

# HTPB /TDI 衬层与 NEPE 推进剂的 界面反应机理<sup>①</sup>

尹华丽,王 玉,李东峰

(中国航天科技集团公司四院四十二所,襄樊 441003)

**摘要:**采用富立叶变换红外光谱 (FTIR) 和全反射红外光谱 (FTIR /ATR), 研究了半固化的 HTPB /TDI 衬层表面的活性基团以及不同的一 NCO 基团与不同羟基的反应速率。结果表明, 半固化的 HTPB /TDI 衬层表面含有大量的一 NCO 基团; HTPB /TDI 衬层和 NEPE 推进剂粘合剂相的一 NCO 基与一 OH 的交叉反应速度较 NEPE 推进剂的固化反应速度快得多。HTPB /TDI 衬层与 NEPE 推进剂界面的化学反应机理是粘合剂相中一 OH 基和一 NCO 基的交叉反应, 其中衬层中 TDI 分子的一 NCO 基与 PEG 分子的一 OH 基的反应速度稍快于 NEPE 推进剂中 N100 分子的一 NCO 基与 HTPB 分子的一 OH 基的反应; 在界面区域, HTPB /TDI 衬层与 NEPE 推进剂通过氨基甲酸酯键形成化学粘接。

**关键词:** 固体火箭发动机衬层; NEPE 推进剂; 反应机理

**中图分类号:** V512      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-2793(2010)01-0063-05

## Reaction mechanism at interface of HTPB /TDI liner-NEPE propellant

YN Hua-li WANG Yu LI Dong-feng

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** The active group on the surface of precure HTPB /TDI liner and the reaction speed of different一 NCO group with different一 OH group were studied by using FTIR and FTIR /ATR. The results show that there are many一 NCO groups on the surface of precure HTPB /TDI liner and the reaction speed of the cross reaction of一 OH group with一 NCO group in the binders of HTPB /TDI liner and NEPE propellant is much faster than that of NEPE propellant. The chemical reaction mechanism at the interface of HTPB /TDI liner-NEPE propellant is the cross reaction of一 OH group with一 NCO group in the binders. The reaction speed of the TDI一 NCO group in liner with the PEG一 OH group is slightly faster than that of the N100一 NCO group in NEPE propellant with the HTPB一 OH group. At the interface, chemical bonding is formed through urethane bond between HTPB /TDI liner and NEPE propellant.

**Key words:** solid rocket motor liner; NEPE propellant; reaction mechanism

1 引言

随着固体火箭发动机技术的不断发展,对固体推进剂的能量性能要求越来越高,大剂量硝酸酯增塑的聚醚类推进剂(即 NEPE 推进剂)就是为了满足这种发展需求而被研究开发出来的一种高能固体推进剂,这种推进剂既保留了双基推进剂的能量特性,又具有聚醚类复合固体推进剂优良的力学性能,具有广阔的应用前景<sup>[1~3]</sup>。但在 NEPE 推进剂工程应用前,必须首先解决最薄弱的衬层-推进剂界面的粘接问题<sup>[4]</sup>。

为了提高衬层与推进剂的界面粘接性能,国内外开展了大量的研究工作。Serkan 等人<sup>[5]</sup>认为,为了获得良好的粘接,在衬层-推进剂粘接体系设计中,必须考虑衬层和推进剂中粘合剂体系的固化反应速率,衬层和推进剂配方通过采用相同的固化剂,将界面区域两个主要部分的固化速率的差别减到最小,为推进剂和衬层的粘接提供活性表面。Byrd<sup>[6]</sup>等人认为,衬层最好选用与推进剂相同的粘合剂和固化体系,其原因一是衬层与推进剂间的固化速度匹配,粘合剂之间可形成化学粘接,提高界面粘接强度;二是推进剂与衬层

① 收稿日期: 2008-12-11。  
作者简介: 尹华丽 (1966—), 女, 研究员, 从事衬层配方及界面粘接性能研究。E-mail: xfl2@163.com

的物理相容性最好、接触角最小,高粘稠的推进剂药浆可润湿衬层。因此,丁羟推进剂衬层普遍采用 HTPB 粘合剂,固化剂则视情况分别选用异氰脲酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、脂肪族二聚二异氰酸酯 (DDI)等多异氰酸酯类化合物,均获得了良好的粘接效果<sup>[6~9]</sup>,这一原则至今仍被 Navale 等人<sup>[10]</sup>遵循。

Graham 等人<sup>[11]</sup>的研究结果表明,因大剂量硝酸酯增塑剂的存在,NEPE 类推进剂衬层一般不选用聚醚类粘合剂,而选用防迁移效果良好的 HTPB 粘合剂,固化剂一般选 IPDI、TDI 或 DDI 通过异氰酸酯基团 (—NCO)与活泼氢在界面区域的化学反应,提高界面粘接性能。Ingvar 和 Jeffery<sup>[12]</sup>则研制了一种 HTPB/DDI 衬层配方,与 NEPE 推进剂的粘接性能优良,90°剥离强度达到 9.64 N/cm,而一般衬层与 NEPE 推进剂的 90°剥离强度仅为 1.05 N/cm。

但极性与 NEPE 推进剂粘合剂聚乙二醇 (PEG)相差较大的 HTPB 衬层为什么与 NEPE 推进剂具有优良的界面粘接性能?文中采用富立叶变换红外光谱 (FT-IR)和富立叶变换 衰减全反射红外光谱 (FTIR/ATR),研究了半固化 HTPB/TDI 衬层表面的活性基团以及不同的 —NCO 基团与不同羟基的反应速率,试图探究 HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂界面的化学反应机理、解释 HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂界面具有良好粘接性能的原因。

## 2 试验方法及数据处理

### 2.1 富立叶变换红外光谱 (FTIR)分析

采用富立叶变换红外光谱仪。将混合均匀的样品薄涂于 KBr 晶片上,在常温下立即进行透射红外光谱扫描(起始点),然后将该样置于固化温度下,定期进行扫描,跟踪样品中 —NCO 基团吸收峰的变化。

测试条件:室温,扫描次数为 16 次,测试范围为 4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

根据朗伯比耳定律,根据 2 270  $\text{cm}^{-1}$  处的 —NCO 基的吸光度和在 1 455  $\text{cm}^{-1}$  处的 —CH<sub>2</sub>— 的吸光度(参比)之比,按式(1)计算某一时刻 —NCO 基团的含量:

$$C_{\text{t-NCO}} = \frac{A_{\text{t}}}{A_0} C_{0\text{-NCO}} \quad (1)$$

式中  $C_{\text{t-NCO}}$  为 t 时刻衬层中 —NCO 基团的含量, mmol/g;  $C_{0\text{-NCO}}$  为 0 时刻衬层中 —NCO 基团的起始含量, mmol/g;  $A_{\text{t}}$  为 t 时刻 —NCO 基团的吸光度与 —CH<sub>2</sub>— 基的吸光度的比值;  $A_0$  为 0 时刻 —NCO 基团的吸光度与 —CH<sub>2</sub>— 基的吸光度的比值。

样品中 t 时刻 —NCO 基团的反应程度  $\alpha$  按式(2)

计算:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_{\text{t-NCO}}}{C_{0\text{-NCO}}}\right) \times 100\% \quad (2)$$

### 2.2 富立叶变换 衰减全反射红外光谱 (FTIR/ATR) 分析

将载玻片和粗化处理的 2 mm 厚 EPDM 绝热层表面清理干净后,涂上约 0.5 mm 的衬层料浆,于 80℃ 下预固化至半固化状态后,采用富立叶变换红外光谱仪,将半固化的衬层表面置于衰减全反射红外分析的专用装置上进行扫描。

测试条件:室温,扫描次数为 32 次,测试范围为 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.3 粘接性能测试

粘接试件类型为  $\phi 25$  mm 圆柱形,粘接方式为绝热层/衬层/NEPE 推进剂/衬层/绝热层,试件中 EPDM 绝热层厚度为 2 mm,衬层厚度为 1 mm,推进剂厚度为 10 mm。粘接试件的固化条件为 50℃ × 7 d。采用材料拉伸试验机测试联合粘接试件的抗拉强度,测试温度为 25℃,拉伸速率为 20 mm/min。

### 2.4 硝酸酯 (NE) 含量的测试

用单面刀片将拉伸破坏的粘接试样的界面推进剂和衬层分离,将衬层切成细丝,准确称量(约 0.3 g)后放入溶剂中浸泡 16 h,采用高效液相色谱仪进行分析、计算衬层中硝酸酯的含量。

测试条件:柱温 (35±2)℃。

## 3 试验结果及讨论

### 3.1 HTPB/TDI 衬层的粘接性能

表 1 列出了 HTPB/TDI 衬层与 EPDM 绝热层和 NEPE 推进剂联合粘接性能及 70℃ 下的粘接贮存性能。数据说明,HTPB/TDI 衬层与 EPDM 绝热层和 NEPE 推进剂具有优良的粘接性能,拉伸时均为推进剂内聚破坏;而且 HTPB 衬层的粘接贮存性能优异,在 70℃ 下贮存 130 d 联合粘接强度无明显下降,而且防混合硝酸酯的迁移性能很好,70℃ 下 NEPE 推进剂中混合硝酸酯的最大迁移量约为 4.6%。

### 3.2 半固化衬层表面的活性基团

NEPE 推进剂的粘合剂为端羟基聚乙二醇 (PEG),结构式为  $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-)_n\text{H}$ ,固化剂为 N100。而端羟基聚丁二烯 (HTPB) 的分子结构和极性与 PEG 相差很大,分子间作用力主要是色散力,据此推测,HTPB 衬层与 NEPE 推进剂界面的物理相容性和润湿性应较差,界面粘接性能也应较差,但表 1 结果却表明,HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂的界面粘接性能和粘接贮存性能良好。

物理相容性和润湿性的好坏,并不是获得良好的界面粘接性能的唯一条件,提高界面粘接强度和粘接可靠性的最有效技术途径是增强界面区域衬层与推进剂的化学反应。虽然 HTPB 与 PEG 的物理相容性较差,但 HTPB 和 PEG 粘合剂均含有伯羟基,均采用异氰

酸酯类化合物固化。因此,在界面区域,HTPB 衬层和 NEPE 推进剂可通过粘合剂相的—OH 基和—NCO 基的反应形成化学粘接,这为 HTPB 衬层与 NEPE 推进剂界面形成良好的化学粘接奠定了基础。

表 1 70℃ 下 HTPB /TDI 衬层的粘接贮存性能  
Table 1 Storage bond property of HTPB /TDI liner at 70℃

时间 /d	0	7	15	30	45	60	80	97	108	119	130
NE 含量 %	3.7	2.7	3.1	3.1	3.1	2.9	2.9	2.6	3.2	4.5	4.6
$\sigma_{\text{粘}}/\text{MPa}$	0.79	0.75	0.79	0.80	0.74	0.82	0.86	0.83	0.84	0.78	0.86
破坏方式	均为推进剂内聚破坏										

但由于 NEPE 推进剂是一种高固体填充的复合材料,反应性粘合剂含量较少,其固化过程极易受外来因素的影响,当—NCO 基团被额外消耗后,实际固化参数  $R(R=[\text{NCO}]/[\text{OH}])$  将低于设计值,可能导致推进剂强度低于设计的目标值。

若在衬层 /推进剂界面,粘合剂相的化学反应是以推进剂粘合剂相的—NCO 基与衬层粘合剂相的—OH 基的反应为主,则界面推进剂的固化参数下降,可能降低界面推进剂的强度,形成弱界面层,严重时造成界面推进剂不固化和粘接强度的显著下降。因此,在衬层 /推进剂界面的粘接设计中,希望在衬层和推进剂界面建立以衬层表面的一 NCO 基与推进剂粘合剂相的一 OH 基为主的反应,这对于防止界面推进剂强度降低并获得良好的界面粘接性能是非常重要的。基于这一点考虑,在半固化衬层表面必须保留足够的一 NCO 基团含量。

为进一步分析 HTPB /TDI 衬层与 NEPE 推进剂界面良好粘接性能的原因,采用 FTIR /ATR 红外光谱定性分析了半固化衬层表面的一 NCO 基团,结果见图 1。图 1 中,2 271  $\text{cm}^{-1}$  附近的强吸收峰表明,半固化衬层表面含有大量的一 NCO 基团,而且半固化衬层表面的一 NCO 基团的吸收峰强度随衬层固化参数的升高而增大。半固化衬层表面—NCO 基团的存在,为 HTPB /TDI 衬层与 NEPE 推进剂粘合剂相的界面化学反应、防止界面推进剂欠固化奠定了良好基础。

3.3 半固化衬层表面的一 NCO 基团含量

采用富立叶变换红外光谱仪,研究了固化参数对衬层中—NCO 基团含量的影响。

按式 (1) 计算的不同固化参数衬层中的一 NCO 基团含量见表 2 衬层中—NCO 基团含量变化情况见图 2。

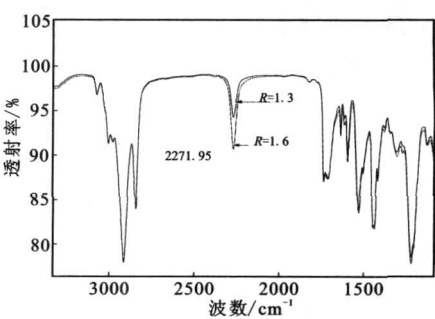


图 1 半固化衬层表面的 FTIR /ATR 谱图  
Fig 1 FTIR /ATR spectra of precure liner surface

表 2 HTPB /TDI 衬层中的一 NCO 基团含量  
Table 2 Content of —NCO group in HTPB /TDI liner

$R_{\text{衬}}$	$[\text{—NCO}]_{\text{设计}}/(\text{mmol/g})$	半固化衬层		固化衬层	
		$[\text{—NCO}]/(\text{mmol/g})$	$\alpha/\%$	$[\text{—NCO}]/(\text{mmol/g})$	$\alpha/\%$
1.4	1.129	0.026 3	97.7	0.022 3	98.0
1.5	1.204	0.083 3	93.1	0.070 5	94.1
备注	R=1.4 时 NEPE 推进剂中的起始—NCO 含量为 0.017 48 mmol/g				

表 2 和图 2 说明,提高衬层的固化参数,衬层中剩余的一 NCO 基团含量增加;表 2 数据说明,当衬层的固化参数为 1.4 时,半固化衬层中—NCO 基团的含量为 0.026 3 mmol/g 固化后衬层中剩余的一 NCO 基团含量约为 0.022 mmol/g 当衬层的固化参数为 1.5 时,半固化衬层中—NCO 基团含量高达 0.083 3 mmol/g 固化后衬层中剩余的一 NCO 基团含量达到了 0.07 mmol/g 左右;而固化参数为 1.4 的 NEPE 推进剂中—NCO 基团的最大含量(即起始含量)仅为 0.017 48 mmol/g 明显低于半固化衬层中的一 NCO 基

团含量。

以上结果表明,当 HTPB/TDI 衬层的固化参数大于 1.4,在浇注推进剂时,半固化衬层中的—NCO 基团含量明显高于 NEPE 推进剂中—NCO 基团的含量;适当提高衬层的固化参数,半固化衬层中的—NCO 基团含量升高。

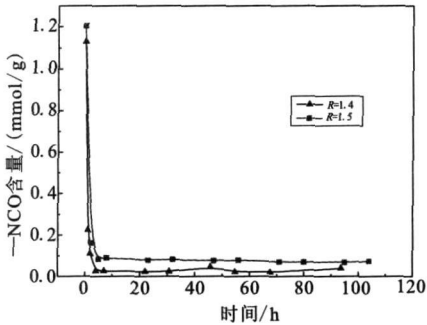


图 2 衬层固化参数对剩余—NCO 基团含量的影响

Fig 2 Effect of curing parameter of liner on remaining content of—NCO group

3.4 界面区域的化学反应速度

当半固化衬层表面保留足够的—NCO 基团含量的同时,界面区域—NCO 基与不同—OH 基的反应速度必须匹配,即衬层表面的—NCO 基与推进剂粘合剂相的—OH 基的反应速率、推进剂粘合剂相的—NCO 基与衬层粘合剂相的—OH 基的反应速率、NEPE 推进剂粘合剂相的—NCO 基与—OH 基的反应速率要匹配,只有当衬层和推进剂粘合剂相间发生的化学反应不降低界面推进剂的力学性能时,才能在衬层 推进剂界面获得良好的粘接性能。

为研究界面区域粘合剂相的反应速度,分别研究了 50℃ 下 PEG/N100、PEG/TDI 和 HTPB/N100 体系中—NCO 基的反应速度,各反应体系的具体情况见表 3。

表 3 反应体系组成	
Table 3 Composition of reaction system	
反应体系	组成
PEG/N100	高能粘合剂、N100、TPB; R=1.4
PEG/TDI	高能粘合剂、TDI、TPB; R=1.4
HTPB/N100	HTPB、N100、TPB; R=1.4

各体系的反应速度用—NCO 基团的反应程度  $\alpha$  表示。—NCO 基团的反应程度  $\alpha$  是指体系中—NCO 基团的消耗量与—NCO 基团初始含量之比,按式 (2) 计算。

研究中,仍选取固化反应体系中粘合剂 PEG、HTPB 与固化剂 N100 中含有的、但不参加反应的

—CH<sub>2</sub>—基作为参比基团,—NCO 作为测量基团。按式 (2) 计算的各体系的一 NCO 基的反应程度见图 3。

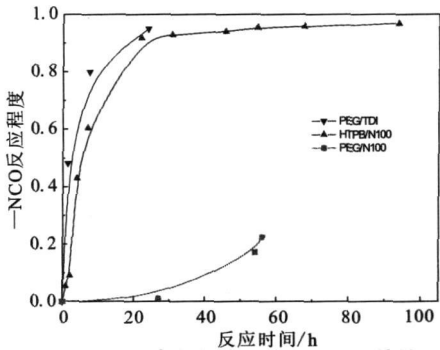


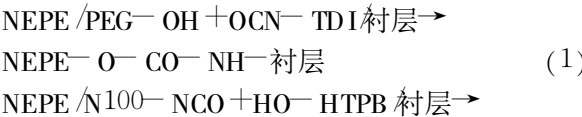
图 3 50℃ 下不同粘合剂体系中—NCO 基的反应程度

Fig 3 Reaction degree of—NCO group in different binder system at 50℃

从图 3 可看出,在推进剂固化初期的 60 h 内 (50℃),PEG/TDI 体系和 HTPB/N100 体系的反应速度较 PEG/N100 的反应速度快得多,即 HTPB/TDI 衬层和 NEPE 推进剂粘合剂相—NCO 基与—OH 的交叉反应速度较 NEPE 推进剂的固化反应速度快得多。图 3 说明,在 NEPE 推进剂固化网络形成的初期,在衬层 推进剂界面区域,衬层和推进剂粘合剂相间—NCO 基与—OH 基的交叉反应优先进行。

从图 3 还可看出,NEPE 推进剂中 PEG—OH 与衬层中 TDI—NCO 基的反应速度稍快于推进剂中 N100—NCO 基与衬层中 HTPB—OH 基的反应。这种反应速率的匹配,既形成了界面的化学粘接,又防止了界面推进剂实际固化参数的降低导致的力学性能下降,符合预期的衬层 推进剂界面的粘接设想;另一方面,在实际应用中,衬层的固化参数远大于 1,由表 2 可知,达到半固化状态时 (即浇注推进剂时),衬层中—NCO 基的反应程度达到了 93% 以上,说明半固化衬层表面的一 OH 基含量已较少,而衬层表面—NCO 基团的绝对含量较高 (见表 2)。因此,在正常情况下,界面反应是以 NEPE 推进剂中 PEG—OH 基团与衬层中 TDI—NCO 基团间的反应为主。

综合分析认为,当半固化衬层表面含有足够量的一 NCO 基团时,HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂界面化学反应的机理是以 HTPB 衬层中的 TDI—NCO 基与 NEPE 推进剂中的 PEG—OH 的反应 (1) 为主,并存在少量的 NEPE 推进剂中 N100—NCO 基与衬层中的 HTPB—OH 基的反应 (2)。在界面区域,HTPB/TDI 衬层与 NEPE 推进剂通过氨基甲酸酯键形成化学粘接。



NEPE-NH-CO-O-衬层 (2)

另一方面,当半固化衬层表面含有的一NCO基团很少时,HTPB/TDI衬层与NEPE推进剂界面化学反应的主要模式将变为以NEPE推进剂中的N100-NCO与衬层中的HTPB-OH基或其它活泼氢的反应(2)为主、并存在少量的HTPB衬层中的TDI-NCO基与NEPE推进剂中的PEG-OH的反应(1)。在界面区域,衬层与推进剂仍通过氨基甲酸酯键形成化学粘接,但这种粘接方式可能降低界面推进剂的强度,形成弱边界层,影响界面粘接强度。

4 结论

- (1)HTPB/TDI衬层与NEPE推进剂具有优良的粘接性能和粘接贮存性能;
- (2)HTPB/TDI衬层和NEPE推进剂粘合剂相-NCO基与-OH的交叉反应速度较NEPE推进剂的固化反应速度快得多;
- (3)HTPB/TDI衬层与NEPE推进剂界面的化学反应机理是粘合剂相中-OH基和-NCO基的交叉反应,其中衬层中TDI分子的一NCO基与PEG分子的一OH基的反应速度稍快于NEPE推进剂中N100分子的一NCO基与HTPB分子的一OH基的反应;
- (4)在界面区域,HTPB/TDI衬层与NEPE推进剂通过氨基甲酸酯键形成化学粘接。

致谢 感谢郭翔、钱勛、胡伟、郭欣等同事在研究过程中给予的大力支持和帮助。

参考文献:

[1] 郑剑. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(3): 28-34.

[2] 周集义. NEPE推进剂[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999, (5): 1-4.

[3] 王文俊, 张占权. 21世纪初固体推进剂技术展望[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 1-5.

[4] Sinclair JW. Chemical and physical processes in HTPB/IPDI Liners[R]. ADA 279568, 1992.

[5] Serkan Burak Kaska, Fikret Pekel. Adhesion properties of liner to propellant and metal in HTPB based systems[C] // ICT 26th, 1995.

[6] Byrd JD, Walters P B. Case bonding consideration for large rocket motors[R]. AIAA 76-638, 1976.

[7] Serkan Burak Kaska et al. Adhesion of an HTPB-IPDI-based liner elastomer to composite matrix and metal case[J]. J Appl Poly Sci, 1998, 65(12): 2355-2362.

[8] Heidi L. Schreuder Gibson. Adhesion of solid rocket materials[J]. Rubber World, 1990, (11): 34-44.

[9] Lecoustre M, Maucourt J. Liner manufacturing process for the ARIANE 5 MPS solid propellant boosters[R]. AIAA 92-3728, 1992.

[10] Navale S B, Sriraman S, Wani V S et al. Effect of additives on liner properties of case-bonded composite propellants[J]. Defence Science Journal, 2004, 54(3): 353-359.

[11] Askins R E, Graham W H, Stanley R L. Nitrate ester stabilizing layer for propellant grain [P]. USP 5389612, 1995.

[12] Ingvar A Wallace II, Jeffery Oyler. Nitrate ester plasticized energetic compositions: method of making and rocket motor assemblies containing the same[P]. USP 6632378, 2003.

(编辑:刘红利)

(上接第 57 页)

[5] Eduardo Fernandez, Mark Cappelli and Krishnan Mahesh. 2D simulations of Hall thrusters[R]. Center for Turbulence Research, Annual Research Brief, 1998, 81-90.

[6] Adam J C, Heron A and Laval G. Study of stationary plasma thrusters using two-dimensional fully kinetic simulations [J]. Physics of Plasmas, 2004, 11(1).

[7] Francesco Taccogna, Savino Lonigo and Mario Capitelli, Ralf Schneider. Plasma flow in a Hall thruster[J]. Physics

of Plasmas, 2005, 12, 043502-1-043502-10.

[8] 赵杰,唐德礼,程昌明. 圆柱形霍尔推力器磁场设计与数值模拟[J]. 火箭推进, 2007, 33(5): 32-36.

[9] Tang De-li, Zhao Jie, Wang Li-sheng, Pu Shi-hao, Cheng Chang-ming and Paul K. Chu. Effects of magnetic field gradient on ion beam current in cylindrical hall ion source[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102, 123305.

(编辑:崔贤彬)