

文章编号: 1006-9941(1999)02-0060-03

三苯基铋对高燃速丁羟推进剂的催化固化作用研究

鲁国林, 夏强, 杜娟

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 研究了三苯基铋(TPB)对高燃速丁羟推进剂的催化固化作用。实验结果表明,TPB可降低该推进剂的固化温度、缩短固化时间,而且对其加工性能和力学性能都无负面影响,同时还发现TPB的最佳剂量是推进剂总量的0.006%~0.05%,在50℃固化时间为7天。

关键词: 丁羟推进剂; 固化催化剂; 三苯基铋

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引言

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应活性较低,与端羟基聚丁二烯(HTPB)粘合剂相容性好,是丁羟推进剂理想的固化剂。用IPDI作固化剂的丁羟推进剂药浆适用期长,固化成型后的推进剂力学性能和贮存性能优良。然而,反应活性低导致推进剂固化温度升高、固化时间加长,这不仅延长了生产周期,增加了动力消耗,提高了生产成本,而且增大了推进剂药柱热应力和残余应力,降低了推进剂力学性能,严重时可能造成药柱内产生永久性裂纹,以至报废。因此,采用合适的固化催化剂是十分必要的。

我们通过研究^[1]乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{AA})_3$)、二月桂酸二丁基锡(T-12)和TPB三类固化催化剂对HTPB-IPDI固化体系的药浆粘度、适用期及胶片的固化特性和单向拉伸性能的影响,从中筛选出了TPB。实验表明,在HTPB-IPDI固化体系中加入单一固化催化剂TPB,既可降低HTPB-IPDI体系的固化温度,缩短固化时间,又对该体系的工艺和力学性能没有明显不良的影响。本实验着重研究了TPB对高燃速丁羟推进剂性能的影响。

2 实验

收稿日期: 1998-08-10 修回日期: 1999-01-21

作者简介: 鲁国林,男,1963年生,高级工程师,从事复合固体推进剂配方研究,发表论文10余篇。

2.1 配方组成

实验用推进剂配方为:高氯酸铵(AP),69%;铝粉,15%;HTPB与IPDI,9%;燃速催化剂,4%;其它助剂,3.0%;TPB,以外加形式加入;该推进剂燃速(6.86MPa)为35mm/s。

2.2 推进剂制备和性能测试

按配方设计要求准确称量各组分,推进剂用1L混合机常规装药,推进剂在60℃下混合,混合均匀的药浆装入 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温的哈克(HAKKE)旋转粘度计测量筒中保温,以样品保温时间作起点,分别测量样品在1,2,3,4,5h的粘度,剪切速率为 1.0s^{-1} 。推进剂的力学性能在IM-100型自动拉伸机上,按QJ924-85所规定的条件进行测试。

3 结果与分析

3.1 TPB对推进剂药浆工艺性能的影响

为了考查TPB对推进剂工艺性能的影响,我们在分析国内外研究结果的基础上,选择加入0.05%TPB来进行实验,加入后推进剂药浆粘度(η)变化如表1所示。

表1 TPB加入时间对高燃速推进剂药浆粘度的影响

Table 1 Effect of the mixing time of TPB on slurry viscosity of

样 品	high burning-rate propellant					Pa · s
	TPB 加入时间/h					
	1	2	3	4	5	
空白	191.4	201.2	213.0	222.4	238.1	
预混时加入	204.3	204.1	211.4	234.1	242.2	
加 IPDI 时加入	190.5	190.9	209.6	219.3	242.8	

由表 1 可知：无论是在预混时还是在加 IPDI 时加入催化剂 TPB，推进剂药浆表观粘度与空白配方基本相当，药浆的流动性都较好，药浆浇铸后即流平，且到 5h 的粘度值都远小于 600Pa·s，推进剂固化后药块表面平整、光滑，可以满足大型发动机装药的要求。

只要 TPB 含量少于 0.05%，在预混或在加固剂加入 TPB，对推进剂药浆的工艺性能都无不利的影响。从 HTPB-IPDI 粘合剂体系实验结果^[1]和国外资料报道^[2]看，TPB/MgO 组合使用，可以进一步改善推进剂药浆的工艺性能，但从提高推进剂可靠性角度考虑，加入单一固化催化剂 TPB 更有利。国外实用的推进剂配方也都是只加入 TPB^[3,4]。

3.2 TPB 加入方式和时间对推进剂力学性能的影响

在固化条件相同时，研究了 TPB 加入方式和时间对推进剂力学性能的影响，TPB 的用量为 0.022% 和 0.05%，结果如表 2 所示。

表 2 的实验结果说明：TPB 的加入方式和时间对推进剂力学性能的影响不明显。从操作可靠、简便角度考虑，结合工艺性能研究结果，TPB 的加入方式和时间以预混时直接加入更合适。

表 2 TPB 加入方式和时间对力学性能的影响

Table 2 Effect of the mixing way and time of TPB on mechanical properties of propellant

TPB 含量 /%	加入方式	加入时刻	25℃, 100mm/min		
			σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
0.022 ¹⁾	直接加入	预混时	1.24	41.8	45.0
	溶于 KZ ³⁾	预混时	1.25	39.9	42.3
0.05 ²⁾	溶于 KZ	加入 IPDI 时	1.12	47.8	50.4
	直接加入	加入 IPDI 时	0.94	54.4	58.5
	直接加入	预混时	0.91	55.0	59.4

注：1) HTPB：94-Ⅲ-49, $R_1 = 0.92$ ；
2) HTPB：94-Ⅲ-51, $R_1 = 0.88$ ；
3) KZ：癸二酸二异辛酯，增塑剂。

3.3 TPB 对推进剂力学性能和固化特性的影响

TPB 对推进剂力学性能和固化特性影响的实验结果如表 3~5 所示。

表 3 是在 TPB 含量一定条件下，固化温度和固化时间对含 TPB 推进剂常温力学性能的影响。由表 3 结果可知：加入 0.006% 的 TPB，推进剂在 50℃ 下固化 7 天的力学性能与空白配方在 70℃ 固化 7 天的性能相当，而加入 TPB 的固化参数相应降低。这说明在高燃速丁羟推进剂中加入 TPB，具有降低固化温度的作用。

表 3 固化条件对含 TPB 推进剂常温力学性能的影响

Table 3 Effect of curing conditions on mechanical properties of propellant containing TPB at room temperature

TPB 含量 /%	R_1	固化温度 /℃	力学性能(25℃, 100mm/min)											
			时间/d	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	时间/d	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	时间/d	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
-	0.99	70	5	1.00	47.4	50.8	7	1.31	46.3	47.7	9	1.37	45.4	46.8
0.006	0.96	50	5	0.79	47.1	50.0	7	1.24	46.0	47.8				
0.006	0.96	70	3	0.80	49.0	53.7	5	1.26	44.5	46.3	7	1.33	45.7	47.2

注：1) R_1 为固化参数。

表 4 TPB 含量对推进剂力学性能和固化条件的影响

Table 4 Effect of TPB content on mechanical properties and curing conditions of propellant

TPB 含量 /%	R_1	固化温度 /℃	固化时间 /d	力学性能								
				25℃, 100mm/min			70℃, 2mm/min			-40℃, 100mm/min		
				σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
-	0.99	70	7	1.31	46.3	47.7	-	-	-	-	-	-
0.006	0.92	50	5	1.06	50.1	52.5	0.59	58.8	63.0	2.29	45.2	58.9
	0.92	70	4	1.00	50.8	54.1	0.46	63.6	70.8	2.12	44.7	55.7
	0.95	70	4	1.20	48.1	49.8	0.64	60.2	62.7	2.37	49.9	62.7
	0.97	70	4	1.24	47.6	49.0	0.71	62.7	68.0	2.72	50.0	59.1
0.05	0.86	50	4	0.71	55.0	57.6	0.41	75.7	83.8	1.72	50.9	66.2
	0.88	50	4	0.94	54.4	58.5	0.49	58.6	66.4	1.94	47.3	60.0

表 5 推进剂力学性能试验结果

Table 5 Test results of mechanical properties of the propellant

TPB 含量 /%	力学性能									备 注
	25℃, 100mm/min			70℃, 2mm/min			-40℃, 100mm/min			
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	
0.006	1.00	48.3	52.0	0.55	63.2	69.2	2.16	45.6	58.7	50℃/7d $R_1 = 0.90$
	1.10	44.5	47.0	0.57	58.6	61.3	2.16	45.4	57.8	
	1.15	42.4	44.9	0.67	53.3	58.3	-	-	-	
	1.17	44.0	46.2	0.64	57.3	62.5	-	-	-	
	1.14	45.9	48.3	0.63	60.9	66.1	1.93	44.1	57.6	
\bar{X}	1.11	45.0	47.4	0.61	58.7	63.5	2.08	45.0	58.0	
S_x	0.068	2.22	2.71	0.05	3.35	4.25	-	-	-	
N	5	5	5	5	5	5	3	3	3	
0.05	0.97	53.0	58.4	0.55	56.7	64.0	2.15	40.1	52.8	50℃/7d $R_1 = 0.88$
	0.91	55.0	59.4	0.51	58.2	64.6	2.28	41.8	61.8	
	0.93	55.0	60.7	0.53	59.9	65.9	2.05	41.8	56.2	
	0.96	51.1	55.4	0.54	53.5	62.1	1.97	37.5	54.2	
	0.98	51.4	55.0	0.53	52.0	59.4	2.16	34.7	57.3	
\bar{X}	0.95	53.1	57.8	0.53	56.1	63.2	2.12	39.2	56.5	
S_x	0.029	1.88	2.50	0.02	2.67	2.53	0.118	3.06	3.46	
N	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
\bar{X}	1.12	49.3	53.7	0.70	61.4	63.6	2.07	47.0	60.0	空白配方
N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	70℃/5d

由表 4 结果可知:加入 TPB,可以降低高燃速丁羟推进剂的固化温度、缩短固化时间,当 TPB 含量为 0.006% 和 0.05% 时,都可以通过固化参数的调节来调控推进剂的力学性能,使推进剂在常温、高温和低温下都具有适宜的抗拉强度和伸长率。

表 3 和表 4 的结果还说明,高燃速丁羟推进剂的力学性能受固化参数、固化温度、固化时间等诸多因素共同影响。对于含 TPB 推进剂的固化温度选择为 50℃,固化时间视 TPB 的用量和固化参数确定。

由表 5 的结果可知:TPB 含量在 0.006%、0.05% 时,推进剂常温、高温、低温力学性能重现性良好。

4 结 论

(1) 加入适量的 TPB,丁羟推进剂药浆仍有足够的适用期;TPB 的加入次序和方法对推进剂的工艺性能没有显著的影响,可以满足大型发动机装药对适用期的要求。

(2) TPB 是 HTPB-IPDI 推进剂有效的固化催化剂,加入适量 TPB 可以将 HTPB-IPDI 推进剂固化温度

从 70℃ 降低到 50℃,力学性能重现性良好。

(3) 加入 TPB 后,可以缩短 HTPB-IPDI 推进剂固化时间,固化时间随 TPB 含量和固化参数不同而有所变化。

(4) 对高燃速丁羟推进剂配方,固化催化剂的使用条件:TPB 含量为 0.006% ~ 0.05%,50℃ 固化 4 ~ 7 天。

参 考 文 献

- [1] 鲁国林等. 聚氨酯推进剂粘合剂体系固化催化研究 [C]. 98 中国聚氨酯年会论文集. 郑州.
- [2] William H G et al. Control of cure rate of polyurethane resin based propellants [P]. U. S. P 4 110 135, 1978.
- [3] Landers L C et al. ASRM propellant and igniter propellant development and process scale-up [R]. AIAA 93-2055, 1993.
- [4] Danieletal W D. Magnesium-neutralized clean propellant [R]. AIAA 91-2560, 1991.

(下转第 66 页)

β Secondary Transition of Nitrocellulose-Containing Gun Propellants

LUO Yun-jun, LUO Shan-guo, QIU Wu-lin, HU Guo-sheng

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The β secondary transition of 4 nitrocellulose-containing gun propellants is investigated by means of dynamic viscoelastic grapher DDV-VIII-EA. It is found that single-base, double-base, nitramine and nitroguanidine-based propellants all give an corresponding peak of β secondary transition. Compared with single-base propellant, the peak $\tan\delta$ of double-base propellant at its β secondary transition apparently increases, while those of nitramine-based and NGU-based propellants decrease at their β secondary transition. The experimental frequency shows little influence on the $\tan\delta$ at their β secondary transition. During aging test, the $\tan\delta$ at β secondary transition of nitramine-based propellant is larger than that of NGU-based, and the former decreases rapidly than the later, but after 600h, both $\tan\delta$ peaks are nearly closed to each other. The relationship of β secondary transition with impact fracture strength of the gun propellants is briefly discussed.

Key words: dynamic viscoelastic behavior; gun propellant; β secondary transition

(上接第 62 页)

Catalysis Effect of TPB on the Cure of HTPB-based High Burning Rate Propellant

LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The catalysis effect of triphenyl bismuth (TPB) on the cure of HTPB-based high burning rate propellant is investigated. The experimental results show that TPB can reduce the curing temperature and time of the said propellant without any negative effect on its processability and mechanical properties. It is found that the optimal dosage of TPB is in the range of 0.006% ~ 0.05% of the total weight of the propellant cured at 50°C for a week.

Key words: curing catalyst; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; triphenyl bismuth (TPB)