

定应变贮存条件下 HTPB推进剂 填料 黏合剂界面性能*

张兴高, 张 炜, 芦 伟, 王春华

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 为研究定应变贮存条件下 HTPB推进剂的主要失效原因, 基于单轴拉伸实验, 得到 HTPB推进剂的宏观力学性能。基于扫描电镜观察和测试探测液在填料 AP、黏合剂基体上的接触角方法, 表征了微观界面性能。实验结果显示, 随老化时间的延长, 最大延伸率显著降低, 填料与黏合剂基体黏结变差, 黏附功 W_a 减小, 界面张力 γ_{st} 增大。HTPB推进剂填料与黏合剂基体的界面黏结情况可由填料与黏合剂基体的黏附功、界面张力来表征。定应变作用下推进剂老化后黏附功的值远低于无应变热老化的值, 界面张力的值远高于无应变热老化的值, 定应变的存在严重影响了推进剂填料/基体界面的黏结。宏观/微观性能的相关性研究表明, 最大延伸率和黏附功存在线性相关关系, 最大延伸率的降低主要由界面黏结的劣化引起的。

关键词: 推进剂; 老化性能; 定应变; 界面黏结; 黏附功

中图分类号: V512 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2009) 04-0484-06

Interfacial property of the filler/binder matrix for HTPB propellant under constant strain

(ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, LU Wei, WANG Chun-hua)

(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract To investigate the main failure reason of HTPB propellant under constant strain, the macroscopical mechanical property, microscopical interfacial properties and their relationship were studied. The macroscopical mechanical properties were measured by uniaxial tensile testing. The microscopical interfacial adhesive properties were characterized using Scanning Electron Microscope (SEM) and measuring the contact angle between the test liquids and filler AP or binder matrix. The results show that the maximum elongation are decreased, the interfacial adhesive between the filler and binder matrix are deteriorated, the work of adhesion (W_a) are decreased and the interfacial tension (γ_{st}) increased along with the aging time. The interfacial adhesive property between the filler and binder matrix of HTPB propellant can be characterized by W_a and γ_{st} . The value of the work of adhesion under constant strain is lower, and the interfacial tension is higher than that under zero strain. The existence of the constant strain has influenced the interfacial adhesive between the filler and binder matrix badly. The result shows that there is linear correlation between the maximum elongation and the work of adhesion. The decline of the maximum elongation is caused by the deterioration of the interfacial adhesive property.

Key words Propellant; Aging property; Constant strain; Interfacial adhesive; Work of adhesion

1 引 言

HTPB推进剂作为高固体含量的聚合物基复合

材料, 氧化剂等固体填料与黏合剂基体的“界面”老化即脱湿, 是推进剂力学性能发生变化的重要原因^[1]。由于固化降温、自身质量、运输振动和贮存循

* 收稿日期: 2008-11-06 修订日期: 2009-04-20

基金项目: 国家重大基础研究发展计划 (61338)。

作者简介: 张兴高 (1981—), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂贮存性能。E-mail: xinggaozhang@yahoo.com.cn

环境温度等因素的影响,推进剂药柱处在受力状态下,这势必会影响 HTPB 推进剂的氧化剂等固体填料与黏合剂基体的界面黏结,从而影响推进剂的力学性能。因此,为模拟发动机中推进剂实际贮存是在受载荷作用的状态,研究定应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与黏合剂基体的界面黏结具有重要意义。

鲁国林^[2]在对定应变状态下方坯药寿命预测中还发现,在 15% 定应变贮存条件下,某 HTPB 推进剂的贮存寿命比非应变状态下缩短了 4 年。杜磊等^[3]探讨了表面化学原理在复合固体推进剂中的应用。Martin 等^[4]利用接触角的测定得到了每种黏合剂的表面张力,研究了一些聚合物作为 RDX 的黏合剂的可能性。张腊莹等^[5]研究发现贮存过程中 NEPE 推进剂存在明显的脱湿行为。但国内外有关定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的填料与黏合剂基体的界面黏结研究未见报道。作者采用单轴拉伸实验、扫描电镜实验和测定探测液在填料 AP 和黏合剂基体上的接触角的方法,表征了定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的界面老化性能,分析了其主要的失效机理。

2 实验装置与测量方法

2.1 实验材料和仪器

实验用 HTPB 推进剂的配方(质量分数)为 68% AP, 17% 铝粉, 11.78% HTPB 固化体系, 其它助剂 3.22%。

实验仪器有恒温油浴老化箱(上海精宏实验设备有限公司); JC2000C1 接触角/界面张力测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司); HITACHI S-4800 冷场发射扫描电子显微镜(日本日立公司); WDW-100D 微机控制电子式万能试验机(长春试验机厂)。

2.2 实验条件

定应变下 HTPB 推进剂的老化,采用定应变夹具施加力使 HTPB 推进剂哑铃型试样达到 15% 的定应变,然后采用铝箔密封袋密封后放入老化箱中进行 60℃, 70℃, 80℃ 高温加速老化实验。按照 QJ924-85 的要求对定应变老化后的 HTPB 推进剂进行常温下的单轴拉伸测试。

氧化剂 AP 接触角的测定方法: 首先采用红外压片制样机对氧化剂 AP 进行压片,采用 JC2000C1 接触角/界面张力测量仪,测量水和乙二醇这两种探测液体在 AP 压片上的接触角。HTPB 推进剂黏合剂基体接触角的测定方法: 分别采用甲醇/盐酸、水除去 HTPB 推进剂薄片的铝粉和 AP, 使用小玻璃片夹持

真空干燥,得到 HTPB 推进剂黏合剂基体,该黏合剂基体不含铝粉和 AP。去掉盖玻片后,即可以在平整的 HTPB 推进剂黏合剂基体表面进行接触角测试。

对推进剂切面或哑铃试件的拉伸断面表面喷金后,采用日立 S-4800 冷场发射扫描电镜进行观察,得到放大倍数 1000 倍的照片。

3 实验结果与讨论

3.1 HTPB 推进剂的宏观力学性能

最大延伸率是 HTPB 推进剂贮存过程中变化最大,并且是发动机设计师最关心的指标。图 1 给出了定应变贮存条件下 HTPB 推进剂最大延伸率的变化趋势。

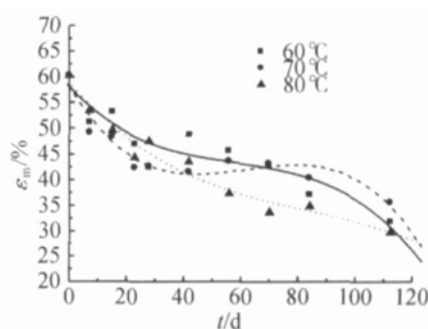


Fig. 1 Curves of the maximum elongation of HTPB propellant vs time

由图 1 结果可知,随着贮存时间的延长,最大延伸率降低相当显著。HTPB 推进剂的延伸率主要由黏合剂基体和界面决定的,而研究发现老化过程中 HTPB 胶片的延伸率变化较缓^[6],因此认为定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的最大延伸率的降低主要由界面性能的劣化引起的。

3.2 HTPB 推进剂的微观界面性能

3.2.1 填料与基体界面黏结的微观形貌

采用扫描电镜对定应变贮存前后推进剂本体、拉伸试件的断面形态及形貌进行分析,研究定应变贮存前后氧化剂等固体颗粒与黏合剂基体的黏结情况,观察推进剂的损伤。未老化和 15% 定应变下 80℃, 112 d 的 HTPB 推进剂断口的扫描电镜图如图 2 所示。

由图 2 可知,未老化 HTPB 推进剂黏合剂基体与固体填料界面模糊,断口氧化剂等固体颗粒与黏合剂黏结较好,基体与填料几乎形成了一个“整体”,无明显脱湿现象。15% 定应变下 80℃ 贮存 112 d 的 HTPB 推进剂断口黏合剂基体与固体填料界面清晰,出现大量的凹坑和裸露固体颗粒,填料已发生脱黏,形成了孔穴,说明界面黏结性不良。

未老化和 15% 定应变下 80℃ 贮存 112 d 的 HT-

PB推进剂切面的扫描电镜图如图3所示。

由图3可以看出,未老化的HTPB推进剂切面上该区域颗粒细密,亮区和暗区相互缠结,无较大孔隙和大颗粒裸露的情况,说明此时氧化剂等固体颗粒与黏合剂的黏结情况良好;经过15%定应变下80℃老化112 d后,推进剂切面出现大量的凹坑和大颗粒裸露的情况,表明80℃下定应变老化112 d后,氧化剂等固体颗粒与黏合剂的黏结已经较差,很多固体颗粒与黏合剂基体已发生了脱湿。

综上可以看出,定应变贮存条件下HTPB推进剂填料与黏合剂基体黏结变差,填料与黏合剂基体已发生了明显脱湿。

3.2.2 HTPB推进剂填料和基体的表面能

HTPB推进剂固体填料中氧化剂AP的含量要比铝粉高得多,且AP的平均粒径比铝粉的大,根据大颗粒填料更容易发生脱湿^[7],因此本文以氧化剂AP的表面能近似代替HTPB推进剂固体填料的表面能,并假设贮存老化过程中AP的表面能不变,研究填料和基体的相互作用。

填料和黏合剂基体的表面能通过平衡接触角间接求得^[8]。表面能本质上是由分子间的相互作用引

起的,分子间相互作用力可分为极性力和色散力,表面能 γ 可分为极性分量 γ^p 和色散分量 γ^d ,即

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (1)$$

由Young公式

$$\gamma_l \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (2)$$

根据Fowkes理论,任意两相间的界面自由能与各相间的表面能及其分量间有如下关系

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 = |(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}|^2 + |(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}|^2 \quad (3)$$

代入式(2)可得

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (4)$$

如果已知液体的表面能 γ_l 和其分项 γ_l^d , γ_l^p ,并测出液体在固体表面上的接触角 θ 则公式中还有两个未知数 γ_s^d 和 γ_s^p 。为了求得这两个未知数,就需要两个方程,找两个已知 γ_l^d 和 γ_l^p 的探测液,测这两个液体在固体表面的接触角,根据两个独立方程,可求得 γ_s^d 和 γ_s^p 。本文所选用的探测液的表面能数据如表1所示^[8]。采用探测液测得氧化剂AP和黏合剂基体的接触角及计算出的表面能如表2所示。

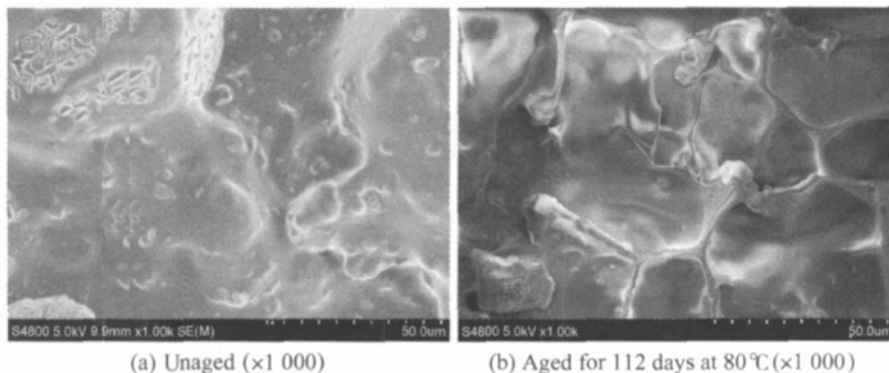


Fig. 2 SEM image of the HTPB propellant after tension

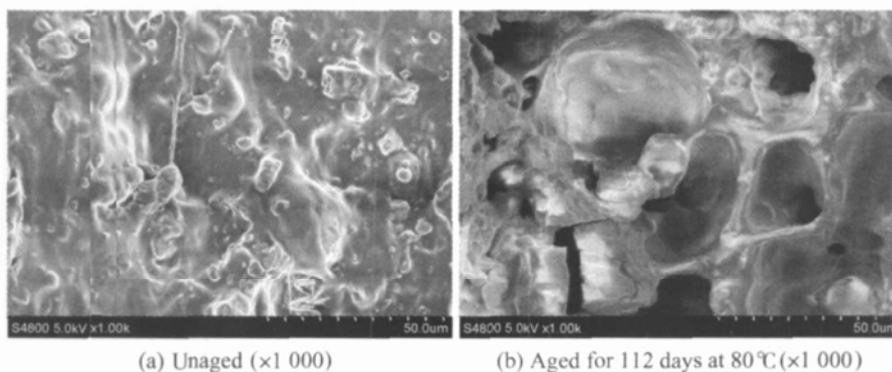


Fig. 3 SEM image of the the sliced surface of the HTPB propellant

Table 1 Data of surface free energy and components of the test liquids used in this work

Liquid	$\gamma_l^d /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_l^p /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma_l /(\text{mJ}/\text{m}^2)$
Water	50.7	22.1	72.8
Glycol	19.0	29.3	48.3

Table 2 Contact angle data of test liquids and surface free energy of AP and the binder matrix

Sample	Aging temperature	Aging time	Contact angle of water /($^{\circ}$)	Contact angle of glycol /($^{\circ}$)	$\gamma /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma^d /(\text{mJ}/\text{m}^2)$	$\gamma^p /(\text{mJ}/\text{m}^2)$
AP			38.5	44.3	75.7	0.5	75.2
HTPB			67.0	64.5	40.2	2.0	38.2
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	7 d	68.5	66.5	40.0	1.5	38.5
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	15 d	69.9	68.6	38.5	1.4	37.1
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	23 d	74.0	73.5	35.2	1.0	34.2
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	28 d	71.0	70.0	37.4	1.3	36.1
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	42 d	72.8	71.1	35.4	1.5	33.9
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	56 d	72.5	70.5	35.3	1.6	33.7
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	70 d	72.5	67.5	33.0	3.3	29.7
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	84 d	76.0	70.0	29.7	3.5	26.2
HTPB	60 $^{\circ}\text{C}$	112 d	73.0	63.0	30.8	6.2	24.6
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	7 d	72.0	71.4	37.0	1.1	35.9
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	15 d	73.5	72.3	35.1	1.3	33.83
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	23 d	72.5	68.5	33.9	2.5	31.4
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	28 d	71.8	65.8	33.4	3.6	29.8
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	42 d	79.7	73.8	26.6	3.3	23.3
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	56 d	78.5	71.0	26.9	4.3	22.6
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	70 d	73.5	60.5	30.0	8.6	21.4
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	84 d	78.5	64.5	27.7	7.8	19.9
HTPB	70 $^{\circ}\text{C}$	112 d	78.0	64.5	26.6	9.5	17.1
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	7 d	73.5	75.3	37.9	0.4	37.5
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	15 d	78.0	69.2	31.3	3.1	28.2
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	23 d	77.5	74.5	30.1	1.9	28.2
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	28 d	72.5	70.2	30.9	7.8	23.1
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	42 d	73.9	63.1	29.9	6.8	23.1
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	56 d	78.0	69.5	27.0	5.0	22.0
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	70 d	78.0	68.5	26.3	6.1	20.2
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	84 d	82.6	70.0	23.3	8.2	15.1
HTPB	80 $^{\circ}\text{C}$	112 d	80.0	63.0	25.9	12.5	13.4

由表 2可以看出,随着老化时间的延长,黏合剂基体表面能的色散分量增大,极性分量减小,极性分数降低。根据极性相似准则,黏合剂基体的极性分量及所占的比例与填料的差距在扩大,说明填料与黏合剂基体的界面黏结变差。

3.2.3 HTPB推进剂填料与基体的界面相互作用

通过黏附功 W_a 和界面张力 γ_{sl} 的大小来考察填料与黏合剂基体的界面黏结情况。 W_a 和 γ_{sl} 的定义为^[8]

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2}$$

(5)

$$\gamma_{sl} = \left| (\gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_l^d)^{1/2} \right|^2 + \left| (\gamma_s^p)^{1/2} - (\gamma_l^p)^{1/2} \right|^2$$

(6)

根据上述公式,利用表 2 中的数据计算得到 HTPB 推进剂 W_a 、 γ_{sl} 随老化时间的变化,分别如图 4 和图 5 所示。

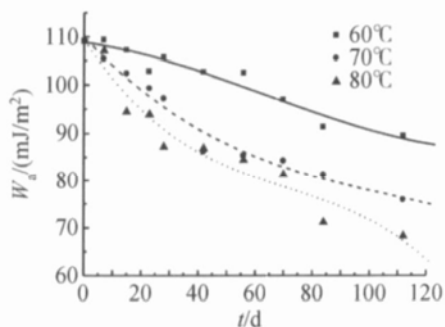


Fig. 4 Curves of the work of adhesion vs time

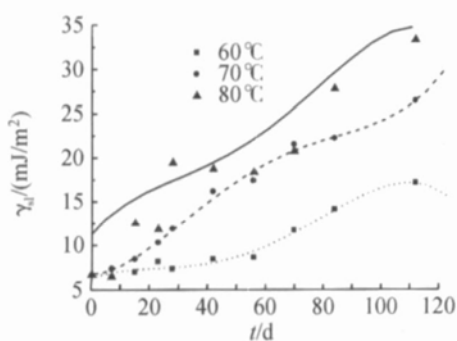


Fig. 5 Curves of the interfacial tension vs time

黏附功是固液界面结合能力及分子间作用力大小的标志,黏附功越大,液体越能润湿固体,液-固界面结合越牢。固体推进剂是由氧化剂等固体颗粒与黏合剂基体组成的颗粒增强的复合材料。AP 作为分散相,黏合剂基体为连续相,可把黏合剂基体看作液体相,AP 填料作为固体相。固体颗粒与黏合剂基体的黏附功越大,代表两者黏结牢固。

由图 4 可以看出,定应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与黏合剂基体的黏附功随老化时间的延长而减小,表明固体颗粒与黏合剂基体的黏结变差,即固体颗粒与黏合剂基体界面出现脱湿。

根据浸润理论^[8],界面张力小,有利于黏合剂与填料的浸润,消除固体颗粒间的聚集,增强填料与基体间的相互作用,实现界面的良好黏结。

图 5 中界面张力随老化时间的延长而增大说明固体颗粒与黏合剂基体的黏结变差,也说明在定应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与黏合剂基体的脱湿。

因此 HTPB 推进剂填料与黏合剂基体的界面黏结情况可由填料与黏合剂基体的黏附功 W_a 、界面张力 γ_{sl} 来表征。

3.2.4 定应变对 HTPB 推进剂填料与基体界面相互

作用的影响

为考察定应变和贮存老化等因素对 HTPB 推进剂填料/基体界面的影响,研究了定应变和无应变下 HTPB 推进剂 80 °C 贮存条件下的 W_a 、 γ_{sl} 随老化时间的变化,分别如图 6 和图 7 所示。

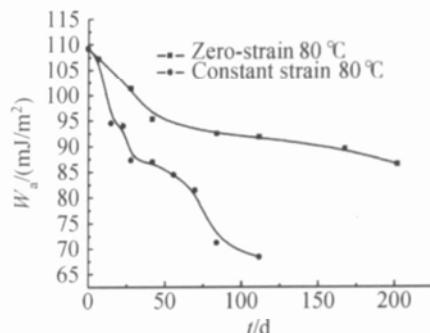


Fig. 6 Curves of the work of adhesion under constant strain and zero-strain vs time

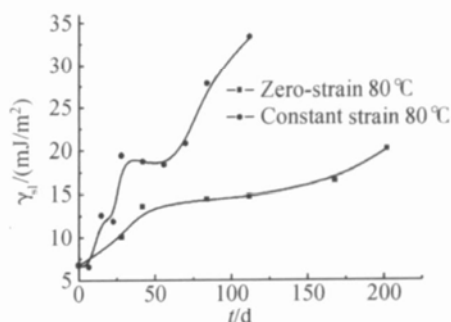


Fig. 7 Curves of the interfacial tension under constant strain and zero-strain vs time

从图 6 和图 7 可以看出,随着老化时间的延长,定应变和无应变作用下 HTPB 推进剂填料/基体界面的黏附功均为降低的趋势,界面张力均为增加的趋势,可见定应变和贮存老化均会使填料/基体界面的黏结变差。

定应变作用下推进剂老化后黏附功的值远低于无应变热老化的值,界面张力的值远高于无应变热老化的值,可见定应变的存在严重影响了推进剂填料/基体界面的黏结,从而影响推进剂的力学性能。

3.3 HTPB 推进剂界面的宏观-微观性能的相关性

为验证定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的最大延伸率的降低主要由界面黏结的变化引起的,考察了最大延伸率与黏附功的相关关系,发现它们有近似的线性关系,对它们进行了线性关系的统计检验,结果见表 3。

表 3 的结果显示,不同老化温度下,HTPB 推进剂的最大延伸率和黏附功在较高显著性水平上呈线

Table 3 Linear regression results of ϵ_m and W_a at different aging temperatures				
Temperature/℃	Regressive equation	Sample size n	Correlation coefficient R	Critical correlation coefficient $R_{0.05}$
60	$\epsilon_m = 0.8701W_a - 43.5673$	10	0.9033	0.6021
70	$\epsilon_m = 0.4845W_a - 0.1374$	10	0.8304	
80	$\epsilon_m = 0.6994W_a - 18.1996$	10	0.9508	

性关系,说明定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的最大延伸率的降低主要由界面黏结的劣化引起的。

4 结 论

(1)定应变贮存条件下 HTPB 推进剂最大延伸率随老化时间的延长显著降低。

(2)定应变贮存后氧化剂等填料与黏合剂基体的黏结变差,填料与黏合剂基体已发生了明显脱湿。

(3)定应变贮存条件下填料与黏合剂基体的黏附功随老化时间的延长而减小,界面张力随老化时间的延长而增大,HTPB 推进剂填料与黏合剂基体的界面黏结情况可由填料与黏合剂基体的黏附功 W_a 、界面张力 γ_{sl} 来表征。

(4)定应变作用下推进剂老化后黏附功的值远低于无应变热老化的值,界面张力的值远高于无应变热老化的值,可见定应变的存在严重影响了推进剂填料 /基体界面的黏结。

(5)定应变贮存条件下 HTPB 推进剂的最大延伸率和黏附功存在线性相关关系,其最大延伸率的降低主要由界面黏结的劣化引起的。

参考文献:

[1] 张兴高,张 炜,朱 慧,等. 固体推进剂贮存老化研究进展 [J]. 含能材料, 2008, 16(2).

[2] 鲁国林, 罗怀德. 定应变下丁羟推进剂贮存寿命预估 [J]. 推进技术, 2000, 21(1). (LU Guo-lin, LUO Huai-de Storage life prediction forHTPB propellant under constant strain[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1).)

[3] 杜 磊, 邓剑如, 李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用 [J]. 推进技术, 2000, 21(1). (DU Lei, DENG Jian-nu, LI Hong-xu Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1).)

[4] Martin E. C. Yee R. Y. Explosive-binder adhesion and dewetting in nitramine-filled energetic materials[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1989, 14(10): 82~ 85

[5] 张腊莹, 衡淑云, 刘子如, 等. NEPE 推进剂老化的动态力学性能 [J]. 推进技术, 2006, 27(5). (ZHANG La-ying, HENG Shu-yun, LIU Zi-nu, et al Dynamic mechanical properties for aged NEPE propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5).)

[6] 张景春, 陈少杰, 景全斌. 丁羟胶片的老化研究 [J]. 固体火箭技术, 1994, 17(1): 63~ 67.

[7] 戴健吾, 吴留仁, 贾展宁. 固体推进剂破坏过程的扫描电镜研究 [J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(1).

[8] 吴人杰. 高聚物的表面与界面 [M]. 北京: 科学出版社, 1998

(编辑: 朱立影)