

文章编号: 1006-9941(2007)04-0336-05

## 丁羟推进剂的损伤特性研究

赵海泉, 李彦丽, 赵挨柱, 左国平

(航天科工集团六院四十六所, 内蒙古 呼和浩特 010010)

**摘要:** 为了解损伤对发动机寿命的影响, 研究了丁羟推进剂在应力下损伤与破坏的特性, 并研究了推进剂损伤特性的表征方法, 及推进剂抗损伤能力的表征方法; 讨论了应力、湿度、环境-应力联合作用对丁羟推进剂损伤的影响。发现不同配方丁羟推进剂的抗应力损伤的性能不同, 脱湿点的应变值可以表征此性能; 推进剂的  $E_{5\%}$ 、脱湿能、永久变形及推进剂拉伸曲线出现 S 形可以用于观察或表征推进剂内部的损伤; 环境湿度对应力作用下丁羟推进剂损伤的影响突出。

**关键词:** 固体力学; HTPB 推进剂; 损伤特性; 力学性能

**中图分类号:** V512; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

推进剂的寿命与推进剂的老化性能有关, 而老化过程主要和两个现象关联: 推进剂中聚合物化学老化, AP 与聚合物基材的脱粘等造成的推进剂内部的损伤。过去研究推进剂的寿命, 往往只研究化学变化造成的推进剂粘合剂网络结构的变化, 及这一变化给推进剂性能带来的影响, 而忽略推进剂的损伤。发动机中的推进剂受多种应力(应变)作用, 这些应力包括重力, 固化降温、温度循环、运输震动、发动机点火、发动机加速造成的应力等。其中较突出的是固化降温造成的应力, 由于推进剂和壳体固化后降温收缩的比率不同而产生, 此应力长期存在, 和其它应力叠加, 有可能造成推进剂的损伤或破坏, 例如一些发动机, 固化降温或贮存一段时间后出现裂纹, 就是这一作用的结果。所以说推进剂在应力作用下的力学损伤, 直接影响固体发动机的可靠性和发动机的寿命。因此, 推进剂损伤特性的研究引起了人们的关心。国外对寿命与老化研究的较多<sup>[1-4]</sup>, 也探讨过损伤问题, 如 Keizers 等<sup>[5]</sup>采用线性累积损伤的概念用于评估发动机使用寿命。国内外针对损伤问题开展的工作目前还比较少。阳建红等人<sup>[6,7]</sup>采用声发射、CT 等手段, 研究了 HTPB 推进剂的损伤过程, 并进行了有关损伤理论的探讨。他们的相关试验, 一般在材料实验机上进行, 造成损伤之应力作用时间相对较短, 试样的伸长率也较大。本文研究的

损伤是类似于发动机环境的受力状态, 即受力时间较长, 伸长率也较小, 很难用仪器测量推进剂的损伤过程, 探讨如何表征长期应力对推进剂产生的损伤, 及应力或环境对推进剂损伤的影响。

### 2 原材料和试验条件

#### 2.1 丁羟推进剂

410-37 推进剂, 典型中燃速推进剂; 410-151 推进剂, 典型低燃速丁羟推进剂。

#### 2.2 不同湿环境的获得

表 1 列出了不同湿度环境的获得方法。

表 1 不同湿度环境的获得方法

Table 1 The method of gaining deferent RH

RH / %	method	measured RH / %
0	desiccant	5 - 10
25	laboratory (dry condition)	25
75	NaCl (Saturated water solution)	75.7
95	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Saturated water solution)	93.5

#### 2.3 单向拉伸力学性能

按部标 QJ924-85 进行测定。

#### 2.4 应力松弛试验

在美国生产的 Instron 多片拉伸机上进行。拉伸速率为 500 mm/min, 根据需要拉伸到一定的应变值, 测定推进剂的应力与时间曲线。

#### 2.5 定应变试验

由自制的(每次同时拉五个试片)定应变装置, 放入恒温、恒湿箱中进行试验, 室温 20 °C、湿度 35% RH 以下, 装置如图 1 所示。

收稿日期: 2007-06-27; 修回日期: 2007-08-07

作者简介: 赵海泉(1940 -), 男, 研究员, 研究领域为固体推进剂性能研究。e-mail: nmghyanli@126.com

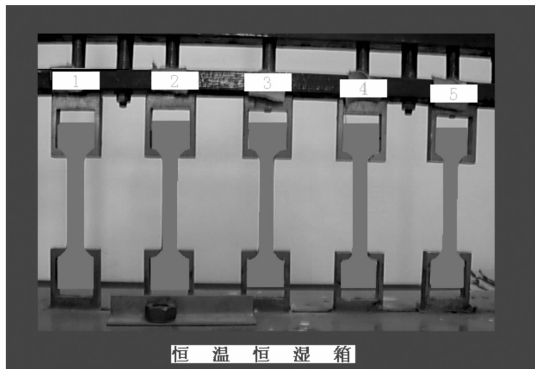


图1 定应变装置图

Fig. 1 The set of constant strain

### 3 结果与讨论

#### 3.1 两种推进剂的定应变特性

表2给出了两种推进剂410-37、410-151在室温20℃,湿度35%RH下的定应变试验结果。

表2 推进剂定应变试验结果

Table 2 The test result of constant strain test of propellant

strain / %	time/d	410-37	410-151
20	15	appearance no change	appearance no change
15	36	appearance no change	broken
15	10	appearance no change	appearance no change
15	6	appearance no change	appearance no change
12	115	soften	soften
10	70	appearance no change	appearance no change
6	115	appearance no change	soften

由表2可以看出:推进剂损伤随推进剂品种、试验时间、初始应变的变化而变化。应变越大、时间越长,对推进剂造成的损伤越厉害,并且在同样的试验环境下,两种推进剂的表现有差异,410-37推进剂耐长时间应力作用的能力优于410-151推进剂。

为了考核推进剂内的变化,我们用410-151推进剂进行了另一组试验,试验是在室温20℃、湿度35%RH下进行定应变试验后,放置两天,再进行单向拉伸试验。其结果由表3给出。由表3可以看出,尽管各试样的应变值和受力时间不同,但拉伸试验结果却很相似,即定应变试验后 $\sigma_m$ 、 $\epsilon_m$ 、 $\epsilon_b$ 差别不大,而且和未经定应变试验的试样的拉伸结果也无明显差别。也就是说,由 $\sigma_m$ 、 $\epsilon_m$ 、 $\epsilon_b$ 看不出定应变试验后推进剂发生变化。尽管如此,定应变试验前后的拉伸曲线却有明显不同,图2给出了典型的拉伸曲线。曲线1为未受过应力的对比试样的拉伸曲线,曲线2是在15%应变下10天试样的单向拉伸曲线。曲线1、2在拉伸的后

段几乎重合,所以 $\sigma_m$ 、 $\epsilon_m$ 几乎相同,而曲线的前段则明显不同。曲线2的起始段和曲线1同样上升,但在 $\epsilon$ 接近3%时上升变缓,使曲线2的 $E_{5\%}$ 低于曲线1,然后曲线又上升,和曲线1接近以至重合,说明定应变后的单向拉伸试验曲线出现了一个原曲线没有的S形段。在单向拉伸试验可以观察到定应变试验后的另一个变化 $E_{5\%}$ 下降。

表3 定应变后410-151推进剂的单向拉伸试验结果

Table 3 The uniaxial test result of 410-151 propellant after constant strain test

constant strain time/d	constant strain level/%	$\sigma_m$ /MPa	$\epsilon_m$ /%	$\epsilon_b$ /%	$E_{5\%}$ /MPa
0	0	0.71	51.3	59.5	5.04
70	10	0.75	54.7	60.4	2.64
10	15	0.70	53.7	60.3	1.94
61	5	0.75	56.1	64.6	2.30
41	5	0.76	46.5	50.4	6.42

Note:  $\sigma_m$  is maximum tensile strength,  $\epsilon_m$  is maximum strain,  $\epsilon_b$  is broken strain,  $E_{5\%}$  is modulus of 5% strain.

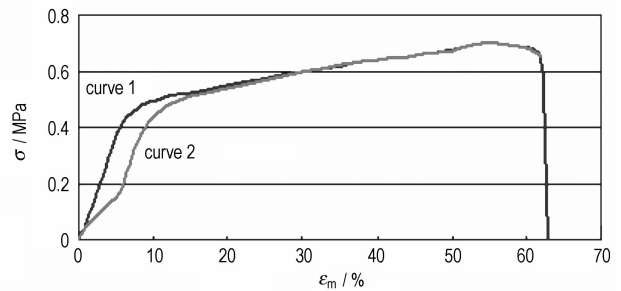


图2 定应变对拉伸曲线的影响

Fig. 2 Influence of constant strain test on  $\sigma$ - $\epsilon$  curve

结果表明,定应变试验后的推进剂试样的确产生了损伤, $E_{5\%}$ 下降及单向拉伸试验曲线S形段显示了损伤的存在,而我们经常用以判定推进剂力学性能优劣及判定力学性能变化的 $\sigma_m$ 、 $\epsilon_m$ 、 $\epsilon_b$ 却不能判断推进剂的损伤。

#### 3.2 推进剂的抗损伤能力

为了研究推进剂的抗损伤能力的差异,首先对两种丁羟推进剂单向拉伸曲线进行观察。图3给出了410-151、410-37推进剂在20℃、100 mm·min<sup>-1</sup>下的拉伸曲线。可以看出,410-151推进剂的 $\sigma_m$ 稍低于410-37推进剂(分别为0.70 MPa和0.84 MPa),但是推进剂 $\epsilon_m$ 却优于410-37推进剂(分别为56.0%和48.0%)。就通常考虑的力学性能,可以说,两种推进剂的差别不大,但脱湿点应变值( $\epsilon_d$ )却明显不同(分别为6.0%和12.0%)。

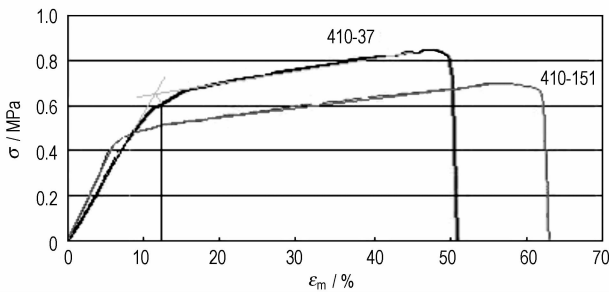


图3 推进剂单向拉伸曲线  
Fig. 3 The  $\sigma$ - $\varepsilon$  curve of propellant

为了研究脱湿点应变值对推进剂的影响,在室温 20 °C、湿度 35% RH 下对 410-151 推进剂的进行了定应变及单向拉伸试验。表 4 给出了定应变值在 5% 到 40% (受力时间 ~6 天) 范围内,定应变值对单向拉伸结果的影响,由表 4 可以看出,随着定应变值增大推进剂的  $E_{5\%}$  下降,永久形变增加。特别是,在定应变为 5% ~10% 之间,  $E_{5\%}$  和永久形变都发生突变,并且拉伸曲线由正常曲线变为 S 形曲线,表明推进剂由无损伤变为明显出现损伤。410-151 推进剂的  $\varepsilon_d$  正好在 5% ~10% 之间,这个结果表明脱湿点的应变值可以表征推进剂抗应力损伤能力的大小。这也是 410-37 推进剂抗损伤能力优于 410-151 推进剂的原因。

表 4 410-151 推进剂的定应变值对单向拉伸结果的影响

Table 4 Influence of stain value of constant strain on  $\sigma$ - $\varepsilon$  test for 410-151 propellant

constant strain level/%	constant strain time/d	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	$E_{5\%}$ /MPa	permanent strain/%	test cure
0	0	0.71	51.3	59.5	5.04	0	normal
5	6	0.75	52.4	60.0	5.12	0	normal
10	7	0.74	54.7	60.4	2.65	0.5	S-shape
15	6	0.75	56.1	64.6	2.30	0.9	S-shape
20	5	0.78	49.4	55.9	2.02	1.0	S-shape
30	6	0.75	50.4	54.8	-	1.4	S-shape
40	5	0.74	51.9	56.4	1.18	4.0	S-shape

为了进一步探讨这个问题,还进行了两种应力松弛试验,第 1 种,应变等于 410-37 脱湿点的应变值,观察两种推进剂应力松弛曲线的变化。第 2 种,应变等于 410-151 脱湿点的应变值,观察两种推进剂应力松弛曲线的变化,其结果分别见图 4 和图 5。

为了清楚地看出推进剂性能的变化,在图 4 中右上方的小图为时间范围是 0 ~ 16 h 推进剂性能变化图,由图 4 中小图可以看出,410-151 推进剂的应力松弛曲线,7 h 开始急剧下降,至 8.65 h 应力已降为 0,试

样断裂,而 410-37 的应力松弛曲线变化平缓,在约 240 h,410-37 的应力松弛曲线下下降加快,而至约 330 h 应力已严重下降,取下试样时发现样品已部分断裂。这些差异是由于推进剂配方不同造成的,此处应力松弛试验选用的应变值为 12%,远大于 410-151 配方推进剂的  $\varepsilon_d$  (6%),这使得该配方推进剂很快断裂,表现出 410-151 推进剂抗应力损伤的能力明显比 410-37 推进剂差。而应变值为 12% 时,达到了 410-37 推进剂的脱湿点,所以随着时间的延长,及损伤的积累最后也受到破坏。

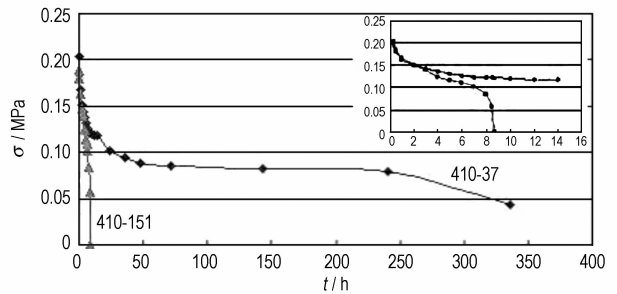


图 4 应力松弛曲线 ( $\varepsilon = 12\%$ , 16 °C RH 75%)  
Fig. 4 The curve of stress relaxation ( $\varepsilon = 12\%$ , 16 °C RH 75%)

图 5 给出了应变为 6% 的 (其它试验条件同图 4) 的应力松弛曲线可以看出:410-151 推进剂在约 120 h 断裂,而 410-37 推进剂的应力松弛曲线在开始段下降后,保持在一定值而无明显变化,试验延续了约 560 h。应力松弛试验选用的应变值为 6%,远小于 410-37 配方推进剂的  $\varepsilon_d$  (12%),因而该推进剂在应力松弛到一定程度后,保持不变,也未出现破坏的迹象。

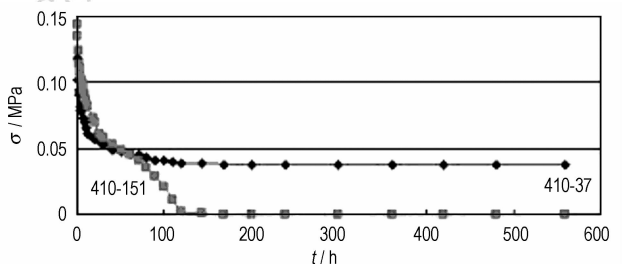


图 5 应力松弛曲线 ( $\varepsilon = 6\%$ , 16 °C, RH 75%)  
Fig. 5 The curve of stress relaxation ( $\varepsilon = 6\%$ , 16 °C, RH 75%)

### 3.3 湿度对丁羟推进剂损伤的影响

为了研究湿度对丁羟推进剂损伤的影响,在 20 °C 及应变 18% 条件下,进行不同湿度下定应变试验,其结果由表 5 给出。可以看出湿度对丁羟推进剂的耐应力作用能力影响非常突出,在 75% RH 以上的高湿度及较大的应变率的条件下,(严格地说,应在大于  $\varepsilon_d$  的应变率下)推进剂很快破坏。湿度明显加速了推进

剂的应力损伤及破坏过程。

表5 湿度对丁羟推进剂损伤的影响

Table 5 The influence of humidity on capability of bearing stress

humidity	410-37	410-151
95% RH	"neck" appeared in 1 day (all of 5 samples)	all broken in 5 hours
75% RH	"neck" appeared in 15 days (5 d. for 1, 6d. for another 3, 15 d. for last one)	all broken in 1 day
35% RH	no appearance change in 15 days. $E_{5\%}$ , declined slightly, no S-shape curve appeared.	-

为了研究湿度对推进剂耐应力作用能力的影响,我们建立了脱湿能的测定方法:将推进剂单向拉伸曲线试样进行拉伸至  $\varepsilon = 1.5\varepsilon_d$ , 推进剂变形恢复后,进行第二次拉伸,仍拉伸至  $\varepsilon = 1.5\varepsilon_d$ , 将两次拉伸曲线包络的面积定义为脱湿能。

表6是推进剂在各指定湿环境下存放一周后,在规定拉伸条件测定的相对脱湿能结果,所谓相对脱湿能是把25% RH下存放一周,并在  $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$  拉伸条件下测到的脱湿能作为基准,将其它条件下得到的脱湿能除以基准脱湿能得到的相对值。由表6可以看出:25% RH下的脱湿能和硅胶干燥过的推进剂相差不大,而在75% RH和95% RH下脱湿能明显降低。高温慢速相对脱湿能降低最为明显,在75% RH下存放一周后,其高温慢速拉伸脱湿能下降为基准值的1/3,而95% RH下存放一周则降为基准值的1/7。这说明了湿度对丁羟推进剂的影响,即在高湿环境下湿气使推进剂脱湿能大幅度降低,因而湿度对丁羟推进剂的耐应力作用能力有非常突出的影响。当然脱湿能也可以用于比较不同推进剂耐应力的能力,由脱湿能的变化也可以反映推进剂内部的损伤。

表6 湿度对410-37推进剂脱湿能的影响

Table 6 The influence of humidity on dewetting energy of 410-37 propellant

test condition	humidity			
	dry	25% RH	75% RH	95% RH
$100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , $-40 \text{ }^\circ\text{C}$	1.21	1.10	0.91	0.51
$100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , $20 \text{ }^\circ\text{C}$	1.10	1.00	0.83	0.40
$100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , $70 \text{ }^\circ\text{C}$	0.73	0.68	0.64	0.29
$2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , $70 \text{ }^\circ\text{C}$	0.55	0.51	0.32	0.14

### 3.4 丁羟推进剂损伤的失效模式

410-37、410-151两种推进剂不但耐应力作用的能力不同,其破坏模式也有所不同,410-151推进剂的失效的模式是断裂,而410-37推进剂的失效是产生严重

局部脱湿而造成细颈(图6),经测定细颈部分的邵氏硬度为11~13,而非细颈部分硬度为71~72。把出现细颈的推进剂试样再进行单向拉伸试验,其拉伸曲线低平,其 $\sigma_m$ 仅为初始试样的1/5~1/8。也就是说发动机中的丁羟推进剂的故障,除了产生裂纹之外,还可能有一种较为隐蔽的模式,即推进剂局部严重脱湿并失强,前一种模式在发动机研制中已多次发现,而后一种则不易观察,也未见报道,如果发动机中出现这种失效模式而未被发现的话,可能会出现严重后果,因此对这种模式应有所警惕。

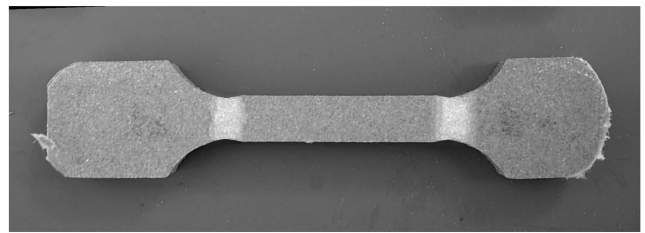


图6 410-37推进剂的局部脱湿

Fig. 6 Partial dewetting of 410-37 propellant

## 4 结论

- (1) 推进剂的  $E_{5\%}$  下降、脱湿能降低、永久变形及推进剂拉伸曲线出现S形可以用于表征推进剂的损伤;
- (2) 常用的  $\sigma_m$ 、 $\varepsilon_m$ 、 $\varepsilon_b$  值往往不能反映推进剂中损伤的产生;
- (3) 推进剂的脱湿能及脱湿点的应变值  $\varepsilon_d$  可以表征丁羟推进剂耐应力(应变)作用的能力;
- (4) 湿环境对丁羟推进剂在应力(应变)作用下的力学行为有明显影响,特别是在较高湿度下,推进剂的脱湿能明显降低,湿气、应力联合作用使推进剂更容易损伤或破坏;
- (5) 丁羟推进剂有断裂(或裂纹)及局部严重脱湿失强两种失效模式;
- (6) 提高推进剂耐应力(应变)、耐应力应变及环境联合作用的能力,对提高固体发动机的可靠性和延长推进剂寿命有重要作用。

### 参考文献:

- [1] G R Brouwer, H Keizers. Evaluation Of aging in composite propellant grains[R]. AIAA 2005-3803.
- [2] Report for Titan IV SRMU enhanced aging and surveillance[R]. SDRL SR-T01. 2000. 11.
- [3] M Celina, A C Graham, K T Gillen, et al. Thermal degradation studies of a polyurethane binder[A]. 156th Meeting of the Rubber Divi-

- sion, ACS[C], Orlando, Florida. 1999.
- [4] R L Kelley. Parallel Processes Kinetic Model. JANNAF S&MBS, 1987. 10.
- [5] H L J Keizers, J R Miedema. Structural Service Lifetime Modelling for Solid Propellant Rocket Motors[R]. ADA330303.
- [6] 阳建红, 赵光辉, 余志刚, 等. HTPB 复合固体推进剂材料声发射的特性[J]. 火炸药学报, 2000, (1): 56 - 58.  
YANG Jian-hong, ZHAO Guang-hui, YU Zhi-gang, et al. Acoustic emission property of HTPB composite. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, (1): 56 - 58.
- [7] 阳建红, 崔学伟, 辜健, 等. HTPB 复合固体推进剂老化损伤的 CT 研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(1): 43 - 45.  
YANG Jian-hong, CUI Xue-wei, GU Jiang, et al. Solid propellant material. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2001, 24(1): 43 - 45.

## Damage Behavior of HTPB Propellant

ZHAO Hai-quan, LI Yan-li, ZHAO Ai-zhu, ZUO Guo-ping

(The 46 Institute of The sixth Academy of CASIC, Huhhot 010010, China)

**Abstract:** In order to understand the influence of damage on the life of rocket motor, the damage and failure behavior of HTPB propellant was studied, and the methods to characterization of damage properties and the ability of propellant anti-damage were studied too. The influence of environment and stress on propellant damage was discussed. It is found that HTPB propellants have different anti-damage properties, depending on the dewetting point stain ( $\varepsilon_a$ ). The damages in the propellant can be characterized by  $E_{5\%}$ , dewetting energy, permanent stain, and S-shape curve of propellant. The environment humidity affects the damage properties of propellants significantly.

**Key words:** solid mechanics; HTPB Propellant; damage; mechanical properties

(上接 323 页)

- [2] 马敏生, 王庚超, 张志平, 等. 红外研究丁羟二异氰酸酯的固化反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 1993, (3): 86 - 90.  
MA Min-sheng, WANG Gen-chao, ZHANG Zhi-ping, et al. FT-IR study on the curing reaction kinetics of hydroxylated polybutadiene with diisocyanates [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 1993, (3): 86 - 90.
- [3] 罗魁德. 固体推进剂聚氨酯固化反应模型[J]. 宇航学报, 1986, (3): 19 - 28.  
LUO Kui-de. The Models of the curing reaction of polyurethans in solid propellants[J]. *Journal of Astronautics*, 1986, (3): 19 - 28.
- [4] 李绍雄, 朱吕民. 聚氨酯树脂[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1992.  
LI Shao-xiong, ZHU Lv-ming. Polyurethanes resin [M]. Nanjing: Jiangsu Science & Technology Press, 1992.
- [5] Catherine K B, Krishnan K, Ninan K N, et al. DSC study on cure kinetics of HTPB-IPDI urethane reaction[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 59(1-2): 93 - 100.

## Curing Reaction Kinetics of Polyethylene Glycol with Isophorone Diisocyanate and Toluene Diisocyanates

ZHANG Ze-yi<sup>1</sup>, LI Xiao-jiang<sup>1,2</sup>, WANG Han<sup>1</sup>, LI Feng-sheng<sup>2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** The curing reaction kinetics of polyethylene glycol (PEG) with isophorone diisocyanate (IPDI) or toluene diisocyanate (TDI) were studied by means of chemical titration. The reaction rate constant and activation energy ( $E_a$ ) were obtained. The effect of the molecular weight of PEG, activation of curing agent, temperature and combustion catalysts on curing reaction were discussed. The results show that the reaction order are second. The  $E_a$  of PEG/IPDI and PEG/TDI system are 46.89 kJ · mol<sup>-1</sup> and 41.12 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectively. With the increase of temperature and activation of curing agent, the reaction rate constants increase. The activation of cure agent and combustion catalysts have no effect on the order of reaction, but affect the reaction rate constants.

**Key words:** polymer chemistry; EMCDB propellant; reaction kinetics; polyethylene glycol; diisocyanate