

固体推进剂用喷涂聚脲包覆材料的性能

李居影,李莹,魏化震,安振河,孔国强,孙晓冬,尹磊

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:以喷涂聚脲(SPUAE)弹性体作为基体,通过加入阻燃剂、烧蚀填料和工艺助剂等制备了SPUAE基包覆材料,并对该包覆材料进行了相容性、旋转黏度和烧蚀性能表征。结果表明,该包覆材料与固体推进剂的相容性好,工艺助剂可以明显降低包覆材料胶液的旋转黏度,以3.5水硼酸锌、云母粉和联二脲组合的填料体系能显著改善包覆材料的耐烧蚀性能和烧蚀面形貌,线烧蚀率从1.06 mm/s降低到0.369 mm/s,烧蚀面致密光滑。

关键词:喷涂聚脲;包覆;烧蚀填料;相容性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)02-0108-04

Properties of Spray Polyurea Applied to Propellant

Li Juying, Li Ying, Wei Huazhen, An Zhenhe, Kong Guoqiang, Sun Xiaodong, Yin Lei

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The coating was produced from the matrix spray polyurea (SPUAE) elastomer by adding fire retardant, ablation filler and processing aids etc. Compatibility, rotation viscosity and ablation resistance were all characterized. The results show that compatibility of coating and propellant is good. The add of processing aids could decrease the rotation viscosity of coating glue soluting. Packing system of 3.5 zinc borate, mica powder and biurea could obviously improve the ablation resistance and erosion surface morphology. Linear ablative rate of SPUAE coating reduce to 0.369 mm/s from 1.06 mm/s. Erosion surface morphology is dense and smooth.

Keywords: spray polyurea; coating; ablation filler; compatibility

聚氨酯(PUR)弹性体是一种介于橡胶和塑料之间的高分子材料,具有力学性能优异、粘接性能可靠、特征信号低等优点,因此常被用来作为内孔燃烧固体推进剂的包覆层材料^[1]。但是,PUR基受工艺条件的限制,对于成型大长径比、异形结构的固体推进剂包覆层就相对困难,而且PUR包覆层固化反应为加成聚合反应,NCO基易与端羟基聚醚预聚体中吸附的水分发生化学反应产生CO₂气体,在PUR包覆层固化后会产生许多气泡,影响包覆层质量^[2]。

喷涂聚脲(SPUAE)弹性体技术是20世纪80年代开发的一种新型环保防腐技术,它的出现为防腐界提供了一种全新的材料和技术,该材料具有力学性能优异、耐磨、抗腐蚀、抗冲击等优点,集防腐、防护、减震降噪于一身,而且具有固化速度快、施工便捷、涂膜厚、立面连续喷涂不出现流淌现象、无污染、对湿气不敏感等优点,应用前景十分广阔^[3]。目前,SPUAE技术在国内外已得到广泛的应用,应用范围涉及军事装备、舰船、化工防腐等领域^[4-6]。SPUAE技术恰恰弥补了聚氨酯(PUR)的上述缺点,为其在固体推进剂包覆层上的应用提供了舞台。

笔者首先对SPUAE基体进行了热失重(TG)分析、玻璃化转变温度(T_g)和相容性等性能表征,然后通过在该基体中加入阻燃剂、耐烧蚀填料和工艺助剂等制得了SPUAE基包覆材料,并对该材料进行了黏度控制、烧蚀性能等方面的研究,初步分析了该材料作为固体推进剂包覆材料应用的可行性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

喷涂聚脲R组分:青岛佳联化工新材料有限公司;

喷涂聚脲A组分:青岛佳联化工新材料有限公司;

硅氧烷类助剂:上海化学试剂;

3.5水硼酸锌:阿拉丁试剂(上海)有限公司;

云母粉:徐州金亚粉体有限责任公司;

联二脲:黎明化工研究设计院有限公司;

改性双基固体推进剂:山西兴安化学工业有限公司。

联系人:李居影,副研究员,主要从事防热材料研究

收稿日期:2016-12-02

1.2 主要设备及仪器

多组分喷涂机: XM-70 型, 美国固瑞克公司;

同步热分析仪: STA449C 型, 德国耐驰公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204 型, 德国耐驰公司;

氧气-乙炔烧蚀试验机: YS-IV 型, 中国航天科技集团四十四研究所;

双行星搅拌机: TSM-8 型, 南通克莱尔混合设备有限公司;

旋转黏度计: DV-II +Pro 型, 美国博勒飞公司。

1.3 试样制备

按照一定的质量比将硼酸锌、云母粉、联二脲等加入到球磨机中进行研磨混合, 制备粉状研磨料。将制备的粉状研磨料和喷涂聚脲 R 组分、工艺助剂等按照一定的质量比加入到双行星搅拌机中混合搅拌制备 R 组分包覆材料胶液。

将 R 组分包覆材料胶液和喷涂聚脲 A 组分按照一定的质量比进行反应喷涂, 常温固化得到本试验所需的性能测试试样。

1.4 性能测试

TG 分析: 采用同步热分析仪进行测试。测试条件: 温度范围 0 ~ 600℃, 升温速度 10℃/min, 氮气气氛。

T_g 测定: 采用 DSC 仪进行测试。测试条件: 氮气气氛, 升温速度 10℃/min, 温度范围 -80℃ ~ 30℃。

旋转黏度测定: 在室温 25℃ 下采用黏度计进行测试。

烧蚀率表征: 采用氧-乙炔烧蚀试验机进行测试, 执行标准为 GJB 323A-1996, 测定条件: 烧蚀时间 8 s, 烧蚀距离 10 mm。

相容性表征: 采用 DSC 仪进行测试, 执行标准为 GJB 772A-1997, 测定条件: 升温速度 10℃/min, 混合比 1 : 1, 氮气气氛流速 40 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

以 SP UAE 作为该包覆材料的基体, 进行了该基体材料的 TG 分析和加入阻燃剂和耐烧蚀填料后的包覆材料的 TG 分析。

图 1 为 SP UAE 基体材料的 TG 曲线。由图 1 可见, 该基体材料的起始热分解温度为 339.0℃。随着温度的升高, 热失重率迅速增加, 在 500.3℃ 时热失重率达到 97.78%。分析认为, SP UAE 基体材料

前期的热失重主要是体系中小分子物质的损失, 其所占的百分比比较小, 后期的热失重主要是体系中占绝大部分的高分子量聚合物的受热分解失重所致。分析认为, SP UAE 是一种高温下易于分解的高聚物, 本身不能作为耐烧蚀材料使用, 但是, 这种缺陷可以通过加入阻燃剂和耐烧蚀填料等途径来弥补。

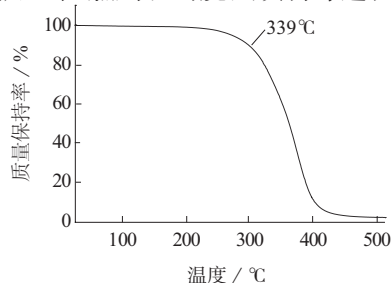


图 1 SP UAE 基体材料的 TG 曲线

图 2 为加入阻燃剂和耐烧蚀填料后的 SP UAE 包覆材料的 TG 曲线。从图 2 可以看出, 加入阻燃剂和耐烧蚀填料后, 该包覆材料的起始分解温度变化不大, 但是高温分解性能得到明显改善, 在 500.4℃ 时的热失重率由 97.78% 降低到 67.87%。

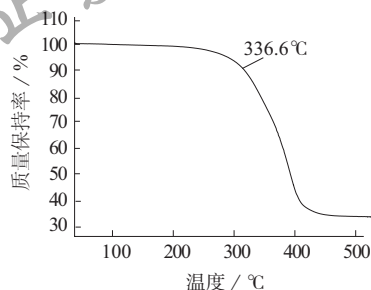


图 2 SP UAE 包覆材料的 TG 曲线

2.2 T_g 测定

为了考察该液体喷涂聚脲材料在低温条件下的适用性, 利用 DSC 仪对 SP UAE 基体材料的 T_g 进行了测试, 结果见图 3 所示。由图 3 可知, 该基体材料的玻璃化转变温度为 -36.4℃, 这充分说明, 该基体材料在低温条件下可保持较好的弹性, 从而可以有效降低包覆层材料与固体推进剂的脱黏隐患, 可以满足作为固体推进剂包覆材料的基体使用要求。

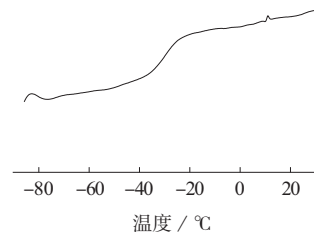


图 3 SP UAE 基体材料的 DSC 曲线

2.3 相容性

材料之间的相容性为一种材料在掺有另一种

材料条件下的热稳定性的变化,相容性好坏直接影响材料的使用。相容性的好坏一般通过判断混合后的热稳定性是否比单组分差来进行评价。混合体系的相容性实验常用热稳定性的实验方法来评价,而DSC判断热稳定性的依据是峰温,即通常认为峰温高则热稳定性好,反之则差^[7]。

笔者采用DSC仪测定的固体推进剂相对于固体推进剂和包覆层混合物分解峰顶温度的漂移值 ΔT_p 和前者相对于后者的表观活化能的改变率 $\Delta E_a/E_a$ (绝对值)两个指标进行相容性好坏的评价,测得 ΔT_p 为 1.54°C , $\Delta E_a/E_a$ 为 4.95% 。

由此可知,固体推进剂相对于固体推进剂和包覆层混合物分解峰顶温度的漂移值 $\Delta T_p=1.54^\circ\text{C}<2.0^\circ\text{C}$,固体推进剂相对于固体推进剂和包覆层混合物表观活化能的改变率 $\Delta E_a/E_a=4.95\%<20\%$,根据国军标GJB 772A-1997判定该固体推进剂和包覆层混合物相容性为一级,相容性好。

分析认为,联二脲可以碾磨成粒度很细的颗粒,可以在料液中很好地分散,能够均匀地填充于高分子网络之间。同时SPUAE高分子上和主要填料联二脲分子上都含有大量的空轨道和孤对电子对,可以与固体推进剂的分子间形成作用强度较大的氢键,因此两者相容性好^[8]。

2.4 胶液黏度控制

为了提高SPUAE基包覆材料的阻燃性能和耐烧蚀性能,必须通过在基体中添加大量的填料来实现。但是,随着云母粉等填料含量的增加,SPUAE胶液的黏度加速增大,这极大影响了喷涂工艺的实现。胶液降黏成为实现喷涂工艺的关键。通过在胶液中加入性能优异的工艺助剂来降低材料体系的黏度,完成了胶液的黏度控制,实现了喷涂工艺在该材料体系上的应用,研究结果见图4所示。图4为加入硅氧烷类助剂前后,不同的填料添加量下的SPUAE胶液黏度变化曲线。从图4可以看出,SPUAE胶液的旋转黏度均随着填料量的增加而加

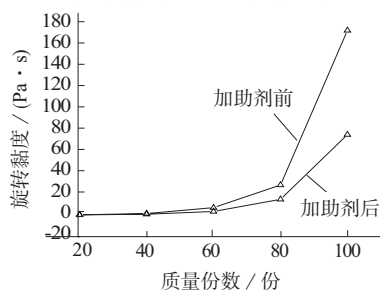


图4 不同填料添加量下的SPUAE胶液黏度变化曲线

速增大。从未加硅氧烷类助剂的曲线可以看出,当加入云母粉等填料质量份数为100份时,胶液的旋转黏度值增加到了 $174\text{ Pa}\cdot\text{s}$,该黏度值大大超过了喷涂工艺所允许的黏度值范围,试样制备自然无法实现。从加入硅氧烷类助剂曲线可以看出,当云母粉等填料的质量份数为100份时,SPUAE胶液的旋转黏度值增加到 $76\text{ Pa}\cdot\text{s}$,此值相比于未加硅氧烷类助剂且同质量份数下的胶液黏度值下降了 56% ,这说明硅氧烷类工艺助剂对SPUAE材料体系的降黏效果非常显著,同时该黏度值完全满足了喷涂工艺对胶液黏度的要求,可以利用该工艺进行试样制备。

2.5 烧蚀性能

通过SPUAE的TG分析得知,该材料是一种在高温下易于分解的高分子聚合物,不能单独作为包覆层材料使用,因此,必须采取有效途径来提高基体材料的耐烧蚀性能。研究表明,改善包覆层烧蚀性能的有效途径是提高包覆层壳体的烧蚀碳层质量,降低其在高温、高冲刷条件下的分解程度。为此,在包覆层基体材料中加入易于形成高质量烧蚀碳层的阻燃剂、耐烧蚀填料等来提高包覆层的烧蚀性能^[9]。

以3.5水硼酸锌、云母粉和联二脲填充SPUAE包覆材料为研究对象,进行了该材料的耐烧蚀性能表征和烧蚀形貌分析,并与纯SPUAE的耐烧蚀性能和烧蚀现象进行了比较,如表1所示。

表1 SPUAE加入阻燃剂和填料前后的烧蚀率和烧蚀现象对比

试样编号	原材料组成	线烧蚀率 / (mm·s ⁻¹)	质量烧蚀率 / (g·s ⁻¹)	烧蚀现象
1 [#]	SPUAE	1.06	0.426	流大量黑褐色液体,可燃
2 [#]	SPUAE+云母粉 +3.5水硼酸锌+ 联二脲	0.369	0.182	无任何燃烧滴落物,不燃

从表1可以看出,加入阻燃剂和耐烧蚀填料后,SPUAE的线烧蚀率由 1.06 mm/s 降低到了 0.369 mm/s ,质量烧蚀率由 0.426 mm/s 降低到了 0.182 mm/s ,降幅分别达到 65% 和 40% 。

分析认为,云母粉为片状填料,晶片的径厚比在50倍以上,在体系中可以形成平行的取向排列,这样的层层排列阻隔了火焰的侵蚀,提高了包覆材料的耐热性和阻燃性。3.5水硼酸锌受热 300°C 以上释放结晶水,吸收大量热能,降低燃面温度,释放出的水分稀释空气中的氧,抑制灼烧反应,产生的 B_2O_3 玻璃状薄膜覆盖于材料表面,起到了隔热阻氧作用,从而提高了包覆材料的阻燃性能。联二脲高

温易分解,热分解温度为 275℃,低于聚脲的热分解温度 339℃,在聚脲分解之前吸热熔化并分解,以保证有最大的热量消耗,同时释放出大量气体,以冷却内层,具有很好的消焰阻燃作用,促进泡沫炭保护层层的形成,可以有效阻止包覆层的进一步燃烧^[10]。同时,联二脲与 toluene-2,4-diisocyanate(TDI) 和液化 4,4' 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 混合型二异氰酸酯的分解产物可以形成 HNO_3 , HNO_2 等,这些物质又促进上述反应,使之进一步脱水碳化。因此, HNO_3 , HNO_2 的分解产物在气相中可以作为自由基终止剂来干扰燃烧链,阻止燃烧的延续。

图 5 为 1[#] 和 2[#] 试样的烧蚀形貌 SEM 图片。通过对比图 5 中 1[#] 和 2[#] 试样的烧蚀面形貌可以看出,1[#] 试样烧蚀比较严重,烧蚀坑较深,烧蚀面颜色较浅且有大量颗粒状突出物,这主要是因为纯 SPUAE 是一种易燃的高聚物,在烧蚀试验过程中产生大量的可燃黑褐色液体滴落物所致。2[#] 试样烧蚀面形貌有了较为显著改观,烧蚀比较轻,烧蚀坑较浅,烧蚀面颜色较深,烧蚀面非常光滑,表面形成了一层较为致密的碳层,烧蚀面无任何滴落物产生。

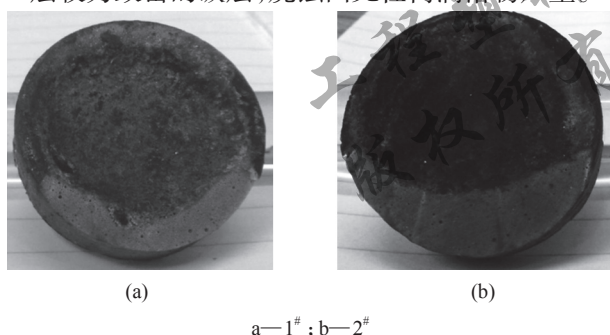


图 5 1[#] 和 2[#] 试样的烧蚀形貌 SEM 图

3 结论

(1) 通过对 SPUAE 的 TG 分析、 T_g 和相容性等性能的特征研究认为,该材料可以作为制备固体推进剂包覆层的基体材料。

(2) 通过加入硅氧烷类工艺助剂可以显著降低 SPUAE 胶液的旋转黏度以满足喷涂制备工艺要求。

(3) 以 3.5 水硼酸锌、云母粉和联二脲组合的填料体系能明显改善 SPUAE 的烧蚀率和烧蚀面形貌,该包覆材料的线烧蚀率由 1.06 mm/s 降低到 0.369 mm/s。

参考文献

[1] 吴淑新,姚逸伦,史爱娟,等. 聚氨酯在固体推进剂包覆层中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料,2010,8(6):14-16.
Wu Shuxin, Yao Yilun, Shi Aijuan, et al. Polyurethane (PU) applied

to the propellant coating[J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2010, 8(6):14-16.

- [2] 仲许灵,史爱娟,党经路,等. 影响聚氨酯装药质量的因素及改善措施[J]. 聚氨酯工业,2014(1):42-44.
Zhong Xuling, Shi Aijuan, Dang Jingluo, et al. Influence factor of polyurethane charge cladding layer and improvement measure[J]. Polyurethane Industry, 2014(1):42-44.
- [3] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
Huang Weibo. Technology of spray polyurea elastomer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [4] 黄微波. 喷涂聚脲弹性体技术概况[J]. 上海涂料,2006,44(1):29-31.
Huang Weibo. Technology profile of spray polyurea elastomer[J]. Shanghai Coatings, 2006, 44(1):29-31.
- [5] 翟文,陈强,甄建军,等. 喷涂聚脲弹性体技术及其在军事领域的应用[J]. 工程塑料应用,2012(10):28-32.
Zhai Wen, Chen Qiang, Zhen Jianjun, et al. Spray polyurea elastomer technology and its application in military field[J]. Engineering Plastics Application, 2012(10):28-32.
- [6] 王宝柱,黄微波,陈酒姜,等. 喷涂聚脲超重防腐涂层的应用[J]. 聚氨酯工业,2004(6):30-33.
Wang Baozhu, Huang Weibo, Chen Jiujang, et al. Application of spray polyurea in super heavy-duty anticorrosion[J]. Polyurethane Industry, 2004(6):30-33.
- [7] 王琳,刘子如,张腊莹,等. 双基发射药与底火剂的相容性[J]. 含能材料,2010(1):47-50.
Wang Lin, Liu Ziru, Zhang Laying, et al. Compatibility of double-base propellant with priming composition[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010(1):47-50.
- [8] 朱开金,萧忠良. 某推进剂用聚氨酯包覆层配方研究及性能测试[J]. 固体火箭技术,2006(2):126-129.
Zhu Kaijin, Xiao Zhongliang. Formulation investigation and property test of polyurethane (PU) coating applied to the propellant[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006(2):126-129.
- [9] 李东林,王吉贵,牛西江. 偶联剂在包覆层中的应用研究[J]. 火炸药,1997(4):3-6.
Li Donglin, Wang Jigui, Niu Xijiang. Study on application of coupling agent in the inhibitor layer[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1997(4):3-6.
- [10] 皮文丰,曹继平,任晓宁,等. 有机阻燃剂对 UPR 包覆材料耐烧蚀性能的影响及分析[J]. 固体火箭技术,2009,32(4):448-451.
Pi Wenfeng, Cao Jiping, Ren Xiaoning, et al. Influence of organic flame retardants on erosion resistance of UPR inhibitor[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2009, 32(4):448-451.