

文章编号:1006-9941(2009)03-0269-05

## HTPB 推进剂填料/基体界面粘结性能老化特性研究

张兴高, 张 炜, 芦 伟, 王春华

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要:**采用扫描电镜观察和测试探测液在填料 AP、粘合剂基体上接触角的方法,并通过计算填料与基体的粘附功和界面张力,研究了 15% 定应变和无应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料/基体界面的粘结性能。结果表明,定应变和无应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与粘合剂基体的粘附功  $W_a$  随老化时间的延长而减小,界面张力  $\gamma_{sl}$  随老化时间的延长而增大,填料/基体界面粘结变差,HTPB 推进剂填料/基体界面粘结性能可由填料与粘合剂基体的粘附功、界面张力来表征。定应变作用下推进剂老化后粘附功的值远低于无应变的值,界面张力的值远高于无应变的值,定应变的存在加剧了推进剂填料/基体界面粘结的劣化。

**关键词:**物理化学; HTPB 推进剂; 界面粘结; 老化性能; 粘附功

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.005

### 1 引 言

固体推进剂必须具备良好的力学性能和贮存性能,才能保证发动机的结构完整性。固体推进剂的固体填料与粘合剂两相界面之间的相互作用对固体推进剂的力学性能有重要影响,因此对固体推进剂的界面性质进行表征,对固体推进剂的界面评估与优化工作具有重要的意义<sup>[1]</sup>。HTPB 推进剂的氧化剂等固体填料与粘合剂基体的脱粘,是推进剂力学性能发生变化的重要原因<sup>[2]</sup>。由于固化降温、自身重量、运输振动和贮存循环温度等因素的影响,推进剂药柱处在受力状态下,这势必会影响 HTPB 推进剂的氧化剂等固体填料与粘合剂基体的界面粘结,从而影响推进剂的力学性能<sup>[3]</sup>。因此,研究贮存过程中 HTPB 推进剂填料/基体界面粘结性能具有重要意义。

Martin 等<sup>[4]</sup>利用接触角的测定得到了几种粘合剂的表面张力,研究了一些聚合物作为 RDX 的粘合剂的可能性。杜美娜等<sup>[5]</sup>采用反相气相色谱法研究了 HTPB 粘合剂的表面性质,采用 Washburn 薄层毛细渗透法测定了 CL-20 的表面能及其分量<sup>[6]</sup>,他们<sup>[7]</sup>还利用该方法研究了 RDX 粒径和表面能对 RDX/HTPB/IPDI 胶片力学性能的影响。但国内外有关贮存过程中 HTPB 推进剂填料/基体界面性能研究未见报道。本文采用扫描电镜观察和测试探测液在填料 AP、粘合

剂基体上接触角的方法,并通过计算填料与基体的粘附功和界面张力,研究了 15% 定应变和无应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料/基体界面的粘结性能。

### 2 实验装置与测量方法

#### 2.1 实验材料和仪器

实验用 HTPB 推进剂的配方为 68% AP, 17% 铝粉, 11.78% HTPB/TDI 固化体系, 其它助剂 3.22%。

实验仪器有恒温油浴老化箱, 上海精宏实验设备有限公司; JC2000C1 接触角/界面张力测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; HITACHI S-4800 冷场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司。

#### 2.2 实验条件

定应变下 HTPB 推进剂的老化, 采用定应变夹具施加力使 HTPB 推进剂哑铃型试样达到 15% 的定应变, 然后采用铝箔密封袋密封后放入老化箱中进行 60 °C、70 °C、80 °C 高温加速老化实验。无应变下 HTPB 推进剂的老化是将推进剂小药块采用铝箔密封袋密封后放入老化箱中进行高温加速老化实验。

氧化剂 AP 接触角的测定方法: 首先采用红外压片制样机对氧化剂 AP 进行压片, 采用 JC2000C1 接触角/界面张力测量仪, 测量水和乙二醇这两种探测液体在 AP 压片上的接触角。HTPB 推进剂粘合剂基体接触角的测定方法: 分别采用甲醇/盐酸、水除去贮存前后 HTPB 推进剂薄片的铝粉和 AP, 使用小玻璃片夹持真空干燥, 得到 HTPB 推进剂粘合剂基体, 去掉盖玻片后, 即可以在平整的 HTPB 推进剂粘合剂基体表面进行接触角测试。

收稿日期: 2008-11-17; 修回日期: 2009-02-16

基金项目: 国家重大基础研究发展计划 (61338)

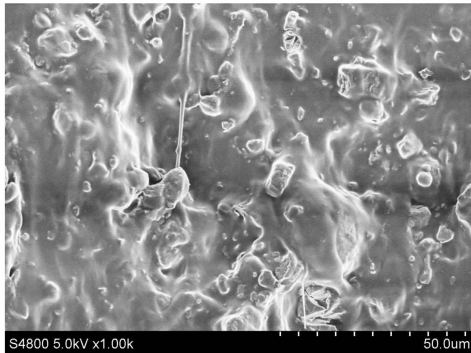
作者简介: 张兴高 (1981 -), 男, 博士生, 主要从事固体推进剂贮存性能研究。e-mail: xinggaozhang@yahoo.com.cn

对推进剂切面表面喷金后,采用日立 S-4800 冷场发射扫描电镜进行观察,得到放大 1000 倍的照片。

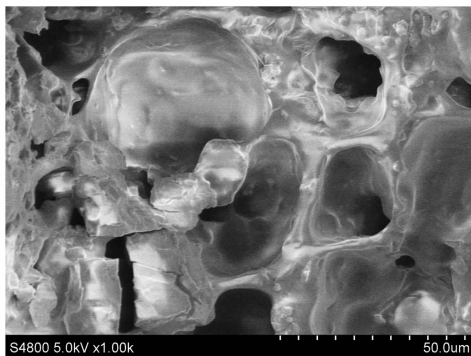
### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 HTPB 推进剂填料/基体的形貌

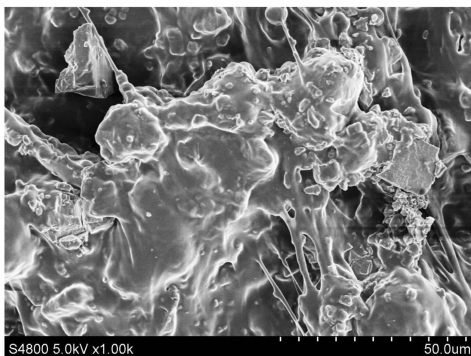
采用扫描电镜对定应变和无应变贮存前后推进剂的切面进行形貌分析。未老化、15% 定应变下 80 °C 贮存 112 d 和无应变下 80 °C 贮存 202 d HTPB 推进剂切面的扫描电镜图如图 1 所示。



a. unaged (×1000)



b. aged for 112 days at 80 °C under constant strain (×1000)



c. aged for 202 days at 80 °C under zero strain (×1000)

图 1 HTPB 推进剂切面的扫描电镜图

Fig. 1 SEM photographs of sliced surface of HTPB propellant

由图 1 可以看出,未老化的 HTPB 推进剂切面上该区域颗粒细密,亮区和暗区相互缠结,无较大孔隙和大颗粒裸露的情况,说明此时氧化剂等固体填料与粘合剂的粘结情况良好;经过 15% 定应变下 80 °C 老化 112 d 后,推进剂切面出现大量的凹坑和大颗粒裸露的情况,表明 80 °C 下定应变老化 112 d 后,氧化剂等固体填料与粘合剂的粘结已经较差,很多固体填料与粘合剂基体已发生了脱湿。无应变下 80 °C 老化 202 天后,部分固体填料与粘合剂基体已发生了脱湿。无应变下固体填料与粘合剂基体的脱湿是贮存老化的影响,在高温加速老化过程中,氧化剂 AP 因缓慢分解放出气体并吸附在固体填料表面上,使粘合剂在固体填料上的粘附受到破坏。粘合剂在固体填料界面上的粘附形成聚合物网络,由于粘附的结点受到破坏,从而使该网络自身收缩而团聚,造成聚合物网络结构的塌陷,这些都造成脱湿<sup>[8]</sup>。在图 1 中 15% 定应变下 80 °C 老化 112 d 的脱湿要比无应变下 80 °C 老化 202 d 严重,说明定应变贮存后固体填料与粘合剂基体的脱湿既有贮存老化的影响也有定应变的作用,定应变的存在加剧了推进剂填料/基体界面粘结的劣化。

#### 3.2 HTPB 推进剂填料和基体的表面自由能

HTPB 推进剂固体填料中氧化剂 AP 的含量要比铝粉高得多,因此本文以氧化剂 AP 的表面自由能近似代替 HTPB 推进剂固体填料的表面自由能,并假设贮存老化过程中 AP 的表面自由能不变。填料和粘合剂基体的表面自由能通过平衡接触角间接求得<sup>[9]</sup>。表面自由能本质上是由分子间的相互作用引起的,分子间相互作用力可分为极性力和色散力,表面自由能  $\gamma$  可分为极性分量  $\gamma^p$  和色散分量  $\gamma^d$ ,即

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (1)$$

由 Young 公式<sup>[9]</sup>:

$$\gamma_1 \cos\theta = \gamma_s - \gamma_{s1} \quad (2)$$

根据 Fowkes 理论<sup>[9]</sup>,任意两相间的界面自由能与各相间的表面自由能及其分量间有如下关系:

$$\gamma_{12} = (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}]^2 \quad (3)$$

代入(2)式可得<sup>[9]</sup>:

$$\gamma_1(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_1^p)^{1/2} \quad (4)$$

如果已知液体的表面能  $\gamma_1$  和其分项  $\gamma_1^d$ 、 $\gamma_1^p$ ,并测出液体在固体表面上的接触角  $\theta$ ,则公式中还有两个未知数  $\gamma_s^d$  和  $\gamma_s^p$ 。为了求得这两个未知数,就需要两个方程,找两个已知  $\gamma_1^d$  和  $\gamma_1^p$  的探测液,测这两个液体

在固体表面的接触角,根据两个独立方程,可求得  $\gamma_s^d$  和  $\gamma_s^p$ 。本文所选用的探测液的表面能数据见表 1<sup>[9]</sup>。采用探测液测得氧化剂 AP 和粘合剂基体的接触角及计算出的表面能见表 2。

由表 2 可以看出,随着老化时间的延长,无论是定应变还是无应变作用下,粘合剂基体表面能的色散分量  $\gamma^d$  增大,极性分量  $\gamma^p$  减小,极性分数降低。粘合剂基体的极性分量及所占的比例与填料的差距在扩大,即粘合剂基体与填料的极性匹配变差,根据极性相似准则<sup>[9]</sup>,说明填料与粘合剂基体的界面粘结变差。在

80 °C 贮存条件下,相同老化时间时定应变较无应变的粘合剂基体表面能的极性分量  $\gamma^p$  减小得更多,极性分数降低得也多,由此说明定应变作用下填料与粘合剂基体的界面粘结劣化的更快。

表 1 探测液的表面能及其组成

Table 1 Surface free energy and components of the test liquids used in this work

liquid	$\gamma_l^p/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma_l^d/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma_l/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
water	50.7	22.1	72.8
glycol	19.0	29.3	48.3

表 2 氧化剂 AP 和粘合剂基体的接触角及表面能数据

Table 2 Contact angle and surface free energy of AP and the binder matrix

sample, aging temperature and days	contact angle of water/(°)	contact angle of glycol/(°)	$\gamma/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma^d/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	$\gamma^p/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
AP	38.5	44.3	75.7	0.5	75.2
HTPB-0 day	67.0	64.5	40.2	2.0	38.2
HTPB-60 °C-7 days under constant strain	68.5	66.5	40.0	1.5	38.5
HTPB-60 °C-15 days under constant strain	69.9	68.6	38.5	1.4	37.1
HTPB-60 °C-23 days under constant strain	74.0	73.5	35.2	1.0	34.2
HTPB-60 °C-28 days under constant strain	71.0	70.0	37.4	1.3	36.1
HTPB-60 °C-42 days under constant strain	72.8	71.1	35.4	1.5	33.9
HTPB-60 °C-56 days under constant strain	72.5	70.5	35.3	1.6	33.7
HTPB-60 °C-70 days under constant strain	72.5	67.5	33.0	3.3	29.7
HTPB-60 °C-84 days under constant strain	76.0	70.0	29.7	3.5	26.2
HTPB-60 °C-112 days under constant strain	73.0	63.0	30.8	6.2	24.6
HTPB-70 °C-7 days under constant strain	72.0	71.4	37.0	1.1	35.9
HTPB-70 °C-15 days under constant strain	73.5	72.3	35.1	1.3	33.83
HTPB-70 °C-23 days under constant strain	72.5	68.5	33.9	2.5	31.4
HTPB-70 °C-28 days under constant strain	71.8	65.8	33.4	3.6	29.8
HTPB-70 °C-42 days under constant strain	79.7	73.8	26.6	3.3	23.3
HTPB-70 °C-56 days under constant strain	78.5	71.0	26.9	4.3	22.6
HTPB-70 °C-70 days under constant strain	73.5	60.5	30.0	8.6	21.4
HTPB-70 °C-84 days under constant strain	78.5	64.5	27.7	7.8	19.9
HTPB-70 °C-112 days under constant strain	78.0	64.5	26.6	9.5	17.1
HTPB-80 °C-7 days under constant strain	73.5	75.3	37.9	0.4	37.5
HTPB-80 °C-15 days under constant strain	78.0	69.2	31.3	3.1	28.2
HTPB-80 °C-23 days under constant strain	77.5	74.5	30.1	1.9	28.2
HTPB-80 °C-28 days under constant strain	72.5	70.2	30.9	7.8	23.1
HTPB-80 °C-42 days under constant strain	73.9	63.1	29.9	6.8	23.1
HTPB-80 °C-56 days under constant strain	78.0	69.5	27.0	5.0	22.0
HTPB-80 °C-70 days under constant strain	78.0	68.5	26.3	6.1	20.2
HTPB-80 °C-84 days under constant strain	82.6	70.0	23.3	8.2	15.1
HTPB-80 °C-112 days under constant strain	80.0	63.0	25.9	12.5	13.4
HTPB-80 °C-28 days under zero strain	70.0	65.0	35.6	3.1	32.5
HTPB-80 °C-42 days under zero strain	71.0	63.0	33.2	4.8	28.3
HTPB-80 °C-84 days under zero strain	73.5	66.0	31.2	4.5	26.7
HTPB-80 °C-112 days under zero strain	74	66.5	30.7	4.5	26.3
HTPB-80 °C-168 days under zero strain	74.0	65.0	30.2	5.5	24.8
HTPB-80 °C-202 days under zero strain	72.5	60.0	30.8	8.2	22.7

### 3.3 HTPB 推进剂填料/基体的界面相互作用

通过粘附功  $W_a$  和界面张力  $\gamma_{sl}$  的大小来考察填料与粘合剂基体的界面粘结情况。 $W_a$  和  $\gamma_{sl}$  的定义为<sup>[9]</sup>:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (5)$$

$$\gamma_{sl} = [(\gamma_s^d)^{1/2} - (\gamma_l^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_s^p)^{1/2} - (\gamma_l^p)^{1/2}]^2 \quad (6)$$

根据公式(5)和(6),利用表2中的数据计算得到定应变下 HTPB 推进剂  $W_a$ 、 $\gamma_{sl}$  随老化时间的变化,分别如图2和图3所示。

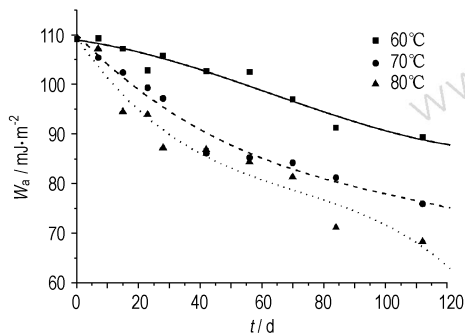


图2 粘附功随老化时间的变化曲线

Fig. 2 Curves of the work of adhesion vs time

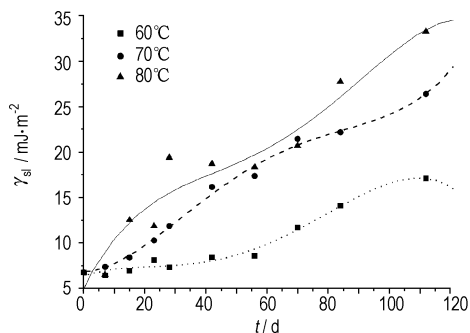


图3 界面张力随老化时间的变化曲线

Fig. 3 Curves of the interfacial tension vs time

粘附功是固液界面结合能力及分子间作用力大小的标志,粘附功越大,液体越能润湿固体,液-固界面结合越牢。固体推进剂是由氧化剂等固体颗粒与粘合剂基体组成的颗粒增强的复合材料。AP 作为分散相,粘合剂基体为连续相,可把粘合剂基体看作液体相,AP 填料作为固体相。固体颗粒与粘合剂基体的粘附功越大,代表两者粘结越牢固。由图2可以看出,定应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与粘合剂基体的粘附功随老化时间的延长而减小,表明固体颗粒与粘合剂基体的粘结变差,即固体颗粒与粘合剂基体界面出现脱湿。

根据浸润理论<sup>[9]</sup>,界面张力小,有利于粘合剂与填料的浸润,消除固体颗粒间的聚集,增强填料与基体

间的相互作用,实现界面的良好粘结。图3中界面张力随老化时间的延长而增大说明固体颗粒与粘合剂基体的粘结变差,也说明在定应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与粘合剂基体的脱湿。

HTPB 推进剂填料与粘合剂基体的界面粘结情况可由填料与粘合剂基体的粘附功  $W_a$ 、界面张力  $\gamma_{sl}$  来表征。

### 3.4 定应变对 HTPB 推进剂填料/基体界面的影响

为考察定应变和贮存老化等因素对 HTPB 推进剂填料/基体界面的影响,研究了定应变和无应变下 HTPB 推进剂 80 °C 贮存条件下的  $W_a$ 、 $\gamma_{sl}$  随老化时间的变化,分别如图4和图5所示。

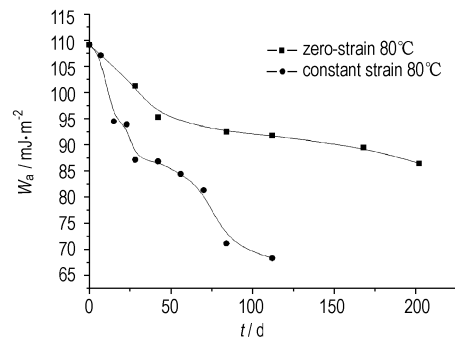


图4 定应变和无应变贮存时粘附功随老化时间的变化曲线

Fig. 4 Curves of the work of adhesion under constant strain and zero-strain vs time

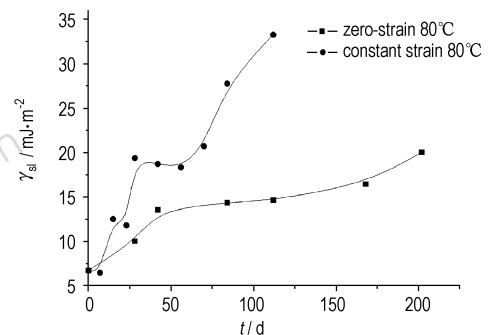


图5 定应变和无应变贮存时界面张力随老化时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of the interfacial tension under constant strain and zero-strain vs time

从图4和图5可以看出,随着老化时间的延长,定应变和无应变作用下 HTPB 推进剂填料/基体界面的粘附功均为降低的趋势,界面张力均为增加的趋势,可见定应变和贮存老化均会使填料/基体界面的粘结变差。定应变作用下推进剂老化后粘附功的值远低于无应变热老化的值,界面张力的值远高于无应变热老化的值,可见定应变的存在加剧了推进剂填料/基体界面粘结的劣化,从而影响推进剂的力学性能,定应变对推进剂力学性能的影响不容忽视。

## 4 结 论

(1) 扫描电镜实验表明定应变和无应变贮存后 HTPB 推进剂填料/基体界面粘结变差,且定应变条件下界面粘结劣化的更快。

(2) 随着老化时间的延长,定应变和无应变贮存后粘合剂基体表面能的色散分量增大,极性分量减小,极性分数降低,粘合剂基体的极性分量及所占的比例与填料的差距在扩大,说明填料/基体界面粘结变差。

(3) 定应变和无应变贮存条件下 HTPB 推进剂填料与基体的粘附功随老化时间的延长而减小,界面张力随老化时间的延长而增大。

(4) HTPB 推进剂填料与粘合剂基体的界面粘结情况可由填料与粘合剂基体的粘附功  $W_a$ 、界面张力  $\gamma_{sl}$  来表征。

(5) 定应变作用下推进剂老化后粘附功的值远低于无应变热老化的值,界面张力的值远高于无应变热老化的值,定应变的存在加剧了推进剂填料/基体界面粘结的劣化。

### 参考文献:

- [1] 杜磊,邓剑如,李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J]. 推进技术,2000,21(1): 64-66.  
DU Lei, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Storage life prediction for HTPB Propellant under constant strain [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(1): 64-66.
- [2] 赵海泉,李彦丽,赵挨柱,等. 丁羟推进剂的损伤特性研究[J]. 含能材料,2007, 15(4): 336-340.  
ZHAO Hai-quan, LI Yan-li, ZHAO Ai-zhu, et al. Damage behavior of HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 336-340.
- [3] 张兴高,张炜,朱慧,等. 固体推进剂贮存老化研究进展[J]. 含能材料,2008,16(2): 232-237.  
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Review on the aging property of solid propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 232-237.
- [4] Martin E C, Yee R Y. Explosive-binder adhesion and dewetting in nitramine-filled energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1989, 14(10): 82-85.
- [5] 杜美娜,罗运军,杨寅,等. 反相气相色谱法研究端羟基聚丁二烯(HTPB)粘合剂的表面性质[J]. 含能材料,2007,15(6): 646-649.  
DU Mei-na, LUO Yun-jun, YANG Yin, et al. Surface properties of hydroxyl terminated polybutadiene by inverse gas chromatography[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 646-649.
- [6] 杜美娜,罗运军,李国平. Washburn 薄层毛细渗透法测定晶型 CL-20 的表面能及其分量[J]. 含能材料,2007, 15(3): 269-272.  
DU Mei-na, LUO Yun-jun, LI Guo-ping. Determination of surface free energy components of  $\epsilon$ -CL-20 by Thin-Layer wicking technique[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 269-272.
- [7] 杜美娜,罗运军. RDX 粒径和表面能对 HTPB 推进剂力学性能的影响[J]. 含能材料,2008,16(4): 441-445.  
DU Mei-na, LUO Yun-jun. Effect of particle size and surface free energy of RDX on the mechanical properties of HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 441-445.
- [8] 张腊莹,衡淑云,刘子如,等. NEPE 推进剂老化的动态力学性能[J]. 推进技术,2006,27(5): 477-480.  
ZHANG La-ying, LIU Zi-ru, HENG Shu-yun, et al. Dynamic Mechanical Properties for Aged NEPE Propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(5): 477-480.
- [9] 吴人杰. 高聚物的表面与界面[M]. 北京: 科学出版社,1998.  
WU Ren-jie. The surface and interface of polymer[M]. Beijing: Science Press, 1998.

## Aging Characteristics of Interfacial Adhesive Property of Filler/Binder Matrix for HTPB Propellant

ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, LU Wei, WANG Chun-hua

(College of Aeronautic and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** The interfacial adhesive property between the filler and binder matrix of HTPB propellant under 15% and zero strain were characterized by scanning electron microscope (SEM) and measuring the contact angle between the test liquids and filler AP or binder matrix respectively. The adhesive work and the interfacial tension between the filler and binder matrix were calculated. Results show that the work of adhesion ( $W_a$ ) is decreased while the interfacial tension ( $\gamma_{sl}$ ) is increased along with the aging time, and the interfacial adhesive of the filler/binder matrix are deteriorated under constant and zero strain. The interfacial adhesive property between the filler and binder matrix of HTPB propellant can be characterized by  $W_a$  and  $\gamma_{sl}$ . The value of the work of adhesion under constant strain is lower, and the interfacial tension is higher than that under zero strain. The constant strain can make the interfacial adhesive of the filler/ binder matrix deteriorate quickly.

**Key words:** physical chemistry; HTPB propellant; interfacial adhesive; aging property; adhesive work