

氨基甲酸酯基对推进剂工艺性能的影响^{*}

唐汉祥, 吴 倩, 陈 江

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘 要: 用甲苯二异氰酸酯封端的丁羟粘合剂进行推进剂制药实验, 经测定药浆流变特性, 研究了聚氨酯推进剂中氨基甲酸酯基对药浆工艺性能的影响。结果表明: 氨基甲酸酯基对改善聚氨酯推进剂的药浆工艺性能有重要作用。氨基甲酸酯基与相连的粘合剂大分子一起作用, 可增加推进剂填料颗粒的表面润湿性、分散性和推进剂药浆二相流的连续性, 从而显著降低药浆屈服值、减少假塑性, 改善推进剂的工艺性能。

关键词: 聚氨酯推进剂; 聚氨酯甲酸酯; 推进剂性能; 推进剂流变学

中图分类号: V512.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4055 (2002) 01-0067-04

Effect of urethane groups on processing behaviour of composite solid propellants

TANG Han-xiang, WU Qian, CHEN Jiang

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

Abstract: By means of rheological characterization an investigation about the effect of urethane groups on the processing behaviour of composite solid propellants was carried out using HTPB terminated on each end by isocyanate groups as binder of propellant. The results showed that urethane groups attached to the HTPB binder play an important role in improving the processing behaviour of propellant slurry, the interface wetting and the dispersibility of fillers granule. Finally, based on the role of urethane groups, these results could be taken as a guideline for improving processing properties of some polyurethane propellants.

Key words: Polyurethane propellant; Polyurethane; Propellant property; Propellant rheology

1 引 言

药浆工艺性能是复合固体推进剂关键性能之一, 它受固体填料、增塑剂、工艺助剂等的影响^[1~4]。聚氨酯推进剂是由含羟基的粘合剂与异氰酸酯固化剂经缩聚反应形成网络骨架的一类推进剂的总称; 以含有氨基甲酸酯基骨架结构为特征。一般认为氨基甲酸酯基对推进剂的力学性能有重要作用^[5,6], 但至今未见有研究氨基甲酸酯基对推进剂工艺性能影响的报道。

在研究聚氨酯推进剂工艺性能中, 一般主要考虑固化反应速度对药浆适用期的影响^[7]。实际上聚氨酯推进剂药浆在混合过程中, 加固化剂前药浆通常较硬, 且无流动性; 一经加入固化剂后, 药浆就会很快发生变化, 具有良好的流动性。若聚氨酯推进剂采用反

应速度慢的物质作固化剂, 则加固化剂后较长时间内, 药浆流动性可能仍很差。通常认为, 推进剂药浆加入固化剂后能改善工艺性能, 是由于粘合剂发生了扩链和交联, 使分子变大所致, 未见有报道固化反应生成的氨基甲酸酯基在其中有何作用。本文即是研究氨基甲酸酯基团在药浆工艺性能中的作用, 所得结果可为进一步认识药浆工艺性能变化的本质提供启示, 也可作为调节推进剂配方的工艺性能提供指导。

2 实验部分



HTPB 即 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$; TDI 即 $\text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO}$; TUPB 即 $\text{OCN}-\text{R}'-\text{NHCOO}-\text{R}-\text{OOCHN}-\text{R}'-\text{NCO}$ 。

按式(1), 丁羟粘合剂 HTPB[#] 用 TDI 封端, 使其成为具有氨基甲酸酯端基的粘合剂, 取名为 TUPB。

* 收稿日期: 2001-03-05; 修订日期: 2001-06-04。

作者简介: 唐汉祥 (1943—), 男, 研究员, 研究领域为复合固体推进剂配方和性能。

表 1 列出了实验用 TUPB 及另外具有不同相对分子质量的二种丁羟粘合剂的参数。

Table 1 Molecular weights and viscosity for HTPB binders

Sample codes	M_n	$\eta_{40\text{℃}}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$
TUPB	5 990	67.8
HTPB1 [#]	4 640	9.4
HTPB2 [#]	5 210	10.6

由表 1 可见,封端丁羟粘合剂样品 TUPB 与合成所用的 HTPB1[#] 粘合剂相比,相对分子质量有所增加,由 4 640 增至 5 990,粘度则由 9.4 Pa·s 增至 67.8 Pa·s,呈大幅度增长。比较 HTPB1[#] 与 HTPB2[#] 二种粘合剂的相对分子质量分别为 4 640 和 5 210,粘度则分别为 9.4 Pa·s 和 10.6 Pa·s,相差无几。可知封端丁羟粘合剂 TUPB 的粘度增加,不全是相对分子质量增大所致,而主要是由生成的氨基甲酸酯基间的内聚能密度大造成。

实验配方设计及制样: 分别用表 1 中三个 HTPB 样品作粘合剂,配方的其它组分及含量均相同,不加固化剂,可制得有/无氨基甲酸酯基及不同相对分子质量 HTPB 的三个不同条件下的药浆样品。用 1 升混合机制样,按通常配方的加料、混合程序操作,混合 30 min,取样进行药浆流变性测定。

测试: 用 HAAKE 公司生产的 RV20 型旋转粘度计,以及 M5/SV2, CV20N/PQ20 测定系统,测定样品的流变性,测试温度均为 50 ℃。

3 结果与分析

3.1 药浆工艺性能

推进剂工艺性能一般指药浆的流平流动性,分别用药浆的实测屈服值和表观粘度表征。表 2 是药浆工艺性能的测定结果。表中 τ_y 为药浆的实测屈服值; η_0 为药浆在 1 s^{-1} 剪切速率下的表观粘度,简称表观粘度; n 为按幂律模型在 $0.5\text{ s}^{-1} \sim 2.6\text{ s}^{-1}$ 范围内拟合的切变速率指数。

由表 2 可见, R351 药浆与 R352、R353 相比, R351 显著降低药浆屈服值,仅为原来的四分之一;但表观粘度有所增加;切变速率指数则由基础的 0.30 s^{-1} 左右增大至 0.80 s^{-1} 左右。说明用氨基甲酸酯基封端的 TUPB 作粘合剂,可明显改善药浆的工艺性能。而二个不封端 HTPB 粘合剂 1[#] 和 2[#], 尽管相对分子质

量也有差异,制得药浆的屈服值、表观粘度和切变速率指数却基本相当。可以认为 R351 药浆工艺性能的改善,主要不是由于粘合剂相对分子质量增加的结果,而是氨基甲酸酯基在改善药浆工艺性能中起了十分重要的作用。

Table 2 Effect of urethane groups on the rheological properties of propellants

Sample codes	Binder	τ_y/Pa	$\eta_0/(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$n(0.5\text{ s}^{-1} \sim 2.6\text{ s}^{-1})$
R351	TUPB	131.8	1 369.0	0.83
R352	HTPB1 [#]	530.5	876.9	0.33
R353	HTPB2 [#]	578.5	878.4	0.31

3.2 药浆流变分析

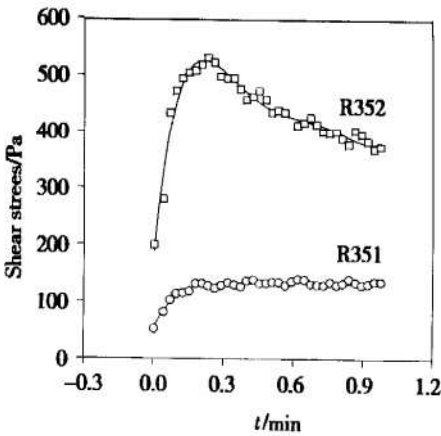


Fig. 1 Effect of urethane groups on the step shear flow

图 1 是阶跃切变流动中定切变速率下的流变特征。由图 1 可见,HTPB 由 TDI 封端后,可使初始切变流动的瞬态应力增长大幅度下降,并使以后的定切应变下的应力基本不变;而用未封端 HTPB 制备的药浆,瞬态应力增长幅度很大,定切应力随时间增加,呈逐渐下降趋势。表明采用含氨基甲酸酯基的 HTPB 作粘合剂,可使药浆整体结构强度变小,连续性变好,所以瞬态应力增长变小,定切应力平稳。

图 2 是贮能模量频率谱和复合模量应变谱。由图 2 可见,采用 HTPB 作粘合剂的 R352 药浆,贮存模量随频率增加,中间有一显著衰减峰,复合模量随应变增加而逐渐减小。表明随频率或应变增加,药浆中均存在着某种结构的破坏。而由氨基甲酸酯基封端 TUPB 作粘合剂的 R351 药浆,贮存模量频率谱无衰减峰,随频率增加也逐渐增加;复合模量应变谱在低应

变下有一段平台, 表现为线粘弹性, 当应变达一定大

后, 复合模量才随应变增加而逐渐下降。

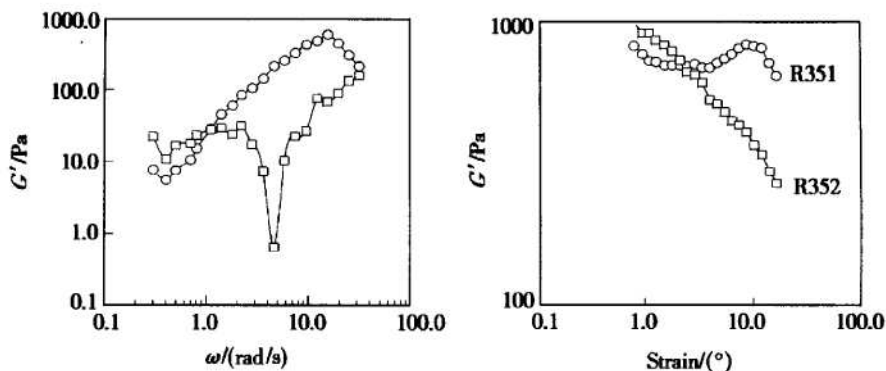


Fig. 2 Effect of urethane groups on the store module and complex module

图 3 是用来进行 R351, R352 制药的二种粘合剂的贮存模量频率谱。由图 3 可见, 粘合剂自身均无贮存模量衰减峰。则 R352 药浆频率谱中的显著衰减峰, 不是粘合剂自身结构引起, 而是粘合剂端基的不同, 引起了药浆结构的差异所致。说明 R351 的结果是氨基甲酸酯基增强了药浆流动结构元间的联系, 使药浆形变时变得均匀连续的表现。

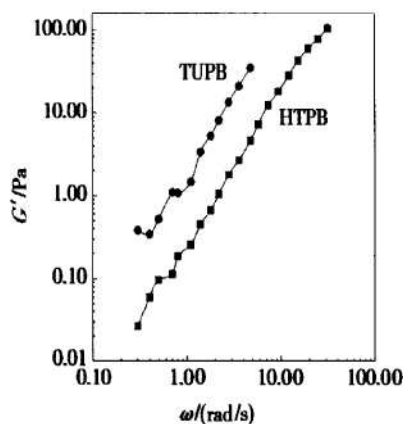


Fig. 3 Frequency spectrogram of the store module for HTPB binders

3.3 氨基甲酸酯基作用分析

假定在推进剂药浆这种固体填充体系中, 粘合剂与填料颗粒间不存在相互作用, 则药浆粘度将有如下关系:

$$\eta = \eta_0 f(\varphi) \quad (2)$$

式中: η 为药浆粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; η_0 为粘合剂体系粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; φ 为填料体积分数。

因进行本实验药浆配方设计时, 所用填料体系的品种和体积分数均相同, 即 $f(\varphi)$ 相同, 则药浆

粘度主要与粘合剂粘度 η_0 相关。由表 1 和表 2 的数据可知, 由氨基甲酸酯基封端的 HUPB 粘合剂粘度为 $67.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 是 HTPB[#] 粘度 $9.4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的 7 倍, 但制成药浆的粘度前者为 $1369 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 是后者 $876.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的 1.6 倍, 显然与式 (2) 的规律不符。表明前者除封端 HUPB 粘合剂本身粘度大要增加药浆粘度外, 还存在某种因素可使药浆粘度大幅度降低。这里唯一的差异是封端 HUPB 粘合剂的分子链端含有氨基甲酸酯基团, 故可认为这是氨基甲酸酯基在改善药浆工艺性能中起了重要作用。原因是氨基甲酸酯基具有很高的内聚能密度, 对填料颗粒的极性表面有强的吸附作用。又氨基甲酸酯基是连接在粘合剂 HTPB 链端, 这样既有利于改善填料表面的润湿, 使填料在药浆中的分散性变好; 又可加强填料与粘合剂间的联系。当药浆流动时, 减少填料颗粒间的堆积和物理摩擦, 改善粘合剂和填料二相流的同步性, 结果使药浆结构强度下降, 粘度大幅度降低, 流动连续性改善, 表现为瞬态应力和屈服值显著变小, 假塑性指数增加。所以尽管氨基甲酸酯基可使粘合剂大分子间作用力增大而有增加药浆粘度的作用, 但综合起来还是明显有利于改善药浆工艺性能。

3.4 应用展望

由上可知, 氨基甲酸酯基在改善聚氨酯推进剂药浆工艺性能中, 起着一种重要的纽带作用。故可认为, 当前一些固化速度慢的聚氨酯推进剂中存在的某些工艺问题, 主要与粘合剂上氨基甲酸酯基生成的多少有关。则解决这类工艺问题的途径之一, 可用粘合剂经异氰酸酯先行封端的技术。

如高固体含量的 HTPB/IPDI 配方, 混合完毕出料初期药浆工艺性能差, 呈堆积状, 无流动性。可以认

为,这是由于 IPDI 与 HTPB 粘合剂分子上羟基的反应速度慢,出料初期药浆中,粘合剂分子上生成的氨基甲酸酯基的含量太少,大量填料颗粒不能与粘合剂连续相形成一体所致。然而,若将已用异氰酸酯封端的 HTPB,取代部分粘合剂,在混合前期加入,出料药浆的结果如表 3 所示。由表 3 可见,药浆屈服值和表观粘度均低,可知将有很好的流平性^[8]。实际浇注结果表明,流动、流平性确实很好,使原来呈堆积状、无流动性、需存放一定时间后方可浇注的药浆,从根本上改善了工艺性能。

Table 3 Effect of HTPB terminated on the rheological behaviour of HTPB/IPDI propellant

Sample codes	Binder	τ_y/Pa	$\eta_0/\text{Pa}\cdot\text{s}$
R188	HTPB	Heap up	No fluidity
R228	HTPB	Heap up	No fluidity
R229	HTPB	Heap up	No fluidity
R387	TUPB	105.1	806.6
R388	TUPB	125.4	762.9
R389	TUPB	118.6	761.2
R390	TUPB	117.6	716.5
R391	TUPB	111.1	700.0

另外一些聚氨酯推进剂,由于加入大量细颗粒填料,采用了特定的混合工艺。结果在未加固化剂的前期混合过程中,出现混合扭矩过大,混合机运转超载,这是很不安全的。对此也可望采用部分封端粘合剂,在混合前期加入的途径给予解决。

由于氨基甲酸酯基是组成聚氨酯推进剂网络骨架的主要硬段结构,硬段是影响推进剂力学性能的重要因素。所以在考虑氨基甲酸酯基对工艺性能的影响时,一定要掌握和了解氨基甲酸酯基在体系中的含量、位置等结构特征,及可能由此引起的力学性能变化,以求获得推进剂工艺性能和力学性能的最佳调适。

4 结 论

(1) 提出并实验验证聚氨酯推进剂中氨基甲酸酯基对改善药浆工艺性能有重要作用的设想。

(2) 研究表明:粘合剂上的氨基甲酸酯基改善药浆工艺性能的过程是,增加推进剂填料表面润湿、改善填料颗粒在药浆中的分散性、增加填料与粘合剂间二相流动的连续性,表现在适当增加药浆粘度的同时大幅度降低药浆屈服值,减少假塑性,而显著改善药浆工艺性能。一般推进剂加固化剂后,出现的工艺性能明显变好,氨基甲酸酯基起了重要作用。

参考文献:

- [1] Frota O, Araujo L. Rheological characteristics of AP/AL/HTPB dispersion[C], 25th international annual conference of ICT, Karlsruhe. Germany proceeding, 1994.
- [2] Muthiah RM, Krishnamurthy V K, Gupta B R. Rheology of HTPB propellant. I. Effect of solid loading, oxidizer particle size and aluminum content[J]. *J of Appl Polym Sci*, 1992, 44: 2043~ 2052.
- [3] Londers L C, Stanley C B, Ricks D W. Propellant development for the advanced solid rocket motor[R]. AIAA 91-2074.
- [4] Rudy T P, et al. Surfactant additives for solid propellants[P]. *US P* 4 221 617, 1980.
- [5] Harold E, Marsh J. Formulations and quality control in polyurethane propellants[J]. *Ind and Eng Chem*, 1960, 52(9): 768~ 771.
- [6] Manjari R, Joseph V C. Structure property relationship of HTPB-based propellants, I. Effect of hydroxyl value of HTPB resin[J]. *J. of Appl Polym Sci*, 1993, 48: 271~ 278.
- [7] Govindan G, Athithan S K. Studies on curing of polyurethanepropellant binder system[J]. *propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(5): 240~ 244.
- [8] 唐汉祥,刘秀兰,吴 倩.推进剂药浆流平性研究[J]. *推进技术*, 2000, 21(3): 79~ 82.

(编辑:梅 瑛)