

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.05.005

少烟包覆材料的制备及性能研究

马开宝,高守臻,庞旭堂,王军清,罗长宏,王晓立,张俊华

(山东非金属材料研究所,济南 250031)

摘要:以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚醚多元醇等为主要原材料,通过合成A、B两组分预聚物,并添加催化剂、阻燃抑烟剂等材料制备了少烟包覆材料。性能测试表明,此包覆材料具有光信号透过率高、拉伸强度高、抗硝基迁移好及与推进剂相容性好等性能,达到了少烟的目的。

关键词:聚氨酯;少烟;包覆材料

中图分类号: TQ050.4, TQ050.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)05-0022-04

Study on Property and Preparation of Low Smoke Cladding Material

Ma Kaibao, Gao Shouzhen, Pang Xutang, Wang Junqing, Luo Changhong, Wang Xiaoli, Zhang Junhua

(Shandong Institute of Non-Metallic Materials, Jinan 250031, china)

Abstract: A new type of low smoke cladding material was prepared by using HDI, polyetherpolyurethane polyol as the main raw material to synthesis sub-prepolymers A, B, using catalyst, flame-retardant, smoke suppressant, etc. as additives. The results showed that the cladding material had properties such as high transmittance, high tensile strength, stronger resistance to nitrate glycoside migration and better compatibility with the propellant. In addition, the material released less smoke when burned.

Keywords: polyurethane; low smoke; cladding material

发动机在工作过程中,由于高温、高压的作用,包覆材料会发生一定的烧蚀及燃烧,产生的烟雾从导弹的喷管口部排出,而发动机排出羽流中烟雾过大,会阻碍或降低制导信号如激光、红外光、雷达波的透过,影响导弹制导信号的传播与接收,甚至使导弹失控。同时产生的烟雾还会被敌方发现,使飞行的导弹及发射阵地受到威胁^[1]。因此作为制导武器系统的发动机排气必须少烟或无烟,这样,除要求推进剂少烟外,包覆材料也需少烟。

少烟包覆材料是指包覆材料在火箭发动机工作过程中,由于高温燃气的作用,自身分解产生较低的烟雾,使激光、红外光等制导特征信号透过率高。过去研制的多数包覆材料虽然在一些火箭武器上得到应用,但高分子材料制成的包覆材料在高温燃气流的作用下会发生熔融、碳化、裂解等相变过程,产生多种状态的化合物并伴有烟雾产生,同时不同粒径的固相及液相微粒会产生强红外信号特征。

聚氨酯材料是一类在多种领域都广泛应用的高分子材料^[2],由于它与推进剂的粘结性及相容性好,在包覆材料上也得到了广泛应用。笔者对聚氨酯进行改性,精选出少烟材料,合成预聚物,加入固化剂、阻燃抑烟剂等材料,使其达到少烟的目的。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚氧化丙烯醚二醇:分子量 1000~5000,天津石化三厂;

端羟基聚丁二烯橡胶(HTPB):分子量 1000~3000,齐鲁乙烯化工有限公司;

四氢呋喃均聚醚二醇(PTMG):分子量 1000~5000,德国巴斯夫公司;

六亚甲基二异氰酸酯(HDI):德国拜耳公司;

阻燃抑烟剂:白色固体微粉,自制;

二月硅酸二丁基锡(有机锡)、氢氧化镁、氢氧化铝、二氧化硅微粉:市售。

1.2 主要仪器和设备

真空干燥箱:668型,天津第四仪表厂;

水浴烘箱:GD HP-81型,上海跃进医疗器械一厂;

锥形磨:QZM-1型,天津市材料试验厂;

强力电动搅拌机:JB 200-D型,上海标本模型厂;

联系人:高守臻

收稿日期:2012-03-14

包覆用模具:自制;

可控温电热套:KDM-3000 mL型,山东聊城华鲁电热仪器有限公司;

电子拉力试验机: Sintech 2 /DL型,美国MTS公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DCS204型,德国Netzsch公司;

烟密度测试仪: NBS烟箱,英国FTT公司;

多路烟雾信号测试系统: 该系统由信号源、燃烧室、接受器组成,信号工作波长: 红外光为 $1\sim 3\mu\text{m}$,激光为 $0.9\mu\text{m}$ 。燃烧室工作压力为 4 MPa 。数据采集时间 120 s ,样品重 20 mg 。

1.3 试样制备

(1) 预聚物的合成

A组分预聚物: 分别将一定量的几种多元醇在一定的温度下真空脱水、冷却,加入计量的HDI,于 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 反应一段时间。然后取样分析,以 $-\text{NCO}$ 含量是否达到要求确定反应是否终止。

B组分预聚物: 分别将一定量的几种多元醇在一定的温度下真空脱泡一段时间,冷却,加入计量的HDI,于 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 反应一段时间。然后取样分析,以 $-\text{OH}$ 含量是否达到要求确定反应是否终止。

(2) 包覆

先将模具清理干净,于 110°C 烘 2 h ,降至室温并均匀涂上脱模剂,待用。推进剂待包覆面进行脱酯处理。

称取一定量的A组分预聚物、B组分预聚物、填料于 1000 mL 烧杯中,搅拌均匀后放入锥型磨中研磨 $1\sim 2$ 遍,使固液相充分混匀。然后放入 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 真空干燥箱,在 $-0.1\sim -0.08\text{ MPa}$ 下脱泡 40 min 。取出后加入有机锡,搅拌均匀后放回真空干燥箱,脱泡 $5\sim 10\text{ min}$,取出倒入模具中。放入待包覆推进剂、合模、拧紧螺栓,轻轻转动手柄,使物料经挤压慢慢上升,拧紧手柄。室温固化 12 h 后脱模,经修整后即得包覆材料成品。

1.4 性能测试

光透过率按GB/T 2410-1980测试。

烟密度按GB/T 8323-1987测试,试样尺寸为 $70\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 。

拉伸强度和断裂伸长率按GB/T 16421-1996测试,哑铃型试样,拉伸速率为 50 mm/min ,温度为 25°C 。

剥离强度按GB 2792-1981测试。

相容性按GJB 772A-1997测试。

硝基迁移量按WJ 2137-1993测试,试样为10组。测试在水浴烘箱中进行,温度 $(60\pm 1)^\circ\text{C}$,时间 90 d 。

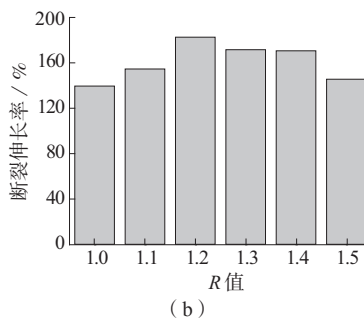
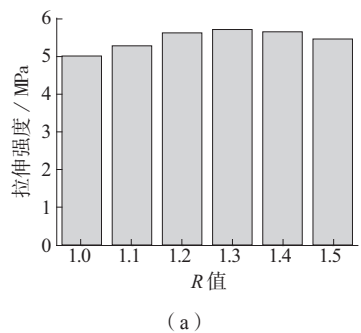
2 结果与讨论

2.1 聚氨酯材料的选择

据资料报道^[3],高分子材料发烟量与分子结构、碳原子个数存在内在的关系,发烟量大小有以下规则: 芳香族化合物的发烟量多于脂肪族的,不饱和链烃化合物的发烟量多于饱和链烃的,含碳原子数目的化合物的发烟量多于含碳原子数少的,氧/碳原子数目比值接近于1的化合物发烟量最少。分子支链中带碳碳双键、苯环的化合物燃烧时能够产生大量的微粒,降低了信号透过率^[4]。因而,应尽量选取无苯环、无双键、支链少的材料作为包覆材料基体,以达到发烟量少的目的。

2.2 $-\text{NCO}$ 含量与 $-\text{OH}$ 含量之比(R 值)对包覆材料性能的影响

从理论上讲,A组分预聚物、B组分预聚物的加入量按 R 值等于1,其反应等当量比均衡,反应进行完全,性能最佳。但实际并非如此,由于填料的加入、环境影响以及多元醇中有少量未脱净的水分,都使得 $-\text{NCO}$ 含量比理论设计的要小,因此,确定合适的 R 值,对于优选聚氨酯包覆材料很重要。图1示出了 R 值对材料力学性能的影响。



a—拉伸强度; b—断裂伸长率

图1 R 值对材料力学性能的影响

R 值过低,多余的 B 组分作为增塑剂留在材料中,使材料的强度降低。 R 值过高, $-NCO$ 过量,多余的一 NCO 易与空气中的水分反应生成小分子气体,进而产生气泡。对于包覆材料来讲,气泡应是严格避免的。由图 1 可以看出, R 值以 1.1~1.3 较为合适。

2.3 不同填料对少烟包覆材料光信号透过率的影响

光信号透过率是表征包覆材料发烟量的主要指标,是透射光通量与入射光通量之比。

包覆材料在 200℃ 以下光信号透过率为 100%, 300~400℃ 时大于 90%, 当温度大于 400℃ 以上时,光信号透过率急剧下降,所以笔者考察包覆材料在 600℃ 时的光信号透过率。

填料的加入对于少烟包覆材料具有非常重要的作用。一方面,填料能大大提高材料的耐烧蚀性,另一方面填料燃烧时又带来微尘,降低光信号透过率。表 1 列出 600℃ 时不同填料对聚氨酯材料光信号透过率的影响。

表 1 600℃ 时不同填料对聚氨酯包覆材料光信号透过率的影响

填料	激光透过率 / %	红外光透过率 / %	可见光透过率 / %
无填料	37.0	40.0	36.0
氢氧化镁	3.0	13.0	12.0
氢氧化铝	5.0	12.0	10.0
二氧化硅	1.3	16.0	9.6
自制阻燃抑烟剂	57.0	60.0	56.0

由表 1 可知,添加自制阻燃抑烟剂时,聚氨酯材料的光信号透过率最好。这是因为,氢氧化镁、氢氧化铝在高温下吸收热量分解成氧化物和水,起到冷却剂的作用,但形成的金属氧化物微粉和水容易干扰光信号的透过,致使激光、红外光、可见光透过率低。二氧化硅虽然是惰性氧化物,在聚氨酯中可以降低碳质量分数,并具有吸热的作用,但在高温热气流的作用下同样具有氢氧化镁、氢氧化铝的上述缺点。

笔者研制的阻燃抑烟剂是一种富氮富氧的有机化合物,细度可根据需要进行调整,其 $[N+O]/C$ 高达 3:1,熔点高到 242~246℃,密度 1.46~1.48 g/cm³,在高温下分解生成的 CO₂, NH₃, N₂ 等气体能促进泡沫的形成,形成碳保护层,有效地保护基体材料,以防进一步燃烧。聚氨酯与阻燃抑烟剂的混合分解产物可以形成 HNO₂, HNO₃ 等酸性物质,可促进聚醚型聚氨酯进一步脱水碳化。同时 HNO₂, HNO₃ 等酸性物质在气相中可以作为自由基

终止剂,干扰燃烧链,阻止燃烧的蔓延。在高温下,由于该阻燃剂的高 $[N+O]/C$ 比值,使得整个被动燃烧的包覆材料的 $[N+O]/C$ 比值接近于 1,其发烟量最低,因此自制阻燃抑烟剂效果最好。

2.4 不同填料对少烟包覆材料力学性能的影响

取自制阻燃抑烟剂与氢氧化铝作为比较,两种材料经 120℃ 烘 3 h,降至室温,加入包覆材料中,进行浇板,常温固化 24 h,测试力学性能,结果见图 2。

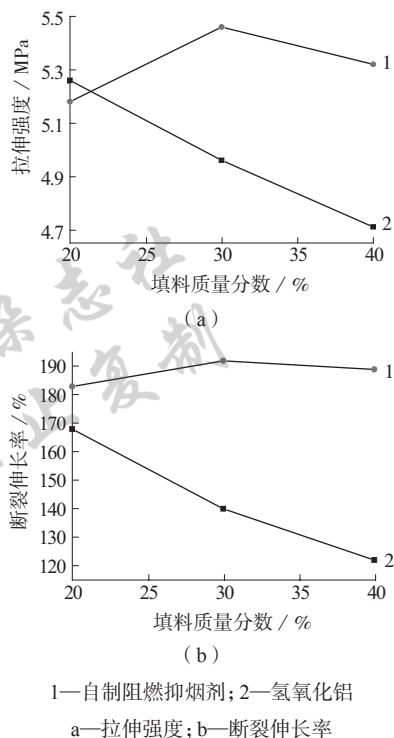


图 2 填料对包覆材料力学性能的影响

从图 2 可以看出,氢氧化铝的用量越大,其材料的力学性能越低。自制阻燃抑烟剂和聚氨酯分子中都含有大量的孤电子对和空轨道,可以形成作用强大的氢键,从而提高了包覆材料的强度以及二者的相容性。当阻燃抑烟剂的用量少时,分子间主要是化学键的作用,材料的拉伸强度略低;当阻燃抑烟剂用量继续增大时,拉伸强度达到最高后又有所下降。这是因为多余的阻燃抑烟剂作为填料存在,会降低材料的力学性能。同时阻燃抑烟剂的质量分数过大(>40%),物料的粘度增大,其工艺性变差。阻燃抑烟剂的质量分数以 20%~30% 较为合适。

2.5 少烟包覆材料与推进剂的粘接性

少烟包覆材料分子中含有活性基团 $-NCO$, 易与推进剂中的一 OH 反应^[5], 形成牢固的化学键,其粘接面牢固。用推进剂与少烟包覆材料制备试样进行剥离实验,其粘接面完好,包覆材料损坏,粘接强

度大于材料本身强度。测试结果见表2。由表2可知,少烟包覆材料的拉伸强度 ≥ 5.12 MPa,断裂伸长率 $\geq 176\%$,剥离强度 ≥ 22 N/cm,材料性能能够满足使用要求。

表2 20℃时少烟包覆材料性能测试结果

拉伸强度 /MPa	断裂延伸率 /%	剥离强度 /N·cm ⁻¹
5.12	176	22
5.41	182	25
5.20	188	24
5.22	179	24
5.18	185	23

2.6 少烟包覆材料的耐硝苈迁移性

由于少烟包覆材料分子中含有氨基甲酸酯,易吸收硝苈,硝苈迁移量过大,包覆材料会变为含能材料,从而失去包覆材料的功能,因此硝苈迁移量对于包覆材料来说是很重要的。图3示出少烟包覆材料的硝苈迁移量。由图3可知,包覆材料的最大硝苈迁移量为8.57%,小于10%的最大允许迁移量,满足长储要求。

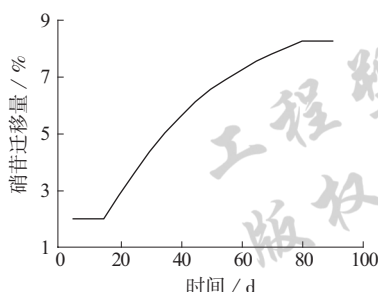


图3 少烟包覆材料的硝苈迁移量

2.7 少烟包覆材料与推进剂的相容性

包覆材料与推进剂相容性不好,会影响推进剂的性能。笔者采用DSC法测试了少烟包覆材料对推进剂分解温度的影响,结果见表3。

表3 DSC 测试数据

试样	T_p /℃	E /kJ·mol ⁻¹
推进剂	200.9	196.340
少烟材料+推进剂	201.4	216.571

表3中 T_p 为分解峰温, E 为表观活化能。由表3可知,分解峰温的改变量 ΔT_p 为0.5℃。推进剂相对于混合体系(推进剂+少烟包覆材料)表观活化能的改变量 $\Delta E/E$ 为10.3%。这表明少烟包覆材料与推进剂的相容性较好,为1级($\Delta T_p < 2.0$, $\Delta E/E < 20\%$)。

2.8 少烟包覆材料与其它材料的烟密度比较

烟密度也是表征包覆材料发烟量的主要指标,用少烟包覆材料与几种常用的材料进行烟密度测

试,结果见表4。

表4 几种材料的烟密度测试

材料	烟密度	T_{16} /s	R_g	SOI
不饱和树脂	295.4	136	41.5	50.6
少烟包覆材料	106.9	150	20.0	31.9
三元乙丙橡胶	154.9	98	24.9	23.7
室温硫化硅橡胶	274.2	111	38.5	57.4

表4中 T_{16} 为从实验开始到达临界比光密度所需时间, R_g 为烟在6 min内的平均积聚速度,SOI为烟暗化指数。

由表4可以看出,少烟包覆材料的烟密度最低,说明单位质量发烟量少,其对应的激光、红外光透过率高。

2.9 少烟包覆材料的应用情况

用少烟包覆材料对推进剂进行包覆,分别进行高温(40℃)、常温(20℃)、低温(-40℃)静置发动机点火试验,结果发现, $P-T$ 曲线平稳,发动机工作正常,能够满足使用要求。在此基础上,进行了飞行试验,导弹飞行轨迹正常,激光制导效果好,达到了设计要求。

3 结论

(1)通过配方筛选合成出包覆工艺简单、性能稳定的少烟包覆材料,当 R 值为1.1~1.3时,聚氨酯包覆材料的性能最稳定。

(2)研制的阻燃抑烟剂具有明显的阻燃抑烟效果,添加该阻燃抑烟剂的少烟包覆材料光信号透过率及发烟量比传统包覆材料好。

(3)抗硝苈迁移及相容试验表明,少烟包覆材料与推进剂具备长储条件。

(4)研制的少烟包覆材料与推进剂的相容性好,为1级,烟密度低,激光、红外光透过率高。

(5)静置及飞行试验表明,该少烟包覆材料包覆性能可靠,能满足使用要求。

参考文献

- [1] 邹德荣. 低特征信号绝热层用硅氧烷树脂研究[J]. 固体火箭技术, 2000(2): 65-67.
- [2] 傅明源, 孙酣经. 聚氨酯弹性体及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [3] Evans C I. Minimum smoke solid propellants rocker motors [R]. AIAA 72-1192, New Orleans, 1972.
- [4] 邹德荣. 低特征信号 PP 衬层用阻燃消烟剂研究[C]// 推进剂论文集, 扬州, 1999: 78-90.
- [5] A·达维纳. 固体火箭推进剂技术[M]. 张德雄, 译, 北京: 宇航出版社, 1997.