

# 螯合型钛酸酯助剂用于新型聚醚推进剂\*

李洪旭, 邓剑如, 唐汉祥

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

**摘要:** 为改善硝酸酯增塑聚醚推进剂药浆的流平性, 合成了代号为 PA 的螯合型钛酸酯类目标化合物, 并考察了它的助剂作用。结果表明: PA-4、PA-15 等螯合型钛酸酯能使药浆屈服值降低 17%~55%, 明显改善了药浆流平性, 同时提高了推进剂强度, 且不影响燃烧性能和安全性能, 证明 PA-4 和 PA-15 是硝酸酯增塑聚醚推进剂较好的工艺助剂。结果还表明螯合型钛酸酯的结构变化对推进剂工艺性能影响较大。

**关键词:** 聚醚推进剂; 推进剂流平性; 工艺性能; 助剂; 螯合型钛酸酯

中图分类号: V512.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055(2000)04-0073-04

## Chelated titanate aids used in nitrate plasticized polyether propellant

LI Hong-xu, DENG Jian-ru, TANG Han-xiang

(Hubei Red Star Chemical Inst., Xiangfan 441003, China)

**Abstract:** In order to improve the flowing ability of nitrate plasticized polyether propellant slurry, chelated titanates were prepared and investigated. Results show that the chelated titanates, such as PA-4, PA-5, reduce the yield value of propellant slurry by 17%~55% and improve the flowing ability of slurry. Meanwhile, it increase tensile strength of the propellant and have no harm to the combustion properties and safety of the propellant. PA-4 and PA-15 are regarded as fine processing aids of the propellant. The results also show that the structure of chelated titanate has large effect on processability of the propellant.

**Key words:** Polyether propellant; Propellant flow flatness; Technological property; Auxiliary agent; Chelate titanate

### 1 引言

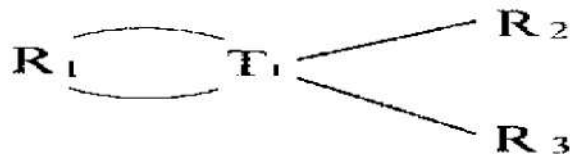
钛酸酯类化合物因结构的特殊性, 作为工艺助剂, 广泛用于涂料、粘合剂、塑料、橡胶等工业, 其用量虽小, 但起到很大作用<sup>[1]</sup>。钛酸酯曾作为功能助剂用于丁羟推进剂<sup>[2,3]</sup>, 作为键合剂用于炸药和双基推进剂<sup>[4,5]</sup>, 但未见用于硝酸酯增塑聚醚推进剂的报道。考虑到硝酸酯增塑聚醚推进剂(以下简称推进剂)中的特殊作用和功能助剂本身的稳定性, 本文自制螯合型钛酸酯作为该推进剂工艺助剂, 改善推进剂工艺性能, 并考察其对推进剂其它性能影响, 探讨其作用机理。

### 2 实验部分

#### 2.1 螯合型钛酸酯合成

以二官能度的酸(或乳酸)与钛酸四丁酯反应,

置换出丁醇, 生成螯合型钛酸二丁酯; 以直链的醇或酸反应生成支链化合物, 蒸出二倍量的丁醇, 剩余产物即为螯合型钛酸酯类目标化合物。经红外、光电子能谱、元素分析、羟值分析等定性定量分析表明合成物是目标化合物, 代号为 PA。结构式为



R<sub>1</sub>: -O-CO-CO-O-; -O-CO-CH<sub>2</sub>-CO-O-; -O-CO-CH(CH<sub>3</sub>)-O-; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: -(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, n=2, ..., 13 或油酸基

#### 2.2 样品制备

按硝酸酯增塑聚醚推进剂实验配方和混合工艺, 在 5L 立式捏合机制备药浆, 浇注固化后制成药块。

#### 2.3 实验方法及设备

\* 收稿日期: 1999-08-06; 修订日期: 2000-02-26。

作者简介: 李洪旭(1973—), 男, 助理工程师, 硕士, 从事复合固体推进剂性能与工艺研究。

用 HAAKE RV20 粘度仪, 在 55 °C 测试推进剂药浆在切变速率为  $1 \text{ s}^{-1}$  时的特征粘度和屈服值。用岛津 1M100 型电子拉力机, 按 QJ924-85 标准测试单向拉伸性能。实验条件为: 70 °C 下, 拉速 2 mm/min; 25 °C 下拉速为 100 mm/min。用水下声发射法, 按 QJ912-85 标准, 测试燃速, 回归出压强指数。分别按 Q/G197-94 和 QJ1628-89 标准测试摩擦感度和冲击感度。

### 3 实验结果

#### 3.1 工艺和力学性能

螯合型钛酸酯 PA-1, PA-2, PA-3, PA-4, PA-5 对推进剂工艺和力学性能影响的实验结果见表 1。表中 30 min 的结果表示出料后 0.5 h 的药浆性能, 90 min 结果表示出料后 1.5 h 的性能。

由表 1 (iv) 组可见, 螯合型钛酸酯 PA-1 虽使推进剂药浆屈服值  $\tau_y$  有较大降低, 但使粘度  $\eta_a$  增加很快; PA-2 对起始流变性能影响不大; PA-3 使药浆粘度和屈服值都增加很快。PA-4 可明显降低屈服值, 显著改善流平性, 且使切变速率指数  $n$  增加, 使推进剂拉伸强度  $\sigma$  有较大提高, 但影响延伸率  $\epsilon$ , 这对较难提高强度的该推进剂来讲是有意义的; PA-5 降低药浆屈服值, 改善药浆的流平性, 使推进剂拉伸强度降低延伸率提高。初步认为螯合型钛酸酯 PA-4 和 PA-5 可改善药浆的流平性, 但对力学性能有一定影响。

考察 PA-4、PA-5 对推进剂工艺和力学性能影响

重复性的结果见表 1 (㊟) 组和 (㊜) 组, 可见 PA-4 使药浆屈服值降低 32%~46%, 明显改善药浆流平性, 且重复性良好, 是该推进剂较好的工艺助剂; 而 PA-5 使粘度增加较快, 重复性不好。

药浆适用期一般以 5 h 为准, PA-4 在适用期内对粘度和屈服值的影响见图 1 和图 2。可见 PA-4 能大幅度降低屈服值, 明显改善药浆的流平性, 但表观粘度比基础配方高。因为当  $\eta_a$  小于  $1.1 \text{ kPa}\cdot\text{s}$ , 仍可浇注, 所以对可浇性无影响。

#### 3.2 其它性能

含 PA-4 配方在 6.86 MPa 下的燃速为 10.49 mm/s (基础配方为 10.80 mm/s), 压强指数为  $0.65 \pm 0.02$  (基础配方为  $0.64 \pm 0.02$ ), 可见加入 PA-4 对推进剂的燃烧性能没有影响。加入 PA-4 使药浆的冲击感度降低,  $I_{50}$  由 12.2 J 变至 14.4 J, 摩擦感度相当, 均为 48%。

#### 3.3 同系列螯合型钛酸酯比较

采用合成出与 PA-4 具有相似结构的 PA-9, PA-10, PA-13 和 PA-15 进行实验, 性能测试结果见表 2。与 PA-4 相比, PA-9, PA-10 仅改变了螯合基团, PA-13, PA-15 螯合基团不变, 改变直链基团, PA-13 不含活性基团, 不参与固化反应; PA-15 支链变短, 仍有活性基团。从表 2 (iv) 组可以看出, PA-9 使药浆的粘度和屈服值显著增加, 使药浆的固化速度增加较快, 且固化后药块有气孔, 无法测试力学性能; PA-10 使药浆粘度变大, 对屈服值影响不大;

Table 1 Effect of PA on processability and mechanical properties of propellant

No.	Aid	30 min			90 min			25 °C			70 °C		
		$\eta_a$ /Pa·s	$\tau_y$ /Pa	$n$	$\eta_a$ /Pa·s	$\tau_y$ /Pa	$n$	$\sigma_m$ /MPa	$\epsilon_m$ / %	$\epsilon_b$ / %	$\sigma_m$ /MPa	$\epsilon_m$ / %	$\epsilon_b$ / %
iv	Basis	421	128	0.56	451	125	0.59	0.75	79	89	0.27	59	66
	PA-1	461	70	—	852	107	—	0.74	59	74	—	—	—
	PA-2	411	116	0.60	527	139	0.59	—	—	—	—	—	—
	PA-3	767	145	0.65	1120	163	0.70	0.66	63	70	0.24	46	48
	PA-4	431	106	0.69	507	80	0.70	0.90	55	60	0.35	40	41
	PA-5	351	95	0.55	464	103	0.57	0.56	82	102	—	—	—
㊟	Basis	393	136	0.61	—	—	—	0.60	109	117	0.24	96	103
	PA-4	339	92	0.65	308	84	0.71	0.81	65	72	0.30	51	58
	PA-5	445	106	0.58	630	134	0.58	0.47	96	118	0.18	112	128
㊜	Basis	416	139	0.57	—	—	—	0.62	78	95	0.26	65	74
	PA-4	356	75	0.64	—	—	—	0.75	59	66	0.30	46	56

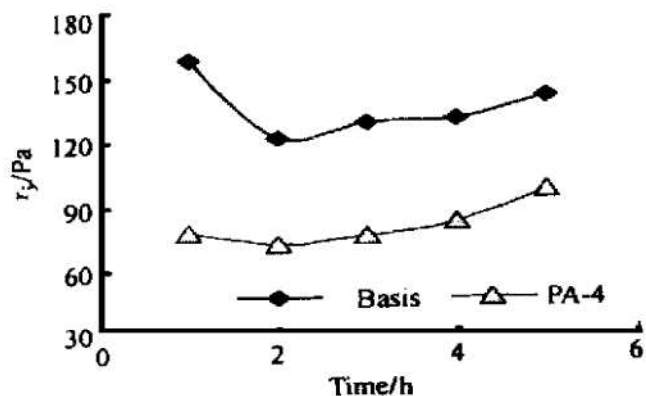


Fig. 1 Effect of PA-4 on yield value in pot life

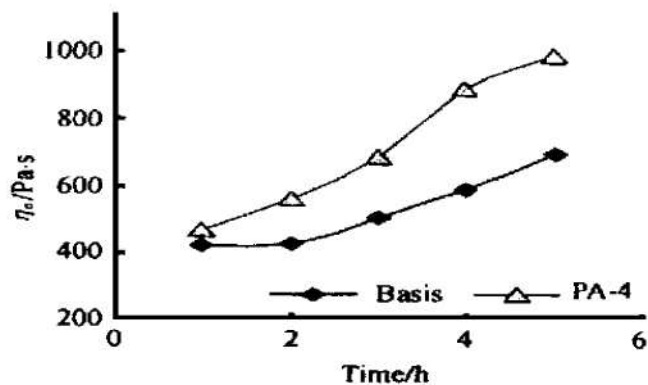


Fig. 2 Effect of PA-4 on appearance viscosity in pot life

Table. 2 Effect of chelated titanates on propellant properties

No.	Aid	30 min			90 min			25 °C		
		η <sub>q</sub> /Pa.s	τ <sub>y</sub> /Pa	n	η <sub>q</sub> /Pa.s	τ <sub>y</sub> /Pa	n	σ <sub>m</sub> /MPa	ε <sub>m</sub> /%	ε <sub>p</sub> /%
iv	Basis	459	135	0.53	444	153	0.54	0.72	70	81
	PA-4	497	105	0.61	640	89	0.65	0.93	46	52
	PA-9	920	172	0.59	3191	289	—	—	—	—
	PA-10	612	99	0.63	1000	112	0.65	0.81	38	41
	PA-13	459	144	0.52	445	131	0.58	0.73	67	78
	PA-15	406	78	0.65	483	69	0.70	0.90	48	51
⊕	Basis	413	125	0.54	—	—	—	0.63	80	88
	PA-4	419	85	0.69	—	—	—	0.81	53	57
	PA-15	409	79	0.69	495	63	0.72	0.83	51	58

PA-13 使药浆粘度减小, 但屈服值增加, 力学性能较好; PA-15 使药浆粘度和屈服值降低, 使屈服值降低幅度达 36%~55%, 使切变速率指数增大, 药浆的工艺性能明显改善, 同时使推进剂强度提高而延伸率降低, 与 PA-4 的作用相似。可见螯合型钛酸酯结构变化对推进剂工艺性能影响较大。考察 PA-15 重复性的结果见表 3 (⊕) 组, 表明 PA-15 重复性良好, 也是该推进剂较好的工艺助剂。

#### 4 分析与讨论

钛酸酯属于 Lewis 酸, 其活性中心为钛, 钛以四价与二元醇等结合生成四价的钛酸酯, 满足钛原子的价键要求, 其稳定性要大于单烷基钛酸酯<sup>[6,7]</sup>, 能在硝酸酯增塑聚醚推进剂中稳定存在。

##### 4.1 螯合型钛酸酯结构变化影响

螯合型钛酸酯从广义上讲是一种表面活性剂, 有较强极性的环状和较弱极性的支链两部分组成。

环状部的极性与 HMX 极性相近, 对 HMX 作用较强。作为推进剂的工艺助剂, 环状螯合型基团的极性要强, 酸性要适当, 与 HMX 等的匹配性要好, 则其作用为: 草酸根>丙二酸根>乳酸根。钛酸酯的支链结构与粘合剂体系相似的品种, 如 PA-4, PA-13, PA-15 等与粘合剂体系中的相容性好, 在粘合剂中分散均匀, 相比之下, 烷氧基优于油酸基。含有活性基团 (如-OH) 的螯合型钛酸酯可与固化体系反应, 进入交联弹性体系网络, 进而提高推进剂的交联密度, 提高推进剂强度。与使用不含活性端基的 PA-13 推进剂相比, 使用 PA-4, PA-15 的推进剂强度有较大提高。可见, 适当的螯合型钛酸酯对推进剂具有某些良好作用。

##### 4.2 螯合型钛酸酯作用机理探讨

钛酸酯作为功能助剂有较多的作用, 但对其作用机理说法不一。Han<sup>[8]</sup> 认为在 CaCO<sub>3</sub>-PP 塑料中钛酸酯同时起“增塑”和界面粘合两方面作用, 使力

学性能和工艺性能得到改善; Monte<sup>[2]</sup>对单烷基钛酸酯偶联剂与填料的作用认为, 偶联剂的一端与无机填料结合, 另一端长链烷基与有机聚合物作用, 起到分子桥的作用; 易谋建<sup>[5]</sup>用钛酸酯处理 HMX 或 RDX, 并认为钛酸酯首先与 HMX 上的水作用, 置换出异丙醇, 形成羟基, 羟基再与 HMX 上的氧原子作用形成氢键。

因螯合型钛酸酯的稳定性好, 在一般情况下, 不易水解, 在该推进剂中, 键合剂靠强极性与 HMX 之间大的亲和力首先作用在 HMX 表面, 而螯合型钛酸酯 (如 PA-4 等) 靠环状部分的强极性与 HMX 或已包覆有键合剂的 HMX 形成氢键或其它强的物理吸附, 作用在 HMX 表面, 屏蔽了键合剂与粘合剂间的作用, 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, 与粘合剂相容性好, 在粘合剂中充分分散, 且与大分子链相互缠绕, 增强与粘合剂的作用, 端部的活性基团 (-OH) 与固化剂反应, 进入交联网络, 增加交联密度, 进一步增强与粘合剂基体的作用, 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。

## 5 结 论

(1) 螯合型钛酸酯 PA-4 和 PA-15 是硝酸酯增塑

聚醚推进剂较好的工艺助剂, 可大幅度降低药浆屈服值, 改善药浆流平性。

(2) PA-4 使推进剂拉伸强度提高, 延伸率降低, 对燃烧性能、安全性能无影响。

(3) 螯合型钛酸酯结构变化对推进剂工艺性能影响较大。

## 参 考 文 献

- [1] 钱逢麟. 涂料助剂品种和性能手册 [M]. 北京: 化工出版社, 1992.
- [2] Monte S J. The potential of titanate agents in solid rocket fuel systems [R]. AD-P004454.
- [3] Allen H C. Tetra alkyl titanates as bonding agents for thermoplastic propellants [P]. U S P, 4597924, 1986-07-01.
- [4] 高新华. 表面活性剂在火炸药中的应用 [D]. 西安: 西安现代化学研究所, 1987.
- [5] 易谋建. 钛酸酯键合剂在硝铵改性双基推剂中的应用 [D]. 西安: 西安现代化学研究所, 1988.
- [6] 苏瑞兰. 螯合型二甘醇钛酸酯的合成及其催化性[J]. 合成化学, 1995, 3 (5): 236~ 270.
- [7] 刘汉兰. Ti (OR)<sub>4</sub> 类化合物与一些醇及其衍生物交换反应的规律 [J]. 有机化学, 1989 (5).
- [8] Han C D. Effects of titanate coupling agents on the rheological and mechanical properties of filled polyolefins [J]. Polym Eng and Sci, 1978, 18: 849~ 869.

(责任编辑: 龚士杰)

(上接第 65 页)

## References

- [1] Yang V, Anderson W E. Liquid rocket engine combustion instability [J]. Progress in Astronautics and Aeronautics, 1995.
- [2] NIE Wan-sheng, ZHUANG Feng-chen. Numerical simulation of stable combustion process in earth storable bipropellant rocket engine [J]. J of Propulsion Technology, 1998, 19 (5).
- [3] NIE Wan-sheng. Hypergolic propellant rocket engine combustion stability studies [D]. NUDT, 1998.
- [4] ZHUANG Feng-chen. Theory, modeling and applications of spray combustion in LRE [C]. NUDT Press, 1995.
- [5] Kashida R, Houseman J. Criteria for separation of impinging streams of hypergolic propellant [S]. WSCI-67-38, 1967.

(责任编辑: 龚士杰)