

中性聚合物键合剂的分子设计和合成*

王 北 海

(湖北红星化学研究所, 襄樊, 441003)

摘 要: 中性聚合物键合剂(NPBA)是美国 Kim C S 发明的一种新助剂。它显著提高了 NEPE 推进剂的力学性能。根据有关专利和论文, 介绍了降温相分离沉积包覆的原理。归纳了 NPBA 的分子设计方法和合成条件。而且举例进行了说明。

主题词: 硝胺推进剂, 交联剂, 分子结构, 分子性质, 丙烯腈聚合物

分类号: V512.4

MOLECULAR DESIGN AND SYNTHESIS OF NEUTRAL POLYMERIC BONDING AGENT

Wang Beihai

(Hubei Red-Star Chemical Inst., Xiangfan, 441003)

Abstract: Neutral Polymeric Bonding Agents (NPBA) as new modifiers were invented by American Kim C S. The bonding agents can notably improve the mechanical properties of NEPE propellants. In this paper, the principle of phase separation for coating of the nitramine particles in the propellants as temperature decreasing was introduced, the method of molecular design and synthesis of NPBA was presented, which was described in details in some examples.

Subject terms: Nitramine propellant, Crosslinker, Molecular structure, Molecular property, Acrylonitrile polymer

1 前 言

硝酸酯增塑的聚醚 (NEPE) 推进剂, 其黏合剂由聚乙二醇 (PEG) 和高含量的极性增塑剂硝酸酯 (硝化甘油 NG 和丁三醇三硝酸酯 BTTN 等) 组成, 固体充填颗粒主要是硝胺 (HMX) 和铝粉, 也含有少量高氯酸铵 (AP)。国外推进剂化学家在采用混合硝酸酯的方法克服这种推进剂低温脆变的缺点后, 又发现常用的键合剂很容易溶解在 NEPE 推进剂的强极性黏合剂中, 很难吸附在内聚能与黏合剂相近的硝胺颗粒 (在推进剂中的含量达 50% 左右) 上,

* 本文 1994 年 9 月 9 日收到

不能改善 NEPE 推进剂的力学性能。同时,由于硝胺颗粒可稍溶解于硝酸酯增塑剂中,因此,造成黏合剂与硝胺颗粒之间的界面层软而弱,导致 NEPE 推进剂力学性能差。

增强 NEPE 推进剂中黏合剂与硝胺颗粒的界面粘接的技术途径有两条:一是用聚脲预先包覆硝胺颗粒;另一条是采用近年发明的中性聚合物键合剂(NPBA)^(1,2)。NPBA 很可能会取代预包覆法,因为它省去了麻烦的预包覆工艺,成本会显著降低,工艺安全也得到了改善。

2 NPBA 的分子设计原理

2.1 键合剂必须具备的条件

键合剂分子必须具备三个功能⁽³⁾:

- 能聚集(accumulated)在推进剂中充填的固体颗粒表面上;
- 能与固化剂发生交联反应,从而在颗粒表面上形成一个硬而韧性的外壳层;
- 能剩下足够的官能团,以形成主化学键,使黏合剂网络与上述硬壳层键合起来。

Kim C S 对 NEPE 推进剂用键合剂做了如下补充:

- 采用中性键合剂,不得呈酸、碱性,但也不要采用硝化纤维(NC),因为它溶于硝酸酯,无法实现相分离;
- 采用聚合物键合剂,不采用小分子,目的是增多颗粒表面上的作用部位数目;
- 采用半经验和半定量的分子设计法,即用降温相分离沉积包覆原理,达到实现键合的目的。

2.2 降温相分离沉积包覆原理

这是 NPBA 发明的主要点。它要求在预混药浆(submix)的温度下,药浆与 NPBA 互相溶解成为一相;但在推进剂药浆(slurry)混合的温度下, NPBA 与药浆发生相分离,并且沉积在硝胺颗粒表面上。

由高分子溶液热力学知道,药浆与 NPBA 产生相分离时要满足如下条件:

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = \Delta\delta^2 = \frac{0.5RT_c}{V_1} \quad (1)$$

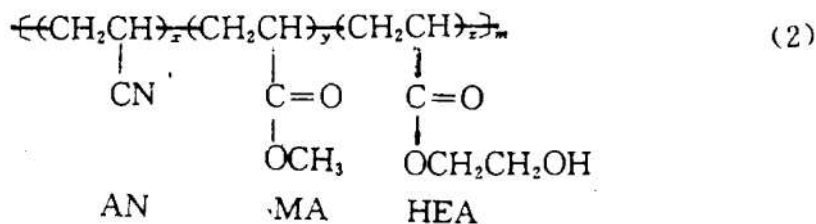
式中 δ_1 ——预混药浆的平均溶解度参数; δ_2 ——NPBA 的溶解度参数; $\Delta\delta$ ——即 $|\delta_1 - \delta_2|$;

T_c ——相分离临界温度(即推进剂药浆混合后期时的温度);

V_1 ——预混药浆的摩尔体积。

其物理意义是:如温度低于 T_c 时,则具有 δ_1 和 V_1 的预混药浆便会与具有 δ_2 的 NPBA 发生相分离;如温度高于 T_c 时,则两者互溶为一组。

Kim C S 通过调节 δ_2 值,来改变 $\Delta\delta$ 值,从而达到实现 NPBA 与药浆在指定温度下发生相分离的目的。为了达到调节 δ_2 值的目的,设计了具有如下结构的 NPBA 分子:



其中的丙烯腈还可以用丙烯酰胺、丙烯酮等代替；丙烯酸甲酯可以用其它的丙烯酸烷酯或乙烯醇酯代替；丙烯酸羟乙酯可以用其它的丙烯酸羟酯、丙烯醚醇或丙烯酰醇胺代替。

丙烯腈的溶解度参数高,为 $31.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,而丙烯酸甲酯具有低的溶解度参数,为 $21.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$;因此,调节 NPBA 的共聚比就可以方便地调节 δ_2 值。显然, NPBA 中丙烯腈含量越高, δ_2 值则越大, NPBA 便越容易与推进剂药浆发生相分离。

应当指出,式(1)应用的前提是 NPBA 的分子量为无穷大,如其分子量为有限值时,则其分子量对 T_c 的影响如下式所示:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (3)$$

$$\Phi_{2c} = \frac{1}{1 + \sqrt{x}} \quad (4)$$

式中 θ ——Flory 或 Θ 温度,即 NPBA 分子量为无穷大时的相分离临界温度;

Ψ_1 ——过剩熵参数;

Φ_{2c} ——相分离临界点时在预混药浆中所溶有的 NPBA 体积分数;

x ——NPBA 分子与预混药浆分子的摩尔体积比。

由(3)和(4)式可知:随着 NPBA 分子量的降低,则 T_c 降低,而 Φ_{2c} 增大。因此,要保证 NPBA 的功能,其必须具有足够高的分子量。

由上述可知:NPBA 的共聚比和分子量乃是决定其相分离性能的关键。

另外,为了达到在相分离后使 NPBA 分子沉积到硝胺颗粒表面上的目的,必须使 NPBA 分子对硝胺颗粒具有高的亲合性 (high affinity),因此, NPBA 的 δ_2 值应尽可能接近硝胺颗粒的 δ 值 $33.2 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$,即 NPBA 的 δ_2 值必须大于 δ_1 值,又尽量接近硝胺的 δ 值。

2.2 NPBA 分子设计的方法和步骤

- 确定预混药浆的组成 (预混药浆中预聚物 PEG 与硝酸酯增塑剂各组元之间的配比);
- 算出预混药浆的溶解度参数 δ_1 值和摩尔体积 $\bar{V}_1$ 值;
- 确定预混药浆的混合温度 T_{sub} ;
- 按 $T_c = T_{\text{sub}}$, $V_1 = \bar{V}_1$ 和所算得的 δ_1 值,代入(1)式,算出 NPBA 应具有的 δ_2 最低值;
- 根据 Kim C S 所给出的经验数值,即 $\Delta\delta$ 约为 $6.66 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ (对于 PEG/NG/BTTN 系统),修定和设计出 NPBA 应具有的 δ_2 值;
- 根据所设定的官能度和分子量,调节式(2)中的 x 、 y 、 z 单体比,经满足上述 δ_2 设计值的要求;
- 根据推进剂药浆混合温度 T_{slu} ,按下式算出所需的 NPBA 临界 x 值:

$$\frac{1}{T_{\text{slu}}} = \frac{1}{T_{\text{sub}}} \left[1 + \frac{1}{\Psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2x} \right) \right] \quad (5)$$

$$\Psi_1 = \frac{1}{2} + \frac{1 + \sqrt{x}}{x} \quad (6)$$

2.4 NPBA 分子设计举例

设预混药浆组成为: $p_i/p_0 = 2.5, 3.0, 3.5$ 和 4.0 , $\text{NG/BTTN} = 1/1$, PEG 的 $\bar{M}_n = 6000$ 。

按上述步骤 a~d, 利用表 1 中的数据, 便可计算出预混药浆的 δ_1 、 $\bar{V}_1$ 、 $\Delta\delta$ 和 NPBA 应具有的 δ_2 最低值 (如表 2 所示); 用经验值修正后得到 NPBA 的 δ_2 设计值 (表 2)。

Table 1 Solubility parameter of the components

Compound	Abbreviation	Solubility parameter (J/cm ³) ^{1/2}
Nitroglycerin	NG	24.04
Butanetrioltrinitrate	BTTN	23.42
Polyethrlene glycol	PEG	19.17
Acrylonitrile	AN	29.45
Methyl acrylate	MA	21.60
Butyl acrylate	BA	19.99
Hydroxyethyl acrylate	HEA	29.62
Hydroxypropyl acrylate	HPA	27.48

Table 2 Parameter of the submix and value δ_2 of the NPBA

Submix temperature (°C)	p_1/p_0	δ_1 (J/cm ³) ^{1/2}	$\bar{V}_1$ (cm ³ /mol)	$\Delta\delta$ (J/cm ³) ^{1/2}	δ_{2min} (J/cm ³) ^{1/2}	$\delta_{2design}$ (J/cm ³) ^{1/2}
50	2.5	22.17	224.9	2.45	24.62	28.83
	3.0	22.35	212.6	2.52	24.87	29.01
	3.5	22.49	203.8	2.57	25.06	29.15
	4.0	22.61	197.2	2.62	25.23	29.27
60	2.5	22.17	224.9	2.49	24.66	28.83
	3.0	22.35	212.6	2.56	24.91	29.01
	3.5	22.49	203.8	2.61	25.10	29.15
	4.0	22.61	197.2	2.66	25.27	29.27

Kim C S 指出^[1], NPBA 共聚比的最佳范围有两种方法表示:

- $Z/(x+y) = 0.05 \sim 0.5$, 最好 $0.05 \sim 0.3$; $y/x = 0 \sim 1.0$;
- $x > y + z$; $x=1$ 时, $y=0 \sim 0.5$, $z=0.1 \sim 0.5$ 。

本例设计选定:

- $x=1.00$, $z=0.20$, $y=0 \sim 0.30$;
- 丙烯酸酯选为 MA 或 BA;
- 丙烯酸羟酯选为 HEA 或 HPA;

d. 设定分子量为 5000。

分子设计结果如表 3 所示。

Table 3 Results of molecular design of the NPBA

Monomer ratio of the copolymer (mol)			N%		[OH] (mmol/g)		δ_2 (J/cm ³) ^{1/2}	
AN	HEA 或 HPA	MA 或 BA	MA	BA	MA	BA	MA	BA
1.0	HEA 0.20	0	18.37	18.37	2.63	2.63	29.48	29.48
		0.04	17.58	17.22	2.51	2.46	29.17	28.93
		0.08	16.85	16.20	2.41	2.31	28.91	28.41
		0.15	15.71	14.68	2.25	2.10	28.45	27.66
		0.30	13.73	12.62	1.96	1.75	27.65	26.40
	HPA 0.20	0	17.72	17.72	2.53	2.53	28.91	28.91
		0.04	16.98	16.64	2.43	2.38	28.64	28.37
		0.08	16.30	15.69	2.33	2.24	28.37	27.90
		0.15	15.23	14.26	2.18	2.04	27.96	27.20
		0.30	13.36	11.93	1.91	1.70	27.22	26.04

3 NPBA 的合成

3.1 影响共聚反应的主要因素

丙烯腈/丙烯酸酯/丙烯酸酯的共聚，是一种典型的自由基聚合反应。对于 NPBA 的作用功效来说，其共聚比和分子量是最重要的。影响 NPBA 这两个指标的主要因素是：

a. 单体种类和配比：不同单体的竞聚率不同，这里丙烯腈的竞聚率显著高于丙烯酸酯类。而且要注意，投料的单体摩尔比并不就是共聚产物的共聚比。

b. 单体浓度和溶剂：为了防止爆聚，丙烯腈的共聚反应应采用非本体法。有人建议采用以丙酮为介质的溶液/乳液聚合。由于丙酮沸点为 56℃，聚合温度控制为 60℃，藉丙酮气化和吸热，易散出聚合热，并在反应液上方有很浓的丙酮蒸气保护，可省去氮气保护。单体浓度 $[M]$ 很重要：反应速度正比于 $[M]^{3/2}$ ；产物平均聚合度正比于 $[M]^{1/2}$ 。通常，当 AN/MA/HEA=1.0/0.3/0.2 (mol) 时，丙酮用量为 100~125ml。

c. 引发剂用量：引发剂浓度 $[I]$ 必须严加控制，因为反应速度与 $[I]^{1/2}$ 成正比；产物平均聚合度与 $[I]^{1/2}$ 成反比。一般用偶氮二异丁腈 (AIBN) 作引发剂。其用量按设定分子量计算，但经验表明，设定分子量与实际分子量是相差很大的，所以引发剂用量要依试验结果调整。

d. 分子量调节剂：它能使正在增长着的大分子链上的自由基发生转移，生成稳定的自由基，但自由基总数不变。所以它只改变产物聚合度，不影响聚合速度。可选用硫乙醇 (ME) 作分子量调节剂，当然，十二硫醇或异丙醇也可以。用法上要控制其加入量和加入的时间。

e. 聚合温度: 温度高, 引发剂分解快, 总的聚合反应速度快, 链终止速度也快, 链转移机会也多了, 因此, 产物分子量降低, 分子量分布加宽。一般选为 60°C, 为此, 对反应瓶的加热、搅拌和丙酮的回流都要控制, 以减小聚合反应温度的波动。

f. 反应时间: 时间延长, 聚合产物得率高, 但因反应后期单体浓度低了, 使产物分子链短的增多, 因而分子量分布加宽, 平均聚合度下降, 支化大分子增多。一般选为 6h。

3.2 合成条件实例

Kim C S 给了三个合成 NPBA 的实例, 其合成条件如表 4 所示。

Table 4 Example of NPBA synthesis condition

NPBA	Raw material mixing rate (mol)					Synthesis condition		
	AN	MA	HEA	AIBN (g)	ME	A _c (ml)	Temp.	time
BA-25	1.0	0.3	0.1	3.0	0.05	100	60°C	6h
BA-20	0.7	0.3	0.1	2.5	0.02	125	60°C	6h
BA-4	1.0	0	0.2	3.0	0.05	125	60°C	6h

3.3 NPBA 的后处理

聚合反应结束后, 反应液由 NPBA 产物、未反应掉的单体、溶剂等组成。后处理就是将除 NPBA 以外的其它成分除去。可用甲醇作为 NPBA 产物的沉淀剂和洗涤剂, 用甲醇将溶剂和未反应掉的单体洗净。当然, 也可以选用其它沉淀剂和洗涤剂进行后处理。

参 考 文 献

- [1] Kim C S. Filler Reinforcement of Polyurethane Binder Using a Neutral Polymeric Bonding Agent. U. S. P. 4915755, 1990. 4
- [2] Kim C S. Development of Neutral Polymeric Bonding Agents for Propellants with Polar Composites Filled with Organic Nitramine Crystals. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1992, 17: 38~42
- [3] Oberth A E, Bruenner R S. Polyurethane-Based Propellants. Propellants Manufacture, Hazards and Testing, ACS 88, 1969: 110~111