

粘合剂系统对 XLDB 推进剂 力学性能影响的研究*

李旭利 甘孝贤 苏艳玲 邵重斌

(西安近代化学研究所,西安,710065)

摘要: 对己二酯二乙二醇聚酯(PDGA)和四氢呋喃环氧乙烷共聚醚(PTE)为粘合剂的 XLDB 推进剂的力学性能做了综合对比,研究了这两种粘合剂及固化剂结构对推进剂力学性能的影响。结合应用,初步确定了 PTE 与固化剂 N100 的特征参数范围,使 XLDB 推进剂获得了良好的力学性能。

关键词: 高能固体推进剂、交联双基推进剂,推进剂粘合剂、推进剂固化剂、力学性能。

分类号: V512.2

A STUDY ON EFFECT OF BINDER SYSTEM ON MECHANICAL PROPERTIES OF XLDB PROPELLANT

Li Xuli Gan Xiaoxian Su yanling Shao Chongbin

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an, 710065)

Abstract: The mechanical properties of XLDB propellant with respective polydiglycol adipate (PDGA) and polyoxytetramethylene-co-oxyethylene (PTE) as binders are synthesized compared with each other. The effects of both binders and curing agent structure on the mechanical properties of the propellant are studied. With the application, the characteristic parameters of PET and curing agent N100 are preliminary determined. Therefore, good mechanical properties of XLDB propellant are obtained.

Subject terms: High energy propellant, Crosslinking double base propellant, Propellant binder, Propellant curing agent, Mechanical performance

1 引言

选择性能优良的粘合剂体系是 XLDB 推进剂研制中的关键技术。20 多年来,国内推进剂研究工作者对以硝化棉/聚酯,硝化棉/HDI 为粘合剂的 XLDB 推进剂研制作了大量的研究工作,但对新型粘合剂系统的研制未获新的突破。为寻找解决这一难题的技术途径,本文采用了两种端羟基预聚物及不同类型异氰酸酯固化剂,组成两类 XLDB 推进剂的粘合剂系统,通过相关参数的测定,研究了聚合物网格结构对推进剂力学性能的影响关系,发现 PTE/N100 能赋予 XLDB 推进剂良好的力学性能。

2 配方组成及测试方法

XLDB 推进剂实验配方由奥克托金、高氯酸铵、铝粉和硝化甘油增塑的高分子粘合剂组

成, PTE、N100 固化剂由本所研制。配方的理论比冲 $2658\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$, 增塑剂与粘合剂质量比 PL/PO 的比值为 2.8。采用浇铸工艺制备推进剂。

推进剂力学性能采用日本 2S-10T 电子材料试验机按 WJ-85 部颁标准测试。粘合剂系统组份用 VPO 法测数均分子量, 凝胶渗透色谱测分子量分布, 核磁共振仪测定链节比。

3 试验结果与讨论

3.1 粘合剂类型对 XLDB 推进剂力学性能的影响

欲使 XLDB 推进剂具有良好的力学性能和结构稳定性, 关键在于聚合物网络结构的设计, 这里除了端羟预聚物的结构外, 还与固化剂的结构有关。为了寻找性能良好的粘合剂系统, 以 PDGA、PTE 与三种不同的异氰酸酯固化剂组份制成 XLDB 推进剂, 探讨了推进剂力学性能对粘合剂类型的依赖关系(见表 1)

Table 1 The comparison date of different types of binder on the mechanical properties of XLDB propellant

No	Types of binder	R	Mechanical properties	
			$\sigma_m/\text{MPa}(50^\circ\text{C})$	$\delta_m/(\%)(-40^\circ\text{C})$
1	PDGA/N100	1.3	0.33	10.0
2	PTE/N100	1.3	0.49	41.2
3	PTE/TDI	1.3	0.28	41.8
4	PTE/HDI	1.3	0.27	29.1

从粘合剂结构特性看, PDGA 是一缩二乙二醇与己二酸的缩聚产物, 分子链段中极性较大的酯基使其在低温下易形成结晶体, 对力学性能产生不利的影响。PTE 为 THF/EO 的共聚物, THF 链节的引入改变了 PEO 的等规排列结构, 使 PTE 具有了不易结晶脆变的特点, 因而 PTE 粘合剂的低温力学性能优于 PDGA 粘合剂。

PTE 是两官能度韧性高分子材料, 芳香族或脂肪族两官能度固化剂与它只能形成线性结构的聚氨酯。该结构中氨基基的氢键作用和 PTE 链段间的范德华作用力是决定推进剂力学性能主要因素。由于线性聚氨酯链段中提供二级交联的氨基基团度仅为 $5\% \sim 6\%$, 主要是 PTE 链段的范德华力。所以, 以 HDI 和 TDI 做为 PTE 粘合剂的固化剂时, XLDB 推进剂力学性能较差(见表 1)。N100 是一种平均官能度大于 3.5 的脂肪族异氰酸酯固化剂, 它与 PTE 反应既能形成有效的一级交联网络, 又能通过氢键作用形成六元环结构的二级交联, 其综合结果赋予推进剂良好的力学性能。可见, PTE/N100 是 XLDB 推进剂研制中可选用的一组性能优良的粘合剂系统。

3.2 PTE 粘合剂特征参数对 XLDB 推进剂力学性能影响

3.2.1 分子量及多分散系数

研究了 PTE 粘合剂的分子量及分布与推进剂力学性能的关系, 研究结果列于表 2。

Table 2 The effect of M_n and M_w/M_n of PTE binder on the mechanical properties of XLDB propellant

No	M_n	M_w/M_n	Mechanical properties	
			$\sigma_m/\text{MPa}(50^\circ\text{C})$	$\epsilon_m/(\%)(-40^\circ\text{C})$
1	2000	/	0.46	39.8
2	2450	3.8	0.46	36.0
3	3000	/	0.50	35.7
4	3400	/	0.59	45.0
5	2500	3.49	0.50	43.6
6	2500	2.90	0.60	45.0
7	2500	2.75	0.75	36.8

从表 2 可见,随着 PTE 的 M_n 升高,推进剂高温抗拉强度升高,低温延伸率缓慢下降,在 M_n 为 3400 时又突然升高。按照一般规律分析,PTE 分子量增加,链中的醚键亦会增加,提高了 PET 链段的柔性,因而推进剂力学性能应呈现强度下降延伸率增加的趋势。实验与理论分析不吻合的结果说明,PET 预聚体存在着分子量分布的不均匀性,如果将其分散性调节到合理的范围,仍可使推进剂具有良好的力学性能。

分子量分布和数均分子量的确定主要考虑力学性能和粘结性能两个方面。分子量分布愈窄,粘合剂的强度愈高,延伸率愈低。表 2 中序号 5~7 实验得出了与此相同的结果。从对晶体氧化剂粘结角度看,适当的控制分子量分布能起到提高 PTE 内聚强度和增加对固体表面润湿作用,避免推进剂产生“脱湿”,提高推进剂的力学性能。这是确定分子量分布范围必须考虑的问题。

3.2.2 共聚物的组成比

THF,EO 单体的竞聚率决定了 PTE 粘合剂链结构的微分组成,它是表征共聚物结构特性的重要参数之一。通过单体配料比变化可制成一系列微分组成不同的 PTE 共聚物,它们的组成比对推进剂力学性能影响见表 3。从表 3 可知,推进剂力学性能与 PTE 粘合剂组成关系密切,当 EO/THF 链节比为 3/2 时,推进剂表现出良好的力学性能。

Table 3 The affect of differential composition PTE binder on the mechanical properties of XLDB propellant

No	Differential composition of PTE $[(\text{CH}_2)_2\text{O}]_x[(\text{CH}_2)_4\text{O}]_y$		Mechanical properties	
	X	Y	$\sigma_m/\text{MPa}(50^\circ)$	$\epsilon_m/(\%)(-40^\circ)$
1	2.56	1	0.55	7.66
2	2.27	1	0.57	10.30
3	1.56	1	0.67	36.8
4	1.39	1	0.58	8.74

3.2.3 PTE 粘合剂的官能度

PTE 粘合剂属于经阳离子开环聚合反应后制成的产物,由于链终止方式的多样化,使其实际官能度低于理论官能度。理论上,官能度为 2 的 PTE 粘合剂与官能度 ≥ 3 的固化剂反应形成足够大的分子网络,从而赋予推进剂良好的力学性能。PTE 的平均官能度小于 2 时,所得推进剂的力学性能列于表 4 中。

Table 4 The affect of functionality of PTE binder on the mechanical propeties of XLDB propellant

No	Average functionality	Mechanical properties	
		$\sigma_m/\text{MPa}(50^\circ)$	$\epsilon_m/(\%)(-40^\circ)$
1	1.60	0.39	40.6
2	1.75	0.49	41.2
3	1.80	0.63	34.2

综合上述研究结果,可以初步确定,较为理想的 PTE 粘合剂特征参数取值范围为:

数均分子量(M):2500~3500,分子量分布(M_w/M_m):2.75。

链节比值(X/Y):1.39~1.56/1,平均官能度(F) ≥ 1.80 。

3.3 N100 微观分布对 XLDB 推进剂力学性能的影响

N100 固化剂是多种聚合体构成的树脂,它既能与羟基聚合物发生交联反应,又与硝酸酯类含能增塑剂具有良好的物化相容性。在发达国家中 N100 是在固体推进剂研制和生产中常用的一种脂肪族多官能度固化剂^[1,2]。实验结果表明,它与 PTE、PEG 等预聚物组成的粘合剂体系能明显地改善 XLDB 推进剂的力学性能。为使 N100 能与 PTE 组成性能优良的粘合剂系统,通过调整条件,制成了不同微分组成的 N100,探讨它们对推进剂力学性能影响关系(见表 5)。

Table 5 The affect of component distribution of N100 on the mechanical propeties of XLDB propellant

No	Trimer%	Tetramer%	Pentamer%	Viscosity (Pa. s)	Funtionality	50° C stress (MPa)	-40°C Strain (%)
1	11.49	9.47	72.1	36.7	3.56	0.37	33.0
2	25.8	16.0	53.2	23.3	3.75	0.48	38.0
3	31.1	18.3	46.5	7.8	3.69	0.43	43.6
4	48.8	18.05	29.1	2.0	3.2	0.40	50.1
5	51.95	18.85	22.5	0.8	3.04	0.36	52.6
6	61.80	17.54	14.3	0.3	3.06	0.35	49.6

从表 5 中可以看出,N100 粘度随其中三聚体组分增多而下降,随五聚体增加而增加,粘度相差 100 倍。在一定范围内平均官能度与五聚体几乎呈正比关系,但是五聚体含量超过

53.2%时,平均官能度反而下降,这是深度聚合使 NCO 基团转化为脲基所致。从应用效果上看,推进剂抗拉强度随平均官能度升高而提高,低温延伸率随平均官能度升高而下降。同时从实验中发现,N100 粘度超过 24Pa·s 后外观呈凝胶状,给应用带来较大的困难。权衡粘度、官能度与应用效果的关系,较为理想的 N100 特征结构参数应在下范围内。平均官能度(F):3.65~3.70; 平均分子量(M_m):700~800; 五聚体含量<50%; 三聚体含量:25%~30%。

4 初步结论

(1)在含硝酸酯增塑剂的固体推进剂中,PTE 粘合剂的应用效果优于 PDEA 粘合剂,采用适当特征参数的 PTE/N100 新型粘合剂体系,可使固体高能 XLDB 推进剂力学性能达到: +50°C 抗拉强度为 0.75MPa, -40°C 延伸率可达到 35%。

(2)通过优化确定链节比、官能度、分子量及其分布等特征参数是粘合剂和固化剂最佳组合和应用的基础。今后应结合火箭发动机对固体推进剂性能的具体要求,确定适于配方研制的 PTE/N100 特征参数,这将对该粘合剂系统的推广应用,提高 XLDB 推进剂研制水平具有重要的实用价值。

参 考 文 献

- 1 Robinson A E Jr. Crosslinked double base propellant binders. U. S. P 4,234,364,1980. 11
- 2 Chi Minshing. Polyfunctional isocyanate prosslinking agents for propellant binders. U. S. P 4,670,068, 1987. 6

拉菲尔公司披露冲压发动机 研制工作

以色列拉菲尔公司在从事冲压发动机导弹动力装置研究,现已完成几次发射试验。该项计划已纳入处于研制阶段的工程。以色列的马纳推进与探究系统分公司已在试验环形进气道冲压发动机设计,这可能与以色列飞机工业公司的加伯列反舰导弹的超音速后继型号研制项目有关。

以色列冲压发动机计划的详情不清,拉菲尔公司只是表明这些研究项目属技术验证器。它谢绝讨论冲压发动机潜在的特殊应用。然而,环形进气道冲压发动机设计很可能应用于面空、空面或面面导弹。认为多个进气道(两个或四个)比较适用于空空导弹整体式火箭冲压发动机设计。

加伯列导弹后继型的研制计划于 90 年代初提出,由以色列飞机工业公司负责。以色列海军要求这种导弹增大射程并提高杀伤力。冲压发动机反舰导弹要求固体推进剂助推器提供推力以达到转换至主发动机工作的速度,一般为 $M=2$ 。拉菲尔公司考虑将冲压发动机应用于空空导弹,并设想与南非推进专家桑琴一起研究。

龙玉珍