

3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚 推进剂的力学性能影响因素

谢五喜 赵 昱* 刘运飞 黄海涛 张 伟

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘 要 采用力学性能测试和扫描电镜等手段研究了不同网络调节剂、固化剂和键合剂对 3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚(BAMO-THF)推进剂力学性能的影响。结果表明:网络调节剂三羟甲基丙烷使推进剂高温 50℃ 和常温 25℃ 强度提高到 0.318MPa 和 0.358MPa;固化剂的异氰酸酯使推进剂高温和常温强度提高到 0.656MPa 和 0.734MPa;组合键合剂 N 和 T 使 BAMO-THF 推进剂的高温、低温和常温强度分别达到 0.653MPa、2.228MPa 和 0.693MPa,延伸率分别为 47.0%、62.1%和 42.3%。

关键词 3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚推进剂,力学性能,交联剂,固化剂,键合剂

Influence factor for mechanical property of azido-typed BAMO-THF propellant

Xie Wuxi Zhao Yu Liu Yunfei Huang Haitao Zhang Wei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

Abstract In order to improve the mechanical properties of BAMO-THF propellants, the effect of crosslinkers, curing agents and bonding agents on the BAMO-THF propellants was investigated. The results indicated that: the tensile stress of the matrixes with the crosslinker TMP increased to 0.318MPa and 0.358MPa at 50℃ and 25℃, respectively. The tensile stress of the matrixes with the curing agent N-100 increased to 0.656MPa and 0.734MPa at 50℃ and 25℃, respectively. The tensile stress of the matrixes with bonding agent N and T reached 0.653MPa, 2.228MPa and 0.693MPa at high, low and room temperature, respectively, meanwhile the corresponding tensile elongation reached 47.0%, 62.1% and 42.3%.

Key words BAMO-THF propellant, mechanical property, crosslinker, curing agent, bonding agent

3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚(BAMO-THF)推进剂属于叠氮聚醚复合推进剂,由于其高能、高燃速、低特征信号等优点,因而引起了广泛关注^[1]。在硝胺填充、硝酸酯增塑的 BAMO-THF 推进剂固体推进剂中,粘合剂体系的网络结构和填料与粘合剂体系界面的“脱湿”现象影响了其力学性能,很大程度上限制了 BAMO-THF 推进剂的广泛应用。如何有效地改善粘合剂体系的网络结构,同时增强粘合剂与填料两相间的粘附作用,提高其力学性能是 BAMO-THF 推进剂研究领域的重要课题^[2]。在端羟基聚丁二烯(HTPB)、高能硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂领域,有关键合剂对其形态结构及力学性能的影响已有学者进行了研究^[3-7]。但在硝酸酯/BAMO-THF 推进剂中对其

力学性能的研究尚不充分。本研究考察了多种固化剂(己二异氰酸酯 HDI、甲苯二异氰酸酯 TDI、N-100、异佛尔酮二异氰酸酯 IPDI)、网络调节剂(三羟甲基丙烷 TMP、DY、N,N'-二琥珀酰亚胺基碳酸酯 DSC 等)和键合剂(M、T、H、中性聚合物)对 BAMO-THF 推进剂力学性能的影响,为该类推进剂力学性能的调控提供技术参考。

1 实验部分

1.1 推进剂及样品制备

3,3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚(BAMO-THF)推进剂配方组分:粘合剂 BAMO-THF 共聚醚 11%~14%;增塑剂太根(TEGDN) 10%~15%;高氯酸铵 30%~40%;奥克托今

作者简介:谢五喜(1980-),男,硕士,副研究员,主要研究方向为固体推进剂配方及工艺技术。

联系人:赵昱(1993-),男,硕士,工程师。

18%~30%; 铝粉 12%~18%, 其他功能助剂为 1.9%, 包括网络调节剂(Pw); 其中 BAMO-THF 共聚醚的数均相对分子质量为 5500~6000g/mol, 羟值为 4.545mg KOH/g, 链节比 1:1, 平均官能度为 2.0, 黎明化工研究院; 太根(TEGDN), 西安近代化学研究所, 阿贝尔试验合格(>30min); 高氯酸铵(AP)、奥克托今(HMX)、铝粉(Al), 均为市售原材料。

BAMO-THF 推进剂在立式混合机(VKM-5 型)中混合 1h, 真空浇注, 保压除气, 固化。

1.2 力学性能测试

将推进剂样品按 GJB 770B—2005 方法 413.1 切成哑铃状样条, 在万能材料试验机(INSTRON 4505 型)上进行测试。测试温度分别为 +25℃、+50℃、-40℃, 其中常、低、高温测试拉速均为 100mm/min。

1.3 扫描电镜测试

采用扫描电子显微镜(SEM, SEM-5800 型)观察样品切面形态。

2 结果与讨论

2.1 交联剂种类及含量对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

交联剂是推进剂重要的网络调节剂, 它能在粘合剂主链与固化剂之间形成网状化学交联结构, 交联剂种类和含量变化可明显影响推进剂的强度(σ_m)和延伸率(ϵ_m)。因此, 研究了网络调节剂种类及含量对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响, 结果见表 1。

表 1 交联剂种类及含量对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

配方	交联剂	含量/ %	+25℃		+50℃		-40℃	
			σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %
1	—	0	0.218	369.0	0.195	379.3	0.646	381.0
2	TMP	0.075	0.276	46.5	0.244	54.3	0.666	360.8
3	TMP	0.183	0.358	54.7	0.318	50.3	1.329	325.8
4	TMP	0.360	0.388	33.4	0.298	34.6	1.112	170.6
5	PNC	0.183	0.379	26.4	0.367	30.4	1.143	363.8
6	GY	0.183	0.349	36.8	0.304	33.2	0.703	20.5
7	DSC	0.183	0.327	46.7	0.270	45.9	0.721	360.6

注: TMP 为三羟甲基丙烷; PNC 为改性硝化棉; GY 为已三醇; DSC 为丁三醇。

由表 1 可知, 4 种网络调节剂对推进剂的力学性能产生明显影响, 对比加入相同含量交联剂的推进剂(3、5、6、7)发现含有 4 种网络调节剂的推进剂强度都高于基础配方, 其中含 PNC 配方的高、常温强度最高(分别达到 0.367MPa 和 0.379MPa), 含 TMP 配方的高、常温延伸率最高(分别为 50.3% 和 54.7%), 含 PNC 配方的低温延伸率最高(363.8%), 含 GY 配方的低温延伸率最低(20.5%); 另一方面, 随 TMP 含量增加, 推进剂的高、低、常温强度分别从 0.195MPa、0.646MPa、0.218MPa 提高到 0.318MPa、1.329MPa 和 0.358MPa, 高温和低温延伸率则分别从 379.3%、381.0% 降低到 34.6% 和 170.6%。上述现象主要是由于交联剂有效调节了推进剂的网络交联密度, 改善了交联体系的结构缺陷, 明显提高了推进剂的抗拉强度, 而使其延伸率有所降低; 而同种网络调节剂随其含量增加, 推进剂的交联密度不断提高, 其强度相应提高, 而当网络调节剂的用量过高会导致推进剂的网络结构过度交联, 进而使得其延伸率降低。因此, 为了得到较好的力学性能, 选择 TMP 为交联剂。

2.2 固化剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

固化剂由于基团活性差异及结构不同, 对推进剂的工艺性能、固化状态和力学性能均有明显影响, 因此, 研究了固化剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响, 结果见表 2。

表 2 固化剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

配方	固化剂	+25℃		+50℃		-40℃	
		σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %	σ_m / MPa	ϵ_m / %
8	TDI	0.358	54.7	0.318	50.3	1.329	325.8
9	HDI	0.289	47.2	0.255	52.3	1.193	160.1
10	N-100	0.734	21.2	0.656	22.4	3.048	29.9
11	IPDI	0.314	40.4	0.319	30.4	0.872	62.2

注: TDI 为甲苯二异氰酸酯; HDI 为已二异氰酸酯; N-100 为多异氰酸酯; IPDI 为异佛尔酮二异氰酸酯。

由表 2 可知, 由于选择的固化剂不同, 推进剂的力学性能变化很大, 在拉伸强度上, 以 N-100 为固化剂的强度最大, 高、低、常温强度分别为 0.656MPa、3.048MPa 和 0.734MPa; 以 HDI 为固化剂的高、常温强度最小, 分别为 0.255MPa、0.289MPa; 以 IPDI 为固化剂的低温强度最小为 0.872MPa。在延伸率上, 以 TDI 为固化剂的延伸率最好, 高、低、常温延

伸率分别为 50.3%、325.8%和 54.7%;以 N-100 为固化剂的延伸率最小,高、低、常温延伸率分别为 22.4%、29.9%和 21.2%。上述结果可能主要是由于 N-100 为多官能度的固化剂,固化过程中与交联剂等网络调节剂共同作用使推进剂的网络交联密度大幅提高,因而推进剂的强度明显提高,同时也使其延伸率降低;HDI、TDI 和 IPDI 均为两官能度固化剂,它们与粘合剂、交联剂等形成的网络结构相对交联密度较低,使得推进剂强度略低,而延伸率较高,且由于几种固化剂结构不同,反应活性差异导致推进剂形成不同结构的网络,引起推进剂强度和延伸率变化,为保证推进剂具有较高的延伸率,采用 TDI 为推进剂的固化剂。

2.3 键合剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

键合剂能改善粘合剂体系和填料的界面特性,减少“脱湿”,是改善推进剂力学性能的关键因素之一。因此,采用 TMP 为网络调节剂,TDI 为固化剂,研究键合剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响,结果见表 3。

表 3 键合剂种类对 BAMO-THF 固体推进剂力学性能的影响

配方	键合剂/ %	+25℃		+50℃		-40℃	
		σ_m /	ϵ_m /	σ_m /	ϵ_m /	σ_m /	ϵ_m /
		MPa	%	MPa	%	MPa	%
12	0	0.358	54.7	0.318	50.3	1.329	325.8
13	0.05M	0.468	24.3	0.463	29.0	2.018	45.1
14	0.05T	0.495	45.1	0.461	48.7	2.602	44.0
15	0.05H	0.501	31.7	0.589	38.8	2.839	31.6
16	0.05N	0.605	45.4	0.598	40.6	2.136	50.5
17	0.05N+0.025T	0.693	42.3	0.653	47.0	2.228	62.1
18	0.05N+0.025M	0.549	44.6	0.526	43.5	2.239	43.7
19	0.05N+0.025H	0.626	48.6	0.618	40.2	2.359	40.2

由表 3 可见,4 种单一键合剂均使推进剂的强度提高,其中含键合剂 N 的高温和常温强度最高,分别达到 0.598MPa 和 0.605MPa,低温以键合剂 H 的强度最高为 2.839MPa;而推进剂的延伸率则随键合剂加入而有所降低,其中含键合剂 H 的推进剂低温延伸率降幅最大,从 325.8%降到 31.6%,含键合剂 M 的推进剂高温和常温延伸率降低较大,分别从 50.3%和 54.7%降到 29.0%和 24.3%。在此基础上将键合剂 N 和其他键合剂组合使用,其中键合剂 N 和 T 组合的配方高温和常温强度最高,分别达到 0.653MPa、0.693MPa,上述组合键合剂同时

使得推进剂的高温 and 低温延伸率达到最高,分别为 47.0%和 62.1%,而 N 和 H 键合剂组合使推进剂的常温延伸率最高达到 48.6%。

2.4 SEM 分析

为进一步分析几种键合剂的作用效果,分别对配方 12、14、16 和 17 所得样品的断面微观形貌进行分析,结果见图 1。由图可见,加入键合剂后推进剂的微观形貌发生了明显变化,填料粒子与粘合剂基体之间的缝隙减小,粘合剂对填料的包裹,搭接现象更加明显,这表明键合剂改善填料/粘合剂体系界面粘接作用的效果明显增强,表 3 测试结果和图 1 的形貌分析均表明应用的几种键合剂均具有与填料和粘合剂体系两亲的多种活性基团,它们既能与填料发生化学反应、产生较强的范德华力或氢键作用,形成大量稳定的化学键或物理吸附点(锚点),又能与粘合剂活性基团发生反应,进入交联网络体系,增强填料与交联网络体系的界面粘结性能。

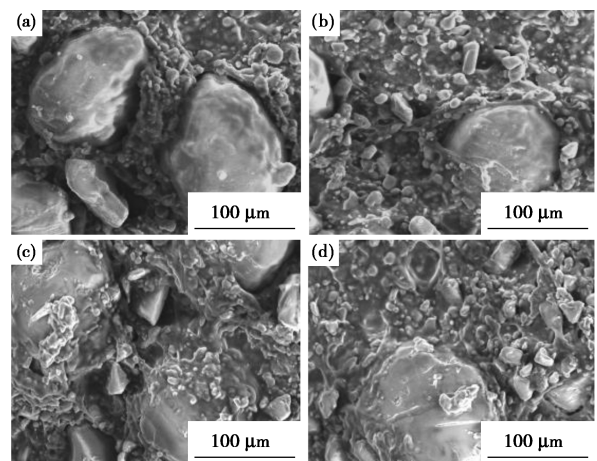


图 1 4 种样品的断面 SEM 图

[(a)配方 12(无键合剂);(b)配方 14(键合剂 N);
(c)配方 16(键合剂 T);(d)配方 17(键合剂 N 和 T 组合)]

3 结论

(1)网络调节剂 TMP、GY、DSC、PNC 使推进剂强度提高,其中含 PNC 的配方高、常温强度和低温延伸率最高(0.367MPa、0.379MPa 和 363.8%),含 TMP 配方的高、常温延伸率最高(分别为 50.3%和 54.7%)。

(2)固化剂 IPDI、TDI、HDI、N-100 对提高 TEGDN/BAMO-THF 推进剂的力学性能作用影响明显,N-100 能明显地提高推进剂的强度,但使延伸率降低,TDI 能提高推进剂强度,且保持较高的延伸率。

(下转第 172 页)