

复合固体推进剂和胶粘剂的 固化剂交联范围

杨可喜

(上海航天局806研究所)

摘要: 固化剂的当量比为反应初始时总固化剂基团数对总粘合剂基团数之比,它是决定复合固体推进剂和胶粘剂性能的重要参数。本文根据聚合物结构的网络理论导得了固化剂交联范围预测关系式。大量实践结果表明:当固化聚合物形成网络结构时,所有的当量值均在交联范围内,该范围比预聚物粘合剂的凝胶化范围要窄。

主题词: 复合推进剂, 粘接剂, 聚合物, 固化, 交联, 聚合物凝胶化, 计算方法

一、引言

复合固体推进剂和很大一部分胶粘剂是通过官能团反应形成三维网络结构的大分子而生成的。网络结构形成过程称为交联反应或固化反应。显然,固化物的性质决定于不同粘合剂和固化剂类型外,固化剂用量起着很大作用。

为满足固体火箭发动机对推进剂药柱的力学性质要求,作为复合固体推进剂母体的粘合剂经固化反应后应形成交联网络结构。虽然要求粘合剂分子的官能度应大于2,但通过固化剂用量的变化可得到线型或交联的固化物^[1]。我国科技工作者通过凝胶化理论研究提出了热固型树脂的固化理论^[2],曾对复合固体推进剂和胶粘剂的生产控制和产品研究起到了应有的作用。本文从Franch^[3、4]网络结构理论出发,导得了交联固化反应的交联范围,发现了凝胶和交联不是同一个概念。从凝胶点到起始交联点之间是高分子从线型到体型结构的过渡区。本发现对复合固体推进剂和胶粘剂的质量控制、配方计算提供了一项实用的方法。

二、双组分粘合剂体系的凝胶化范围^[2、5]

设 A_0 为粘合剂分子, a 为粘合剂 A 的反应官能度; B_0 为固化剂分子, b 为固化剂 B 的反应官能度; P_a 和 P_b 分别表示分子 A 和 B 的反应程度。在凝胶化反应中,分子 A 与 B 反应后再同 A 分子反应而重现,其重现系数 α 为:

$$\alpha = (a-1)(b-1)P_a \cdot P_b$$

当 $\alpha = 1$ 时为凝胶化临界条件,即

$$(a-1)(b-1)P_a \cdot P_b = 1 \quad (1)$$

根据等当量反应有:

$$P_a = rP_b \quad (2)$$

其中当量比 r 定义为:

$$r = \frac{b \cdot n_b}{a \cdot n_a}$$

式中 n_a 、 n_b 分别为粘合剂和固化剂的克分子数。(2)式代入(1)式有:

$$r = 1/(a-1)(b-1)P_b^2$$

因为 $P_b^2 \leq 1$, 所以

$$r = 1/(a-1)(b-1)P_b^2 \geq 1/(a-1)(b-1) \quad (3)$$

由(2)式 $P_b = P_a/r$ 代入(1)式可得:

$$r = (a-1)(b-1)P_a^2$$

由于 $P_a^2 \leq 1$, 所以

$$r = (a-1)(b-1)P_a^2 \leq (a-1)(b-1) \quad (4)$$

由(3)和(4)式有:

$$1/(a-1)(b-1) \leq r \leq (a-1)(b-1) \quad (5)$$

式中 a 、 b 为数均官能度^[6]。

三、双组分粘合剂体系的交联范围

根据Franch交联反应网络理论^[8, 4], 在 A_a 和 B_b 反应中设:

$$M_a = a \cdot E_a \quad M_b = b \cdot E_b \quad X_d = X/W \quad W = n_a \cdot M_a + n_b \cdot M_b$$

其中:

M_a 、 M_b 分别为粘合剂、固化剂的分子量;

E_a 、 E_b 分别为粘合剂、固化剂的当量;

X 为网络中支化克分子数;

X_d 为每克支化克分子数 (称交联度);

W 为粘合剂体系重量。

假设 $a > 2$, $b > 2$, 当每个分子反应2个官能团后剩余的官能团起支化反应, 则有支化点克分子数为:

$$X = (a-2) \cdot n_a + (b-2) \cdot n_b \quad (6)$$

每克支化点克分子数为:

$$X_d = \frac{(a-2) \cdot n_a + (b-2) \cdot n_b}{W} \quad (7)$$

M_a , M_b , W 各式代入(7)式简化后得:

$$X_d = \frac{1}{E_a + rE_b} \left(\frac{(a-2)}{a} + \frac{r(b-2)}{b} \right) \quad (8)$$

当 $r < 1$ 时, 固化剂不足, 可供反应的粘合剂官能团数为 $b \cdot n_b$, 粘合剂的有效反应官能团数根据数均官能度定义为 $b \cdot n_b / n_a = r \cdot a$ 代入方程(8)中的 a , 经整理得:

$$X_d = \frac{2}{E_a + rE_b} (r - 1/a - r/b) \quad (9)$$

当 $r > 1$ 时, 粘合剂不足, 固化剂过剩, 固化剂反应的官能团数等于粘合剂反应的官能团数为 $a \cdot n_a$, 固化剂官能度为 $a \cdot n_a / n_b$, 根据当量定义有 $a \cdot n_a / n_b = b/r$ 代入(8)式中的 b , 经整理得:

$$X_d = \frac{2}{E_a + rE_b} (1 - 1/a - r/b) \quad (10)$$

由方程(9), 当 $X_d \rightarrow 0$ 时有:

$$(r - 1/a - r/b) \geq 0$$

$$\text{得: } r \geq \frac{b}{a(b-1)} \quad (11)$$

由方程(10), 当 $X_d \rightarrow 0$ 时有

$$(1 - 1/a - r/b) \geq 0$$

$$\text{得: } r \leq b(a-1)/a \quad (12)$$

由方程(11)、(12)得交联范围为:

$$b/a(b-1) \leq r \leq b(a-1)/a \quad (13)$$

四、讨 论

1. 线型结构到交联结构的过度区

由于 $a \geq 2$ 、 $b \geq 2$, 不难证明:

$$b/a(b-1) \geq 1/(a-1)(b-1) \quad (\text{当 } r < 1)$$

$$b/a(a-1) \leq (a-1)(b-1) \quad (\text{当 } r > 1)$$

所以有:

$$1/(a-1)(b-1) \leq b/a(b-1) \leq r \leq b(a-1)/a \leq (a-1)(b-1) \quad (14)$$

由(14)式可知, 在固化过程中存在着从凝胶到交联的过渡区。令 r_c 、 r_g 分别为临界交联点和临界凝胶点, 则前后交联点和凝胶点为:

$$r_c' = b/a(b-1) \quad (\text{当 } r < 1) \quad (15)$$

$$r_c'' = b(a-1)/a \quad (\text{当 } r > 1)$$

和

$$r_g' = 1/(a-1)(b-1) \quad (\text{当 } r < 1) \quad (16)$$

$$r_g'' = (a-1)(b-1) \quad (\text{当 } r > 1)$$

设 σ' 和 σ'' 分别表示前过渡区和后过渡区, 则其大小为:

$$\sigma' = r_c' - r_g' = \frac{b(a-1) - a}{a(a-1)(b-1)} \quad (17)$$

$$\sigma'' = r_g'' - r_c'' = \frac{(a-1)[a(b-1) - b]}{a}$$

以上分析可知: 为使粘合剂体系得到交联结构, r 值必须在交联范围内; 而要得到线型结构, r 值应在凝胶范围以外。在粘合剂官能度为2时, 不同官能度固化剂下, 随当量比 r 的

变化对各物性区大小的影响如图 1 所示；在固化剂官能度为 2 时，不同官能度粘合剂下，随当量比变化对各物性区大小的影响如图 2 所示。由图可知，在不同官能度下，随当量比增加，前过渡区变化较小，后过渡区变化较大。不同官能度粘合剂固化时比不同官能度固化剂固化时其交联范围要小。

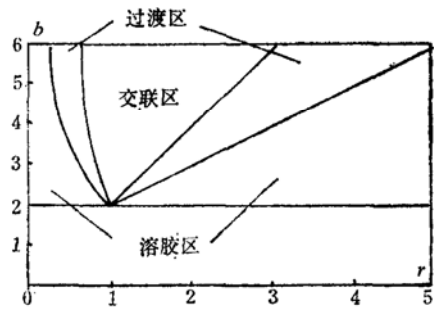


图 1 当粘合剂官能度为 2 时，不同官能度固化剂对各物性区大小的影响

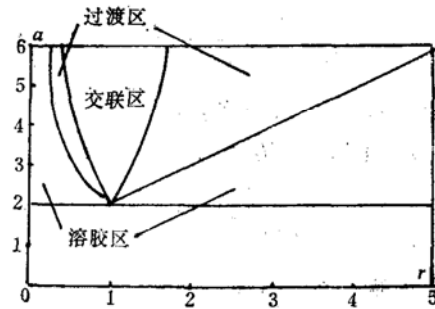


图 2 当固化剂官能度为 2 时，不同官能度粘合剂对各物性区大小的影响

为清楚起见，当粘合剂官能度为 2，固化剂官能度为 3 时，各物性区随固化剂用量的变化如图 3 所示。



图 3 固化物性能随固化剂用量变化示意图

2. 交联范围的应用

表 1 列出了聚醚和聚酯型推进剂及胶粘剂的固化剂用量。表 2 为聚丁二烯型推进剂粘合剂体系的固化剂用量范围。表 3 为 E₄₄ 环氧树脂胶粘剂用胺类固化剂的用量范围。表 4 为 E₅₁ 环氧树脂用酸酐类固化剂的用量范围。

表 1 聚醚、聚酯体系固化剂的 r 值

序号	粘 合 剂	固 化 剂	凝 胶 范 围	交 联 范 围	实 际 用 量
1	聚环氧丙烷	TDMI	0.52—1.93	0.68—1.30	0.99
2	聚环氧丙烷四氢呋喃	TDI	0.56—1.78	0.72—1.28	1.05—1.15
3	端羧基聚酯	MAPO	0.36—2.76	0.65—1.80	0.92—1.60

注：聚环氧丙烷 $a = 2.97$ TDI (甲苯二异氰酸酯) $b = 2.0$
 聚环氧丙烷四氢呋喃 $a = 2.78$ MAPO (三(1-甲基氮丙啶)氧化磷) $b = 3.3$
 端羧基聚酯 $a = 2.2$
 TDMI (三甲基六次甲基二异氰酸酯) $b = 1.98$
 除序号 2 外，其余来源于文献〔4〕

表2 聚丁二烯粘合剂体系的固化剂 r 值

序号	粘 合 剂	固 化 剂	凝 胶 范 围	交 联 范 围	实 际 用 量
1	聚丁二烯丙烯酸	EP618	0.83—1.20	0.91—1.09	0.98—1.00
2	端羧基聚丁二烯	MAPO	0.36—2.76	0.65—1.80	1.00—1.10
3	端羟基聚丁二烯	TDI	0.65—1.53	0.79—1.21	0.86—0.88
4	端羟基聚丁二烯	IPDI	0.65—1.53	0.79—1.21	0.97—1.00

注：聚丁二烯—丙烯酸 $a = 2.2$

EP618 (液体双酚A环氧树脂)

$b = 2$

端羧基聚丁二烯 $a = 2.2$

IPDI (异佛尔酮 = 异氰酸酯)

$b = 2$

端羟基聚丁二烯 $a = 2.53$

除序号1.3外, 来源于文献(4)

表3 E₄₄环氧树脂胶粘剂胺类固化剂 r 值^[5]

序号	固 化 剂	凝 胶 范 围	交 联 范 围	实 际 用 量
1	乙 二 胺	0.33—3.00	0.67—2.00	0.91—1.21
2	二 乙 烯 三 胺	0.25—4.00	0.63—2.50	0.88—1.21
3	三 乙 烯 四 胺	0.20—5.00	0.60—3.00	0.96—1.35
4	己 二 胺	0.33—3.00	0.67—2.00	0.94—1.18
5	间 苯 二 胺	0.33—3.00	0.67—2.00	1.18—1.35
6	间 苯 二 甲 胺	0.33—3.00	0.67—2.00	1.08—1.35
7	4,4'-二胺基二苯甲烷	0.33—3.00	0.67—2.00	1.15—1.34
8	β -羟乙基乙二胺	0.33—3.00	0.67—2.00	1.40—1.58
9	氰乙基二乙烯三胺	0.33—3.00	0.67—2.00	1.46—1.75
10	N-(β 氨基)乙基吡嗪	0.33—3.00	0.67—2.00	1.06

表4 E₅₁环氧树脂胶粘剂酸酐类固化剂 r 值^[5]

序号	固 化 剂	凝 胶 范 围	交 联 范 围	实 际 用 量
1	均苯四甲酸酐	0.33—3.00	0.67—2.00	1.88—2.30
2	桐油酸酐	0.20—5.00	0.60—3.00	2.32
3*	顺丁烯二酸酐	1.00	1.00	1.39—1.86
4*	邻苯二甲酸酐	1.00	1.00	2.31
5*	十二烷基顺酐	1.00	1.00	2.2—3.06

* 生成线性结构的热塑性产物

由表 1—4 可看出, 复合固体推进剂及热固型胶粘剂的固化剂用量均在计算的交联范围内。

3. 粘合剂固化体系配方计算

根据以上论述, 如已知粘合剂和固化剂的官能度和分子量(或它们的基团当量)就可得到交联固化产物的各组分实际用量, 计算式推导如下:

把 $W_a = n_a \cdot M_a$ 和 $W_b = n_b \cdot M_b$ 代入(2)式 r 中得:

$$W_b = r \frac{a \cdot M_b}{b \cdot M_a} \cdot W_a \quad (18)$$

因交联范围为

$$r = (r_c' \sim r_c'')$$

结合(15)式代入(18)式简化后得:

$$W_b = \left[\frac{1}{(b-1)} \sim (a-1) \right] \frac{M_b}{M_a} \cdot W_a \quad (19)$$

给定粘合剂重量 W_a 就可计算出固化剂 W_b 的用量范围。同理, 可得到线型结构胶粘剂配方固化剂用量范围:

$$W_b = \left[0 \sim \frac{1}{(a-1)(b-1)} \right] \frac{a \cdot M_b}{b \cdot M_a} \cdot W_a \quad (\text{当 } r < 1) \quad (20)$$

$$W_b = \left[(a-1)(b-1) \sim \infty \right] \frac{a \cdot M_b}{b \cdot M_a} \cdot W_a \quad (\text{当 } r > 1)$$

五、结 论

1. 本文导得的液体官能聚合物粘合剂的交联范围, 与以往导得的凝胶化范围概念不同, 并发现凝胶和交联之间有一个过渡区, 过渡区大小直接受粘合剂系统的官能度影响。

2. 大量实践证明, 对复合固体推进剂和热固性胶粘剂的固化剂用量均在交联范围内, 而线型结构胶粘剂则在凝胶范围以外。本文提出了交联和线性结构粘合剂配方计算方法, 这对复合固体推进剂和胶粘剂的产品质量控制及产品开发有重要的现实意义。

3. 对固化剂用量在前后过渡区而得到的固化产物的性能和用途, 有待今后进一步研究。

参 考 文 献

- (1) Flory, P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- (2) 唐敦庆, 岳国粹: 热固型树脂固化理论, 中科院长春应化所(内部资料), 1964.
- (3) Franch, D.M., Macromol. J.: Sci-Chem A₅(6), 1123 (1971).
- (4) Franch, D.M., Macromol. J.: Sci-Chem A₈(3), 533 (1974).
- (5) 杨可喜: 《高分子通讯》, 1980年, 第4期。
- (6) 岳国粹: 《推进技术》, 1986年, 第1期, 48~66页。
- (7) 贺曼罗编: 《胶粘剂及其应用》, 中国铁道出版社, 北京, 1987年。

ydantoin(DHE).

Keywords: Composite propellant, Nitramine, Coupling agent, Mechanical property

CROSS-LINKING RANGE OF CURING AGENT IN COMPOSITE SOLID PROPELLANTS AND ADHESIVE

Yang Kexi

(Shanghai Bureau of Astronautics, 806th Research Institute)

Abstract: The equivalent ratio of curing agent, defined as the ratio of the total number of curing agent groups initially present to the total number of binder groups initially present, is probably the most important parameter that determines the properties of composite solid propellant and adhesive. A prediction formula of equivalent value of cross-linking of curing agent is obtained based on network theory of polymer in this paper. The experimental results show that all equivalent value is within the range of crosslinking of curing agent, when cured polymer into network structure. Its range is narrower than gelation range of prepolymer.

Keywords: Composite propellant, Adhesive, Polymer, Curing, Crosslinking, Gelation, Calculation method

EXPERIMENTAL RESEARCH ON AGGLOMERATION- COMBUSTION OF ALUMINIUM RELATIVE TO COMBUSTION RATE OF PROPELLANTS AND CATALYST

Li Shufen Hu Yonghan

(University of Science and Technology of China)

Jin Leji

(Red-Star Chemical Institute)

Abstract: In this paper the relations between combustion rate of aluminized propellant and agglomeration-combustion of aluminium were investigated by various experimental techniques. The experimental results indicate that high component of catalyst is not beneficial to combustion. It is also indicated that combustion rate