

doi: 10.7690/bgzd.2022.12.025

## 复合推进剂力学性能及其改善技术研究进展

袁 申<sup>1</sup>, 刘海青<sup>2</sup>, 齐 铭<sup>1</sup>, 赵建抒<sup>1</sup>, 余海勇<sup>1</sup>, 史慧芳<sup>1</sup>, 施 璐<sup>3</sup>

(1. 中国兵器装备集团自动化研究所有限公司智能制造事业部, 四川 绵阳 621000;

2. 重庆红宇精密工业集团有限公司, 重庆 402760; 3. 绵阳师范学院化学与化学工程学院, 四川 绵阳 621000)

**摘要:** 为改善复合推进剂力学性能的技术途径和发展思路, 对近年国内外复合推进剂力学性能的研究情况进行分析。提出提高粘合剂基体力学性能、增强固体填料和粘合剂基体界面作用、优化固体填料组成及粒度级配等技术, 进一步改善复合推进剂力学性能。结果表明, 该研究可为进一步改善推进剂的力学性能提供理论和实践支持。

**关键词:** 复合推进剂; 力学性能; 粘合剂基体; 界面作用

**中图分类号:** TJ55 **文献标志码:** A

## Research Status of Mechanical Properties for Composite Propellant and its Improvement Technology

Yuan Shen<sup>1</sup>, Liu Haiqing<sup>2</sup>, Qi Ming<sup>1</sup>, Zhao Jianshu<sup>1</sup>, Yu Haiyong<sup>1</sup>, Shi Huifang<sup>1</sup>, Shi Lu<sup>3</sup>

(1. Department of Intelligent Manufacture, Automation Research Institute Co., Ltd. of China South Industries Group Corporation, Mianyang 621000, China;

2. Chongqing Hongyu Precision Industry Group Co., Ltd., Chongqing 402760, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang Teachers' College, Mianyang 621000, China)

**Abstract:** In order to improve the mechanical properties of composite propellants, the research status of the mechanical properties of composite propellants at home and abroad in recent years is analyzed. The mechanical properties of composite propellant can be further improved by improving the mechanical properties of binder matrix, enhancing the interface between solid filler and binder matrix, optimizing the composition and particle size distribution of solid filler. The results show that the research can provide theoretical and practical support for further improving the mechanical properties of propellant.

**Keywords:** composite propellant; mechanical properties; binder matrix; interface interaction

### 0 引言

固体推进剂是固体火箭、导弹发射的动力源, 是实现远程打击的重要物质基础<sup>[1]</sup>。同时, 固体推进剂是火箭、导弹等武器装备的基础技术、关键技术和核心技术<sup>[2]</sup>。固体推进剂的性能直接影响火箭、导弹系统的机动速度和能力, 决定其生存能力和作战效能。其中, 复合推进剂是以高分子粘合剂为连续相、固体填料为分散相的一种复合材料。复合推进剂的原料来源较广、安全性能较好、制造工艺较为简单, 可制成直径大小不同的推进剂装药, 且其能量、力学等性能较传统双基推进剂有所改善, 使复合推进剂在固体推进剂中占据了重要地位<sup>[3]</sup>。

复合推进剂在使用时将承受制造、贮存、点火和飞行等过程产生的各种载荷。在制造过程中, 温度变化不仅会导致应力集中在推进剂药柱和壳体界面处, 引起界面脱粘, 还会导致药柱内部产生应变,

造成药柱出现裂纹等缺陷; 在贮存期间, 受推进剂自身重量较大影响, 药柱会发生蠕变并产生形变, 影响装药结构的可靠性; 在点火和飞行过程中, 推进剂药柱将受到高达 2 500 Hz 的振动载荷, 致使药柱和壳体发生界面脱粘、药柱内部出现裂纹, 影响装药结构的完整性<sup>[4]</sup>。在任何载荷作用下, 复合推进剂装药出现的任何损伤都可能导致固体发动机性能严重恶化, 甚至发生爆炸; 因此, 为保障火箭、导弹系统的生存能力和作战效能, 要求复合推进剂在承受复杂多变载荷时应具有良好的力学性能, 从而保证装药结构完整和可靠, 确保固体发动机正常工作。

随着新型高性能武器装备系统的不断发展, 对复合推进剂的力学性能提出了更高要求, 急需进一步改善。综合分析近年国内外研究情况发现, 通过揭示基本组成、微观结构等对复合推进剂力学响应的影响规律, 研究其失效机理, 能够为进一步改善

收稿日期: 2022-08-07; 修回日期: 2022-09-14

作者简介: 袁 申(1989—), 男, 四川人, 博士, 工程师, 从事固体推进剂研究。E-mail: myyuan89@126.com。

推进剂的力学性能提供理论和实践支持。

## 1 复合推进剂力学性能研究进展

### 1.1 粘合剂基体

粘合剂体系作为推进剂基体，对推进剂力学性能有着直接影响。推进剂的粘合剂基体是一种由粘合剂、增塑剂、固化剂和其他功能助剂经固化交联反应得到的高分子材料，因此其力学性能与温度密切相关<sup>[5]</sup>。升高温度会降低粘合剂基体的承载能力、粘合剂基体和固体填料间的界面作用，影响推进剂的强度；降低温度会限制粘合剂基体分子链的活动能力，影响推进剂的延伸率<sup>[6]</sup>。

在常温(22.2℃)和高温(73.9℃)时，受粘合剂基体承载能力较低影响，发生应变时裂纹易在粘合剂基体中出现；随着应变增加，裂纹逐渐在粘合剂基体中传递扩散，直至贯穿推进剂药柱发生断裂<sup>[7-10]</sup>；但在低温(-53.9℃)时，粘合剂基体分子链活动能力降低，其强度和初始模量的增强可抑制裂纹的出现，且低温时裂纹在粘合剂基体中的传递扩散速率较常温和高温时慢，有利于推进剂力学强度的提高<sup>[11]</sup>。采用原位成像技术对端羟基聚丁二烯(hydroxyl terminated poly butadiene, HTPB)推进剂拉伸时的微观结构和裂纹扩展路径进行研究发现，低温(-54℃)时粘合剂基体强度的提高能促进固体填料分层，降低裂纹的出现几率；高温(71℃)时，由于粘合剂基体强度降低，在固体填料明显分层前，裂纹就已在粘合剂基体中迅速形成，致使推进剂力学性能降低，如在-54℃时 HTPB 推进剂的最大拉伸强度( $\sigma_m$ )为 2.04 MPa，而在 71℃时 HTPB 推进剂的  $\sigma_m$  仅为 0.15 MPa<sup>[12]</sup>。

### 1.2 界面作用

推进剂中固含量常高达 80wt%以上，且固体填料和粘合剂基体间的界面作用较弱，界面分离导致的“脱湿”也是影响推进剂力学性能的主要因素。

“脱湿”首先发生在较大粒径填料与粘合剂基体的界面处，而后才发生在较小粒径填料与粘合剂基体的界面处，而且较大粒径填料相对更容易发生不稳定的界面分离<sup>[13]</sup>。其原因在于，较大粒径填料的比表面积较小，其与粘合剂基体的粘结性较差，形成的物理交联点较少；反之，较小粒径填料的数量相对较多、比表面积较大，其与粘合剂基体的接触点较多、面积较大，不易发生界面分离<sup>[14]</sup>。

理论模拟研究表明，推进剂的“脱湿”主要由

固体填料和粘合剂基体的界面作用强度决定<sup>[15]</sup>。应变初期，在填料和基体间界面发生分离的同时，在很短时间内界面处还会产生裂纹并传递至基体中，并伴随着基体体积膨胀，造成基体损伤；随着应变进行，未损伤的基体没有足够时间进行松弛变形，但裂纹不断在基体中扩散，其体积膨胀随之加剧，最终由“脱湿”引起推进剂断裂。因此，“脱湿”可概括为填料和基体界面分离、基体松弛 2 个阶段，若界面作用较强，填料和基体较难分离，则“脱湿”将较难发生，有利于推进剂力学性能提升。上述结果，在实际采用原位观察 HTPB/高氯酸铵(ammonium perchlorate, AP)复合材料应变时界面变化的研究中已得到证实<sup>[16]</sup>。通过原位观察及分析发现，由于 HTPB/AP 复合材料的 AP 在应变时承受着较高的载荷，AP 处产生的应力集中导致了 AP 和 HTPB 粘合剂基体的界面分离，并且在基体中出现裂纹；随着应变进行，裂纹将不断在 HTPB 粘合剂基体中扩散，并形成较大空隙，最终 HTPB/AP 复合材料发生“脱湿”断裂。

此外，在载荷作用下推进剂自身温度的升高也会影响其力学性能。这是由于推进剂在应变过程中，由于分子链间的相互缠结，填料和基体间的相互摩擦使体系内能升高，致使推进剂自身温度升高，这种自热效应同时又会继续作用于推进剂，影响其力学性能。研究表明，在推进剂处于较高应变频率和较大预应变时，其自身温度升高较快、动态模量较低，这正是由推进剂自身温度升高导致基体软化所致，而且还加速了基体与填料之间脱粘，促使体系中裂纹的快速出现和扩展，使推进剂的力学性能降低<sup>[17-18]</sup>。

综合文献[19]发现，应变时推进剂的力学行为可主要概括为 3 个阶段：1) 弹性阶段，此阶段推进剂没有出现明显的损伤，基体和填料间的界面完整，基体承受载荷并分散至填料；2) “脱湿”损伤阶段，此时由于在基体与填料的界面处应力较为集中，界面作用被破坏，裂纹等缺陷随之在此处产生，发生“脱湿”；3) 断裂阶段，此时基体与填料的界面基本失去承载能力，基体承受全部载荷，直至推进剂断裂。

## 2 复合推进剂力学性能改善研究进展

基于对推进剂“脱湿”、损伤及其演化扩展过程的研究，以及对推进剂受力后破坏方式和失效机理的深入理解，国内外主要从提高粘合剂基体力学

性能、增强界面作用、填料组成及粒度级配等方面，提出多种进一步改善推进剂力学性能的有效且现实的技术途径，这对推进剂技术的发展有着重要的理论意义和实际价值。

### 2.1 粘合剂基体

提高推进剂粘合剂基体的力学性能，是改善推进剂力学性能的重要方法之一。粘合剂基体力学性能的提高主要是通过粘合剂改性、固化剂优化和功能助剂使用、增塑比调节等技术手段来予以实现。

#### 2.1.1 粘合剂改性

在新型粘合剂研制尚处于突破关键技术的阶段时期，通过互穿、半互穿、共混等技术对粘合剂分子链结构进行改性，是目前提高粘合剂基体力学性能的主要方法。

##### 1) 互穿、半互穿网络聚合物粘合剂改性。

互穿网络聚合物 (interpenetrating polymer networks, IPN) 是一类特殊的高分子共混物，其分子结构为 2 种或 2 种以上聚合物网络相互贯穿。IPN 改性是一种具有强迫互溶、网络结构和界面互穿等特点的新型粘合剂改性方法<sup>[20]</sup>。

HTPB 和 甲 氨 基 丙 烯 酸 丁 酯 (butyl methacrylate, BMA) 形成的 IPN 粘合剂基体在 25℃ 时的  $\sigma_m$  为 1.4 MPa，最大延伸率 ( $\epsilon_m$ ) 达到了 576.6%<sup>[21]</sup>。此外，HTPB 与硬脂酸封端超支化聚酯制备的半互穿网络聚合物 (semi-IPN) 粘合剂基体的  $\sigma_m$  和  $\epsilon_m$  分别可达 2.3 MPa 和 1 860%<sup>[22]</sup>。上述 IPN 和 semi-IPN 粘合剂基体的力学性能明显优于空白 HTPB 粘合剂基体，原因在于 IPN 和 semi-IPN 的协同作用优于单一体系的作用，能形成更多氢键作用、分子链缠结和微相分离，故此技术对粘合剂基体力学性能的改善表现出了良好效果。

同时将 IPN 或 semi-IPN 技术用于含能粘合剂改性，则有望在改善推进剂力学性能的同时，提高其能量水平。通过点击化学反应获得的 semi-IPN 聚叠氮缩水甘油醚 (glycidylazide polymer, GAP)/端羟基无规共聚醚 (polyethyleneterephthalate, PET) 粘合剂基体的相稳定性良好，25℃ 时  $\sigma_m$  为 9.7 MPa、断裂延伸率 ( $\epsilon_b$ ) 为 1 010.7 %<sup>[23]</sup>。相较于空白 GAP 粘合剂基体，采用同步双固化制备的 semi-IPN GAP/端羟基嵌段共聚醚 (hydroxy terminated polyether, HTPE) 粘合剂基体不仅可提高其热稳定性，并且力学强度大幅改善，25℃ 时的  $\sigma_m$  从 0.32 提高至 5.72 MPa，semi-IPN GAP/HTPE 粘合剂基体的网络结构

如图 1 所示<sup>[24]</sup>。

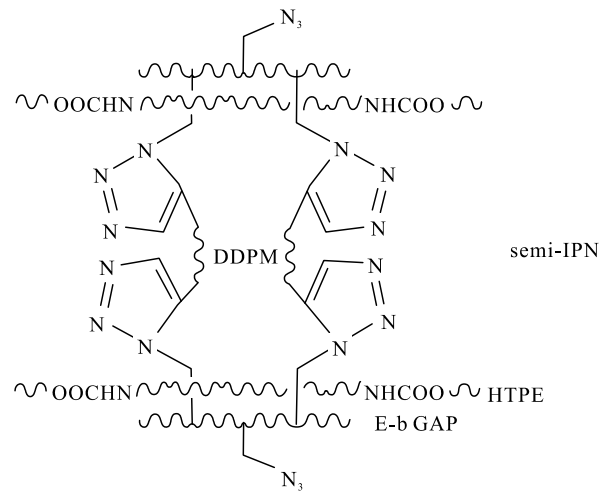


图 1 GAP/HTPE semi-IPN 粘合剂基体的网络结构

##### 2) 粘合剂共混改性。

由于叠氮基与炔基反应可控性较聚氨酯反应差，通过点击化学固化的推进剂能否进一步应用还有待验证。而当前常通过成熟的粘合剂共混改性手段，对粘合剂基体的分子链进行结构设计，进而达到提高推进剂力学性能的目的。

北京理工大学在粘合剂共混改性方面开展了大量研究，突破了多项关键技术。相比于空白 GAP 粘合剂基体，杨冲冲等<sup>[25]</sup>采用化学共混制备的 HTPE/GAP 粘合剂基体在 25℃ 时的力学性能大幅提高，同时 HTPE 和 GAP 相容性良好，并未出现相分离情况。姚启发等<sup>[26]</sup>将含氟多元醇 (fluorine containing polyol, PFD) 与 HTPE 进行化学共混后发现，PFD 的加入不仅能增加 HTPE 主链的刚性，还能增加交联点间分子量，进而提升了 HTPE/PFD 粘合剂基体在 25℃ 时的力学性能。

罗运军等<sup>[27]</sup>采用原位制备技术，以聚丁二醇 (polytetramethylene glycol, PTMG) 和聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 为粘合剂，制备一种全新的 HTPE 推进剂。相比于常规 HTPE 推进剂，原位制备 HTPE 推进剂的粘合剂基体所含硬段更多、内聚能更大，能有效提高粘合剂基体和填料间的粘结作用，其 25℃ 时的  $\sigma_m$  由 0.26 增至 0.81 MPa， $\epsilon_b$  由 21.3 % 增至 50.1 %，对不敏感 HTPE 推进剂力学性能的进一步提升具有重要意义。

此外，罗运军等<sup>[28-29]</sup>还利用聚  $\epsilon$ -己内酯 (poly( $\epsilon$ -caprolactone), PCL) 分子链较高的承载能力、较规整的线性排列、与含能增塑剂相容性好等优点，通过化学共混改性，将 PCL 作为粘合剂用于改善 HTPE 推进剂的力学性能。PCL 较强的极性可

增强粘合剂基体的交联作用、粘合剂基体与填料的界面作用,使得推进剂的力学性能,尤其是高温力学性能得到显著改善,70℃时推进剂的 $\sigma_m$ 由0.25提高至0.48 MPa,这为适用于复杂多变作战环境的宽温域不敏感推进剂的研制奠定了基础。

### 2.1.2 固化剂优化和功能助剂使用

粘合剂基体的力学性能与固化剂、扩链剂等功能助剂密切相关。线性结构的固化剂或功能助剂能提高粘合剂基体分子链的取向规整性,改善推进剂的延伸率;交联结构的固化剂或功能助剂能起到分散应力、承受载荷的作用,提高推进剂的强度<sup>[30]</sup>。因此,固化剂的选择优化、功能助剂的合理使用为推进剂力学性能改善提供了新的技术途径<sup>[31]</sup>。

相比于以六亚甲基二异氰酸酯(hexamethylenediisocyanate, HDI)和多官能度固化剂(LM-100)为复配固化剂的聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)推进剂,单独使用LM-100的PEO推进剂在-40~70℃时的 $\sigma_m$ 较高,其结果如表1所示<sup>[32]</sup>。

表 1 固化剂种类对 PEO 推进剂力学性能的影响

种类	-40℃		20℃		70℃	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%
HDI/LM-100	1.17	77.14	0.65	114.0	0.56	82.30
LM-100	1.20	88.25	0.76	115.3	0.65	77.49

二醇类扩链剂能增加粘合剂基体的硬段长度和微相分离程度,有利于提高推进剂的 $\sigma_m$ 和 $\varepsilon_b$ ;二胺类扩链剂能与硬段形成二级交联,使粘合剂基体的网络结构更紧密,故推进剂的 $\sigma_m$ 较高, $\varepsilon_b$ 较低,含不同扩链剂HTPB推进剂的力学性能结果如表2所示<sup>[33]</sup>。另外,在使用二醇类扩链剂的同时,提高固化参数,能增强粘合剂基体的承载能力,提高推进剂的 $\sigma_m$ ,但分子链活动减弱会导致其 $\varepsilon_b$ 降低<sup>[34]</sup>。

表 2 含不同扩链剂时 HTPB 推进剂的力学性能

扩链剂	-40℃, 100 mm/min		25℃, 100 mm/min		70℃, 2 mm/min	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%
无	1.76	74.7	0.58	79.3	0.32	76.2
丙二醇	2.37	75.2	0.88	79.0	0.51	62.5
丁二醇	2.46	83.7	0.64	82.5	0.40	73.8
一缩二乙二醇	2.41	83.0	0.69	93.7	0.42	75.1
对苯二胺	1.98	22.7	0.85	31.1	0.54	13.9
二氨基联苯脲	2.44	62.4	0.65	72.6	0.35	73.7
脲	2.82	32.2	1.21	25.6	0.69	19.9
亚甲基双邻氯苯胺	2.18	34.7	1.04	40.5	0.55	20.7

对于增塑比较高的硝酸酯增塑聚醚(nitrate

ester plasticized polyether, NEPE)推进剂,二醇类、二胺类扩链剂就难以发挥提高推进剂力学性能的作用<sup>[35]</sup>。而三醇类交联剂则对推进剂 $\sigma_m$ 的提高表现出较好效果,不过会影响其 $\varepsilon_m$ <sup>[36]</sup>。这是因为诸如三羟甲基丙烷(trimethylolpropane, TMP)、三乙胺(triethyl amine, TEA)和三氟化硼三乙醇胺络合物(T313)等交联剂能够增强粘合剂基体的化学交联作用,但其本身极性和刚性较强,限制了分子链的活动能力。

针对上述问题,国内外相继开展了新型交联剂的研究工作,如新型超支化多臂叠氮共聚醚(hyperbranched multi-arm azide copolymer, POG)结构如图2所示<sup>[37]</sup>、改性超支化聚酯(modified hyperbranched polyester, MHBPE)结构如图3所示<sup>[38]</sup>等,POG和MHBPE的多烷烃基支链能够起到分散应力、增强粘合剂基体与填料粘结强度的作用,进而改善推进剂力学性能。

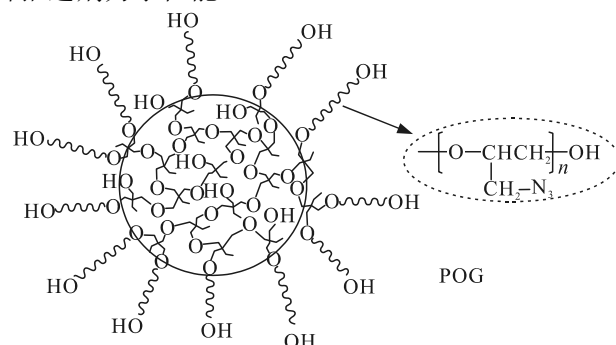


图 2 POG 结构

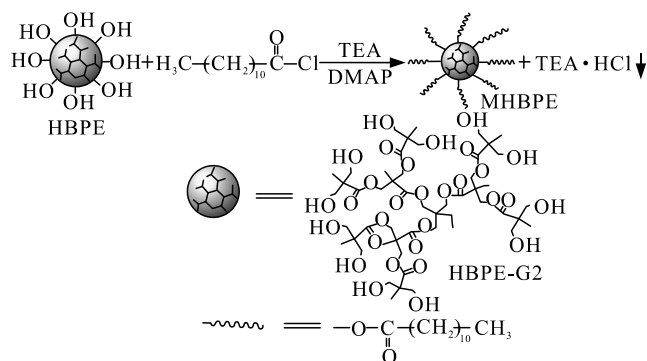


图 3 MHBPE 结构

另外,固化催化剂也是应考虑的因素之一,其原因在于低效的固化催化剂将使粘合剂基体的网络结构完整性降低、残余应力增多,降低推进剂的力学性能<sup>[39]</sup>。

### 2.1.3 增塑比调节

增塑剂的使用能够增大自由体积、提高粘合剂分子链的活动能力,利于改善推进剂的延伸率;但

对于采用 *N*-正丁基-2-硝氧乙基硝胺 (*N*-butyl-*N*-(2-nitroxyethyl)nitramine, Bu-NENA) 增塑的 HTPE 粘合剂基体, 过高的增塑比会降低其力学性能<sup>[40]</sup>。另对采用双(2, 2-二硝基丙基)缩乙醛/缩甲醛 (A3)/Bu-NENA 增塑的 PET 推进剂力学性能进行分析发现, 增加 Bu-NENA 含量, PET/A3/Bu-NENA 推进剂的  $\sigma_m$  降低, 虽然 Bu-NENA 能有效降低此推进剂的玻璃化转变温度, 但 Bu-NENA 对其  $\varepsilon_m$  的提高作用不明显, 表 3 为 PET/A3/Bu-NENA 推进剂的力学性能测试结果<sup>[41]</sup>。

表 3 PET/A3/Bu-NENA 推进剂的力学性能

Bu-NENA /(wt%)	-45℃		20℃		60℃	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%
0	3.52	57.9	1.64	74.2	1.01	63.3
3	2.66	65.4	1.45	65.2	0.84	51.6
6	2.09	62.7	1.23	65.1	0.78	55.7
9	1.80	61.1	1.06	70.7	0.63	44.0
12	1.58	58.3	0.95	77.3	0.61	61.8

增塑比过高, 会削弱粘合剂基体的交联作用, 降低推进剂的强度; 增塑比过低, 会阻碍基体网络结构链段的运动, 影响推进剂的延伸率<sup>[42]</sup>。

因此, 为进一步提高推进剂的力学性能优异, 还需从上述多方面对推进剂的力学性能进行综合考虑。

### 2.2 改善界面作用

推进剂的固含量往往达到 80wt% 以上, 这些填料和粘合剂基体间界面的有效粘结是获得力学性能良好推进剂的必要条件<sup>[43]</sup>。然而, 高温会使界面作用减弱, 这是因为高温会破坏填料和基体形成的氢键等物理作用, 大量缝隙出现在界面处, 并沿基体传递、扩散, 降低其承载能力, 严重影响推进剂的高温力学性能, 反之低温对填料和基体间所形成的物理作用影响较小<sup>[15, 44]</sup>。针对此问题, 通常在推进剂中加入键合剂用以改善界面作用。

小分子多胺类键合剂是推进剂常用键合剂<sup>[45]</sup>。在使用含多羟基胺类键合剂 (LBA-604) 后, PET 推进剂的  $\sigma_m$  得到改善, 显示了较好的键合作用, 表 4 为 PET 推进剂力学性能测试结果<sup>[46]</sup>。

表 4 LBA-604 对 PET 推进剂力学性能的影响

样品	-40℃		20℃		60℃	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%
未含 LBA-604	1.69	150	0.60	23	0.47	23
含 LBA-604	2.10	149	0.64	31	0.49	21

另外, 小分子胺类键合剂, 如四亚乙基五胺 (tetraethylenepentamine, TEPAN) 及其衍生物能提高推进剂的力学性能和工艺性能; 三乙醇胺

(triethanolamine, TEA) 作为键合剂使用虽能提高推进剂的力学性能, 但会增加药浆的粘度系数, 降低工艺性能<sup>[47]</sup>。

氮丙啶基氧化磷 (tris-(2-methylaziridinyl) phosphine oxide, MAPO) 键合剂能显著提高 AP 和基体间的结合力<sup>[48]</sup>。MAPO 中的氮丙啶基在 AP 的酸催化下发生开环聚合, 能在 AP 表面形成抗撕裂层<sup>[49]</sup>。少量 MAPO 就能改善推进剂的力学性能, 但仍存在部分问题: MAPO 形成的抗撕裂层易被极性增塑剂溶解; MAPO 会释放出少量的氨气, 导致推进剂药柱出现气孔; MAPO 将消耗少量固化剂, 导致推进剂药柱变软。

相比小分子键合剂, 大分子键合剂具有表面活性更大、吸附位点更多、不易溶解于极性含能增塑剂等优势。大分子羟基/B 键合剂、大分子羟基/氰基键合剂的使用能大幅提高推进剂的力学性能。这是因为 B 原子容易与 AP 中电子供体形成稳定络合物, 氰基能与 AP 的氨基产生吸附作用, 增加基体与填料间的界面强度, 达到提高力学性能的目的<sup>[50]</sup>。

由于常规键合剂的极性较强, 面临着与非极性粘合剂、增塑剂的相容性较差, 以及易被极性粘合剂、增塑剂溶解的问题<sup>[51]</sup>。中性聚合物键合剂 (neutral polymer bonding agent, NPBA) 为解决上述问题提供了可能。NPBA 与极性或非极性粘合剂、增塑剂均具有较好的相容性, 在填料表面产生的极性吸附作用不会被完全破坏<sup>[52-53]</sup>。

使用 NPBA 的 PET 推进剂, 在 -40、20 和 70℃ 的  $\sigma_m$  分别提高了 4.7、3.3 和 2.4 倍, 少量 NPBA 就能提高推进剂的力学性能<sup>[54]</sup>。但通过 NPBA 含量对 3, 3'-双(叠氮甲基)氧杂环丁烷与四氢呋喃共聚醚 (poly(3,3'-bis-azidomethyl oxetane)-tetrahydrofuran, PBT) 推进剂力学性能影响发现, 由于 NPBA 将消耗固化剂中的异氰酸根, NPBA 含量过多将影响固化反应, 反而降低推进剂的力学性能, 不同 NPBA 含量 PBT 推进剂的力学性能结果如表 5 所示<sup>[55]</sup>。

表 5 不同 NPBA 含量 PBT 推进剂的力学性能

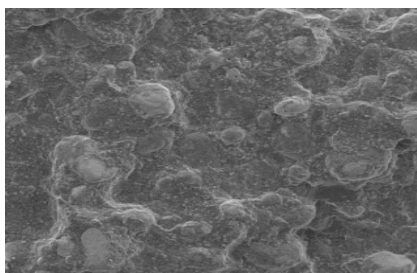
NPBA 含量/(wt%)	-40℃		25℃		70℃	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_b$ /%
0.00	1.18	27.11	0.30	27.11	0.27	50.13
0.05	1.21	30.25	0.44	28.75	0.36	45.26
0.10	1.36	37.16	0.52	30.16	0.43	48.57
0.15	1.41	38.50	0.54	30.65	0.47	50.85
0.20	1.36	72.28	0.48	23.58	0.42	37.29

### 2.3 固体填料组成及粒度级配

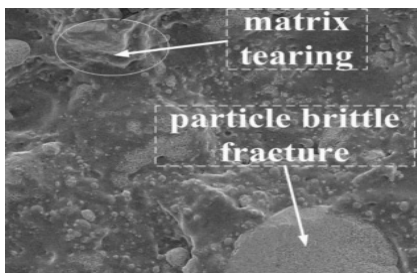
固体填料的组成、粒度和级配等也是影响推进

剂力学性能的主要因素,虽然高模量的 Al 粉起补强作用,但氧化剂、高能填料与粘合剂基体的结合能量较弱,容易导致推进剂出现“脱湿”的情况,影响其力学性能<sup>[56]</sup>。所以,除使用键合剂外,对固体填料组分进行优化并对其进行合理级配,也能在一定程度上提高推进剂的力学性能。

推进剂在 $-50\sim-10^{\circ}\text{C}$ 时拉伸断面形貌(图 4)显示,温度越低,基体和 AP 颗粒的脆性程度越大,推进剂变得硬且脆,这是导致推进剂在 $-50^{\circ}\text{C}$ 时延伸率显著降低的主要原因<sup>[57]</sup>。一般通过减少 AP 含量或增加癸二酸二辛酯等增塑剂含量来降低低温对推进剂延伸率的影响<sup>[58]</sup>。



(a)  $-10^{\circ}\text{C}$  时 HTPB 推进剂的断面形貌



(b)  $-50^{\circ}\text{C}$  时 HTPB 推进剂的断面形貌

图 4 不同温度时 HTPB 推进剂的断面形貌

此外,拉伸时由于固体填料(主要是 AP)处的应力较为集中,裂纹易在界面处出现,并传递至粘合剂基体中,影响推进剂的力学性能<sup>[59]</sup>。为此,通过对填料进行合理的粒度级配,增加填料堆积密度,以达到分散应力、提高推进剂力学性能的目的。AP 经合理粒度级配后(AP 粒径为 $178\sim 250\ \mu\text{m}$ 、 $250\sim 420\ \mu\text{m}$ ),推进剂的力学性能显著提高,其 $60^{\circ}\text{C}$ 时 $\sigma_m$ 为 $1.04\ \text{MPa}$ , $-40^{\circ}\text{C}$ 时 $\varepsilon_m$ 为 $74.7\%$ <sup>[60]</sup>。

### 3 结束语

综上所述,通过提高粘合剂基体力学性能、增强固体填料和粘合剂基体界面作用、优化固体填料组成及粒度级配等是进一步改善复合推进剂力学性能的重要技术途径。将来还需继续对复合推进剂力学性能展开研究,探寻新方法、新技术,以使固体推进剂满足武器装备不断发展对其力学性能更高的

要求。此外,在改善复合体推进剂力学性能的同时,高能、敏感、低特征信号、安全销毁与再利用技术等也是今后复合推进剂发展的重点方向。

### 参考文献:

- [1] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 19-25
- [2] 罗运军. 固体推进剂专刊序言[J]. 火炸药学报, 2021, 44(3): 1-2.
- [3] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015: 238-239.
- [4] 邢耀国, 曲凯, 许俊松, 等. 舰船摇摆条件下固体火箭发动机舰载寿命预估[J]. 推进技术, 2011, 32(1): 32-35.
- [5] LI Y, JIE L, SONG M, et al. Different catalytic systems on hydroxyl-terminated GAP and PET with poly-isocyanate: curing kinetics study using dynamic in situ IR spectroscopy[J]. International Journal of Polymer Analysis & Characterization, 2016, 2(6): 495-503.
- [6] ZHANG L, SHEN Z B, LI H Y. Effects of superimposed pressure on the mechanical properties of HTPB Propellant in a wide temperature range[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 45(8): 1216-1226.
- [7] LIU C T. Strain Rate Effect on Crack Opening and Growth in a Particulate Composite Material at Low Temperature[R]. USA: NASA Technical Report, 2002.
- [8] LIU C T, SMITH C W. Temperature and rate effects on stable crack growth in a particulate composite material[J]. Experimental Mechanics, 1996, 36(3): 290-295.
- [9] LIU C T, SMITH C W. Near-tip behavior in a particulate material under constant rate including temperature and thickness effects[C]//ICF10. USA: AIAA Journal Press, 2001.
- [10] SMITH C W, LIU C T. Global and near tip response of cracked solid propellant[R]. USA: AIAA Journal Press, 1993.
- [11] IDE K M, HO S Y, WILLIAMS D R G. Fracture behaviour of accelerated aged solid rocket propellants[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(17): 4209-4218.
- [12] BENCHER C D, DAUSKARDT R H, RITCHIE R O. Microstructural damage and fracture processes in a composite solid rocket propellant[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1995, 32(2): 328-334.
- [13] HE Z C, XIA Z X, HU J X, et al. Effects of aluminum and temperature on the tensile mechanical properties of lithium-perchlorate/polyvinyl alcohol-based electrically controlled solid propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 45(3): 493-502.
- [14] TOULEMONDE P A, DIANI J, GILORMINI P, et al. Effects of small particles on the mechanical behavior and on the local damage of highly filled elastomers[J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(2): 878-888.
- [15] LEI M, WANG J J, CHENG J M, et al. A constitutive model of the solid propellants considering the interface strength and dewetting[J]. Composites Science and

- Technology, 2020, 18(5): 107893-107904.
- [16] HU R Z, PRAKASH C, TOMAR V, et al. Experimentally-validated mesoscale modeling of the coupled mechanical-thermal response of AP-HTPB energetic material under dynamic loading[J]. International Journal of Fracture, 2017, 203(1-2): 277-298.
- [17] Tong X, CHEN X, XU J S, et al. Excitation of thermal dissipation of solid propellants during the fatigue process[J]. Materials & Design, 2017, 128: 47-55.
- [18] TONG X, CHEN X, XU J S, et al. The heat build-up of a polymer matrix composite under cyclic loading: Experimental assessment and numerical simulation[J]. International Journal of Fatigue, 2018, 116: 323-333.
- [19] 朱国翠, 袁申, 罗运军, 等. HTPB/AP/AI/RDX 推进剂的准静态拉伸力学性能[J]. 火炸药学报, 2021, 44(5): 686-692.
- [20] 张留成. 互穿网络聚合物[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990: 48.
- [21] 张磊, 范夕萍, 谭惠民. 互穿聚合物网络技术对丁羟推进剂粘合剂体系性能的改善[J]. 精细化工, 2006, 23(10): 87-90.
- [22] SONG X J, LUO Y J, CHAI C P. Effects of Hyperbranched Polyester on Mechanical Properties of HTPB Polyurethane Elastomer[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2007, 15(4): 352-355.
- [23] LI Y J, LI G P, LI J, et al. Preparation and properties of semi-interpenetrating networks combined by thermoplastic polyurethane and a thermosetting elastomer[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(4): 3087-3096.
- [24] OU Y P, ZHAO Q, ZHANG W, et al. Fabrication of glycidylazide polymer-hydroxyl terminated polyether semi-interpenetrating network via synchronous dual curing system[J]. Materials Letters, 2019, 237: 152-155.
- [25] 杨冲冲. HTPB 改性 GAP 粘合剂体系性能及应用研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [26] 姚启发, 杜修忻, 张艳杰, 等. 新型氟碳粘合剂的制备及性能[J]. 材料导报, 2020, 34(10): 10187-10191.
- [27] CHEN K K, WEN X M, LI G P, et al. Improvement of mechanical properties of in situ-prepared HTPE binder in propellants[J]. Rsc Advances, 2020, 10(50): 30150-30161.
- [28] YUAN S, ZHANG B W, WEN X M, et al. Investigation on mechanical and thermal properties of HTPE/PCL propellant for wide temperature range use[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147: 4971-4982.
- [29] YUAN S, ZHANG B W, WEN X M, et al. Influence of strain rate on mechanical properties of HTPE/PCL propellant applying to wide temperature range[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2021, 46(4): 618-625.
- [30] KIM C K, BINB S, AHN J R, et al. Structure-property relationships of hydroxy-terminated polyether based polyurethane network[J]. Polymer Bulletin, 2008, 61(2): 225-233.
- [31] 郭惠丽, 宁建会, 王国强. 提高复合推进剂力学性能的技术途径[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 67-71.
- [32] 司馥铭. 聚氧化乙烯粘合剂推进剂力学性能研究[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 53-56.
- [33] 赵长才, 鲁国林, 王北海. 扩链剂对 HTPB/IPDI 推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 52-55.
- [34] 赵长才, 鲁国林, 王北海. 二醇类扩链剂对丁羟推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 23-28.
- [35] 赵孝彬, 张小平, 郑剑, 等. 扩链剂对 NEPE 推进剂力学性能的影响[J]. 推进技术, 2003, 24(1): 74-79.
- [36] YARMOHAMMADI M, KOMEILI S, SHAHIDZADEH M. Studying crosslinker chemical structure effect on the tuning properties of HTPB-based polyurethane[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2018, 43(2): 156-161.
- [37] WEN X M, ZHANG G P, CHEN K K, et al. Enhancing the performance of an HTPE binder by adding a novel hyperbranched multi-arm azidecopolyether[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 45(7): 1065-1075.
- [38] WEN X M, CHEN K K, SANG C, et al. Applying modified hyperbranched polyester in HTPE/AP/AI/RDX composite solid propellant[J]. Polymer International, 2020, 70(1): 123-134.
- [39] OU Y P, JIAO Q J, YAN S, et al. Influence of bismuth complex catalysts on the cure reaction of hydroxyl-terminated polyether-based polymer bonded explosives[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2018, 15(1): 131-149.
- [40] YUAN S, LUO Y J. Mechanical Properties of HTPE/Bu-NENA Binder and the Kinetics of Bu-NENA Evaporation[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2020, 17(1): 119-141.
- [41] 王旭波, 沈兆宏, 张英杰, 等. Bu-NENA/(BDNPA/F) 复合增塑聚醚推进剂性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2018, 16(6): 51-55.
- [42] 张小平, 赵孝彬, 杜磊, 等. 相分离对 NEPE 推进剂性能的影响[J]. 推进技术, 2004, 25(1): 93-96.
- [43] YADAV A, PANT C S, DAS S. Research advances in bonding agents for composite propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 45(5): 695-704.
- [44] WANG Z, QIANG H, WANG G. Experimental investigation on high strain rate tensile behaviors of HTPB propellant at low temperatures[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 40(6): 814-820.
- [45] OBERTH A E, BRUENNER R S. Bonding agents for polyurethane[P]. US, 4000023, 1976.
- [46] 曲正阳, 翟进贤, 杨荣杰. 聚三唑交联固体复合推进剂

- 力学及燃烧性能研究[J]. 推进技术, 2014, 35(6): 846-851.
- [47] HASEGAWA K, TAKIZUKAM, FUKUDA T. Bonding Agents for AP and Nitramine/HTPB Composite Propellants[C]//AIAA/SAE/ASME, 19th Joint Propulsion Conference. Washington DC: AIAA, 1983.
- [48] ALLEN H C. Composite solid propellant with additive to improve the mechanical properties[P]. US, 3745074, 1973.
- [49] HORI K, IWAMA A, FUKUDAT. FTIR spectroscopic study on the interaction between ammonium perchlorate and bonding agents[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1990, 15(3): 99-102.
- [50] 郑亭亭, 李苗苗, 陈静静, 等. 键合剂对 HTPE 推进剂力学性能的影响[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 16(2): 39-42.
- [51] TOULEMONDE P A, DIANI J, GILORMINI P, et al. Roles of the interphase stiffness and percolation on the behavior of solid propellants[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2016, 41(6): 978-986.
- [52] KIM C, YOUN H, NOBLE H, et al. Development of neutral polymeric bonding agents for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 1992, 17(1): 38-42.
- \*\*\*\*\*
- (上接第 108 页)
- [2] 陈文靖, 叶志文. RDX 的合成工艺研究进展[J]. 爆破器材, 2012(2): 11-15.
- [3] ZHANG Y X, CHEN H H. Simple modelling of static drying of RDX[J]. Scientific Journal of Frontier Chemical Development, 2013, 3(1): 13-24.
- [4] 陈明磊, 秦亮, 杨学斌, 等. 基于 HAZOP 的 RDX 氧化结晶工序风险分析[J]. 工业安全与环保, 2020(12): 11-13.
- [5] 李婷婷. 黑索今的合成及驱酸过程研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [6] MUNDAY L B, CHUNG P W, RICE B M, et al. Simulations of high—pressure phases in RDX[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(15): 4378-4386.
- [7] 冯晓琴. 乌洛托品制备 RDX 硝解机理的理论研究[D]. 太原: 中北大学, 2008.
- [8] HEWITT A D, BIGL S R. Elution of Energetic Compounds from Propellant and Composition B Residues[R]. National Technical Information Service, 2005.
- [9] 盖希杰, 邓德茹, 吴东, 等. 化工生产过程 HAZOP 安全评价技术[J]. 安防科技, 2011(10): 51-55.
- [10] ZHOU R Y, LI S L, LIU H Q. Study on application of LOPA in HAZOP[J]. China Safety Science Journal(CSSJ), 2010, 20(7): 76-81.
- [11] 李波. 改进的 HAZOP 分析技术在苯乙烯项目工艺危害分析上的应用研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [12] 邓峰. 化工设备安全风险评价方法及对策研究[J]. 化工管理, 2015(11): 238.
- [13] 赵宏振. 长输管道天然气站场 HAZOP 分析实践[J]. 天然气与石油, 2010(4): 1-5.