. 推进技术, 1997 (6)
- 4 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
- 5 郭万东. 防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能的影响: [学位论文]. 襄樊: 湖北红星化学研究所, 1994.

# 超细 $\text{CaCO}_3$ 对丁羟复合固体推进剂燃烧及工艺性能的影响<sup>\*</sup>

邓鹏图 田德余 赵 恂 向阳春

(国防科技大学材料科学与应用化学系, 长沙, 410073)

**摘 要:** 通过超细及市售  $\text{CaCO}_3$  在低含量下 ( $\leq 1\%$ ) 对丁羟推进剂燃烧及工艺性能影响的研究, 发现两种  $\text{CaCO}_3$  均可提高推进剂的燃速, 且随超细  $\text{CaCO}_3$  含量增加, 推进剂压强指数降低, 与市售  $\text{CaCO}_3$  相比, 超细  $\text{CaCO}_3$  的催化效率较高, 但同时也使推进剂的工艺性能变差。

**主题词:** 超细粉末, 复合推进剂, 燃烧性能, 工艺性能

**分类号:** V435.12

## EFFECT OF $\text{CaCO}_3$ ULTRAFINE PARTICLES ON COMBUSTION AND TECHNOLOGY CHARACTERISTICS OF AP/AL/HTPB COMPOSITE PROPELLANT

Deng Pengtu Tian Deyu Zhao Xun Xiang Yangchun

(Dept. of Material Science and Applied Chemistry,

National Univ. of Defence Technology, Changsha, 410073)

**Abstract:** The effect on combustion performance and technological property was studied with  $\text{CaCO}_3$  Ultrafine Particles (UFP) and normal  $\text{CaCO}_3$  contained in AP/Al/HTPB propellant. The result shows that  $\text{CaCO}_3$  may increase the burning rate of the propellant when it's content is not more than 1%, and the pressure exponent of propellant decrease with the content of  $\text{CaCO}_3$  UFP increasing. Compared with the normal  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  UFP has higher catalytic efficiency while it make the technological property of the propellant poor.

**Subject terms:** Superfine powder, Composite propellant, Combustion performance, Technological property

### 1 引 言

固体推进剂中固体组分的超细化都会对固体推进剂的性能产生影响。超细燃速催化剂具有巨大的比表面积、薄且均匀的界面层和原子层次的阶梯状表面, 使得它在临界温度对全部颗粒瞬间发生反应, 而且活化点多、易发生相变, 因此催化效率高。 $\text{CaCO}_3$  是复合固体推进剂中一种常用的燃速负催化剂。本文旨在研究低含量情况下超细  $\text{CaCO}_3$  对推进剂燃烧性能以及药浆工艺性能的影响。

### 2 热分析实验

差示扫描量热 (DSC) 实验在国产 CTR-1 型热分析仪上进行, 试样量 7mg, 参比物 ( $\alpha$ -

<sup>\*</sup> 收稿日期: 1997-03-27, 修回日期: 1997-12-12