

文章编号:1006-9941(2025)08-0829-07

新型中性大分子键合剂的合成与性能

蓝相涛¹,张平安¹,袁剑民²,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.)

摘要: 为实现中性大分子键合剂结构的均一性并提升其综合性能,设计合成新型单体丙烯酸氰乙酯(CEA),通过与丙烯酸羟乙酯(HEA)自由基共聚制备了新型中性大分子键合剂。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)对单体及聚合物进行了结构表征,测定了羟值及玻璃化转变温度(T_g)。将键合剂应用于 NEPE 高能推进剂配方,考察了它对工艺及力学性能的影响。结果表明:CEA 与 HEA 聚合活性匹配,聚合过程无需控制投料方式即可获得结构均一的共聚物。相较于传统中性键合剂,该键合剂使推进剂药浆屈服值和表观粘度分别降低至 74.4 Pa 与 337 Pa·s,显著改善工艺性能,固化后药柱拉伸强度(0.98 MPa)与断裂伸长率(70.1%)分别提升 22.5% 与 27.5%。

关键词: 固体推进剂;中性键合剂;自由基共聚;工艺性能;力学性能**中图分类号:** TJ55**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2025132

0 引言

复合固体推进剂是一种以聚合物为基体,固体氧化剂及金属燃烧剂为填料的多相混合物,是导弹及部分空间飞行器的动力源^[1]。提高能量密度一直是复合固体推进剂研究的核心目标,增加固含量是行之有效的途径之一。由于固体推进剂中粘合剂与固体填料组分性质差异大,界面相互作用弱,在受外力作用时容易在界面处产生内孔、裂纹、脱粘等缺陷,破坏药柱的整体力学性能,引起发动机工作失常,甚至爆炸。因此,对推进剂界面粘结性能的研究是复合固体推进剂研究工作中的重要环节^[2-3]。

在高能固体推进剂研制及生产中,改善界面粘结性能的有效方法是在配方中添加中性键合剂(NPBA)^[4-5]。NPBA 是一类含多种官能团的大分子助剂,由 Kim 等^[6]首次通过丙烯腈、丙烯酸羟乙酯等单体自由基聚合制备,称为传统 NPBA。根据 Oberth 提出

的键合理论^[7],NPBA 能够在混合药浆中优先迁移至填料表面,形成高模量的过渡层。一方面与填料表面形成物理或化学作用,另一方面与基体高分子链缠结或通过固化反应连接。作为解决高能推进剂力学性能的关键组分,NPBA 的分子结构对其使用效果有重大影响。张俊豪等^[4]通过引入氨基等第三类功能基团开发了多功能 NPBA,由于各单体竞聚率差异显著,导致产物呈现多分散性,这种结构不均匀性使得 NPBA 的构效关系研究难以建立,最终影响其在实际应用中的性能重现性。邓剑如等^[8]通过调控引发剂和链转移剂的量,以及补加活性单体的方式对聚合过程进行了优化,合成的了结构组成更为均一的中性键合剂,但仍然存在合成过程操作繁琐、制得的键合剂羟值分布较广、性能不太稳定等问题。此外,现有的 NPBA 常温下均为粉末,在混药过程中易发生团聚现象,不能均匀分散,不利于吸附到硝胺表面,进而影响推进剂的工艺和力学性能^[9]。

为此,本研究以丙烯酰氯和 3-羟基丙腈为原料,合成一种新型含氰基的聚合单体丙烯酸氰乙酯(CEA),并将 CEA 与丙烯酸羟乙酯(HEA)通过自由基聚合制备新型中性大分子键合剂,以期能简化键合剂制备流程,改善推进剂工艺和力学性能。研究对其结构、羟值、玻璃化转变温度等理化性能进行了表征,并

收稿日期:2025-06-19;修回日期:2025-08-15

网络出版日期:2025-08-23

作者简介:蓝相涛(2001-),男,研究生,主要从事高分子含能复合材料研究。e-mail:lanxiangtao2025@163.com

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

引用本文:蓝相涛,张平安,袁剑民,等. 新型中性大分子键合剂的合成与性能[J]. 含能材料,2025,33(8):829-835.

LAN Xiang-tao, ZHANG Ping-an, YUAN Jian-min, et al. Synthesis and Properties of Novel Neutral Macromolecular Bonding Agents[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(8):829-835.

将其加入硝酸酯增塑聚醚推进剂(NEPE推进剂)配方中验证其使用效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

原料及试剂:丙烯酰氯、3-羟基丙腈、三乙胺(TEA)、氯化钠、乙酸乙酯、丙烯腈(AN)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、偶氮二异丁腈(AIBN)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、无水硫酸镁、*N*-甲基咪唑(NMIM)、百里酚酞、 β -巯基乙醇(分析纯,上海泰坦科技股份有限公司),丙酮、乙酸酐(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),高氯酸铵(AP)、奥克托今(HMX)、铝粉(Al)(工业级,湖北三江航天江河科技有限公司)。

仪器:美国Perkin Elmer公司的Spectrum Two傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruker公司AV 2500核磁共振仪,德国Netasch公司DSC 200 PC型差式扫描分析仪,中国三思泰捷公司CMT-2103万能材料拉伸机,日本岛津公司GPC-20 A凝胶渗透色谱仪。

1.2 样品制备

1.2.1 传统NPBA(NPBA-0)的合成

以AN和HEA为聚合单体,AIBN为引发剂, β -巯基乙醇为链转移剂,通过调控AIBN和 β -巯基乙醇的量,自由基聚合制得NPBA-0^[8]。其中两种聚合单体一次性加料时,制得羟值为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,分子量为4000、6000、8000的NPBA-0分别命名为NPBA-0-1、NPBA-0-2及NPBA-0-3。聚合时补加部分活性单体HEA,制得羟值为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,分子量4000、6000、8000的NPBA-0,分别命名为NPBA-0-4、NPBA-0-5及NPBA-0-6。以上6种NPBA-0,其合成反应式如图1。

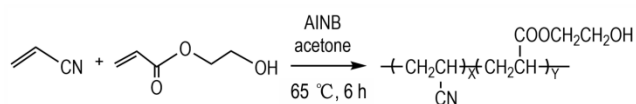


图1 NPBA-0的合成路线

Fig.1 Synthetic route of NPBA-0

1.2.2 CEA的合成

以丙烯酰氯和3-羟基丙腈进行亲核取代反应合成CEA。反应过程中生成的氯化氢若未能及时除去,则极易与体系内双键发生副反应^[10-11],因此需在反应体系中加入三乙胺作为缚酸剂。

合成过程为:500 mL三口烧瓶里加入3-羟基丙腈(29.14 g, 0.41 mol)、三乙胺(44.52 g, 0.44 mol)、丙酮180 mL,0 °C下滴加丙烯酰氯(36.20 g, 0.40 mol)

开始反应,2 h滴完,滴完后逐步升温至25 °C,6 h,后结束反应。将反应液过滤除胺盐,并在35 °C旋蒸除去丙酮;接着用乙酸乙酯对旋蒸后产物进行萃取,并用10% NaCl溶液洗涤产物中残留的3-羟基丙腈及残留的胺盐;最后用无水硫酸镁脱水、过滤、旋蒸除乙酸乙酯,得到黄色液体,为CEA,产物收率为95%。其合成反应式如图2。

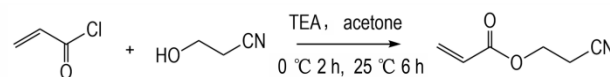


图2 丙烯酸氰乙酯的合成路线

Fig.2 Synthetic route of CEA

1.2.3 新型中性大分子键合剂(NPBA-1)的合成

为合成得到数均分子量为6000、羟值为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的键合剂60 g样品系列NPBA-1,研究向250 mL三口烧瓶中加入合成的单体CEA(45.78 g, 0.36 mol)、HEA(12.76 g, 0.11 mol)、AIBN(2.41 g, 0.015 mol)、 β -巯基乙醇(0.78 g, 0.01 mol),在丙酮50 mL做溶剂的情况下进行自由基聚合。所有反应物一次性加料,加料完毕后,逐步升温至65 °C,冷凝回流,8 h后反应结束,将反应溶液冷却至室温,分步滴加到乙醇中,析出黄色絮状沉淀,用乙醇洗涤产物3至4次至乙醇溶液澄清,产物置于65 °C真空烘箱中真空干燥24 h进行纯制,得到黄色黏稠液体,命名为NPBA-1-1。重复上述实验,反应过程中每隔1 h,取反应液重复产物纯制过程并进行羟值滴定。调节引发剂及链转移剂用量,重复上述实验,合成了分子量为15000及24000,样品NPBA-1-2及NPBA-1-3,以上三种新化合物新键合剂反应式如图3。

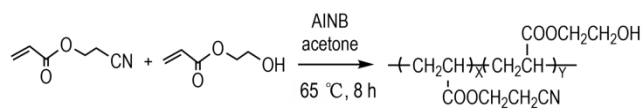


图3 NPBA-1的合成路线

Fig.3 Synthetic route of NPBA-1

1.2.4 推进剂样品制备

按照GJB 770B-2022《火药试验方法》^[12]制备推进剂试件。推进剂采用常规制药工艺,在2 L立式捏合机上制备药浆,混合、浇注和固化温度均为60 °C,固化时间为7 d。将固化后的推进剂药块取出后放在干燥器中冷却至室温,根据燃速测试和力学性能测试需要,切制成规定形状样品,再在干燥器中平放24 h后待用。NEPE高能固体推进剂配方为:粘合剂体系,24%;AP,15%;HMX,40%;Al,20%;小组分添加剂,1%。

1.3 性能测试

(1)傅里叶红外光谱(FT-IR)表征:采用傅里叶变换红外光谱仪进行测试,测试过程以溴化钾压片作为背景,并以涂膜法制样,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

(2)核磁氢谱表征:采用600 MHz液体核磁共振波谱仪进行测试,使用氘代氯仿、氘代丙酮作溶剂, Me_4Si 为标准。

(3)羟值测定:羟值定义为1 g样品中所含羟基的物质的量,单位为 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。样品的羟值采用乙酸酐-对甲苯磺酸法测定,具体步骤参照GJB 1327A-2003^[13]。

(4)分子量测定:采用GPC-20A凝胶渗透色谱仪进行测试,流动相为DMF,标样为聚苯乙烯,流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(5)玻璃化转变温度测定:键合剂的玻璃化转变温度测试采用差式扫描分析仪进行,取5 mg样品,在氮气气氛下,将试样以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温至 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保持10 min,然后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

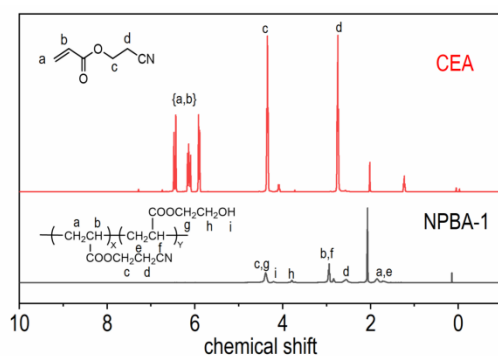
(6)推进剂力学性能测试:用万能材料拉伸机对加入系列NPBA的固化后药浆样条进行力学性能测试,拉伸速率 $20\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$,测试温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,具体步骤参照GJB 770B-2005^[14]。

2 结果与讨论

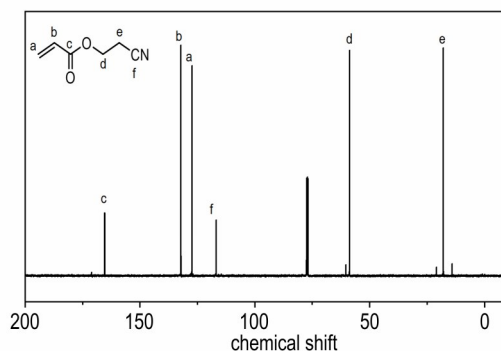
2.1 CEA及NPBA-1的分子结构表征

研究对所得产物CEA单体以及NPBA-1进行了分子结构表征,结果如图4所示。由图4a可以看出,5.85~6.55处为CEA中乙烯基上的3个氢质子,而4.3及2.7处峰分别归属于与氧及氰基相连的亚甲基质子峰;图4b中129及132处峰,分别对应于CEA中乙烯基上 α 和 β 碳,166处峰对应于羰基碳峰,58和18处分别对应于与氧相连和与氰基相连的亚甲基碳峰;由图4c可见, 1734 cm^{-1} 处为酯基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 2252 cm^{-1} 处为氰基特征吸收峰, 1635 cm^{-1} 处为不饱和双键的伸缩振动特征峰。综上所述,合成产物的核磁谱图及红外谱图均符合CEA的分子结构,表明成功通过3-羟基丙腈与丙烯酰氯反应合成了CEA。

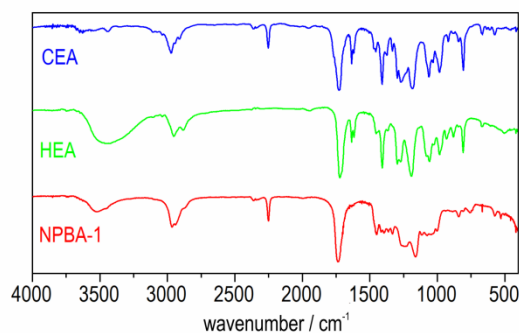
图4a中NPBA-1谱图5.85~6.55处归属于聚合单体的双键质子峰消失,说明聚合单体HEA和CEA成功完成聚合,其余位置峰与单体出峰位置基本一致,表明此谱图所表结构与设计的NPBA-1一致;由图4c可见,NPBA-1在 3500 cm^{-1} 和 2252 cm^{-1} 处分别出现羟基和氰基特征吸收峰,表明CEA和HEA参



a. ^1H NMR spectra of CEA and NPBA-1



b. ^{13}C NMR spectra of CEA



c. FT-IR spectra of CEA and NPBA-1

图4 CEA及NPBA-1的分子结构表征图

Fig.4 Molecular structure characterization diagrams of CEA and NPBA-1

与反应并接入到键合剂碳主链中,而在 1635 cm^{-1} 处的双键特征吸收峰消失,则表明单体CEA和HEA参与聚合并反应完全。综上所述,表明成功合成了键合剂NPBA-1。

2.2 键合剂分子量及羟值测试结果

中性键合剂的分子量分布、羟值、结构组成均一性对其使用性能具有重要影响。通过调控引发剂与链转移剂的用量,制备了系列不同分子量的键合剂,所有键合剂的理论羟值均设定为 $2.0\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。表1为系列键合剂的分子量及羟值测试结果。

表1 系列键合剂的分子量及羟值

Table 1 Series of bonding agents: molecular weight and hydroxyl value characteristics

bonding agent	M_n	hydroxyl value mmol / g	M_w/M_n
NPBA-0-1	5100	1.94	2.89
NPBA-0-2	6500	1.93	3.02
NPBA-0-3	7300	1.84	2.92
NPBA-0-4	3200	2.14	2.72
NPBA-0-5	6100	2.05	2.87
NPBA-0-6	7800	1.96	2.69
NPBA-1-1	6046	2.05	1.86
NPBA-1-2	14929	2.03	1.84
NPBA-1-3	23727	1.98	1.89

Note: M_n represents the number-average molecular weight, M_w represents the weight-average molecular weight.

比较表1中NPBA羟值发现,采用一次性投料的合成方式时,所得样品的羟值偏小。羟值小是因为

表2 NPBA羟值随聚合时间、加料方式的变化

Table 2 Variation of NPBA hydroxyl value with polymerization time and feeding mode

polymerization time / h	batch feeding		continuous HEA feeding		the polymerization of ECA	
	hydroxyl value / mmol·g ⁻¹	conversion rate / %	hydroxyl value / mmol·g ⁻¹	conversion rate / %	hydroxyl value / mmol·g ⁻¹	conversion rate / %
1	3.29	15.3	1.96	14.5	2.05	13.8
2	3.06	28.1	2.06	26.1	2.13	20.4
3	2.58	44.3	2.18	44.8	2.10	45.6
4	2.13	65.7	1.96	63.5	2.09	69.3
5	1.92	82.6	2.09	81.8	2.06	85.5
6	1.89	89.2	2.07	93.6	2.08	92.7

从表2数据可看出,一次性加料在转化率不高时产物羟值高,因只能测试累计产物的羟值,理论上后期聚合产物羟值会远低于1.89,说明传统方法合成NPBA时,HEA结构单元含量前期严重偏高,后期严重偏低;而按分步滴加HEA方法,由于不断补加HEA以保持单体组成恒定,产物羟值变化不大;使用CEA取代AN单体后进行一次性加料聚合,转化率随反应时间逐渐增加,但此过程中羟值变化不大。这进一步说明CEA与AN两种单体的聚合活性相当,共聚物的组成与单体组成基本相同,聚合过程为理想恒比共聚。

2.3 键合剂玻璃化转变温度测试

NPBA在混药过程中需经历一个溶解-吸附动态过程,才能发挥其键合效果,而传统NPBA常温下为固体粉末(图6a),在硝酸酯增塑剂中溶解度有限,不利于其溶解、吸附到硝酸胺表面,进而影响键合剂的使用效

果^[16]。由此可见,在一定范围内降低NPBA的 T_g ,或将NPBA制备成液态或者粘流态,能更好的发挥NPBA的键合效果,也能改善高能推进剂的装药工艺^[17]。对传统NPBA(NPBA-0-5)及系列新型NPBA样品进行DSC测试分析,以表征不同含氰基单体对键合剂 T_g 的影响,测试结果如图5b所示。

为进一步比较CEA与HEA两种单体的聚合活性,在合成过程中每隔1h取样纯制后,测试产物羟值,数据见表2。

从图5b中可以看出,NPBA-1系列样品的 T_g 都在0℃附近,远低于NPBA-0-5($T_g \approx 59.3^\circ\text{C}$)。这是因为传统NPBA中主要聚合单体为AN,聚合物分子链上密集分布的强极性氰基($-\text{CN}$)侧基;这些氰基产生了极强的分子间偶极-偶极相互作用力,将分子链紧密地束缚在一起,抑制了分子链的柔顺性和链段的运动能力,导致较高的玻璃化转变温度(T_g)^[18-19]。而NPBA-1中的中CEA单体其氰基通过乙酯基团与主链间隔,侧链延长使分子间距增大,分子链的柔顺性增加,因而玻璃

化温度降低,在常温下为呈现出粘流态(图 5a)。在使用该过程中,NPBA-1 在较低温度时能较好溶解分散于体系中,更利于其扩散及向界面迁移。同时,选取 NPBA-0-5、NPBA-1-2 进行混药(同质量下两者氰基、羟基数基本一致),发现 NPBA-1-2 可改善药浆工艺性能,混药 60 min 后药浆的屈服值与粘度如表 3 所示。

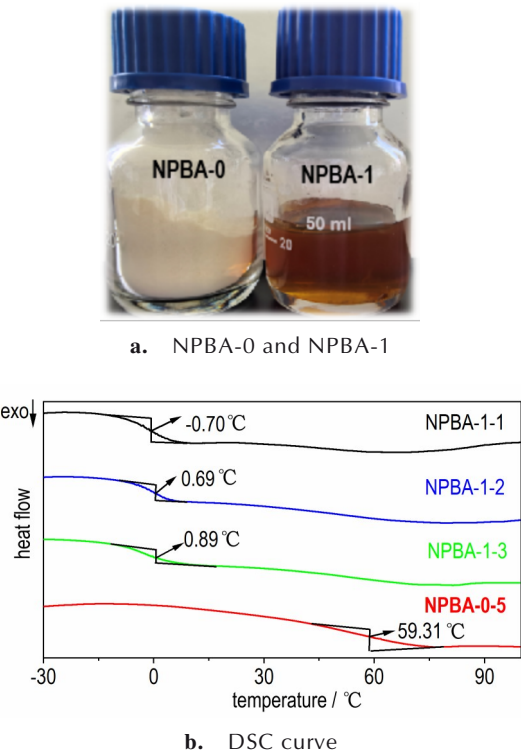


图5 NPBA 系列的样品及其 DSC 曲线
Fig.5 Images and DSC curves of the NPBA series

表 3 药浆的屈服值与粘度

Table 3 Yield value and viscosity of propellant slurry		
solid propellant bonding agent	yield value / Pa	viscosity / Pa·s
NPBA-0-5	95	350
NPBA-1-2	74.4	337

2.4 键合剂对高能推进剂力学性能的影响

将 NPBA-0-5、NPBA-1-2 混合后药浆进行固化,并取样进行力学性能测试,考察键合剂对 NEPE 高能推进剂力学性能的影响,表 4 为在常温下药柱力学性能的测试结果。

由表 4 可知,添加新型键合剂 NPBA-1-2 的推进剂在常温下的拉伸强度与断裂伸长率均高于传统 NPBA-0-5。其强化机理在于:(1)NPBA-1-2 中的氰基(—CN)、羟基(—OH)以及酯基(—COO—)3 种强极

表 4 不同键合剂对 NEPE 推进剂力学性能的影响
Table 4 Effects of different bonding agents on mechanical properties of NEPE propellants

solid propellant bonding agent	σ_m / MPa	ε_m / %	ε_b / %	E / MPa
NPBA-0-5	0.80	55.0	71.5	2.58
NPBA-1-2	0.98	70.1	86.2	2.64

Note: σ_m represents tensile strength, ε_m represents maximum elongation, ε_b represents elongation at break, and E represents for Young's modulus.

性基团,能与硝铵填料产生较强的电子效应,多重极性基团协同增强了键合剂与填料的吸附作用^[20];(2)氰基作为中性键合剂的主要键合基团,氰基带负电的氮原子($N^\delta-$)与硝铵中带正电的胺氮原子($N^\delta+$)之间产生强静电吸引,且 NPBA-1-2 的柔性侧链更有利于氰基与硝铵表面作用^[21-22];(3)推进剂中间相力学模型表明,键合剂在填料表面吸附形成的过渡层模量会影响推进剂力学性能。如要提高一定强度下的推进剂的伸长率,就要保证键合剂过渡层在满足填料/基体间的粘结强度足够的情况下,模量尽量低^[23]。NPBA-1 的羟值、结构单元数与 NPBA-0 基本一致,但由于 NPBA-1 分子柔顺性高,故在填料表面形成的过渡层的模量要低一些,推进剂力学性能上也表现出高伸长率的特点。

3 结论

(1)以丙烯酰氯、3-羟基丙腈为原料合成了丙烯酸氰乙酯单体,与丙烯酸羟乙酯经过自由基聚合制备了新型大分子键合剂,采用红外、核磁对单体、聚合产物分子进行表征,证实成功合成了目标物。

(2)不同聚合时间产物的羟值测试结果表明,合成的丙烯酸氰乙酯单体与丙烯酸羟乙酯聚合活性基本一致,聚合过程为接近恒比理想共聚,共聚物的组成与单体组成基本相同;可采用一次性投料法,简化键合剂制备工艺,反应的可控性显著增强。

(3)设计合成的 NPBA-1-2 分子柔顺性高,玻璃化转变温度约为 0℃,常温下呈粘流态,键合剂在混药过程中的溶解、分散性增强,药浆工艺性能提高。推进剂力学性能测试结果表明新型大分子键合剂的使用性能优于传统 NPBA,推进剂药柱的抗拉强度和最大延伸率较 NPBA 分别提高了 22.5% 和 27.5%。

参考文献:
[1] 孙利杰,常双君,杨雪芹,等.中性聚合物键合剂的研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2016,14(1):44-49.
SUN Li-jie, CHANG Shuang-jun, YANG Xue-qin, et al. Re-

- search progress on neutral polymeric bonding agents [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2016, 14(1): 44-49.
- [2] 武卓, 赵志坤, 徐爽, 等. 固体推进剂用新型Schiff碱类高效键合剂的合成及性能表征[J]. 火炸药学报, 2024, 47(7): 649-655.
WU Zhuo, ZHAO Zhi-kun, XU Shuang, et al. Synthesis and performance characterization of novel schiff base high-efficiency bonding agents for solid propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2024, 47(7): 649-655.
- [3] 董亚希, 白国强, 李晓峰, 等. 嵌段型含氟中性聚合物键合剂的合成及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2024, 22(2): 43-47.
DONG Ya-xi, BAI Guo-qiang, LI Xiao-feng, et al. Synthesis and application of block fluorinated neutral polymeric bonding agents [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2024, 22(2): 43-47.
- [4] 张俊豪, 郑化, 胡群智, 等. 新型中性聚合物键合剂的合成与应用[J]. 化工新型材料, 2023, 51(S2): 335-339.
ZHANG Jun-hao, ZHENG Hua, Hu Qun-zhi, et al. Synthesis and application of novel neutral polymeric bonding agents [J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(S2): 335-339.
- [5] 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 on bonding agents for solid propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2017, 15(1): 8-14.
- [6] C Sue Kim, Paul N Noble, Chung H Youn, et al. The mechanism of filler reinforcement from addition of neutral polymeric bonding agents to energetic polar propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(2): 51-58.
- [7] A E Oberth. Principle of strength reinforcement in filled rubbers [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 1967, 40(5): 1337-1363.
- [8] 张习龙, 张丽, 邓剑如. 中性聚合物键合剂的精确合成方法[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(3): 368-370+375.
ZHANG Xi-long, ZHANG Li, DENG Jian-ru. Precise synthesis method of neutral polymeric bonding agents [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(3): 368-370+375.
- [9] 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. Application process of neutral bonding agents in azido high-energy propellants [J]. *Aerospace Shanghai*, 2017, 34(6): 90-95.
- [10] WARNEKE J, PLAUMANN M, WANG Z, et al. New insights into the old reaction between acryloyl chlorides and pyridine [J]. *Tetrahedron Letters*, 2015, 56(9): 1124-1127.
- [11] SALAKLANG J, MAES V, CONRADI M, et al. Direct synthesis of acrylate monomers in heterogeneous continuous flow processes [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2018, 3(1): 41-47.
- [12] GJB 770B-2022. 火药试验方法[S]. 北京: 中央军委装备发展部, 2022.
GJB 770B-2022. Test methods for propellants [S]. Beijing: Equipment Development Department of the Central Military Commission, 2022.
- [13] GJB 1327A-2003. 军用装备实验室环境试验方法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2003.
GJB 1327A-2003. Laboratory environmental test methods for military equipment [S]. Beijing: Commission of Science, Technology and Industry for National Defense, 2003.
- [14] GJB 770B-2005. 火药试验方法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2005.
GJB 770B-2005. Test methods for propellants [S]. Beijing: Commission of Science, Technology and Industry for National Defense, 2005.
- [15] 王振华, 冯浩洋, 邵晓阳, 等. 固体推进剂中的维生素: 中性大分子键合剂的可控合成[J]. 大学化学, 2025, 40(4): 1-9.
WANG Zhen-hua, FENG Hao-yang, SHAO Xiao-yang, et al. Vitamins in solid propellants: controlled synthesis of neutral macromolecular bonding agents [J]. *University Chemistry*, 2025, 40(4): 1-9.
- [16] 尹必文, 鲁国林, 吴京汉. 复合固体推进剂药浆工艺性能概述[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(3): 8-14.
YIN Bi-wen, LU Guo-lin, WU Jing-han. Overview on process performance of composite solid propellant slurries [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(3): 8-14.
- [17] 姜建坤, 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 multifunctional telechelic bonding agents [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2021, 29(11): 1076-1079.
- [18] PAN Zi-zhao, LI Li, JIN Fei, et al. Dipole orientation engineering in crosslinking polymer blends for high-temperature energy storage applications [J]. *Advanced Science*, 2024, 40(11): 2405730.
- [19] LV Xu-chen, LU Lin, ZUO Xin-xiao. Supramolecular structure and photo-thermo-electric property of hydrogen-bonded liquid crystalline polymer containing poly(4-vinylpyridine) and cyanostilbene side chains [J]. *Chemistry A European Journal*, 2023, 29(20): e202204060.
- [20] 梁垠, 兰天, 董立超, 等. 复合固体推进剂用中性聚合物键合剂的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2022, 52(5): 8-13.
LIANG Yin, LAN Tian, DONG Li-chao, et al. Research progress on neutral polymeric bonding agents for composite solid propellants [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2022, 52(5): 8-13.
- [21] 宋俊明. 新型中性聚合物键合剂的设计合成及性能研究[D]. 河南: 郑州大学, 2020.
SONG Jun-ming. design, synthesis and performance study of novel neutral polymeric bonding agents [D]. Henan: Zhengzhou University, 2020.
- [22] YANG Xin-jun, LIN Jin-hong, XIAO Gi-chang. BrCF₃CN for photocatalytic cyanodifluoromethylation [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 445.
- [23] 庞爱民. 复合固体推进剂过渡相(中间相)力学模型[J]. 推进技术, 1998, (05): 98-103.
PANG Ai-min. Mechanical model of transition phase (intermediate phase) in composite solid propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1998, (05): 98-103.

Synthesis and Properties of Novel Neutral Macromolecular Bonding Agents

LAN Xiang-tao¹, ZHANG Ping-an¹, YUAN Jian-min², 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)

Abstract: To achieve uniform structural composition of neutral macromolecular bonding agents and enhance their comprehensive performance, a novel monomer, cyanoethyl acrylate (CEA), was designed and synthesized. Through free radical copolymerization with hydroxyethyl acrylate (HEA), a new type of neutral macromolecular bonding agent was prepared. The structures of monomers and polymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR), and the hydroxyl value and glass transition temperature (T_g) were determined. The bonding agent was applied in NEPE high-energy propellant formulations to investigate its impact on the process and mechanical properties. Results show that CEA and HEA exhibit matched polymerization reactivity, enabling the production of structurally homogeneous copolymers without controlling the feed method. Compared to traditional neutral bonding agents, this bonding agent reduces the yield value of propellant slurry to 74.4 Pa and apparent viscosity to 337 Pa·s, making a notable improvement of processing performance. The propellant grain achieves tensile strength of 0.98 MPa and maximum elongation of 70.1% at ambient temperature, representing 22.5% and 27.5% improvements respectively.

Key words: solid propellant; neutral bonding agent; free radical copolymerization; processing performance; mechanical properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025132

(责编: 姜梅)