

环境湿度及拉伸速度 对丁羟推进剂伸长率的影响

王亚平 王北海

(湖北红星化学研究所, 襄樊 441003)

摘要 研究了环境湿度对端羟基聚丁二烯/甲苯二异氰酸酯(HIPB/TDI)和端羟基聚丁二烯/异佛尔酮二异氰酸酯(HTPB/IPDI)丁羟推进剂单向拉伸性能的影响。分析了在5℃、慢拉速条件下,丁羟推进剂伸长率显著降低的原因,并提出了克服这一现象的可能技术途径。

关键词 丁羟推进剂 环境湿度 拉伸速率 伸长率

中图分类号 O623.122 V512.3

1 引言

丁羟复合固体推进剂广泛应用于战略、战术导弹和航天器。然而,迄今为止,人们尚没有系统地研究过丁羟推进剂拉伸性能与其试验条件、配方参数和结构单元之间的相互关系,特别是丁羟推进剂在不同温度、拉速条件下伸长率的变化规律,几乎是多年来研究工作的一个空白领域。在配方的研制过程中发现^[1,2]:在25℃/100(mm/min), -40℃/100(mm/min)和70℃/2(mm/min)条件下,虽然丁羟推进剂的伸长率均大于50%,而在5℃慢拉速($R=2\text{mm/min}$)的条件下,伸长率却突然降低很多,有时下降到35%甚至更低,这就给药柱结构设计造成了困难。本文探讨了丁羟推进剂在5℃、慢拉速条件下伸长率显著降低的原因,并提出了克服这一现象的可能途径。

2 实验结果

实验采用三组分丁羟推进剂,其组成见表1。

表1 HIPB/TDI和HTPB/IPDI丁羟推进剂的组成

Table 1 Experimental composition of HIPB/TDI and HTPB/IPDI propellants %

	HIPB + TDI	HIPB + IPDI	AP + Al	助 剂
TDI 推进剂	7.852		88.0	4.148
IPDI 推进剂		7.852	88.0	4.148

注: AP为高氯酸铵; Al为铝粉。

在不同环境湿度(不同季节)条件下,我们对丁羟推进剂5℃下的拉伸行为进行了重

点研究,试验结果如表2、表3、表4和图1所示。表中 σ_m 为抗拉强度,MPa; ϵ_m 为 σ_m 下的伸长率,%; ϵ_b 为断裂伸长率,%; $\Delta\epsilon_m$ 为 $\epsilon_m(2\text{mm}/\text{min})$ 与 $\epsilon_m(20\text{mm}/\text{min})$ 的差值。

表2 不同湿度下HTPB/TDI推进剂的力学性能比较

Table 2 Tensile properties of HTPB/TDI propellant under different humidity

$Q^{1)}$	批号	100mm/min			20mm/min			2mm/min			$\Delta\epsilon_m$ /%
		σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	
		/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	
4.2	DF525	0.73	63.2	70.5	0.64	63.6	70.1	0.53	69.5	71.2	+2.3
4.2	DF526	0.96	56.1	61.3	0.85	57.6	60.5	0.73	56.9	59.3	-0.7
4.5	Y126	0.98	57.1	62.7	0.86	55.2	59.2	0.73	57.5	59.7	+2.3
4.5	Y127	1.17	52.4	56.5	1.01	46.2	48.4	0.89	50.3	51.7	+4.1
4.5	Y128	1.24	50.3	54.2	1.06	45.7	48.5	0.91	49.8	50.2	+4.1
4.5	DF638	1.13	54.5	58.3	0.97	52.5	56.0	0.87	54.1	55.8	+1.6
4.5	DF639	1.25	51.0	60.1	1.08	50.8	53.4	0.94	52.3	54.2	+1.5
4.5	DF640	1.20	51.9	56.1	1.03	50.7	53.3	0.91	55.4	56.8	+4.7
4.5	DF641	1.39	48.9	52.9	1.13	51.0	53.6	0.96	51.0	53.3	0.0
4.5	FGS6	0.92	53.9	57.7	0.83	49.2	51.5	0.68	54.2	55.5	+5.0
5.0	YP12	1.02	54.0	60.2	0.88	52.2	56.1	0.77	53.4	55.1	+1.2
6.3	DF513	0.73	56.6	65.1	0.62	58.2	63.5	0.51	63.3	67.2	+5.1
6.3	DF514	0.83	53.1	61.1	0.75	52.5	57.7	0.64	54.9	59.3	+2.4
7.0	YP11	1.06	54.0	58.3	0.92	52.5	54.8	0.77	50.6	51.6	-1.9
7.0	YP13	1.15	50.5	54.8	1.02	48.0	50.9	0.85	45.6	47.8	-2.4
12.2	YP99	1.02	44.9	48.9	0.86	40.5	43.9	0.64	32.1	34.9	-8.4
12.3	DF511	0.69	48.8	57.2	0.52	47.1	52.0	0.47	34.5	46.5	-12.6
12.3	DF512	0.84	49.5	56.6	0.79	52.4	56.7	0.60	40.2	49.9	-12.2
13.2	Y121	0.78	51.0	55.7	0.68	51.3	55.3	0.53	44.7	49.7	-6.6
13.2	DF628	1.02	49.6	54.3	0.85	46.0	49.5	0.64	36.3	40.1	-9.7
13.2	DF626	0.82	48.1	54.5	0.70	48.3	51.8	0.54	38.1	44.2	-10.2

注: 1) Q 为湿度,单位为 $\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气,以下表同。

表3 同一批号(DF641)HTPB/TDI丁羟推进剂在不同湿度条件下单向拉伸结果比较

Table 3 Tensile properties of DF641 propellant under different humidity

Q	100mm/min			20mm/min			2mm/min			$\Delta\epsilon_m$ /%
	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	
	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	
4.5	1.39	48.9	52.9	1.13	51.0	53.6	0.96	51.0	53.3	0.0
7.0	1.48	48.4	54.2	1.23	45.7	49.4	1.02	44.2	46.1	-1.5
12.1	1.34	49.5	52.9	1.13	44.5	47.1	0.84	36.0	38.4	-8.5
12.2	1.25	47.0	51.0	1.08	44.4	47.9	0.80	33.0	37.6	-11.4
12.3	1.26	50.8	53.9	1.07	47.0	49.8	0.82	32.6	36.8	-14.4
13.2	1.30	43.3	47.4	1.06	38.2	41.0	0.81	27.9	32.4	-10.3

表4 不同湿度下 HTPB/IPDI 推进剂的力学性能比较

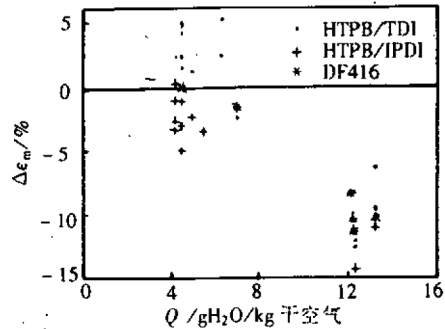
Table 4 Tensile properties of HTPB/IPDI propellant under different humidity

Q	批号	100mm/min			20mm/min			2mm/min			$\Delta\epsilon_m$ /%
		σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	σ_m	ϵ_m	ϵ_b	
		/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	
4.2	DF527	0.61	72.7	84.3	0.51	75.0	85.7	0.43	72.3	77.6	-2.7
4.2	DF528	1.08	56.4	62.8	0.93	56.6	61.4	0.80	56.9	60.6	+0.3
4.2	DF529	1.38	52.2	56.7	1.22	51.0	54.2	1.05	50.0	51.9	-1.0
4.2	DF530	1.33	53.9	59.6	1.16	48.6	52.0	0.98	45.3	47.0	-3.3
4.5	Y123	1.12	55.5	60.8	1.00	59.0	62.9	0.84	53.4	55.1	-5.6
4.5	Y124	1.03	60.6	68.0	0.88	55.2	58.9	0.76	54.2	56.3	-1.0
4.5	Y125	1.05	61.9	68.9	0.91	59.5	63.1	0.77	56.5	58.9	-3.0
5.0	YP26	1.13	54.4	58.6	1.04	53.1	57.4	0.86	50.8	52.2	-2.3
5.5	Y122	1.30	48.6	52.8	1.14	46.2	49.4	0.99	42.7	44.1	-3.5
12.2	YP93	1.01	50.9	54.6	0.84	44.7	48.0	0.63	34.3	38.2	-10.4
12.2	YP94	1.08	48.7	52.8	0.91	45.5	48.2	0.68	34.9	38.3	-10.6
13.2	DF632	1.03	52.4	56.3	0.90	45.6	49.1	0.66	34.5	37.7	-11.1

由表2~表4数据和图1可以看出无论是 HTPB/TDI 还是 HTPB/IPDI 丁羟推进剂,湿度 Q 对于 $\Delta\epsilon_m$ 的影响都是十分显著的,其表现为:

a. 在干燥季节,即湿度较小 ($Q < 8\text{g H}_2\text{O/kg 干空气}$) 的情况时,5℃条件下拉伸速率对于推进剂伸长率的影响并不是十分显著;

b. 在潮湿季节,即湿度较大 ($Q > 12\text{g H}_2\text{O/kg 干空气}$) 的情况时,5℃条件下拉伸速率对于推进剂伸长率的影响非常显著,尤其是在慢拉速 ($R = 2\text{mm/min}$ 附近) 时 ϵ_m 迅速降低;对于同一批号试样,有 ϵ_m 突然降低的现象。

图1 湿度对于 $\Delta\epsilon_m$ 的影响Fig.1 Effect of Q on $\Delta\epsilon_m$

3 分析讨论

3.1 硬段玻璃化转变对丁羟推进剂拉伸性能的影响

由丁羟推进剂的动态机械热分析可知^[3]: 无论是 TDI 推进剂还是 IPDI 推进剂,其动态机械热分析试验(DMA)谱图上均出现了两个独立的力学损耗峰,即丁羟聚氨酯粘合剂两相结构的软段峰和硬段峰。TDI 推进剂硬段玻璃化转变温度 (T_{gh}) 约为 $-15 \sim +10^\circ\text{C}$, IPDI 推进剂 T_{gh} 约为 $-15 \sim +20^\circ\text{C}$ 。TDI 推进剂和 IPDI 推进剂的硬段玻璃化转变温度范围很宽,这是由于固化反应过程中很快发生了相分离,结果导致硬段产物呈现长度分布而造成的。当丁羟推进剂处于该温度范围内进行拉伸时,由于硬段发生玻璃化转变而可能导致微裂纹的产生。如果填料(特别是氧化剂 AP)颗粒-粘合剂界面粘接存在缺陷,则微

裂纹很容易与结构缺陷结合而导致推进剂脱湿型失稳扩展过程的发生。也就是说,在硬段玻璃化转变温度下拉伸,则拉伸行为对于填料界面的粘接缺陷更加敏感。这可能是丁羟推进剂在该温度下的拉伸行为与高于 T_{gh} 或低于 T_{gh} 温度下的拉伸行为具有显著差别的一个重要原因。

3.2 拉伸速率对丁羟推进剂拉伸性能的影响

丁羟推进剂是一种不均匀材料,如有相分离生成的微区、内部气孔、固体颗粒的相界面缺陷等。值得指出的是,丁羟推进剂粘合剂的微观相分离,是造成丁羟推进剂粘合剂结构不均匀性的一个重要因素。由于防老剂 H 和活性助剂 T313 都显碱性,所以,它们与异氰酸酯所形成的硬段大都集中在酸性填料高氯酸铵颗粒的四周,因此,可以认为,在氧化剂 AP 颗粒周围,粘合剂相的结构不均匀性更为严重。

在丁羟推进剂拉伸过程中,由于结构的不均匀性,造成粘合剂内的局部应力集中。由于应力集中在粘合剂连续相中产生微裂纹后,微裂纹增多和聚集成宏观裂纹不仅是一个力学过程,即受力、形变和消耗能量的过程,而且是一个动力学过程,即需要有充分的时间才能完成微裂纹的产生、发展和汇集过程。这是因为推进剂粘合剂连续相是一种交联聚合物粘弹性材料的缘故。这就是说,如果拉伸速度(应变速率)很快,即使材料中的应力已相当高,但由于微裂纹尚未来得及发展(因大部分材料是不含裂纹的),所以材料仍可以承载而不破坏;但是如果拉伸速度(应变速率)很慢,裂纹得以发展和汇集,材料中含裂纹的部分变多了,则材料将变得不能承载而破坏。

推进剂的裂纹扩展,是材料局部出现宏观裂纹,当满足了失稳临界条件时,裂纹向未裂材料部分扩展,最终导致推进剂破坏。推进剂中裂纹失稳的临界条件是^[4]:

$$K_i > K_{ic} \quad (1)$$

$$K_i = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (2)$$

$$K_{ic} = [2\gamma_s + \gamma_p + \gamma_{ve}]^{1/2} \quad (3)$$

式中, K_i 为应力强度因子, J; K_{ic} 为材料的断裂韧性, J; σ 为外加应力, N; a 为宏观裂纹长度, m; γ_s 为材料断裂面的表面能, J; γ_p 为粘合剂的塑性变形功, J; γ_{ve} 为粘合剂的粘弹变形功, J。应变速率越小,则 γ_p 和 γ_{ve} 越小,材料的裂纹扩展越容易进行。因此从断裂力学的角度来看,推进剂的裂纹扩展对于慢应变速率更为敏感,或者说,含有结构缺陷的推进剂或在拉伸过程中产生了结构缺陷的推进剂在慢应变速率下更容易发生破坏。丁羟推进剂的氧化剂-粘合剂界面粘接不良就是一种典型的材料结构缺陷,那么,它在慢应变速率下更容易导致推进剂的破坏。

无论是从推进剂拉伸起裂的过程来看,还是就推进剂裂纹扩展而发展到破坏的过程而言,在慢拉伸速率(应变速率)下,材料的承载能力会显著降低,或者说,从断裂力学的角度说,含结构缺陷的推进剂材料的承载能力会随着拉伸速率(应变速率)的减慢而降低。丁羟推进剂的这一特性已为本文的拉伸试验结果所证实。

3.3 湿度对丁羟推进剂 5℃ 单向拉伸行为的影响

本文对丁羟推进剂 5℃ 单向拉伸试验的所有测试结果进行比较分析,结果发现有这样一条规律: 5℃ 条件下,丁羟推进剂(包括 TDI 系统和 IPDI 系统)的伸长率(ϵ_m)的降低值

(即 $\epsilon_m(2\text{mm}/\text{min})$ 与 $\epsilon_m(20\text{mm}/\text{min})$ 的差值)随着测试环境湿度的升高而增大(见图1)。尤其是在测试环境湿度较高($Q > 12\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气)时, $\Delta\epsilon_m$ 突然降低很多。对同一批号的 HTPB/TDI 推进剂,在不同湿度(不同季节)条件下的 5°C 单向拉伸结果进行比较,发现也符合这个规律(见表4)。毫无疑问,环境湿度是影响丁羟推进剂伸长率的重要原因。

那么,水分是如何对拉伸性能产生影响的呢?众所周知,MAPO(三(甲基氮丙啶)氧化磷)在丁羟推进剂中的键合作用有两方面^[5]:第一,与 AP 之间形成氢键,产生极性吸附;第二,在酸性条件下 MAPO 氮丙啶基团在 AP 表面上发生开环自聚反应。这样,由于 MAPO 和 AP 之间吸附的作用和 MAPO 在 AP 表面的开环自聚,便在 AP 粒子周围形成了一个高模量层,从而起到键合作用。

当测试环境中一旦有一定量的水存在时,那么水分子会由于与 AP 之间强烈的氢键作用而使 MAPO 的键合作用减弱,在固体填料的粘接表面产生结构缺陷。一旦试样受拉,该部位就是一个承受应力的薄弱环节,起裂首先在此部位产生,尤其是在拉伸速率很低时,裂纹极易发展和汇集,使材料含裂纹的部分增多,最终形成界面型宏观裂纹,导致推进剂试样的破坏。

在本文试验条件下,推进剂试件在单向拉伸时表面吸湿很可能是由于达到露点而在表面形成了露水造成的,露点与试件、环境温度的关系见表5。所谓“露点”,是试件温度为 T_1 ,环境温度为 T_2 时,为在试件表面积水所要达到的环境最低相对湿度,即环境湿度大于该临界湿度时,则试件表面就会积水。

由表中的数据可知,试件结露的条件是很容易达到的。如,当试件表面温度为 0°C ,测试环境温度为 20°C 时,试件“露点”仅为 26%。在高湿季节环境相对湿度要远远高于试件的“露点”值。这说明在高湿季节对丁羟推进剂进行单向拉伸测试时,丁羟推进剂的确会由于吸湿而产生结构缺陷。而试件温度接近或高于环境温度时,这种试件表面的结露现象则不会发生;在试件温度远远低于 0°C 时,结露会很快变为结冰,估计会对试件吸湿有很小的影响。这就是说,结露对试件吸湿的影响在 $0^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 之间可能是最厉害的。

丁羟推进剂吸湿可能有三种情形,一种情形是丁羟推进剂在长期存放过程中,当存放环境湿度较高时会吸湿;第二种情形是,虽然用来控制温度的环境介质是湿度很低的,但测试环境的空气湿度较高($Q \geq 12\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气)时,丁羟推进剂会吸湿;第三种情形是控制温度的环境介质中水分的含量较高,引起丁羟推进剂吸湿。这三种情形都会导致丁羟推进剂(无论是 TDI 系统,还是 IPDI 系统)在 5°C 、 $2\text{mm}/\text{min}$ 条件下伸长率显著降低。为避免出现这种现象,必须预防上述三种情形的发生。

表5 露点时相对湿度与试件、环境温度的关系
Table 5 Relationship between relative humidity and temperature of sample and environment at dew-point

环境温度/ $^\circ\text{C}$	试件温度/ $^\circ\text{C}$		
	-10	0	+10
0	47	100	-
5	33	70	-
10	24	50	100
15	17	36	72
20	12	26	53

4 结 论

(1) 由于慢加载条件下微裂纹有充分的时间产生、发展、汇集,因此,含结构缺陷的推进剂材料的承载能力会随着加载速率(应变速率)的减慢而降低。这是丁羟推进剂在 5℃ 拉伸时容易在慢拉速条件下发生伸长率显著降低的重要原因。

(2) 测试环境湿度高使丁羟推进剂吸湿,从而产生氧化剂颗粒-粘合剂界面结构缺陷,这是造成丁羟推进剂 5℃ 慢速拉伸条件下伸长率显著降低的又一重要原因。当测试环境湿度 $Q < 8\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气时,它对丁羟推进剂伸长率的影响不明显,当测试环境湿度 $Q \geq 12\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气时,会使丁羟推进剂 5℃ 慢拉速条件下的伸长率明显降低。如果丁羟推进剂避免在长期存放过程中或拉伸测试过程中吸湿,例如控制环境湿度 $Q < 8\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气,则 5℃、2mm/min 条件下伸长率显著降低的现象就可以克服。

(3) 无论是 TDI 型丁羟推进剂,还是 IPDI 型丁羟推进剂,当温度处于其硬段玻璃化转变范围内时,在慢应变速率(如 $R \leq 2\text{mm}/\text{min}$)和较高环境湿度(如 $Q \geq 12\text{gH}_2\text{O}/\text{kg}$ 干空气)条件下,都会发生伸长率显著降低的现象。

参 考 文 献

- 1 王淑霞. 410-20-12c 配方固体推进剂抗拉强度和伸长率主曲线测定. 私人通讯,1994.
- 2 王淑霞. 410-20-13c 配方固体推进剂抗拉强度和伸长率主曲线绘制. 私人通讯,1993.
- 3 王亚平. 不同温度下应变速率对丁羟推进剂伸长率影响规律的研究: [学位论文]. 红星化学研究所,1997.
- 4 王北海. 丁羟推进剂伸长率主曲线中的几个现象及其分析. 私人通讯,1996.
- 5 王北海. MAPO 在丁羟推进剂中的作用及其原理. 私人通讯,1986.

EFFECT OF ENVIRONMENTAL HUMIDITY ON ELONGATION OF HTPB PROPELLANTS AT DIFFERENT STRETCHING RATE

Wang Yaping Wang Beihai

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangan 441003)

ABSTRACT The effects of environmental humidity on tensile properties of HTPB propellants were experimentally investigated to find out the reason of its rapid worsening elongation at 5℃ and low stretching rate. After analysis of the data obtained thereof, some approaches to prevent HTPB propellant from this worsening are proposed.

KEYWORDS elongation, HTPB propellants, humidity, stretching rate.