

丁羟推进剂结构状态与力学性能的相关性研究评述

李旭昌¹, 焦剑², 姚军燕², 汪亮¹

(1. 西北工业大学 航天学院, 陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 理学院, 陕西 西安 710072)

摘要:贮存过程中的老化使丁羟复合固体推进剂的结构状态发生变化从而对其力学性能产生影响,严重影响推进剂装药的结构完整性和发动机的使用寿命。针对这一问题,国内外相关学者进行了大量的研究工作。从理论研究与实验研究两方面介绍了国内外该领域的相关研究进展,重点对研究取得的主要成果和存在的问题进行了分析评述。通过分析总结,指出了本领域未来的研究方向和研究重点,提出了具体的研究思路。分析认为,丁羟推进剂作为一种固体填料填充的高分子复合材料,其结构状态与力学性能密切相关。从推进剂的化学结构、网络结构和微观结构等方面来研究其结构状态与力学性能的相关性,对揭示固体推进剂化学-力学关联失效机理颇有裨益。

关键词:端羟基聚丁二烯推进剂;结构状态;力学性能

DOI:10.3969/j.issn.1009-3516.2010.03.003

中图分类号:V512 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-3516(2010)03-0011-05

丁羟推进剂是目前应用最为广泛的一种固体推进剂,其初始力学性能及稳定性关系到固体发动机的结构完整性,因而力学性能是其诸项使用性能中的关键要素之一。丁羟推进剂作为一种固体填料填充的高分子复合材料,其力学性能主要由粘合剂端羟基聚丁二烯(HTPB)的粘弹性质、固体填料的体积分数以及粘合剂与固体填料之间的界面粘结状况所决定。推进剂在贮存过程中普遍存在老化现象,其间推进剂的微观结构状态将发生一系列的变化,从而导致其宏观力学性能随之变化。通过考察推进剂微观结构状态与宏观力学性能的相关性,可以深入认识丁羟推进剂的老化规律和内在老化机理,进而可以由贮存老化装药的微观结构状态预估装药的力学性能,为评估固体推进剂的失效与否提供理论依据。因此,国内外普遍开展了这方面的研究工作,以寻找推进剂结构状态与力学性能的相关性。

1 国内外理论研究情况

国外重点研究了复合推进剂交联聚合物网络结构参数与力学性能的相关性,最具代表性成果是 Marsh 基于 Flory-Rehner 理论,根据橡胶弹性体的热力学和统计理论提出的 α 模型。其中将交联聚合物力学性能参数(如应力)与网络结构参数(如交联密度)相关联的交联弹性体应力-应变方程^[1]表述为 $\sigma = \nu_e RT(\lambda - \lambda^{-2})$,式中: σ 为基于试样原始横截面的应力; ν_e 为交联密度; R 为气体常数; T 为绝对温度; λ 为伸长比。

另外,文献[1]还提出了聚合物交联网络支链系数 α 、溶胶与凝胶质量分数 W_s 与 W_g 、网链平均分子量 \bar{M}_c 、交联密度 ν_e 和有效链长 L_x 等的计算公式,并指出这些网络结构参数均与弹性体的力学性能相关联。

化学结构对丁羟推进剂力学性能的影响方面,Ninan 分析了 HTPB 的官能度分布对推进剂力学性能的影响^[2]。Alwan 则通过研究指出了 HTPB 推进剂官能度、有效链平均分子量对推进剂力学性能有较大影响^[3]。

收稿日期:2010-01-19

基金项目:国家安全重大基础研究基金资助项目(61338010301)

作者简介:李旭昌(1963-),男,陕西西安人,副教授,博士生,主要从事航空宇航推进理论与工程研究。

E-mail: lxc-1963@sina.com

国内,陈荣盛等认为,固体推进剂的力学性能直接依赖于粘合剂体系固化以后的网络结构,而网络结构的表征之一就是交联点间网链的平均分子量。研究指出并修正了 Marsh 提出的网链平均分子量 \bar{M}_c 计算公式的错误,同时提出了适用于特定固化体系网链平均分子量 \bar{M}_c 的理论计算公式。这些公式可用于推进剂结构状态与力学性能的相关性研究^[4-5]。刘国雄研究认为推进剂中粘合剂交联网络在对推进剂力学性能的贡献中起主导作用,同时固体填料颗粒与粘合剂基体之间由于键合剂的作用生成化学键而形成附加交联点,其对推进剂的力学性能也有较大贡献。籍此他在 Marsh 所提出的交联弹性体拉伸应力-应变方程的基础上,提出了固体推进剂的拉伸应力-应变方程,其表达式为^[6]: $f = \nu_e (1 + k\rho_f S_f \phi_f) RT(\lambda - \lambda^{-2})$, 式中: f 为推进剂单向拉伸抗拉强度; k 为固体填料对抗拉强度的增强系数; ρ_f 为填料密度; S_f 为填料比表面积; ϕ_f 为填料体积分数。倪其龄通过对大量预示试验数据的综合统计计算,指出了丁羟推进剂的固化参数对抗拉强度的影响符合线性规律^[7]。何耀东等研究表明,采用扩链剂、交联剂和固化参数等综合调控的方法,有望比单纯控制固化参数获得更好的推进剂力学性能及其稳定性。他们还推导了丁羟推进剂粘合剂系统网络调整的通用计算公式和各种特定条件下的计算公式^[8]。

综上所述,国内外理论研究方面的主要成果是利用 α 模型及其拓展形式来表征推进剂的结构状态与力学性能的相关性。但问题是 α 模型系基于橡胶弹性体的热力学和统计理论导出的,将其推广应用于丁羟推进剂这一粘弹性系统时,将面临很多局限。具体表现在:① 由自由基聚合制备的 HTPB 粘合剂可包含一定量零、单、两、三和多官能度分子,从而有宽广而复杂的官能度分布。而同样的固体推进剂哪怕只是生产批次的变化,也会使聚合物的分子量分布和官能度分布发生变化,从而限制了 α 模型的应用。② 推进剂的粘合剂是粘弹性的,只有在长时间松弛之后,当它处于平衡或准平衡状态时,现有模型才能适用。③ 现有模型的建立是将聚合物链视为无规飞行链,不考虑链段之间的相互吸引或聚合物中链的缠结。此外,网络中除有效网链外,还存在自由端链与封闭链圈之类无效网链,它们对弹性无贡献,因此需对现有模型进行修正。④ 文献中报道的有关交联密度 ν_e 和有效链长 L_c 等参数的计算公式,都是针对简单的聚合物系统(橡胶)推导的,而在固体推进剂这种由多种组分复合而成的体系中,其应用的准确性还有待研究。⑤ 固体推进剂是以丁羟粘合剂为基体,添加了大量固体添加剂(约 90%)的复杂粘弹结构,推进剂中固体填料的体积分数、颗粒品种、颗粒尺寸和形状以及颗粒与粘合剂基体之间的相互作用等因素均对推进剂力学性能具有较大影响。因此在推进剂结构状态与力学性能的相关性模型中,这些影响因素必须有所反映。刘国雄的研究虽然考虑了固体填料因素,但填料参数的确定方法及参数选择是否合理尚有待验证。

总之,要将 α 模型用于丁羟推进剂系统,必须考虑系统结构状态以及各组分的内在结构与老化过程中的反应、迁移等过程对力学性能影响的不确定性,最终对模型作出必要的修正。

2 国内外实验研究情况

美国在早期老化监测计划(A&S)和长期使用寿命分析计划(LRSLA)中有关老化机理的研究就部分涉及了复合固体推进剂微观结构的变化规律。Layton 在研究“民兵Ⅲ”第1级发动机 PBAA 推进剂的老化性能时提出推进剂力学性能变化与凝胶含量变化密切相关,两者变化的规律符合同一模型^[9]。后来,该作者又在 HTPB 推进剂贮存老化试验的基础上明确指出,凝胶含量可作为表征推进剂力学性能老化的特征参数^[10]。

Touki 等测定了预聚物 HTPB 老化前后的元素组成、分子量和羟值,发现老化后 HTPB 预聚物中氧含量及平均分子量增大,同时双键的数目减少。因而得出结论认为 HTPB 在老化过程中发生了氧化交联,且 HTPB 主链上的碳碳双键受到氧的攻击,可能断裂成单键,并形成环氧,从而影响其宏观力学性能^[11]。Cunliffe 等研究了溶胶分数在 HTPB 推进剂老化和寿命预估中的应用,推导了溶胶分数测量值与交联密度和推进剂力学性能的关系,研究发现力学性能与溶胶分数之间存在较好的线性相关关系^[12]。Celina 等在对 AP/HTPB/Al 推进剂进行热氧老化性能研究时,对推进剂延伸率、脆化、网络结构参数、密度、氧渗透以及分子链动力学性能等的改变进行了观察测量。研究表明在高温条件下网络交联是主要过程,并且 AP、增塑剂和铝粉等对粘合剂的热氧老化速率有影响^[13]。Stephens 等测试了老化固体推进剂的傅里叶变换红外光谱,发现了与宏观力学性能相关的红外特征峰,并研究了推进剂溶胶的红外光谱与最大应力时应变的相关关系,进而通过相关性分析预估了固体推进剂的贮存寿命^[14]。Kivity 等由加速老化试验得知,AP 来源、混合过程的改变

以及键合剂的含量等都能显著地影响 HTPB/AP/Al 推进剂老化过程^[15]。Roger 研究了粘合剂基体和氧化剂等固体填料之间的界面老化即“脱湿”问题,指出“脱湿”现象是一个过程,随着“脱湿”的发生,分散相和连续相之间的物理吸附或化学吸附力降低,附加交联破坏,使整个体系内的应力传递遭到削弱,于是填料的补强效果很快下降。研究表明,对于颗粒增强复合材料,其界面“脱湿”是导致材料损伤破坏的主要形式之一^[16]。Bellerby 等研究了采用键合剂来预防硝酸胺和粘合剂的界面“脱湿”问题^[17]。Hubner 等则是通过测量推进剂的泊松比来定量表征界面的粘结情况^[18]。20 世纪 90 年代末期,美国制定了“整体高性能火箭推进技术(IHPRPT)”计划,该项目的目的之一是通过研究推进剂化学状态和非线性粘弹力学性能在微结构层面上的联系来构建老化函数,从而将预测的化学性能状态转化为力学性能,用于推进剂老化过程中的结构分析。

国内,张景春等研究了贮存温度、贮存时间及不同类型的防老剂对丁羟胶片贮存老化性能的影响。研究表明,在老化过程中,丁羟胶片的抗拉强度、断裂延伸率、邵氏硬度等力学性能参数的变化与化学结构参数交联密度的变化密切相关^[19]。贺南昌等由实验结果得知:随着推进剂老化时间的延长,相对交联密度上升,最大拉伸强度增加,伸长率降低,邵氏硬度升高。这表明在老化过程中,推进剂后固化、氧化交联和聚合物链断裂三者同时存在,推进剂化学结构的变化导致了其力学性能的变化^[20]。王春华等研究了贮存老化过程中丁羟推进剂凝胶的氧化反应热效应与推进剂力学性能的相关性^[21]。周建平等分别用溶胀压缩法和称重法测定了高温加速老化条件下丁羟推进剂的交联密度、相对交联密度和凝胶百分数。试验结果表明三者均有相似的变化规律,且材料的松弛模量随交联密度的上升而增加,并可用线性关系来表征;而用短期老化试验结果确定的材料力学性能与交联密度的关系可用于预测长期老化材料的力学性能^[22]。曾甲牙借助扫描电子显微镜(SEM)及微型动态拉伸装置等测试手段,对含固体颗粒填充剂的丁羟推进剂和硝酸酯增塑的聚醚高能推进剂中的微相结构进行了断口微观形貌观察和推进剂拉伸试件在拉应力作用下的断裂过程分析。结果表明,固体颗粒的形状、粒径尺寸、粒度分布和级配变化,以及固体填料/粘合剂的界面性质等因素对推进剂力学性能有着重要的影响。推进剂拉伸力学行为的微观结构变化可以预示其宏观力学性能,改善丁羟推进剂粘合剂与固体颗粒之间的界面性质,是提高固体推进剂力学性能的一个重要方向^[23-24]。沈希等借助红外光谱法,粘度法等手段,研究了 TEA、TEA·BF₃ 与 MAPO 复合键合剂的作用机理,并运用路易斯酸碱理论加以分析和讨论,阐述了复合键合剂对粘合剂与固体颗粒界面的作用机理及其和 HTPB 推进剂力学性能的相关性^[25]。刘学等通过单向拉伸试验、交联密度和凝胶分数测试等手段,考察了 MAPO 及其含量对丁羟聚氨酯弹性体力学性能的影响。结果表明:在不含催化剂的条件下,MAPO 与 TDI 完全能够发生反应;由于 MAPO 和 HTPB 竞争与 TDI 反应并进入弹性体交联网络结构中,可能破坏网络结构的完整性,从而影响弹性体的单向拉伸性能^[26]。

综上所述,国内外尽管从诸多方面实验研究了推进剂宏观力学性能与其微观结构状态之间的相关性,但每项研究所考虑的因素往往比较单一。事实上丁羟推进剂的力学性能受多种复杂因素的综合影响,是一个多变量的复杂函数。问题在于,如果考虑所有的影响因素,则推进剂力学性能与结构状态之间的关联模型难以建立。因此,应该通过大量系统的实验研究和理论分析,优选出与推进剂力学性能强相关的结构状态特征参数。研究表明,这些结构状态参数基本上可归结为推进剂的化学结构、网络结构和微观结构特征参数,它们都不同程度地影响和决定着推进剂的力学性能。特别是粘合剂母体本身粘弹性能的优劣对推进剂的力学性能起着决定性的作用。由此也决定了今后的研究方向。

3 未来的研究工作

显然,研究工作不能停留在“橡胶弹性体”的水平上,同时也不能单纯局限于交联聚合物网络结构特征参数与力学性能的关联上。研究工作应从丁羟粘合剂固化体系的化学和网络结构的测试和分析入手,研究粘合剂固化体系的各种化学结构、网络结构参数的老化变化规律及其与力学性能的相关性。然后逐步扩展到研究加入各种添加剂和固体填料后的真实推进剂化学结构、网络结构和微观结构随贮存老化的变化规律及其对力学性能的影响,进而揭示推进剂结构状态与力学性能的相关性。具体建议如下:①通过理论分析与实验测试,优选出能够表征丁羟推进剂结构状态且与力学性能强相关的推进剂化学结构、网络结构和微观结构参数,研究其在推进剂老化过程中的变化规律以及这些特征参数的表征、测试或计算方法;②通过推进剂

结构状态与力学性能相关性的研究,依据丁羟推进剂的特点,在对 α 模型进行重大修正的基础上,建立推进剂结构状态与力学性能的关系模型,以便从推进剂的结构状态预估其力学性能;③在以上研究的基础上,揭示丁羟推进剂的老化机理,为丁羟推进剂化学-力学关联失效机理研究及寿命预估提供理论依据。

参考文献:

- [1] Marsh H E. Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers[M]. New York:Academic Press,1977.
- [2] Ninan K N. Functionality Distribution of Crosslink Density of HTPB[J]. Polymer International,1993,31:255-260.
- [3] Alwan S. Correlation of Binder Mechanical Properties with Functionality Type and Molecular Weight Distribution for HTPB [J]. CNMR and SEC Studies, Appl Poly Sci,1993,49:435-444.
- [4] 陈荣盛,郑剑,熊中年. 对 Marsh Mc 理论计算公式的修正[J]. 火炸药学报,1996,19(1):32-34.
CHEN Rongsheng, ZHENG Jian, XIONG Zhongnian. The Correct for Marsh Mc Theory's Formula[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1996,19(1): 32-34. (in Chinese)
- [5] 陈荣盛,郑剑,熊中年. 化学交联型 PU 弹性体网络结构参数的理论计算方法[J]. 火炸药学报,1996,19(1):35-42.
CHEN Rongsheng, ZHENG Jian, XIONG Zhongnian. The Calculating Method of Chemical Cross-linking Type PU Elastomer's Network Structure Parameter[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 1996,19(1): 35-42. (in Chinese)
- [6] 刘国雄. 防空导弹固体火箭发动机设计[M]. 北京:宇航出版社,1993:184.
LIU Guoxiong. Design of Solid Rocket Motor for Anti-Aircraft Missile[M]. Beijing:Astronautics Publishing House, 1993: 184. (in Chinese)
- [7] 倪其龄. 丁羟推进剂力学性能控制[J]. 远方科技,1991,(5):1-9.
NI Qiling. Control of HTPB Propellant Mechanical Property[J]. Yuanfang Science and Technology, 1991 (5):1-9. (in Chinese)
- [8] 何耀东,孙翔宇. 丁羟推进剂粘合剂网络结构调控方法探讨[J]. 固体火箭技术,2004,27(4):294-297.
HE Yaodong, SUN Xiangyu. Study on the Adjustment Method of HTPB Propellant Binder Matrix Structure[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2004,27(4):294-297. (in Chinese)
- [9] Layton L H. Chemical Structural Aging Affects[R]. ADA 002836,1974.
- [10] Layton L H. Chemical Structural Aging Studies on HTPB Propellant [R]. ADA 010731, 1975.
- [11] Tokui H, Iwama A. Aging Characteristics of Hydroxyl-terminated Polybutadiene Propellant[J]. Kayaku Gakkaishi, 1991, 52 (2): 100-107.
- [12] Cunliffe A V, Tod Qinetiq D A, Sevenoaks G B. Sol Fraction Measurements - A tool to Study Cross-linking and Ageing in Composite Propellants and PBXs[C]//German:International Annual Conference of ICT,2006.
- [13] Celina M, Minier L, Assink R. Development and Application of Tools to Characterize the Oxidative degradation of AP/HTPB/Al Propellants in A Propellant Reliability Study[J]. Thermochemica Acta,2002,384:343-349.
- [14] Stephens W D, Schwarz W W, Kruse R B, et al. Application of Fourier Transform Spectroscopy Topropellant Service Life Prediction[R]. AIAA 76-748.
- [15] Kivity K, Hartman G, Achlama A M. Aging of HTPB Propellant[C]//41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Tucson, Arizona:Tucson Convention Center,2005.
- [16] Roger P. Particulate-filled Polymer Composites[M]. London: Longman Group Limited, 1995.
- [17] Bellerby J M, Kiriratnikom C. Explosive-binder Adhesion and Dewetting in Niramine-filled Energetic Material[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14(2): 82-85.
- [18] Hubner C, Geibler E, Elsner P. The Importance of Micromechanical Phenomena in Energetic Material[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 24(3):119-125.
- [19] 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.
ZHANG Jingchun, CHEN Shaojie, JING Quanbin. An Aging Investigation of HTPB Sheet Specimens[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1994,17(1):63-67. (in Chinese)
- [20] 贺南昌,庞爱民. 不同氧化剂对丁羟(HTPB)推进剂老化性能影响的研究[J]. 推进技术,1990,11(6):40-45.
HE Nanchang, PANG Aimin. Study on the Effect of Different kinds of Oxidizer on HTPB Propellant Aging Property[J]. Journal of Propulsion Technology, 1990,11(6): 40-45. (in Chinese)
- [21] 王春华,彭网大,翁武军,等. 丁羟推进剂的化学老化机理与改善老化性能的技术途径[J]. 含能材料,1996,4(3):109-116.

- WANG Chunhua, PENG Wangda, WENG Wujun, et al. Chemical Aging Mechanisms of HTPB Solid Propellants and the Ways to Improve Aging - Resistance [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 1996, 4(3): 109 - 116. (in Chinese)
- [22] 周建平,李爱丽. 热氧老化对丁羟基复合固体推进剂交联度的影响[J]. 宇航学报,1992,13(3):77 - 85.
ZHOU Jianping, LI Aili. The Influence of Thermal Aging on the Cross - linked Density of HTPB Propellant[J]. Journal of Astronautics, 1992, 13(3): 77 - 85. (in Chinese)
- [23] 曾甲牙. 固体填充剂对推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(1):46 - 50.
ZENG Jiaya. Effect of Solid Filler on Mechanical Properties of Propellants[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2002, 25(1): 46 - 50. (in Chinese)
- [24] 丁羟推进剂拉伸断裂行为的扫描电镜研究[J]. 固体火箭技术,1999,22(4):69 - 72.
ZENG Jiaya. Study on the Fracture Behavior of HTPB Propellant by Means of SEM[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1999, 22(4): 69 - 72. (in Chinese)
- [25] 沈希,岳国粹. 丁羟推进剂中复合键合剂的作用机理[J]. 推进技术,1991,12(2):66 - 72.
SHEN Xi, YUE Guocui. Research on the Mechanism of Action of Mixed Bonding Agents of HTPB Propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 1991, 12(2): 66 - 72. (in Chinese)
- [26] 刘学,王北海,丁汝昆. MAPO 对丁羟聚氨酯弹性体力学性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料,2002(1):37 - 38.
LIU Xue, WANG Beihai, DING Rukun. The Effect of MAPO on HTPB Polyurethane Elastomer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2002(1): 37 - 38. (in Chinese)

(编辑:徐楠楠)

Review of Research on Correlation between Structure State and Mechanical Property for HTPB Propellant

LI Xu - chang¹, JIAO Jian², YAO Jun - yan², WANG Liang¹

(1. College of Astronautics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Because of aging, the structure state and mechanical property of HTPB composite solid propellant will change during the storage. These results have bad effects on the structural integrity of propellant grain and the service life of rocket motor. In view of this problem, many scholars have developed a large number of researches. In this paper, the related research progress in this field both at home and abroad are reviewed from analyses and experiments. The achievements and problems on the research are analyzed and reviewed emphatically. Direction, key point and the way of future research in this field are pointed out. Since HTPB propellant is regarded as a high polymer filled with a kind of solid stuffing, its structure state is closely related to mechanical property. The research on the correlation of its structure state and mechanical property from the chemical structure, network structure and is microscopic structure and etc. is of great benefit to revealing failure cause of chemistry - mechanics correlation of HTPB propellants.

Key words: hydroxyl terminated polybutadiene propellant; structure state; mechanical property