

文章编号: 1006-9941(1999)02-0076-03

固体推进剂用的工艺助剂

李洪旭

(湖北红星化学研究所,湖北 襄樊 441003)

摘要: 综述了用于固体推进剂配方中的工艺助剂,论述了选择工艺助剂的一般原则:流变学基本要求、表面张力相近要求、极性、溶度参数及反应动力学相近要求。就推进剂用工艺助剂的研制方向提出了一些见解。

关键词: 固体推进剂; 工艺性能; 工艺助剂

中图分类号: V512; TQ423.9

文献标识码: A

1 引言

固体推进剂(以下简称推进剂)是一种含能高分子复合材料。推进剂的加工制造需经过药浆的混合、浇铸和固化成型三道主要工序。推进剂的顺利浇铸成型要求药浆具有良好的工艺性能,如可浇性、流平性和适用期,它们分别用 $1s^{-1}$ 剪切速率下的表观粘度、屈服值和时间表征。影响工艺性能的因素有配方因素和加工因素。就配方因素而言,固化体系常影响药浆适用期,固体体积分数及颗粒级配则影响药浆起始粘度,固液界面的湿润性影响药浆的触变性,燃速催化剂等功能助剂有时影响固化反应进而影响适用期。不同的配方,对工艺性能的影响因素及作用大小不尽相同。目前推进剂正向高能、高燃速、无烟化方向发展,因此,推进剂配方相应地也有较大的变化,如固体填料的品种、含量及粒度的变化,各种功能助剂的使用,使推进剂药浆的工艺性能变差,有时可能发展到难以满足浇铸成型的需要。所以选取合适的工艺助剂,降低药浆的粘度,减小屈服值,改善药浆的流动、流平性能,延长药浆的适用期,已成为推进剂配方研究人员的关注点。

2 应用概况

工艺助剂的研究,因涉及到工艺技巧,文献报道一般较为简略,现将有关内容简述如下。

2.1 改善颗粒界面性能的工艺助剂

1) 硬脂酸甲酯、卵磷脂和大不列颠洗涤剂

硬脂酸甲酯是丁羟推进剂中早期使用的一种工艺助剂,为取消稀释剂,改善丁羟推进剂工艺性能起过积极作用,至今仍在各种低燃速丁羟推进剂配方中使用,但在高燃速配方中使用遇到困难。卵磷脂由硬脂酸、棕榈酸及油酸的二甘油酯与酸胆碱相连而成,它是推进剂中较早使用的表面活性剂^[1],为取消稀释剂,在推进剂配方研制中曾将卵磷脂和硬脂酸甲酯一起使用以改善工艺性能。大不列颠洗涤剂由油酸乙酯、季戊四醇二油酸酯和渗透剂 OT 组成,用其改善预聚物和 AP 的润湿情况,效果比卵磷脂还要好^[1]。

2) 含磷化合物

该类化合物包括氧化磷和烷基磷酸酯。

氧化磷有三辛基氧化磷(Trioctylphosphine oxide $(C_8H_{17})_3P=O$)、三丁基氧化磷(Tributylphosphine oxide $(C_4H_9)_3P=O$)。在聚氨酯推进剂中,为克服高燃速配方中采用大量细粒度 AP(小于 $20\mu m$) 带来药浆流变性能变差的问题,不管 AP 预先是否采用 PEA、MAPO 或 MT4 包覆,以及是否用了燃速催化剂,配方中均可直接加入氧化磷化合物来改善工艺性能^[2],用量为 $0.1\% \sim 0.3\%$ 。

烷基磷酸酯类工艺助剂有:磷酸三丁酯(TBP)、丁基磷酸二丁酯(PC-44)、戊基磷酸二戊酯、己基磷酸二己酯、庚基磷酸二庚酯、辛基磷酸二辛酯(PC-88),在 HTPB/IPDI 配方中以 PC-44、PC-88 效果最好,不但能改善工艺性能,还可改善低温力学性能^[3]。

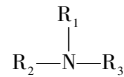
3) N-多元胺取代长链烷基丁二酰亚胺和丙烯酸长链烷基酯与含氧乙烯基化合物的共聚物,这两类助剂在推进剂中有明显作用,不但体现在改善工艺性能上,还可以使推进剂力学性能得以提高^[4]。

收稿日期: 1998-09-28 修回日期: 1999-01-18

作者简介: 李洪旭,男,1973年生,硕士,发表论文1篇。

4) 胺基化合物和硫代二脂肪酸酯

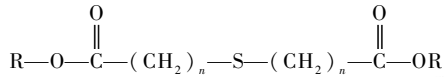
胺基化合物结构式为:



R_1 : 烷基、环烷基、烷氧基、氰烷基、不饱和脂肪酸基;

R_2, R_3 : 烷基基

硫代二脂肪酸酯结构式为:



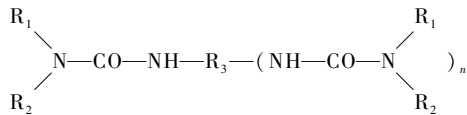
R : 烷基; $n = 1 \sim 20$

一般表面活性剂仅包覆在固体颗粒表面,不进入交联网络,这两类工艺助剂克服了这一缺点,可以一端吸附在颗粒表面,改变固液间的界面性能,另一端通过化学反应进入交联网络。降低 HTPB 药浆粘度,延长适用期,改善工艺性能,并提高固体推进剂力学性能^[5]。

5) 双脲类^[6]和氧膦酰脲类^[3]

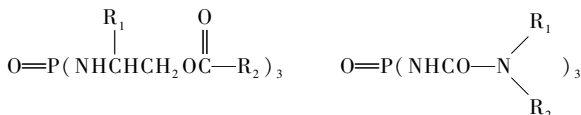
该类化合物可用作 HTPB 推进剂工艺助剂,其结构分别为:

a. 双脲类



R_1, R_2 : 烷基或芳基; R_3 : 脂肪链或芳香链; $n = 1 \sim 4$

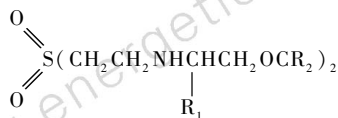
b. 氧膦酰脲类



R_1, R_2 : 烷基或芳基

6) 含硫化合物

HTPB 推进剂中含硫化合物作工艺助剂,其结构为^[6]:



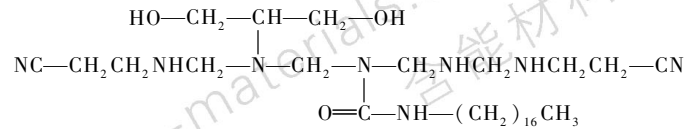
R_1 : 低级烷基; R_2 : 烷基、芳基、酚基

7) 乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物

该类工艺助剂的主要有: Ganex V-216, Ganex V-220, Ganex WP-660。作为新型工艺助剂,能起高效乳化作用,较好地润湿、分散、包覆固体颗粒,减少摩擦,降低粘度,常用在 PBX 中,也用在推进剂中^[7]。

8) 酰胺类

a. 结构如下的酰胺既能提高力学性能,又可改善高燃速推进剂药浆的工艺性能^[8,9]。



b. TA52、TA53、GY-2、A001、A004 类酰胺及聚酰胺

TA52、TA53 类酰胺带有两个电负性强的极性基团和长链的碳氢基团。在高燃速 HTPB 推进剂中可改善工艺性能。GY-2 对工艺性能有益,但影响低温力学性能,而 A001、A004 可以改善低温力学性能。聚酰胺是高燃速丁羟推进剂用的高效工艺助剂,用量少,效果显著。酰胺基具有强极性,在体系中易于向 AP 表面迁移,在 AP 表面作定向排列,形成扩张型膜,改善 AP 界面性能。聚酰胺含有与 HTPB 相当的长链烷基,与 HTPB 系统相容性好,表面张力也与 HTPB 粘合剂系统的相近,易在 HTPB 中分散^[10]。

2.2 延迟固化反应的工艺助剂

1) 棉子醇

在端羟基粘合剂系统中加入异氰酸酯固化剂,由于过渡金属类燃速催化剂对固化有催化作用,使反应迅速进行,药浆粘度很快变大,适用期缩短,难以浇铸。当加入 0.02% ~ 0.1% 的棉子醇,可抑制过渡金属氧化物类燃速催化剂对固化反应的催化作用,延长药浆适用期,同时对力学性能也有影响^[11]。

2) 栋精 C-16

在超细 AP/Fe₂O₃ 高燃速 HTPB 推进剂中,栋精 C-16 可与 Fe 离子形成络合物,减少三价铁离子对丁羟固化反应的催化作用,延长药浆适用期,改善工艺性能^[12]。

2.3 起稀释作用的工艺助剂

苯乙稀作为稀释剂改善工艺性能,较早就引入推进剂配方中,在聚硫配方中加入苯乙稀,使药浆稀软,解决了药浆真空喷淋浇铸问题。在丁羧、丁羟推进剂中也有应用。但配方中加入苯乙烯后存在残留、有毒及固化后药块发软等弊病^[13]。

3 工艺助剂的设计与选用原则

选用推进剂工艺助剂,首先要分析具体推进剂配方的药浆特性和装药工艺要求,分析影响工艺性能的主要因素,找出需要改进的药浆流变参数,然后选用相应的工艺助剂予以解决。现就工艺助剂的选用原则探

讨如下:

3.1 流变学基本要求

推进剂药浆一般是具有屈服值的假塑性流体,因此从药浆流变学角度考虑,要求设计或选择的工艺助剂尽可能使药浆流动接近牛顿流体,屈服值要小,粘度要低,对适用期无不良影响。这种流动特性的药浆可以满足发动机不同药型制造的需要。

3.2 表面张力匹配要求

推进剂药浆中存在填料与填料、粘合剂与填料、粘合剂系统中液体组分之间错综的复杂的界面作用,各界面作用对药浆的流变行为有时会产生重大影响。要求粘合剂对固体填料有良好的湿润性,填料与填料之间相互作用小,不产生堆集(聚集)。为改善填料的润湿性,要求所选用的工艺助剂与填料有较强的相互作用,且与粘合剂的表面张力匹配,工艺助剂在颗粒表面展开并形成较稳定的吸附层,吸附层与粘合剂之间形成新的液液界面。两种液相的表面张力应相似或相匹配,该液液界面的界面能最低。

3.3 极性和溶度参数要求

从广义上讲,工艺助剂是一种表面活性剂,它应具有表面活性剂的一些特征。表面活性剂是一种双亲分子,有亲水性质和亲油性质。亲水部分一般是电负性强的极性基团,亲油部分一般是长链碳氢等非极性(电负性小的)基团。同时要求极性部分与非极性部分取得一定平衡。根据化学位势极性相近电性相反的基团间易相互吸引之规律,推进剂工艺助剂的极性部分应与填料表面基团的极性相近并匹配,这样工艺助剂很快吸附在固体颗粒表面,极性小的部分伸到粘合剂体系中并与之作用,改善颗粒界面性能。溶解度参数相近的两种分子结构可以相互混溶。推进剂工艺助剂的极性部分,一般要和粘合剂的结构相似,溶度参数相近,二者有很好的相容性。

3.4 反应动力学要求

工艺助剂通过吸附或润湿在颗粒表面形成的粘附层,易受到物理或化学因素破坏,粘附层不牢固,而通过化学反应形成的界面十分牢固,因此采用反应型工艺助剂是较理想的。助剂的活性基团要优先与固体颗粒形成化学键或较强的物理吸附。参与固化体系反应的助剂,反应中不能产生小分子或气体,而影响网络结构。

总之,不同的推进剂对工艺助剂有不同的具体要求。要根据各体系的自身特点,确定它的设计原则和

选择方法。

4 发展方向

4.1 向多功能助剂方向发展

前面提到的推进剂工艺助剂有稀释剂、抑制固化反应的助剂、增加固体颗粒表面湿润减少聚集的表面活性剂,大部分功能单一,在改善工艺性能的同时也影响其它性能,如工艺性能好的推进剂力学性能可能变差,而力学性能好的,工艺性能可能不能满足要求。因此,在研究工艺助剂时,要考虑键合剂的作用机理,在改善流变性能的同时,应进入交联网络,提高力学性能,即开发多功能助剂,如分子中强极性基团吸附在固体颗粒表面,与之产生强的相互作用,改变界面性能,而弱极性基团与基体相容且产生一定作用,这样使助剂有改善工艺、提高力学性能的双重作用。

4.2 研制硝胺氧化剂有效的工艺助剂

随着推进剂向高能无烟方向发展,硝胺氧化剂(HMX、RDX)应用更加广泛,研制硝胺氧化剂有效的工艺助剂,具有重要意义。

4.3 研制钛酸酯类工艺助剂

钛酸酯类助剂因其特殊的结构,近年来广泛应用在涂料、粘合剂、塑料、橡胶等领域。在推进剂中,它可与多种组分发生作用,改善工艺性能的同时,也可提高力学性能,是一种较有前途的多功能助剂。

致谢: 本文写作过程中得到邓剑如、唐汉祥两位老师和张小平主任的热情指导,在此深表谢意。

参 考 文 献

- [1] 张景春. 复合固体推进剂化学及工艺学[M]. 长沙:国防科技大学出版社,1987.
- [2] Cucksee M T, Allen H C. Extension of pot-life of HTPB composite propellants by phosphine oxides [P]. USP 3 974 004,1976.
- [3] 昭 57-92 590.
- [4] Rudy T P et al. Surfactant additives for solid propellants [P]. USP 4 221 617,1980.
- [5] Mastrolia E J et al. Processing aids for HTPB propellants [P]. USP 3 801 385, 1974.
- [6] Bruenner R S, Calif O. Wetting agents for aqueous dispersions [P]. USP 3 819 561,1974.

(下转第96页)

- delphia USA, 1994.
- [27] 胡学先, 蒋罗珍. 电雷管的无损检验[J]. 炸药与爆破, 1993(1): 1~4.
- [28] 胡学先. 提高工业电雷管发火电流精度的方法[J]. 爆破器材, 1996(4): 16~19.
- [29] 张福印. 电火工品瞬态脉冲试验的发展和今后趋势[J]. 火工品, 1985(4): 12~23.

Prospect of Nondestructive Inspection of Firing Sensitivity of EED

HU Xue-xian, JIANG Luo-zhen

(Huainan Institute of Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: The basic principle of transient pulse test of EED and the development history of nondestructive inspection of the firing sensitivity of EED are briefly reviewed. It is recognized that this kind of non-destructive test so far is still a statistic method; the further necessity is to develop a technique being able to individually forecast the property of EEDs and, therefore, the related instrumentation should concurrently be developed.

Key words: EED; firing sensitivity; nondestructive inspection; transient pulse test

(上接第 78 页)

- [7] Kosowski B M et al. New processing aid and emulsifier for energetics [C]. The 27th ICT, 1996, Karlsruhe.
- [8] Salyes D C. Method of generating crosslinking sites on the surface of ammonium perchlorate in solid interceptor propellant [P]. USP 4 708 754, 1987.
- [9] 谈景煜. 高燃速丁羟推进剂配方研究[J]. 固体火箭技术, 1993(3): 59~64.
- [10] 肖金武. 提高丁羟高燃速推进剂低温力学性能研究: [硕士学位论文][D]. 航天工业总公司, 1995.
- [11] Braun J D et al. Gossypol an abundant, low-cost iron deactivator, pot-life extender, and processing aids for HTPB propellants [P]. USP 3 953 260, 1976.
- [12] Graham P. Evaluation of potential propellant pot life extenders. AIAA 78-123, 1978.
- [13] 唐汉祥. 苯乙烯对推进剂力学贮存性能的影响研究[J]. 推进技术, 1988(3): 50~54.

Processing Aids Used in Manufacturing Solid Propellants

LI Hong-xu

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The processing aids used in manufacturing solid propellants and the principle of their choice are reviewed, including rheological property, approximate surface tension, polarity, solubility and reaction kinetics to the propellant ingredients. Some views on the development of processing aids are presented by the author.

Key words: processing aid; processibility; solid propellant