

丁羟推进剂的化学老化机理 与改善老化性能的技术途径

王春华 彭网大 翁武军 张 仁

(国防科技大学, 长沙 410073)

摘要 以丁羟推进剂的化学老化机理为基础, 综述了改善丁羟推进剂的化学老化性能的三个主要途径: 改善高氯酸铵(AP)的热稳定性, 增强 AP/HTPB 间的界面粘结效应, 提高 HTPB 的抗氧化能力。

关键词 端羟基聚丁二烯(HTPB) 推进剂 老化机理

1 前言

丁羟推进剂具有较高的密度、比冲、良好的工艺和力学性能以及燃速调节范围宽等优点, 是目前研究和应用较广泛的推进剂体系。国内外不少同行对丁羟推进剂的老化机理以及影响老化性能的因素进行了大量的研究^[1~5]。

2 丁羟推进剂的化学老化机理

丁羟推进剂的老化是一个十分复杂的物理、化学过程。它在贮存过程中, 受环境温度、湿度、辐射、光、热、氧以及其它各种因素的影响。在推进剂中氧化剂 AP 发生缓慢分解, 产生活泼的氧化性分解产物, 攻击丁羟推进剂中易受侵蚀的薄弱环节 $\text{C}=\text{C}$, 引起粘合剂系统的物理和化学变化, 形成了丁羟推进剂的老化。

贺南昌等^[5]应用红外光谱研究了 AP/HTPB 模拟推进剂老化前后的情况, 如图 1 所示。从图 1 可以看出: ① 老化前, 1600cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 老化后变弱, 说明老化后 $\text{C}=\text{C}$ 浓度降低; ② 老化前, 1100cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 老化后变

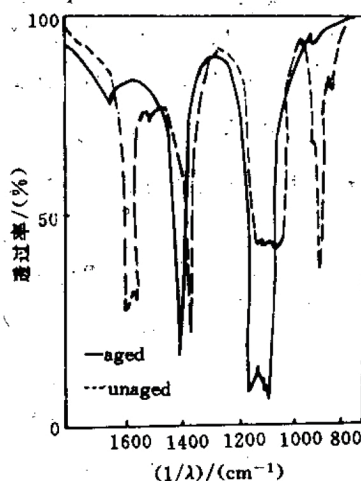


图1 AP/HTPB 模拟推进剂老化前后
红外光谱图

Fig.1 IR spectra of aged and unaged
AP/HTPB model propellant

得更强,说明老化后有过氧化物—O—O—生成。

Tokui^[6]测定了预聚物 HTPB 老化前后的元素组成、分子量和羟值,结果如表 1 所示。结果表明老化后预聚物 HTPB 中氧含量和羟值增大。考虑到 HTPB 分子中与双键相邻的亚甲基上的质子 H 特别活泼,在光和氧的作用下,反应机理为:

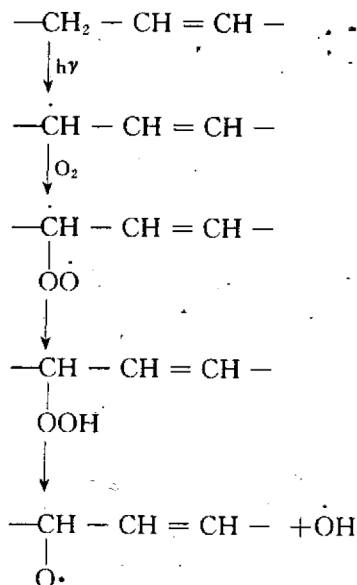
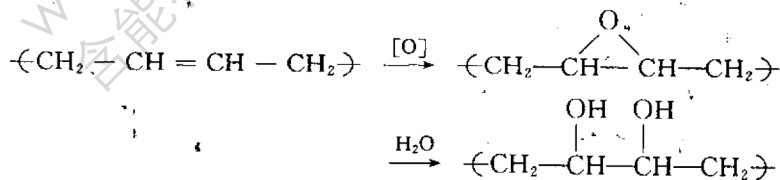


表 1 老化前后的预聚物 HTPB 的物理化学性质

Table 1 Physico-chemical properties of aged and unaged HTPB prepolymer

物理化学性质		老化前	老化后
元素/(%)	C	88.35	87.55
	H	11.39	11.26
	O	0.26	1.19
分子量	M_N	3529	3834
	M_w	7427	9763
	M_w/M_N	2.104	2.547
羟值	mmol/(g)	0.74	0.80

然而,老化前后预聚物 HTPB 的光谱表明,氧化物、氢过氧化物、酮、醇老化前后峰的位置几乎相同,老化后的预聚物 HTPB 除了固有吸收峰以外,在 1700cm^{-1} 附近还发现了很宽阔的吸收峰,有羧基的生成,如图 2 所示。按上述反应机理,HTPB 结构中的双键数目该保持不变,实际上,用碘量法测定,发现大约有 1% 的 $\text{C}=\text{C}$ 消失。Tokui 认为 HTPB 主链上的双键受到氧的攻击,可能断裂成单键,并形成环氧,反应式如下:



Chevalier 等^[7~10]应用 FTIR 研究了未稳定的 HTPB 在空气中、 60°C 下、贮存 500h 后的化学变化,结果表明:

- ① 羟基官能团(3445cm^{-1})吸收增加;
- ② 形成酮基(1697cm^{-1})和醚基官能团(1045cm^{-1});
- ③ 1,4-双键(966cm^{-1})和 1,2-双键(910cm^{-1})吸收减弱;
- ④ 脂族基(2915cm^{-1})特征吸收带减弱。

分子内新生成的羟基,提高了官能团总数;新的交联作用,使 AP/HTPB 推进剂强度增加,延伸率下降。张艺林等^[11]指出,随着 HTPB 中环氧基含量的增加,其 σ_m 、 ϵ_m 、 ϵ_b 呈下降趋势,从而影响到 HTPB 推进剂的综合力学性能和耐老化能力,如表 2 所示。

表 2 模拟推进剂(在 70℃下)的力学性能与 HTPB 中环氧官能团含量的关系

Table 2 Relationship between mechanical properties of the model propellant and epoxy group content in HTPB at 70℃

样品	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)	环氧官能团含量 (%)	力学性能
1	0.44	36.0	37.7	15.4	劣
2	0.41	40.8	42.8	13.7	劣
3	0.38	48.3	50.2	12.3	中
4	0.40	48.3	50.6	10.2	良
5	0.44	49.0	51.6	11.3	良
6	0.47	60.7	63.0	8.6	优

注: σ_m 为最大抗张强度; ϵ_m 为最大抗张强度所对应的延伸率; ϵ_b 为断裂延伸率。

杜磊等^[12]用动态粘弹谱仪和动态力学热分析仪研究了 HTPB 推进剂、预应变老化的 HTPB 推进剂以及 HTPB 聚氨酯胶片在 -100~100℃ 范围内的动态力学松弛现象,如图 3、图 4 和图 5 所示。结果表明,聚合物 HTPB 基体的分子松弛是 β -松弛转变,常温段(40℃左右)的 α -松弛转变与推进剂填料粘结的那部分界面层聚合物的分子松弛运动有关,是填料与聚合物界面相互作用的结果。 α -松弛转变峰随着老化时间、老化温度和预应变的增加,逐渐变得平坦, α -松弛转变峰的减弱是由于 AP/HTPB 界面粘结破坏,相互作用在“脱湿”表面消失,界面层聚合物的分子运动性质的恢复与聚合物基体分子运动相似,聚合物在填料界面的粘结全部破坏, α -松弛转变峰即全部消失。

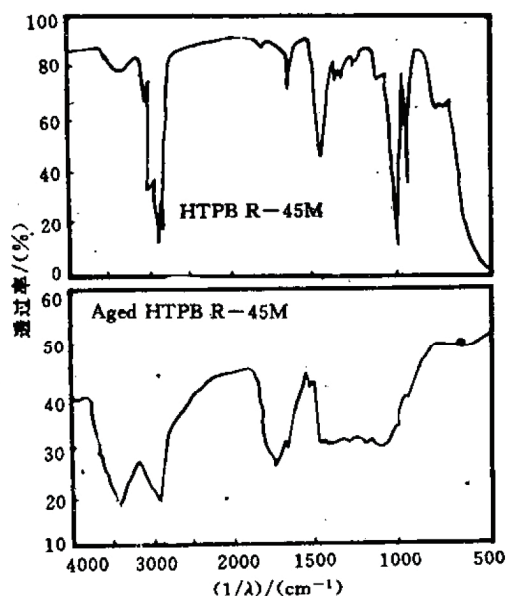


图 2 未老化的和老化成膜的 HTPB 的 IR 光谱

Fig. 2 IR spectra of unaged HTPB and the aged film

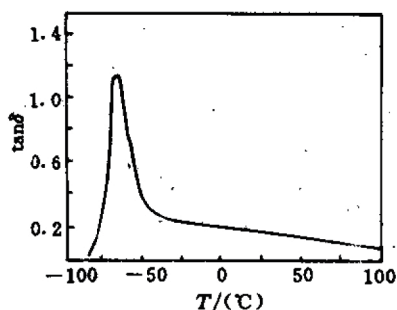


图3 HTPB 胶片的 DMA 谱 (1Hz)

Fig. 3 DMA spectra of HTPB gumstock (1Hz)

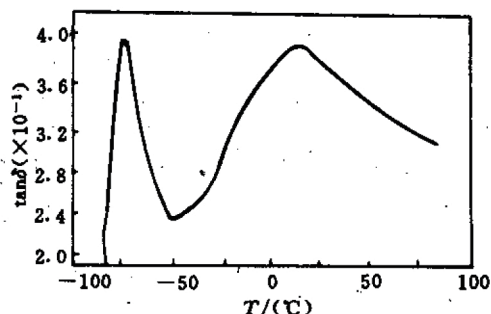


图4 HTPB 推进剂的动态力学函数温度谱 (1Hz)

Fig. 4 Dynamic mechanical parameter of HTPB propellant (1Hz) vs temperature spectra

3 改善丁羟推进剂老化性能的技术途径

丁羟推进剂化学老化导致其力学性能降低,改善其老化性能的技术途径主要有:改善 AP 的热稳定性,抑制 AP 的氧化分解,增强氧化剂与粘合剂的界面粘结效应;提高粘合剂的抗氧化能力。

3.1 改善 AP 的热稳定性

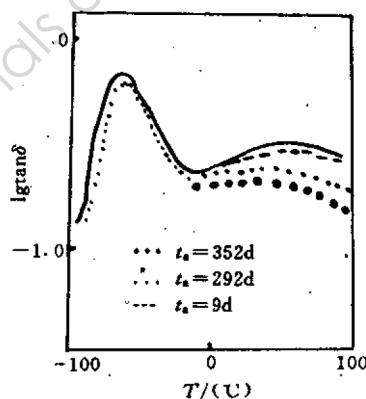
贺南昌等^[3]指出,氧化剂 AP 的粒度和纯度对固体推进剂的热分解过程有重要的影响。在较高温度和压力下,由扫描电子显微镜检验推进剂破坏位置表明:因颗粒较大的氧化剂粒子的破碎可导致推进剂产生裂纹。氧化剂的纯度对推进剂老化有较大的影响;催化的杂质如 ClO_3^- 能加速推进剂分解;负催化的杂质如磷酸盐,能使 AP 推进剂热稳定性增加。因此,重结晶提高纯度、减小 AP 粒度、添加能抑制 AP 热分解的添加剂,可改善 AP 的热稳定性。

3.2 增强 AP/HTPB 间的界面粘结效应

添加少量的键合剂能够显著地提高界面粘结效应,不仅能改善推进剂的力学性能,而且也能提高推进剂的耐老化性能^[13]。

Majorie^[14]将 MAPO、己二酸和 d-酒石酸的加成物(MT-4)、间苯二酸丙撑亚胺的加成物(HX-752)和丁基亚胺二乙醇(BIDE)加入到 HTPB 推进剂中,大大改善了推进剂的高温老化特性和低温力学性能。

Christiansen^[15]发现,含有 HX-752,HEAMP 键合剂的 HTPB 推进剂比不含键合剂

图5 HTPB 推进剂损耗因子温度谱
($\epsilon_s=0\%$, $T_s=70^\circ\text{C}$)Fig. 5 Loss factor temperature spectra of HTPB propellant
($\epsilon_s=0\%$, $T_s=70^\circ\text{C}$)

的推进剂老化要慢。

彭网大等^[16]用高温加速老化的方法,测定了 AP/HTPB 推进剂的单轴拉伸、相对交联密度、硬度、燃速等性能随时间的变化,比较了三乙醇胺、三氟化硼·三乙醇胺、三(2-甲基氮丙啶基-1)氧化磷(MAPO)、MAPO·HAc、HX-752 五种键合剂对 AP/HTPB 推进剂贮存老化性能的影响。结果表明,在 AP 特性和粘合剂交联程度保持一致的条件下,键合剂的加入降低了推进剂的老化速度,改善了推进剂的耐老化性能,延长了推进剂的贮存寿命,如表 3 所示。从键合剂对 AP/HTPB 推进剂贮存老化性能的改善效果而言,氮丙啶类优于醇胺类,MAPO·HAc 最好,MAPO, HX-752 次之,三氟化硼·三乙醇胺和三乙醇胺最差。

表 3 键合剂对 HTPB 推进剂贮存寿命的影响

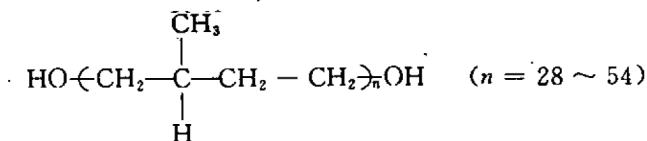
Table 3 Effect of bonding agent on storage life of HTPB propellant

键合剂名称	贮 存 寿 命	
	80℃	25℃
空白	2 天	5 个月
TEA	3 天	2 年
BF ₃ ·TEA	5 天	2 年
MAPO	≥40 天	10 年
MAPO·HAC	>40 天	>10 年
HX-752	>40 天	>10 年

在丁羟推进剂中,键合剂能与 AP 颗粒发生物理的或化学的吸附,同时它又有活性官能团与粘合剂系统形成化学结合而成为粘合剂网络的一部分,这样,键合剂在 AP 颗粒周围形成了具有化学交联的高模量的硬而韧性好的粘合剂壳层。当氧化剂在外界因素作用下而发生分解时,放出的氧化性产物很难冲破包围它们的高分子坚韧层去攻击粘合剂大分子的薄弱环节 $\text{C}=\text{C}$, 同时,由于氧化性分解产物不易向周围扩散,从而抑制了氧化剂的进一步分解,改善了 HTPB 推进剂的贮存老化性能。

3.3 提高粘合剂 HTPB 的抗氧化能力

丁羟推进剂的老化主要是 AP 的氧化性分解产物攻击 $\text{C}=\text{C}$ 所致,因此,通过粘合剂的氢化使双键完全饱和,也是提高丁羟推进剂的热稳定性和延长贮存寿命的有效途径,但 100% 的氢化 HTPB 得到的是固态橡胶。日本宇航科学研究所 Iwama^[17]等研制出了一种粘合剂——氢化的端羟基聚异戊二烯(HHIPI)



结果表明:HHIPI 具有高的热稳定性,对热和氧化降解具有很强的抵抗能力,它能使固体推进剂具有耐热、抗氧化和抗湿的高度稳定性。

添加单一的或复合的防老剂能有效地抑制 HTPB 推进剂的老化。丁羟推进剂中用得较多的是胺类和受阻酚类防老剂。Mastrolia^[18]认为胺类防老剂的防老化效果比受阻酚类好。同时,防老剂的用量存在最佳用量,一般为胶量的 1%,含量不足达不到最佳防护效果;若含量超过时,多余的防老剂通常起一种助氧化效应^[19]。

Chen^[20]用 DSC 方法分别在 N_2 和 O_2 气氛中研究了不同含量的防老剂 AO2246 的丁羟胶的热分解,如图 6 所示。无 AO2246 时,HTPB 在 O_2 气氛下的开始分解温度和 T_{max} 比在 N_2 气氛中大约低 146℃ 左右。HTPB 在 O_2 气氛下的 DSC 谱图的开始分解温度均随着 AO2246 含量的增加而增加,因此,对 HTPB 而言,AO2246 是一个有效的防老剂。

李扬^[21]用 TG-DTA 仪考察 1010,1076,264,168 和 TNP 五种防老剂以及它们的复合体对低顺式聚丁二烯的防老化作用。结果表明:复合型防老剂抗热、氧化的老化性能和抗热机械剪切性能均优于单一型防老剂,受阻酚类与亚磷酸酯类二元复合型防老剂综合性能最佳。

贺南昌等^[4]研究了多种防老剂对 AP/HTPB 推进剂老化性能的影响,结果发现这些防老剂均在不同程度上具有防老化效果,其中以甲叉-2246-S,8-羟基喹啉,N-1(自制),4010, $Ba(C_{18}H_{36}O_2)_2$ 为最好;防老剂 H,二苯胺, α -萘胺次之;防老剂 264 最差。

Chevalier^[7]应用 DSC 方法研究了多种防老剂对 AP/HTPB 推进剂贮存老化性能的影响,并用推进剂的加速老化试验后的力学性能变化加以证实,如图 7 所示。防老剂 MADA(4-巯基-乙酰胺基二苯胺)/264,565 和 AW/1024 效果较好,防老剂 1520 和 264/2246 效果较差。

综上所述,对 HTPB 推进剂而言,添加防老剂能有效地改善 HTPB 的抗氧化能力,同时利用不同类型的防老剂的协同效应,选择复合型防老剂更能有效地改善 HTPB 的老化性能,延长推进剂的贮存寿命。

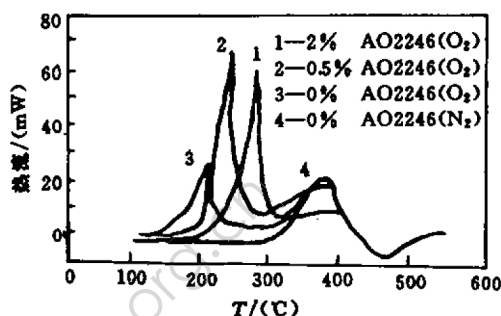


图 6 含 AO2246 不同含量的 HTPB 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC traces of HTPB containing different amount of AO2246

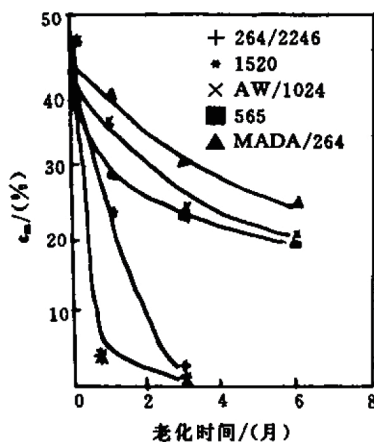


图 7 老化过程中复合推进剂样品的力学性能
Fig. 7 Mechanical properties of composite propellant samples during aging

参 考 文 献

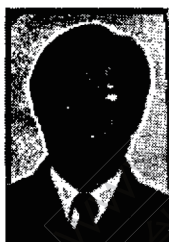
- 1 Layton L H. AD-A 002836, 1973.
- 2 Layton L H. AD-A 010731, 1975.
- 3 贺南昌等. 固体推进剂性能及原理. 长沙: 国防科技大学, 1987. 307~341
- 4 贺南昌, 张仁等. 丁羟推进剂的老化研究. 私人通讯, 1991.
- 5 贺南昌等. 不同氧化剂对丁羟推进剂老化性能的研究. 推进技术, 1990(6): 41~45
- 6 Tokui H, Iwama A. Aging Characteristics of Hydroxy-Terminated Polybutadiene Propellant. Kōgyō Kayaku, 1991, 52(2): 100~107
- 7 Chevalier S, et al. Antioxidant Selection Methodology for Hydroxy-Terminated Polybutadiene Type Solid Propellants. Proc. of the 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1994.
- 8 Akbas A, et al. Effect of Thermal Aging on the Properties and Lifetime Prediction of HTPB. Polymer, 1994, 35: 2568~2573
- 9 Okamata Y. Polym. Eng. Sci., 1983, 23: 222
- 10 Bilgin F, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1991, 42: 53
- 11 张艺林等. 端羟基聚丁二烯(HTPB)的 NMR 研究. 高分子学报, 1993(5): 600~604
- 12 杜磊等. HTPB 推进剂动态力学响应常温段松弛转变物理本质. 推进技术, 1995(5): 72~77
- 13 Klager K, et al. Polymer Science and Technology, 1979, 12: 105~139
- 14 Majorie T C. USP 4 090 893.
- 15 Christionsen A G. AIAA-80-1273
- 16 彭网大等. 键合剂对 AP/HTPB 推进剂贮存老化性能的影响. 固体火箭技术, 1989(1): 86~98
- 17 Iwama A, et al. Solid Propellants Based on Hydrogerated Hydroxy-terminated Polyisoprene as a Fuel-binder Prepolymer for Realizing High Thermal Stability Performance. Proc. of the 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1993.
- 18 Mastrolia E J, et al. Propellants Manufacture, Hazards and Testing. 1972.
- 19 霍金斯 W L 著. 聚合物的稳定化. 吕世光译. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- 20 Chen J K. AIAA-94-3176.
- 21 李扬等. 复合型防老剂在低顺式聚丁二烯橡胶中的应用. 合成橡胶工业, 1995, 18(1): 32~33.

CHEMICAL AGING MECHANISMS OF HTPB SOLID PROPELLANTS AND THE WAYS TO IMPROVE AGING-RESISTANCE

Wang Chunhua Peng Wangda Weng Wujun Zhang Ren
(National University of Defence Technology, Changsha 410073)

ABSTRACT Based on the chemical aging mechanisms of hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) solid propellants, three main technical ways to improve chemical aging resistance of HTPB solid propellants are described, i. e. improving thermal stability of AP, strengthening interfacial binding effect of AP/HTPB and improving anti-oxygen properties of HTPB.

KEYWORDS aging mechanism, hydroxy terminated polybutadiene (HTPB), propellant.



作者简介 王春华(Wang Chunhua), 1964 年生于江苏省海安县, 1990 年毕业于国防科技大学, 获硕士学位, 1995 年师从张仁教授攻读火箭发射机专业博士学位研究生, 1989 年以来已在全国性期刊发表论文七篇, 获国防科工委科技进步二等奖一项。