

硝胺类高能复合固体推进剂的新型 键合剂——中性聚合物键合剂

A NEW BONDING AGENT FOR NITRAMINE ENERGETIC PROPELLANTS

1 前言

硝胺炸药 (HMX, RDX) 广泛地用于高能、少烟、无烟固体推进剂中。在硝酸酯增塑聚醚高能推进剂 (NEPE) 中, 硝胺所占重量分数已达 49% 左右; 而在一些少烟、无烟推进剂中, 硝胺取代 AP 成了主要的氧化剂组份。

然而硝胺与粘合剂基体间难以形成牢固的粘接, 导致推进剂在较低应力和应变水平上发生“脱湿”现象, 力学性能明显变差。人们为此设计合成了许多类型的键合剂, 试图弥补这一缺陷, 对于某些硝胺推进剂已获得令人满意的力学性能。

当有大量极性增塑剂如硝基或硝酸酯基增塑剂存在的情况下, 目前所用的大部分硝胺键合剂不能发挥满意的作用, 因而这一类推进剂的力学性能依然较差。美国 Kim 等人采用新颖的思路找到了一类新型键合剂, 即中性聚合物键合剂 (NPBA), 使硝胺类高能推进剂的力学性能得到明显的改善。

2 NPBA 的设计思路

在硝基及硝酸酯基增塑剂大量增塑的极性粘合剂体系中, 通常的键合剂由于溶解在极性浆料中而不再有效。当固体颗粒是硝胺晶体时 (如 HMX), 键合剂更不可能吸附到其表面, 因为硝胺的内聚能密度接近于粘合剂基体, 有些硝胺甚至轻度溶解于增塑剂。当硝胺固体颗粒分散于由预聚物、增塑剂和键合剂组成的液体浆料中时, 浆料中的不同分子间存在吸附竞争。为使键合剂有效, 其与硝胺的亲合性必须远大于增塑剂或预聚物。然而由于浆料极性与硝胺接近, 这个条件无法得到满足。使用碱性或酸性键合剂可以增强吸附程度, 但对含有硝基、硝酸酯基或叠氮基的粘合剂体系的固化及老化安定性极为不利, 因而是不适用的。

初步分析表明, 如果使用某些大分子物质在此类推进剂中作键合剂, 应当有下列超过小分子键合剂的优点:

- (1) 大分子的表面活性远大于小分子;
- (2) 长的大分子链上可以形成更多的吸附点, 这样显著增加了每个分子在界面上的界面能, 换言之, 一个大分子可以形成更大程度的吸附;
- (3) 大分子与浆料 (相当于溶剂) 混合的熵变值明显低于小分子;
- (4) 可以有很大的灵活性来调节大分子在浆料中的溶解特性。

综上所述,对于极性粘合剂体系中的极性硝酸颗粒而言,有效键合剂的合成依据为:

- (1) 键合剂应当是中性的聚合物,即中性聚合物键合剂(NPBA);
- (2) NPBA 每个分子应带有较多羟基,一部分和异氰酸酯反应交联,在颗粒表面形成坚韧壳体,残余部分羟基与粘合剂基体间形成主化学键;
- (3) NPBA 对硝酸颗粒应有高的亲合性;
- (4) 为得到更好的吸附,NPBA 的结构必须经过设计,使得浆料接近于 NPBA 的 THETA 溶剂(Θ 溶剂)。

在调节 NPBA 的亲合性和溶解性方面,可以借助于 Flory-Huggins 高分子溶液理论和 Hildebrand 的溶度参数概念来作为理论指南。NPBA 的溶度参数 δ_{NPBA} ,应该接近于固体颗粒,而与浆料有足够的差异,这样对于 NPBA,浆料才接近于 THETA 溶剂。NPBA 与浆料的溶度参数差异大致依据这样的原则:

$$(\delta_{\text{NPBA}} - \delta_{\text{浆料}})^2 = 0.5RT_c/V \quad (1)$$

式中 δ_{NPBA} 和 $\delta_{\text{浆料}}$ 分别为 NPBA 和浆料的溶度参数, R 为气体常数, T_c 为临界温度, V 为浆料的摩尔体积。

另一方面, NPBA 与浆料发生相分离的温度,即临界温度 T_c ,与 NPBA 的分子量之间存在关联:

$$1/T_c = 1/\Theta [1 + (1/\sqrt{x} + 1/2x)/\psi] \quad (2)$$

式中 Θ 是 THETA 温度, ψ 是残余熵, x 为 NPBA 的聚合度。

通过改变 NPBA 的单元组成和分子量,可以达到这样的情形:在高于药浆混合温度时 NPBA 能溶解在浆料中,当硝酸颗粒加入并均匀分散于浆料中后把温度降低到药浆混合温度时, NPBA 与浆料发生相分离并吸附到硝酸颗粒表面。

依据上述原则,可以找到许多满足要求的大分子,例如带有一个或多个诸如硝基、硝酸酯基、氰基、砜基、酰胺基、胺磺酰基、氰乙基酰胺基、铵盐基等基团的聚合物。Kin 等人人把丙烯腈类共聚物作为 NPBA 的首选目标,依据为:①氰基具有很高的基团摩尔吸引常数;②市售聚丙烯腈的溶度参数已知为最高,远高于 NG 的溶度参数值(见表1);③丙烯腈单体价格低廉。他们在不同分子量范围内合成出了几种丙烯腈与丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯的共聚物,溶度参数估算值为 $26 \sim 28 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$,居于硝酸和浆料之间,满足了 NPBA 的设计要求。

表1 溶度参数 $(\text{J/cm}^3)^{1/2}$

A. 估算值 ^①		B. 实测值	
HMX	33.2	PEG	25~26
NG	24.0	NC	21~28
TMETN	22.6	聚丙烯腈	30~32
BONPF/A	25.0	聚丙烯酯甲酯	21~24
		聚苯乙烯	18~19

① 采用 Hoy 和 Small 的基团吸引常数来估算。

3 NPBA 的使用效果

根据 NPBA 的具体特性, 复合推进剂的制造工艺如下:

先将键合剂在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下溶于增塑剂中, 也可用诸如丙酮或乙腈之类的活泼溶剂溶解 NPBA 后再与增塑剂相混。然后将预聚物溶入, 形成一种在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下完全均匀的浆料。在 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下加入 HMX 并搅拌, 之后开始缓慢降温至 $35\sim 40^{\circ}\text{C}$, 在 35°C 及真空条件下充分除气一段时间, 待混合完全均匀后, 加入固化剂及固化催化剂, 充分混合并除气, 最后浇注到模子里。推进剂在 45°C 下固化 3~4 天后即相当完全。

图 1 中所示为 PEG/TMETN/NP 复合推进剂的拉伸性能。这种推进剂中增塑剂与预聚物重量之比为 2.0, 填充有 40% (wt.) $2\mu\text{m}$ 的 HMX。推进剂在 170kPa 和 35% 伸长率时显示出一个模量的突变 (膝包曲线 a), 产生突变的原因是推进剂内部出现了大范围的“脱湿”, 证明这一点的有力证据是 HMX 填充的复合推进剂在出现“膝包”之后的强度低于未填充的粘合剂体系 (曲线 b)。在同样的 HMX 填充推进剂中加入 0.2% 的 NPBA (BA-20) 之后, 模量和强度得到大幅度提高, “膝包”现象也不明显了 (曲线 c)。

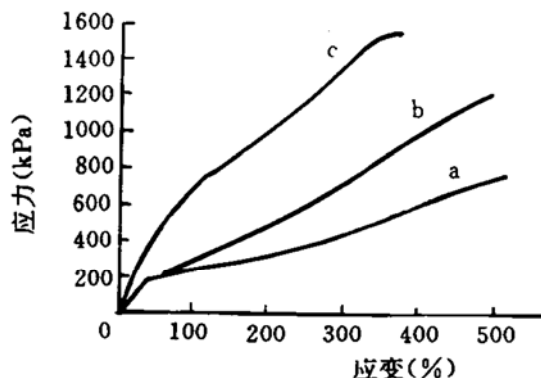


图 1 HMX 填充的和未填充的 PEG 粘合剂体系的应力-应变性能

- (a) PEG 4500, 40% HMX, $E_0 = 780\text{kPa}$ 无 NPBA (PE-43);
- (b) PEG 4500, 0% HMX, $E_0 = 520\text{kPa}$ (PE-37);
- (c) PEG 4500, 0.2% BA-20, 40% HMX, $E_0 = 1400\text{kPa}$, 达到拉伸机极限 (PE-44)

4 NPBA 的作用机理

要弄清 NPBA 带来推进剂模量及强度的增加是因为改善了硝胺/粘合剂的界面粘接, 还是因为增加了交联密度, 可分几方面探讨。

4.1 NPBA 对推进剂脱湿现象的影响

复合推进剂的脱湿过程分为两步, 第一步是在填料颗粒表面附近的粘合剂基体中应力高度集中区域形成微小空洞; 第二步是随着进一步形变, 微小空洞扩展成环绕填料的剥离, 导致填料与粘合剂基体完全脱离, 此现象即称之为“脱湿”。如果填料颗粒周围是松软的界面层, 那么推进剂将在非常低的应力下就发生脱湿, 使得模量和强度大幅度降低。由于多硝基或多硝酸酯基增塑剂能部分溶解硝胺晶体, 结果在硝胺颗粒周围形成脆弱的松软层, 引起硝胺推进剂在形变过程中的迅速脱湿。加入 NPBA 之后如果能在硝胺颗粒周围形成坚韧的包裹壳体, 那么就能够抑制硝胺在增塑剂中的溶解, 粘合剂基体中的微小空洞也就不会扩展到颗粒表面, 最终使推进剂防止了脱湿, 模量和强度得到大幅度提高。实验表明:

(1) 当推进剂中的 HMX 由粒度相近的 CaCO_3 取代时, 模量翻了两番, 说明 HMX 溶解于增塑剂是推进剂力学性能差的主要原因。而加入 NPBA 之后, 两者不再有明显的区别, 表明 HMX 溶解的问题已经得到抑制。这证明了当大多数颗粒都被一端与粘合剂化学键合的高

度交联的聚合物壳体裹住时,固体本身的化学类型不再产生明显的差别,这些壳体和固体之间也不需要十分强烈的作用。

(2) 脱湿起始是形成微小空洞,接着是环绕颗粒的剥离过程,若颗粒周围是松软层,那么脱湿主要取决于前一过程,脱湿发生时临界应力应不受粒度影响,即不同 HMX 粒度的推进剂未加 NPBA 时,其“膝包”出现的位置与形状没有明显改变。加入 NPBA 后,“膝包”形状和位置随粒度显著变化,说明这时脱湿的控制步骤变为后一过程,因为使粘合剂从固体表面脱粘所需的外加应力 σ_a 强烈地依赖于固体粒度。

$$\sigma_a^2 = 4\pi G_a E / 3r \quad (4)$$

其中, G_a 是单面积上的键的断裂能, E 为杨氏模量, r 为颗粒半径。NPBA 的加入消除了 HMX 周围的松软层,使脱湿延迟或不易发生;即使发生了脱湿,也能获得足够的应变能。

(3) 加入 NPBA 后的填料增强效果和预先包覆 HMX 的效果接近,已知用聚脲包覆 HMX 能有效抑制 HMX/粘合剂界面上的破坏,所以 NPBA 的作用部位也应该是在硝胺/粘合剂界面上。

4.2 NPBA 对交联密度的影响

NPBA 是带有很多羟基的聚合物,即使它参加了粘合剂网络的形成,也只能在网络内形成少数的高度交联区域,这些区域由非常短的链组成,近似充当着一个个多分枝的微型交联点,因此对整个粘合剂网络的交联密度影响不大。在未填充粘合剂中加入 NPBA 仅使模量和溶胀比有轻微的变化(约 10%);而在填充 HMX 的粘合剂中加入 NPBA 后,溶胀比仍无太大变化,但模量却成倍增长。显然,模量的这种增长是不能用增加了交联密度的说法来解释的。

事实上,无论填充 HMX 与否,实测的模量增长比为 2.7~3.1,与理论值相符很好。在 PEG 4500 推进剂中加入少量 NPBA 使其模量与 PEG 1450 推进剂相当,但是两者的力学性能却大相径庭。说明了光靠交联密度的增加虽可以使模量提高,但不能得到像加入 NPBA 那样的填料增强效果。

4.3 NPBA 在 HMX 上的吸附

在一定浓度的 NPBA/增塑剂溶液中加入 HMX 颗粒,在 35°C 下放置一段时间后,用红外光谱检测溶液中的 NPBA 含量,发现 NPBA 的浓度降低了,证明 NPBA 能够自动吸附到 HMX 表面上。随后与固化剂反应在 HMX 颗粒周围形成高度交联的聚合物“壳体”;加入 NPBA 后推进剂力学性能的改善归功于“壳体”增强了 HMX/粘合剂界面上的粘接,而不是由于 NPBA 使粘合剂交联密度增加了。

5 结束语

中性聚合物键合剂 NPBA 在各类含极性增塑剂的复合推进剂中反复应用,表明这是一类非常有效的硝胺键合剂。NPBA 在适当温度时从浆料中游离出来吸附在硝胺颗粒表面,在固化过程中与固化剂反应成坚韧的聚合物壳体,消除了周围的低模量层,因而使推进剂抗“脱湿”能力显著增强,模量和强度也大幅度提高。

实验证明,中性聚合物键合剂及其思路是非常成功的,具有重要的理论和实用价值。

(沈鸿宾)