

界面粘接性能的影响因素^①

尹华丽 王清和

(中国航天工业总公司四院四十二所,湖北襄樊,441003)

摘要 从绝热层、衬层、推进剂、工艺等四个方面讨论了影响绝热层/衬层/推进剂界面粘接性能的因素,并提出了改善界面粘接性能的技术途径。

主题词 固体推进剂火箭发动机 推进剂包覆 隔热材料 界面 粘接

1 前言

在固体火箭发动机中,特别是在贴壁式固体火箭发动机中,界面粘接起着非常关键的作用,其性能的优劣直接关系到发动机的结构完整性和可靠性。据统计,国外在失败的固体发动机中有近三分之一是因界面脱粘造成的;随着国内固体火箭发动机的广泛应用,界面粘接问题也日益突出,因此开展界面粘接性能的影响因素研究,探索改善界面粘接性能技术途径具有非常重要的意义。本文针对目前广泛应用的端羟基聚丁二烯橡胶基推进剂及绝热层和衬层材料体系,分析和讨论了影响绝热层/衬层/推进剂界面粘接性能的因素。

2 影响界面粘接性能的因素

影响绝热层/衬层/推进剂界面粘接的因素主要来源于绝热层、衬层、推进剂及实施工艺四个方面。

2.1 绝热层

绝热层由橡胶填加一定比例的防热等材料制成,其中所含水、活性基团,以及绝热层对固化剂(如TDI、IPDI)的吸收等,均影响界面粘接性能。

2.1.1 水分的影响

9621、J162以及EPDM绝热层(及人工脱粘层)在70℃下的热失重,如图1所示,以及在室温下的循环吸湿试验表明,绝热层会吸收一定量的水分。当推进剂与含水分绝热层接触时,界面推进剂会出现软化现象,而且含水量越高,界面软化越厉害,如图2所示。研究还表明,绝热层中的水分对不同固化体系的推进剂的影响不同,见表1。相同条件下,绝热层中的水分对HTPB-TDI推进剂的影响远大于HTPB-IPDI推进剂的影响;表2给出了绝热层中的水分对绝热层/推进剂/衬层粘接性能的影响。以上结果表明绝热层中的水分是界面粘接性能的重要影响因素。

2.1.2 活性基团的影响

绝热层中含有可与异氰酸酯反应的活性基团,例如:J162材料中含有一COOH、—OH和—NH基;9621材料中含有一COOH和—NH基;EPDM材料中含有一COOH基等。这些活性基团是绝热层与推进剂、衬层等粘接的基础,然而这些活性基团对界面粘接又存在潜在的不利影响,特别是对绝热层/推进剂界面粘接尤为不利。当推进剂与绝热层直接接触时,推进剂中的一NCO基部分地被绝热层中的活性基团消耗而导致界面推进剂的弱化或软化;而且绝热层中的活性基团增大了衬层中固化剂的额外消耗,当衬层配方设计不合理时,将影响到衬层/推进剂界面的粘接性能,甚至导致界面推进剂软化。

2.1.3 对固化剂的吸收

① 收稿日期:1997-09-19。第一作者:尹华丽,女,32岁,从事界面粘接和型号衬层配方研究。

常用绝热层对异氰酸酯类固化剂,如TDI、IPDI等,有较强的吸收能力,特别是丁腈类绝热层的吸收能力很大,如图3、图4所示。当反应初期的推进剂、衬层与绝热层接触时,其中游离的TDI或IPDI将部分地被绝热层吸收,可导致界面推进剂的弱化或软化,也影响衬层的粘接性能。

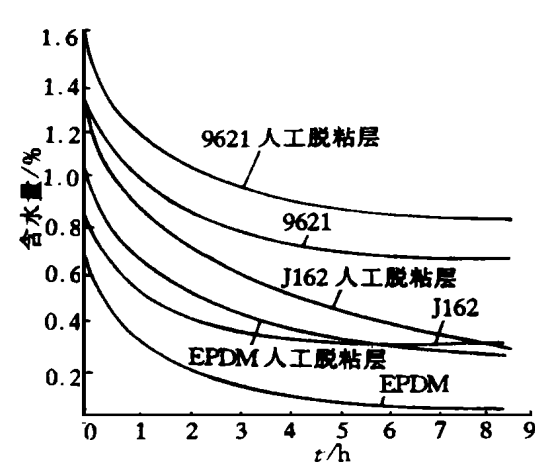


图1 70℃下绝热层及人工脱粘层含水量随时间的变化

Fig.1 Moisture contents in insulation and stress relief boot materials vs time

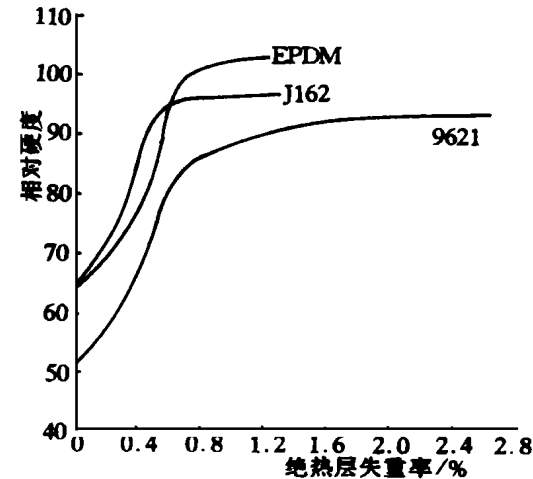


图2 界面推进剂(HTPB-TDI)相对硬度随绝热层失重率的变化at 70℃

Fig.2 Relative hardness of interface propellant (HTPB-TDI) vs weight loss of insulation material

表1 绝热层水分对界面推进剂性能的影响

Tab.1 Effect of moisture in insulation on properties of interface propellant

绝热层	85℃预烘时间/h	粘接强度/MPa	推进剂强度/MPa	推进剂强度变化率/%	备 注
J162	0	0.48	0.99	—52.0	①HTPB-TDI 推进剂; ②拉伸试验时均为界面层推进剂破坏。
	6	1.20		21.2	
9621	0	0.28		—71.7	
	6	0.90		—9.1	
EPDM	0	0.37		—62.6	
	6	0.66		—33.3	
J162	0	0.12	0.41	—70.7	①HTPB-IPDI 推进剂; ②强度试验时均为界面层推进剂破坏。
	6	0.27		—34.1	
9621	0	0.07		—82.9	
	6	0.14		—65.9	
EPDM	0	0.10		—75.6	
	6	0.12		—70.7	
9621	0	0.08	0.85	—90.7	①HTPB-IPDI 推进剂; ②均为界面层推进剂破坏。
	17.5	0.28		—66.7	

表 2 绝热层水分对绝热层/衬层/推进剂粘接性能的影响

Tab.2 Effect of moisture in insulation on bonding of insulation/liner/propellant interfaces			
绝热层	绝热层预烘条件	粘接强度 /MPa	备 注
EPDM	不预烘	0.94	①HTPB-IPDI 推进剂 $\sigma_m=0.90\text{MPa}$; ②同一衬层配方。
	60℃ 13h+120℃ 2h	1.21	
J162	不预烘	0.88	
	60℃ 13h+120℃ 2h	1.04	

假设氨基甲酸酯反应服从二级反应动力学,反应速率为 kc^2 ,则固化剂的迁移可用下式描述^[1]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) - kc^2$$

(1)

式中 k 为反应速率常数, $k=A\exp(\frac{\Delta L}{RT})$; c 为固化剂的浓度。

由式(1)可知,固化剂的迁移与衬层或推进剂的反应速度关系很大,反应速度越慢,迁移的可能性越大,因此仅从这点考虑,衬层或推进剂中的 IPDI 比 TDI 更容易迁移。

2.2 衬层

衬层的作用是克服绝热层对推进剂的不良影响,提高界面粘接性能。而衬层配方本身的固化速度、抗干扰能力、与推进剂的化学反应能力以及与氧化剂颗粒的界面作用力大小等,将直接影响到衬层的粘接性能。衬层与绝热层的粘接属一般的粘接问题,在此仅讨论衬层/推进剂界面。

2.2.1 固化速度

衬层的固化速度对粘接性能的影响很大。为了缩短预固化时间,衬层中往往引入固化催化剂或强促进剂,特别是 HTPB-IPDI 衬层中催化剂一般必不可少。而催化剂的存在,加快了衬层中—NCO 基的反应速度,大幅度降低了半固化衬层中—NCO 基的浓度,削弱了衬层/推进剂界面的化学反应;同时在现有的工艺条件下,衬层半固化后需存放 2d 左右,衬层表面不可避免地吸附水分,一般催化剂的存在,也大大增强了界面粘接对水的敏感性,易形成界面推进剂软化层,严重的影响界面粘接性能。尽管无固化催化剂或强促进剂的 HTPB 衬层,其预固化时间和固化周期较长,但衬层的固化速度易于控制,半固化衬层中的一NCO 基团相对较多,有利于获得较理想的化学粘接界面,更为重要的是这种衬层不会增强界面推进剂对水的敏感性,具有较强的防软化功能,如表 3 所列。表 3 中 L 表示衬层,P 表示推进剂,以下各表同此。

由表 3 可知,衬层中的催化剂不仅大大增强了界面粘

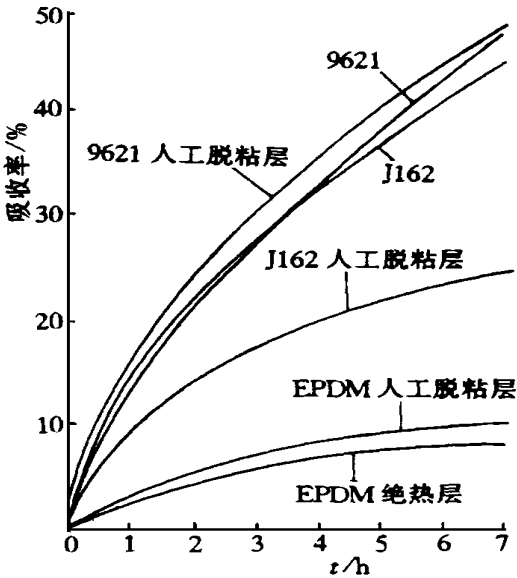


图 3 绝热层对 TDI 的吸收率
随时间的变化(常温)

Fig.3 Adsorbed rate of TDI by insulation
vs time (at room temp.)

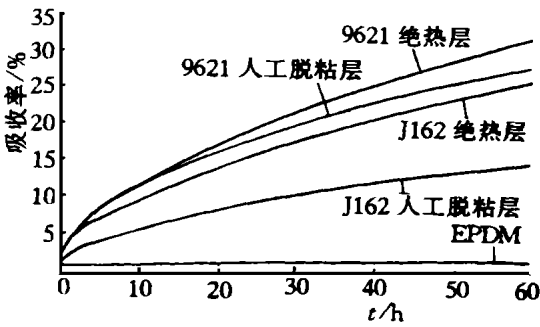


图 4 绝热层对 IPDI 的吸收率
随时间的变化(常温)

Fig.4 Adsorbed rate of IPDI by insulation
vs time (at room temp.)

接对水的敏感性,导致界面推进剂软化,而且使衬层/推进剂界面的化学粘接力较小,极易发生界面破坏。

表 3 催化剂对 HTPB-IPDI 体系粘接性能的影响 (70℃,7d)
Tab.3 Effect of catalyst on bonding of HTPB-IPDI system (70℃,7d)

序号	存放时间 /h	催化剂	粘接强度 /MPa	破坏方式	备 注
1	30	无	0.96	L 内聚破坏, L 欠固化	①推进剂 $\sigma_m=1.14\text{MPa}$ ②每千克干空气含水 9.5g
	67		0.87		
	67		0.90		
2	72	有	0.28	L-P 及 P 混合破坏,P 软	①推进剂 $\sigma_m=0.98\text{MPa}$; ②每千克干空气含水 8.7g。
	70		0.34		
	75		0.54		

2.2.2 衬层中的固化剂含量

衬层中的固化剂,既要保证自身的固化并达到一定的力学性能要求,又要有足够的一NCO 基团与推进剂或绝热层反应达到一定的粘接强度要求,同时还须补偿绝热层的吸收和消耗以及界面区域的其它额外消耗,因此衬层中必须含有足够的固化剂,以提高衬层的化学反应能力和在界面区域的抗干扰能力,从而提高衬层的粘接性能。

提高衬层的固化参数,可增加固化剂的含量,在一定范围内可以提高衬层的粘接强度(图 5)。但仅提高衬层的固化参数,并不能提高衬层在界面区域的抗干扰能力,有效的方法是同时提高衬层体系的羟值(图 6),羟值的增大,在较低的固化参数下也可以增强衬层的抗干扰能力,而且对提高衬层的粘接性能非常有效,结果如图 7 所示。

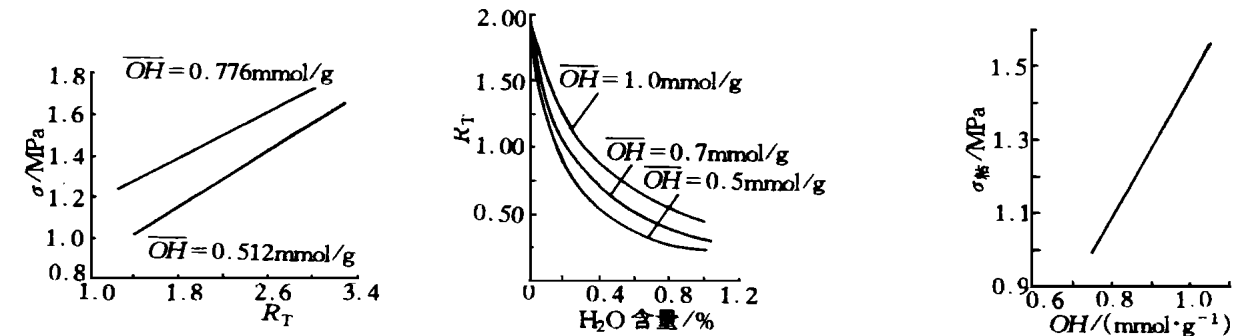


图 5 固化参数对粘接性能的影响
Fig. 5 Effect of curing parameter on bonding

图 6 绝热层水分对不同羟值衬层固化参数的影响
Fig. 6 Effect of moisture in insulation on curing parameters of liners with different hydroxy values

图 7 衬层体系的平均羟值对粘接性能的影响 ($R_T=1.65$)
Fig. 7 Effect of average hydroxy value of liner system on bonding ($R_T=1.65$)

在提高衬层固化参数和羟值的同时,还须选择适当的固化速度,以利于固化衬层保留足够的一NCO 基团,增强衬层的化学反应能力,而且半固化衬层中的一NCO 基含量的增加,在一定程度上还能补偿界面推进剂中一NCO 基团的额外消耗,维持界面推进剂的设计化学配比,防止界面推进剂的软化。

2.2.3 与氧化剂颗粒的界面作用力

衬层与推进剂中的氧化剂颗粒界面作用力的大小,对粘接性能十分重要。在衬层中引入氧化剂的键

合剂(如高氯酸铵的键合剂 MAPO),或带有键合基团的物质(如粘接促进剂 MD),均能有效提高衬层的粘接强度,见表 4;更为重要的是,这类物质的引入,能大大改善衬层/推进剂的界面脱湿状态,提高衬层/推进剂界面粘接的可靠性。

表 4 MD 含量对粘接性能的影响
Tab.4 Effect of bonding accelerator MD on bonding

MD 含量 /%	固化参数 R_T	粘接强度 /MPa	破坏方式	备 注
0	1.86	0.96	L/P 界面	HTPB-TDI 推进剂 $\sigma_m=1.02\text{MPa}$
2.0		1.38	L/P、P 混合	
4.0		1.60	P	
6.0		1.69	P	
8.0		1.50	P	
0	3.53	1.05	L/P 界面	

2.3 推进剂

在粘接过程中,推进剂的固化极易受到干扰而软化,而它的固化速度、固化体系以及粘合剂含量等又是影响粘接的重要因素。

2.3.1 固化速度

固化速度的快慢,是推进剂抗干扰能力的一个重要因素。固化速度快,抗干扰能力强,有利于粘接;固化速度慢,固化易受到干扰而使推进剂的强度低于设计强度(即软化),不利于界面粘接。通常不加固化催化剂的 HTPB 推进剂,固化温度高($50\sim70^{\circ}\text{C}$),固化时间长($7\sim21\text{d}$),界面推进剂的固化易受到干扰,加大了衬层配方的研制难度,特别是 HTPB-IPDI 推进剂的固化速度更慢,衬层/推进剂界面粘接更为复杂。

2.3.2 固化体系

推进剂的固化体系不同,对粘接的影响大小也不同。在 HTPB 体系中目前常用的固化剂有 TDI 和 IPDI,从表 1 可知,影响 HTPB-IPDI 推进剂粘接的因素较 HTPB-TDI 体系更复杂。即使在相应衬层的屏蔽下,HTPB-IPDI 推进剂比 HTPB-TDI 推进剂更容易出现软化层,特别是衬层半固化后若无有效的防潮措施,HTPB-IPDI 推进剂界面软化更厉害,见表 5。

2.3.3 粘合剂含量

通常,推进剂中粘合剂含量越低,界面推进剂越易软化,即对粘接的影响越大。相同固化参数下,粘合剂含量越高,固化剂和活泼氢的绝对含量越高,一NCO 基团的额外消耗对固化参数的影响相对较小,推进剂的抗干扰能力较强;而相同粘合剂含量下,提高推进剂的固化参数对界面粘接也有利。

2.4 工艺

固体火箭发动机的装药工艺对界面粘接性能有十分重要的影响,其中发动机包覆后至推进剂开始浇注的时间间隔、在此期间发动机的防潮措施等对粘接性能影响很大;此外,发动机的预处理条件和包覆工艺等对粘接性能也有较大影响。

2.4.1 存放

由于发动机包覆与推进剂浇注的异地进行,包覆发动机在浇注推进剂前一般需存放 2d 左右。实验证明,存放期间若无有效的防潮措施,界面粘接性能大幅度下降,界面推进剂明显软化,特别是 HTPB-IPDI 衬层一经存放,其界面粘接性能急剧下降,界面推进剂则发生严重软化。表 5 中已显示了相似湿度下粘接性能随时间的变化,表 6 则进一步显示在相似存放时间内不同存放条件的影响。

表 5 存放时间对衬层粘接性能的影响
Tab.5 Effect of storage time on bonding

序号	存放时间 /h	粘接强度 /MPa	破坏方式	备 注
3	70	0.46	P.P 软	①HTPB-IPDI 推进剂 $\sigma_m=1.01\text{MPa}$ ②每千克干空气含水 15g。
	46	0.61	P.P 软	
	22.5	0.78	P	
	0	0.96	P	
4	144	0.59	P.P 软	①HTPB-TDI 推进剂 $\sigma_m=0.81\text{MPa}$ ②每千克干空气含水 17g。
	120	0.60	P.P 软	
	48	0.58	P	
	24	0.61	P	
	0	0.94	P	

表 6 存放条件对 HTPB-IPDI 体系粘接性能的影响
Tab.6 Effect of storage condition on bonding of HTPB-IPDI system

序号	存放时间 /h	每千克干空气含水 /g	存放条件	粘接强度 /MPa	推进剂强度 /MPa	备注
5	71.5	10	干燥器 防尘存放	0.93 0.64	0.95	均为界面层 推进剂破坏。
6	70	12	干燥器 塑料袋密封 防尘存放	1.20 0.79 0.49	1.26	
7	73	17	干燥器 塑料袋密封	1.06 0.52	1.16	
8	66.5	16	干燥器 塑料袋密封	1.16 0.73	1.20	
9	70	21	干燥器 塑料袋密封	1.05 0.52	1.22	

从表 5 和表 6 可以看出,影响衬层粘接性能,导致界面推进剂软化的主要原因是存放期间衬层吸收或吸附的水分。因此包覆发动机存放期间必须采取有效的防潮措施,以保证界面粘接的高可靠性,特别是高温高湿季节,更应该采取严格的防潮措施。

2.4.3 发动机的预处理

绝热发动机包覆前预烘足够长的时间,有利于粘接和降低衬层中固化剂的额外消耗。绝热层不预烘,即使衬层在预固化期间能暂时屏蔽和部分消耗绝热层中的水分,也不能完全消除水分对粘接的不利影响。残留于绝热层中的水分,一是影响界面推进剂的正常固化,易形成界面软化层;二是在发动机贮存期间将迁移到衬层、推进剂中,使氨基甲酸酯键水解,导致 MAPO 引入的 -P-N 键断裂,一定程度上使粘合剂网络降解^[2],导致界面粘接强度下降。资料报导,国外在发动机包覆前,绝热层在 70℃ 下预烘时间长达 120h 以上^[3]。

2.4.4 包覆工艺

采用溶剂喷涂的发动机包覆工艺,衬层中溶剂含量高达 35%~70%。大量溶剂的引入,一是额外引进了一些带活泼氢的小分子物质,如乙酸乙酯引入的 H₂O、CH₃COOH、CH₃CH₂OH 等,增大了衬层中固化

剂的额外消耗,影响衬层的粘接性能;二是改变了衬层体系的酸碱度,三是增大了成本,恶化了工作环境。因此,宜采用无溶剂喷涂或刷涂工艺^[4,5]。

3 结论

绝热层/衬层/推进剂界面的粘接性能受到衬层配方本身、绝热层、推进剂、实施工艺及环境条件诸因素的影响。要提高界面粘接性能,应针对影响界面粘接性能的因素,采取相应的措施。

a. 从以下几方面考虑提高衬层粘接性能:从配方考虑来提高衬层的抗干扰能力;增强衬层与推进剂的化学反应;提高衬层与推进剂中氧化剂颗粒的界面作用力;选择合适的固化速度。

b. 延长绝热层的预烘时间;只有预烘时间足够长,才能驱除绝热层中的大部分水分,有效降低绝热层中的水分对界面粘接的影响。

c. 改善工艺条件:绝热层/衬层/推进剂界面粘接的性能水平,在很大程度上是衬层性能和工艺水平的综合反应。工艺条件的改善可从以下几方面入手:采用无溶剂喷涂或刷涂工艺;缩短包覆发动机的存放时间;对包覆发动机采取有效的防潮措施。

d. 完善推进剂配方:界面推进剂的软化从某种意义上说明了推进剂配方本身的抗干扰能力较差。在推进剂配方设计时兼顾粘接问题,如提高推进剂的抗干扰能力、降低推进剂对水分的敏感性等,对提高发动机的整体水平十分有利。

致谢 参加本工作还有张劲松,崔凤鸣等同志,在此一并致以衷心感谢。

参考文献

- 1 Bennett S J et al. Migration at Interfaces. In APL the 1983 JANNAF Propellant Meeting, 1983, 2, 52~66
- 2 张景春等. 固体推进剂化学及工艺学. 国防科学技术大学出版社, 1987, 5
- 3 张德雄译. 惯性顶级发动机的研制与鉴定. 国外固体火箭技术, 1985, 1
- 4 Ohara T V et al. 84-in propellant cartridges and grains. ADA 052774
- 5 Lecoustre. Liner material and manufacturing process for the ARIANE 5 MPS solid propellant boosters. A-IAA 923726

Factors of Influencing the Bond Characteristics at Interface

Yin Huali Wang Qinghe

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan, Hubei, 441003)

Abstract The factors influencing the bond characteristics at interface of insulation/liner/propellant and process are discussed in this paper. Some effective technical methods are proposed for improving the bond properties at interface.

Subject Terms Solid propellant rocket engine Propellant cladding Thermal insulation material Interface Bonding