

推进剂组分对聚醚聚氨酯粘合剂 热氧降解的影响

(Ⅱ) 固体填料和助剂的影响^①

罗善国 陈福泰 罗运军 谭惠民 满光磊 郭燕文

(北京理工大学化工与材料学院, 北京, 100081)

张建国

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要: 采用 FT-IR 和多种 NMR 技术研究了推进剂中常用的几种填料和助剂对聚醚聚氨酯粘合剂热氧降解的影响。高氯酸铵、奥克托金、铝粉、硝化纤维素、键合剂、碳黑等均不改变聚氨酯粘合剂的降解机理, 但表现出不同程序的稳定作用。过氯酸铵的吸附作用使样品始终保持固体形态, 而含其它组分的样品在降解过程中逐渐变为液态。在 NEPE 推进剂的热氧降解过程中, 硝酸酯和中定剂逐渐挥发分解, 粘合剂发生降解, 导致推进剂强度降低。

主题词: 固体推进剂, 聚醚聚氨酯⁺, 热氧降解⁺, 填料, 助剂

分类号: O631.2, V512

EFFECT OF PROPELLANT COMPONENTS ON DEGRADATION OF POLYETHER-URETHANE BINDER

(Ⅱ) EFFECTS OF ENERGETIC FILLERS AND ADDITIVES

Luo Shanguo Chen Futai Luo Yunjun
Tan Huimin Man Guanglei Guo Yanwen

(Coll. of Chemical Engineering and Material Science,
Beijing Inst. of Technology, Beijing, 100081)

Zhang Jianguo

(Changchun Inst. of Applied Chemistry, Academia Sinia, Changchun, 130022)

Abstract: The effect of some commonly used propellant ingredients on the thermooxidative degradation of polyurethane binder was studied by using FT-IR and NMR to detect the structural changes of the binder during the degradation process which was carried out at 90°C in air. Energetic fillers and additives, including ammonium perchlorate (AP), HMX, aluminium power, black carbon, nitrocellulose and a coupling agent, can't modify the degradation mechanism of the polyurethane binder but show some different stabilizing effect. The sample containing AP kept its solid state in the whole procedure while other samples were all gradually changed into liquid. The thermooxidative

^① 收稿日期: 1998-07-18, 修回日期: 1998-10-09, 本课题系国家“八六三”基金资助项目

degradation of NEPE propellant started with the evaporation and decomposition of nitrate esters and centralite, followed by the degradation of polyurethane binder, resulting in the loss of mechanical properties of the propellant.

Subject terms: Solid propellant, polyether-urethane⁺, Thermooxidation⁺, Filler, Auxiliary agent

1 引 言

NEPE 推进剂是以聚醚聚氨酯为粘合剂的一类特殊高分子复合材料, 其热氧降解比普通聚氨酯更为复杂。

除聚醚聚氨酯粘合剂外, NEPE 推进剂还含有较多的硝酸酯增塑剂、大量固体填料和助剂, 如高氯酸铵 (AP)、奥克托今 (HMX)、铝粉 (Al)、硝化棉 (NC)、碳黑、键合剂及燃烧催化剂等, 这些组分对推进剂燃速等诸项性能的影响十分明显。然而, 有关这些组分对聚氨酯粘合剂热氧降解的影响未见公开报道。

本文在研究了硝酸酯增塑剂影响^[1]的基础上, 采用 FT-IR 和多种 NMR 技术, 研究了含各种填料和助剂的聚醚聚氨酯在热氧降解过程中的结构变化, 结合物理状态变化, 分析这些添加剂的影响。

2 实 验

原料端羟基环氧乙烷/四氢呋喃共聚醚和多异氰酸酯 N-100均由黎明化工研究院提供, 规格见文献 [1]; 高氯酸铵 (AP) 与奥克托金 (HMX) 均为工业品。按文献 [1] 的方法制备胶片和进行热氧老化实验, 并进行 FT-IR 分析和 NMR 实验。在 NMR 仪上测定的重复周期为 7 s, 累加 6 000 次以上。

3 结果与讨论

3.1 样品组成和降解情况

由于邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 不影响聚氨酯降解机理, 为考察各种推进剂组分对聚氨酯粘合剂热氧降解的影响, 制备了以 DBP 增塑、含有各种填料和助剂的聚氨酯胶片, 在 90 °C 空气中进行了老化降解实验过程中的物理变化见表 1。

Table 1 Composition and physical change of polyurethanes containing different additives

Sample No.	Composition	Physical change/h		
		Exudation	Liquefaction	Change yellow
NP-13	PEU+15%DBP+8%AP	—	—	72
NP-15	PEU+15%DBP+4%AP	—	—	60
NP-16	PEU+12%DBP+20%HMX	48	96	72
NP-17	PEU+15%DBP+0.15%NC	60	96	72
NP-18	PEU + 15%DBP + 1.15%Coupling agent	48	96	72
NP-19	PEU+15%DBP+12%Al	60	96	—
NP-20	PEU+15%DBP+4.5%Black carbon	48	96	—

3.2 高氯酸铵 (AP) 的影响

含有 AP 的聚氨酯胶片在降解过程中不熔化, 无流体析出, 颜色逐渐由白色变成黄色, 最后有点发黑。胶片的弹性也逐渐丧失, 容易散成碎片。这表明聚氨酯粘合剂发生了降解, 网络结构塌陷。图1的固体 CP/MAS-NMR 谱显示, 其降解240 h 后产生了甲酸酯 ($\delta 162.5$) 和其它酯结构 ($\delta 174.0$); 500 h 后聚醚软段结构和增塑剂 DBP 仍然存在, 并且还有酯结构, 但氨基甲酸酯和三聚体异氰脲酸酯等硬段结构不明显。将 AP 含量增加一倍时, 500 h 后的 CP/MAS 谱 (见图1d) 显示, 除聚醚主链、DBP 和酯结构外, 仍有氨基甲酸酯等硬段结构存在, 表明 AP 含量增加时, 聚氨酯稳定性增加。

采用衰减全反射技术 (ATR) 测定的 FT-IR 谱见图2, $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 的醚键和 $2\ 860\text{ cm}^{-1}$ 的亚甲基吸收逐渐减弱, 而 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 的酯基吸收逐渐增强, 表明聚氨酯的降解机理与不含 AP 的样品相似^[4]; 800 cm^{-1} , $1\ 020\text{ cm}^{-1}$ 的 DBP 苯环和酯基吸收逐渐减弱, 说明样品表面的 DBP 在挥发; 620 cm^{-1} 的 AP 吸收峰在整个过程中都存在, 表明 AP 没有明显变化。

NMR 和 IR 谱均证明聚氨酯降解产生了甲酸酯和其它酯类, 但这些产物和 DBP 并不析出。这表明 AP 在热氧降解过程中可能发生了物理变化, 形成了多孔 AP, 因而具有较强的吸附作用, 将降解产物和 DBP 吸附在 AP 表面而不析出。

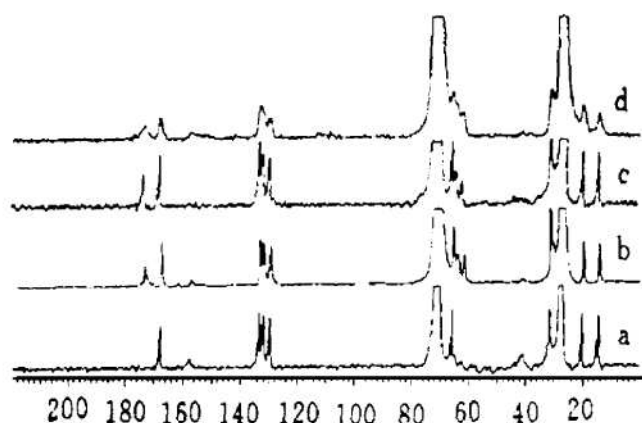


Fig. 1 CP/MAS-NMR spectrum of the polyurethanes containing AP after different time of thermooxidation NP-15 (4%AP)

a: 0 h; b: 240 h; c: 500 h; NP-13 (8%AP); D: 500 h

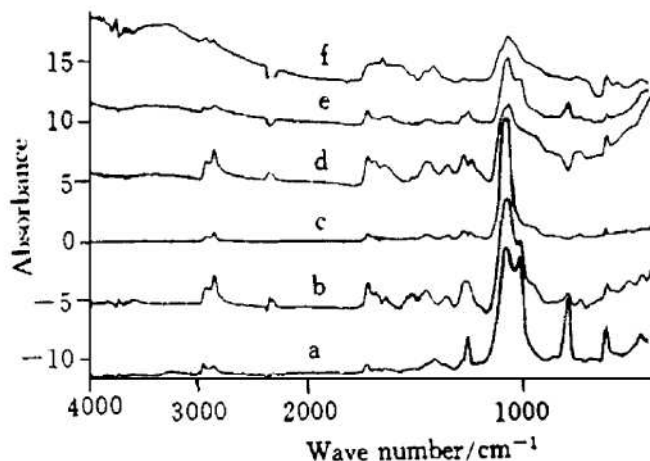


Fig. 2 FT-IR spectrum of NP-13 after different time of thermooxidation

a: 0 h; b: 50 h; c: 100 h; d: 175 h; e: 330 h; f: 500 h

3.3 奥克托金 (HMX) 的影响

含20% HMX 的聚氨酯样品 NP-16在90 °C 下2天后开始析出液体, 4天后基本变成液态, 而 HMX 沉淀在流体之中。其热氧降解过程的 FT-IR 谱和500 h 后的¹³C-NMR 谱如图3和图4所示, 与不含填料的样品比较, 产物结构完全一样。可能由于 HMX 表面惰性^[2], 且分解温度较高, 所以对聚氨酯降解机理无明显影响。其软段和硬段的降解程度有所降低 (见表2), 可能与样品状态有关。

3.4 其它填料和助剂的影响

分别含有硝化棉 (NC)、键合剂、铝粉 (Al) 和碳黑等添加剂的聚氨酯样品, 热氧降解过程中的 FT-IR 谱与图3相似, 500 h 后的¹³C-NMR 谱见图5。各样品降解后的产物结构与不含

填料的基本相同,表明这些添加剂基本上不改变聚氨酯粘合剂的热氧降解机理。但软段和硬段的降解程度均有所降低(与不含填料的样品相比),而且各样品的降解程度存在差别(见表2)。产生这一现象的因素很多,因为添加剂影响到固化状态和体系中的相态结构。NC和键合剂能在固化样品中形成交联网络,使样品的

透氧性降低,表现出较好的稳定效果,尤其是键合剂,显著降低了软段的氧化降解程度。

铝粉和碳黑等填料与粘合剂之间的物理增强作用同样起到保护作用。

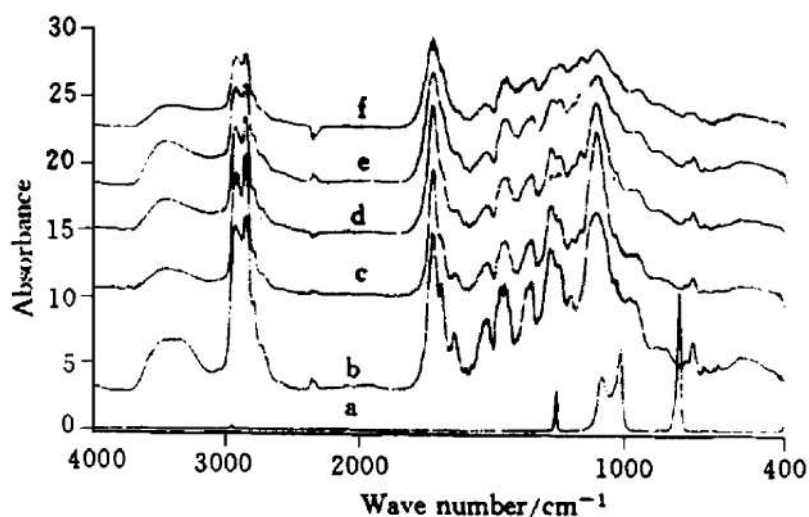


Fig. 3 FT-IR spectrum of NP-16 after different time of thermooxidation
a: 0 h (obtained with ATR technique); b: 50 h; c: 100 h; d: 175 h; e: 330 h; f: 500 h

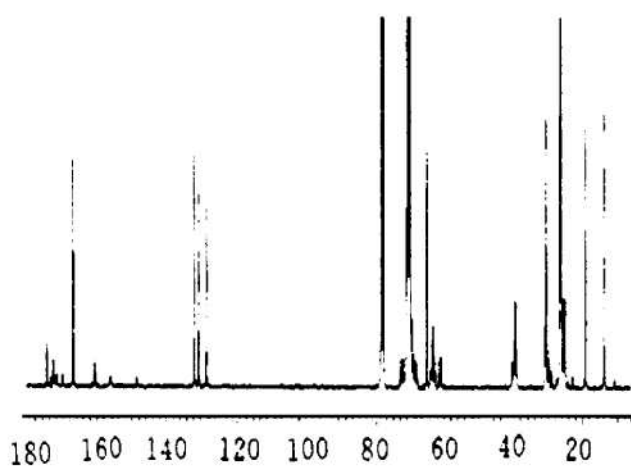


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of NP-16 after 500 h of thermooxidation

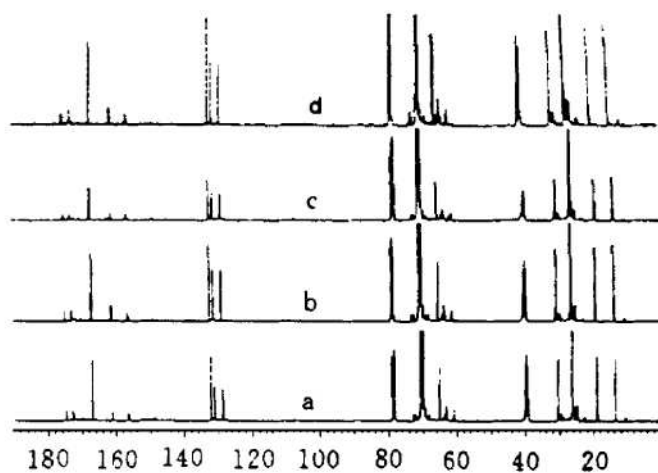


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum of polyurethanes containing different fillers after 500 h of thermooxidation
a: NP-17; b: NP-18; c: NP-19; d: NP-20

Table 2 Effect of some propellant ingredients on the thermooxidation of polyurethane binder

Sample No.	Degradation time /h	Thermooxidation of soft segments/%	Depolymerization of hard segments/%
NP-16	500	5.8	58.1
NP-17	500	4.9	56.6
NP-18	500	2.9	54.8
NP-19	500	5.4	58.5
NP-20	500	7.1	65.5

3.5 NEPE 推进剂的热氧降解

全配方的 NEPE 推进剂在 90 °C 空气中老化 500 h 时, 一直无液体析出, 最后样品的物理强度降低, 容易揉成碎片, 表明其中的粘合剂已经发生降解, 网络结构被破坏。由于样品很难溶于一般溶剂, 而且聚氨酯粘合剂的含量很低 (约为总质量的 6%), 无法采用常规方法检测其结构变化。为此, 本文尝试采用固体 CP/MAS-NMR, 考察两种推进剂的老化情况; 一种加有抗氧化剂 BHT, 另一种不加 BHT。两个样品的老化过程无明显差别, 图 6 所示为不含 BHT 的推进剂样品在降解过程中的 CP/MAS 谱。

降解前, 谱中主要出现共聚醚 ($\delta 26$ 和 70)、硝酸酯 ($\delta 75 \sim 78$) 和中定剂 ($\delta 125 \sim 130$ 、 $\delta 145$) 的谱峰, 而氨基甲酸酯 ($\delta 156$)、三聚体异氰脲酸酯 ($\delta 149$) 及 N-100 中氮 α 碳 ($\delta 39$ 、 $\delta 42$) 的谱峰很弱, $\delta 46$ 的小峰可能是 HMX 中碳的贡献。310 h 后, 硝酸酯和中定剂基本挥发或分解, 500 h 后的 CP/MAS 谱中只剩下残余的共聚醚主链 ($\delta 26$ 和 $\delta 70$)。

4 结 论

含有各种不同推进剂组分的聚氨酯样品, 其降解过程主要是聚氨酯粘合剂的热氧降解, 但不同的推进剂组分对粘合剂降解有不同的影响。AP 不改变聚氨酯粘合剂的降解机理, 但使样品保持了固体形态; AP 含量增加对聚氨酯表现出稳定作用。其它添加剂如 HMX、Al、NC、键合剂、碳黑等对聚氨酯的降解均表现出不同程度的稳定作用, 不改变其降解机理。

参 考 文 献

- 1 罗善国, 陈福泰, 谭惠民, 等. 推进剂组分对聚醚聚氨酯粘合剂热氧降解的影响 (I) 硝酸酯增塑剂的影响. 推进技术, 1999, 20 (2)
- 2 谭惠民. 高能固体推进剂的发展方向——NEPE 推进剂. 北京理工大学学报, 1992, 12 (S1): 1~7

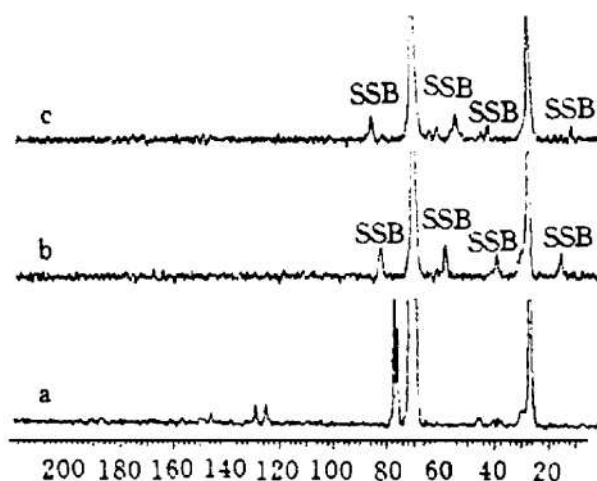


Fig. 6 CP/MAS spectrum of NEPE propellant after different time of degradation

a: 0 h; b: 310 h; c: 500 h. SSB is spinning side band