

提高高燃速丁羟推进剂低温伸长率研究*

颜 红, 唐承志

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘 要: 运用单向拉伸、交联密度测试、动态力学分析 (DMA) 等实验手段, 研究了 IPDI 丁羟高燃速推进剂低温伸长率偏低的问题。结果表明: 由于固化剂 IPDI 的分子结构特点和低反应活性造成粘合剂体系固化反应速度上的差别, 加上防老剂 H 的刚性和物理交联作用使该类推进剂低温抗拉强度过高, 是造成该类推进剂低温伸长率偏低的主要原因。在此基础上, 通过添加网络调节剂, 改善了推进剂粘合剂相的网络结构, 解决了该问题。

关键词: 端羟基聚丁二烯推进剂; 高燃速推进剂; 低温力学性能; 粘合剂; 网络结构

中图分类号: V512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2003) 06-0563-04

Improvement of low temperature elongation ratio of high burning rate HTPB propellant

YAN Hong, TANG Cheng-Zhi

(Hubei Inst. of Aerospace Chemotechnology, Xiangfan 441003, China)

Abstract: With the methods of uniaxial testing, DMA, crosslinking density, etc., the low temperature elongation ratio of high burning rate HTPB/IPDI propellant is usually poorer than that at either high or room temperature was studied. Results show that the main reason is the difference of curing reaction in the binder system due to the weak reaction activity and the molecular structure character of IPDI. In addition, the harden property and physical crosslinking of antioxidants H also affects low temperature elongation ratio of this propellant. The problem was solved by adding network modifier to improve network structure of propellant binder.

Key words: Hydroxy terminated polybutadiene propellant; High burning rate propellant; Performance of low temperature mechanics; Binder; Lattice structure

1 引 言

高燃速 IPDI 丁羟推进剂的低温 (-40°C) 力学性能长期以来偏低且不稳定, 其单向拉伸曲线呈平坦型, 呈现明显的脱湿特征, 且受环境条件影响大, 导致最大伸长率经常不能满足设计指标要求^[1~3]。

提高 IPDI 丁羟高燃速推进剂的低温最大伸长率主要有两个方面: 一是通过调节粘合剂相网络和形态结构; 二是改善粘合剂与填料之间的界面性能。自 20 世纪 60 年代 Oberth A 提出键合剂理论^[4], 改善填料与界面之间的结构和性能成为提高推进剂力学性能的主要方向。文献[2]以燃速为 28mm/s 的 IPDI 丁羟推进剂为研究对象, 通过添加界面助剂, 使低温伸

长率由 40% 提高至 55% 以上。但填料与粘合剂相界面性能的改善并没有解决低温最大伸长率相对常温 and 高温最大伸长率依然偏低的问题, 基于界面原因解释 IPDI 丁羟高燃速推进剂低温拉伸存在脱湿现象难以说明常温为何不存在脱湿现象, 而且比常温抗拉强度高出许多的低温抗拉强度也不能说明填料与粘合剂相界面之间存在粘接不好的问题。本文拟从改善粘合剂相网络和形态结构方面来探索提高 IPDI 丁羟高燃速推进剂低温力学性能的技术途径。

2 实验

2.1 配方组成及推进剂制备

选用固体含量为 87%, 燃速为 25mm/s 的丁羟推

* 收稿日期: 2002-11-17; 修订日期: 2003-04-24。

作者简介: 颜 红 (1975—), 男, 硕士生, 助理工程师, 研究领域为固体推进剂配方。

进剂,其中细粒度 AP 含量为 25%。试验过程中,固定燃速催化剂的含量,保持 HTPB 和固化剂总量不变,其它组分含量的变化用增塑剂来补偿。推进剂用 5L 立式混合机制作,采用 60℃混合 90min,真空浇注,70℃固化 7 天出料,测试有关性能。

2.2 实验方法

单向拉伸试验采用常规测试方法,在岛津 IM100 型电子拉伸机上进行;交联密度测试采用溶胀模量法,仪器为本所自制的 819 型交联密度测试仪。测定温度为 30℃,平衡时间为 20min,溶剂为三氯甲烷;动态力学分析(DMA)采用 Perkin-Elmer DMA-7 动态热机械分析,升温速度 2℃/min,频率 1Hz,动态应力为 10kPa,测试温度范围为-100℃~100℃。

3 结果与分析

3.1 解析试验

表 1 给出了固化剂采用 TDI 和 IPDI,但配方其它组分完全相同的高燃速丁羟推进剂(简称 TDI 推进剂和 IPDI 推进剂)的单向拉伸力学性能数据,表中 ϵ_m/ϵ_b 定义为粘附指数,用来表征单向拉伸过程中的脱湿特性。由表 1 可见:(1)IPDI 推进剂常温 σ_m 对固化参数变化不敏感,而 TDI 推进剂常温 σ_m 随固化参数增加而增加,且变化很敏感;(2)从表征脱湿的粘附指数来看,无论常温、高温还是低温,IPDI 推进剂与 TDI 推进剂没有明显差别,且低温下的粘附指数比常温和高温下的粘附指数要小,在 IPDI 和 TDI 推进剂中规律一致;(3)常温强度 σ_m 相当时,IPDI 推进剂的低温 σ_m 远高于 TDI 推进剂,低温 ϵ_m 和 ϵ_b 则远低于 TDI 推进剂,由于配方除固化剂不同外,其它组分完全一致,

因此可认为 IPDI 推进剂低温伸长率比 TDI 推进剂低的主要原因并不是推进剂中的燃速催化剂和较高的细粒度 AP 含量引起的,而是固化剂 IPDI 与 TDI 的分子结构及反应速度不同引起的。

为分析 IPDI 推进剂的低温 σ_m 偏高的原因,研究了单独加入防老剂 H 和助剂 TB 对 IPDI 丁羟高燃速推进剂力学性能的影响,结果见表 2。

从表 2 可看出:(1)单独加入防老剂 H 的 IPDI 推进剂常温 σ_m 对固化参数不敏感,并且低于 0.4MPa,但低温 σ_m 相当高,达到 2.0MPa 的水平,粘附指数表明存在明显的低温脱湿特征,说明 IPDI 推进剂的低温力学性能差的确与防老剂 H 有关,这与中燃速高固体含量 IPDI 丁羟推进剂中的研究结果是一致的^[1,5]。(2)单独加入助剂 TB 的 IPDI 推进剂的力学性能数据也证实了低温力学性能差,的确与防老剂 H 有关,当配方中不含防老剂 H 时,即使常温 σ_m 达到 1.3MPa 水平,低温 σ_m 也只有 2.6MPa 水平,并且不同温度下的粘附指数与表 1 中的结果一致,说明单独加入助剂 TB 不存在明显的脱湿特征。

3.2 改进试验

表 2 的结果表明,防老剂 H 导致 IPDI 推进剂低温 σ_m 偏高并且呈现明显的脱湿特征,取消防老剂 H 后,低温脱湿特征得到改善,并且相对常温 σ_m 来说,低温 σ_m 也得到降低。但推进剂常温和高温 ϵ_m ,特别是 ϵ_b 也显著降低,因此,寻找一种新的可以取代防老剂 H 的助剂或者保留防老剂 H 的条件下,引入一种结构与防老剂 H 类似的助剂来参与防老剂 H 的竞争反应,可望实现调节粘合剂相网络和形态结构的目的。研究表明,这两种途径都可以显著提高低温伸长

Table 1 Effects of curing agent on mechanical properties of HTPB propellant

Curing agent		TDI			IPDI			
No.		FT10	FT11	FT12	HR01	HR02	HR03	HR04
Curing parameter		0.74	0.75	0.77	0.82	0.84	0.86	0.88
25℃	σ_m/MPa	0.98	1.16	1.23	0.87	0.96	0.84	0.90
	$\epsilon_m/\%$	55.0	54.5	51.0	60.1	55.5	55.8	55.4
	$\epsilon_b/\%$	57.0	55.7	53.3	62.0	57.3	58.9	57.8
	ϵ_m/ϵ_b	0.96	0.98	0.96	0.97	0.97	0.97	0.96
70℃	σ_m/MPa	0.59	0.68	0.72	0.60	0.67	0.64	0.68
	$\epsilon_m/\%$	63.0	59.8	51.7	62.0	59.8	57.3	56.3
	$\epsilon_b/\%$	67.8	65.3	56.6	65.0	60.6	60.3	58.0
	ϵ_m/ϵ_b	0.93	0.92	0.91	0.95	0.99	0.98	0.97
-40℃	σ_m/MPa	2.57	2.81	3.14	3.44	3.68	3.81	3.50
	$\epsilon_m/\%$	59.1	61.6	56.8	54.3	50.6	51.0	52.0
	$\epsilon_b/\%$	75.1	68.8	68.7	61.2	59.9	58.2	58.9
	ϵ_m/ϵ_b	0.79	0.90	0.85	0.89	0.84	0.88	0.88

Table 2 Effects of assistants on mechanical properties of HTPB/ IPDI propellant

Assistants		Antioxidants H				TB			
No.		HR23	HR24	HR25	HR26	HR27	HR28	HR29	HR30
Curing parameter		0. 85	0. 87	0. 89	0. 91	0. 85	0. 87	0. 89	0. 91
25 ℃	σ_m /MPa	0. 37	0. 35	0. 38	0. 37	0. 98	1. 05	1. 29	1. 19
	ε_m / %	49. 9	53. 4	49. 8	49. 2	42. 5	47. 0	46. 4	45. 7
	ε_b / %	60. 2	64. 1	59. 7	56. 3	44. 2	48. 2	47. 1	46. 5
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 83	0. 83	0. 83	0. 87	0. 96	0. 98	0. 98	0. 98
70 ℃	σ_m /MPa	0. 21	0. 19	0. 23	0. 24	0. 46	0. 48	0. 55	0. 62
	ε_m / %	59. 1	60. 8	57. 0	59. 4	46. 4	33. 8	31. 6	37. 4
	ε_b / %	62. 3	65. 2	59. 8	60. 9	49. 6	35. 1	32. 5	38. 8
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 95	0. 93	0. 95	0. 92	0. 94	0. 96	0. 97	0. 96
- 40 ℃	σ_m /MPa	1. 84	2. 04	2. 01	1. 95	2. 11	2. 46	2. 64	2. 86
	ε_m / %	37. 8	38. 1	35. 2	38. 8	51. 1	52. 9	50. 5	49. 5
	ε_b / %	64. 5	75. 6	72. 2	67. 7	64. 3	64. 1	59. 1	60. 6
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 59	0. 50	0. 49	0. 58	0. 79	0. 82	0. 85	0. 82

率。考虑到防老剂 H 在配方中的其它功能, 表 3 仅给出了保留防老剂 H, 通过引入新的功能助剂 A 来提高推进剂力学性能的两组实验结果。

从表 3 可见: 改进后的 IPDI 推进剂, 其常温 σ_m 随固化参数增加而增加, 常温、高温和低温下的伸长率都得到了不同程度的提高, 特别是低温伸长率由原来的 50% 的水平提高到了 60%, 解决了 IPDI 推进剂低温伸长率偏低的问题, 并且重现性良好。图 1 给出了改进前后推进剂的低温单向拉伸曲线。改进前的低温拉伸曲线呈平坦型, 呈现明显的脱湿特征; 改进后的低温拉伸曲线为非脱湿的典型拉伸曲线, 并且断裂伸长率得到显著提高。

3.3 交联密度和动态力学分析测试

表 4 给出了改进前后的 IPDI 丁羟高燃速推进剂的交联密度(ν_e) 和动态力学分析(DMA) 测试结果。

从表 4 可看出: 随着助剂 A 的加入, 表征聚合物主

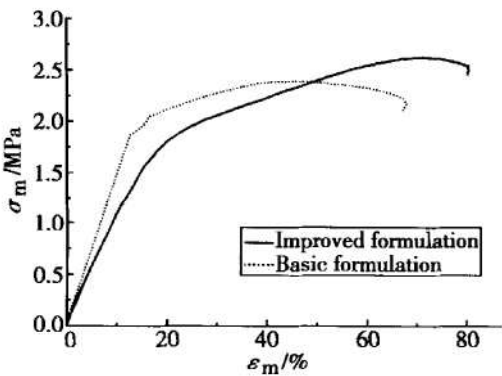


Fig. 1 Curve of uniaxial tensile testing at - 40 ℃

链松弛的玻璃化转变峰温和表征微相分离程度的硬段峰温都没有明显的变化^[6], 而在固化参数相近的情况下, 表征粘合剂网络结构的交联密度明显降低, 但其常温强度反而增加了许多, 因此, IPDI 丁羟高燃速推进剂低温力学性能的提高是新的功能助剂改变了粘合剂相网络而非形态结构的结果。

Table 3 Effects of assistants A on mechanical properties of HTPB/ IPDI propellant

Groups		1				2		
No.		HR63	HR64	HR65	HR66	HR73	HR74	HR75
Curing parameter		0. 80	0. 82	0. 84	0. 86	0. 80	0. 82	0. 84
25 ℃	σ_m /MPa	0. 84	0. 90	0. 95	1. 02	0. 81	0. 87	0. 92
	ε_m / %	56. 8	59. 1	56. 4	58. 6	60. 0	57. 2	54. 2
	ε_b / %	58. 3	60. 7	58. 4	60. 3	63. 2	60. 2	56. 4
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 97	0. 97	0. 97	0. 97	0. 95	0. 95	0. 96
70 ℃	σ_m /MPa	0. 52	0. 58	0. 64	0. 68	0. 52	0. 58	0. 62
	ε_m / %	63. 0	64. 4	58. 4	64. 4	62. 2	50. 3	61. 2
	ε_b / %	64. 9	65. 1	62. 4	65. 9	66. 4	55. 3	67. 1
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 97	0. 98	0. 93	0. 97	0. 94	0. 91	0. 91
- 40 ℃	σ_m /MPa	2. 66	2. 71	2. 75	2. 82	2. 92	2. 91	3. 00
	ε_m / %	68. 0	62. 9	64. 5	65. 1	59. 3	60. 5	60. 1
	ε_b / %	80. 3	71. 1	71. 1	71. 6	68. 5	67. 7	63. 9
	$\varepsilon_m/\varepsilon_b$	0. 85	0. 89	0. 91	0. 91	0. 87	0. 89	0. 94

Table 4 Results of DMA and crosslinking density
of HTPB / IPDI propellant

Curing parameter		0.86	0.88	0.82
Mechanical properties	σ_m /MPa, 25 °C	0.58	0.64	0.90
	ϵ_m /%, 25 °C	42.9	45.5	59.1
	ϵ_m /%, - 40 °C	57.1	57.3	62.9
DMA	$T_{\beta\beta'}$ / °C	—	- 75.6	- 77.6
	$\tan \delta_{\beta}$	—	0.86	0.81
	T_{α} / °C	—	- 14	- 9
	$\tan \delta_{\alpha}$	—	0.45	0.51
V_c (mol/m ³)		4.57	4.75	4.09
Remarks column		Basic formulation		Improved formulation

4 讨 论

丁羟推进剂的粘合剂中虽硬段含量不高(约 10%左右),但仍能发生微相分离^[6]。相分离所形成的硬段微区在粘合剂相中起物理交联点作用,且硬段微区是热敏感性的,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,在该温度范围之内,温度越低,硬段微区作用越突出;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是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。

为了达到相同的常温抗拉强度,IPDI 推进剂的固化参数通常要高于 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,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,结果是含有防老剂 H 时,当常温强度相当,IPDI 推进剂的低温强度要显著高于 TDI 推进剂;而 TDI 系统的低温伸长率要显著高于 IPDI 系统。因此,IPDI 丁羟高燃速推进剂低温力学性能差的原因与防老剂 H 有关。

防老剂 H 是一种非常好的功能助剂,由于含有可反应的活泼氢,可通过与异氰酸酯反应起扩链作用,使丁羟粘合剂交联网络的 M_c 增大,交联密度降低。防老剂 H 的扩链作用还将影响丁羟粘合剂的形态结构,一方面由于防老剂 H 的反应增加了丁羟粘合剂的硬段含量,由此增加了物理交联的比例;另一方面,防老剂 H 为含苯环的刚性分子,在低温下将使推进剂聚合物分子链的刚性增大而柔性降低,导致推进剂的低温强度过高,低温伸长率降低。

如果能够在 IPDI 推进剂中引入新的功能助剂,通过参与防老剂 H 的竞争反应,减少防老剂 H 过多参与反应引起的硬段含量增加而导致推进剂不同温度下的力学性能存在的显著差别,或者破坏由防老剂 H 过多参与反应引起的聚合物链的刚性增强,那么 IPDI 推进剂低温力学性能可能由于粘合剂相网络及形态结构的变化而改善。助剂 A 是一种反应活性比防老剂 H 大,并且结构不如 H 规整的物质,助剂 A 不具有典型键合剂的特征^[4]。表 3 和表 4 的结果表明,助剂 A 的引入能明显地降低粘合剂相的交联密度,推进剂的低温伸长率得到了显著提高,而且与表 1 给出的 IPDI 推进剂相比,常温和高温伸长率也有所提高,证实了 IPDI 推进剂低温力学性能差的主要原因是粘合剂相的网络结构不完善。

5 结 论

- (1) IPDI 丁羟高燃速推进剂低温伸长率偏低的主要原因是由于固化剂 IPDI 的分子结构特点和较低的化学反应活性造成粘合剂体系固化反应速度上的差别,加上防老剂 H 的刚性和物理交联,从而导致该类推进剂低温抗拉强度偏高所致;
- (2) 通过添加网络助剂 A,使 IPDI 丁羟高燃速推进剂的低温伸长率由 50% 提高到了 60%,达到并超过常温和高温伸长率水平,解决了 IPDI 丁羟高燃速推进剂的低温力学性能偏低且不稳定的难题。

参考文献:

[1] 唐承志,李忠友,王北海. 提高 IPDI 丁羟推进剂的低温力学性能研究[J]. 固体火箭技术,2002,25(2).

[2] 杜 磊,尹瑞康,肖金武. 高燃速 HTPB/IPDI 推进剂低温力学性能研究(Ⅲ) 界面助剂的设计与应用[J]. 推进技术,2002,23(3).

[3] 鲁国林,尹瑞康,刘 焱. 宽使用温度范围的丁羟高燃速推进剂配方研究[J]. 推进技术,2001,22(2).

[4] Oberth A E. Principle of strength reinforcement in filled rubber [J]. *Rubber Chem. Technol.*, 1967, 40(50): 137.

[5] 郭万东,王北海. 防老剂 H 对 IPDI 丁羟推进剂低温伸长率的影响[J]. 推进技术,1998,19(1).

[5] 郭万东. 防老剂 H 对丁羟推进剂力学性能影响的研究[D]. 襄樊: 湖北航天化学技术研究所,1994.

(编辑: 梅 瑛)