

文章编号:1006-9941(2021)11-1076-04

多功能遥爪键合剂的设计和应用

娄建坤¹,袁剑民¹,张平安²,邓剑如²

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

摘要: 为了提高键合剂对多种含能填料的适应性,改善固体推进剂的界面粘接强度,设计开发了一种多功能遥爪键合剂。通过分子动力学模拟和应用评估,对键合剂性能进行了研究。结果表明,该多功能遥爪键合剂对多种填料具有较好的键合作用,通过调整键合剂分子主链结构,可以适应不同的黏合剂体系。并且相对于“三爪”型键合剂,“两爪”型键合剂的分叉度更小,在黏合剂中的扩散更容易,键合剂向界面迁移的能力越强,键合作用越好。

关键词: 多功能遥爪键合剂;固体推进剂;界面;力学性能

中图分类号: TJ55; O63

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021186

1 引言

复合固体推进剂是一种高填充比的聚合物基复合材料,主要由含能固体填料(氧化剂和还原剂)、聚合物黏合剂、增塑剂及各种助剂组成。随着航天事业和武器装备的发展,对推进剂能量水平提出了更高的要求,因此高能填料(如黑索今、奥克托今、六硝基六氮杂异戊兹烷)和含能增塑剂在推进剂中的占比逐步增加^[1-3]。而非补强的高能填料与黏合剂的弱界面结合,以及含能增塑剂对界面的溶胀和溶解作用,往往会削弱推进剂的力学性能。键合剂是改善高能填料与黏合剂的界面粘结性能,抑制“脱湿”现象,提高推进剂力学性能的关键助剂。键合剂的类型较多、性能各异,主要有醇胺类、多烯多胺类、氮丙啶类、海因/三嗪类、硼酸酯类、有机硅烷类、钛酸酯类、聚酰胺类和中性聚合物键合剂^[4-10]。这些键合剂所含功能基团比较单一,而在实际应用中,通常要针对不同的含能填料和黏合剂,

复配使用两种或多种键合剂。“一键多能”因此成为键合剂的发展方向^[11-12]。为此,本研究设计开发了一种多功能遥爪键合剂,对键合剂分子结构设计和键合机理进行了详细阐述,并进行了应用性能评价。

2 分子结构设计

根据键合作用的需要,键合剂分子中必须含有多种功能基团,才能与不同含能填料表面键合;其次,键合剂与黏合剂基体具有有限的相容性,以利于键合剂在基体中的溶解、扩散及向界面迁移;第三,为方便使用,键合剂最好为液体或粘流态。根据以上三点,研究设计合成了如图1所示分子结构的遥爪键合剂。该遥爪键合剂含有羟基、胺基、氰基、环氧基、环硼酯基等多种键合基团,各功能基团相互独立,能够与多种含能填

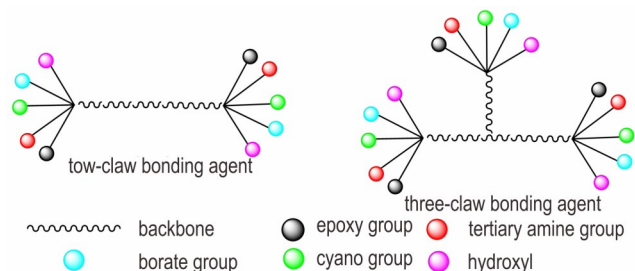


图1 多功能遥爪键合剂的分子结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of molecular structure for multi-function telechelic bonding agents

收稿日期:2021-07-09;修回日期:2021-10-21

网络出版日期:2021-11-16

作者简介:娄建坤(1996-),男,硕士研究生,主要从事聚合物复合材料研究。e-mail:179440873@qq.com

通信联系人:袁剑民(1978-),男,副教授,主要从事聚合物复合材料研究。e-mail:pangyuan2916@hnu.edu.cn

邓剑如(1964-),男,教授,主要从事固体推进剂及其复合材料研究。e-mail:dengjianru@hnu.edu.cn

引用本文:娄建坤,袁剑民,张平安,等.多功能遥爪键合剂的设计和应用[J].含能材料,2021,29(11):1076-1079.

LOU Jian-kun, YUAN Jian-min, ZHANG Ping-an, et al. Design and Application of a Kind of Multifunction Telechelic Bonding Agent[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1076-1079.

料表面键合;利用聚合物长链调节键合剂与黏合剂体系的相容性,针对聚醚型黏合剂体系,可以将键合剂中的聚合物长链设计成聚醚型,同样针对丁羟体系,可以

设计非极性或弱极性的聚合物长链;同时通过聚合物长链可以调节键合剂的形态(液体、粘流态或固态)。多功能遥爪键合剂的具体参数见表1。

表1 多功能遥爪键合剂的主链及功能基团

Table 1 Backbones and f function groups of the multifunction telechelic bonding agents

bonding agent	backbone	functional group
B1	trident polyether	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, epoxy group
B2	trident polyether	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, cyano group
B3	linear polyether	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, cyano group
B4	linear polyether	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, epoxy group
B5	polyethylene	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, cyano group, epoxy group
B6	linear polyether	tertiary amine group, hydroxyl, borate group, cyano group, epoxy group

3 模拟计算

采用分子动力学模拟方法^[13-14],对多功能遥爪键合剂在RDX表面的单分子吸附情况进行计算,研究键合剂的分子结构与吸附行为的相互关系。由表2计算结果可以看出,相对于“三爪”键合剂分子(B1、B2),“两爪”键合剂(B3、B5、B6)在RDX表面的吸附能力更强。这是因为键合剂分子链支化度越大,分子链段运动的自由度减小,分子链呈卷曲状态,不利于吸附。B2与B1虽都为“三爪”键合剂,但B2中空间结构较大

的环硼酯基较少,分子链柔顺性较好;同时,极性更强的氰基增加,与RDX表面相互作用增强,在RDX表面吸附时,分子链铺展较好,结合能力比B1强。对“两爪”键合剂(B3、B4、B5、B6)而言,功能基团含量越高(B5),在RDX表面的吸附能力越强;与B3相比,B4和B6的羟基、氨基含量过高时,分子内的氢键相互作用过强,影响了分子链的舒展,吸附能力反而降低。

由此可见,较好的多功能遥爪键合剂分子结构特点为:①具有较多的强极性结构,特别是多胺结构;②支链较少,空间位阻小;③分子内原子或原子团的相互作用小。

表2 多功能遥爪键合剂在RDX表面的单分子吸附能

Table 2 Monomolecular adsorption energies the multifunction telechelic bonding agents on the surfaces of RDX

bonding agent	B1	B2	B3	B4	B5	B6
molecular weight / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1190	1184	970	1450	684	1082
adsorption energy / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	191.67	282.42	302.76	286.18	236.04	253.32
competitiveness	1.07	1.58	2.07	1.31	2.45	1.75

4 应用

表3为多功能遥爪键合剂应用于某丁羟四组元复合固体推进剂中时,所测得的药柱力学性能,推进剂配方为55% AP,19% RDX,14% Al,12% 黏合剂(HTPB+IPDI+助剂)。从表3可以看出,使用B5键合剂时,药柱的高低温力学强度和延伸率最优,因为B5的主链为非极性结构,与丁羟胶的相容性较好,有利于键合剂在基体中的溶解及向界面迁移。虽然B3的主链为聚醚结构,由于其支化度较小,在丁羟胶中的扩散较容易,因此键和作用较好。B1、B2、B4和B6键合剂的分支和活泼氢较多,在基体中扩散困难,增大了交联密度作

用,造成界面结合不佳、延伸率下降。

表4为多功能遥爪键合剂在某聚醚复合固体推进剂中的应用情况,推进剂配方包括48%AP,25%RDX,3%Al,13%A3(2,2-二硝基丙醇缩甲醛与2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物),11%黏合剂(PBT+LM-100+助剂),其它2%。从表4可以看出,B6键合剂力学性能较好。B6的主链为聚醚结构,与聚醚型黏合剂的相容性好,有利于键合剂在基体中的溶解及向界面迁移,此外B6键合剂带有多种强极性基团,与RDX键合作用强。B5键合剂的主链为非极性结构,与聚醚型黏合剂的相容性较差,难以在黏合剂基体中溶解和扩散,键合效果差。其它几种键合剂可能是支化度较大或键合基

团较少,不容易迁移至填料和基体之间的界面,难以产生键合作用,仅体现了一定的交联作用。

表3 多功能遥爪键合剂对某丁羟推进剂力学性能的影响

Table 3 Effect of the multifunction telechelic bonding agents on the mechanical properties of HTPB propellants

bonding agent	20 °C		70 °C		-40 °C	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ /MPa	ε_m /%
	0.64	42	0.40	44	1.65	41
B1	0.72	47	0.50	48	2.20	42
B2	0.79	47	0.45	48	1.87	48
B3	0.78	48	0.48	50	1.88	48
B4	0.74	48	0.48	46	1.76	46
B5	0.80	52	0.50	50	2.10	54
B6	0.72	47	0.50	48	1.93	43

Note: σ_m is maximum tensile strength, ε_m is maximum elongation, tensile velocity is 100 mm·min⁻¹.

表4 多功能遥爪键合剂对某聚醚推进剂力学性能的影响

Table 4 Effect of the multifunction telechelic bonding agents on the mechanical properties of polyether propellants

bonding agent	20 °C		60 °C		-40 °C	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
	0.58	40	0.40	35	2.15	50
B1	0.76	43	0.50	40	3.20	52
B2	0.70	42	0.47	42	2.57	55
B3	0.80	45	0.52	45	2.44	60
B4	0.72	44	0.50	42	2.36	56
B5	0.65	42	0.48	40	2.10	50
B6	0.85	52	0.57	46	3.10	74

Note: σ_m is maximum tensile strength, ε_m is maximum elongation, tensile velocity is 100 mm·min⁻¹.

以上应用性能研究说明,在键合剂设计时,除了考虑键合功能基团外,还需要慎重考虑键合剂在黏合剂基体中的溶解、扩散及向界面迁移的能力。针对不同的黏合剂体系,需要设计不同的多功能遥爪键合剂的主链结构,“两爪”型键合剂的界面迁移能力明显优于“三爪”型键合剂。

5 结论

设计开发的多功能遥爪键合剂:利用强极性基团(氰基、羟基、胺基)和硼酸酯基,可与硝胺表面产生键合作用;利用其胺基与AP发生胺-氨交换反应,可与AP表面键合,产生的氨气被硼酸酯络合,防止在药柱中产生气孔;利用其环氧基与Al表面反应,可以Al表面强力键合;利用其羟基参与黏合剂基体的固化反应,

在各种含能填料表面形成高模量界面层,从而提高固体推进剂的力学性能。与“三爪”型键合剂相比,“两爪”型键合剂在黏合剂基体中更容易扩散和迁移至界面。通过对键合剂主链的结构设计和优选,可以适用于不同黏合剂体系的固体推进剂,该多功能遥爪键合剂具有较好的应用前景。

致谢:感谢湖北三江航天江河化工科技有限公司给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] Zhao Y, Wang X, Li X, et al. Study of the interfacial interaction performance of branched bonding agents and CL-20[J]. *Materials*, 2019, 12, 1402; doi:10.3390/ma12091402.
- [2] 沈业伟, 仇玉成, 童丽伦. 中性键合剂在叠氮高能推进剂中应用工艺研究[J]. *上海航天*, 2017, 34(6): 90-95.
SHEN Ye-wei, ZHANG Yu-cheng, TONG Li-lun. Study on application process of neutral polymeric bonding agent in high energy nitrine propellant[J]. *Aerospace Shanghai*, 2017, 34(6): 90-95.
- [3] 张习龙, 甘露, 邓安华, 等. PBT基少烟推进剂配方性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2021, 44(1): 69-74.
ZHANG Xi-long, GAN Lu, DENG An-hua, et al. Properties of reduced smoke propellant formulation based on PBT[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2021, 44(1): 69-74.
- [4] Deng J, Wang X, Li G, et al. Effect of bonding agent on the mechanical properties of GAP high-energy propellant[J]. *Propellants Explos. Pyrotech.* 2017, 42: 394-400.
- [5] 刘苗娥, 张习龙, 邓剑如. 丁羟推进剂用改性硼酸酯键合剂的合成与应用[J]. *含能材料*, 2016, 24(6): 550-554.
LIU Miao-e, ZHANG Xi-long, DENG Jian-ru. Synthesis and application of modified borate ester bonding agent for HTPB propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 550-554.
- [6] 闫峰峰, 陈斌, 陆婷婷, 等. 复合固体推进剂用键合剂的研究进展[J]. *化学世界*, 2019, 60(12): 833-844.
YAN Zheng-feng, CHEN Bin, LU Ting-ting, et al. Progress in bonding agent for composite solid propellant [J]. *Chemical World*, 2019, 60(12): 833-844.
- [7] 武卓, 侯宇辉, 吴启军, 等. 固体推进剂用海因/三嗪类键合剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2018, 16(3): 29-31, 50.
WU Zhuo, HOU Yu-hui, WU Qi-jun, et al. Research progress of hydantoin/triazine bonding agents for solid propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2018, 16(3): 29-31, 50.
- [8] 武卓, 王拯, 李洪旭, 等. 固体推进剂用键合剂研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2017, 15(1): 8-14.
WU Zhuo, WANG Zheng, LI Hong-xu, et al. Research progress of bonding agent for solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(1): 8-14.
- [9] 汪慧思, 陶博文, 张小平, 等. 固体推进剂用有机硅烷类键合剂的制备及性能研究[J]. *固体火箭技术*, 2020, 43(1): 23-28.
WANG Hui-si, TAO Bo-wen, ZHANG Xiao-ping, et al. Study of synthesis and properties of organosilane bonding agents for solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,

- 2020, 43(1): 23-28.
- [10] 张林, 唐泉, 汪越, 等. 嵌段型中性聚合物键合剂在NEPE推进剂中的初步应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(6): 50-53.
ZHANG Lin, TANG Quan, WANG Yue, et al. Preliminary application of block neutral polymeric bonding agent in NEPE propellant [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(6): 50-53.
- [11] 刘轩, 庞爱民, 洪昕林, 等. 硝胺类复合固体推进剂用键合剂的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(6): 714-719,724.
LIU Xuan, PANG Ai-min, HONG Xin-lin, et al. Research progress of bonding agents for nitramine-based composite solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(6): 714-719,724.
- [12] Zhang P, Zhang X, Deng J, et al. Chemical modification of hydroxyl-terminated polybutadiene and its application in composite propellants [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 10: 3819-3829.
- [13] Sun T, Xiao J J, Liu Q, et al. Comparative study on structure, energetic and mechanical properties of a ϵ -CL-20/HMX cocrystal and its composite with molecular dynamics simulation [J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2: 13898-13904.
- [14] Zhang P, Pang A, Deng J, et al. Molecular dynamics simulation study on the mechanism of NPBA enhancing interface strength of NEPE propellant [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493:131-138.

Design and Application of a Kind of Multifunction Telechellic Bonding Agent

LOU Jian-kun¹, YUAN Jian-min¹, ZHANG Ping-an², DENG Jian-ru²

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: In order to improve the adaptability of bonding agent to various energy-containing fillers and modify the interfacial bonds of solid propellants, a kind of multifunction telechellic bonding agent was designed and prepared. The bonding effectiveness was studied by molecular dynamics simulations and experimental evaluations. The results show that this bonding agent can show decent interactions with various energy-containing fillers. By altering the molecule backbone of this bonding agent, it can adapt to different adhesive systems. As compared to the three-claw bonding agent, the two-claw one has fewer branches, better diffusivity in adhesive, higher transferability toward interface, and better bonding effectiveness.

Key words: multifunction telechellic bonding agent; solid propellant; interface; mechanical property

CLC number: TJ55; O63

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021186

(责编:姜梅)