

丁羟推进剂粘合剂体系固化催化研究^①

鲁国林 夏 强 杜 娟

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 研究了乙酰丙酮铁 ($\text{Fe}(\text{AA})_3$)、二月桂酸二丁基锡 (T-12) 和三苯基铋 (TPB) 三类催化剂对丁羟 (HTPB) 推进剂粘合剂体系固化催化性能的影响。实验结果表明, TPB 是丁羟推进剂粘合剂体系比较理想的固化催化剂。

主题词: 端羟基聚丁二烯推进剂, 推进剂粘合剂, 推进剂固化剂, 催化剂

分类号: V512.3

STUDY ON CURING CATALYSIS OF HTPB PROPELLANT BINDER SYSTEM

Lu Guolin Xia Qiang Du Juan

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: The effect of three kinds of catalysts, ferric-acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{AA})_3$), dibutyltin dilaurate (T-12) and triphenyl bismuth (TPB), on curing catalysis of HTPB propellant binder system is investigated. The experimental results show that TPB is an ideal curing catalyst of HTPB propellant binder system.

Subject terms: Hydroxyl-terminated polybutadiene propellant, Propellant binder, Propellant curing agent, Catalyst

1 引 言

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 与端羟基聚丁二烯 (HTPB) 粘合剂相溶性好, 是丁羟推进剂理想的固化剂品种。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, 异氰酸酯反应活性低导致推进剂固化温度高、固化时间长, 不仅增加了研制生产周期和动力消耗, 提高了研制生产成本, 而且增大了推进剂药柱热应力和残余应力, 降低推进剂力学性能, 有些推进剂还出现固化不完全的现象。严重时可能造成药柱内产生永久性裂纹, 造成报废损失。采用合适的固化催化剂来解决固化温度高、固化时间长, 提高推进剂产品性能、保证产品质量、优化工艺过程十分重要。丁羟推进剂母体是聚氨酯网络结构, 其形成的基本反应是羟基与异氰酸酯基反应形成氨基甲酸酯。原则上说, 氨基甲酸酯形成反应的催化剂能改善丁羟推进剂的固化性能, 但从推进剂药浆适用期、固化性能及力学性能综合考虑, 必然对固化催化剂具有一定选择性。另外, 根据国内外学者研究, 在填充固体含量、粒度及其分布等因素一定条件下, 推进剂药浆的表观粘度都可以表示为粘合剂粘度的函数。所以, 通过研究固化催化剂对丁羟粘合剂表观粘度、固化特性及胶片力学性能的影响, 筛选出适用于 HTPB-IPDI 粘合剂的固化催化剂。也是 HTPB-IPDI 推进剂理想的

^① 收稿日期: 1998-06-25, 修回日期: 1998-09-01

固化催化剂。

2 实 验

2.1 样品组成

实验用粘合剂样品为 HTPB-IPDI 固化体系,同时加入推进剂配方常用的、可以参与固化反应的工艺助剂、键合剂等组分,不加固体填料。选用的催化剂为市售的二月桂酸二丁基锡(T-12)、乙酰丙酮铁($\text{Fe}(\text{AA})_3$)类、三苯基铋(TPB)类。

2.2 粘度测定

按配方设计要求准确称量各组分,混合均匀后装入 $(50\pm 1)^\circ\text{C}$ 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 0.5, 1, 2, 3, 4h 的粘度,剪切速率为 11.6s^{-1} 。

以样品粘度随时间变化和适用期大小来衡量催化效果和工艺性能好坏。

关于粘合剂体系适用期的确定,有人认为将出现凝胶化时的时间或将粘度剧变的时间定为液相的适用期,还有人认为将粘合剂体系粘度为 $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 作为确定标准,以上方法是比较片面的或不合适的。因为粘度测试设备及测试剪切速率不同,相同的样品测试结果差别较大。根据粘度测试和在制备胶片时观察到的现象综合考虑,将丁羟液相粘合剂体系适用期的粘度标准定为 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

2.3 胶片性能测试

按配方设计要求准确称量各组分,混合均匀后真空浇注到聚四氟乙烯模具中,然后置于 $(70\pm 2)^\circ\text{C}$ 和 $(50\pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴烘箱中固化,定期观察样品固化情况。固化成型后按航天总公司标准 QJ 924-85 规定测试胶片单向拉伸性能。

以样品固化时间和胶片单向拉伸数据来衡量催化效果和对力学性能的影响。

3 结果和讨论

3.1 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 催化效果分析

催化剂 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 及其与乙酰丙酮(HAA)组合对丁羟粘合剂体系粘度和适用期影响如表 1 所示,对胶片固化性能和单向拉伸性能影响如表 2 所示。

Table 1 Effect of catalysts on viscosity and pot life of samples

No.	Catalysts		Viscosity/ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), (50°C)					Pot life/h
	Type	Content/ (%)	0.5h	1h	2h	3h	4h	
DJL-01	Blank		6.80	6.85	7.18	8.25	9.05	20.6
DJL-02	TPB	0.3	6.37	7.59	10.6	14.9	22.1	3.7
DJL-04	TPB/MS	0.3/ 0.3	6.71	7.30	8.27	9.30	10.7	12.5
DJL-05	TPB/MS/MgO	0.3/ 0.3/ 0.3	7.31	7.86	9.06	10.32	11.61	10.8
DJL-06	T-12	0.05	102.1	—	—	—	—	<0.5
DJL-07	T-12	0.015	57.2	145.3	—	—	—	<0.5
DJL-08	$\text{Fe}(\text{AA})_3$	0.025	6.6	8.61	12.4	22.5	53.7	2.9

Continued from the previous table

No.	Catalysts		Viscosity/ (Pa · s), (50 C)					Pot life/h
	Type	Content/ (%)	0.5h	1h	2h	3h	4h	
DJL-09	Fe (AA) ₃	0.05	8.51	14.6	78.4	—	—	1.1
DJL-10	Fe (AA) ₃ /HAA	0.05/ 0.05	9.53	17.3	70.0	—	—	1.1
DJL-11	Fe (AA) ₃ /HAA	0.05/ 0.10	8.73	17.2	31.1	93.6	—	1.3
DJL-12	Fe (AA) ₃ /HAA	0.05/ 0.20	7.61	11.0	23.1	48.4	82.7	1.7
DJL-13	T-12/HAA	0.015/ 0.060	35.3	82.3	—	—	—	<0.5

Table 2 Effect of catalysts on curing and mechanical property of gumfilms

Catalysts		Curing temperture/ C	Curing time/h	Mechanical property (σ _m /MPa) / (ε _m /%)
Type	Content/ (%)			
Blank		70	144~148	0.49/472.2
TPB	0.05	50	48~50	0.62/393.5
TPB	0.1	50	30~32	0.64/430.6
TPB/MS	0.1/ 0.1	50	30~32	0.49/382.4
TPB/MS/MgO	0.1/ 0.1/ 0.1	50	30~32	0.53/412.0
Fe (AA) ₃	0.05	50	26~30	0.64/206.5
Fe (AA) ₃ /HAA	0.05/ 0.05	50	26~30	0.63/184.5
T-12	0.05	50	20~22	0.75/288.0
T-12	0.025	50	20~22	0.62/322.2

表 1 结果说明，Fe (AA)₃ 本身的催化作用很强。与空白样品相比，Fe (AA)₃加入后粘合剂样品粘度增长较快，适用期较短，而固体推进剂制造过程要求药浆保持一定适用期。延长样品适用期有两种途径，一种途径是降低样品中 Fe (AA)₃ 含量，表 1 结果说明这种办法是有效的，但这种方法不是十分可取，因为催化剂用量太少时，实际操作难以计量，同时催化效果显著降低，也必然延长样品的固化时间。另一种途径是加入 HAA 来降低 Fe (AA)₃ 的催化活性，延长样品适用期，表 1 结果说明这种途径有一定作用，但效果不十分理想。HAA 含量增加到 Fe (AA)₃ 的 4 倍时，粘合剂体系的适用期也比较短。这一点不同于聚醚体系^[1,2]。

表 2 结果说明，Fe (AA)₃ 及其与 HAA 组合，可以降低丁羟胶片固化温度，大幅度缩短固化时间，但胶片断裂伸长率相对较差。实验过程中还发现 Fe (AA)₃ 有一个致命缺点，就是 Fe (AA)₃ 在 HTPB 粘合剂中分散不均匀，加入 Fe (AA)₃ 的丁羟胶片表面发粘，得不到理想的丁羟固化胶片。

基于上述实验结果，Fe (AA)₃ 及其与 HAA 组合不是 HTPB/IPDI 固化体系理想固化催化剂。

3.2 T-12 催化效果分析

在聚氨酯弹性体工业中，催化氨基甲酸酯形成反应，一类有效的催化剂是锡型有机化合物，如辛酸亚锡、T-12 等，由于 T-12 是小分子液相化合物，与高分子 HTPB 粘合剂相容性好。文献 [1] 报道，T-12 单独加入聚醚体系的胶片，样品表层发粘。而对于 HTPB-IPDI 粘合剂体系，采用 T-12 能获得满意的固化胶片。

T-12 对丁羟粘合剂样品的适用期、固化特性和胶片力学性能影响如表 1、表 2 所示。表 1 结果说明，T-12 对 HTPB 粘合剂催化效果十分显著，即使加入的 T-12 量极小，样品粘度增长也极快，适用期很短，动作稍慢，难以制备出完整的胶片。对于固体推进剂制造来说，工

艺过程控制将会十分困难。有资料报道^[1,2],对于含 T-12 的聚醚体系,加入 HAA 可以明显延长适用期。但在 HTPB 体系中,HAA 加入量为 T-12 的 4 倍时,样品粘度增长幅度依然较大,对体系适用期改善不明显。

表 2 结果也说明,T-12 的固化催化效果十分显著,可降低固化温度,大幅度缩短固化时间,胶片的单向拉伸性能也比较好。

从样品的适用期、固化时间等性能综合权衡,T-12 不是 HTPB/IPDI 固化体系理想的固化催化剂。

3.3 TPB 催化效果分析

TPB 是一种白色结晶固体,它在 HTPB 粘合剂中分散性好。根据文献 [3] 报道,TPB 是一种滞后的固化催化剂,既能使推进剂具有足够长的适用期,又可使固化时间大大缩短,但必须在一定条件下活化后才能起催化作用。本实验所用 TPB 未经活化处理,实验中也未活化 TPB 的因素。TPB 及其与马来酸酐 (MS)、氧化镁 (MgO) 组合对丁羟粘合剂适用期、固化性能和力学性能影响如表 1、表 2 所示。

从表 1 结果可见,加入 TPB 后,丁羟粘合剂体系表观粘度增加幅度比空白样品大,适用期比空白样品缩短了 1 倍,这说明催化效果是明显的。当粘合剂样品中 TPB 用量是其它催化剂的 6 倍以上时,含 TPB 样品的适用期仍然较长,可以满足实际工作的需求。表 2 结果说明,TPB 对丁羟胶片的固化催化效果是明显的,可以降低固化温度,大幅度缩短固化时间。TPB 用量越大,固化时间越短。与空白和其它催化剂样品相比,胶片单向拉伸性能是最好的。

在含 TPB 的样品中加入等量的 MS 或 MS/MgO,对固化时间和单向拉伸性能影响不是十分明显。当样品中存在与 TPB 等量的 MS 时,粘合剂体系适用期又延长了 1 倍,也就是说,MS 可以大幅度延长适用期,但不影响样品固化时间,而胶片力学性能有一定程度降低,这说明酸对网络形成有一定的影响。在含 TPB/MS 的样品中加入 MgO 后,粘合剂体系适用期和固化时间不变,力学性能有一定程度改善。

上述试验结果说明,TPB 及其与 MS, MgO 组合,既能保证丁羟粘合剂体系有足够长的适用期,又可以降低固化温度、大幅度缩短固化时间,胶片力学性能也较好,是丁羟体系比较理想的固化催化剂。

4 结 论

(1) $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 是丁羟粘合剂体系比较明显的催化剂,虽然通过 HAA 可以改善样品的适用期,但效果不是十分理想, $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 在丁羟体系中分散不均匀,含 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 胶片的力学性能比较差。在丁羟粘合剂体系中不宜使用 $\text{Fe}(\text{AA})_3$ 类固化催化剂。

(2) T-12 是一种活性极强的催化剂,在样品中用量极少时,样品适用期也非常短,工艺过程不易控制,不宜在丁羟体系中使用。

(3) TPB 是一种具有滞后作用的固化催化剂,加入 TPB 的丁羟粘合剂适用期长,固化时间短,胶片力学性能较佳。TPB 类是丁羟粘合剂体系中一种比较理想的固化催化剂。

参 考 文 献

- 1 戴健吾. 固体推进剂中粘结剂的固化催化研究. 兵工学报(火炸药专集), 1988(2)
- 2 侯竹林. 固体推进剂药浆适用期研究. 推进技术, 1990(2)
- 3 William et al. Control of cure rate of ployurethane resin based propellant. U. S. P 4110135, 1978.