

文章编号:1006-9941(2021)11-1099-07

GAP黏合剂基体与 ϵ -CL-20界面作用

张鑫^{1,2}, 胡翔², 徐星星², 周水平², 唐根^{1,2}, 庞爱民^{1,2}

(1. 航天化学动力技术重点实验室, 湖北 襄阳 441003; 2. 湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 采用原位拉伸扫描电镜观察了硝酸酯增塑聚醚(NEPE)推进剂(叠氮缩水甘油醚(GAP)/六硝基六氮杂异伍兹烷(ϵ -CL-20)推进剂、聚乙二醇(PEG)/奥克托今(β -HMX)推进剂)的拉伸断裂过程,利用反相气相色谱法(IGC)和接触角法研究了推进剂组分间粘附功,并通过分子动力学(MD)模拟计算了粘剂/炸药复合体系的结合能,表征了黏合剂体系与炸药之间的相互作用强度。结果表明,相同拉伸作用下,GAP/ ϵ -CL-20推进剂首先在大颗粒附近发生“脱湿”,裂缝扩展速度较快,形成裂纹带,伴随黏合剂基体断裂,形成宏观裂纹,应变大于60%后,推进剂发生整体断裂;而PEG/ β -HMX推进剂中发生“脱湿”的颗粒附近有黏合剂基体变形形成的胶丝连接,裂缝扩展速度较慢,直至应变大于80%后推进剂发生断裂;GAP基体与 ϵ -CL-20之间的粘附功 $70.69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和结合能 $259.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,均低于PEG基体与 β -HMX之间的粘附功 $98.61 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和结合能 $335.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,即GAP基体与 ϵ -CL-20的界面粘附情况较弱,显著影响了GAP/ ϵ -CL-20推进剂的力学性能。

关键词: GAP/ ϵ -CL-20推进剂;力学性能;原位拉伸扫描电镜;粘附功;结合能

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020307

1 引言

硝酸酯增塑聚醚(NEPE)固体推进剂是目前实现工程应用的能量最高的固体推进剂,其配方中的高能炸药和含能增塑剂是实现高能量的物质基础^[1-5]。近年来,为了进一步提高NEPE推进剂的能量水平,采用含能聚叠氮缩水甘油醚(GAP)替代惰性的聚乙二醇(PEG)作为黏合剂,采用新型高能量密度炸药六硝基六氮杂异伍兹烷(ϵ -CL-20)替代传统的硝胺炸药奥克托今(β -HMX)作为高能固体填料,获得了更高比冲的GAP/ ϵ -CL-20高能固体推进剂,大幅提升了固体火箭发动机的能量性能水平。但GAP/ ϵ -CL-20高能固体推进剂与PEG/ β -HMX高能固体推进剂相比力学性能大幅下降。作为高固体含量的高分子复合体系,推进剂的力学性能取决于各组分的性质,与制备工艺以及

黏合剂体系与固体填料间界面性质有关,此外还受到能量性能、燃烧性能、安全性能等指标的制约和限制。因此,研制高能固体推进剂配方时必须综合考虑,兼顾各项性能。若配方已基本确定,即黏合剂体系网络结构和固体填料含量、粒度级配已经确定的前提下,推进剂的基本力学性能也确定,则相同制备工艺下,影响高能固体推进剂力学性能的因素主要是黏合剂体系与固体颗粒界面粘附状况^[6-7]。

国内外开展了大量推进剂组分间相互作用的研究,Marthinus等^[8]用扫描电子显微镜观察推进剂的原位单轴拉伸过程,提出了推进剂的失效机理;李敬明等^[9]揭示了NEPE推进剂在拉伸作用下的主要破坏模式;喻鸿钢^[10]采用接触角法系统研究了丁羟四组元固体推进剂中各组分的表面性质及组分间的粘附状况,并进一步分析了键合剂与黑索今(RDX)及高氯酸铵(AP)的作用机理,解释了键合剂的键合作用及对界面粘附性能的影响;Shokri等^[11]利用傅里叶变换红外光谱和X-射线衍射研究了键合剂的作用机理及特点;邓竞科等^[12]对比研究了改进GAP固体推进剂力学性能的键合剂及其作用效果,并揭示了AP、 β -HMX与键合剂之间的作用方式。

收稿日期:2020-12-02;修回日期:2021-03-31

网络出版日期:2021-08-27

作者简介:张鑫(1993-),女,硕士研究生,主要从事固体推进剂配方及性能研究。e-mail:zhangxin_2019xy@126.com

通信联系人:庞爱民(1967-),男,研究员,主要从事固体推进剂配方及性能研究。email:ppam@163.com

引用本文:张鑫,胡翔,徐星星,等. GAP黏合剂基体与 ϵ -CL-20界面作用[J]. 含能材料,2021,29(11):1099-1105.

ZHANG Xin, HU Xiang, XU Xing-xing, et al. Surface Interaction between GAP Binder Matrix and ϵ -CL-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1099-1105.

GAP/ ϵ -CL-20高能固体推进剂中含有多种功能组分,组分间相互作用较为复杂。本研究在其它组分不变的情况下,通过原位拉伸扫描电镜观察了推进剂的拉伸断裂过程,利用反相气相色谱法(IGC)和接触角法研究了推进剂组分间粘附功,并采用分子动力学(MD)模拟计算了黏合剂/炸药复合体系的结合能,表征了GAP/ ϵ -CL-20高能固体推进剂和PEG/ β -HMX高能固体推进剂中黏合剂体系与固体颗粒间相互作用,对比了GAP和 ϵ -CL-20替换PEG和 β -HMX后对力学性能的影响,为GAP/ ϵ -CL-20推进剂力学性能调节提供方向。

2 实验部分

2.1 原材料与仪器

主要原材料:GAP胶(由Mn为8000~16000的GAP与硝酸酯增塑剂以1:3的比例配制而成),PEG胶(由Mn为6000的PEG与硝酸酯增塑剂以1:3的比例配制而成),湖北航天化学技术研究所;N-100固化剂,纯度大于99%,黎明化工研究院;AP,纯度大于99.9%,大连北方氯酸钾厂;铝粉,活性铝含量大于99%,西安航天化学动力厂; ϵ -CL-20,纯度大于99.5%,国营第375厂; β -HMX,纯度大于99.5%,805厂。

仪器:VKM-5型5L立式捏合机,湖北航天化学技术研究所;INSTRON5567型电子万能材料试验机,美国Instron公司;JSM-6360LV型扫描电子显微镜,日本电子株式会社;SpeedMixed DAC 150.1 FVZ-K型无浆混合机,德国Flack Tek公司;反相气相色谱表面能分析仪,Surface measurement systems公司;JC2000C1型接触角测量仪,上海中晨公司。

2.2 实验过程

2.2.1 样品制备

胶片制备:按照配方设计的组分及含量,称取相应质量的GAP胶、PEG胶、N-100等组分,利用无浆混合机混合均匀,抽真空后注入涂有脱模剂的260 mm×260 mm的聚四氟乙烯模具中,流平,保证其厚度为(2.0±0.5) mm,再次抽真空至药浆没有气泡后,放入50 °C烘箱中固化3~5 d,冷却,脱模,得到胶片。

推进剂制备:根据设计的GAP/ ϵ -CL-20高能固体推进剂(下文称GAP/ ϵ -CL-20推进剂)和PEG/ β -HMX高能固体推进剂(下文称PEG/ β -HMX推进剂)配方,对GAP胶、PEG胶、AP、铝粉、 ϵ -CL-20、 β -HMX等组分

进行称量、预混,利用5 L立式捏合机进行混合,在真空条件下浇注到模具中,放入50 °C烘箱中固化7 d,冷却,脱模,得到固体推进剂药块。

2.2.2 性能测试

(1) 力学性能测试

按照GJB770B-2005《火药试验方法》进行测试用哑铃形试样制备及单向拉伸试验,每批样品重复3片。测试温度为20 °C,拉伸速率为100 mm·min⁻¹。通过对应力-应变曲线的处理,得到推进剂的最大抗拉强度 σ_m 和最大伸长率 ϵ_m 。

(2) 原位拉伸实验

采用结合原位加载装置的扫描电子显微镜观察推进剂的拉伸断裂行为,拉伸速率为0.4 mm·min⁻¹,拉伸台每行进1 mm时拍照。实验时将推进剂切成2 mm×10 mm×30 mm的薄片,喷镀金粉后置于加载装置上进行试验。

(3) 表面能及其分量测试

采用反相气相色谱法测试固体填料表面性能。将1 g固体样品置于长30 cm、内径4 mm的硅烷化处理的石英柱中,两端由玻璃棉固定。在20 °C下,10 mL·min⁻¹的流速通氦气1 h后,得到不同探针分子在样品上的保留时间,计算得到固体填料的总表面能及各分量,所用探针液体为己烷、庚烷、正辛烷、壬烷、二氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯。

利用接触角法测量胶片表面性能。将不同极性的测试溶剂直接滴在胶片表面,每滴体积约为1 μ L,每种溶剂选择5个部位滴下,测量液滴与胶片形成的夹角 θ ,取5次测定的平均值计算得到胶片的总表面能及各分量。

(4) 分子动力学模拟

参照文献[17-20],利用Materials studio软件中的Visualizer模块,建立复合体系的分子结构模型,经过几何优化之后,在Compass力场下进行NPT系综MD模拟。模拟温度为298 K,控温方法选择Andersen,静电(Electrostatic)作用和范德华(vdW)作用分别用Ewald和Atom based加和方法求得,截断半径设为9.5 Å,步长1 fs,模拟步数设为10万步,前8万步用于平衡,后2万步用于统计分析,每50步保存一次轨迹文件,当温度和能量的波动范围小于10%时,体系达到动力学平衡,对得到的平衡结构进行分析可得组分之间的结合能。

3 结果与讨论

3.1 力学性能

GAP/ ε -CL-20推进剂和PEG/ β -HMX推进剂的基础力学性能如表1所示,并与PEG/ ε -CL-20推进剂和GAP/ β -HMX推进剂进行对比。由表1可见,与PEG/ ε -CL-20推进剂相比,GAP/ ε -CL-20推进剂的 σ_m 相对降低了23.5%, ε_m 相对降低了76.5%;而与GAP/ β -HMX相比,GAP/ ε -CL-20推进剂的 σ_m 相对降低了7.1%, ε_m 相对降低了3.9%,说明黏合剂体系是影响推进剂力学性能的重要因素,而炸药种类对推进剂力学性能影响较小;特别是与PEG/ β -HMX推进剂相比,GAP/ ε -CL-20推进剂力学性能大幅减弱,其中 σ_m 降低了35.0%, ε_m 则降低了76.9%。

表1 GAP/ ε -CL-20、GAP/ β -HMX、PEG/ ε -CL-20、PEG/ β -HMX四种体系高能推进剂力学性能

Table 1 Mechanical properties of GAP/ ε -CL-20, GAP/ β -HMX, PEG/ ε -CL-20, and PEG/ β -HMX solid propellants

systems	σ_m / MPa	ε_m / %
GAP/ ε -CL-20	0.39	98.3
GAP/ β -HMX	0.42	102.3
PEG/ ε -CL-20	0.51	417.7
PEG/ β -HMX	0.60	425.9

Note: 1) σ_m is maximum tensile strength. 2) ε_m is maximum elongation.

由图1可见,GAP黏合剂具有以下结构特点:GAP结构单元分子量99,PEG结构单元分子量44,相同分子量的GAP和PEG比较,GAP主链的承载原子数不到

PEG的一半;GAP结构单元上存在体积较大的叠氮侧基($-\text{CH}_2\text{N}_3$),对链旋转的阻碍作用变大,链柔顺性变差,使分子间作用力很小,体系内二级交联不足,同时增大了GAP分子链与固体填料的接触难度,降低两者之间作用强度,从而导致GAP/ ε -CL-20高能固体推进剂力学性能变差^[13-14]。

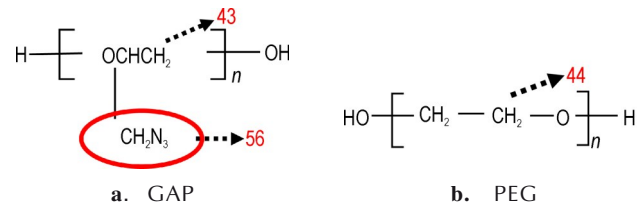


图1 GAP与PEG黏合剂分子结构图

Fig.1 Chemical structure of GAP and PEG polymer binder

3.2 推进剂拉伸断裂过程

固体填料与黏合剂的混合过程,是黏合剂在固体颗粒表面的润湿过程,两者之间作用力较小,在一定载荷作用下,黏合剂与填料表面之间易发生分离,这种现象称为“脱湿”。随着“脱湿”的发展,推进剂力学性能将产生显著变化^[22]。为分析GAP/ ε -CL-20高能推进剂与PEG/ β -HMX高能推进剂力学性能大幅差异的原因,采用原位拉伸扫描电镜^[15]对各推进剂的拉伸断裂过程进行观察,得到不同拉伸位移下推进剂的微观形貌,结果如图2所示,其中 ε 为拉伸位移与拉伸台最大位移之比,%。

由图2a和图2e可以看出,未拉伸之前,两种推进剂结构均较为紧密,出现孔洞和缝隙等问题的区域较

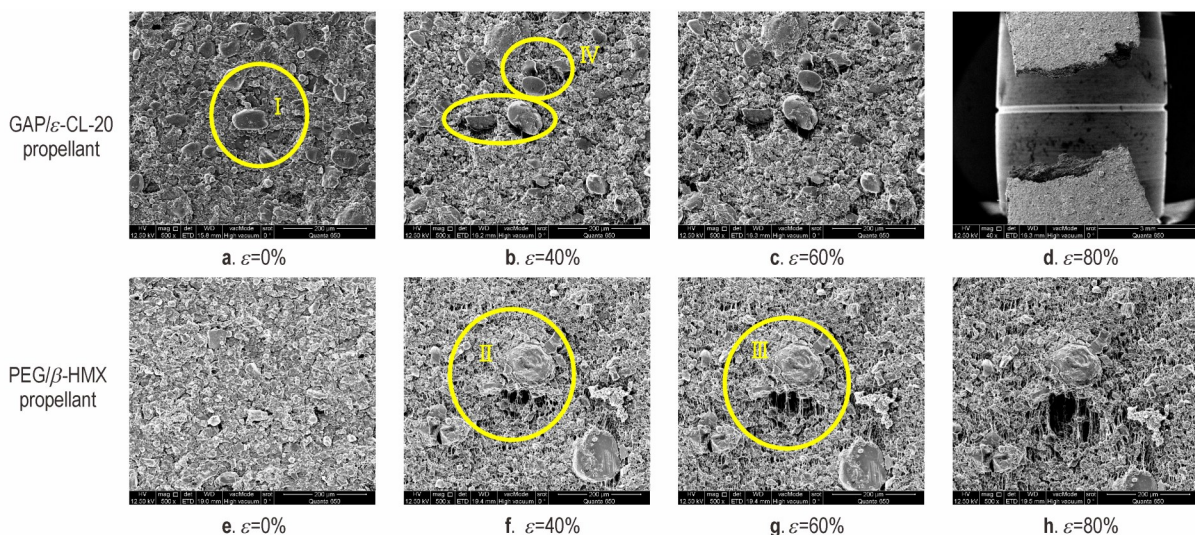


图2 推进剂拉伸断裂过程

Fig.2 Tensile fracture process of propellant with different binders

少。GAP/ ϵ -CL-20 推进剂只存在较多裸露的颗粒,如图 2a 中区域 I 所示,PEG/ β -HMX 推进剂中的颗粒包络在基体中,表明黏合剂基体对固体填料的润湿程度存在差异。观察各推进剂的拉伸过程,发现随着推进剂变形,固体颗粒与黏合剂基体间出现胶丝,且随形变增大而不断延长,较高伸长程度时才断裂;在 $\epsilon > 60\%$ 后,GAP/ ϵ -CL-20 推进剂由于颗粒“脱湿”和裂缝扩展而很快发生断裂(见图 2d),但是 PEG/ β -HMX 推进剂仍可伸长(见图 2h)。观察发现 PEG/ β -HMX 推进剂中虽然颗粒也发生“脱湿”,但是“脱湿”主要发生在大颗粒附近,如图 2f 中区域 II 所示,其余颗粒附近依然有基体发生变形产生的胶丝粘结在颗粒表面,“脱湿”扩展程度小,这表明 PEG/ β -HMX 推进剂不仅黏合剂基体本身的力学性能较好,可以阻断拉伸时形成的孔洞和缝隙进行扩展,防止推进剂整体发生断裂,而且固体填料与黏合剂基体间粘合作用较强,在固体填料发生“脱湿”后,基体变形产生的胶丝能将推进剂粘接在一起,让孔洞不易聚集(见图 2g 中区域 III),使整体未出现“脱湿”现象(图 2h)。而 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂中,“脱湿”发生在裸露的固体颗粒附近,如图 2b 区域 IV 所示,基体变形产生的胶丝作用较弱,很快发生断裂,导致颗粒附近产生的空洞等缺陷很容易聚集在一起,使推进剂整体“脱湿”程度较严重(图 2c),进而整体断裂(图 2d)。因此 PEG/ β -HMX 推进剂的力学性能优于 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂,这一现象与 3.1 节中宏观力学性能规律相一致。

3.3 黏合剂体系与炸药粘附功

原位拉伸过程显示 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂和 PEG/

β -HMX 推进剂中黏合剂体系与固体填料之间的粘附情况存在较大差异,将 GAP 和 ϵ -CL-20 分别替代 PEG 和 β -HMX 后,黏合剂和固体颗粒作用力减弱,因此有必要研究各推进剂中黏合剂体系和炸药的表界面性质,以及两者之间的相互作用对推进剂力学性能产生的影响,分析力学性能产生差异的原因。

热力学粘附功反映黏合剂基体与固体填料之间单位面积的作用大小,可以从热力学上预估界面作用的强弱。黏合剂基体可以看作凝固的液体,则其与填料间的热力学界面粘附功 W_{adh} 为:

$$W_{adh} = \gamma_s^T + \gamma_l^T - \gamma_{sl}^T \quad (1)$$

式中, W_{adh} 为固体填料与黏合剂基体间粘附功, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_s^T 为固体填料的总表面能, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_l^T 为黏合剂基体的总表面能, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$; γ_{sl}^T 为固体填料与黏合剂基体的界面张力, $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 。因此,通过测量固体填料和黏合剂基体的总表面能,即可计算得到两者之间的界面张力和粘附功。

考虑到安全因素,本研究采用反向气相色谱分析测量了炸药的表面性能,采用接触角法测量了黏合剂胶片的表面性能,表 2 即为计算得到的不同推进剂中黏合剂体系与炸药之间的界面张力及粘附功。由表 2 可知,黏合剂体系与炸药之间的界面张力均为正值,表明两者的界面均可以稳定存在,且两个体系的界面张力较为接近,即黏合剂基体对炸药的润湿性相近;而 GAP 基体与 ϵ -CL-20 的粘附功为 $70.69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,显著低于 PEG 基体与 β -HMX 的 $98.61 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$,即 GAP 基体与 ϵ -CL-20 之间的界面作用强度明显弱于 PEG 基体与 β -HMX。

表 2 黏合剂体系与炸药的界面张力及粘附功

Table 2 Interfacial tension and adhesion energy between binder and explosives

binders	explosives	$\gamma_l^T / \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_s^T / \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_{sl}^T / \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$W_{adh} / \text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	χ
GAP	ϵ -CL-20	33.25	41.96	4.52	70.69	15.64
PEG	β -HMX	42.13	60.76	4.28	98.61	23.04

Note: 1) γ_{sl}^T is interfacial tension. 2) W_{adh} is adhesion energy. 3) χ is ratio of adhesion energy and interfacial tension.

传统表/界面原理分别用界面张力和粘附功变化判断界面粘附的强弱,并没有将界面张力和粘附功有机结合,王誉荣^[16]提出可用 χ ,来综合评判界面润湿和界面粘附状态。由界面粘附理论,界面张力越小、粘附功越大,界面的粘附能力越强,那么 χ 值越大,代表其界面相互作用强度越强^[10]。由表 2 可见,当同时考虑各填料与基体的界面张力与粘附功时,填料-基体的界面粘附强度顺序为 PEG/ β -HMX 推进剂 > GAP/ ϵ -CL-20

推进剂,即 PEG 基体与 β -HMX 的界面粘附更牢固。为进一步验证黏合剂与炸药之间相互作用,采用分子动力学方法对黏合剂分子与炸药分子之间的结合能进行模拟计算。

3.4 黏合剂与炸药结合能

分子动力学中定义结合能为两种物质相互作用能的相反数,结合能为正值表明组分之间结合稳定;结合能越大,表明组分之间的相互作用越强,热力学稳定性

越高,形成的推进剂结构越稳定^[17-18]。采用MS(Materials studio)软件构建黏合剂/炸药复合体系的分子模型,通过动力学计算得到复合体系平衡结构的总能量 E_{total} 、黏合剂的单点能 E_{binder} 和炸药的单点能 $E_{\text{explosive}}$,则该复合体系的结合能为^[19]:

$$E_{\text{bind}} = -E_{\text{inter}} = -(E_{\text{total}} - E_{\text{explosive}} - E_{\text{binder}}) \quad (2)$$

式中, E_{bind} 为结合能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{inter} 为相互作用能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{total} 为平衡结构总能量, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{\text{explosive}}$ 为炸药单点能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; E_{binder} 为黏合剂单点能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

取自于X-射线衍射测定结果中 ϵ -CL-20晶体和 β -HMX晶体的单胞结构^[20-21],分别构建 $(7\times 2\times 2)$ 的 ϵ -CL-20超晶胞和 $(8\times 3\times 3)$ 的 β -HMX超晶胞,沿 ϵ -CL-20超晶胞(011)晶面和 β -HMX超晶胞(011)晶面进行切割,并设置20 Å的真空层,两个晶胞原子的总个数相同,均为4032个,构建聚合度为10的GAP分子和聚合度为20的PEG分子,原子数分别为123和143,经过几何优化后,将聚合物的平衡构象放入超晶胞的真空层中,并尽可能地接近炸药分子,构建原子数基本相同的模型,经过能量优化和动力学模拟得到其平衡结构并计算结合能,结果见图3和表3。

由图3可见,与PEG分子相比,GAP分子柔顺性差,无法较为平坦地铺展在炸药晶体表面;与 β -HMX分子相比, ϵ -CL-20的笼形结构会导致晶体中分子间距离增大,从而增大了GAP分子与 ϵ -CL-20晶体之间的距离。由于基本单元是炸药晶体和聚合物组成的计算体系,因此保持原子数一致的情况下,其基本单元认为是相当的;根据前述推进剂制备及力学性能测试结果,推进剂体系中硝酸酯等组分不变,唯一变化的只有黏合剂和炸药,因此此处仅分析了黏合剂和炸药的相互作用,并未考虑相同因素的作用。

由表3可见,结合能中包含vdW(范德华力)和Electrostatic(静电相互作用)两部分作用力,GAP/

ϵ -CL-20推进剂中静电相互作用能为 $148.46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,对结合能的贡献为57.12%,PEG/ β -HMX推进剂中静电相互作用能为 $199.59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,对结合能的贡献为40.53%,这表明GAP分子与 ϵ -CL-20晶体之间的相互作用以静电力为主,而PEG分子与 β -HMX晶体之间的相互作用以范德华力为主。GAP/ ϵ -CL-20推进剂和PEG/ β -HMX推进剂的结合能均为正值,表明黏合剂与炸药的界面均能够稳定存在;其中PEG/ β -HMX推进剂的结合能 $335.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 比GAP/ ϵ -CL-20推进剂的结合能 $259.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 提高了76.03%,表明GAP与 ϵ -CL-20之间的相互作用强度显著低于PEG与 β -HMX,与3.3节规律相一致。

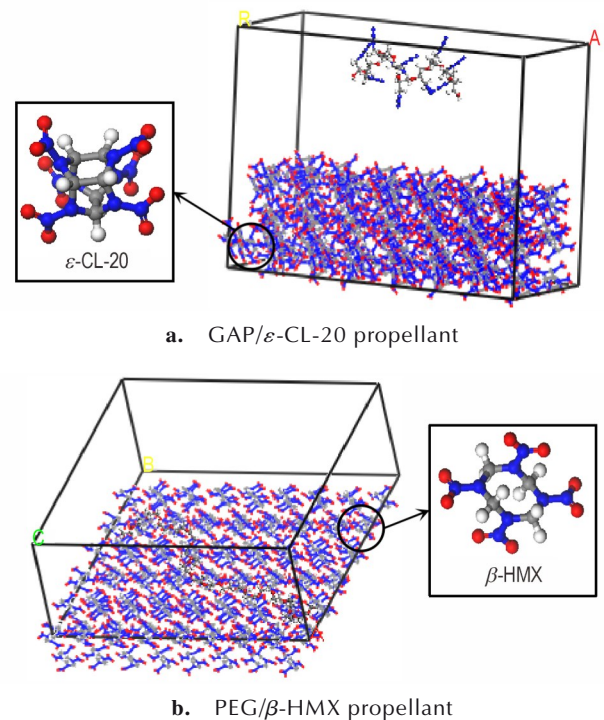


图3 不同推进剂动力学平衡结构

Fig.3 Dynamic equilibrium structures of different propellants

表3 不同推进剂结合能

Table 3 Binding energy of different propellants

propellants		$E_{\text{total}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{binder}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{explosive}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{bind}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
GAP/ ϵ -CL-20	E	-136530.37	304.95	-136575.41	259.90
	vdW	-672.10	-29.49	-531.16	111.44
	Electrostatic	-152343.67	186.55	-152381.76	148.46
PEG/ β -HMX	E	-139823.21	584.94	-140072.50	335.65
	vdW	-604.41	55.92	-460.74	199.59
	Electrostatic	-150120.07	449.03	-150433.04	136.06

Note: 1) E_{total} is the single point energy of the equilibrium structure. 2) E_{binder} is the single point energy of binder. 3) $E_{\text{explosive}}$ is the single point energy of explosive. 4) E_{bind} is binding energy between binder and explosive. 5) E is the total energy of each structure. 6) vdW is the energy of each structure obtained by vdW interaction. 7) Electrostatic is the energy of each structure obtained by electrostatic interaction.

4 结论

(1) GAP/ ϵ -CL-20 推进剂中颗粒“脱湿”程度较大且裂缝扩展速度较快,因此很快发生断裂;而 PEG/ β -HMX 推进剂中也存在“脱湿”,但是变形的胶丝可以减缓“脱湿”的进度,阻碍“脱湿”裂缝的扩展,表明 PEG 基体与固体颗粒之间不容易发生“脱湿”。

(2) GAP 基体与 ϵ -CL-20 之间的粘附功为 $70.69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 低于 PEG 基体与 β -HMX 之间的粘附功 $98.61 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 结合粘附功/界面张力比值 χ 为评价参数, 发现 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂的界面粘结性能显著弱于 PEG/ β -HMX 推进剂; 同时分子动力学计算结果显示 GAP 分子与 ϵ -CL-20 晶体之间的结合能 $259.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 也远低于 PEG 分子与 β -HMX 之间的结合能 $335.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) GAP 与 ϵ -CL-20 之间的相互作用强度低于 PEG 与 β -HMX 之间的相互作用强度, 是导致 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂的力学性能低于 PEG/ β -HMX 推进剂的原因之一。因此, 为提升 GAP/ ϵ -CL-20 推进剂的力学性能, 应加强 GAP 与 ϵ -CL-20 之间的相互作用, 寻找匹配性的键合剂或表面活性剂等材料增强 ϵ -CL-20 与 GAP 界面作用, 有待开展进一步研究。

参考文献:

- [1] 谭惠民. 固体推进剂化学与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015.
TAN Hui-min. The chemistry and technology of solid rocket propellant[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2015.
- [2] Leonard H C. Solid rocket enabling technologies and milestones in the united states[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1038-1066.
- [3] Klager K. Polyurethanes—the most versatile binder for solid composite propellants[R]. AIAA 84-1239.
- [4] 解红雨, 吴勋, 成跃, 等. 高能 NEPE 推进剂使用性能研究进展[C]//中国航空学会动力分会火箭发动机专业委员会会议论文集, 2010: 296-302.
XIE Hong-yu, WU Xun, CHENG Yue, et al. Research progress on performances of high-energy NEPE propellant[C]//Chinese society of aerospace power (CASP) rocket motor committee meeting papers, 2010: 296-302.
- [5] 周晓杨, 唐根, 庞爱民, 等. GAP/CL-20 高能固体推进剂燃烧性能影响因素[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(5): 592-595.
ZHOU Xiao-yang, TANG Gen, PANG Ai-min, et al. Study on combustion performances of GAP/CL-20 high-energy solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(5): 592-595.
- [6] 孟胜皓, 俞卫博, 刘宏波, 等. 复合固体推进剂基体/填料界面研究现状[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 28-32.
MENG Sheng-hao, YU Wei-bo, LIU Hong-yu, et al. Research progress on the matrix/filler interface of composite solid propellant[J]. *New chemical materials*, 2019, 47(1): 28-32.
- [7] 张鑫, 唐根, 庞爱民, 等. 硝酸酯增塑聚醚固体推进剂力学性能研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(3): 16-21.
ZHANG Xin, TANG Gen, PANG Ai-min, et al. Research progress on mechanical properties of nitrate plasticized poly-ether solid propellant[J]. *Chemical propellants and polymeric materials*, 2019, 17(3): 16-21.
- [8] Marthinus C J, Giuseppe L D, Willem D, et al. Investigation of the failure mechanism of HTPB/AP/Al propellant by in-situ uniaxial tensile experimentation in SEM[J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(4): 700-708.
- [9] 李敬明, 郑雪, 李伟, 等. NEPE 推进剂拉伸破坏过程实验研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 241-250.
LI Jing-ming, ZHENG Xue, LI Wei, et al. Experimental study on tensile damage process of NEPE propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 241-250.
- [10] 喻鸿钢. 复合固体推进剂界面粘结的预估、表征及优化[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
YU Hong-gang. Characterization, prediction and optimization of the interfacial adhesion of composite solid propellant[D]. Chang sha: Hunan university, 2008.
- [11] Shokri S, Sahafian A, Afshani ME. Bonding agents and their performance mechanisms in composite solid propellant[C]//Theory and practice of energetic materials, 2005.
- [12] DENG Jing-ke, WANG Xue-qin, LI Guo-ping, et al. Effect of bonding agent on the mechanical properties of GAP high-energy propellant[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017(42): 1-8.
- [13] 赵昱, 张晓宏, 张伟, 等. GAP 黏合剂胶片力学性能的影响因素[J]. 火炸药学报, 2016, 39(1): 79-83.
ZHAO Yu, ZHANG Xiao-yu, ZHANG Wei, et al. Factors affecting the mechanical properties of GAP binder films[J]. *Chinese journal of explosives and propellants*, 2016, 39(1): 79-83.
- [14] 邓竞科, 李国平, 兰元飞, 等. GAP/PET 黏合剂体系交联网络结构研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(2): 73-75.
DENG Jing-ke, LI Guo-ping, LAN Yuan-fei, et al. Study on crosslinking network structure of GAP/PET binder system [J]. *Chemical propellants and polymeric materials*, 2016, 14(2): 73-75.
- [15] 蔡如琳, 胡伟, 陈雯, 等. NEPE 推进剂拉伸断裂行为研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 44-47.
CAI Ru-lin, HU Wei, CHEN Wen, et al. Investigation on tensile fracture behavior of NEPE propellant[J]. *Chemical propellants and polymeric materials*, 2013, 11(3): 44-47.
- [16] 王誉蓉. PBT 推进剂主要组份的表/界面特性及键合作用[D]. 长沙: 国防科技大学, 2016.
WANG Yu-rong. Surface, interface features and bonding effects in PBT propellants[D]. Chang sha: National university of defense technology, 2016.
- [17] 袁林林. ϵ -CL-20 及其复合材料结构与性能的 MD 模拟研究[D]. 南京理工大学, 2015.
YUAN Lin-lin. Molecular dynamics simulation study on the structure and properties of ϵ -CL-20 and their composite materials[D]. Nanjing university of science and technology, 2015.

- [18] 陶俊, 王晓峰, 赵省向, 等. ϵ -CL-20/含能黏结剂复合体系结合能及力学性能的模拟[J]. 含能材料, 2015, 23(4): 315-322.
TAO Jun, WANG Jun-feng, ZHAO Sheng-xiang, et al. Simulation and calculation for binding energy and mechanical properties of ϵ -CL-20/energetic polymer binder mixed system [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(4): 315-322.
- [19] 付小龙, 樊学忠, 张伟, 等. 端环氧聚丁二烯与固体填料之间界面性能的研究[J]. 中国胶粘剂, 2015, 24(7): 22-25.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, ZHANG Wei, et al. Study on surface-interface properties between epoxy-terminal polybutadiene and solid fillers [J]. *China Adhesives*, 2015, 24(7): 22-25.
- [20] 袁林林, 肖继军, 赵峰, 等. ϵ -CL-20不同晶面与PVA、PEG复合物的MD模拟[J]. 含能材料, 2016, 24(2): 124-128.
YUAN Lin-lin, XIAO Ji-jun, ZHAO Feng, et al. Molecular Dynamics Simulations of Composites Formed with ϵ -CL-20 and PVA, PEG on Different Crystalline Surfaces [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2016, 24(2): 124-128.
- [21] 齐晓飞, 谢五喜, 严启龙, 等. 中性聚合物键合剂与奥克托今的界面作用[J]. 兵工学报, 2017, 30(10): 1942-1949.
QI Xiao-fei, XIE Wu-xi, YAN Qi-long, et al. Interfacial interaction between NPBA and β -HMX [J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 30(10): 1942-1949.
- [22] 庞爱民. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2014.
PANG Ai-min. The theory and engineering of solid rocket propellant [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2014.

Surface Interaction between GAP Binder Matrix and ϵ -CL-20

ZHANG Xin^{1,2}, HU Xiang², XU Xing-xing², ZHOU Shui-ping², TANG Gen^{1,2}, PANG Ai-min^{1,2}

(1. Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Xiangyang 441003, China; 2. Hubei Institute of Aerospace Chemotechnology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: It is reported herein that the interfacial adhesion between binder and filler has distinct effect on mechanical properties of propellant. The tensile fracture progress of propellant (nitrate ester plasticized glycidyl azide polymer (GAP) / hexanitrohexaazaisowurtzitan (ϵ -CL-20) polyether propellant and polyethylene glycol (PEG) / octogen (β -HMX) polyether propellant) was monitored by in-situ tensile scanning electron microscope. In addition, the interaction strength between binder matrices and solid fillers was characterized by adhesion work and binding energy. The adhesion work was studied by inverse gas chromatography (IGC) and contact angle method, and the binding energy was calculated via molecular dynamics (MD). Results shows that the dehumidification and fracture expanding progress of GAP/ ϵ -CL-20 propellant are more serious than these of PEG/ β -HMX propellant during stretching progress. GAP/ ϵ -CL-20 propellant breaks when the elongation is more than 60% while PEG/ β -HMX propellant breaks when the elongation is more than 80%. Besides, the adhesion work $70.69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ and binding energy $259.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ between GAP matrix and ϵ -CL-20 are both lower than the adhesion work $98.61 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ and binding energy $335.65 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for PEG/ β -HMX system, suggesting that the poor interfacial adhesion between GAP binder matrix and ϵ -CL-20 is one of main reasons for inferior mechanical properties of GAP/ ϵ -CL-20 propellant.

Key words: GAP/ ϵ -CL-20 propellant; mechanical properties; in-situ scanning electron microscope; adhesion work; binding energy

CLC number: TJ55; V512

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020307

(责编: 姜梅)