

高能固体推进剂工艺助剂研究进展

Research Progress of Processing Aids for High Energetic Solid Propellants

陈煜^{1,2}, 刘云飞^{1,2}, 范夕萍³, 杨威², 姚维尚^{1,2}, 谭惠民^{1,2}

(1 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2 北京理工大学火炸药研究院, 北京 100081; 3 北方科技信息研究所, 北京 100084)

CHEN Yu^{1,2}, LIU Yun-fei^{1,2}, FAN Xi-ping³, YANG Wei²,
YAO Wei-shang^{1,2}, TAN Hui-min^{1,2}

(1 School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2 Academy of Propellants and Explosives, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3 North Institute for Science and Technology Information, Beijing 100084, China)

摘要: 综述了提高高能固体推进剂加工工艺性能助剂的研究进展。从稀释药浆、延迟固化反应、改善颗粒流动性能等改善推进剂药浆加工性能的措施出发, 分别介绍了相应工艺助剂的研究及应用情况。对近年来研究报道较多的可同时改善加工过程中固体颗粒流动性能及推进剂力学性能的多功能性工艺助剂的研究情况进行了重点介绍。对高能固体推进剂多功能性工艺助剂的进一步研究工作提出了一些见解。

关键词: 高能固体推进剂; 工艺助剂; 多功能性

中图分类号: V512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)12-0087-04

Abstract: The research progress of the aids for the improvement of processing properties in high energetic solid propellants was summarized. Research and application of the processing aids were introduced according to the method to improve the processing performance of the propellant slurry, such as diluting the slurry, extending of the pot life, improvement the fluidity of the slurry, etc. The aids which could improve the fluidity of the particles and the mechanical properties of the propellant at the same time were much reported in recent years and were introduced emphatically. Some views on the further study of the multi-functional aids for high energetic solid propellants were presented.

Key words: high energetic solid propellant; processing aid; multi-functional

随着对高固含量、高燃速固体推进剂应用需求的日益增加, 以及各种功能化助剂在固体推进剂配方中的广泛使用, 推进剂药浆的良好的工艺性能日益重要, 适宜的可浇性、流平性和适用期是推进剂性能稳定的重要保障。选取合适的工艺助剂, 降低药浆的黏度, 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之一^[1]。从药浆加工过程中的物理、化学反应角度考虑, 改善高能固体推进剂药浆的加工性能, 可从稀释药浆、延迟固化反应、改善颗粒流动性能等方面入手。不同的改善工艺性能方法, 对应不同的加工工艺助剂。

1 加入稀释剂改善工艺性能

在复合固体推进剂中加入稀释剂苯乙烯, 可增加

药浆的流动性, 便于浇铸, 改善推进剂药浆的工艺性能和生产安全性。稀释剂只在工艺过程中起作用, 经浇铸时抽真空可被除掉。但残留的苯乙烯对在贮存过程中对推进剂的力学性能^[2]和燃烧性能有一定的影响^[3]。此外, 固体推进剂配方中使用的情性或含能的增塑剂, 提高其加入量也有利于改善推进剂的工艺性能。但增塑剂的加入量要综合考虑对推进剂能量性能、燃烧性能、力学性能、贮存性能和安全性能等的影响, 必须控制合理的加入量。

2 延迟固化反应的工艺助剂

这类工艺助剂可降低黏合剂预聚物与固化剂的反应速率, 从而延长药浆的适用期, 提高加工的工艺性能。

含过渡金属的燃速催化剂会促使聚合物分解产生自由基,进而产生分子间交联反应,往往会使通过聚氨酯化反应固化的推进剂药浆适用期变短,浇铸困难,批次之间药柱性能重复性变差等。加入有机配体与过渡金属形成络合物,可抑制含过渡金属燃速催化剂对交联反应的催化作用。Graham^[4]通过将一系列有机配体加入甲醇/异氰酸酯/乙酰丙酮化二茂铁混合物中,通过测定放热曲线的方法研究了这些配体对铁催化交联反应的影响,最后发现栎精对催化反应具有良好的抑制作用,将其应用于超细高氯酸铵(AP)/Fe₂O₃推进剂,可显著延长药浆适用期。Braun^[5]研究表明,将棉子酚加入端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂体系,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。Hoffman^[6]发现,向 HTPB 推进剂体系中加入质量分数为 0.3%~2.5%的磷酸二酯,可抑制二茂铁化合物对固化反应的催化作用,改善药浆的工艺性能。

Lewis 酸可抑制异氰酸酯固化剂的质子转移反应,Ninan 等^[7]研究了 BF₃ 和 AlCl₃ 两种 Lewis 酸对 HTPB/甲苯二异氰酸酯(TDI)体系固化反应的影响,研究表明两种 Lewis 酸对固化反应都有一定延迟作用,但使用 BF₃ 后 HTPB 胶片的断裂延伸率有所降低。

何耀东^[8]等在 HTPB 推进剂配方中加入弱碱性氮杂环基类键合剂 HG, HG 中活泼氢的活性高于丁羟胶中羟基上的活泼氢,它与固化剂快速反应,在一定程度上降低了配方固化反应完成后装药中固化剂的残留量,有抑制后固化作用,从而改善了 HTPB 推进剂加工工艺性能;同时, HG 中 N 的含量和存在形式均可调节,以调节对固化反应的催化能力,从而改善推进剂的固化特性,并保持优良的力学性能。

3 改善颗粒表面性能的工艺助剂

这类工艺助剂在推进剂药浆中使用,可加速黏合剂对填料的润湿速度,改善药浆悬浮体流变特性。

孙伟^[9]等在对高固体含量、高燃速 HTPB 推进剂配方的研制中,选用了一种新型表面活性剂 GY3,它具有良好的平滑性,黏度低,疏水性强,表面活性强,极性小,能有效地降低 AP 颗粒间的摩擦因数,显著改善推进剂体系的工艺性能。但 GY3 的加入使推进剂最大抗拉强度和断裂伸长率均略有降低。

魏青^[10]等对功能性表面活性剂 SH 对超细 AP/HTPB 悬浮液的流变特性及其变化规律进行研究,发现超细 AP 表面通过吸附或分子间作用力与 SH 充分

作用,可有效地润湿 AP 表面,使 SH 完全涂布于 AP 表面,能较好地满足 $\gamma_s^d > \gamma_L$ (固体表面能大于 London 色散力)的条件,将聚集的 AP 分散开;随 AP 填充分数增加,SH 减弱了 AP 颗粒间的相互摩擦作用,延缓了悬浮液中准网络结构的形成,改善了药浆的流平性。

Makoto^[11]等对 11 种表面活性剂对 AP/HTPB 悬浮液的流动性进行研究,表明,月桂基磺酸钠可改善 AP 与 HTPB 预聚物之间的润湿性,加入 0.005% (质量分数)可使混合物的表观黏度降低 30%。

与 AP 相比,硝酸铵(AN)与黏合剂的相溶性差,因此很难扩大 AN 的固含量。王永寿^[12]通过添加表面活性剂降低未固化 HTPB 推进剂的黏度,增加 AN 的固含量。对月桂基胺、月桂基胺醋酸盐、糠醛、非离子活性剂 80、非离子活性剂 20、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、油酸钠、肉豆蔻酸钠、苯甲酸钠、硬脂酸钠、月桂酸钠、亚油酸钠、富马酸铁(II)、发烟硫酸、乳化剂 A60、乳化剂 905 的使用效果观察表明,除肉豆蔻酸钠、硬脂酸钠和亚油酸钠外,其他表面活性剂都可降低未固化推进剂的黏度,特别是月桂基胺效果最好。未添加表面活性剂时,推进剂中 AN 固含量只能达到 81%,添加月桂基胺时,AN 固含量可达 85%。

与上述助剂功能类似的还有^[1,13]硬脂酸甲酯、卵磷脂、大不列颠洗涤剂、乙烯基吡咯烷酮与长链 α -烯烃的共聚物等,这类助剂通过改变 AP 表面的润湿情况,来改变推进剂的工艺性能。但这类助剂只具有表面活性剂功能,不进入交联网络。

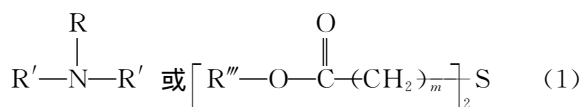
采用表面活性剂作为工艺助剂,在改善工艺性能的同时也影响其他性能,如工艺性能好的推进剂力学性能可能变差,而力学性能好的推进剂,工艺性能可能满足不了要求。为了使推进剂具有优良的综合性能,一种推进剂配方往往还需要多种助剂组合使用。在复合固体推进剂的加工过程中除加入可改善工艺性能的助剂外,往往还需加入可改善推进剂力学性能的键合剂,可改善推进剂燃烧性能的燃烧性能调节剂,可改善推进剂老化性能的防老剂等多种工艺助剂。如吴芳^[14]等将改善力学性能的添加剂 TD 和工艺助剂 TE 组合使用,应用于叠氮缩水甘油醚(GAP)高能推进剂,发现出料药浆的黏度和屈服强度较空白配方降幅较大,浇注完毕保压后基本可自动流平,TD 对工艺性能无不良影响。

一方面,多种助剂的组合使用使推进剂组分复杂,质量难于控制;另一方面,由于各组分间的相互影响,往往达不到预期目的。为了消除这些影响需进行大量的调试实验,寻找综合性能优异的配方。因此,在工艺助剂的研究方面,应提高工艺助剂的多功能性,以减少

多种助剂的同时使用和相互影响。

复合固体推进剂中常使用的含有 P=O 极性键的氮丙啶类键合剂 MAPO 具有一定的工艺助剂的性能。唐汉祥^[15]等对氮丙啶键合剂 MAPO 在 HTPB/Al/AP 三组元推进剂体系中的应用研究表明,MAPO 的氮丙环在受到 AP 酸性作用后,在 AP 表面开环聚合形成包覆膜,增加了界面润湿性,改善了分散状态和浆料的流变性,使药浆的屈服值,表观黏度和假塑性明显降低,工艺性能变好;另一方面,在推进剂体系中的一些亲电或亲核基团的进攻下,MAPO 可和黏合剂的组分相连,增加 AP 与黏合剂相的化学粘接,体系中的一些填料成为交联点,可提高推进剂的最大抗拉强度,但使推进剂延伸率降低。将 MAPO 应用于硝酸酯增塑聚醚推进剂中表明,MAPO 可对细 AP 起很好的界面作用,显著改善推进剂药浆的工艺性能^[16]。

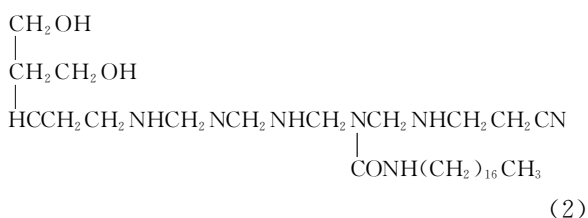
Mastrolia^[17]认为,具有如下结构的胺基化合物及硫代二脂肪酸酯化合物可以一端吸附在固体颗粒表面,改变固-液间的界面性能,另一端通过化学反应进入交联网络。这种助剂的使用可降低 HTPB 药浆黏度,延长适用期,改善工艺性能,并提高固体推进剂力学性能。



式中:R 为氢, ω -羟烷基,苯基,环己基, $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 和

$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}''$; R' 为 ω -羟烷基或羟苯基;R'' 为烷基;R''' 为烷基或芳香基;m 和 n 为 1~20 的整数。

谈景煜^[18]等在对高燃速丁羟推进剂配方进行研究过程中,发现具有如下酰胺结构的组合工艺助剂既能提高力学性能,又可改善药浆的工艺性能。



对上述分子结构进行分析不难看出,要使助剂同时提高推进剂的工艺性能和力学性能,需要助剂同时含有键合剂的功能基团和表面活性剂的结构特征。

李洪旭^[19,20]等将带有长链结构的代号为 PA 的螯合型钛酸酯助剂应用于 NEPE 推进剂的药浆中,发现助剂的加入能使药浆屈服值降低 17%~55%,明显改善药浆流平性,同时提高了推进剂强度,且不影响药浆

的适用期、燃烧性能和安全性能。这种工艺助剂的作用机理是由于螯合型钛酸酯结构中强极性的环状结构与奥克托今(HMX)或已包覆有键合剂的 HMX 形成氢键或其他强的物理吸附,作用在 HMX 表面,屏蔽了键合剂与黏合剂间的作用,减弱了吸附键合剂的 HMX 颗粒之间的相互作用,降低药浆的结构强度,表现为屈服值有较大降低;另一端因含有与聚醚分子链相同的链节,与黏合剂相容性好,在黏合剂中充分分散,且与大分子链相互缠结,增强与黏合剂的作用,端部的活性基团($-\text{OH}$)与固化剂反应,进入交联网络,增加交联密度,进一步增强与黏合剂基体的作用,在 HMX 表面上与键合剂一起形成高度交联的具有中间模量的过渡相中间层,使推进剂强度提高,延伸率降低。

杜磊^[21]等将 PA 类助剂在高燃速 HTPB/IPDI 推进剂中应用,发现 PA 类助剂在改善推进剂工艺性能,提高填料/黏合剂界面物理浸润的同时,由于其较强的极性及刚性,使得它易于富集于填料表面,低温下降低了界面层的柔性,物理作用也极大地束缚了填料附近黏合剂网络的分子运动,对推进剂低温力学性能有不利影响。在此基础上,研究者通过减少极性基团,提高分子结构的柔顺性,使助剂的表面张力更接近 HTPB,降低工艺助剂的碱性等方法,获得了代号为 AO 的工艺助剂,这类助剂的使用可进一步提高高燃速 HTPB/IPDI 推进剂的工艺性能,并可显著提高推进剂的低温力学性能^[22]。

李洪旭等^[23,24]针对 PA 类工艺助剂对推进剂最大延伸率影响较大的缺点,通过对硼酸酯类键合剂 BAG-3 进行改性,改善了对固体颗粒的润湿性,合成了 PB 类助剂。通过降低功能助剂自身极性,使之与 HMX 的表面性能相匹配,改善了 HMX 在黏合剂中的润湿性,从而改善药浆工艺性能;同时,保持对 HMX 有强的亲合力,吸附在 HMX 表面形成界面层,使推进剂保持良好的力学性能。

除了在改善推进剂药浆加工工艺性能的同时提高推进剂力学性能的助剂外,提高推进剂药浆的加工性能并改善推进剂的贮存性能的助剂也有研究。唐汉祥^[25]等研究发现,防老剂 H 除了提高推进剂的贮存性能外,其碱性的胺基与呈酸性的离子型化合物 AP 有很好的亲和性,可改善细 AP 与 HTPB 黏合剂体系的界面润湿和分散性,使 HTPB 推进剂药浆的屈服值和表观黏度降低,显著改善工艺性能。H 分子中有两个对称的亚胺基,与异氰酸酯反应生成脬,起扩链作用,相同固化参数下,这种反应相对减少体系中与黏合剂反应的固化剂量,使推进剂的相对交联密度和凝胶分数降低,可增加推进剂的延伸率。

4 结束语

近年来,高能固体推进剂用功能助剂的发展注重在提高推进剂加工工艺性能的同时,进一步改善推进剂力学性能。在选择工艺助剂时,一方面,要依据表面化学原理选择可能的工艺助剂结构,另一方面,要依据键合剂设计原则,提高工艺助剂与固体填料和黏合剂基体间的相互作用力。但增强固体填料与黏合剂基体之间的相互作用来提高推进剂力学性能和增强固体颗粒的流动性存在矛盾,往往会出现工艺助剂使推进剂力学性能改善,但流变性能恶化的不良效果。在工艺助剂的设计中,需要通过对工艺助剂与推进剂组分之间的反应动力学和相互作用力的控制,寻求增强推进剂力学性能和改善药浆流变性能之间的平衡点。

由于高能固体推进剂组成结构复杂,表界面作用性质多样,对这类工艺助剂在固体推进剂中作用机理的研究尚不深入。目前大部分文献报道是针对于某种助剂在特定的推进剂体系中的应用效果的观察,对作用机理方面的研究较少。由于各研究机构开发的助剂结构的特殊性和对加工工艺的重要作用,研究报道中只用代号标记,限制了对助剂结构与功能的系统研究比较,不利于工艺助剂设计准则和设计理论的总结。

目前研究工作多是在键合剂和表面活性剂等基础助剂的基础上通过化学改性合成各种衍生物,再对其性能进行实验研究,从中筛选出性能最优的助剂,费时费力。近年来,各种材料性能模拟软件,已能实现对功能助剂表、界面性能,极性,相互作用力,反应趋势的预测模拟和比较,如能利用这类重要工具,在优选的基础上制备出新的综合性能优异的推进剂用工艺助剂,以获得最佳的工艺效果,可明显提高研究效率,节约研究成本,也有利于功能性工艺助剂理论研究的深入开展。

参考文献

- [1] 李洪旭. 固体推进剂用的工艺助剂[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 76—78.
- [2] 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.
- [3] 任国周. 高燃速推进剂中苯乙烯残留量对发动机燃速的影响[J]. 上海航天, 1995, (4): 24—27.
- [4] GRAHAM P. Evaluation of potential propellant pot life extenders [A]. AIAA 16th Aerospace Meeting[C]. Huntsville, Alaba; the American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1978. 78—123.
- [5] BRAUN J D, PICKETT M F, GERRISH J, et al. Gossypol, an abundant, low-cost iron deactivator, pot-life extender, and processing aids for HTPB propellants [P]. USA Patent; 3953260, 1976.
- [6] HOFFMAN R E. Cure rate inhibitors for ferrocene-containing

propellants[P]. USA Patent; 4352700, 1982.

- [7] NINAN K N, KRISHNAN K. Effect of Lewis acids on cure kinetics and mechanical properties of hydroxy-terminated polybutadiene polymers[J]. Polym Int, 1992, 28(2): 169—171.
- [8] 何耀东, 高登. 特种丁羟工艺助剂的使用性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 5—8.
- [9] 孙伟, 胡林俊, 魏子力. 高固体含量高强度丁羟推进剂工艺调节技术研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(3): 42—44.
- [10] 魏青, 李葆萱. 超细 AP/HTPB 悬浮液的流变特性[J]. 火炸药学报, 2003, 26(2): 43—57.
- [11] MAKOTO K, YUTAKA H. Effects of addition of surfactants on viscosity of uncured ammonium perchlorate/hydroxyl-terminated polybutadiene propellant [J]. J JPN Explos Soc, 1998, 59(4): 167—173.
- [12] 王永寿. AN 系推进剂的特性——添加表面活性剂对未固化推进剂黏性的影响[J]. 飞航导弹, 1998, (4): 37—41.
- [13] KOSOWSKI B M. New processing aid and emulsifier for energetics[A]. The 27th International Annual Conference of ICT [C]. Karlsruhe, Germany; Fraunhofer Institute for Chemical Technology, 1996. 25—28.
- [14] 吴芳, 包玺, 周明川, 等. GAP 高能推进剂工艺性能调节[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(3): 44—46.
- [15] 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂功能组分作用研究(IV)——工艺/力学性能[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(3): 193—197.
- [16] 唐汉祥, 吴倩, 陈江. 推进剂功能组分作用研究(III)——聚醚/硝酸酯体系[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(1): 46—50.
- [17] MASTROLIA E J. Processing aids for HTPB propellants[P]. USA Patent; 3801385, 1974.
- [18] 谈景煜, 杨可喜, 戴仙雅, 等. 高燃速丁羟推进剂配方研究[J]. 固体火箭技术, 1993, (3): 59—64.
- [19] 李洪旭, 邓剑如, 唐汉祥. 硝酸酯增塑聚醚推进剂工艺助剂研究[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(2): 44—47.
- [20] 李洪旭, 邓剑如, 唐汉祥. 整合型钛酸酯助剂用于新型聚醚推进剂[J]. 推进技术, 2000, 21(4): 73—76.
- [21] 杜磊, 肖金武, 尹瑞康. 高燃速 HTPB/IPDI 推进剂低温力学性能研究(I) 细 AP 及工艺助剂 PA 的影响[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(3): 29—33.
- [22] 杜磊, 肖金武, 尹瑞康. 高燃速 HTPB/IPDI 推进剂低温力学性能研究(II) 界面助剂的设计与应用[J]. 推进技术, 2002, 23(3): 245—248.
- [23] 李洪旭, 唐汉祥, 邓剑如, 等. PB 类助剂对硝酸酯增塑聚醚推进剂性能的影响[J]. 推进技术, 2001, 22(5): 429—431.
- [24] 李洪旭, 唐汉祥, 邓剑如, 等. 硝酸酯增塑聚醚推进剂中 PB 类助剂的作用机理[J]. 推进技术, 2002, 23(2): 164—167.
- [25] 唐汉祥, 刘秀兰, 吴倩. 推进剂功能组分作用研究(I)——丁羟/AP 体系[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(1): 41—45.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51073025)

收稿日期:2010-09-27;修订日期:2011-07-01

作者简介:陈煜(1979—),男,博士,讲师,主要从事功能高分子材料及含能材料研究,联系地址:北京理工大学材料学院(100081),E-mail:bi-tyuchen@bit.edu.cn