

文章编号: 1006-9941(2016)06-0550-05

丁羟推进剂用改性硼酸酯键合剂的合成与应用

刘苗娥, 张习龙, 邓剑如

(湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 针对丁羟四组元(高氯酸铵/黑索今/Al/端羟基聚丁二烯, AP/RDX/Al/HTPB)复合固体推进剂存在的力学性能差的问题, 选用己二酸和1,4-丁二醇为原料, 合成了低分子量聚己二酸丁二醇酯(PBA), 以乙二醇胺与丙烯酸甲酯反应合成了 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯, 并用 FT-IR、GPC、¹H NMR、GC-MS 表征了其结构。以 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯为外连单体, 以 PBA 为互联单体, 硼酸三正丁酯为原料合成了改性硼酸酯键合剂(BEBA)。将 BEBA 作为丁羟四组元推进剂的键合剂进行装药试验, 结果表明: 当固化参数为 1.01, 交联参数为 0.22, BEBA 与 JH03 (另一种键合剂) 复配比例为 0.08/0.04 时, 丁羟四组元推进剂的高(70 °C)、常(20 °C)、低(-40 °C)温力学性能最佳。

关键词: 丁羟四组元推进剂; 硼酸酯键合剂; 外连单体; 互联单体; 力学性能

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.006

1 引言

丁羟四组元(高氯酸铵/黑索今/Al/端羟基聚丁二烯, AP/RDX/Al/HTPB)复合固体推进剂能量密度^[1]显著高于丁羟三组元(AP/Al/HTPB)推进剂, 而成本又明显低于其他高能推进剂, 因而在固体火箭发动机中具有广泛的应用前景。然而这类推进剂由于固含量高导致推进剂工艺性能变差, 而且加入的氧化剂 AP 与 RDX 都属于非补强性填料, 与丁羟聚氨酯基体界面粘结差, 容易出现“脱湿”现象^[2], 使丁羟四组元推进剂力学性能达不到使用要求。

因此, 国内外学者对丁羟推进剂力学性能的影响因素展开了大量研究工作, 发现添加键合剂可显著提高其力学性能^[3-5]。硼酸酯键合剂(BEBA)作为硝胺/丁羟复合推进剂的高效键合剂^[6]而备受关注, 最早的 BEBA 由硼酸酯前驱体、短链聚醚(聚乙二醇)互联单体及乙二醇胺酯交换反应而成, 近年来的研究均集中在^[7-8]在以乙二醇胺衍生物来替代乙二醇胺, 以期合成键合效果更优的 BEBA, 而对 BEBA 分子结构中的互联单体对推进剂力学性能的影响少见报道。

基于此, 本研究以合成的低分子量聚己二酸丁二醇酯(PBA)来代替聚乙二醇为互联单体, *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯代替乙二醇胺为外连单体, 及硼酸三正丁酯为原料合成了新的 BEBA, 并将其应用于丁羟四组元高燃速推进剂配方中, 探讨 BEBA 的用量、固化参数、交联参数及键合剂复配比例对丁羟推进剂力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂

己二酸、1,4-丁二醇, 分析纯, 湖南汇虹化学试剂有限公司; 乙二醇胺、丙烯酸甲酯、硼酸三正丁酯、甲醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; RDX、AP (140 目), HTPB, 羟值为 0.49 mmol · g⁻¹, 数均相对分子质量为 4082, 均为湖北江河化工厂提供; 其余试剂均为国产分析纯。

2.2 低分子量聚己二酸丁二醇酯合成

将 65.76 g 己二酸、54.06 g 1,4-丁二醇和 100 mL 甲苯溶剂加入带冷凝管回流和分水器分流的三口烧瓶中, 升温并搅拌使己二酸熔融, 再加入 0.36 g 质量分数为 98% 的浓硫酸作催化剂, 110 °C 反应至没有水产生即可停止反应(约 7 h 左右), 将反应物料冷却至室温后倒入烧杯中, 加入去离子水洗涤至水相 pH 为 7 后, 取下层物料于 95 °C 旋转蒸发脱除溶剂, 得到 103.5 g 无色黏稠液体。

收稿日期: 2015-09-17; 修回日期: 2015-12-13

作者简介: 刘苗娥(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能复合材料研究。e-mail: liumiaoe@hnu.edu.cn

通信联系人: 邓剑如(1964-), 男, 教授, 主要从事含能复合材料研究。e-mail: dengjianru@hnu.edu.cn

FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3462 (—OH), 2939, 2865 (—CH₃), 1736 (—C=O), 1179 (C—O—C); GPC (四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯为标准物): $M_n = 675$, $M_w = 1339$, PDI = 1.98。

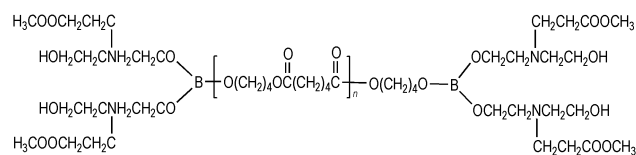
2.3 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯合成

将 52.55 g 乙二醇胺、50 mL 甲醇加入三口烧瓶中, 将水浴的温度设为 20 °C, 搅拌均匀后, 称取 51.65 g 丙烯酸甲酯于恒压滴液漏斗, 升温至 40 °C 后, 滴加丙烯酸甲酯并在 30 min 内滴完, 反应 3 h 后, 装上减压蒸馏装置, 升温至 50 °C, -0.090 MPa 下减压蒸去溶剂和未反应的原料, 得到淡黄色黏稠液体产物, 采用高氯酸/冰乙酸非水滴定法^[9]分析 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的收率为 98.6 %。

产物 FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3401 (—OH), 2951 (—CH₃), 2890, 1437 (—CH₂), 1723 (—C=O), 1213 (C—N), 1041 (C—O); ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz), δ : 2.50 (t, 2H, —CH₂—N)、2.61 (t, 4H, —N—CH₂)、2.83 (t, 2H, —C=O—CH₂)、3.05 (s, H, —OH)、3.59 (t, 4H, —CH₂—OH)、3.68 (s, 3H, —CH₃)。

2.4 改性硼酸酯键合剂的合成

将 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯、硼酸三丁酯及聚己二酸丁二醇酯按摩尔比 4 : 2 : 1 准确投料, 升温至 100 °C 反应 2 h 后, 换用减压蒸馏装置脱去反应产物中的正丁醇, 出料得到淡黄色黏稠液体, 即为目标产物 BEBA。其分子结构见 Scheme 1。



Scheme 1 Molecular structure of modified borate ester bonding agent (BEBA)

2.5 BEBA 在丁羟四组元推进剂中的应用

丁羟四组元 (AP/RDX/Al/HTPB) 复合固体推进剂配方包括 59% AP, 15% RDX, 14% Al, 8% (HTPB+异佛尔酮二异氰酸酯) 粘合剂体系, 其他 4%。在 5 L 立式捏合机上制备药浆, 混合浇注和固化温度均为 (60±2) °C, 固化时间为 7 d, 浇注时观察药浆流动流平性来考察药浆工艺性能; 固化后单轴拉伸实验采用 Instron5567 型电子拉力机, 按 QJ924-1985 标准^[10]测试推进剂样条的力学性能, 实验条件为: 70 °C 拉伸速率 2 mm·min⁻¹; 20 °C 拉伸速率为 100 mm·min⁻¹; -40 °C 拉伸速率为 100 mm·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的气-质联用 (GC-MS) 分析

N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的气相色谱和液相色谱图见图 1 和图 2。

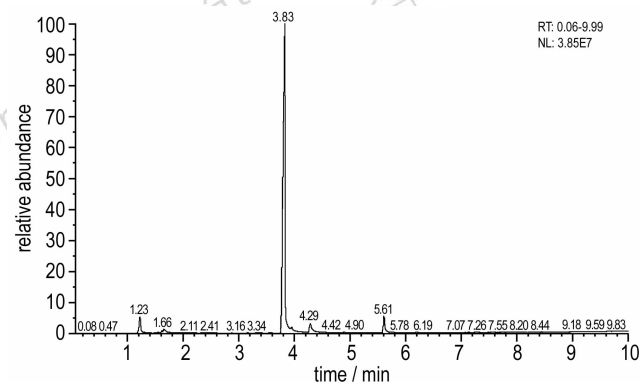


图 1 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of *N,N*-dihydroxyethyl-3-amine methyl propionate

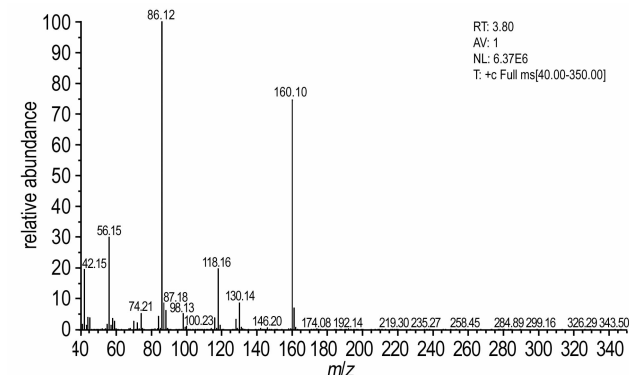


图 2 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of *N,N*-dihydroxyethyl-3-amine methyl propionate

由图 1 可知, 目标产物纯度约为 98.6 %, 与非水滴定方法检测数据吻合。

图 2 中未出现 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯分子离子峰, 但出现了 $M+1$ 峰, 而且强度很弱, 这是由于该物质的电离电位特别高, 因此其分子离子的内能也很高, 特别容易发生各种裂解反应, 因此不能观察到 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯分子离子峰, $M+1$ 离子为 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯在离子化室的饱和蒸气压比较大时, 发生了分子-离子反应而生成的; 160.10 处的峰是 *N,N*-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯脱去 —CH₂OH 而形成的, 86.12 处的峰是其脱去 —CH₂CH₂COOCH₃ 和 H₂O 而形成, 56.15 处的峰对

应碎片离子—CH₂CH₂CO⁺。综上所述,合成产物为N,N-二羟乙基-3-胺基丙酸甲酯。

3.2 BEBA 的红外表征

BEBA 键合剂的红外光谱见图 3 所示。由图 3 可知,在波数为 1736 cm⁻¹ 处为—C=O 伸缩振动吸收峰,1179 cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动吸收峰,1075 cm⁻¹ 为酯的 C—O—C 结构的非对称伸缩振动,1373 cm⁻¹ 处为 B—O 的伸缩振动峰,2955 cm⁻¹ 和 2865 cm⁻¹ 处分别为—CH₃ 的反对称和对称伸缩振动峰;3462 cm⁻¹ 处为—OH 的吸收峰。其特征峰均符合 BEBA 的分子结构。

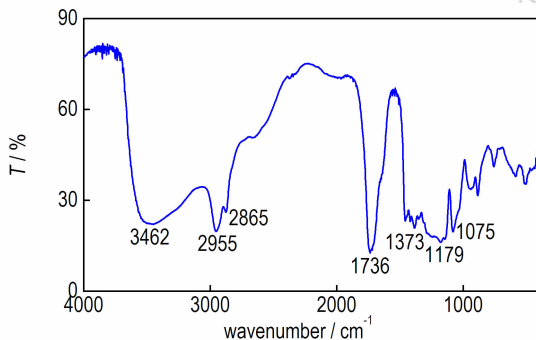


图 3 BEBA 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectroscopy of BEBA

3.3 BEBA 用量对推进剂力学性能的影响

采用 BEBA 为丁羟四组元推进剂的键合剂,选取固化参数为 0.98,交联参数为 0.22,通过改变 BEBA 的用量,探究其对丁羟推进剂力学性能的影响。结果见表 1。

表 1 BEBA 用量对推进剂力学性能的影响

Table 1 Effect of the dosage of BEBA on the mechanical properties of propellants

dosage / %	70 °C, 2 mm · min ⁻¹			20 °C, 100 mm · min ⁻¹			-40 °C, 100 mm · min ⁻¹		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
0	0.15	44.5	51.8	0.45	40.2	45.8	1.45	43.6	45.9
0.05	0.26	49.0	72.9	0.55	48.6	57.5	1.64	54.2	71.3
0.08	0.32	53.2	69.0	0.77	51.2	54.3	1.97	53.2	66.3
0.10	0.35	48.9	59.6	0.82	47.5	54.1	2.05	42.5	53.7
0.12	0.38	46.1	56.4	0.88	45.5	54.6	2.10	30.5	47.8

Note: σ_m is maximum tensile strength, ε_m is maximum elongation, ε_b is elongation at break of the propellant.

由表 1 可知,由于在 BEBA 分子结构中引入酯基,增强了键合剂与硝胺氧化剂的亲和力,随 BEBA 用量的增加,会有更多的键合剂通过物理或化学作用吸附

在推进剂填料颗粒表面,且键合剂分子结构中含有的羟基与丁羟粘合剂基体均与固化剂多异氰酸酯发生固化反应,在填料颗粒表面形成高模量抗撕裂层,使丁羟推进剂条的最大抗拉强度随之升高;其伸长率呈先升高后下降的趋势,主要原因是随 BEBA 用量的增加,会有更多的 BEBA 参与粘合剂基体反应,形成交联网络结构,伸长率也会相应增强,但当键合剂的含量增加到一定值时,网络结构较为完全,若再增加 BEBA 用量,交联网络结构密度增加,反而会制约其伸长率。由表 1 可知,当 BEBA 用量为 0.08% 时,推进剂的伸长率最大。因此,在后续试验中,BEBA 的用量确定为 0.08%。

3.4 固化参数对推进剂力学性能的影响

固化参数 $R_T = [\text{NCO}]/[\text{OH}]$,由 R_T 可计算出装药配方中固化剂所需用量。固化剂的用量影响粘合剂体系交联网络结构的完善程度。确定 BEBA 的用量为 0.08%,交联参数为 0.22,通过改变固化参数,探究其对丁羟推进剂力学性能的影响,结果见表 2。

表 2 固化参数对推进剂力学性能的影响

Table 2 Effect of curing parameters on mechanical properties of propellants

R_T	70 °C, 2 mm · min ⁻¹			20 °C, 100 mm · min ⁻¹			-40 °C, 100 mm · min ⁻¹		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
0.95	0.25	50.5	61.2	0.66	47.9	52.5	1.90	49.2	58.3
0.98	0.32	53.2	69.0	0.77	52.2	54.3	1.97	53.2	66.3
1.01	0.48	55.1	65.3	0.91	49.1	56.2	2.02	45.8	54.2
1.04	0.52	56.2	67.5	0.94	45.3	53.6	2.10	36.5	53.6

由表 2 可知,随固化参数的提高,体系中异氰酸酯的含量增加,与活泼氢发生交联固化反应的 [NCO] 量增加,所形成的网络结构越多,其最大抗拉强度随之升高。当固化参数为 1.01 时,推进剂的高温抗拉强度为 0.48 MPa,可以满足工程应用需求,但推进剂的低温伸长率偏低,尤其是当固化参数为 1.04 时,网络结构的密度增加,导致低温伸长率降低,会有“脱湿”现象出现。因此,在后续试验中,确定固化参数为 1.01。

3.5 交联参数对推进剂力学性能的影响

交联参数 (ρ) 是指推进剂固化体系中含羟基的三官能度交联剂的摩尔数与体系中所有活泼氢的总摩尔数之比。 ρ 的数值大小决定交联剂的用量多少。BEBA 的用量为 0.08%,固化参数为 1.01,通过改变交联参数,探究其对丁羟推进剂力学性能的影响。结果见表 3。

表3 交联参数对推进剂力学性能的影响

Table 3 Effects of crosslinking parameters on mechanical properties of propellants

ρ	70 °C, 2 mm · min ⁻¹			20 °C, 100 mm · min ⁻¹			-40 °C, 100 mm · min ⁻¹		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
0.18	0.52	45.5	52.1	1.25	42.6	49.8	2.05	41.8	50.9
0.20	0.58	47.5	58.9	1.34	46.5	51.2	2.14	43.5	52.2
0.22	0.48	55.1	65.3	0.91	49.1	56.2	2.02	45.8	54.2
0.24	0.56	48.6	53.4	1.33	42.2	45.8	2.30	43.2	48.6

由表3可知,随交联参数的增加,体系中含羟基的三官能度交联剂的用量增加,与多异氰酸酯固化剂交联固化反应形成的网络交联点越多,基体的交联密度随之增加,伸长率呈现先升高后下降的趋势,存在一个最高点。当交联参数为0.22时,推进剂的高温最大伸长率可以达到55%以上,但其低温延伸率只有45.8%,会有“脱湿”现象出现。因此,在后续试验中,确定交联参数为0.22。

3.6 键合剂复配对推进剂力学性能的影响

为了改善丁羟推进剂的低温力学性能,确定固化参数为1.01,交联参数为0.22,通过添加不同量的JH03键合剂和BEBA键合剂复配使用,考察键合剂复配对推进剂力学性能的影响,结果见表4。

表4 复合键合剂的比例对推进剂力学性能的影响

Table 4 Effect of proportion of composite bonding agents on the mechanical properties of propellants

$m(\text{BEBA}) : m(\text{JH03})$	70 °C, 2 mm · min ⁻¹			20 °C, 100 mm · min ⁻¹			-40 °C, 100 mm · min ⁻¹		
	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_m /%	ε_b /%
0.08	0.48	55.1	65.3	0.91	49.1	56.2	2.02	45.8	54.2
0.08/0.04	0.57	55.6	66.6	1.27	50.7	55.6	2.10	50.3	58.3
0.08/0.07	0.46	49.2	69.3	1.19	43.5	45.1	2.25	50.1	58.6

由表4知,当BEBA/JH03复配比例为0.08/0.04时,推进剂在保持良好的常、高温力学性能的同时,低温伸长率得到改善,低温力学性能得以提升,解决了推进剂在低温时出现的“脱湿”现象。此配方下,推进剂的高、常、低温力学性能均最优。

4 结论

设计并合成了低分子量聚己二酸丁二醇酯(PBA)和N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯,并对其结构进行

了表征,以PBA为互联单体,N,N-二羟乙基-3-氨基丙酸甲酯为外连单体,硼酸三正丁酯为原料合成了BEBA,并对其结构进行了表征。

BEBA丁羟四组元装药配方试验结果表明:当固化参数为1.01,交联参数为0.22,BEBA与JH03复配质量比为0.08/0.04时,丁羟四组元推进剂的高、常、低温力学性能最优,应用效果最佳。

参考文献:

- [1] 鲁国林. 硝胺对低燃速丁羟推进剂能量与燃速的影响[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(2): 45-47.
LU Guo-lin. Effect of nitramine on energy and burning rate of low burning rate HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(2): 45-47.
- [2] Consaga J P. Bonding agent for composite propellants. US: 4944815[P], 1990-07-31.
- [3] Liu Y F, Chen Y, Shi L, et al. Synthesis of three novel lauryl-amine-derived long-chain alkyl bonding agents and their interactions with RDX[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(1): 69-76.
- [4] Rajavelu M S, Tapta K R, Tushar J. Terminal functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene: an energetic binder for propellant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114: 732-741.
- [5] 赵玖玲, 强洪夫. MAPO含量和AP级配对于丁羟推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(3): 329-334.
ZHAO Jiu-ling, QIANG Hong-fu. Effects of MAPO contents and AP size distribution on mechanical behavior of HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(3): 329.
- [6] 刘裕乃, 邓剑如. 硝胺/丁羟复合推进剂高效偶联剂[J]. 推进技术, 1990, 11(3): 42-48.
LIU Yu-nai, DENG Jian-ru. The high efficient coupling agent of nitramine/HTPB composite propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990, 11(3): 42-48.
- [7] 崔瑞禧, 张炜, 邓剑如. 硼酸酯键合剂在丁羟四组元推进剂中作用机理研究[J]. 推进技术, 2010, 31(4): 448-451.
CUI Rui-xi, ZHANG Wei, DENG Jian-ru. Mechanism of boric acid-ester bonding agent in AP/RDX/AL/HTPB propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2010, 31(4): 448-451.
- [8] 崔瑞禧, 张炜, 陈浪. AP/RDX/Al/HTPB推进剂用硼酸酯键合剂的合成与应用研究[J]. 固体火箭技术, 2012, 35(3): 372-375.
CUI Rui-xi, ZHANG Wei, CHEN Lang. Synthesis and application of borate bonding agents for AP/RDX/AL/HTPB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(3): 372-375.
- [9] 刘立华, 龚竹青, 郑雅杰. 非水滴定法测定二甲基烯丙基胺[J]. 理化检验-化学分册, 2006, 42: 181-184.
LIU Li-hua, GONG Zhu-qing, ZHENG Ya-jie. Non-aqueous titration of dimethylallylamine[J]. *PTCA (Part B: Chem. Anal.)*, 2006, 42: 181-184.
- [10] QJ924-1985. 复合固体推进剂单向拉伸试验方法[S]. 北京: 中华人民共和国航天工业部, 1985.
QJ 924-1985. Test method for tensile composite solid propellant[S]. Beijing: Enterprise military standard of China, 1985.

Synthesis and Application of Modified Borate Ester Bonding Agent for HTPB Propellant

LIU Miao-e, ZHANG Xi-long, DENG Jian-ru

(College of Chemistry and Chemical Engineering of Hunan University, Changsha 410082, China)

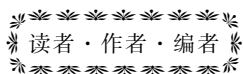
Abstract: As the poor mechanical properties of four-component hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) propellant (ammonium perchlorate/hexogen/Al/HTPB, AP/RDX/Al/HTPB), a modified borate ester bonding agent (BEBA) was synthesized using *N,N*-dihydroxyethyl-3-amino methyl propionate as the external connection monomer, polybutylene adipate (PBA) with low molecular mass as interconnection monomer, and tributyl borate as material. Polybutylene adipate (PBA) was synthesized using adipic acid and 1,4-butanediol as materials, and *N,N*-dihydroxyethyl-3-amino methyl propionate was synthesized from diethanolamine and methyl acrylate. Their structures were characterized by FT-IR, GPC, ^1H NMR, and GC-MS. The application of modified BEBA as bonding agent for four-component HTPB propellant shows that with the curing parameter of 1.01, the crosslinking parameter of 0.22, and the mass ratio between BEBA and JH03 of 0.08/0.04, the mechanical properties of the four-component HTPB propellant are the best at high (70 °C), constant (20 °C) and low (-40 °C) temperatures.

Key words: four-component hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; borate ester bonding agent (BEBA); external connection monomer; interconnection monomer; mechanical properties

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.006



2016年(第七届)含能材料与钝感弹药技术研讨会 会议通知(第一轮)

“2016年(第七届)含能材料与钝感弹药技术研讨会”定于2016年11月中下旬在海口市召开。

一、征文范围

- 含能材料、钝感弹药和安全弹药发展新趋势;
- 单质炸药的理论设计、合成、改性与绿色制备技术;
- 混合炸药、烟火剂、推进剂的设计、制备与应用技术;
- 含能材料理化分析新方法;
- 弹药安全性、可靠性、环境适应性评价;
- 钝感弹药与安全弹药的试验与评估技术;
- 新型点火器件的设计技术;
- 含能材料与弹药的处置与循环利用技术;
- 其他相关理论、实验、仿真技术及其应用。

二、截稿日期 2016年8月15日

三、联系人 0816-2486915 张翠娟
0816-2485362 张桂弘 高毅

详情请登录会议官方网站 www.emim.org.cn 了解。

“含能材料与钝感弹药技术研讨会”组委会

二〇一六年二月二十四日