

论国产丁羟粘合剂质量稳定的关键

岳 国 粹

摘 要

本文分析了应化所和黎明院研制的丁羟粘合剂的各项性能数据,找到了丁羟粘合剂的粘度与羟值等的变化规律,基本与R-45M丁羟粘合剂的相同。发现了国产丁羟粘合剂质量不稳定的症结,明确了合成质量稳定,重现性好的丁羟粘合剂,羟值指标 E_A 最好为 0.70 ± 0.05 ,与R-45M丁羟粘合剂的规格相同,粘度 $\eta_{30} \cdot C$ 为 50 ± 10 泊。但目前国产丁羟粘合剂的粘度偏高,还没有达到R-45M丁羟粘合剂的质量水平。

一、引 言

目前丁羟固体推进剂正在国内许多种实验发动机上应用。但同其他几种固体推进剂一样,也存在质量不够稳定,重现性较差的问题。这个问题不解决,势必影响丁羟固体推进剂的进一步推广和应用,以及现有实验发动机质量的提高。这是一个难题,美国在研究用R-45M丁羟粘合剂作固体推进剂时,在1973年以前,也曾遇到这个问题,出现过批与批之间的性能不重复^[1]。但近几年来很少报导,看来这个问题,美国已经解决。然而,美国究竟是怎样解决的?未见有关的资料报导。要解决国产丁羟固体推进剂的质量稳定,必须研究国产丁羟粘合剂的质量不稳定因素。考虑到国产丁羟粘合剂与R-45M丁羟粘合剂的合成路线相似,都用过氧化氢作引发剂,两种粘合剂应有许多相同点。所以,作者首先分析了R-45M丁羟粘合剂的各项性能数据,找到了R-45M丁羟粘合剂的粘度与羟值和分子量等的变化规律,从而揭开了合成丁羟粘合剂的秘密,找到了R-45M丁羟粘合剂质量稳定的关键^[2]。

本文采用前篇报告相同的分析方法,研究了应化所和黎明院研制的丁羟粘合剂的性能数据。得到了丁羟粘合剂的粘度与羟值和分子量等的变化规律,基本与R-45M丁羟粘合剂的相似。从而也揭开了合成国产丁羟粘合剂的秘密,找到了国产丁羟粘合剂目前出现质量不稳定,批与批之间的重现性较差的关键。同时指出:前篇报告所列R-45M丁羟粘合剂的各项规格指标,同样也适用于国产丁羟粘合剂。

二、实验结果和讨论

过氧化氢引发剂的不同用量和加入方式,不同的聚合温度,出料方式和纯制方法对丁羟粘合剂的粘度,羟值和分子量的影响,应化所的实验结果见表1,图1和2^[3、4]。黎明院的实验结果见表2,图3和4^[5]。现讨论如下:

1. 应化所和黎明院合成的丁羟粘合剂的粘度随羟值的变化规律相同(见图1和3)。当羟值 E_A 大于0.65毫克当量/克时,丁羟粘合剂的粘度随羟值增大而逐渐变小。亦即合成羟值 E_A 大于0.65的丁羟粘合剂,质量容易稳定。当羟值 E_A 小于0.45毫克当量/克时,丁羟粘合剂的粘度随羟值增大而显著增大。亦即合成羟值 E_A 小于0.45的丁羟粘合剂,质量不易稳定。

表 1 丁羟粘合剂的不同分子量、羟值与粘度的关系 (应化所)

编 号	Mn	羟 值 mq/g	粘 度 η (泊)		备 注
			40℃	25℃	
69	5700	0.357	345	775	连续减速补加引发剂, 117℃反应 6 小时, 直接蒸馏纯制。
70	5300	0.354	327	761	
71	4400	0.450	196	477	
72	4100	0.453	183	446	
76	3800	0.533	124	250	
77	3800	0.503	146	331	
73	3500	0.607	94	217	
74	2900	0.785	86	194	
75	2000	1.053	45	97	
76	2100	1.035	43	92	
25—26	7000	0.373	451	921	同上, 六次洗涤纯制。
29—30	7000	0.379	486	1065	
31—32	7400	0.387	512	1081	
1	8100	0.242	1038	2450	一次加引发剂, 117℃ 反应 5 小时。
2	6100	0.331	406	903	
3	4600	0.460	198	424	
4	3000	0.672	85	202	
5	2000	1.036	41	104	
6	1500	1.500	47	117	
7	7500	0.296	560	1209	一次加引发剂, 125℃ 反应 3 小时。
8	6000	0.371	184	403	
9	4900	0.466	160	355	
10	3100	0.735	72	171	
11	2500	0.880	75	222	
12	2200	1.130	50	106	

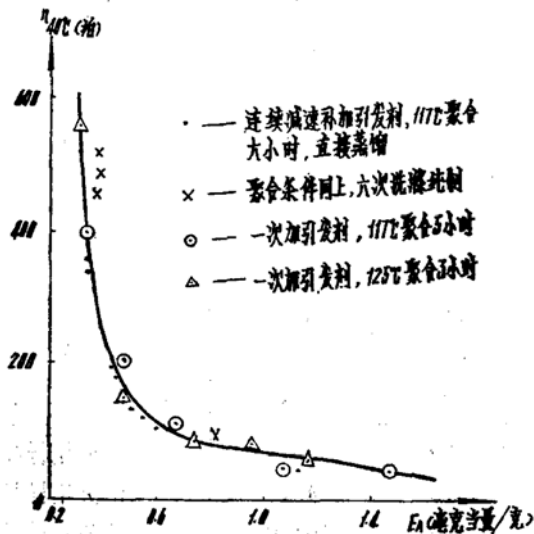


图 1 丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40}^{\circ}\text{C}$ 与羟值 E_A 的关系

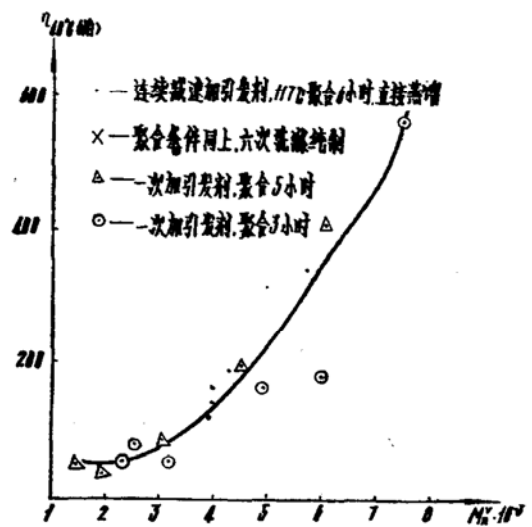


图 2 丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40}^{\circ}\text{C}$ 与数均分子量 M_n 的关系

当羟值 E_A 在 0.45 到 0.65 之间, 丁羟粘合剂的质量稳定程度, 则介乎这两者之间, 也不是很理想的。由此可以得出结论: 合成质量稳定的、重现性好的丁羟粘合剂, 羟值指标规定在 0.65 以上是关键。这个规律, 基本与 R-45M 丁羟粘合剂的相同。R-45M 丁羟粘合剂的规格, 羟值指标 E_T 规定为 0.75 ± 0.05 (相当 E_A 为 0.70 ± 0.05) 毫克当量/克, 同样适用于国产丁羟粘合剂。

2. 应化所和黎明院合成的丁羟粘合剂的粘度随分子量的变化规律也基本相同 (见图 2 和 4)。当数均分子量 M_n^V 小于 3200 时, 丁羟粘合剂的粘度随分子量降低而变小。亦即合成数均分子量小于 3200 的丁羟粘合剂, 质量容易控制。当数均分子量大于 4500 时, 丁羟粘合剂的

表 2 丁羟粘合剂的分子量、羟值与粘度的关系 (黎明院)

编 号	M_n^V	M_n^G	M_w^G	羟 值 mq/g	粘 度 泊 40℃	备 注
7909	4890	4520	7440	0.441	105	中羟值
7911	3490	3870	7240	0.586	67.5	中羟值
7912	3000	3810	6860	0.588	61	中羟值
8003	4640	4600	7250	0.483	90	中羟值
8005	4890	4780	8170	0.471	105	中羟值
80019	3910	4000	6790	0.568	75	中羟值
80092	4600	4180	7330	0.495	100	中羟值
80093	3850	3810	6770	0.487	75	中羟值
80094	3850	4300	7370	0.520	68	中羟值
80095	4990	4300	7620	0.489	78	中羟值
80096	4940	4360	7020	0.529	65	中羟值
80134	4510	4270	7920	0.538	82	中羟值
80137	4550	4320	6840	0.509	84	中羟值
80138	4640	4400	7830	0.528	81	中羟值
80146	4940	—	—	0.540	68.5	中羟值
80143	4260	4270	7920	0.531	70.0	中羟值
80145	4300	4150	7050	0.527	84.0	中羟值
012	3900	4500	10610	0.532	122.6	中羟值
023	5140	5500	9460	0.404	293	低羟值
025	4760	5530	10460	0.391	272	低羟值
026	4520	5350	9110	0.380	231	低羟值
80012	2700	3120	6420	0.777	35	高羟值
80013	3040	3230	6130	0.777	48	高羟值
018	3030	3420	6140	0.713	33.3	高羟值
019	3830	3190	5320	0.667	35.1	高羟值
021	2840	3130	5920	0.699	36.7	高羟值
80001	3741	—	—	0.609	58.6	测试公用样品
80903	3202	—	—	0.675	45.5	测试公用样品
80909	4900	—	—	0.455	101.0	测试公用样品

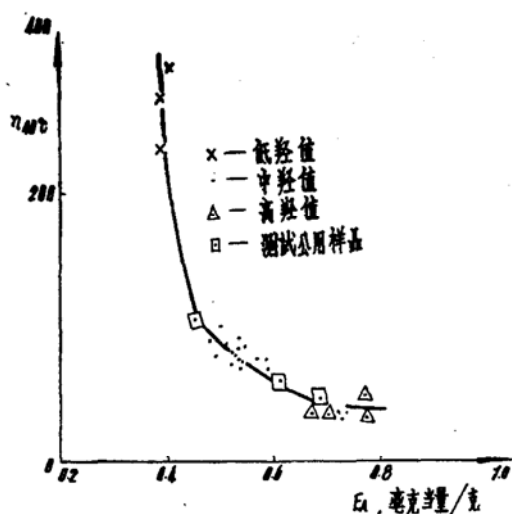


图3 丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 与羟值 E_A 的关系

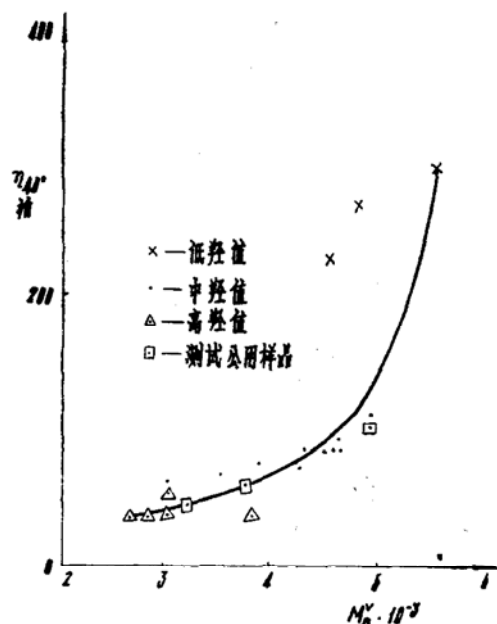


图4 丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 与数均分子量 M_n 的关系

粘度随数均分子量增大而增大。亦即合成数均分子量大于4500的丁羟粘合剂，质量不易稳定。当数均分子量在3200到4500之间，丁羟粘合剂的质量稳定程度，则介乎这两者之间，也是不理想的。由此可以得出结论：合成质量稳定的、重现性好的丁羟粘合剂，规定数均分子量指标在3200以下是关键。这个规律，与R-45M丁羟粘合剂的基本相同。R-45M丁羟粘合剂的规格，数均分子量指标规定在2700~3000，同样也适用于国产丁羟粘合剂。

由图1到4还可看出：丁羟粘合剂的粘度与羟值和分子量的关系很相似。在羟值和分子量相同的条件下，例如 E_A 为0.65， M_n 为3000，应化所研制的丁羟粘合剂的粘度， $\eta_{40} \cdot C$ 约为80泊。黎明院研制的丁羟粘合剂的粘度， $\eta_{40} \cdot C$ 约为50泊。黎明院的丁羟粘合剂的粘度虽

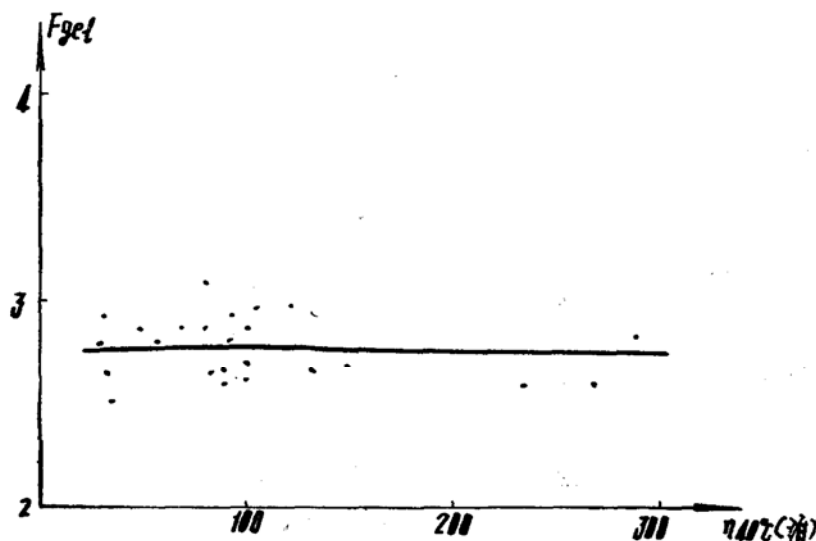


图5 丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 与凝胶官能度的关系

比应化所研制的小，但与R-45M丁羟粘合剂的粘度指标， $\eta_{30} \cdot C$ 规定为 50 ± 10 泊相比则偏高，都没有达到R-45M丁羟粘合剂的水平。这可能是由于聚合条件和纯制方法不同而产生的，还须作进一步研究。

3. 图5表示黎明院生产的丁羟粘合剂的粘度与凝胶点官能度(F_{gel})的关系。由此看出：丁羟粘合剂的凝胶点官能度随粘度增大而变化很小。粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 在30到

300泊之间, F_{gel} 在 2.8 ± 0.3 之间波动, 也与R-45M丁羟粘合剂的粘度与 F_{gel} 的变化规律相似。但国产丁羟粘合剂的 F_{gel} 偏高, 可能是由于测定的方法不同所致。

4. 图6表示黎明院生产的57批丁羟粘合剂的粘度与羟值的关系〔6〕。图7表示抚顺化工二厂生产的129批丁羟粘合剂的粘度与羟值的关系〔6〕。图中 $\otimes/19$ -表示19批丁羟粘合剂粘度的算术平均值, 下面的数字均为批数。个别批号的粘度高或低, 在点的旁边注明了生产批号。黎明院和抚顺化工二厂生产的丁羟粘合剂没有全面统计, 图6和7可能不全面, 不能全面反映两个单位生产的丁羟粘合剂的真实情况, 但也说明如下问题:

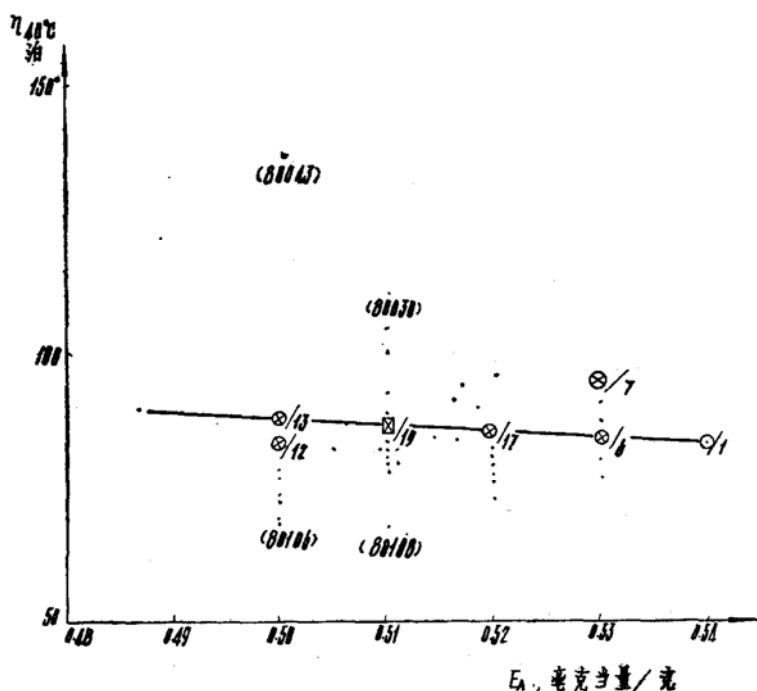


图6 黎明院57批丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 与羟值 E_A 的关系 $\otimes/13$ -13批的算术平均值

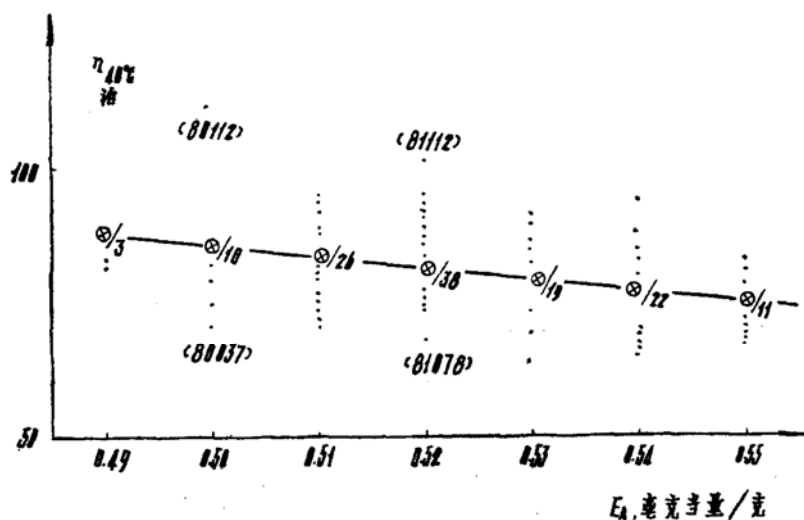


图7 抚顺化工二厂129批丁羟粘合剂的粘度 $\eta_{40} \cdot C$ 与羟值 E_A 的关系 $\otimes/3$ -3批的算术平均值

①羟值 E_A 为 0.50 到 0.54 毫克当量/克的丁羟粘合剂的粘度, 重现性较差, 批与批之间的波动范围较大。证明上述丁羟粘合剂的粘度与羟值的变化规律, 羟值规定在这个范围内, 丁羟粘合剂的质量稳定性, 重现性, 的确是不理想的。用这种规格的丁羟粘合剂作固体推进剂, 质量稳定是有困难的。

② 在羟值相同的条件下比较黎明院和抚顺化工二厂生产的丁羟粘合剂的粘度变化范围和其平均值, 黎明院的都大于抚顺化工二厂。说明抚顺化工二厂生产的丁羟粘合剂, 批与批之间的变化范围小, 重现性较好。

三、结 语

本文分析了应化所和黎明院研制的丁羟粘合剂的各项性能数据, 找到了丁羟粘合剂的粘度与羟值, 分子量和凝胶点官能度等的变化规律, 基本与 R-45M 丁羟粘合剂的相同。从而揭示了合成国产丁羟粘合剂的秘密和其质量不稳定的症结; 明确了合成质量稳定, 重现性好的丁羟粘合剂, 羟值指标 E_A 最好为 0.70 ± 0.05 毫克当量/克, 与 R-45M 丁羟粘合剂的规格相同, 粘度 $\eta_{30 \cdot C}$ 为 50 ± 10 泊。但目前国产丁羟粘合剂的粘度偏高, 还没有达到 R-45M 丁羟粘合剂的质量水平。

参 考 文 献

1. W.E.Baumgartner, G.E.Myers, AD-760579(1973)
2. 岳国粹, 揭开合成 R-45M 丁羟粘合剂的秘密, 推进技术第 2 期, 1983 年。
3. 刘长太等, 端羟基液体聚丁二烯的合成, 应化所, 1978 年。
4. 杨震等, 合成端羟基液体聚丁二烯的扩大试验, 应化所, 1978 年。
5. 李谨卫和徐家明等, 黎明院丁羟粘合剂的使用性能的研究, 42 所, 1981 年。
6. 7416 厂提供。