

文章编号: 1006-9941(2004)01-0052-04

双基推进剂用丁羟胶包覆层研制

邹德荣

(航天科工集团江河化工厂, 湖北 远安 444200)

摘要: 以端羟基聚丁二烯(丁羟胶, HTPB)、癸二酸二异辛酯、1,4-丁二醇、绢云母、甲苯二异氰酸酯(TDI)等为原材料,制备了双基药柱用包覆层。通过研究原材料的含量变化对包覆层力学和粘接性能的影响,优化出一种较为理想的包覆层配方(丁羟胶 100 g,癸二酸二异辛酯 15 g,绢云母 15 g,1,4-丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比值为3,异氰酸酯指数为1.20),用此配方包覆双基药柱,并进行了70℃老化试验及高低温试车。结果表明,该配方各项性能优良,包覆的药柱能够保证燃气发生器的正常工作。

关键词: 航天材料; 包覆层; 双基推进剂; 端羟基聚丁二烯

中图分类号: V512+.2

文献标识码: A

1 引言

某武器的控制系统采用双基推进剂的燃气发生器作为动力源,药柱端面燃烧,其侧面用环氧配方进行包覆。试车过程中发现有多发压强曲线异常,尤其在高温状态下,有一发发生了爆炸。故障分析认为是包覆层与双基推进剂的粘接强度较低,随着环境条件的变化,受应力应变的作用,界面容易发生脱粘,导致非正常燃烧。因此,必须提高界面的粘接强度。研究表明^[1-5],以HTPB/TDI为固化体系可以研制成力学性能良好的包覆用材料。提高界面粘接强度关键是要在材料之间形成化学键,HTPB/TDI包覆层中的活性基团NCO可以与双基推进剂中的H、OH基团产生反应,形成氨基甲酸酯基团,有利于提高界面粘接强度。本工作采用一步法制作工艺,以HTPB/TDI为固化体系,调整配方中的配合剂比例,研制一种工艺性能、力学和粘接性能优良的包覆层配方,以满足双基推进剂药柱的包覆要求,保证燃气发生器能正常工作。

2 试验部分

2.1 主要原材料

丁羟胶(HTPB),工业级,黎明化工研究院。甲苯二异氰酸酯(80/20,TDI),工业级,进口分装。1,4-丁

二醇,化学纯,上海试剂一厂。癸二酸二异辛酯,工业级,上海高桥化工厂。绢云母,工业级,徐州。

2.2 试样制作

将粘接试件表面用1#~3#硅砂进行喷砂处理,除去铁锈和氧化物,再用乙酸乙酯清洗干净,晾干后放于70℃下烘干2h。配方由丁羟胶、TDI、填料、增塑剂、扩链剂以及催化剂组成,将各组称量后混合,手工搅拌均匀,真空脱气。将料浆涂刷于粘接试件和双基推进剂表面,制成粘接试件。料浆制作的包覆层试片厚2mm。试件和试片均在70℃下固化10h。

2.3 性能测试

粘度测试的恒温水浴温度为25℃,每隔一定时间测试粘度,仪器采用日产BH型转子粘度计。试片和试件采用国产电子式材料拉伸机测定力学性能和粘接性能,试片测试标准为GB/T528-98,试件测试标准为GB/T13936-92。

3 结果与讨论

3.1 增塑剂含量的影响

为降低粘度,改善工艺性能,包覆层配方中加入适量的增塑剂。增塑剂必须与粘合剂有良好的相容性,对光、热稳定,挥发性低,迁移小。据此,选用了癸二酸二异辛酯作为增塑剂,并考察了增塑剂含量对包覆层性能的影响,试验结果见表1。

收稿日期: 2003-07-22; 修回日期: 2003-09-23

作者简介: 邹德荣(1969-),男,高级工程师,从事高分子材料研究。

表 1 癸二酸二异辛酯含量对包覆层性能的影响

Table 1 Effect of diisooctyl sebacate content on property of the liner

含量/g	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	粘接强度/MPa
0	0.87	120	0.54
5	1.24	180	0.77
10	1.46	220	1.12
15	1.79	250	1.44
20	1.57	260	1.02

注: 表 1 中包覆层配方为丁羟胶 100 g, 绢云母 10 g, 乙酰丙酮铁 0.1 g, 1,4-丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比值为 2, NCO 基团与 OH 基的摩尔比值(下称异氰酸酯指数)为 1.10。

由表 1 数据可知,随着癸二酸二异辛酯含量的增加,包覆层粘接强度和试片的力学性能逐步提高,当增塑剂含量超过 15 g 后,包覆层的粘接强度和拉伸强度降低。这与增塑剂的增塑原理有一定关系。当癸二酸二异辛酯含量增加时,可以大幅度地降低包覆层料浆的粘度,使各个组分能够充分地混合均匀与直接接触,有利于交联反应充分地进行,各项性能提高。达到一定含量后,扩大了分子间的接触距离,降低了分子间的氢键等作用,拉伸强度开始降低,断裂伸长率继续提高,同时过多的增塑剂容易产生迁移,渗透到粘接界面,从而导致粘接强度降低,观察试件,发现粘接破坏方式为界面破坏。最后,在 100 g 丁羟胶与其它原料组成的配方中,增塑剂癸二酸二异辛酯的含量选为 15 g。

3.2 扩链剂含量的影响

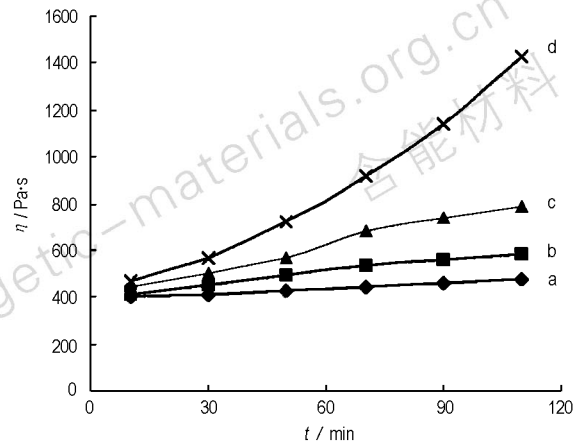
扩链剂的作用是增加分子链中的硬段含量,提高包覆层的内聚力,从而提高包覆层的力学性能和粘接强度。小分子扩链剂还会加快反应组分的反应速度。一般,扩链剂必须选用结构与粘合剂相类似的材料,以保证材料微相分离的顺利形成,1,4-丁二醇是一种比较适合于 HTPB 的扩链剂,1,4-丁二醇的含量对包覆层性能影响的试验结果见表 2 和图 1。图 1 中 a、b、c、d 四条曲线代表 n_1/n_2 分别为 1、2、3、4 时的结果。

表 2 1,4-丁二醇含量对包覆层性能的影响

Table 2 Effect of 1,4-butanediol content on property of the liner

n_1/n_2	拉伸强度/Pa	断裂伸长率/%	粘接强度/Pa
1	1.41	190	1.08
2	1.79	250	1.44
3	1.94	280	1.69
4	2.25	300	1.89

注: 包覆层配方为: 丁羟胶 100 g, 绢云母 10 g, 乙酰丙酮铁 0.1 g, 癸二酸二异辛酯 15 g, 异氰酸酯指数 1.10。 n_1 为 1,4-丁二醇的羟基摩尔数; n_2 为 100 g 丁羟胶的羟基摩尔数。

图 1 不同 n_1/n_2 时包覆层粘度与时间的关系曲线Fig. 1 Relation curves of the liner viscosity vs. time in different n_1/n_2

由表 2 的数据可知,随着 n_1/n_2 增加,即配方中 1,4-丁二醇含量的增加,有利于材料微相分离的形成,提高了包覆层的内聚力,包覆层粘接强度和力学性能逐步提高。

由图 1 的粘度变化曲线可知随着 1,4-丁二醇含量的增加,NCO 与 OH 的反应加快,导致包覆层料浆的粘度变化较快,当丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比值 n_1/n_2 大于 3 后,因粘度变化太快,操作性能已比较差,缺乏实用价值。

试验表明,1,4-丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比值选 3 为宜。

3.3 填料含量的影响

包覆层配方选用的填料不仅要求补强效果比较好,以提高包覆层的性能,还要求其是良好的触变剂。本配方中加入了不同的绢云母作为填料,试验结果见表 3。

表 3 绢云母含量对包覆层性能的影响

Table 3 Effect of mica content on property of the liner

含量/g	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	粘接强度/MPa
5	1.55	210	1.11
10	1.94	280	1.69
15	2.24	300	2.10
20	2.45	270	1.92

注: 包覆层配方中: 1,4-丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比值为 3,其它同表 2。

由表 3 数据可知,随着绢云母含量的增加,包覆层粘接强度和力学性能逐步提高。这说明,对丁羟聚氨酯

包覆层而言,绢云母是良好的补强性填料。当绢云母含量大于 15 g 后,包覆层料浆的混合比较困难,初始粘度较大,不利于包覆层的制作和施工,同时包覆层中的气孔比较多,拉伸强度虽然有所提高,但断裂伸长率和粘接强度开始下降。最后把绢云母的含量选为 15 g。

3.4 异氰酸酯指数的影响

由于环境以及原材料等因素的影响,对丁羟包覆层的异氰酸酯指数(NCO 与 OH 摩尔比值)进行调整,异氰酸酯指数对包覆层粘度的影响见图 2,对性能的影响见表 4。图 2 中 a、b、c、d、e 五条曲线代表异氰酸酯指数分别为 1.05、1.10、1.15、1.20、1.25 的结果。

表 4 异氰酸酯指数对包覆层性能的影响

Table 4 Effect of isocyanate index on property of the liner

异氰酸酯指数	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	粘接强度 /MPa
1.05	2.10	270	1.87
1.10	2.24	300	2.10
1.15	2.43	320	2.25
1.20	2.67	340	2.48
1.25	2.80	310	2.57

注: 包覆层配方同表 3。

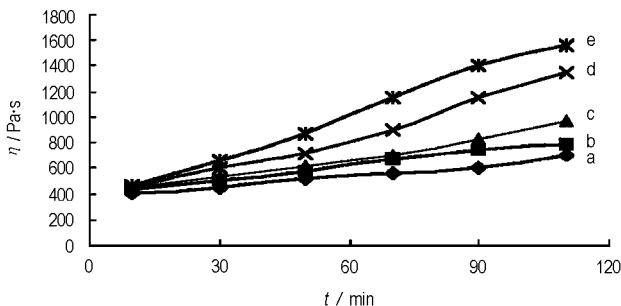


图 2 不同异氰酸酯指数时包覆层粘度与时间的关系

Fig. 2 Relation curves of the liner viscosity vs. time in different isocyanate index

由表 4 和图 2 可知,随着异氰酸酯指数的增加,即 TDI 含量增加,包覆层的初始粘度有所降低,粘度随时间的变化加快,尤其是异氰酸酯指数大于 1.20 后,使用期比较短,不利于施工;粘接强度和力学性能也逐步提高,当异氰酸酯指数大于 1.20 后,由于配方的交联密度变高,断裂伸长率开始下降。因此根据试验,异氰酸酯指数选为 1.20。

3.5 包覆层的加速老化试验

根据试验结果,确定了基本配方。为了验证配方设计的合理性,对包覆层进行了 70 °C 下的加速老化试验,结果见表 5。

表 5 加速老化对包覆层性能的影响

Table 5 Effect of aging on property of the liner

老化时间 /d	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	粘接强度 /MPa
0	2.67	340	2.48
7	2.83	370	2.55
14	2.83	380	2.60
35	2.80	370	2.54
70	2.67	350	2.50
105	2.66	350	2.45

注: 包覆层配方中异氰酸酯指数为 1.20,其它同表 4。

由表 5 的数据可知,试样和粘接试件经过 105 d 的老化试验,力学性能基本没有变化,粘接强度也比较稳定,观察界面,没有出现化学物质的迁移现象,表明材料的力学性能和粘接性能是非常稳定的。

3.6 药柱包覆与试车

采用优化配方分 3 个批次包覆 36 根药柱,每个批次 12 根,随机数据见表 6。由表中数据表明,随机数据稳定,与环氧包覆层比较,拉伸强度虽有所降低,但断裂伸长率及粘接强度显著提高。断裂伸长率的增加,可以更好地缓冲外界各种因素形成的应力、应变,较高的粘接强度可以防止界面脱粘的产生和扩展,这对提高界面的可靠性是非常有利的。同时随机抽取了 9 根药柱进行试车,其中 5 根的试车温度为 70 °C,4 根的试车温度为 -40 °C。试车结果表明,所有试车的 $p-t$ 曲线正常。

表 6 药柱包覆层随机测试数据

Table 6 Properties of the liner for the coated grains

批次	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	粘接强度 /MPa
1	2.88	350	2.40
2	2.76	360	2.37
3	2.80	360	2.46
环氧	3.21	140	1.22

4 结 论

经试验优选出一种较为理想的包覆层配方:丁羟胶 100 g,癸二酸二异辛酯为 15 g,绢云母 15 g,1,4-丁二醇与丁羟胶的羟基摩尔比为 3,以 TDI 为异氰酸酯,异氰酸酯指数为 1.20。试验表明其力学性能、粘接性能和工艺性能优良,可用于双基推进剂的包覆层。

致谢: 对支持本课题研究的武刚同志表示感谢。

参考文献:

- [1] 山西化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 51.
- [2] Huchand D S, Cooper S L. Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Elastomers [J]. *Polymer Eng Sci*, 1971, 11(5): 432.
- [3] 林惠文. 浇注型聚氨酯弹性体的组成结构对机械性能的影响[J]. 聚氨酯工业, 1987, (2): 11.
- [4] 林志勇. TDI 基聚氨酯软段结构与性能的关系研究[J]. 聚氨酯工业, 1997, 12(1): 16-18.
- LIN Zhi-yong. Study on the soft segment structure-property relationship of TDI-based polyurethanes [J]. *POLYURETHANE INDUSTRY*, 1997, 12(1): 16-18.
- [5] Cooper S L, Tobolsky A V. Viscoelastic response of polyurethane elastomer [J]. *Japan Polymer Sci*, 1966, (10): 183.

Development of HTPB Liner for Double-based Propellant

ZOU De-rong

(State Jianghe Chemical Plant, Yuan'an 444200, China)

Abstract: The liner for double-based propellant was prepared from HTPB, toluene diisocyanate, diisooctyl sebacate, 1,4-butanediol and mica. The effects of dosage of each material on the properties of bonding and mechanical were studied. The stability of the liner was carried out by aging test at 70 °C. The grains were coated by the liner and were tested in motor at high and low temperature separately. Results show that the bonding and mechanical properties of the liner can be affected by changing the dosage of toluene diisocyanate, diisooctyl sebacate, 1,4-butanediol and so on.

Key words: aerospace materials; liner; double-based propellant; HTPB

(上接 47 页)

4 结 论

(1) DNTF 是一种综合性能优越的新型高能炸药, 与少量 TNT 混合可作为熔铸的液相载体炸药。

(2) 以 DNTF 为载体的新型高能炸药基础配方, 其制造工艺简单易行, 装药密度高, 均匀性好, 能量大。

(3) 由于基础配方能量高, 可塑性强, 可根据产品需要随意进行能量调节。

(4) 对金属有独特的加速效能, 持续加速能力强, 对弹丸设计和战斗部设计有极其重要作用。

(5) 热安定性好, 但机械感度稍高, 通过适当降感即可满足使用要求。

参考文献:

- [1] Reich R F. Insensitive munition and energetic materials technology symposium[C], 1997, 1, 854.
- [2] 胡焕性, 张志忠, 肖川. 高能密度材料 DNTF 性能与应用研究[J]. 兵工学报, 待发表.

A New Melt-cast Explosive Formulation

WANG Qin-hui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: An eutectic composition consisting of high energy density material DNTF and TNT was investigated by the phase diagram. A DNTF/TNT composition with high DNTF percent (wt%) was selected as the basic liquid carrier. A melt-cast explosive mixture with detonation velocity of 8 800 g · cm⁻³ and explosive power of 159% TNT was developed. It could be used as the basic formula for shaped charge or fragmentation warhead.

Key words: physical chemistry; DNTF; melt-cast explosive; carrier explosive; formula; performance