

文章编号:1006-9941(2021)11-1031-08

丁羟推进剂多功能助剂的合成及性能

张平安¹,袁剑民²,张习龙³,邓剑如¹

(1. 湖南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410082; 2. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 3. 湖北三江航天江河化工科技有限公司, 湖北 远安 444200)

摘要: 在多羟基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB)基础上,通过羟基的氰乙基化反应,制备了一种多氰基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB-CN)。通过红外光谱、核磁共振氢谱对产物的结构进行表征,并对产物的黏度、玻璃化温度、羟值、胺值等理化性质进行了分析。考察了AEHTPB-CN对黏合剂基体力学性能的影响,并通过装药实验探究了AEHTPB-CN对丁羟推进剂力学性能及燃烧性能的影响。结果表明,AEHTPB-CN的加入可有效提高HTPB弹性体的拉伸强度,其原因是AEHTPB-CN分子中的氰基与氨基甲酸酯基团形成氢键,提高了弹性体的内聚能密度。装药实验结果表明AEHTPB-CN在丁羟三组元、丁羟四组元推进剂中均表现出良好的键合、降速效果。添加AEHTPB-CN后可使丁羟三组元推进剂常温环境下拉伸强度提升43.3%,伸长率提升91.3%,推进剂燃烧速度降低11.4%;可使丁羟四组元推进剂拉伸强度提升35.4%,伸长率提升62.0%,推进剂燃烧速度降低10.5%。

关键词: 端羟基聚丁二烯(HTPB);丁羟推进剂;化学改性;界面键合;多功能助剂

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021187

1 引言

丁羟推进剂是以端羟基聚丁二烯(HTPB)为黏合剂的一类复合固体推进剂,因其综合性能良好,被广泛运用在战术导弹固体火箭发动机中^[1-2]。由于HTPB主链结构中仅含有少量羟基,因此整体分子极性较低。而高氯酸铵(AP)、硝胺(黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等)等粉体填料均为高极性物质,这导致黏合剂基体与填料表面处难以形成较强的界面粘结作用,受外力作用下极易出现界面“脱湿”现象,进而严重影响推进剂的力学性能^[3-4]。

目前,解决这一问题的有效途径是向推进剂配方体系中添加键合剂,以增强填料与黏合剂基体界面黏接作用。适用于丁羟推进剂的键合剂主要有氮丙啶类、醇胺类、有机硼酸酯类、海因/三嗪类等^[5-7],但这些

键合剂往往功能单一,且对配方的选择性较强,在实际过程中往往需要两种及以上的键合剂复配使用,才能达到较好的使用效果^[8-9]。这使得推进剂配方变得复杂,质量难以控制,且增加了生产成本。

为此,科研工作者正致力于多功能助剂的研发,即实现“一种助剂,多种功能”的目标,并在这方面进行了许多有益的探索。张炜等^[10]制备了系列含有二茂铁、羟基、硼原子、仲胺基等功能基团的多功能键合剂,研究证明这些键合剂可显著改善推进剂的力学性能,同时还能提高推进剂燃速。黎超华等^[11]针对丁羟四组元特定型号的要求,以丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯为单体原料,经自由基聚合反应制备了一种新型补强减速双效助剂。该助剂可以提升黏合剂基体交联密度,增强推进剂力学强度,同时还具备一定的降速作用。针对现有键合剂对配方选择性强的问题,邓剑如团队^[12]研制了一种新型多胺多硼双亲型键合剂,该键合剂可兼具AP及硝铵填料的键合功效,有望简化现有配方体系,降低生产成本,进一步提高推进剂性能。

本课题组通过对HTPB双键进行化学改性,制备了多羟基、多胺基聚丁二烯的多功能助剂(AEHTPB)。研究结果表明,将AEHTPB代替部分HTPB添加到丁

收稿日期:2021-07-10;修回日期:2021-08-27

网络出版日期:2021-11-05

作者简介:张平安(1992-),男,博士研究生,从事高分子含能复合材料研究。e-mail:zpa132@hnu.edu.cn

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

引用本文:张平安,袁剑民,张习龙,等.丁羟推进剂多功能助剂的合成及性能[J].含能材料,2021,29(11):1031-1038.

ZHANG Ping-an, YUAN Jian-min, ZHANG Xi-long, et al. Synthesis and Properties of a Multifunctional Agent in HTPB Propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(11):1031-1038.

羟三组元推进剂配方中,对黏合剂基体可以发挥交联增强,对AP可以发挥界面键合、降低推进剂燃速的效果^[13]。但是,由于分子结构中缺少硝胺填料的键合基团,因此AEHTPB在丁羟四组元推进剂中的界面键合效果不尽人意。同时,过多的羟基还可能会对推进剂的配方设计、固化带来不良影响。

基于此,本研究在AEHTPB基础上,采用化学方法对其进一步修饰,减少羟基含量的同时,引入与硝胺填料相互作用的功能基团,使其兼具对AP、硝胺填料的键合作用,以进一步拓宽HTPB改性多功能助剂的应用范围。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

多羟基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB,数均分子量5685,羟值:3.20 mmol·g⁻¹),自制;丙烯腈、氢氧化钠、甲醇钠、甲苯溶剂均为分析纯,国药集团化学试剂

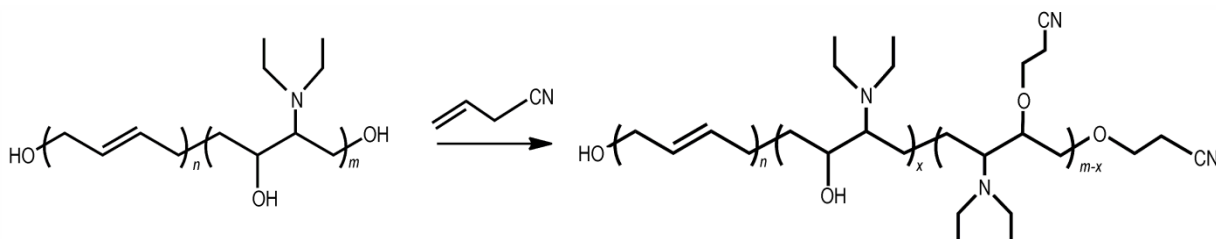
有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),万华化学集团股份有限公司;醇胺键合剂(T-313)、硼酸酯键合剂(BAG-5)、AP($D_{50}=121.37\ \mu\text{m}$)、RDX($D_{50}=25.11\ \mu\text{m}$)、铝粉,湖北三江航天江河化工科技有限公司。

Spectrum Two傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin Elmer公司;AV2500核磁共振仪,德国Bruker公司;JSM-IT300LA扫描电子显微镜,日本电子公司;TFW-5S型万能试验机,上海拓丰仪器科技有限公司。

2.2 实验过程

2.2.1 多氰基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB-CN)的制备

通过Michael加成反应,将AEHTPB中的羟基转变成氰乙基(Scheme 1),具体实验步骤如下:将20 g AEHTPB(羟值:3.20 mmol·g⁻¹)溶解在100 mL甲苯中,加入0.2 g氢氧化钠。开启搅拌并在10 min内滴加丙烯腈5.3 g,然后在35 °C下反应8 h。反应结束后将溶液过滤,滤液减压蒸馏除去未反应完的丙烯腈及溶剂,得到红棕色粘稠液体,即目标产物AEHTPB-CN。



Scheme 1 Synthetic route of AEHTPB-CN

2.2.2 交联弹性体的制备

将HTPB与多功能助剂分别按照95:5、90:10、85:15、80:20的质量比混合,根据羟值计算固化剂IPDI的加入量,固化参数 $r=1.02$ 。将黏合剂与IPDI在50 °C下混合15 min,并在30 °C下抽真空脱除气泡。最后,将混合物缓慢倒入聚四氟乙烯模具中,在65 °C下固化7天。将固化后的弹性体制成合适尺寸的试样,用于力学性能测试。

2.2.3 交联密度测试

利用溶胀法对弹性体的交联密度进行测定,将弹性体裁剪为7 mm×7 mm×3 mm大小,并在甲苯中浸泡72 h。将样品取出后擦干表面溶剂并称量。根据溶胀比,使用Flory Rehner方程计算交联密度^[14-15]。

2.2.4 推进剂样品制备

推进剂采用常规制药工艺,AP、RDX干燥后在5 L立式捏合机上进行混料,固化参数为1.03。将药浆在真空脱气条件下进行浇注,浇注后在65 °C下7天,将

固化后的推进剂取出后冷却至室温,根据燃速测试和力学性能测试需要,切制成规定形状的样品。丁羟三组元推进剂配方为:黏合剂体系,12%;AP,69.5%;铝粉,18.5%;丁羟四组元推进剂配方为:黏合剂体系,12%;RDX,20%;AP,53%;铝粉,15%。其中黏合剂体系中改性产物AEHTPB-CN的质量占比为0-10%。

2.2.5 性能测试

固化胶片和推进剂样条的静态力学性能分别按照ASTM D412和GJB770B-2005(火药试验方法)标准方法进行测试;推进剂燃烧速度测试依照GJB 770B-2005中的靶线法进行测试;采用扫描电子显微镜,在加速电压为15 kV下对推进剂样条拉伸断裂面形貌进行分析。

2.2.6 羟值、胺值测定

原料及产物羟值采用N-甲基咪唑催化乙酰法测定^[16];胺值采用高氯酸-冰乙酸非水滴定法测定。

3 结果与讨论

3.1 产物结构表征

图1为AEHTPB和AEHTPB-CN的红外光谱图。对比二者谱图发现,AEHTPB-CN在 1110 cm^{-1} 出现明显的C—O伸缩振动峰,在 2245 cm^{-1} 处出现氰基伸缩振动峰;同时,AEHTPB中 1070 cm^{-1} 处的仲羟基特征峰以及 3400 cm^{-1} 附近的羟基伸缩振动峰减小,表明AEHTPB中的部分羟基被氰乙基取代,产物结构符合预期。

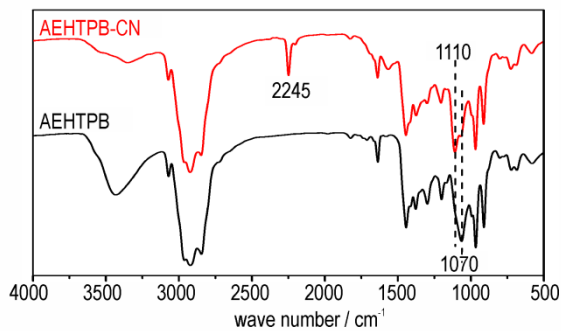


图1 AEHTPB、AEHTPB-CN红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of AEHTPB and AEHTPB-CN

进一步使用核磁仪对产物的分子结构进行表征分析。图2为AEHTPB、AEHTPB-CN的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,其中,图2 AEHTPB中 $a(1.0-1.1)$ 、 $b(2.4-2.7)$ 处分别为叔胺基团中甲基、亚甲基质子峰, $c(3.2)$ 处为叔胺基相连碳原子上的质子峰, $d(3.45)$ 处为仲羟基相邻碳原子上的质子峰。图2 AEHTPB-CN中 $e(2.5-2.6)$ 处出

现氰乙基中与氧基相邻亚甲基质子峰, $f(3.7-3.8)$ 处出现氰乙氧基中与氧原子相邻亚甲基质子峰,在 $g(3.6)$ 出现氰乙基相连碳原子上的质子峰。以上分析再次证明了产物分子结构的正确性。

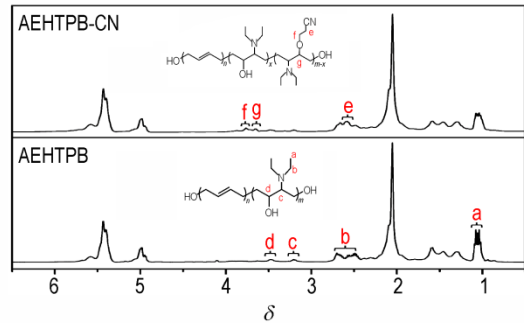


图2 AEHTPB、AEHTPB-CN的核磁氢谱图

Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of AHTPB and AEHTPB-CN

3.2 AEHTPB-CN理化性质分析

对目标产物AEHTPB-CN的密度、粘度、玻璃化温度(T_g)、羟值以及胺值进行测定,并与HTPB、AEHTPB各项数值进行对比,产物具体如表1所示。

从表1可见,改性产物AEHTPB、AEHTPB-CN的粘度 η 及 T_g 高于HTPB。由于改性过程使得HTPB主链结构中双键被破坏,引入了功能基团,分子柔性降低;并且,生成的大量侧羟基、叔胺基等极性基团相互作用,增大了分子间作用力。表1中AEHTPB-CN粘度低于AEHTPB的粘度,其原因是产物分子中羟基含量减少,使得黏合剂体系中氢键减少,分子间作用力降低,产物的粘度降低。同时,分子量的增加也让产物的胺值有所下降。

表1 HTPB、AEHTPB及AEHTPB-CN的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of HTPB, AEHTPB, and AEHTPB-CN

sample	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\eta / \text{Pa}\cdot\text{s}$		$T_g / ^\circ\text{C}$	hydroxyl value / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	amine value / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
		30 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$			
HTPB	0.897	9.6	5.0	-91.5	0.470	-
AEHTPB	0.934	275.0	62.4	-45.9	3.203	2.622
AEHTPB-CN	0.946	106.6	39.4	-44.8	0.540	2.205

Note: ρ is the density. η is the viscosity. T_g is the glass transition temperature of the polymer.

3.3 AEHTPB-CN对黏合剂基体性能的影响

通过弹性体力学性能测试,考察了AEHTPB-CN的添加量对黏合剂体系力学性能的影响。图3为不同AEHTPB-CN含量的固化胶片的应力-应变曲线。

由图3可见,随着AEHTPB-CN添加量的增加,弹性体的拉伸强度逐渐增强,而断裂伸长率逐渐降低,说明AEHTPB-CN的加入对黏合剂弹性体起到了增强的

效果。将AEHTPB-CN/HTPB弹性体的力学性能与AEHTPB/HTPB以及纯HTPB弹性体的力学性能进行对比,见表2,其中括号中的百分数为AEHTPB、AEHTPB-CN在黏合剂中的质量占比。由表2可以看出,当AEHTPB、AEHTPB-CN的添加量相同时,AEHTPB-CN/HTPB弹性体的拉伸强度要高于AEHTPB/HTPB弹性体。为了探究AEHTPB-CN对固化体系交

联网络结构的影响,通过溶胀法对弹性体的交联密度进行测定。聚合物的交联密度可用相邻交联点间的平均分子量(M_e)来进行表征,采用Flory-Rehner方程对 M_e 进行估算,胶片的交联密度及对应的力学性能如表3所示。

表3表明,AEHTPB-CN的加入并不会引起黏合剂体系羟值发生较大的变化,因此弹性体的交联密度与

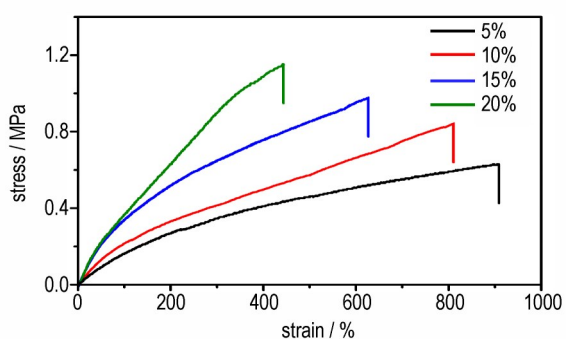


图3 不同AEHTPB-CN含量胶片的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of elastomers with different mass ratios of AEHTPB-CN

表2 不同弹性体的力学性能对比

Table 2 Comparison of mechanical properties of different elastomers

elastomers	σ / MPa	ε / %
HTPB	0.32	1200
AEHTPB/HTPB(5%)	0.52	987
AEHTPB/HTPB(10%)	0.66	921
AEHTPB/HTPB(15%)	0.92	702
AEHTPB/HTPB(20%)	1.07	458
AEHTPB-CN/HTPB(5%)	0.63	901
AEHTPB-CN/HTPB(10%)	0.83	823
AEHTPB-CN/HTPB(15%)	0.98	619
AEHTPB-CN/HTPB(20%)	1.15	438

Note: σ is the maximum tensile strength of the elastomer. ε is the elongation at break of the elastomer. The percentage in brackets is mass ratios of AEHTPB-CN.

表3 不同AEHTPB-CN含量弹性体的交联密度及力学性能

Table 3 Crosslinking density and mechanical properties of elastomers with different AEHTPB-CN content

AEHTPB-CN content / %	ρ_p / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	M_e	hydroxyl value / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	σ / MPa	ε / %
0	0.904	40454	0.490	0.39	1150
5	0.914	40364	0.493	0.63	901
10	0.922	40052	0.495	0.83	823
15	0.928	39968	0.498	0.98	619
20	0.932	39888	0.500	1.15	438

Note: ρ_p is the densities of the solvent and the elastomer. M_e is average molecular weight of adjacent crosslink points.

纯 HTPB 弹性体接近。据此可以推断,引起 AEHTPB-CN/HTPB 胶片体系力学强度提升的主要原因并非是因为化学交联密度增加。采用分子动力学方法对 AEHTPB-CN/HTPB 弹性体的交联固化体系进行分子模拟分析,结果表明,AEHTPB-CN 中的氰基与氨基甲酸酯基团中的 H 原子可以形成大量的氢键(见图4),使得 AEHTPB-CN/HTPB 弹性体物理交联密度增加,因此弹性体强度提高。

图5为不同 AEHTPB-CN 添加量的弹性体断裂面的扫描电镜(SEM)图,从图5中可以更直观地看出,AEHTPB-CN 添加量对弹性体微观结构的影响。当 AEHTPB-CN 添加量为5%时,弹性体断面表现为条纹状的平滑形貌。随着添加量的增加,弹性体的断面逐渐变得粗糙,并出现更多的褶皱及圆点状的分散相,说明黏合剂体系的相容性开始逐渐变差,并出现微相分

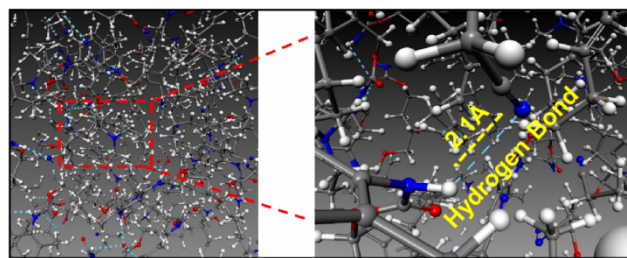


图4 AEHTPB-CN/HTPB 弹性体分子模型及氢键(蓝色虚线为氢键)

Fig.4 Molecular model of AEHTPB-CN/HTPB elastomer (The blue dotted lines are hydrogen bonds between cyano group and carbamate group)

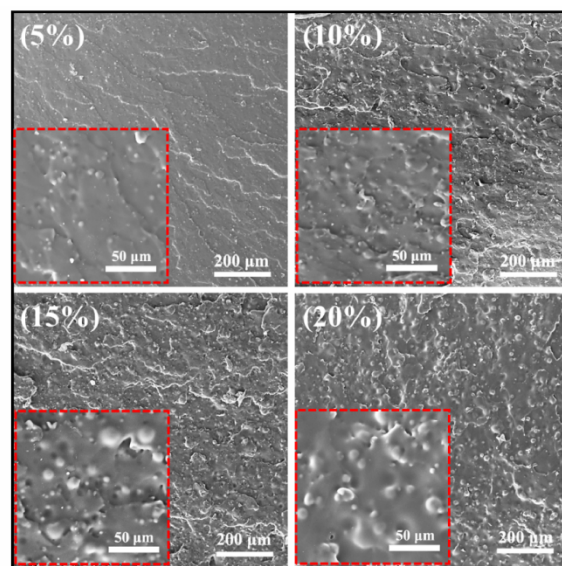


图5 不同AEHTPB-CN添加量弹性体断面SEM图

Fig.5 SEM images of elastomers with different AEHTPB-CN content

离的现象。这是由于 AEHTPB-CN 分子在 AEHTPB 基础上引入了极性基团氰基,使得分子极性增加,与 HTPB 的相容性降低。微相分离使得弹性体强度增加,伸长率下降。结合力学性能及 SEM 分析结果,AEHTPB 在体系中的添加量宜控制在 10% 以下,此时弹性体强度增加的同时仍具有较高的伸长率。

3.4 AEHTPB-CN 对丁羟三组元、四组元推进剂性能的影响

将 AEHTPB-CN 与 HTPB 按照质量比 5:95 混合后进行装药实验,并与空白样品、含 T-313、BAG-5 键合剂的装药样品进行对比,以考察 AEHTPB-CN 对丁羟三组元、丁羟四组元推进剂常温下力学性能的影响,测试结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,添加 AEHTPB-CN 的丁羟三组元推进剂力学性能得到进一步提高,其拉伸强度及伸长率均高于添加 AEHTPB 的推进剂。这是因为 AEHTPB-CN 不仅可以通过分子结构中的叔胺基与 AP 形成离子键,而且可以通过氰基与 AP 中的 H 原子形成较强的氢键作用,进一步增强了 AEHTPB-CN 对 AP

的界面键合效果^[17-18]。在丁羟四组元推进剂中,AEHTPB-CN 也表现出较好的功效,推进剂拉伸强度达到 0.84 MPa,略低于 BAG-5 键合剂(0.87 MPa),但伸长率提高至 62.9%,满足推进剂设计要求。在此基础上。进一步考察了 AEHTPB-CN 添加量(在黏合剂中的质量占比)对丁羟三组元、丁羟四组元推进剂力学性能及燃烧速度的影响,其结果如表 4、5 所示。

从表 4 中可以看出,丁羟三组元推进剂的 σ_m 和 ε_m 均随着 AEHTPB-CN 用量的增加而提高,当添加量为 5% 时,常温下推进剂样品拉伸强度与伸长率分别提升 41.1%、91.3%。添加量超过 5%,力学性能提升幅度开始减小。推进剂的燃速随着 AEHTPB-CN 含量的增加而降低,当添加量为 5% 时,推进剂燃速降幅可达 11.4%,继续增加添加量降速效果开始下降。表 5 为丁羟四组元推进剂不同温度下的力学性能测试结果,由表 5 可以看出,其力学性能及降速效果同样随着 AEHTPB-CN 的增加而增加。当添加量超过 8% 后,力学性能提升幅度开始下降,其有效添加量要高于丁羟三组元推进剂。值得注意的是,在添加量增加过程中,

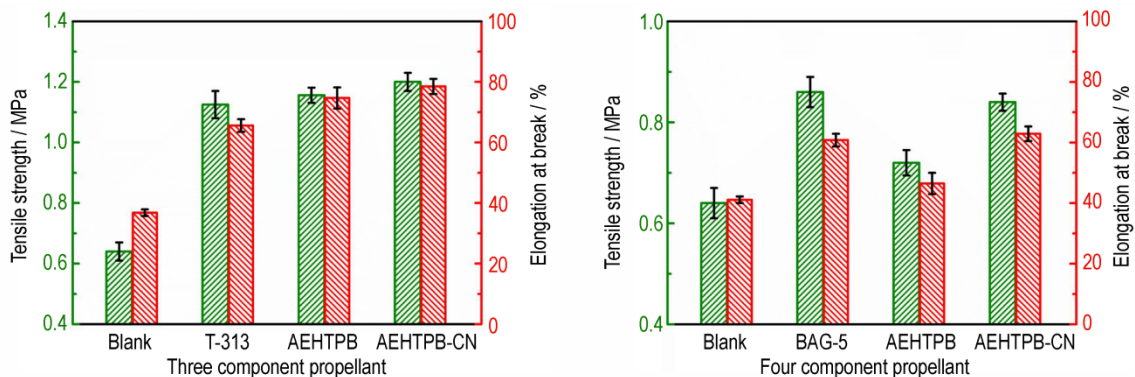


图 6 常温下不同功能助剂对丁羟三组元、四组元推进剂力学性能的影响

Fig.6 Effects of different additives on the mechanical properties of three-component and four-component HTPB propellant at room temperature

表 4 AEHTPB-CN 用量对丁羟三组元推进剂性能的影响

Table 4 Effects of AEHTPB-CN content on the three-component HTPB propellant

c / %	-40 °C			20 °C			70 °C			r / mm·s ⁻¹ (6 MPa)
	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	
0	1.70	48.2	66.5	0.90	40.0	46.7	0.52	37.5	44.6	11.10
1	1.85	58.6	71.2	1.05	53.4	56.1	0.58	43.5	46.2	10.90
2	1.98	69.9	83.4	1.15	62.8	65.5	0.66	54.3	56.5	10.59
3	2.07	77.3	89.1	1.21	70.5	72.4	0.73	61.5	64.2	10.05
4	2.13	83.6	94.2	1.25	74.7	80.8	0.77	65.4	67.1	9.84
5	2.18	86.9	96.5	1.27	76.5	81.6	0.79	66.6	69.3	9.83
6	2.21	88.1	99.3	1.29	77.3	82.9	0.80	68.5	71.0	9.82

Note: c is the mass ratio of AEHTPB-CN. σ_m is the maximum tensile strength of the propellant. ε_m is the elongation at maximum tensile strength. ε_b is the elongation at breaking point of the propellant. r is the burning rate.

表5 AEHTPB-CN用量对丁羟四组元推进剂性能的影响

Table 5 Effects of AEHTPB-CN content on the four-component HTPB propellant

c / %	-40 °C			20 °C			70 °C			r / mm·s ⁻¹ (6 MPa)
	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	
0	1.55	44.2	46.5	0.65	41.1	48.7	0.41	38.5	44.6	8.60
2	1.79	54.6	57.5	0.74	51.7	58.6	0.49	45.3	49.8	8.38
4	1.93	66.4	70.2	0.79	60.6	67.3	0.58	52.8	56.0	8.09
6	2.01	72.1	76.3	0.85	64.1	71.7	0.64	56.7	58.1	7.86
8	2.16	77.2	81.2	0.88	69.3	75.9	0.69	58.6	60.7	7.70
10	2.20	79.6	82.7	0.90	70.2	77.6	0.71	60.4	63.2	7.68

推进剂力学性能一直在提升,该过程中并没有出现传统小分子键合剂随着用量的增加而导致 ε_m 降低的现象。这主要是因为AEHTPB-CN的羟值较低,不会引起基体交联结构发生较大变化。另外,由于相容性问题,AEHTPB-CN会从黏合剂中迁移并吸附至填料表面,因此更多的是作用于二者界面。但是,添加量过多容易引起药浆流动性及流平性降低,所以AEHTPB-CN添加量控制在8%左右较为适宜,常温下可使丁羟四组元推进剂拉伸强度与伸长率分别提升35.4%、62.0%,燃速降低10.5%。

3.5 AEHTPB-CN对不同填料的键合效果

通过制备含单一填料的推进剂样品,探究AEHTPB-CN对AP和RDX的键合效果,力学性能测试结果如表6所示。由表6可以看出,添加AEHTPB-CN后,含AP、RDX单一填料的推进剂力学性能都到了极大的提高,特别是对于RDX推进剂,常温下伸长率成

倍增加,表明AEHTPB-CN对硝酸填料具有较好的界面键合效果。

对含AP、RDX的推进剂样品拉伸断裂面形貌进行SEM分析,可更直观地评价AEHTPB对不同填料的界面键合效果,结果如图7所示。从图7a、7e HTPB/AP、

表6 AEHTPB-CN对AP、RDX推进剂力学性能的影响

Table 6 Effects of AEHTPB-CN on the mechanical properties of single-filler propellant

filler	binder system ¹⁾	σ_m / MPa	ε_m / %
AP(50%) (D_{50} = 121.37 μm)	HTPB	0.57	57.3
	AEHTPB/HTPB	1.09	116.1
	AEHTPB-CN/HTPB	1.05	130.5
RDX(50%) (D_{50} = 25.11 μm)	HTPB	0.69	46.4
	AEHTPB/HTPB	0.82	58.3
	AEHTPB-CN/HTPB	0.88	99.3

Note: 1) The mass ratio of AEHTPB to HTPB is 5:95, as well as AEHTPB-CN to HTPB.

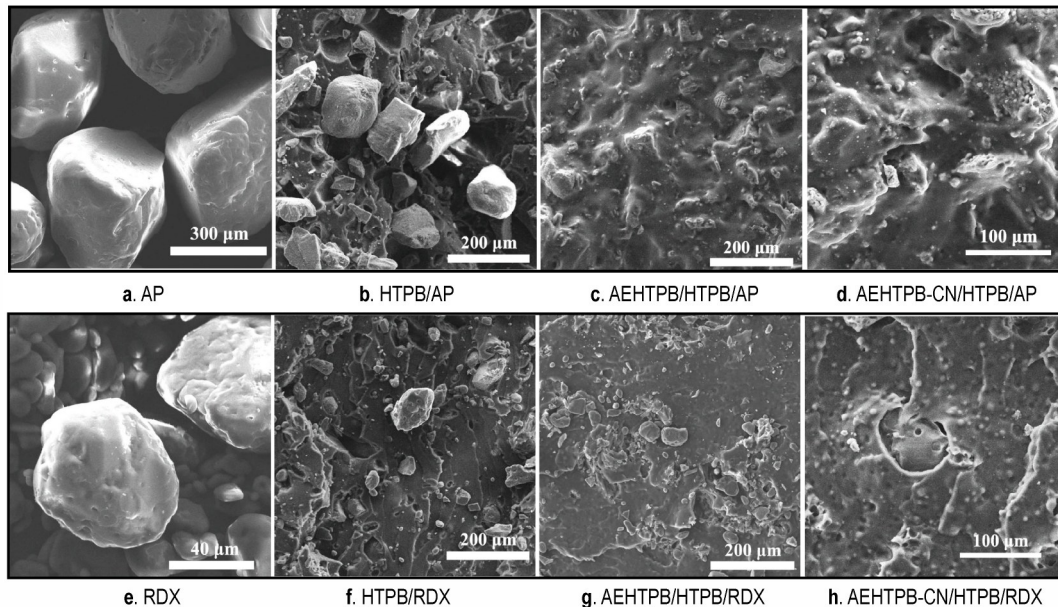


图7 含单一填料推进剂拉伸断面SEM图

Fig.7 SEM images of fillers and fracture surface of propellants with different fillers

HTPB/RDX 推进剂断裂面 SEM 图中,可以清晰地看到有大量的 AP、RDX 颗粒暴露在断面,且颗粒表面无明显包覆层。这说明 AP、RDX 颗粒与 HTPB 粘结不好,在外力作用下易“脱湿”,推进剂的断裂主要表现为界面的破坏。添加 AEHTPB 后,含 AP 推进剂样品(图 7c)中填料表面包覆均匀、完好,AP 颗粒轮廓模糊,与黏合剂基体界面不清晰,这说明 AEHTPB 对 AP 具有较强的界面作用。而在含 RDX 的推进剂中(图 7g),其断裂面较纯 HTPB 体系变得平整,裸露的 RDX 颗粒有所减少,但其效果仍不尽人意,其原因是 AEHTPB 分子结构中缺少对硝胺填料的键合基团。添加 AEHTPB-CN 后,含 AP(图 7d)、RDX(图 7h)的推进剂断裂面处均无裸露在外的颗粒,填料表面具有较厚的包覆层,断面主要表现为黏合剂基体的撕裂,证明 AEHTPB-CN 对 AP 及硝胺填料具有良好的键合功效。

4 结论

(1) 在多羟基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB)基础上,通过羟基的氰乙基化反应,制备了一种多氰基、多胺基聚丁二烯(AEHTPB-CN)。反应后产物羟值降至 $0.54 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,常温下粘度降至 $106.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,使用性能得到提升。

(2) AEHTPB-CN 分子结构中的氰基可以与氨基甲酸酯基团形成氢键,使得弹性体的物理交联密度增加,有效提高了弹性体的拉伸强度。

(3) AEHTPB-CN 可在丁羟三组元及丁羟四组元推进剂中发挥界面键合及降低推进剂燃速的作用。常温下可使丁羟三组元推进剂拉伸强度提升 41.1%,伸长率提升 91.3%,推进剂燃速降低 11.4%;丁羟四组元推进剂拉伸强度提升 35.4%,伸长率提升 62.0%,燃烧速度降低 10.5%。推进剂断裂面 SEM 观察结果表明 AEHTPB-CN 对 AP 及硝胺填料都能发挥键合作用。

参考文献:

- [1] Carvalho S, Iha K. An Overview of the technological progress in propellants using hydroxyl-terminated polybutadiene as binder during 2002-2012[J]. *Journal of Aerospace Technology & Management*, 2013, 5: 267-278
- [2] 张平安,张习龙,袁剑民,等.端羟基聚丁二烯化学改性研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2020,43(6):763-775.
ZHANG Ping-an, ZHANG Xi-long, YUAN Jian-min, et al. Recent advances in the chemical modification of hydroxyl terminated polybutadiene[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2020, 43(6): 763-775.
- [3] 刘新国,刘佩进,强洪夫.复合固体推进剂脱湿研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2018,41(3):313-318.
- LIU Xing-guo, LIU Pei-jing, QIANG Hong-fu. Recent advances on research of the dewetting in composite solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2018, 41 (3) : 313-318.
- [4] OBERTH A E. Principle of strength reinforcement in filled rubbers [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40 (5) : 1337-1363.
- [5] 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(3):42-48.
LIU Yu-nai, DENG Jian-ru. The highly efficient bonding agents for HMX/HTPB solid composition propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1990(3): 42-48.
- [6] 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.
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.
- [7] 李江存,焦清介,任慧,等.海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究. *含能材料*, 2008(1):56-59
LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. RDX coated with hyantoin/Triazines composite bonding agent[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008(1): 56-59.
- [8] 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*, 2016, 24(6): 550-540.
- [9] 刘学.复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理[J]. *含能材料*, 2000(3): 135-140.
LIU Xue. Kinds of bonding agents and their acting mechanism for composite solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000(3): 135-140.
- [10] 张炜,朱慧,张仁,等.少烟推进剂中新型复合多功能添加剂研究. *推进技术*, 1993, 6: 59-64.
ZHANG Wei, ZHU Hui, ZHANG Ren, et al. Research on new multifunctional agents in reduced smoke composite solid propellants [J]. *Journal of propulsion technology*, 1993, 6: 59-64.
- [11] 黎超华,邓剑如,张习龙,等.丙烯酸类聚合物对丁羟胶片补强/抑制 AP 热分解研究. *固体火箭技术*, 2014, 37(6): 833-837.
LI Chao-hua, DENG Jian-ru, ZHANG Xi-long, et al. Research of the reinforcement of butyl hydroxy film and the inhibition of the thermal decomposition of AP based on acrylic polymer[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2014, 37(6): 833-837.
- [12] 余方源.新型硼酸酯键合剂 NBBA 的设计、合成及性能研究[D].长沙:湖南大学, 2018.
YU Fang-yuan. Design, Synthesis and Properties of a new Borate Ester Bonding Agent NBBA Changsha[D]: Hunan University, 2018.
- [13] 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.
- [14] Dee L A, Biggers B L, Fiske M E. N-Methylimidazole as a catalyst for acetylation of hydroxyl terminated polymers[J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 52: 572-573.

- [15] Flory P J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: Ithaca, NY, USA, 1953.
- [16] ZHU G C, WANG G Y, HU C P. Effect of crosslink density on the structures and properties of aliphatic polyurethane elastomer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 11: 274–280.
- [17] Yadav A, Pant C S, Das S. Research advances in bonding agents for composite propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(5): 695–704.
- [18] Gholamian F, Ansari M, Abdullah M, et al. Intermolecular interaction of a neutral polymeric bonding agent containing N-Vinylpyrrolidone units with ammonium perchlorate and Keto-RDX [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, 10: 1372–1381.

Synthesis and Properties of a Multifunctional Agent in HTPB Propellant

ZHANG Ping-an¹, YUAN Jian-min², ZHANG Xi-long³, DENG Jian-ru¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 3. Hu Bei Sanjiang Aerospace Jianghe Chemical Technology Co., Ltd., Yichang 444200, China)

Abstract: Starting from the multi-amine, hydroxy polybutadienes (AEHTPB), multi-cyano, amine polybutadiene (AEHTPB-CN) was synthesized through appropriate synthesis strategies. The structure of the product was characterized via FT-IR and ¹H NMR, and its physicochemical properties such as viscosity, glass-transition temperature, hydroxyl value, and amine value were also determined. The effect of AEHTPB-CN on the mechanical properties of binder system was investigated via tensile tests, and the performance of the resultant propellant with AEHTPB-CN/HTPB mixture as a binder was explored. The results showed that the cyano groups in the AEHTPB-CN molecule could form hydrogen bonds with the urethane groups, which increased the physical crosslinking density of the elastomer and effectively improved the tensile strength. The propellant level study indicated that the AEHTPB-CN had a good bonding and burning rate inhibition effect on HTPB propellant. At room temperature, compared to HTPB-based propellant, the propellant containing AEHTPB-CN (5-8wt.%) were 35.4%–43.3% larger in tensile strength, 62.0%–91.3% higher in elongation, and the burning rate was reduced by 10.5%–11.4%.

Key words: hydroxyl terminated polybutadiene (HTPB); HTPB propellant; chemical modification; interface bonding; multifunctional agent

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021187

(责编:姜梅)