

端羟基粘合剂交联官能度的测定

杨可喜 叶兴泉

(航空航天部806所)

摘要: 提出了一种测定复合固体推进剂粘合剂官能度的新方法。该方法是根据 French 的聚合物网络结构理论。在羟基粘合剂和二异氰酸酯反应中对不同的当量比测定了交联度,然后把交联度外推到 0 得到临界交联点 r_c 。最后由 r_c 计算出交联官能度。同时给出了用别的方法测定结果的比较资料。

主题词: 推进剂粘合剂, 交联, 测定

CROSSLINK FUNCTIONALITY MEASUREMENTS OF HYDROXYL TERMINATED BINDER

Yang Kexi Ye Xingquan

(The 806th Research institute)

Abstract: A new method for functionality measurement of hydroxyl terminated binder in composite solid propellant is presented. The method is based on a network theory of polymer proposed by French, with varying in equivalent ratio, the crosslinking density is determined.

By reaction of hydroxyl binder with diisocyanate. Then, a critical crosslink point r_c can be obtained by extrapolating crosslink density to zero. Finally, functionality is calculated from r_c .

The data from other measuring method are also given for comparison.

Keywords: Propellant binder, Crosslinking, Determination

一、引 言

用二异氰酸酯固化的端羟基粘合剂在复合固体推进剂中得到了广泛的应用。羟基官能度

是确定交联聚合物机械性质的重要参数。官能度通常可通过数均分子量和当量重量来计算,但由于预聚物粘合剂分子量测定误差太大,使得到的官能度不能正确描述网络结构。多年来利用Stockmayer^[1]的双组分凝胶化关系式测定了凝胶官能度^[2]。凝胶点的判断是用流动粘度法,而凝胶点时的反应程度由红外光谱测定。文献[3、4]报道了固化剂临界当量比测定法。但由于凝胶化反应中基团反应是不完全的^[5],所以用临界当量法测得的官能度往往偏低。同时,凝胶官能度是由凝胶点求得的,它并非由临界交联点确定,因此至今凝胶官能度并未与固化物的物理机械性能建立确切的相关方程。French^[6]从网络理论出发建立了交联度和官能度的数字关系。Oberth^[4]企图利用临界交联点时的固化剂克当量比确定数均官能度,但他的实验方法测得的是凝胶点而不是临界交联点。实验证明只有临界交联点才是复合固体推进剂产生强度的起点^[7]。本文对两种端羟基粘合剂采用溶胀压缩法^[8、9]测定了不同当量比下的交联密度,交联密度对当量比作图,并用外推法求得交联度为零时的临界当量比,再利用网络理论推导得的关系式求得粘合剂的数均官能度,我们称它为交联官能度。

二、测定原理

根据French^[6]导得的网络结构聚合物交联度值,当 $r < 1$ 时为:

$$X_d = \frac{2}{E_p + rE_e} (r - r/f_e - 1/f_p) \quad (1)$$

式中

f_p 和 f_e 分别为粘合剂和固化剂的官能度;

E_p 和 E_e 分别为粘合剂和固化剂的当量;

$r = n_e f_e / n_p f_p$ 为固化剂与粘合剂当量比;

n_p 和 n_e 分别为粘合剂和固化剂克分子数。

由于 $E_p \gg E_e$, 方程(1)可表示为:

$$X_d \approx \frac{2}{E_p} (r - r/f_e - 1/f_p) \quad (2)$$

由(2)式可知,当 $r < 1$ 时,交联度与当量比 r 近似成线性关系。

当 $X_d \rightarrow 0$ 时有 $(r - r/f_e - 1/f_p) \rightarrow 0$

$$\text{得 } r \rightarrow \frac{f_e}{f_p(f_e - 1)} \quad (3)$$

在临界交联点 r_c 时有:

$$f_e = \frac{f_p}{r_c(f_e - 1)} \quad (4)$$

用已知官能度 f_e 的异氰酸酯对端羟基粘合剂进行固化反应,在不同 r 值时的固化物测定其交联密度。作交联度随 r 的变化图,并用外推法使 $X_d \rightarrow 0$,求得临界交联点 r_c 。将 r_c 代入方程(4)计算出粘合剂的交联官能度 f_e 值。

三、测定步骤

1. 原料

三羟基环氧丙烷四氢呋喃共聚物(简称聚醚胶), 上海试剂厂;

端羟基聚丁二烯(简称丁羟胶), 抚顺化工二厂;

甲苯二异氰酸酯, 大连染化厂;

乙酰丙酮铁 2% 甲苯溶液。

2. 仪器

交联度测定仪(溶胀压缩法), 本所加工;

样模(聚四氟乙烯或不锈钢材料);

读数显微镜。

3. 操作

1) 根据预先给定的 r 值计算出端羟基粘合剂和甲苯二异氰酸酯用量。把称量好的二种物料混合并加入每20克试料一滴的乙酰丙酮铁溶液, 在60℃混均并抽空脱气, 然后浇注入样模孔中, 于60℃固化5天脱出试样, 每次制样不少于5只。

2) 用读数显微镜测出试样高 h 和直径 d 并计算出底面积 A_0 。放入苯中溶胀5天, 取出凉干后用压缩形变法^[8]测定交联度 X_d 值。

3) 数据处理, 作 $X_d \sim r$ 图, 以 $X_d \rightarrow 0$ 求得 r_c 值, 或 X_d 对 r 建立回归线性方程, 当 $X_d = 0$ 求得 r_c 值。

4) 由方程(4)求得 f_c 值。

四、结果与讨论

1. 聚醚胶官能度测定

三羟基聚醚胶不同当量比下的交联度值如表1所示。

以上结果回归方程为:

$$X_d = 200r - 149.5 \quad \text{相关系数为} 0.988$$

当 $X_d = 0$ 得 $r_c = 0.7475$ 。

$f_c = 2$ 和 r_c 值代入方程(4) 得 $f_c = 2.676$ 。

对790135批聚醚胶进行了多次测定, 其结果列于表2。测得交联官能度平均值为2.782, 标准偏差 $\sigma = 0.056$, 标准偏差系数 $K\alpha = 0.020$ 。

各批聚醚胶的交联官能度与化学测定当量和数均分子量计算的数均官能度如表3所示, 可知当量法测得的官能度误差较大, 而交联官能度比较接近理论值。

2. 丁羟胶官能度测定

本法测得的几批丁羟胶交联官能度与当量法测得的数均官能度见表4。可知用当量法测定的结果偏低, 且波动较大。

3. 交联官能度和凝胶官能度比较

对二类粘合剂按文献^[10]测定了临界凝胶点及凝胶官能度, 表5为临界交联点及交联官

表1 790135批聚醚胶不同 r 时交联度值

当量比 r	平均交联度 $X_d(10^{-11}\text{mol/g})$
0.8533	22.908
0.8423	17.121
0.7911	8.925
0.7706	3.372
0.7552	2.909

表3 当量法测得的数均官能度和交联官能度

批号	羟基当量*	分子量**	数均官能度(f_n)	交联官能度(f_c)
790135	1838	3110	1.692	2.782
790136	1770	2900	1.639	2.751
791111	1667	2740	1.644	2.738
791115	1795	2720	1.515	2.766
79103	1739	2690	1.547	2.762
STP-102	1799	2800	1.557	2.867

* 苯酐法测定

** 蒸气渗透压法测定

能度的比较。可知用凝胶点测得的凝胶官能度比交联官能度低。这是由于在 $r < 1$ 时假定异氰酸酯的反应程度为百分之百，而实际上反应是不完全的。同时表5还可得知在所有的固化反应中随着当量比 r 的增加先通过凝胶点后再达到临界交联点，该事实已由文献〔11〕从理论上所证明。

对官能度小于2的羟基粘合剂，可参照文献〔4〕加入已知三官能度的羟基化合物使之平均羟基官能度大于2，再进行测定。

表2 790135批聚醚胶的交联官能度

试验号	临界当量比(r_c)	交联官能度(f_c)
81011	0.6971	2.869
82921	0.7471	2.677
82922	0.7060	2.833
82115	0.7329	2.729
82116	0.7189	2.782
82118	0.7321	2.732
82122	0.7070	2.829
82123	0.7210	2.774
82119	0.7130	2.805

表4 丁羟胶的数均官能度和交联官能度

批号	羟基当量	分子量	数均官能度(f_n)	交联官能度(f_c)
81-1-1-2	1838	4810	2.617	3.165
81-249	1493	3060	2.050	3.401
82-103	1724	3240	1.879	3.401

表5 交联官能度与凝胶官能度比较

批号	胶品种	凝胶点(r_g)	官能度(f_g)	临界交联点(r_c)	官能度(f_c)
790135	聚醚胶	0.6570	2.522	0.719	2.782
790136	聚醚胶	0.6579	2.520	0.7270	2.751
791111	聚醚胶	0.6481	2.543	0.7299	2.740
81-249	丁羟胶	0.5089	2.965	0.5880	3.401
82-103	丁羟胶	0.5280	2.894	0.5880	3.401

五、结 论

1. 本文通过临界交联点测定而得到的交联官能度是有效数均官能度，比文献〔4〕测定法更为合理。

2. 测得的交联官能度与当量法和凝胶点法测得的官能度比较更接近实际值。

3. 交联度是影响复合固体推进剂力学性能的重要变量,而交联官能度又是交联度的参量,因而推进剂药柱力学性能是交联官能度的函数,所以交联官能度作为粘合剂质量控制参数更为合理。

参 考 文 献

- (1) Stockmayer W H. J. Polymer Sci. 9,69,(1952)
- (2) Strecker R A H, French D M. J. Appl. Polymer Sci. 12,1697(1968)
- (3) Fogil A W. Macromolecules. 2,6,581(1969)
- (4) Oberth A E. AIAA 78—122(1978)
- (5) French D M, Strecker R A H, Tompa A S. J. Appl. Polymer Sci. 14,599(1970)
- (6) French D M. J. Macromol Sci.—Chem. A₅(6)1123(1971)
- (7) Kiroku Yamazaki, Harusuke Tokui. Bulletin Chemical Soci. Japan 38,12,2174(1965)
- (8) Cluff E F. J. Polymer Sci. 45. 343(1960)
- (9) Manser R L. I.E.C. 48,1202(1956)
- (10) 罗魁德. 宇航学报, 1985(4), p25~29
- (10) 杨可喜. 推进技术, 1990(3), p49~54

(上接第9页)

采用这种冷却方案的困难是如何进行地面试验验证,无论是利用风洞试验还是利用飞机超音速飞行时在大气中做试验,都需要大量的试验经费。但从长远的观点看,该技术的发展势在必行。

参 考 文 献

- (1) 宫本泉,张振家.整体式冲压发动机突扩燃烧室点火起动研究.弹用吸气式发动机及电推进技术,航空航天部科学技术司,1991,4
- (2) 宫本泉,张振家.整体式冲压发动机突扩燃烧室振动研究.弹用吸气式发动机及电推进技术,航空航天部科学技术司,1991,4
- (3) Marquet R. Ramjet Research and Applications in France. ISABE 89-7005
- (4) 航空三院校.传热学.国防工业出版社,1982