

2 实验研究结果

2.1 丁羟推进剂固化参数的表征

最常见的丁羟推进剂固化参数有两种表征方法：名义固化参数 $R^0 = [\text{NCO}] / [\text{OH}]_{\text{HTPB}}$ 和真实固化参数 $R^1 = [\text{NCO}] / [\text{OH}]_{\text{HTPB}} + \sum [\text{H}]_i$ ，其中 $\sum [\text{H}]_i$ 为配方中除丁羟胶的羟基之外各种活性助剂（含有能与异氰酸酯基发生反应的基团的助剂）所含活泼氢的总摩尔数。相比而言，在研究活性助剂对丁羟推进剂力学性能的影响进行配方设计时，以采用 R^1 表征方法更合理些。

2.2 有扩链剂时的结果

按文献 [4] 的条件，改用 TDI 固化剂，在宽参数范围内的实验结果如表1所示。

Table 1 Effect of MAPO on mechanical properties of HTPB propellants

R^1_T	Bonding agent	$(\sigma_m/\text{MPa}) / (\epsilon_m/\%) / (\epsilon_b/\%)$		
		25 C	70 C	-40 C
0.70	0	0.29/34.7/57.5	0.12/41.7/66.1	0.73/9.7/72.0
	MAPO	0.54/62.3/68.3	0.25/62.5/86.8	1.73/77.9/99.7
0.73	0	0.39/32.3/47.1	0.16/33.8/46.9	1.08/9.9/68.2
	MAPO	0.75/58.4/61.6	0.41/72.0/77.6	1.70/74.7/90.6
0.76	0	0.46/32.7/43.7	0.20/24.3/28.3	1.29/20.7/49.6
	MAPO	1.05/55.9/59.2	0.59/64.3/65.6	2.37/58.7/77.7
0.79	0	0.62/25.3/35.5	0.27/18.2/21.2	1.58/10.6/38.0
	MAPO	1.38/47.3/49.3	0.78/43.1/43.6	2.86/50.2/64.7
0.82	0	0.71/28.2/34.0	0.33/18.1/21.4	1.70/11.5/39.6
	MAPO	1.44/42.5/44.3	0.90/37.4/38.1	3.05/44.9/56.9
0.85	0	0.60/40.4/49.0	0.28/20.1/25.8	1.54/12.0/51.3
	MAPO	1.48/43.0/44.7	0.90/33.7/33.9	3.31/47.1/57.8
0.88	0	0.70/38.4/49.1	0.33/20.7/24.9	1.90/9.8/46.2
	MAPO	1.47/44.1/46.0	0.87/30.2/30.6	3.23/46.9/54.9
0.91	0	0.64/50.9/58.8	0.29/26.2/32.5	1.59/30.3/54.5
	MAPO	1.24/39.8/43.3	0.81/34.1/35.0	2.58/46.1/57.1
0.94	0	0.63/59.4/64.6	0.30/33.0/38.0	1.66/40.4/65.3
	MAPO	1.19/41.0/44.1	0.76/31.2/31.6	2.89/46.3/59.9
0.97	0	0.66/58.7/64.0	0.33/37.6/47.0	1.76/45.5/67.1
	MAPO	1.14/42.2/45.2	0.74/33.1/33.1	2.83/44.2/57.3
1.00	0	0.63/61.7/67.2	0.33/51.3/53.6	1.18/57.4/74.4
	MAPO	0.85/43.4/47.8	0.54/41.0/43.0	2.34/51.9/63.5

由表1可知，扩大固化参数范围后，所得变化规律确与文献 [4] 不同了：

(1) R^1_T 较高时，加入 MAPO 使丁羟推进剂的强度显著升高，而伸长率不变或有所降低；

- (2) R'_T 较低时, 加入 MAPO 既使丁羟推进剂的强度升高, 又使推进剂伸长率显著增大;
- (3) 如果把加入 MAPO 后, 丁羟推进剂的伸长率保持不变, 而只使其强度升高时的固化参数称为转折固化参数 R_c , 则有规律: $R_c(-40^{\circ}\text{C}) > R_c(70^{\circ}\text{C}) > R_c(25^{\circ}\text{C})$ 。

可见, 即使在扩链剂存在时, 只要 $R' > R_c$ 就会出现加入 MAPO 使丁羟推进剂只出现强度上升, 而不出现伸长率增大的现象, 或者说, 虽然配方中加入了扩链剂, 但当 $R' > R_c$ 时, 丁羟推进剂的伸长率并不会因加入键合剂 MAPO 而获得提高。

2.3 无扩链剂时的结果

实验结果如表2所示 (配方固化剂为 IPDI)。表2的实验结果虽不够丰富, 但揭示了一个重要的事实: 即使没有扩链剂存在, 加入 MAPO 后, 丁羟推进剂强度和伸长率随固化参数 R' 变化的规律, 也与表1的结果完全类同。即, 为了使键合剂 MAPO 提高丁羟推进剂的伸长率, 扩链剂的存在并不是必要条件。

Table 2 Effect of MAPO on mechanical properties of HTPB propellants

R'_T	Bonding agent	$(\sigma_m/\text{MPa}) / (\epsilon_m/\%) / (\epsilon_b/\%)$		
		25 C	70 C	-40 C
0.90	0	0.57/12.6/15.7	0.38/12.7/13.3	1.51/12.2/21.0
	MAPO	0.69/27.7/35.0	0.60/30.3/31.6	2.20/46.5/55.3
0.98	0	0.68/17.6/23.3	0.45/19.5/20.7	1.41/14.0/36.3
	MAPO	1.24/10.6/11.9	0.68/9.1/9.8	2.39/13.1/19.2

2.4 扩链剂对伸长率提高的影响

实验结果如表3所示 (配方固化剂为 TDI)。由表3可知, 通过调整固化参数, 在保持推进剂强度大体相当的情况下, 则:

- (1) 加入键合剂 MAPO 会很显著地提高丁羟推进剂的伸长率;
- (2) 如果进一步加入扩链剂, 丁羟推进剂的伸长率还会进一步提高;
- (3) 键合剂提高丁羟推进剂伸长率的幅度比扩链剂使其提高的幅度显著得多。

Table 3 Effect of extender on elongation increase of HTPB propellants

R'_T	Auxiliary agent	$(\sigma_m/\text{MPa}) / (\epsilon_m/\%) / (\epsilon_b/\%)$		
		25 C	70 C	-40 C
1.00	0	1.03/9.8/12.1	0.91/7.7/9.6	0.70/7.5/8.0
0.75	MAPO	1.07/45.7/49.3	0.95/42.2/44.0	0.84/44.8/46.5
0.69	H+MAPO	1.02/54.0/60.2	0.88/52.2/56.1	0.77/53.4/55.1

H: Extender

3 讨 论

3.1 丁羟推进剂中丁羟胶的反应分数

丁羟推进剂配方中,能与固化剂二异氰酸酯发生反应的组份,除丁羟胶外,还有各种活性助剂,如交联剂、扩链剂等。当各个活性助剂的反应分数与丁羟胶的反应分数相等时,这时的反应分数即固化参数 R^1 ;当活性助剂的反应分数低于固化参数 R^1 时,则丁羟胶的反应分数便高于固化参数 R^1 。

由此可知:在进行涉及丁羟推进剂固化体系的实验研究时,如果要分析某种活性助剂(如交联剂、扩链剂等)的影响规律,则必须考虑它的反应分数对丁羟胶反应分数的影响。简言之,在通常含有活性助剂的丁羟推进剂配方中,丁羟胶的反应分数并不等于固化参数 R^1 ,而且,活性助剂的反应分数对丁羟胶的反应分数具有显著的影响。

3.2 扩链剂对丁羟粘合剂力学性能的影响

设反应体系由丁羟胶、扩链剂和二异氰酸酯组成,固化参数 $R^1 < 1$,令 Q_H 表示扩链剂的反应分数。如果 $Q_H < R^1$,则 $Q_{HTPB} > R^1$,这就是说,在 R^1 不变的条件下,加入扩链剂会引起两方面的作用:

- (1) 降低交联密度,增大交联网络 M_c ,会使丁羟粘合剂强度降低和伸长率增大;
- (2) 升高了丁羟胶的反应分数,从而使丁羟粘合剂的强度升高和伸长率降低。

如果 $Q_H > R^1$,则 $Q_{HTPB} < R^1$,在固化参数不变的条件下,加入扩链剂同样会引起两种作用,但第二种作用与前述恰好相反。这时加入扩链剂总的效果是使丁羟粘合剂的强度降低和伸长率增大。

如果在上述反应体系中,固化参数用 R^0 表示,并保持不变。显然,扩链剂的加入,会带来三种作用:

- (1) 扩链剂通常的作用如前述;

(2) 降低了固化参数 R^1 。如果假设丁羟胶和扩链剂反应分数是一样的,则降低了丁羟胶的反应分数 Q_{HTPB} ,从而引起丁羟粘合剂强度降低和伸长率提高;

- (3) 如果考虑 Q_H 与 R^1 的差别,还会引起扩链剂的 Q_H 对丁羟胶的 Q_{HTPB} 的影响。

因此,这种条件下加入扩链剂的实验效果,是上述三种作用的综合结果。如果只考虑扩链剂的第一种作用,则对实验现象的分析就会有大的偏差。还必须指出,扩链剂对于丁羟粘合剂形态结构的影响是特别重要的^[5]。丁羟粘合剂因硬、软段热力学不相容性,硬段形成了一些物理交联点,它们对丁羟粘合剂力学行为的影响与化学交联点的作用是相似的。在反应体系中加入扩链剂,则增加了硬段含量,因此增加了物理交联的比重,这种形态结构的变化对丁羟粘合剂力学行为的影响常常与人们按常规想象的扩链剂使粘合剂强度降低的效应是完全相反的^[6]。

由此可知:在分析具体的扩链剂对丁羟粘合剂力学行为影响的实际结果时,必须综合考虑上述化学交联网络的变化和形态结构的变化引起的后果,其变化规律有许多种情形。

3.3 键合剂提高丁羟推进剂伸长率必须具备的条件

丁羟推进剂的伸长,是丁羟粘合剂交联网络有效网链熵弹性的宏观表现,这些有效网链的熵弹性越好,则丁羟粘合剂的伸长率会越高。但是,丁羟粘合剂的这种良好的熵弹性要表现出来,一个必须具备的条件是:必须保证在丁羟粘合剂的熵弹性充分发挥出来之前,丁羟推进剂/AP 的界面不得发生脱湿。即丁羟推进剂高的伸长率必须具有两个条件:

- (1) 丁羟粘合剂具有高的熵弹性,或说丁羟粘合剂要具有高的伸长能力。

(2) 丁羟粘合剂/AP 界面粘接强度足够高, 能保证丁羟粘合剂高的熵弹性充分发挥出来。

如果丁羟推进剂具备了条件 (1), 而不具备条件 (2), 这时加入键合剂, 就会既提高丁羟推进剂的强度, 又显著地提高推进剂的伸长率。如果丁羟推进剂不具备条件 (1) 和 (2), 那么, 这时加入键合剂, 就只会显著提高丁羟推进剂的强度, 而不可能使推进剂的伸长率有提高。同时由于键合剂要达到增强丁羟粘合剂/AP 界面粘接强度的目的, 必须保证 AP 颗粒周围所形成的高模量过渡层与丁羟粘合剂交联网络连接起来, 也即键合剂必然要影响丁羟粘合剂的交联网络, 起着一种增大交联网络交联密度的作用, 所以, 这时还会使推进剂的伸长率有所降低。对自由基法丁羟胶经二异氰酸酯固化形成的交联网络来说, 不加扩链剂, 也可以具有很好的熵弹性。

4 结 论

(1) 丁羟推进剂要具有高的伸长率必须具有两个条件: 丁羟粘合剂有高的熵弹性 (即有高的伸长能力) 和丁羟粘合剂/AP 界面粘接强度要足够高 (保证丁羟粘合剂的熵弹性能充分发挥出来);

(2) 只有当丁羟粘合剂具有高的熵弹性时, 加入键合剂 MAPO 才能显著地提高丁羟推进剂的伸长率, 扩链剂的存在不是键合剂 MAPO 提高丁羟推进剂伸长率的必要条件;

(3) 如果丁羟粘合剂的熵弹性很低时, 加入键合剂 MAPO, 只能显著提高丁羟推进剂强度, 而推进剂的伸长率不变或有所下降。

参 考 文 献

- 1 Allen H C. Reaction product of phosphine oxide with carboxylic acid. USP 3 762 972, 1973.
- 2 Hori K. On the adhesion between HTPB fuel-binder and AP performance of bonding agents. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1985, 10 (6): 176~180
- 3 王北海, MAPO 在丁羟推进剂中的作用及其机理. 见中国宇航学会固体火箭推进学术讨论会文集, CSA PR-87-PE07, 宁波: 1987.
- 4 唐汉祥. 偶联剂 MAPO 提高 HTPB 推进剂延伸率的机理研究. 推进技术, 1994, 15 (1): 52~57
- 5 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. 见中国宇航学会固体火箭推进学术研讨会论文集, 延吉: 1995.
- 6 郭万东, 王北海. 防老剂 H 对丁羟推进剂粘合剂形态结构和力学性能的影响. 推进技术, 1997, 18 (3)

含新型含能材料的 XLDB 推进剂 能量及特征信号的预估^{*}

关大林 单文刚 冯 伟

(西安近代化学研究所, 西安, 710065)

摘 要: 通过几种新型含能材料及常规材料对固体推进剂能量性能和特征信号影响的对比、分析, 预估了几种新型高能密度材料的应用前景。

主题词: 交联双基推进剂, 氧化剂, 含能粘合剂, 性能预测

分类号: V512.3

EVALUATION OF ENERGY AND SIGNATURE OF XLDB PROPELLANT WITH NEW ENERGETIC MATERIALS

Guan Dalin Shan Wengang Feng Wei

(Xi'an Modern Chemical Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: Both general and new energetic materials have influence on the energy and signature characteristics of solid propellants. By comparison and analysis of the above-mentioned influence, the application prospects of the novel energetic materials are predicted.

Subject terms: Crosslinking double base propellant, Oxidizer, Energetic binder, Performance prediction

1 引 言

发展低特征信号推进剂, 必须研制、使用新型含能材料, 以缓和降低特征信号和提高能量及其它综合性能之间的矛盾。据报道, 国内外研制出的新型含能材料有 ADN, Cl-20, DATH, GAP, BAMO 和 AMMO 等^[1~9, 11, 12]。然而, 这些新型含能材料在固体推进剂中应用对能量的贡献以及对烟、焰等特征信号影响程度的报道并不太多, 尤其是人们在评价这些新型含能材料时, 更多的是凭借若干间接的数据如生成热及密度等来估计其表现。因此, 对于这些新型含能材料在固体推进剂配方中的应用前景进行评估, 则是一项必需的工作。

2 评估依据及评估基础配方

2.1 评估依据

本文采用 204 所参照北约组织的烟信号分类方法在国内首推的烟信号分类, 对使用新型氧化剂和含能粘合剂的推进剂烟信号进行了计算、分类。该分类方法依据配方组成预估燃烧产物中凝聚相微粒 (一次烟) 和水分 (二次烟) 而将烟信号分为一次烟和二次烟, 分别用 A, B, C 表示不同等级的烟信号。其中 A 表示少烟或无烟, B 表示有烟, C 表示多烟。

* 收稿日期: 1997-04-12, 修回日期: 1997-09-29