

文章编号: 1006-9941(2015)10-0936-05

PVB 基高固体含量螺压推进剂力学性能

尚帆, 宋秀铎, 郑伟, 王江宁

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了研究聚乙烯醇缩丁醛(PVB)基高固体含量推进剂的力学性能,采用静态力学试验分析了不同黏度 PVB、黏度为 45 mPa·s 和 300 mPa·s 的 PVB 配合和增塑剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)及乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)对 PVB 基高固体含量推进剂力学性能的影响。采用动态热机械分析(DMA)研究了不同黏度 PVB 和两种增塑剂对 PVB 基推进剂动态力学性能影响。结果表明,随着 PVB 黏度增加,推进剂高温(50℃)拉伸强度增大,常温(20℃)和高温延伸率降低。黏度为 45 mPa·s 与 300 mPa·s 的 PVB 以 1:3 的质量比配合做粘合剂可使推进剂拉伸力学性能达到含这两种单一黏度 PVB 的推进剂的中间值。用 ATBC 替代 DBP,推进剂的低(-40℃)、常温延伸率下降 33%。含黏度为 45 mPa·s PVB 的 PVB 基推进剂有较强的 α -转变。含增塑剂 DBP 的推进剂有较强的 β -转变。

关键词: 固体推进剂; 聚乙烯醇缩丁醛(PVB); 力学性能; 动态热机械分析

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.004

1 引言

高固体含量推进剂因其具备高能的优势近年来成为推进剂研究的热点^[1-4]。但随着固体含量的不断提高,推进剂力学性能出现恶化,影响推进剂的使用^[5]。以热塑性弹性体材料聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作合剂的高固体含量推进剂,具有高能、钝感和可柔性制造等优点,是新型固体推进剂发展的方向之一。

PVB 作为推进剂黏合剂具有黏结能力强,力学性能优良等优点,在-55~70℃范围内具有良好的使用性能^[6]。目前国内外关于采用光辊压延工艺制备 PVB 基固体推进剂的报道较少。国内采用称量—预混—捏合—过滤—压伸成型的工艺制备了固体质量分数 80% 以上的 PVB 基高固体含量推进剂,但其力学性能差,实验时出现低温脆变的现象;通过提高黏合剂相对分子质量、添加键合剂三-(2-甲基氮丙啶基)氧化膦(MAPO)、使用工艺助剂等方法提高 PVB 基推进剂的抗冲及抗压强度,但仍出现低温发动机工作不正常的问题^[6]。为改善 PVB 基高固体含量推进剂的力学性能,

本研究采用称量—吸收—熟化—光辊压延的工艺路线制备了固含量接近 80% 的 PVB 基推进剂。采用单轴拉伸试验研究了不同黏度 PVB、两种黏度 PVB 配合和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)乙酰柠檬酸三丁酯(ATBC)两种增塑剂对 PVB 基推进剂力学性能影响规律。应用动态热机械分析(DMA)分析了不同黏度 PVB 及两种增塑剂对推进剂动态力学性能影响机理,研究结果可为 PVB 基推进剂配方设计及性能调节提供参考。

2 实验

2.1 配方及样品制备

聚乙烯醇缩丁醛(黏度分别为 45, 120, 140, 210, 300 mPa·s),工业级,天津华昌源化工有限公司;RDX(d_{50} 为 43.25 μm),工业级,甘肃白银银光化学材料厂;液体石蜡,辽宁抚顺石油化工研究院;其他组分均为工业级。

推进剂基础配方为(质量分数):PVB,13%;RDX,76%;增塑剂(P-1~P-6 为 DBP,P-7 为 ATBC),3.2%;辅助增塑剂,1.4%;液体石蜡,1.5%;其它,4.9%。

药片采用光辊压延工艺,经称量—吸收—熟化—压延工艺制备,单轴拉伸实验样品按 GJB770B-2005 方法 413.1 制备,DMA 实验样品尺寸为 4 mm×12 mm×3 mm。

2.2 测试仪器与方法

单轴拉伸实验在 INSTRON 4505 型仪器上完成,

收稿日期: 2014-11-14; 修回日期: 2015-02-12

作者简介: 尚帆(1990-),男,硕士研究生,研究方向为固体推进剂配方及工艺。e-mail: shangfan0614@163.com

通信作者: 王江宁(1964-),研究员,从事固体推进剂配方与工艺研究。e-mail: wangjiangning001@sohu.com

实验温度为 -40 、 $+20$ $^{\circ}\text{C}$ 和 $+50$ $^{\circ}\text{C}$ ，拉伸速率 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ，按照 GJB770B-2005 方法 413.1 执行。

DMA 实验在 TA DMA2980 型仪器上完成，采用单悬臂夹具，频率取 1, 2, 5, 10, 20 Hz，振幅为 $5\text{ }\mu\text{m}$ ，实验温度范围为 $-80\sim 80$ $^{\circ}\text{C}$ ，步进式升温，升温速率为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 黏合剂 PVB 的黏度对推进剂力学性能的影响

压延过程中，含 PVB 黏度为 120, 140 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的推进剂样品塑化效果差，未进行拉伸力学性能测试。

45, 210, 300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 3 种黏度 PVB 的推进剂的拉伸力学性能结果见表 1。

表 1 1 含不同黏度 PVB 的推进剂的拉伸力学性能

Table 1 Tensile mechanical properties of the propellants with different viscosity of PVB

No.	η / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	-40 $^{\circ}\text{C}$		$+20$ $^{\circ}\text{C}$		$+50$ $^{\circ}\text{C}$	
		σ_m / MPa	ε_m /%	σ_m / MPa	ε_m /%	σ_m / MPa	ε_m /%
P-1	45	9.59	1.03	4.04	4.32	0.54	20.88
P-2	210	10.30	1.07	3.30	4.10	0.96	15.9
P-3	300	5.87	0.52	6.41	0.84	5.11	3.96

Note: η is viscosity, σ_m is tensile strength, ε_m elongation rate.

由表 1 可见，随 PVB 黏度增大，推进剂高温拉伸强度 (σ_m) 增大，常温和高温延伸率 (ε_m) 降低。P-1 的高温延伸率最高，P-2 的低温拉伸强度和延伸率最高，P-3 的延伸率较低，但常温和高温拉伸强度较高。分析原因可能为：在低温条件下 (-40 $^{\circ}\text{C}$)，聚合物处于“等自由体积状态”，热能不足以克服 PVB 主链内旋转的位垒，因此不足以激发起链段的运动，粘合剂的分子链段处于被“冻结”的状态，链段支化分子、链端及小链节的无规运动对推进剂低温力学性能起着重要作用。对于 P-1，由于 PVB 黏度较低，链端链段的比例高，分子支链及链端的活动能力强，因此低温延展性优异。对于 P-2，虽然分子链中链端链段的比例没有 P-1 高，但随着黏度增加，PVB 自身力学性能提高，因此低温拉伸力学性能较好。对于 P-3，PVB 黏度较高，分子链间缠绕紧密，分子中链端链段及小链节的比例低，支链及链端的活动能力较差，因此低温下脆性突出，延展性差。但当温度升高至玻璃化转变温度之上时 (50 $^{\circ}\text{C}$)，推进剂由玻璃态转变为高弹态，分子主链的运动能力增强。低黏度 PVB 由于自由体积大，链段运

动容易，因此延伸率高。且随着黏度的增加，分子链间的缠结能力增强，相对滑移变得困难，不易发生大的形变，因此强度增高，延伸率降低。

动态力学性能是指在振动负荷 (应力大小呈周期变化) 的作用下，推进剂所表现出来的动态模量和力学损耗，是分析推进剂玻璃化温度、低温次级转变、固体填料和粘合剂粘结能力等物理化学性能的有效手段。高聚物力学性能本质上是分子运动状态的反映，影响粘弹体力学性能主要因素是力学松弛过程，高聚物的力学松弛过程与分子运动状态的变化密切相关，这种变化能灵敏地反映在动态力学性能上^[7]。为了从微观上了解粘合剂黏度对 PVB 基推进剂力学性能的影响，采用 DMA 分析了 P-1 与 P-2 的动态力学响应，多频 DMA 图谱见图 1， E' 为储能模量， E'' 为损耗模量， $\tan\delta$ 为损耗角正切。

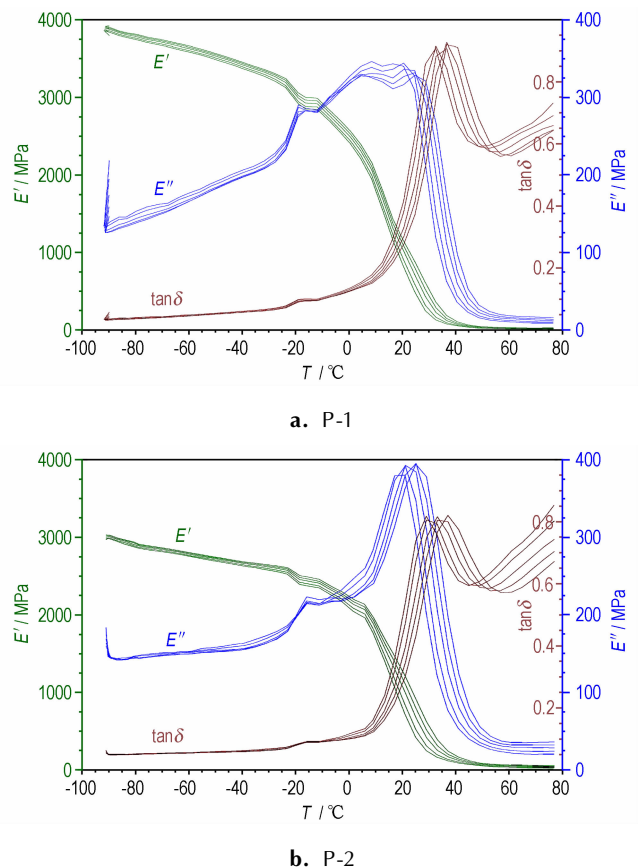


图 1 P-1 与 P-2 推进剂的多频 DMA 图谱

Fig. 1 Multi-frequency DMA curves of propellants P-1 and P-2

当实验温度高于 80 $^{\circ}\text{C}$ 时，黏合剂 PVB 处于软化温度 (65 $^{\circ}\text{C}$) 之上，材料体系已变为“高弹态”或“粘弹态”， $\tan\delta$ 值有增大的倾向，而 E' 和 E'' 随温度都逐渐下降，而且变化很小。这种微小变化不是分子链段运动，

也许是粘弹态中的有关分子的支链运动或小分子运动。如果温度继续升高, 则用单臂悬挂式夹具测试就不能获得 DMA 的图谱, 这时便不能用 E' 、 E'' 和 $\tan\delta$ 来描述推进剂胶片的动态力学性能了。故将实验温度上限设定为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。黏度为 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的配方所制样品较脆, 实验温度处于低温时样品便损坏, 无法获得有效的 DMA 数据。

由图 1 可看出, 它们的力学损耗 (即 E'' 和 $\tan\delta$) 都有次级转变峰。P-1 的 E'' 次级转变峰峰值高于 P-2, 且向低温移动, 低温储能模量 (E') 也较高, 表明 P-1 次级转变吸收强, 低温粘弹性较 P-2 突出。P-1 与 P-2 的 $\tan\delta$ 的次级转变峰都较弱, 频率为 1 Hz 时, 峰值分别为 0.10 与 0.09 , 峰温分别为 $-18.4\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $-16.9\text{ }^\circ\text{C}$, 在测试温度步长为 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 峰温无明显差别, 表明二者低温塑性相当。主转变主要取决于 PVB 骨架的链段运动, 与侧基结构关系不大。由图可看出在高温时, P-1 的 $\tan\delta$ 的主转变峰值 0.91 较 P-2 配方的 0.82 高, 主转变吸收强, 表示其高温韧性好, 不易脆折, 延伸率较高。

3.2 两种黏度 PVB 配合对推进剂力学性能的影响

上述研究表明: 含黏度为 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ PVB 的推进剂 (P-1) 延伸率较高, 而含黏度为 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的 PVB 推进剂高温强度较高。基于此, 设计将此两种 PVB 进行配合使用, 通过对单一黏度配方力学性能的优势互补, 使推进剂表现出均衡的力学性能。配方设计为黏度 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的 PVB 与黏度 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的 PVB 质量比例分别为 $1:3$, $1:1$ 和 $3:1$ 作黏合剂, 编号依次为 P-4, P-5 和 P-6 (表 2)。两种黏度 PVB 配合时推进剂的拉伸力学性能结果见表 2。

表 2 两种黏度 PVB 配合时推进剂的拉伸力学性能

Table 2 Tensile mechanical properties of the propellants with two kinds of viscosity of PVB blended

No.	$-40\text{ }^\circ\text{C}$		$+20\text{ }^\circ\text{C}$		$+50\text{ }^\circ\text{C}$	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
P-4	7.87	0.65	6.09	1.91	2.8	4.31
P-5	5.05	0.85	4.36	2.76	0.87	5.72
P-6	4.73	0.58	2.31	3.52	0.54	6.27

由表 2 可见, P-4 力学性能介于 P-1 与 P-3 之间, 即黏度为 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 含量为 3.3% 的 PVB 与黏度 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 含量 9.8% 的 PVB 配合使用时, 力学性能介于分别含 PVB 黏度为 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 与 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的

推进剂之间。P-5 的延伸率介于 P-1 与 P-3 之间, 较 P-4 提高, 但强度改善不明显, 甚至出现低温强度低于 P-1 与 P-3 的现象, 即以此质量比 ($1:1$) 混合的 PVB 对推进剂力学性能改善效果不明显。对于 P-6, 其拉伸强度已经完全低于 P-1 与 P-3, 即出现整体力学性能都变差的现象。

从粘合剂配合使用的角度分析, 黏度 $45\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的 PVB 与黏度 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 的 PVB 以 $1:3$ 的比例配合时 (P-4), 推进剂拉伸强度及延伸率达到含单一黏度 PVB 的推进剂的中间性能, 即实现了对含单一黏度 PVB 的推进剂力学性能的优势互补^[8], 增加或减少低黏度 PVB 的含量都会使拉伸强度或延伸率出现较大变化。

3.3 绿色增塑剂替代 DBP 对推进剂力学性能的影响

增塑剂和辅助增塑剂是推进剂不可或缺的重要组成部分, 可降低推进剂在混合时的黏度, 并通过降低推进剂玻璃化转变温度来改善推进剂的低温力学性能^[9]。DBP 是一类有机污染物, 长期接触会对生物和人体健康造成不良影响^[10]。因此本研究在配方 P-1 的基础上, 采用对环境和人体无危害的绿色增塑剂 ATBC 替代 DBP, 分析其对推进剂的增塑作用。

用绿色增塑剂 ATBC 替代 DBP 时推进剂的拉伸力学性能结果见表 3。

表 3 含不同增塑剂推进剂的拉伸力学性能

Table 3 Tensile mechanical properties of the propellants with different plasticizers

No.	plasticizers	$-40\text{ }^\circ\text{C}$		$+20\text{ }^\circ\text{C}$		$+50\text{ }^\circ\text{C}$	
		σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
P-1	DBP	9.59	1.03	4.04	4.32	0.54	20.88
P-7	ATBC	11.00	0.77	5.27	2.10	0.71	26.54

由表 3 可见, P-7 的低、常、高温拉伸强度比 P-1 提高 15% 以上, 常温和低温延伸率都比 P-1 低 33% 以上, 高温延伸率增加 27% 。分析原因可能为低温条件下, 支链及链端的运动能力取决于增塑剂与粘合剂的协同能力, 也是决定推进剂低温力学性能的关键, 而增塑剂的增塑能力在一定程度上决定了此种运动能力。因此 DBP 增塑的 P-1 低温和常温下 PVB 支链及链端运动能力更强, 延伸率较 P-7 提高。

P-7 推进剂多频 DMA 图谱见图 2。对比图 1a 与图 2 的 DMA 测试结果, P-1 的 E'' 次级转变峰峰值高于 P-7, 低温损耗模量明显大于 P-7, 且 P-1 的 $\tan\delta$ 次级

转变峰较 P-7 更明显。说明在低温条件下, P-1 的支链及链端运动能力更强, 即 DBP 与 PVB 支链及链端的协调能力更强, 故而低温延伸率较高。而 P-1 在 20 °C 时延伸率高于 P-7 的原因在于此时推进剂正处于玻璃化转变, 因此 DBP 对推进剂低温和常温延伸率的调节作用更明显。绿色增塑剂 ATBC 对推进剂常温和低温增塑效果较 DBP 略有下降, 但属于可接受范围之内, 可作为 PVB 基推进剂的增塑剂使用, 这对推进绿色环保型固体推进剂的发展有重要意义。

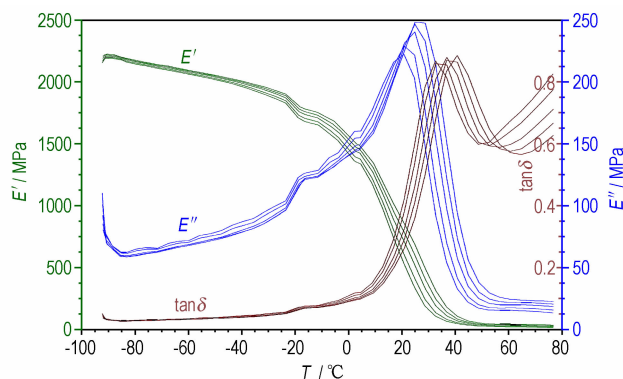


图2 P-7 推进剂的多频 DMA 图谱

Fig.2 Multi-frequency DMA curves of propellant P-7

4 结 论

(1) PVB 黏度为 45 mPa·s 时, 推进剂的低温、常温和高温延伸率都较高; PVB 黏度为 210 mPa·s 时, 推进剂的低温拉伸力学性能最好, 拉伸强度为 10.30 MPa, 延伸率为 1.07%; PVB 黏度为 300 mPa·s 时, 推进剂的低温、常温和高温延伸率都最低, 但高温拉伸强度优异, 达到 5.11 MPa。

(2) 黏度为 45 mPa·s 的 PVB 与黏度 300 mPa·s 的 PVB 以 1:3 的质量比配合使用时, 推进剂拉伸力学性能介于分别含 PVB 黏度为 45 mPa·s 与 300 mPa·s 的推进剂之间, 即实现了对含单一黏度 PVB 的推进剂力学性能的优势互补。

(3) 使用绿色增塑剂 ATBC 时, 推进剂低温和常温延伸率下降 33%, 高温延伸率提高 27%, 低温、常温和高温强度提高 15% 以上, 可作为 PVB 基推进剂的增塑剂使用。

(4) DMA 结果表明, 含黏度为 45 mPa·s PVB 的推进剂 α 转变吸收强。含增塑剂 DBP 的推进剂 β 转变吸收强。

参考文献:

- [1] 卢栓仓, 贾延斌. 压伸复合推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 61-63.
LU Shuan-cang, JIA Yan-bin. Mechanical properties of extrusion composite propellant[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2008, 31(2): 61-63.
- [2] 姚楠, 王江宁, 刘子如, 等. 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[J]. 含能材料, 2008, 16(2): 196-200.
YAO Nan, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru, et al. Effect of thermoplastic polyurethane elastomer on mechanical properties of modified double-base propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(2): 196-200.
- [3] 赵生国, 宋明纲. 高固体 NEPE 高能推进剂研究[C]//中国宇航学会 2007 年固体火箭推进第 24 届年会论文集, 北京, 2007: 215-217.
ZHAO Sheng-guo, SONG Ming-gang. Study of high energy propellant of NEPE with high solid content [C]// The 24th Solid Rocket Propulsion Collected Papers of Chinese Society of Astronautics, Beijing, 2007: 215-217.
- [4] 刘长宝, 刘云飞, 姚维尚. 高固体含量丁羟推进剂性能研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 42-46.
LIU Chang-bao, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang. Characteristics of HTPB propellant with high solid contents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 42-46.
- [5] 陈胜, 刘云飞, 姚维尚. 组分对高能 HTPB 推进剂燃烧性能和力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 62-65.
CHENG Sheng, LIU Yun-fei, YAO Wei-shang. Effect of components on combustion and mechanical properties of HTPB propellant with highenergy[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellant*, 2007, 30(5): 62-65.
- [6] 卢栓仓. 固体火箭推进剂研究与应用[M]. 西安: 西安近代化学研究所出版, 2014: 224-226.
LU Shuan-cang. Study and application of solid rocket propellant [M]. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2014: 224-226.
- [7] 刘子如, 张沛. 增塑剂对双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 276-279.
LIU Zi-ru, ZHANG Pei. Influence of plasticizer on dynamic mechanical properties of double base propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 276-279.
- [8] 周达飞, 唐颂超. 高分子材料成型加工[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 55-57.
ZHOU Da-fei, TANG Song-chao. Contour Machining of Polymer Materials[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2010: 55-57.
- [9] 彭培根, 刘培谅, 张仁. 固体推进剂性能及原理[M]. 长沙: 国防科学技术大学出版, 1987: 291-292.
PENG Pei-gen, LIU Pei-liang, ZHANG Ren. Performance and Principle of Solid Propellant[M]. Changsha: Published by National University of Defense Technology, 1987: 291-292.
- [10] 梁婧, 欧延, 弓振斌. 环境中的邻苯二甲酸酯[J]. 科技导报, 2014, 32(2): 73-79.
LIANG Jing, OU Ting, GONG Zhen-bin. Phthalate esters in the environment[J]. *Science & Technology Review*, 2014, 32(2): 73-79.

