

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2015.03.002

# HTPB-异氰酸酯黏结剂体系的室温固化及性能研究\*

郭嘉吻<sup>①②</sup> 刘玉存<sup>①</sup> 柴涛<sup>①</sup> 袁俊明<sup>①</sup> 马慧<sup>①</sup> 秦宁<sup>①</sup> 张良<sup>①</sup> 李金龙<sup>①</sup><sup>①</sup>中北大学化工与环境学院(山西太原,030051)<sup>②</sup>四川科技职工大学安全健康与环境工程系(四川成都,610101)

[摘 要] 文章从浆料适用期、胶膜的表面形态、力学性能等方面研究了不同端羟基聚丁二烯(HTPB)-异氰酸酯体系室温固化的效果。试验结果表明,聚氧化丙烯二醇(N220)的加入,延长了浆料适用期,并初步实现了 HTPB-异氰酸酯黏结剂体系在规定时间内(约一周)的室温固化。HTPB-佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)体系在适用期、力学性能、胶膜表面形态方面明显优于 HTPB-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)体系。但在固化时间方面,HTPB-MDI、HTPB-甲苯二异氰酸酯(TDI)体系比 HTPB-4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、HTPB-IPDI 体系短。在胶膜的拉伸性能方面,与国外同类研究在高温固化条件下的性能相当。

[关键词] 端羟基聚丁二烯(HTPB);高聚物黏结炸药;适用期;黏度;力学性能;安全

[分类号] TJ51;TD235.2

## 引言

高聚物黏结炸药(polymer bonded explosives, PBXs)是由高分子黏结剂将各种炸药组分黏结在一起形成橡胶状混合物的炸药。PBXs 炸药由于降低了在储存、使用以及运输过程中的意外爆炸风险,成为钝感弹药(Insensitive Munitions, IM)发展的一个关键领域<sup>[1-6]</sup>。以端羟基聚丁二烯(hydroxy-terminated polybutadiene, HTPB)-异氰酸酯体系为黏结剂的浇注 PBXs 炸药具有药浆流动性好、适用期较长、固相含量高、与金属黏结性好、爆炸性能优良、安全性好等特点,已成为固体火箭推进剂、大中口径炮弹和导弹及水下兵器装填药的主要类型之一,在国内外得到了广泛的应用<sup>[7-12]</sup>。但是,HTPB 型浇注 PBXs 炸药存在以下几点不足:1)反应温度较高,需要在较高温度下(60~80℃)固化成型;2)固化时间较长,通常需要一周左右的时间;3)非连续生产,产量低,成本较高<sup>[6, 11-18]</sup>。另一方面,HTPB 与异氰酸酯固化剂之间发生的是放热交联反应,在高温环境下固化不仅整个固化体系受热不均匀,造成交联密度分布不均,而且浇注药柱在高温下冷却过程也会产生热应力(即收缩应力),使药柱性能大幅下降,更重要的是在生产过程中存在一定的安全隐患。

如何有效降低固化温度,并实现室温固化(20~40℃),对提高 PBXs 固化过程的安全性、减少和消除 HTPB 基浇注装药收缩应力、提高装药力学性能、降低能耗和工艺成本具有重要意义。基于 HTPB-异氰酸酯黏结剂体系,开展了如何在可接受的时间内(5~7 d)实现室温固化的初步研究,并从施工期、固化时间、固化后胶膜的表面形态、力学性能等方面对不同黏结剂体系的室温固化效果进行了评估。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

HTPB,数均相对分子质量  $M_n = 2\ 400$ ,工业纯,洛阳黎明化工研究设计院;甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI),工业纯,德国拜耳股份有限公司(进口分装);佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业纯,德国巴斯夫股份公司(进口分装);聚氧化丙烯二醇(N220),数均相对分子质量  $M_n = 2\ 000$ ,工业纯,烟台万华聚氨酯股份有限公司;3-(乙氧基苯基)铋(TEPB),分析纯,中国科学院上海有机化学研究所;二月桂酸二丁基锡(DBTDL),分析纯,天津市光复精细化工研究所。试验前分别将 HTPB、N220 在 115℃、真空度 0.05 MPa 条件下抽真空脱水 2 h,封

\* 收稿日期:2014-10-14

基金项目:国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助(U1330131)

作者简介:郭嘉吻(1985~),男,博士研究生,研究方向为 PBXs 浇注炸药室温固化及性能。E-mail:guojiahuphd@163.com

通信作者:刘玉存(1961~),男,教授,博导,研究方向为高性能含能材料。E-mail:lyc2ct@sina.com

装备用。

SNB-1A 型数显旋转黏度计,上海方瑞仪器有限公司;DHG303-2 恒温干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;WDW-10 型微机控制电子万能试验机,上海松顿机械设备有限公司;HTS-200A 型邵氏硬度计,上海精密仪器有限公司;Primo Star 光学显微镜,德国卡尔蔡司股份公司。

## 1.2 试样的制备

将 HTPB : N220 按质量比 10 : 1 的比例准确称量,加入到四口烧瓶内,快速搅拌(转速 500 r/min) 10 min,使 HTPB 与 N220 混合均匀,并升温至 80 ℃;将经准确称量的催化剂 TEPB 加入其中,慢速搅拌(转速 100 r/min) 30 min,使其溶解在体系中并分布均匀,自然冷却至室温;按  $R$  值  $n$  (NCO) :  $n$  (OH) = 1 计算异氰酸酯用量,准确称量,并加入四口烧瓶内,快速搅拌(500 r/min) 10 min,使黏结剂体系充分混合均匀;最后将 HTPB 基聚氨酯胶黏剂浆料浇注于聚四氟乙烯(PTFE)模具上(14 cm × 8 cm × 0.5 cm),抽真空 30 min,然后放入预定温度为 25 ℃ 的真空干燥箱内,固化 5 ~ 7 d。此温度下观察、记录凝胶过程,同时使用旋转黏度计检测体系黏度的变化。液态催化剂 DBTDL 直接滴加进预先称量好的 HTPB 中,然后加入按化学计量比  $R = 1$  称量的异氰酸酯快速混合均匀(500 r/min, 10 min),试样制备方法同上。体系催化剂用量为 0.02%,配方计算方法详见文献[1]。

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 适用期的测定

使用 SNB-1A 型数显旋转黏度计在 25 ℃ 对黏结剂体系的黏度变化进行测定,参照相关文献报道[9],将黏结剂体系黏度到达 20 000 mPa · s 的时间认定为适用期。

### 1.3.2 力学性能的测定

胶膜的力学性能(断裂伸长率和拉伸强度)依照标准 ASTM D638—2010<sup>[19]</sup>,将固化后的胶膜裁成哑铃状,使用 WDW-10 型微机控制电子万能试验机进行测定,试验数据为 5 个同类测试试样的平均值。

### 1.3.3 邵氏硬度的测定

固化成型胶膜的硬度(邵氏 A)依照标准 ASTM D2240—2005(2010)<sup>[20]</sup>,使用 HTS-200A 型邵氏硬度计进行测定,试验数据为 5 个同类测试试样的平均值。

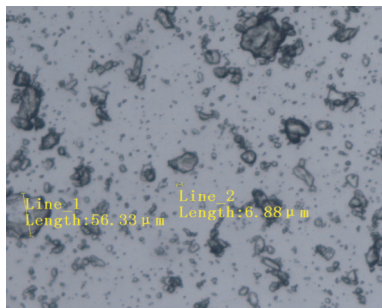
## 2 结果与讨论

### 2.1 固态催化剂 TEPB 的分散

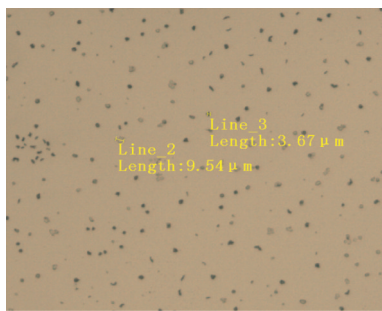
试验中存在着使用传统方法难以使微量的固态

催化剂(TEPB)充分混合分散到体系中的问题。经机械研磨的催化剂 TEPB 若直接加入黏结剂体系中,易于团聚,不容易充分均匀地分散到体系中,导致催化效果较差,固化时间增加,同时可能导致催化不均匀,使胶膜的力学性能变差。本研究将催化剂 TEPB 在高温下溶解于 HTPB 中,解决了团聚及分布不均的问题,提高了催化剂的使用效果。

图 1 显示了经机械研磨投加及高温溶解于 HTPB 中的催化剂显微图像。从图 1(a)中可以看出,机械研磨的 TEPB 粒度差别大,粒度分布 6 ~ 56 μm,在黏结剂体系中的分布很难均匀。而经高温溶解的催化剂颗粒在体系中分布十分均匀,如图 1(b),粒度分布 3 ~ 9 μm。试验结果表明,黏结剂体系的交联固化缺陷在此种情况下较少,可能是由于这种分散催化剂的方法极大地减小了催化剂的粒度,同时极大地增加了催化剂的比表面积,从而大大提高催化剂的催化效果。



(a) 经研磨的催化剂 TEPB 显微图像(×100)



(b) 经高温溶解的催化剂 TEPB 显微图像(×100)

图 1 催化剂 TEPB 的分散

Fig. 1 Dispersion of catalyst TEPB

### 2.2 不同异氰酸酯对适用期的影响

将不同 HTPB-异氰酸酯体系的黏度变化在 25 ℃ 条件下进行测试,将体系黏度到达 20 000 mPa · s 的时间记为适用期;同时记录体系的凝胶过程,固化成型时间为从试样混合均匀至胶膜表面不黏手的时间,试验结果详见表 1。从表 1 中可以看到,异氰酸酯及催化剂种类对浆料施工期及固化时间影响很大,DBTDL 作为国内外配方中广泛使用的催化剂在固化时间方面具有一定的优势,但是在室温下

HTPB-异氰酸酯黏结剂体系的初始黏度较高(约 4 000 ~6 000 mPa · s),高效的 DBTDL 催化剂导致浆料适用期大为缩短,DBTDL 为催化剂时,以 TDI、HMDI 为固化剂的黏结剂体系的适用期不足 3 h,MDI 的适用期仅 0.5 h,IPDI 稍长,可达到 4 h。较为温和的室温催化剂 TEPB 固化时间较长,但在浆料的施工期方面具有较为明显的优势,除 MDI 外,IPDI、TDI、HMDI 为固化剂的体系适用期均超过 4 h,由此可见,TEPB 是较为理想的室温固化体系的催化剂。

表 1 异氰酸酯对适用期及固化时间的影响

Tab.1 Influence of different diisocyanates on pot life and curing time

异氰酸酯	适用期/h		固化时间/d	
	TEPB	DBTDL	TEPB	DBTDL
IPDI	7.5	4.0	7.0	5.0
HMDI	5.5	2.5	5.5	4.0
TDI	5.0	2.0	5.5	3.5
MDI	1.0	0.5	1.5	1.0

据相关资料<sup>[1, 11-12, 17]</sup>,试验室配方的适用期需大于 1 ~2 h,工业配方的适用期需要大于 3 ~4 h,以便于炸药的混合以及大直径药柱的浇注。从试验结果可以发现,MDI 的反应活性较高,适用期及固化时间均较短,固化速度过快不利于浆料的混合均匀及大尺寸药柱的浇注,且易导致固化方面缺陷,导致力学性能降低,故而在国内外成熟的 PBXs 配方中鲜见 MDI 的使用,但是由于其具有很高的反应活性,在室温固化方面具有独特的优势。HMDI、TDI 的适用期及固化时间较为适中,在 HTPB 基 PBXs 炸药配方中应用较广,但是由于 TDI 的蒸气压较低,尤其在加热时更容易挥发到空气中,经长期的皮肤接触及呼吸系统的吸入,会对人体健康产生严重危害,在日益重视企业员工职业健康的大背景下,TDI 的应用日益受到限制<sup>[21]</sup>。反应活性较低、但毒性也较低的 IPDI 施工期较长(达到 7.5 h),在大药量大直径药柱的浇注加工方面具有较为明显的优势。另一方面,黏结剂体系的固化时间不宜过长,否则会出现固相物的沉降以及增塑剂迁移、渗出等情况。在室温下固化反应到达终点的时间较长,更容易产生这方面的问题,也是在室温固化体系的研究中需要解决的问题。

### 2.3 不同异氰酸酯对胶膜力学性能的影响

对室温固化胶膜的力学性能(拉伸强度与断裂伸长率)进行了测试,试验结果见图 2。从图 2 中可

以看到,HTPB-IPDI 体系室温固化胶膜的力学性能非常优异,断裂伸长率及拉伸强度分别到达 950% 以及 1.2 MPa,HTPB-TDI 胶膜的力学性能也较好,伸长率略小于 IPDI 体系,拉伸强度较 IPDI 有明显提升,断裂伸长率及拉伸强度分别到达 750% 以及 1.6 MPa,HTPB-HMDI 室温固化的胶膜力学性能次于 IPDI 和 TDI 体系,断裂伸长率约为 450%,拉伸强度约为 0.9 MPa。相关性能与同类研究中<sup>[9, 15, 18]</sup>,高温固化的胶膜性能各有优劣,在伸长率、拉伸强度方面较 Haska 等<sup>[9]</sup>的研究结果较优,但是在拉伸强度方面略低于 Wingborg<sup>[15]</sup>的研究,可能是由于本研究中加入少量 N220 作为大分子扩链剂的结果,Wingborg 使用 1-4 丁二醇(BDO)作为扩链剂,在相同 R 值的情况下,小分子扩链剂的使用会导致体系中硬段(异氰酸酯)含量的增加,从而提高胶膜的拉伸强度,而降低断裂伸长率。以 MDI 为固化剂的胶膜力学性能较差,可能是由于较快的固化速率导致交联结构分布不均,产生部分缺陷所致。IPDI 的力学性能较好,MDI 力学性能较差的原因从固化后胶膜的表面形态的巨大差异可得到部分证实。

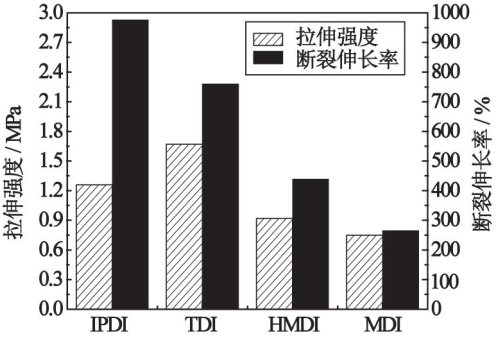


图 2 异氰酸酯对胶膜力学性能的影响  
Fig.2 Influence of the different diisocyanates on mechanical properties of the casted films

### 2.4 不同异氰酸酯对胶膜表面形态的影响

通过光学显微镜观察 HTPB-MDI 与 HTPB-IPDI 胶膜的表面形态,如图 3 及图 4 所示,可以看到,HTPB-MDI 胶膜的表面密布着大小不一、凹凸不平的缺陷(12 ~87 μm),这可能是由于 MDI 活性过高,固化速率过快,导致固化过程中气泡无法逸出造成的缺陷,这也是造成胶膜的力学性能不太理想的原因,后续试验可考虑加入抑制剂,减缓其固化过程。而 HTPB-IPDI 胶膜的表面光滑,无明显缺陷(约 2 μm),这应该是由 IPDI 反应活性较低,在室温下固化过程较为缓慢,且交联结构会在体系中的分布更加均匀,不易形成缺陷,从而导致 HTPB-IPDI 胶膜的表面形态较好,同时胶膜的力学性能十分优异。



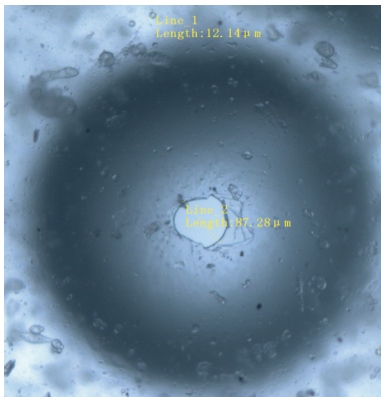


图 3 HTPB-MDI 胶膜的表面缺陷显微图像( ×400)

Fig. 3 Micrograph of the tiny bubbles on the surface of HTPB-MDI films( ×400)

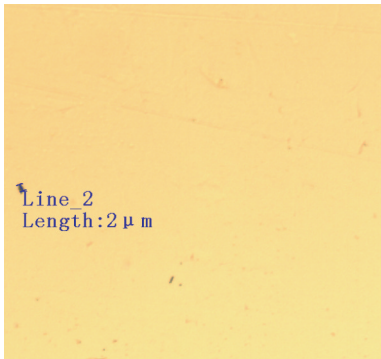


图 4 HTPB-IPDI 胶膜的表面形态显微图像( ×400)

Fig. 4 Micrograph of the morphology of the surface of HTPB-IPDI films( ×400)

2.5 不同异氰酸酯对邵氏硬度的影响

对不同 HTPB-异氰酸酯胶膜的硬度进行了测定,结果如表 2 所示。从表中可以看到以 TDI、MDI 作为固化剂的胶膜的硬度大于以 IPDI、HMDI 作为固化剂的胶膜硬度。可能的原因是 TDI、MDI 作为芳香族二异氰酸酯,其结构上含有苯环,具有一定的刚性,导致固化后胶膜的硬度较高,而脂肪族二异氰酸酯 IPDI、HMDI 的结构上不含有刚性的苯环,故胶膜的硬度较低。本研究在硬度方面的试验数据比 Haska 等<sup>[9]</sup>的研究结果略高,可能是固化温度及配方等方面导致的差异。在后续的试验中可以按照需

表 2 异氰酸酯对胶膜硬度(邵氏 A)的影响

Tab. 2 Influence of different diisocyanates on hardness (Shore A) of the films

异氰酸酯	硬度(邵氏 A)
IPDI	40.5
TDI	44.8
HMDI	36.4
MDI	42.7

求,通过调节黏结剂体系的  $R$  值以及 HTPB 与 N220 的比例,来改善室温固化条件下胶膜的硬度。

3 结论与展望

1) 本研究基于 HTPB-异氰酸酯黏结剂体系,通过加入液态聚醚(N220),实现了 HTPB-异氰酸酯黏结剂体系在规定时间内(约一周)的室温固化;同时,在胶膜的力学性能方面,与国外同类研究在高温条件下固化成型的胶膜性能相当。

2) 在试验中,胶膜的拉伸强度与断裂伸长率通常不会同时大幅度提高,在增加某方面性能的同时可能会导致其他性能的下降,后续试验中可通过调节黏结剂组分的物料配比以达到相应的需求。

3) 试验结果表明,HTPB-MDI 体系反应活性过高,浆料适用期较短,难以满足施工要求;以 MDI 及 HMDI 为固化剂所浇注成型的胶膜力学性能不是十分理想;HTPB-IPDI 体系在施工期及力学性能方面较为出色,HTPB-TDI 体系次之;TEPB 作为温和的室温催化剂,在各黏结剂体系的适用期方面优于传统的催化剂 DBTDL;最后,由于 IPDI 活性较低,室温固化时间较长,在添加固相物后的固化过程中可能会导致固相物的沉降等问题,这是在下一步的试验中需要注意和重点解决的问题。

参 考 文 献

[1] Daniel M A. Polyurethane binder systems for polymer bonded explosives [R]. Australia: Defence Science and Technology Organisation, 2006.

[2] Cumming A S. New trends in advanced high energy materials[J]. Journal of Aerospace Technology and Management, 2009,1(2):161-166.

[3] Nair U R, Asthana S N, Rao A S, et al. Advances in high energy materials [J]. Defence Science Journal, 2010,60(2):137-151.

[4] Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008,151(2-3):289-305.

[5] 刘玉存,王作山,吕春玲,等. 黑索今粒度及粒度级配对高分子黏结炸药冲击波感度的影响[J]. 兵工学报, 2005,26(1):126-128.

Liu Yucun, Wang Zuoshan, Lü Chunling, et al. Influence of particle size and gradation of RDX on the shock sensitivity of a polymer bonded explosive[J]. Acta Armamentarii, 2005,26(1):126-128.

[6] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004,112(1-2):1-15.

- [7] Lee J S, Hsu C K. Thermal properties and shelf life of HMX-HTPB based plastic-bonded explosives[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, (392-393) (2):153-156.
- [8] Ahmad N, Khan M B, Ma Xiaoyan, et al. The influence of cross-linking/chain extension structures on mechanical properties of HTPB-based polyurethane elastomers[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2014, 39 (1):43-51.
- [9] Haska S B, Bayramli E, Pekel F, et al. Mechanical properties of HTPB-IPDI-based elastomers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(12):2347-2354.
- [10] Senthil S, Kannan P. Kinetic studies on curing of hydroxy-terminated polybutadiene prepolymer-based polyurethane networks[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(4):842-846.
- [11] 轩春雷, 唐桂芳, 李欣. 浇注 PBX 药浆适用期的研究[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4):18-20.
- Xuan Chunlei, Tang Guifang, Li Xin. Investigation on the pot life of casting PBX[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4):18-20.
- [12] Clemitsen I. Castable polyurethane elastomers [M]. Florida: CRC Press, 2008.
- [13] 陈春燕, 王晓峰, 李巍, 等. 热固性浇注 PBX 力学行为的影响因素探讨[J]. *爆破器材*, 2014, 43(5):6-10.
- Chen Chunyan, Wang Xiaofeng, Li Wei, et al. Influence factors of the mechanical behavior of thermoset casting plastic bonded explosive [J]. *Explosive Materials*, 2014, 43(5):6-10.
- [14] 郑申声, 关立峰, 董兰, 等. HTPB/N100 体系的聚合反应动力学和粘度变化[J]. *含能材料*, 2011, 19 (3):291-294.
- Zheng Shensheng, Guan Lifeng, Dong Lan, et al. Reaction kinetics and viscosity variation of HTPB/N100 polymerization system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, 19(3):291-294.
- [15] Wingborg N. Increasing the tensile strength of HTPB with different isocyanates and chain extenders [J]. *Polymer Testing*, 2002, 21(3):283-287.
- [16] Hailu K, Guthausen G, Becker W, et al. In-situ characterization of the cure reaction of HTPB and IPDI by simultaneous NMR and IR measurements [J]. *Polymer Testing*, 2010, 29(4):513-519.
- [17] 郭昕, 南海, 齐晓飞, 等. 浇注 PBX 固化行为的实验与模拟[J]. *火工品*, 2014 (2):46-49.
- Guo Xin, Nan Hai, Qi Xiaofei, et al. Experimental and simulation study on curing process of cast PBX[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2014(2):46-49.
- [18] 吴彬, 李国平, 罗运军, 等. 超支化多异氰酸酯对 HTPB 胶片性能的影响[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33 (4):440-444.
- Wu Bin, Li Guoping, Luo Yunjun, et al. Effect of hyperbranched polyisocyanate on properties of HTPB polyurethanes[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2010, 33(4):440-444.
- [19] ASTM D638—2010 Standard test method for tensile properties of plastics[S]. 2010.
- [20] ASTM D2240—2005 (2010) Standard test method for rubber property 8212: durometer hardness[S]. 2010.
- [21] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2012.

### A Study on the HTPB-isocyanate Binder System Curing at Room Temperature and Related Properties

GUO Jiahui<sup>①②</sup>, LIU Yucun<sup>①</sup>, CHAI Tao<sup>①</sup>, YUAN Junming<sup>①</sup>, MA Hui<sup>①</sup>, QIN Ning<sup>①</sup>, ZHANG Liang<sup>①</sup>, LI Jinlong<sup>①</sup>

<sup>①</sup>Chemical Engineering and Environment College, North University of China (Shanxi Taiyuan, 030051)

<sup>②</sup>Department of ESH, Science and Technology University of Sichuan Staff (Sichuan Chengdu, 610101)

[ABSTRACT] Effects of room temperature curing of different HTPB-isocyanate binder systems were studied from pot life of the slurry, surface morphology and mechanical properties of the casted films. Results show that, with the additional hydroxy-terminated polyether (N220), the pot life of the slurry was increased, and the process of the binder system curing at room temperature within a predetermined time (about one week) was achieved. As for the pot life of the slurry, mechanical properties and surface morphology of the film, HTPB-IPDI system was obviously superior to HTPB-MDI system. However, in terms of curing time, HTPB-MDI and HTPB-TDI systems were shorter than HTPB-HMDI and HTPB-IPDI system. At the same time, the tensile properties of the cured films match those of similar studies abroad that were cured at high temperatures.

[KEY WORDS] HTPB; PBXs; pot life; viscosity; mechanical properties; safety