

文章编号: 1006-9941(2000)03-0135-06

复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理

刘 学

(湖北红星化学研究所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 介绍了几种类型的键合剂及其在复合固体推进剂中的作用机理, 并就键合剂研究方向提出了一些建议。

关键词: 复合固体推进剂; 键合剂

中图分类号: V512

文献标识码: A

1 引 言

复合固体推进剂是一种以聚合物为母体, 固体颗粒为填料的含能复合高分子材料。影响推进剂力学性能的因素很多, 其中, 固体颗粒与粘合剂界面的有效粘结是复合固体推进剂获得优良力学性能的必要条件。因此, 为了改善固体推进剂中氧化剂和粘合剂界面之间的粘结强度, 常在推进剂配方中加入万分之几到千分之几的键合剂。自 20 世纪 60 年代, 国内外学者对键合剂进行了大量研究^[1-12]。

键合剂大多是一些小分子极性化合物, 一端与无机氧化剂相连, 并在其表面上发生聚合反应, 形成高模量的抗撕裂层; 另一端通过某些化学反应与粘合剂母体连为一体, 从而增强界面层的粘结, 提高推进剂的力学性能。随着科学的发展, 目前已有多种大分子聚合物键合剂。笔者概述了国内外复合固体推进剂用键合剂的种类及其作用机理, 并结合自己的研究对键合剂的研究方向提出了几点建议。

2 各类键合剂及其作用机理概述

2.1 氮丙啶及其衍生物

这类化合物除含有氮丙啶环外, 还有极性的 $\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{O}$ 基团, 常见的氮丙啶键合剂如表 1 所示。这类键合剂既可单独使用, 也可与其它键合剂组合使用。它们不仅能改善固体推进剂的力学性

能, 而且能使推进剂药浆的粘度显著下降、燃烧性能稳定^[1-3]。但多数化合物在室温下不稳定, 需要在低温下贮存^[4]。

表 1 常见的氮丙啶键合剂

Table 1 Aziridine bonding agents used commonly

代号	名 称
MAPO	三-(2-甲基氮丙啶基) 氧化磷
HX-868	1,3,5-苯三甲酰(2-乙基氮丙啶)
HX-752	间苯二甲酰(2-甲基氮丙啶)
HX-874	2,4,6-三[1-(2-乙基氮丙啶基)]三嗪
TAZ	ω -氮丙啶丙酸与 2-乙-二羟甲基丁醇反应生成的三酯
HA	MAPO 与醋酸的反应物
PISA	癸二酰二甲基氮丙啶
BA114	MAPO 与 12-羟基硬脂酸的反应物
MT-1	2 mol MAPO 与 1 mol 酒石酸的反应物
MT-4	2 mol MAPO、0.7 mol 己二酸与 0.3 mol 酒石酸的反应物

对于氮丙啶及其衍生物的键合机理, 一般认为: 氮丙啶及其衍生物中的 $\text{P}=\text{O}$ 基团具有较强的极性, 它优先被高氯酸铵 (AP) 表面吸附, 形成一层 MAPO 的薄膜, 在 AP 的催化作用下, 氮丙啶基团发生开环均聚^[1-3,5], 形成高模量的抗撕裂层。AP 表面高模量的均聚物层是通过化学键与粘合剂母体相连的。有人认为, MAPO 或其衍生物在 AP 表面形成的均聚物中含有活泼氢^[1,2,6], 活泼氢与异氰酸酯基团反应, 进入粘合剂固化网络, 使 AP 氧化剂颗粒通过键合剂、固化剂与丁羟粘合剂连为一体。但均聚物中活泼氢的来源, 有待

收稿日期: 1999-10-12; 修回日期: 2000-03-02

作者简介: 刘学(1971-), 男, 硕士, 助工, 主要从事固体推进剂力学性能研究, 发表论文 3 篇。

羟粘合剂连为一体。但均聚物中活泼氢的来源,有待研究。事实证明,MAPO 及其衍生物确有键合作用,能改善推进剂的力学性能,如表 2 所示。

表 2 MAPO 对 AP/HTPB 力学性能的影响

Table 2 Influence of MAPO on mechanical properties of AP/HTPB propellant

键合剂	25 °C			70 °C			-40 °C		
	σ_m	ε_m	ε_b	σ_m	ε_m	ε_b	σ_m	ε_m	ε_b
	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%	/MPa	/%	/%
空白	0.34	10.9	19.2	0.21	11.0	15.2	0.99	14.6	49.4
MAPO	0.40	24.5	44.1	0.25	19.5	27.0	1.03	35.0	74.4
空白	0.40	17.5	24.7	0.29	12.5	16.0	1.07	20.5	50.0
MAPO	0.52	31.6	46.9	0.35	21.1	25.0	1.43	31.0	51.5

注:测试样品固体含量均为 80%,固化剂为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。 σ_m 为抗拉强度, ε_m 为 σ_m 下的延伸率(或伸长率), ε_b 为断裂延伸率。

2.2 烷醇胺及其衍生物

烷醇胺化合物如三乙醇胺(TEA)是常用的键合剂,其作用机理是:首先,烷醇胺与 AP 通过化学反应形成铵盐离子键而牢固地吸附在其表面,然后,铵盐中的羟基与异氰酸酯固化剂反应,进入粘合剂体系,增强了 AP 与粘合剂之间的粘结强度。由于反应中有氨气放出,导致固体推进剂多孔,因此常使用的键合剂是它与路易斯酸 BF_3 的络合物或改性过的烷醇胺衍生物。

文献[7]报道, PED-O-Bond-3、PED-O-Bond-L3 与三乙醇胺三种键合剂能明显改善丁羟推进剂(固体含量为 86%)的常温力学性能(见表 3)。

表 3 不同键合剂及其浓度对丁羟推进剂力学性能的影响

Table 3 Influence of some bonding agents and their content on mechanical properties of HTPB-based propellant

键合剂	粘合剂相中		常温力学性能(27 °C)			
	键合剂的	E	σ_m	ε_m	ε_b	
	摩尔百分数	/MPa	/MPa	/%	/%	
PED-O-Bond-3	3	9.02	0.99	43	45	
	5	9.90	1.06	49	52	
PED-O-Bond-L3	3	10.00	1.03	48	50	
	5	10.58	1.07	54	57	
	8	10.68	1.10	57	59	
三乙醇胺	3	11.27	1.11	54	56	
空白	0	8.62	0.90	36	40	

有文献报道^[8],在无铝聚醚聚氨酯推进剂中加入 0.4725% 的硬脂酸和二乙醇胺等摩尔的反应产物(商品名为 Alresperse)能使推进剂的抗拉强度提高约 40%~50%,延伸率提高约 100%~200%。

2.3 多胺及其衍生物

多胺衍生物是聚氨酯推进剂的有效键合剂,其通式为 $X_2H(CH_2CH_2NX)_nCH_2CH_2NX_2$,式中 n 为 1~12, X 为氢、氰乙基、羟丙基或它们的混合物。通常采用氰乙基取代的四乙撑五胺及二羟丙基取代的四乙撑五胺作为键合剂。

Oberth Adolf E^[9] 比较了几种多胺类键合剂对推进剂常温力学性能的影响(见表 4)。其中键合剂的用量为 0.125%, AP 占 74%~75%,粘合剂占 25%。

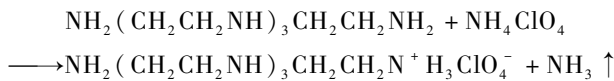
表 4 多胺类键合剂对聚丙撑聚醚聚氨酯推进剂常温力学性能的影响

Table 4 Influence of polyamine bonding agent on ambient mechanical properties of polypropylene-polyether-polyurathane based propellant

键合剂	σ_m	ε_m	E
	/MPa	/%	/MPa
空白	0.34	20	2.89
乙二胺	0.39	43	2.48
乙二撑三胺	0.58	83	1.63
四乙撑五胺	1.01	99	2.41
氰乙基取代的二乙撑三胺	0.66	36	3.31
氰乙基取代的四乙撑五胺	1.07	95	2.34
十二乙撑十三胺	0.93	80	2.82

表中数据表明:推进剂的力学性能随着分子中乙撑亚胺单元数的增加而提高。这是因为随着分子中乙撑亚胺单元数的增加,部分氨基转化为铵盐,化学吸附到 AP 表面上,同时亚胺基又和二异氰酸酯反应。有的在 AP 表面形成抗撕裂层,有的进入粘合剂母体中,增强了界面间的粘结,从而改善推进剂的力学性能。但乙撑亚胺单元数过高会使推进剂药浆粘度过大,键合剂不能均匀地分散,影响推进剂力学性能。

Hori 等人^[10,11]通过付里叶红外等证实四乙撑五胺与 AP 间发生了反应,并提出了如下作用机理:



但对于氰乙基取代的四乙撑五胺(TEPAN)和TEPAN与缩水甘油的反应物(TEPANOL),通过付里叶红外没有检测到其与AP间有类似的作用。因此,对这类键合剂的作用机理还有待深入研究。

2.4 有机硅烷类

这类键合剂常以包覆AP的方式加入到推进剂中,其通式为 $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ 。式中X是可以水解的基团,Y是能与粘合剂母体发生反应的活性基团。

Williams等人^[12]的研究结果表明,用 γ -甲基丙烯酸丙酯基三甲基硅烷(A-174)和 γ -胺基丙基三乙基硅烷(A-1100)对AP表面预处理后能显著改进环氧固化的丁腈推进剂的力学性能。众所周知,AP极容易吸潮,而水分的存在会使AP与粘合剂的界面粘结性能变差,从而使得推进剂的力学性能变差。硅烷类键合剂的加入消除了填料颗粒周围由于水分引起的弱边界层,增强了填料与基体之间的粘结,其作用机理是^[13]:有机硅烷 $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ 在AP表面微量水的作用下发生水解,变成 $\text{YSi}(\text{OH})_3$ 。然后羟基与AP形成强烈的氢键作用,吸附在其表面,而且自聚成高模量的抗撕裂层,另一端的活性基团与剩余的羟基和粘合剂基体产生链段缠结或直接与基体发生交联反应而进入粘合剂相,从而增强了界面间的粘结。

如果用胺基硅烷或带有活性基团(如羟基)的硅烷对AP氧化剂的表面进行预处理,能改善推进剂的力学性能、工艺性能、老化性能和点火性能,同时使其具有良好的弹道性能并提高比冲效率。

2.5 有机钛酸酯类

这类键合剂用于固体推进剂是近年才发展起来的,其通式为 $^{[14]}\text{Ti}(\text{OR})_4$,其中R是能水解的有机基团。据文献^[14]报道,在苯乙烯-二烯共聚物为粘合剂、AP为氧化剂的热塑推进剂中加入0.1%~1.0%的钛酸酯键合剂能增强热塑弹性体与氧化剂之间的粘结,大幅度提高推进剂的高、低温及常温力学性能,见表5(固体含量为80%)。

一般认为这类键合剂的作用机理是: $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 在AP氧化剂表面吸收空气中的水分发生水解,形成聚合物并通过化学作用或物理吸附与粘合剂相连,以提高推进剂内部界面的粘结强度。

表5 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 对热塑推进剂力学性能的影响

Table 5 Influence of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ on mechanical properties of thermoplastic propellant

温度 /°C	加 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$			不加 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$		
	E /MPa	σ_m /MPa	ε_m /%	E /MPa	σ_m /MPa	ε_m /%
23	5.8	0.74	27.5	10.46	0.32	2.8
60	3.62	0.32	25.0	10.11	0.26	5.1
-40	13.27	1.65	61.4	-	0.99	4.6

2.6 海因类

海因类化合物作为复合固体推进剂的键合剂适合于多种填料-粘合剂体系。其通式为^[15,16]:

式中,R为— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

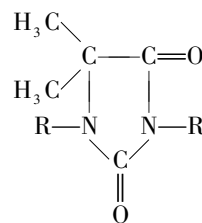
— $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

— $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$
|
O

— $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$
|
S

— CH_2CHCH_3
|
SH



R基团可依赖粘合剂种类和R基团的反应能力而定,而且R最好是活性与粘合剂相同或相近的基团。

Consaga John P^[15]通过扫描电镜研究发现:在推进剂中加入海因类键合剂后,推进剂发生弯曲变形时氧化剂不发生剥离,而且填料颗粒表面形成的高模量抗撕裂层,增强了界面的粘结,明显改善了工艺性能。陈洛亮等人^[17]用X-射线光电子能谱对奥克托今(HMX)与海因间的界面进行的研究表明,二者间的作用力实质是氢键等次价键力。漫反射付里叶红外^[18]和付里叶转化红外^[11]分析的结果也证实,HMX分子中硝基上含有孤对电子的氧原子与海因键合剂分子中的羟基间形成了氢键。

2.7 二茂铁化合物

二茂铁化合物常用作复合固体推进剂的燃速调节剂,但随着改性技术的发展,二茂铁化合物也可作为聚氨酯推进剂的一种优良键合剂^[19-23]。用作键合剂的

二茂铁化合物中通常含有 $-\text{NO}_2$ 、 $=\text{N}-\text{NH}-$ 、 $\diagdown \text{C}=\text{S}$ 、 $\diagup \text{C}=\text{O}$ 等活性基团。这些基团都具有较强的极性,通过与 ClO_4^- 的静电作用而吸附在氧化剂 AP 的表面,同时又能与丁羟胶中的端羟基形成强烈的氢键作用,从而使无机氧化剂颗粒与有机聚合物母体紧密地粘在一起,显著改善了推进剂的力学性能,见表 6(固体含量为 70%)^[21]。

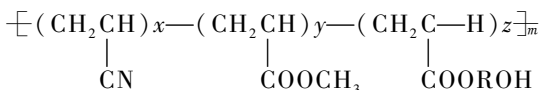
表 6 二茂铁化合物对丁羟推进剂常温力学性能的影响

Table 6 Influence of ferrocene bonding agents on ambient mechanical properties of HTPB-based propellants

键合剂	空白	DAFT	FDNBAH	TFDD	FDBAH	DAFS
σ_m/MPa	0.42	0.65	1.01	1.06	1.18	1.32
$\varepsilon_m/\%$	52.0	62.5	52.5	54.8	80.0	72.5

2.8 中性聚合物键合剂

复合固体推进剂中所采用的键合剂通常是小分子极性化合物,美国学者 Kim^[24,25] 于 1990 年把聚合物大分子引入到键合剂中,提出了中性聚合物键合剂(NPBA)的概念,其分子通式为:



式中 x 、 y 、 z 可由共聚时原料的配比来进行调节。

由于高能推进剂配方加入了大量极性增塑剂,溶解了一部分极性填料,使得填料与粘合剂基体之间形成了软的界面层,导致力学性能变差。一般的小分子键合剂难以迁移到界面上,起不到键合作用。中性聚合物键合剂中因含有多个作用点,与极性填料有极强的亲和力,它的多个活泼羟基在填料表面形成高度交联的过渡层,并与聚合物基体化学交联,从而提高界面的粘结强度。

2.9 恶唑啉

多官能度的恶唑啉作为固体火箭推进剂的键合剂,是最近才发展起来的^[26]。它在酸性氧化剂 AP 存在的条件下发生聚合反应,从而在 AP 表面形成一层高模量的抗撕裂层,而且聚合产物中的活性基团又与粘合剂体系进行化学交联而进入聚合物基体中,提高氧化剂颗粒与粘合剂的粘结强度。

表 7^[26] (固体含量为 87%) 中数据表明,恶唑啉用作 Al/AP/HTPB 推进剂体系的键合剂,对提高推进剂的延伸率非常有效。

表 7 恶唑啉键合剂对丁羟推进剂常温力学性能的影响

Table 7 Influence of oxazoline bonding agent on ambient mechanical properties of HTPB-based propellants

键合剂含量/%	E/MPa	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
0	7.35	0.76	21
0.15	4.84	0.70	30
0.20	5.08	0.76	36
0.30	5.66	0.83	38
0.50	3.46	0.77	58

2.10 组合键合剂

有些键合剂单独使用时效果不太好,必须和其它键合剂组合使用,才能表现出优良的键合效果。

单独加入 MAPO 或 TEBA 对 AP/HTPB/TDI 推进剂力学性能改善并不明显,但是当推进剂中同时加入 TEBA 和 MAPO 时,在高、低、常温下推进剂的强度和伸长率均大幅度提高,表现出良好的协同效应^[27]。

对于丁羟推进剂系统,当采用甲苯二异氰酸酯固化,用 MT-4 作键合剂时,高温贮存(54 °C、71 °C)变软;而用 HX-752 作键合剂时,高温贮存(54 °C、71 °C)明显变硬。而且这两种情况下的低温(-40 °C)性能都不太好。但采用组合键合剂(MT-4 0.15%、HX-752 0.15%、丁基二乙醇胺 BIDE 0.02%)时,推进剂的高温 and 低温贮存性能均大幅度提高^[28],保证了高固体含量(88%)的丁羟推进剂中粘合剂与固体填料颗粒之间的良好粘结。

对于固体含量为 88% 的丁羟推进剂,通常加入占粘合剂量 2%~3% 的氮丙啶聚酯(PAZ)作键合剂,但效果不理想。若将它与占粘合剂量 0.1%~0.5% 的胺聚酯(PAM)组合使用时,在拉伸强度和初始模量大致相同的情况下,延伸率得到提高,而且老化性能也得到改善。

动态粘弹性谱仪的研究结果^[29,30] 也表明,PAZ 与 PAM 组合使用时,比它们单独使用时的效果好得多。

3 结论

(1) 在目前的推进剂配方中,由于粘合剂和无机填料的种类不同,所选用的键合剂也各不相同,键合效果也有差异,加之单一的键合剂的作用有限,往往要求把几种键合剂组合起来使用,充分发挥各自的优点,使

推进剂的综合力学性能达到最佳状态。因此,有必要设计开发适用于多种粘合剂-填料系统的通用键合剂。

(2) 目前所使用的键合剂如三乙醇胺、MAPO及恶唑啉,都是含有氮原子的化合物,因此,对氮杂环类化合物结构进行分析研究,可能会探索出新型高效的键合剂。

(3) 利用先进分析手段深入研究键合机理,对设计合成新型、高效、多功能的键合剂非常必要。

参考文献:

- [1] U. S. P. 3745074.
- [2] U. S. P. 3762972.
- [3] G. B. P. 1513706.
- [4] U. S. P. 4427668.
- [5] 王北海. MAPO在丁羟推进剂中的作用及其机理[A]. 中国宇航学会固体火箭推进剂年会论文集[C]. 宁波,1987.
- [6] 刘裕乃. 适用于IPDI丁羟推进剂键合剂的研究[A]. 固体火箭推进剂会议论文集[C]. 宜昌,1993.
- [7] Nema S K. The effects of oxidizer bonding agents on the low temperature properties of HTPB propellants [R]. AIAA,1977,77-932.
- [8] Kumar R H, Culick F E. Influence of mechanical properties on the combustion of propellants[J]. Combustion Science and Technology,1973,8(4): 149-158.
- [9] U. S. P. 4000023.
- [10] Hori K. FTIR spectroscopic study on the interaction between ammonium perchlorate and bonding agents [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1990, 15: 99-102.
- [11] Hori K. Enhancement of matrix/filler adhesion[C]. Int. Jahrestag Fraunhofer-Inst. Treib-Explosivst 1987, 18th (Technol Energy Mater) 1/38-13/38.
- [12] Markin C E, Williams H L. Nonreinforcing filler-elastomer system. II. [J]. Journal of Applied Polymer Science. 1974,18(1): 21-43.
- [13] 谢文心,郭李有,蒋云峰. 高分子物理[M]. 北京:国防工业出版社,1989.
- [14] U. S. P. 4597924.
- [15] U. S. P. 4214928.
- [16] J. P. 昭 62-216985,1987.
- [17] 陈洛亮. 海因键合剂的合成及应用研究[A]. 1996年联合推进会议论文集[C]. 中国南宁,1996,10.
- [18] 吴文辉. 漫反射红外光谱研究 HMX 的界面偶联作用[A]. 中国复合材料学会界面工程组编. 聚合物界面科学与工程新进展(5)[C]. 北京:宇航出版社,1993.
- [19] Kishore K. The bonding ability and bonding site of a new ferrocene based silicon compound in composite solid propellants[J]. Journal of Polymers Science: Part C,1986, 124: 471-476.
- [20] Kishore K, Rajalingam P. Polymer-filler interactions in hydroxy-terminated polybutadiene-ammonium perchlorate system in the presence of a bonding agent[J]. Journal of Applied Polymer Science,1989,37: 2845-2853.
- [21] Kishore K. Mechanistic studies on the effect of ferrocene bonding agent in composite solid propellants[J]. Fuel, 1994,73(10): 1583-1593.
- [22] U. S. P. 3765965.
- [23] U. S. P. 4915755.
- [24] Kim C S. Development of neutral polymeric bonding agent for propellants with polar composites filled with organic nitramine crystals[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics,1992,17: 38-42.
- [25] Kim C S. The mechanism of filler reinforcement from addition of neutral polymeric bonding agents to energetic polar propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992,17: 51-58.
- [26] U. S. P. 5366752.
- [27] 刘学. AP/HTPB 复合物力学性能研究[D]. 航天工业总公司第四研究四十二所,1998.
- [28] U. S. P. 4090893.
- [29] Perault G, Duchesne G. Evaluation of surface-active agents by mechanical properties of highly filled composites [J]. Journal of Applied Polymer Science. 1977, 21: 3153-3165.
- [30] Perault G, Duchesne G. Evaluation of surface-active additives in highly filled composites by mechanical spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1974, 18: 1295-1304.

Kinds of Bonding Agents and Their Acting Mechanism for Composite Solid Propellants

LIU Xue

(Hubei Red-Star Chemical Institute, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The application, kinds of bonding agents and their acting mechanism in composite solid propellants are reviewed briefly. Several proposals to study bonding agents in the future are given.

Key words: composite solid propellant; bonding agent

· 欢 迎 订 阅 · 欢 迎 邮 购 ·

《含能材料》

《含能材料》自 1993 年创刊以来,以其良好的质量受到国内外有关方面的好评,在国内外已经享有一定声誉。美国《化学文摘》、《工程索引》、俄罗斯《化学文摘》、国内《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中国化学文献数据库》已经大量收录本刊,并已提供 Internet 网上服务。从 1997 年开始,本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)·理工 B》。

《含能材料》由中国工程物理研究院主办,其办刊宗旨是为从事高级炸药、推进剂和火药、烟火剂和火工品研究的科技人员服务。

《含能材料》的内容包括:关于含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章。

本刊为季刊,每季末月出版,向国内外公开发售。本刊单价 4.00 元,全年订价 16.00 元。

邮发代号: 62-31

联系电话: (0816) 2485362

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 301 分箱

邮 编: 621900

凡未赶上邮局订阅者,请向编辑部邮购。请在汇款单上用正楷写清您的详细地址、邮编、姓名及欲购品种、数量。现供邮购的有: ①本刊各期: 第 1~8 卷各期(1993~2000 年) 4.50 元/本。②合订本: 第 1~3 卷(1993~1995 年)精装合订本,第 4~6 卷(1996~1998 年)精装合订本 60.00 元/本。上述价目包括邮费。