

文章编号: 1006-9941(2008)02-0196-05

热塑性聚氨酯弹性体对高固体 含量改性双基推进剂力学性能的影响

姚楠, 王江宁, 刘子如, 张腊莹

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用动态热机械分析(DMA)和拉伸强度测试方法研究了两种热塑性聚氨酯弹性体(TPUE)对改性双基推进剂力学性能的影响,用扫描电镜从微观上分析了 TPUE 对推进剂力学性能的作用机理。结果表明,加入 TPUE 可明显改善推进剂的力学性能,增强固体填料与粘结剂体系界面间的粘接强度,减少脱湿现象,使得推进剂高温(50 ℃)及常温(20 ℃)下的延伸率增加 50% 以上,低温下(-40 ℃)的抗拉强度增加 15%,延伸率增加 16%。从自由体积增大、活化能 E_a^α 下降解释了 α 松弛的变化原因。同时认为推进剂的高温力学性能与 α 松弛 $\tan\delta$ 的峰强度和活化能 E_a^α 相关,低温力学性能与 β 松弛 $\tan\delta$ 的活化能 E_a^β 或“脆化参数” m 相关。

关键词: 物理化学; 改性双基推进剂; 动态热机械分析(DMA); 力学性能; 热塑性聚氨酯弹性体(TPUE)

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

1 引言

增加改性双基推进剂中高能添加剂的含量,是提高推进剂能量的有效途径之一,但推进剂的力学性能却会随之下降,尤其是低温力学性能变差^[1-2]。热塑性聚氨酯弹性体(TPUE)是一类由热力学上不相容的硬段和软段交替组成的(A-B)_n型线型多嵌段聚合物,具有独特的微相分离的本体结构,力学性能十分优异^[3]。近年来研究发现添加 TPUE 可在一定程度上改善固体推进剂的力学性能^[4-7]。动态热机械分析(DMA)是测定动态力学性能的有效方法,可用于分析推进剂的玻璃化温度、低温次级转变、氧化剂和粘结剂的结合能力等物理化学性能,比起常规的力学性能试验(如拉伸强度、抗压强度等),DMA 的结果可以从更深层次(如分子运动的角度)揭示推进剂力学性能的变化规律及机理。目前国内外^[3-7]多以测试抗拉强度的方法来研究 TPUE 对推进剂力学性能的改善,而对推进剂的动态力学性能研究较少。

本实验以固体含量 50% 的改性双基推进剂配方为基础,以 DMA、单轴抗拉强度测试以及扫描电镜为途径探索了 TPUE 对其力学性能的改善情况。

2 实验

2.1 试样

本研究所用的改性双基推进剂采用螺压工艺制

备,配方见表 1。I 型 TPUE 和 II 型 TPUE 为两种结构不同的热塑性聚氨酯弹性体,由北京理工大学提供。

表 1 三种改性双基推进剂的配方
Table 1 The compositions of three modified double-base propellants

samples	NC/%	NG/%	RDX/%	TPUE/%	others/%
YL-4	24.7	22.0	50	0	3.3
YL-7	22.7	22.0	50	2(I)	3.3
YL-8	22.7	22.0	50	2(II)	3.3

2.2 仪器和实验条件

动态力学性能: TA DMA2980 型仪器测量,采用单悬臂夹具,试样尺寸为 4 mm × 12 (~13) mm × 3 (~4) mm,频率为 1, 2, 5, 10, 20 Hz,振幅为 5 μm,温度范围为 -110 ~ 120 ℃,温度步长为 3 ℃。

单轴抗拉强度: INSTRON 4505 型仪器测量,在 -40, 20, 50 ℃ 温度条件下,拉伸速度 100 mm/min。样品尺寸制备及测试方法依据 GJB770B-2005 方法 413.1。

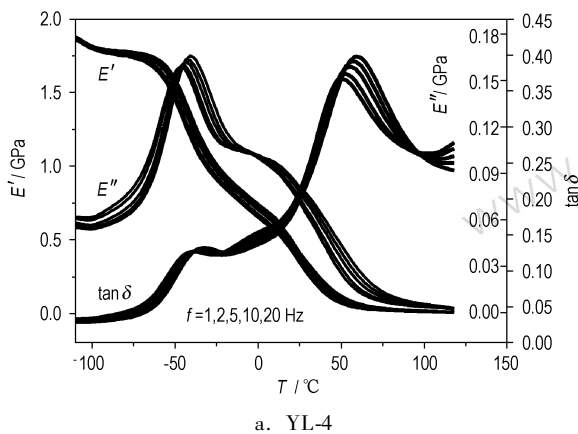
扫描电镜: JSM-5800 型仪器测试常温(20 ℃)下样品的拉伸断面。

3 结果和讨论

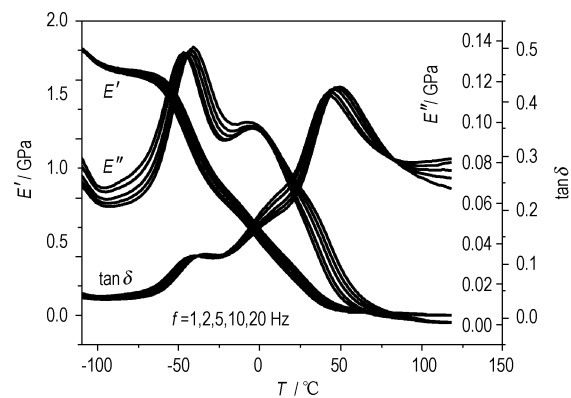
3.1 TPUE 对改性双基推进剂动态力学性能的影响

三种推进剂配方的多频动态模量-温度关系曲线如图 1 所示,它们都有两个力学损耗峰,分别为 NC 骨架的链段运动和 NC 侧基与 NG 分子的协同运动引起的^[8-9]。比较图 1 可知,在改性双基推进剂中加入

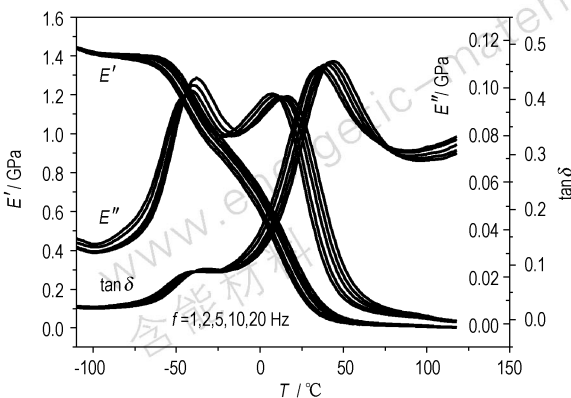
TPUE后,动态模量曲线都发生了很大变化。储能模量 E' 下降,力学损耗 E'' 和 $\tan\delta$ 的 α 松弛移向低温,相对强度大幅提高。尤其是损耗模量 E'' 的 α 松弛,在未加 TPUE 的 YL-4 的曲线上只是 β 松弛的一个肩峰,加入 I 型 TPUE 后,该松弛峰变得较明显,而加入 II 型后, α 松弛峰强度几乎与 β 松弛相当。



a. YL-4



b. YL-7 with 2% TPUE (I)



c. YL-8 with 2% TPUE (II)

图1 推进剂的多频动态模量曲线

Fig.1 Multi-frequency DMA curves for modified double-base propellants

三种推进剂配方在 1 Hz 下的 $\tan\delta$ 曲线如图 2 所示,相关特征量见表 2。从图 2 和表 2 中可以看出,加入 TPUE 后,推进剂的 $\tan\delta$ 的 α 松弛峰温 T_α (即玻璃化转变温度 T_g) 下降,峰强度增大,表征推进剂高温力学性能的 α 松弛的峰值大小为 YL-4 < YL-7 < YL-8,也即 TPUE 的加入使得推进剂 α 松弛的力学损耗增强。 β 松弛的峰温 T_β 没有明显变化,因为测试的温度步长为 3 °C, T_β 之间的区别没有超出该范围。但 β 松弛的峰强度减小。

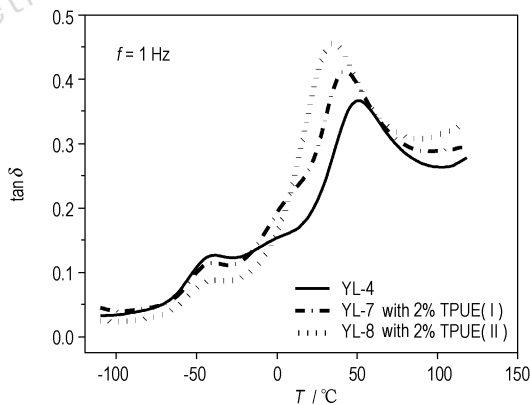


图2 TPUE 对 $\tan\delta$ 的 α 、 β 松弛的影响 (1 Hz)

Fig.2 Influence of TPUE on α and β relaxation of $\tan\delta$ at 1 Hz

表2 推进剂 $\tan\delta$ 的 α 与 β 松弛特征量 (1 Hz)

Table 2 Characteristics of α and β relaxation on $\tan\delta$ curves for propellants at 1 Hz

samples	$T_\alpha/^\circ\text{C}$	magnitude of the α -relaxation	$T_\beta/^\circ\text{C}$	magnitude of the β -relaxation
YL-4	49.4	0.37	-37.8	0.13
YL-7	43.4	0.41	-40.8	0.12
YL-8	34.4	0.46	-40.7	0.09

3.2 改性双基推进剂的主曲线、粘弹系数与活化能

从上述推进剂的多频动态模量数据,依据时间-温度叠加(TTS)原理的 WLF 方程^[10] (式(1))可获得主曲线:

$$\log\alpha_r = \frac{-C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \quad (1)$$

式中, T_r 为参考温度, C_1 和 C_2 为粘弹系数。

当以 YL-4 的玻璃化温度 T_g 为参考温度时,获得 α 松弛阶段的动态模量与频率的关系(主曲线)如图 3 所示。图 3a 是以 YL-4 主曲线为参考曲线的三种配方的叠合主曲线(α 松弛阶段)。当以 YL-4 的 β 松弛 $\tan\delta$ 峰温 (-41 °C) 为参考温度, YL-4 主曲线为参考曲线时,可获得 β 松弛(低温)段的三种配方叠合主曲线如图 3b 所示。所获得的 α 和 β 松弛阶段的 WLF 方程参数,即粘弹系数 C_1^s 和 C_2^s (角标 g 表示为玻璃化温

度)见表3,同时从松弛过程的 Arrhenius 方程得到活化能 E_a 也列于表3。

由体积增大,使得 NC 骨架链段的运动更为容易,因而 α 力学损耗峰向低温移动,峰强度增大。

根据沃德的位垒理论^[12],温度对分子构象变化频率的影响主要取决于活化能 E_a 。 α 过程的活化能 E_a^α 表示分子构象(即松弛过程)发生变化需要越过的能量位垒,显然, E_a^α 越小松弛过程越容易。表3中的数据可看出,加入 TPUE 后,推进剂 α 松弛阶段的 E_a^α 减小,这也从另一角度解释了 α 松弛的力学损耗增大,峰温移向低温的原因。

3.3 改性双基推进剂的抗拉强度和脆化参数

根据玻璃态(过冷)物质在高于玻璃化温度 T_g 的动态力学性能而提出的所谓“脆化参数”(fragility parameter, m),可作为这种材料的分类和判断脆化程度的标准。 m 可由下式计算得出^[13]:

$$m = \frac{E_a^\beta}{2.303RT_g} \quad (3)$$

式中, E_a^β 为 β 松弛过程的活化能, R 为普适气体常数, T_g 为转变温度,此处即 β 松弛的 $\tan\delta$ 峰温 T_β 。脆化参数越大,说明推进剂越容易发生脆化,推进剂的抗拉强度和延伸率越小。测试的抗拉强度及计算所得 YL-推进剂低温下的脆化参数 m 见表4。

表4 推进剂的抗拉强度和脆化参数

Table 4 Tensile strength and fragility parameter of propellants

samples	-40 °C		20 °C		50 °C		fragility parameter m
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	
YL-4	23.81	1.85	4.18	6.91	1.23	15.8	33.24
YL-7	17.86	1.60	2.63	12.2	0.69	19.4	35.64
YL-8	27.54	2.15	3.86	14.8	0.98	24.4	29.89

由上文可知,TPUE 的加入使推进剂体系的自由体积增大,因此 NC 分子间的缠结和相互作用力减弱,延伸率提高,抗拉强度减小。由于 20 °C 与 50 °C 是处在 α 松弛转变峰温度范围内,因此 α 松弛的峰值及活化能 E_a^α 的大小顺序与 20 °C 和 50 °C 下的抗拉力学性能是一致的。

从表4可知,50 °C 下 ε_m 大小顺序为:YL-4 < YL-7 < YL-8,可见这与 $\tan\delta$ 的 α 松弛峰强度依次增大,松弛活化能 E_a^α 依次减小的变化顺序是一致的;YL-8 比 YL-4 的 ε_m 增大了 54%,可见 TPUE 有效地提高了推进剂的 ε_m 值。 σ_m 大小顺序为 YL-4 > YL-8 > YL-7,YL-8 的 σ_m 比 YL-4 减小了 20%,这与推测 YL-7 的 σ_m 比 YL-8 要大的结果相反,这是“脱湿”问题所致。20 °C 下,YL-7、YL-8 与 YL-4 相比较, ε_m 分别增加了 77%、114%, σ_m 分别减小了 37%、

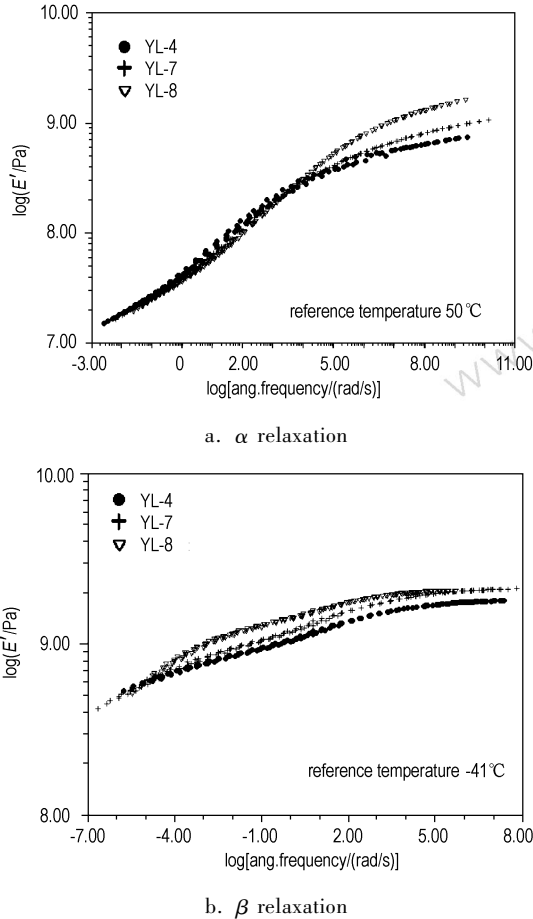


图3 α 和 β 松弛阶段三种推进剂的主曲线

Fig. 3 Master curves for propellants during α and β relaxation

表3 推进剂 α 与 β 松弛阶段的 C_1^α 、 C_2^α 和 E_a

Table 3 C_1^α , C_2^α and E_a of propellants on α and β relaxation

samples	parameters on the α -relaxation			parameters on the β -relaxation		
	C_1^α	C_2^α	E_a^α /kJ · mol ⁻¹	C_1^β	C_2^β	E_a^β /kJ · mol ⁻¹
YL-4	11.87	109.1	240.0	33.20	214.6	149.8
YL-7	8.44	86.79	236.8	37.45	233.8	158.6
YL-8	8.20	91.95	209.5	38.85	308.2	133.1

根据自由体积理论^[11],自由体积分数 f_g 与粘弹系数 C_1^α 有如下关系:

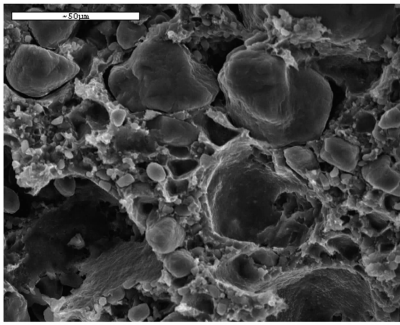
$$f_g = \frac{B}{2.303 \times C_1^\alpha} \quad (2)$$

式中, B 为常数。

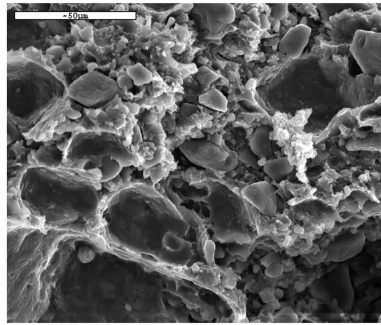
由表3数据可知,加入 TPUE 后,YL 推进剂 α 松弛阶段的 C_1^α 减小。根据(2)式, C_1^α 下降,则 f_g 增大,即自由体积增大。TPUE 的加入使 YL-推进剂体系的自

8%。 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,YL-8具有最大的 σ_m 和 ε_m 值,而YL-7具有最小的 σ_m 和 ε_m 值,这与前者有最低的 E_a^{β} 值或“脆化参数” m ,后者有最高 E_a^{β} 的值或 m 是一致的。

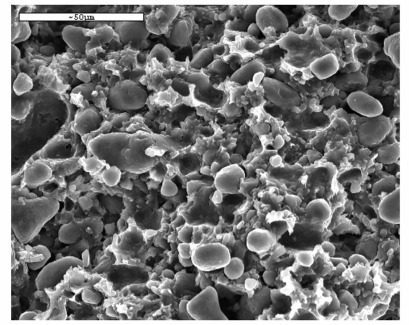
YL-7在高、低、常温下,其 σ_m 、 ε_m 均小于YL-8。可见,添加TPUE(II)的推进剂力学性能优于添加TPUE(I)。推进剂的高温($50\text{ }^{\circ}\text{C}$)力学性能,尤其是



a. YL-4



b. YL-7



c. YL-8

图4 推进剂拉伸断面扫描电镜照片(放大倍数:800)

Fig.4 SEM of tensile failure surface of different propellants (magnified 800 times)

由图4可知,YL-4中团聚颗粒较大,分散堆积于粘结剂基体表面,颗粒与基体之间有明显的界面,颗粒表面光滑,未被粘结剂包覆,推进剂受到应力作用时,团聚颗粒从粘结剂基体中剥落、脱离出来,发生脱湿现象。由图4a中看出,YL-4脱湿现象比较严重,颗粒剥落后在粘结剂基体表面留有较光滑的洞壁。较大的固体颗粒与粘结剂体系之间的脱湿是阻碍推进剂力学性能提高的直接原因。YL-7中团聚颗粒虽也较大,但脱湿的颗粒少且处于较表层,脱湿产生的凹坑边缘明显有被粘结剂包覆过的痕迹。YL-8中颗粒比前两者都要小很多,粒径比较均匀,且脱湿者也少很多。这也解释了添加TPUE后推进剂脆性减弱、韧性增强的原因。由于其他成分以及工艺基本一致,因此认为TPUE(I)和TPUE(II)的加入使得RDX更好地分散,脱湿现象也得以改善,而TPUE(II)效果更好。

4 结论

(1)加入TPUE后,改性双基推进剂的动态模量曲线发生很大变化,储能模量 E' 下降,力学损耗 E'' 和 $\tan\delta$ 的 α 松弛移向低温, α 松弛的相对强度大幅提高。 E'' 曲线的 α 松弛峰在加入TPUE后变得明显。 β 松弛的峰温 T_{β} 没有明显变化,但峰强度减小。

(2)TPUE使推进剂体系的自由体积增大、活化能 E_a^{α} 下降,这是 α 松弛的力学损耗增大,峰温移向低温的根本原因。自由体积增大使得NC分子及TPUE分子间的缠

结和相互作用力也减弱,延伸率提高,抗拉强度减小。

3.4 扫描电镜分析

将YL-4、YL-7、YL-8的常温拉伸断面作电镜扫描分析,结果如图4所示。

结和相互作用力也减弱,延伸率提高,抗拉强度减小。

(3)推进剂的高温($50\text{ }^{\circ}\text{C}$)力学性能,尤其是延伸率 ε_m 的变化规律与 $\tan\delta$ 的 α 松弛峰强度和松弛活化能 E_a^{α} 相关,而低温($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$)下的力学性能与 β 松弛 $\tan\delta$ 的活化能 E_a^{β} 或“脆化参数” m 相关。

(4)加入TPUE可增强固体填料与粘结剂体系界面间的粘接强度,对推进剂的脱湿现象有不同程度的改善。

参考文献:

- [1] 姚楠,刘子如,王江宁,等. RDX含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 推进技术, 已接收.
YAO Nan, LIU Zi-ru, WANG Jiang-ning, et al. The influence of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, in press.
- [2] 王江宁,姚楠,刘子如,等. RDX含量对改性双基推进剂低温动态力学性能的影响[J]. 推进技术, 已接收.
WANG Jiang-ning, YAO Nan, LIU Zi-ru, et al. Influence of RDX content on low temperature dynamic mechanical properties of modified double-base propellants[J]. *Journal of Propulsion Technology*, in press.
- [3] Paik Sung C S, Smith T W. Properties of segmented polyether PPU based on 2,4-TDI[J]. *Macromolecules*, 1980(13): 117-121.
- [4] 何吉宇,刘所恩,边小果,等. 热塑性聚氨酯弹性体在改性双基推进剂中的应用[J]. 火炸药学报,2005,28(2): 21-22.
HE Ji-yu, LIU Suo-en, BIAN Xiao-guo, et al. Application of thermoplastic polyurethane elastomer in modified double base propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005,28(2): 21-22.
- [5] 何吉宇,谭惠民. 推进剂用热塑性聚氨酯弹性体的结构与性能[J]. 宇航学报,2005,26(1): 86-89.

- HE Ji-yu, TAN Hui-min. Morphology and properties of thermoplastic polyester polyurethane elastomer for propellants[J]. *Journal of Astronautics*, 2005, 26(1): 86-89.
- [6] 何吉宇, 谭惠民. 热塑性聚氨酯弹性体的性质及应用[J]. 高技术通讯, 2003(2): 41-46.
- HE Ji-yu, TAN Hui-min. The properties and application of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. *High technology letters*, 2003(2): 41-46.
- [7] 陈福泰, 多英全, 罗运军, 等. 新型热塑性聚氨酯弹性体粘合剂的合成与表征[J]. 导弹与航天运载技术, 2001(3): 33-37.
- CHEN Fu-tai, DUO Ying-quan, LUO Yun-jun, et al. Synthesis and characterization of novel thermoplastic polyurethane as thermoplastic elastomer propellant binder [J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2001(3): 33-37.
- [8] Warren R C. Transition and relaxation in plasticized nitrocellulose [J]. *Polymer*, 1988, 29: 919-923.
- [9] Townend D J, Warren R C. Relaxation in double base propellants [J]. *Polymer*, 1985, 26: 79-83.
- [10] Williams M L, Landel R F, Ferry J. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 3701-3707.
- [11] Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1991, 16: 167-176.
- [12] Ward I M. Mechanical properties of solid polymers[M]. Beijing: Scientific Press, 1988: 164.
- [13] Simatos D, Blond G, Roudaut G, et al. Influence of heating and cooling rates on the glass transition temperature and the fragility parameter of sorbitol and fructose as measured by DSC[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, 47: 1419-1436.

Effect of Thermoplastic Polyurethane Elastomer on Mechanical Properties of Modified Double-base Propellants

YAO Nan, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru, ZHANG La-ying

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

Abstract: The effect of thermoplastic polyurethane elastomer (TPUE) on mechanical properties of modified double-base propellants was investigated by dynamic mechanical analyzer (DMA) and tensile strength measurement, and its function mechanism was analyzed by scanning electron microscope (SEM). Results show that TPUE remarkably improves mechanical properties of propellants. The elongation of the propellants increases by above 50% at room temperature and high temperature, while at low temperature tensile strength increases by 15% and elongation by 16% because the TPUE enhances the adhesion strength between filler and binder and decreases "de-wetting". The variation of α -relaxation was explained through "free volume theory" and activation energy of relaxation process as well. It is concluded that the mechanical properties at high temperature are related to the magnitude and the activation energy of α -relaxation on $\tan\delta$, while those at low temperature are related to activation energy of the β -relaxation on $\tan\delta$ or "fragility parameter".

Key words: physical chemistry; modified double-base propellant; dynamic mechanical analyzer (DMA); mechanical property; thermoplastic polyurethane elastomer (TPUE)



会议信息 (二)

中国化学会第 26 届学术年会

会议主题: 化学与和谐社会

主要内容: 1. 绿色化学; 2. 环境化学; 3. 化学生物学; 4. 纳米化学; 5. 应用化学; 6. 有机化学; 7. 功能高分子科学前沿; 8. 无机与配位化学; 9. 分析化学; 10. 新能源与能源化学; 11. 不对称催化; 12. 光化学; 13. 胶体与界面化学; 14. 理论化学方法和应用; 15. 化学信息学与化学计量学; 16. 有机固体材料; 17. 超分子组装与软物质材料; 18. 现代核化学与放射化学; 19. 晶体工程; 20. 化学教育; 21. "化学与社会"论坛; 22. 附设"新技术、新产品与新仪器成果展".

承办单位: 南开大学 时间: 7月13-16日 地点: 天津市 联系人: 唐惠(北京市中关村北一街2号中国化学会, 100080)
电话: 010-62625584 传真: 010-62568157 电子信箱: ccs_office@iccas.ac.cn

第 8 届材料动力学学术会议

会议内容: 1. 材料动力学的研究现状与发展趋势; 2. 材料的动态本构模型与固体高压状态方程; 3. 冲击相变理论与应用; 4. 材料的动态损伤与断裂; 5. 动载荷下材料的宏观力学特性与细观响应; 6. 坚固目标的侵彻机理与效应; 7. 含能材料动力学特性与安全性; 8. 超高速碰撞动力学与空间飞行器防护; 9. 冲击压实、烧结与冲击合成; 10. 材料动力学实验技术与数值模拟技术。

承办单位: 北京理工大学 时间: 5月底 地点: 安徽省黄山市 联系人: 陈利(北京理工大学宇航科学技术学院, 100081)
电话: 010-68915607, 68912281 传真: 010-68461702 电子信箱: lichenme@bit.edu.cn