

丁羟推进剂加速老化中动态弹性模量 与力学性能的变化^{*}

丁汝昆 唐承志

(湖北红星化学研究所,襄樊,4410031)

摘 要: 高固体含量丁羟推进剂在加速老化实验中,用动态粘弹谱仪测得的弹性模量变化与单向拉伸力学性能的变化规律基本相同。根据对三个不同配方的研究表明,利用粘弹谱仪研究推进剂老化和筛选防老剂,方法简便,数据可靠。

主题词: 端羟基聚丁二稀推进剂,加速老化试验,动态弹性模量,推进剂防老剂

分类号: V512.3

VARYING REGULATION OF DYNAMIC ELASTIC MODULUS AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE HTPB PROPELLANTS DURING ACCELERATED AGEING

Ding Rukun Tang Chengzhi

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

Abstract: In the accelerated ageing test of high solid content HTPB propellants, the elastic modulus measured by dynamic viscoelastometer has almost the same varying regulation as the uniaxial tensile stress. The study of three different formulations shows that the method of studying the ageing of propellants and selecting the ageing resistants by use of viscoelastometer is simple and convenient and the data are reliable.

Subject terms: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Accelerated ageing test, Dynamic modulus of elasticity, Propellant antioxidant

1 引 言

丁羟(HTPB)推进剂属高分子复合材料,在加工、贮存和使用过程中,由于各种因素的综合影响,性能逐渐变坏。对于含有大量高氯酸铵的丁羟推进剂,老化问题更为突出^[1]。过去采用单向拉伸法研究推进剂的老化问题,材料大变形引起分子链滑移的物理变化与化学反应掺杂在一起,使问题更加复杂^[2]。利用动态粘弹谱仪测试弹性模量,试样变形小,时间短,又是非破坏性试验,因而可以克服上述方法的缺点。一个样品多次使用,避免了试件批间差异。

本文对高固体含量的丁羟推进剂,选择了三种不同类型的防老剂进行组合。在其它组分与含量相同的情况下,测出了不同贮存时间的弹性模量与单向拉伸力学性能,对不同配方的耐老化性能进行了评价。

2 实 验

2.1 推进剂的配方组成

本实验选用了三个配方,除了防老剂和工艺助剂不同外,其它组分与含量完全相同。配方固体含量为88%,配方组成如表1。

Table 1 Components of propellants

No.	AP(%)	Al(%)	Ageing resistant(%)			Processing auxiliary agent(%)	Others(%)
			Amine type	Phenol type	DLTP		
A	69.5	18.5	0.08	0.08	0.132	—	11.708
B	69.5	18.5	0.142	—	—	0.15	11.708
C	69.5	18.5	—	0.160	0.132	—	11.708

2.2 试件制备及测试条件

利用上述 A,B,C 三个配方,制做出抗拉强度 σ_m 基本相同,并且大于0.8MPa 的三种推进剂,然后,将每种推进剂切出80mm×8mm×4mm(长×宽×高)试件1片,供测试弹性模量使用。余下的推进剂切成120mm×30mm×10mm 的试件若干片,供测试力学性能使用。将上述两种试件,同时放入一温度控制在70℃的恒温烘箱内。在预定的时间取样后进行测试。测试动态弹性模量 E' 时,动态粘弹谱仪的振幅为 2.5×10^{-3} cm,频率为3Hz,温度为30℃。单向拉伸测试温度为25℃,拉速为100mm/min。

3 实验结果及分析

3.1 丁羟推进剂不同贮存时间的动态弹性模量 E'

动态用试件在70℃下贮存114天,在5个不同的贮存时间取样测出弹性模量 E' 。结果列于表2。

Table 2 Relation of E' with storage time

Storage time (d)	A		B		C	
	E'/MPa	$(\Delta E'/E')/\%$	E'/MPa	$(\Delta E'/E')/\%$	E'/MPa	$(\Delta E'/E')/\%$
0	12.6	0	11.8	0	10.6	0
18	14.1	12	16.8	42	13.0	23
45	17.1	36	20.2	71	14.9	41
77	23.1	83	25.1	113	19.1	80
114	26.6	111	29.3	148	22.6	113

可以看出,随着贮存时间的延长, E' 值增大,A,C 两个配方的 E' 值增长速度比较接近,基本相同。B 配方的 E' 值增长速度较快,说明此配方耐老化性能要差些。也就是说,单独使用胺类防老剂的推进剂配方耐老化性能不如其它两个复合防老剂配方。

3.2 丁羟推进剂不同贮存时间的力学性能

单向拉伸药片在70℃下贮存160天。不同贮存时间测得的抗拉强度 σ_m 伸长率 ϵ_m 及其变化率列于表3。

Table 3 Relation of σ_m and ϵ_m with time in the storage of HTPB propellants

Storage time (d)	A				B				C			
	σ_m / MPa	$(\Delta\sigma_m/\sigma_m)$ /%	ϵ_m / %	$(\Delta\epsilon_m/\epsilon_m)$ /%	σ_m / MPa	$(\Delta\sigma_m/\sigma_m)$ /%	ϵ_m / %	$(\Delta\epsilon_m/\epsilon_m)$ /%	σ_m / MPa	$(\Delta\sigma_m/\sigma_m)$ /%	ϵ_m / %	$(\Delta\epsilon_m/\epsilon_m)$ /%
0	1.06	0	43.3	0	0.82	0	45.2	0	0.97	0	44.4	0
29	1.00	-7	38.3	-10	0.89	9	39.7	-12	0.96	-1	36.9	-17
79	1.41	32	29.9	-31	1.36	66	32.1	-29	1.49	54	31.8	-28
120	1.54	45	27.7	-36	1.57	91	29.8	-34	1.67	72	28.9	-35
160	1.59	49	24.2	-44	1.61	96	28.5	-37	1.70	75	27.9	-37

可以看出，推进剂的抗拉强度随贮存时间的变化规律与上述弹性模量的变化规律基本一致，其结果也是 A，C 两个配方的 σ_m 上升较慢，说明这两个配方的贮存性能优于 B 配方。而贮存时间在120天以前，三个配方的伸长率 ϵ_m 变化情况基本相同。贮存到160天后，A 配方的伸长率 ϵ_m 的变化情况则与其它两个配方有所差异，略低于 B、C 两个配方，但差别不大。

4 结 论

- (1) 推进剂加速老化过程中，利用粘弹谱仪跟踪推进剂的动态弹性模量的变化与单位拉伸法结果相比较，变化规律基本一致。
- (2) 从 A，B，C 三个配方测得的不同贮存时间的弹性模量来衡量推进剂的耐老化性能，不仅与单向拉伸法结果一致，而且与以前对丁羟推进剂新型防老剂的选择结果相一致^[3]。这进一步说明，利用粘弹谱仪来选择推进剂中的防老剂是一种可行的手段，并且简单易行。

参 考 文 献

- 1 Kishore K J. Mechanism of the oxidative degradation of binder during the aging of composite solid propellant. Applied Polymer Science, 1979, 24 (2)
- 2 贡万云. 动态粘弹试验测算丁腈-26硫化胶热氧老化动力学参数. 沈阳橡胶研究所, 1983.
- 3 李丕武. 丁羟推进剂新型防老剂选择. 湖北红星化学研究所, 1985.