

有机硅烷偶联剂在固体火箭发动机装药中应用及其作用机理综述

赵凤起 单文刚 李上文

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要 综述了硅烷偶联剂在固体推进剂中用作键合剂, 在绝热包覆层中用作添加剂和填料的表面处理剂以及在推进剂和包覆层之间用作过渡层的情况。讨论了硅烷偶联剂的作用机理、双基推进剂的粘接机理和形成过渡层的抗 NG 迁移机理。

关键词 固体推进剂 硅烷偶联剂 绝热包覆层

中图分类号 V512 O613.72

1 引言

偶联剂在固体推进剂、包覆层、绝热层等领域中的应用已越来越广泛。偶联剂的引入增加了材料界面间的粘接力, 使材料的性能获得极其显著的提高。偶联剂的种类颇多, 而有机硅烷偶联剂是用得最多的一种。

硅烷偶联剂是一类在分子中同时具有两种不同性质的反应性基团的有机硅化合物, 其化学结构一般可用通式 $YRSiX_3$ 来表示。其中 X 是与硅原子相连的水解基团, 通常是烷氧基以及卤素或酰氧基等, 水解时生成的硅醇能够与无机材料结合, 形成硅烷; R 为烷基; Y 代表可与有机聚合物进行反应的官能团, 如乙烯基、环氧基、氨基及丙烯酸酯基等。因此, 通过硅烷偶联剂能使两种不同性质的物质很好地“偶联”起来, 从而形成无机相-硅烷偶联剂-有机相的结合层, 使各类复合体系的粘接强度得到显著改善^[1]。迄今为止, 国内外文献报道的结构已知的有机硅烷偶联剂已有 100 多种, 但是, 在固体火箭发动机装药中多选用带氨基的硅烷偶联剂。

2 在固体火箭发动机装药中的应用

2.1 用作固体推进剂中的键合剂(bonding agent)

固体推进剂是高固体填充的含能高分子复合材料, 往往由于固体组分与粘接剂的界面结合不理想而出现“脱粘”现象, 使其应有的力学性能不能发挥出来, 其它性能也受到影晌。为了改进这一状况, 一些研究者^[2,3]将硅烷偶联剂用于含硝胺(AN)或高氯酸铵(AP)的固体推进剂中, 以加强填料和粘接剂之间的相互作用。

固体推进剂中的 RDX 或 HMX, 由于其表面非常光滑, 基团惰性大, 一般键合剂难于

聚集其表面,因而其键合剂的选择十分困难。1969年,Lampert^[2]率先进行了氨基硅烷涂覆 HMX 或 RDX 用于聚醚推进剂的研究。用 5% 的 N-β(氨乙基)-γ-氨丙基三甲氧基硅烷处理 HMX 和 AP,经微观检测发现,HMX 和 AP 表面有一层坚实的包覆层。据称,加入包覆剂处理后的 HMX 可改善推进剂的力学性能及燃烧性能,而 AP 的包覆结果只是提高了推进剂的燃速并保证超细 AP 不结块。另外,HMX 的包覆还可在三羟甲基乙烷三硝酸酯中进行,HMX 表面同样有一层坚实的包覆层。

Kincaid 等^[3,4]发表了一系列对 HMX 和 RDX 进行表面处理的专利。首先使硝胺颗粒在少量含有羟基的聚合物浓溶液(乙酸乙酯为溶剂)中翻滚,进行第一次涂覆,所用的聚合物有硝化纤维素、聚羟乙基丙烯酸酯或聚羟甲基丙烯酸酯。然后,将涂覆过的硝胺颗粒悬浮在碳氟类溶剂中,加入含有伯胺基或仲胺基的氨基硅烷的稀溶液。作者断言,硅烷与聚合物中的羟基发生了反应。过滤并洗涤后,将涂覆过的硝胺混入另一类能与胺反应产生羟基化合物的苯溶液中,这类化合物包括 ε-己内酯、聚羟基乙酸内酯和环氧乙烷。最后,使涂层进行固化反应。在这里,所用氨基硅烷的结构为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OR})_3$,其中 n 为 3 或 4, m 为 2 或 3, R 为甲基或乙基。据称,键合情况和推进剂的韧性得到了极大的改善。

据文献[5]报道,Russell Reed Jr. 不仅在用氨基硅烷涂覆硝胺氧化剂颗粒方面做了较多的研究,而且在用硅烷处理 AP 方面也做了大量的工作。他用氨基硅烷或带有活性基团(如羟基)的硅烷预处理 AP,改善了推进剂的力学性能、工艺性能、老化性能和熄火性能,使之具有良好的燃速可控性,并且比冲效率增加。如用乙二胺基丙基三甲氧基硅烷包覆 AP,用在 PU 推进剂中,力学性能明显提高,尤其是延伸率提高 3~4 倍,但燃速压力指数也增加了 195%。Markin 等用硅烷浸涂 AP,发现 A_{1100} (γ-氨丙基三乙氧基硅烷)和 A_{174} (甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷)能改进 CTPB-环氧-AP 推进剂的力学性能。法国专利也研究了多种硅烷偶联剂在 PU 和 CTPB 推进剂中的作用。此外,在 HTPB 为粘接剂的混合炸药中,也使用了硅烷偶联剂,这预示硅烷类化合物有可能作为 HTPB 推进剂的有效键合剂,包括单独使用或与其它键合剂组合使用。

2.2 用于包覆层或绝热层中

近年来,随着战术导弹技术的发展,对固体火箭发动机装药的绝热包覆层提出了越来越高的要求,不仅需要满足粘接性能、力学性能、相容性能、贮存性能等常规要求,而且还需要满足抗溶剂迁移、耐烧蚀和少烟的要求。硅烷偶联剂不仅可用作包覆层或绝热层中的粉状填料或纤维的表面处理剂,而且亦可用作包覆剂中的特殊添加剂如增粘剂、交联剂等,在绝热包覆技术中展示了广阔的应用前景。

粉状填料或短切纤维是高性能绝热包覆层的重要组成部分。但是,由于某些填料与包覆层基材的粘附性较差,甚至难于同基料混合均匀,使其应用受到了限制。通过用硅烷偶联剂对填料进行预处理,可改变填料的表面特征,使其能够和基材发生所需的化学或物理作用,进而改进包覆层的某些重要性能。我们在研究硅橡胶包覆层配方时,对粉状填料和高硅氧短切纤维用 KH-550 或 KH-570 进行了处理,结果表明:经过预处理的填料加入硅橡胶包覆剂中,能够使硅橡胶的抗拉强度比含未处理填料的硅橡胶抗拉强度增加 1MPa 左右,硅橡胶与双基或改性双基推进剂的粘接性能也得到了提高。文献[6]报道了用带氨

基的硅烷偶联剂浸渍玻璃(毛状的、箔状的或球状的)、石棉(片状或粉状)、石棉纤维或二氧化硅纤维等填料并添加于硅酮弹性体包覆材料中进行配方研究的结果。

硅烷偶联剂作为特殊添加剂对于包覆剂的使用期、固化、粘接质量、力学性能都有着直接的影响。据文献[7,8]报道,改性的氨基硅烷偶联剂 B8-3 由于可做底涂剂使用,而且能使 DB 或 HMX-CMDB 推进剂和硅橡胶实现粘接,因此在硅橡胶包覆剂中添加该偶联剂,可保证硅橡胶和推进剂的粘接可靠性,因为 B8-3 可起到促进硅橡胶“自粘”的作用,同时,B8-3 分子结构上的三乙氧基基团直接和硅橡胶的羟基交联,影响着硅橡胶包覆层的力学性能。实验证明,B8-3 和交联剂以及固化催化剂的合理匹配能够使硅橡胶包覆层材料的抗拉强度和粘接强度达到极大值。

硅烷偶联剂的使用方法通常有两种:一种是预处理法,一种是直接掺混法。文献[9]中,研制的用于燃气发生器的三元乙丙橡胶(EPDM)绝热层,就采用了直接掺混 Si-69 硅烷偶联剂的方法。预处理法需将硅烷偶联剂配制成溶液,以使其与处理表面充分接触。溶剂一般优先选用乙醇和异丙醇。有时,也有偶联剂直接浸渍填料。直接掺混法往往以有机基体聚合物质量的 1% 作为基准,根据使用效果来确定最终使用量。文献[9]中 Si-69 使用量为 EPDM 的 1% ~ 3%。

2.3 用作粘接过渡层或阻挡层

固体推进剂药柱包覆的实质是实现包覆材料的可靠粘接,只有包覆层和推进剂之间形成良好的粘接,并且有足够的粘接强度,才能保证发动机装药在贮存或燃烧过程中,包覆层承受各种应力作用时不发生脱粘现象,否则将会引起发动机工作失败,严重时甚至发生爆炸事故。对于难粘包覆层,一条重要的途径就是采用粘接过渡层。据文献[10]报道,带侧氨基的三烷氧基硅烷可形成粘接牢固的粘接过渡层。这种偶联剂的分子式为 $R'HNCH_2CH_2CH_2Si(OR_3)_3$, 其中 R 是甲基或乙基, R' 可以是 H、 $-CH_2CH_2NH_2$ 或 $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ 。用该偶联剂作过渡层的装药在 $-70 \sim +63^\circ\text{C}$ 贮存时包覆层不脱开,经几个月检查未发现硝化甘油(NG)扩散到包覆层中。

设立阻挡层是防止 NG 迁移,提高发动机装药使用寿命的重要措施。有些硅烷偶联剂可形成阻挡 NG 迁移的较理想阻挡层。文献[11]提及了由氨基硅烷和环氧聚合物组成的阻挡层。氨基硅烷的分子式为 $RNHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$, 分子量为 2000, 其中 R 为聚酰胺大分子基团,这种聚酰胺骨架的重要特点是氨基封端,大分子链很柔顺,能经受高压高温发动机壳体膨胀产生的应力。将上述材料涂覆于 NG 高度增塑的聚氨酯推进剂 VTG-5A 上,在相对湿度为 30% ~ 50% 下做剥离试验,破坏都发生在推进剂内,说明阻挡层与推进剂粘接牢固。带有阻挡层的推进剂在室温下贮存一个月,把阻挡层剥下来,用傅利叶转换红外光谱及衰减全反射技术分析阻挡层,NG 吸收量仅在 1% 以下,说明该阻挡层具有良好的阻挡作用。

3 有机硅烷偶联剂的作用机理

3.1 一般作用机理^[1]

有机硅烷偶联剂在两种不同性质的材料之间的界面作用机理已有不少研究,提出了化学键合理论、可逆平衡理论和物理吸附理论等。其中,化学键合理论在大多数场合能够

较好地解释有机硅烷偶联剂同无机材料之间的作用。

根据这一理论,认为有机硅烷偶联剂首先通过空气中或材料上的水分引起水解生成硅醇并脱水缩合形成低聚物,这种低聚物中的硅醇具有反应性,能够与无机材料化学结合,或是吸附在表面,提高与无机材料的亲合性。另一端的 Y 是通过碳原子与硅相连的具有反应性的有机官能团。该反应官能团可与有机聚合物进行化学反应,或者具有亲合力,其作用机理如图 1 所示。

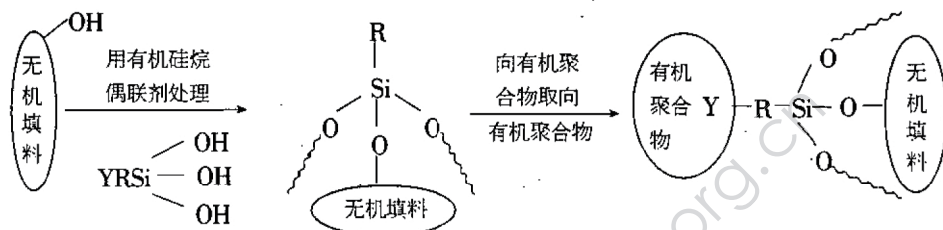


图 1 硅烷偶联剂的作用机理

Fig.1 Action mechanism of silane coupling agent

由此可见,有机硅烷偶联剂同无机填料的结合,是从硅烷低聚物与无机材料表面的羟基作用开始的。所以对于表面具有羟基的无机材料,硅烷的作用效果较好。值得注意的是,在结构通式 $YRSiX_3$ 中,不同的 X 基团将影响有机硅烷偶联剂的水解速度,从而影响其与无机材料表面的偶联效果。

3.2 与双基系推进剂的粘接机理

双基系推进剂主要由硝化棉(NC)、NG 以及其它添加物组成。NC 中未被硝化的羟基是双基系推进剂中能够与偶联剂形成化学键并对粘接起作用的活性基团。能与 NC 上的羟基发生反应的基团有: 甲氧基、乙氧基、酰氯、酸酐、异氰酸酯等。有机硅烷偶联剂的可水解基团 X 能和 NC 上的羟基发生化学反应,这是其能具有粘接能力的本质。我们用某硅烷偶联剂处理推进剂的表面时,推进剂表面出现明显的变色反应,用该偶联剂滴加到 NC 中时,NC 亦有淡红色显色反应发生,这说明偶联剂已和 NC 中的羟基发生了化学反应。文献[10]有同样的看法。硅烷偶联剂与推进剂和硅橡胶包覆剂的粘接机理如图 2 所示^[12]。

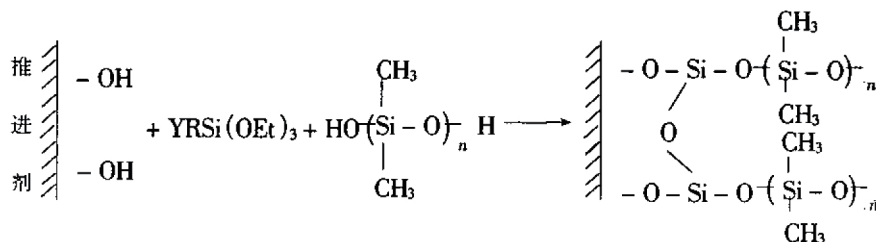


图 2 硅烷偶联剂与推进剂和硅橡胶包覆剂的粘接机理

Fig.2 Bonding mechanism of silane coupling agent with propellant and silicone coating

此外,根据酸碱作用理论,NC中的羟基可与电负性较大的原子或基团形成氢键而呈现酸性。Y部分带有 $-NH-$ 或 $-NH_2$ 基团的硅烷偶联剂一般呈现碱性,这些基团也能较好地与羟基发生键合作用。

3.3 过渡层抗NG迁移作用机理^[13]

NG向装药包覆层的大量迁移,是一个非常严重的问题,它直接关系到发动机装药的使用寿命。因此,国内外研究者对NG的迁移现象都十分重视并进行了广泛深入的研究。NG迁移的机理主要有扩散作用假说、极性作用假说和化学位梯度假说等。

一般来说,低极性或电子接受特性强的聚合物对迁移的阻碍作用较强:体型结构比线型结构聚合物对NG的迁移抑制作用要强得多;与NG的溶解度参数相差大,结晶度高或交联密度大的致密性聚合物使NG迁移量小,因为交联点多和结晶度高妨碍NG的物理迁移。

有机硅烷偶联剂在推进剂的表面经水解生成硅三醇并脱水缩合成体型聚硅氧烷,按照聚硅氧烷的特点,该聚合物具有低的极性、体型结构、与NG的溶解度参数相差大(NG是极性物质)、交联密度高,故而NG的迁移量极小。经浸渍法测定^[12],在硅橡胶或硅树脂的阻碍下,NG的迁移量仅在1%左右。

3.4 氨基的作用

在固体火箭发动机装药中多选用带 $-NH-$ 或 $-NH_2$ 的硅烷偶联剂,这说明该类偶联剂对NC、硝胺推进剂表面确实起到了其特有的作用。

庞瑶华^[13]利用FTIR原位测定研究了碱性硅烷偶联剂的自缩合反应。结果表明:偶联剂分子上的 $-SiOR$ 基团发生的自缩合反应,在热力学上是自发的,但一般情况下,反应速率很低,活化能较大。氨基碱性基团对硅氧烷基团的自缩合反应有催化作用,所以含碱性基团的硅烷偶联剂因自催化作用在常温下自缩合速率就很大,自缩合反应形成有柔韧性的物质,从而提高了界面的粘接力。而中性的硅烷偶联剂的自缩合反应速率很慢,短时间内难于形成强有力的粘接作用,这可能是发动机装药多采用氨基硅烷的一个重要原因。

4 结束语

有机硅烷偶联剂出现于1940年,人们在研究玻璃纤维增强塑料中的玻璃纤维与有机聚合物的理论时,开发了硅烷偶联剂的应用技术。至今,硅烷偶联剂在复合材料、涂料、胶粘剂等领域的应用越来越广泛。

值得注意的是,应用于火箭发动机装药中的硅烷偶联剂多选用带氨基的偶联剂,这种偶联剂具有较高的反应活性,但是有的偶联剂碱性太大,因此在使用时要对其进行改性。事实上,在发动机装药中使用的硅烷偶联剂多采用 $H_2N(CH_2)_nNH(CH_2)_mSi(OR)_3$ 类型。

参 考 文 献

- 1 Plueddemann E P 著. 硅烷和钛酸酯偶联剂. 梁发思, 谢世杰译. 上海: 科学技术出版社, 1987.
- 2 Lampert B B. USP 3 981 264.
- 3 Kincaid J F. USP 4 350 542.
- 4 Kincaid J F. USP 4 288 551.
- 5 易谋键等. 键合剂在固体推进剂中的应用及其作用机理. 火炸药, 1990(1): 38 ~ 45
- 6 Ger. offen 225742.
- 7 赵凤起等. 硅橡胶包覆层材料的增强研究. 推进技术, 1994(4): 77 ~ 83
- 8 赵凤起等. 硅橡胶包覆剂固化性能研究. 兵工学报(火化工分册), 1994(2): 28 ~ 32
- 9 李素华. 燃气发生器绝热层和衬层的研制(待发表).
- 10 AD-D004659/6.
- 11 李一苇. 国外火炸药情报研究(待发表).
- 12 鲍冠苓等. 硅橡胶包覆层的研究. 包覆层专业会议论文, 西安, 1988.
- 13 赵凤起, 王新华. 双基推进剂装药包覆层间硝化甘油迁移及抑制. 固体火箭技术, 1993(2): 69 ~ 73
- 14 庞瑶华, 孙沈良. 氨催化硅烷偶联剂反应机制的 FTIR 原位测定研究. 热固性树脂, 1993(1): 59 ~ 62

A REVIEW ON SILANE COUPLING AGENTS USED IN SOLID ROCKET MOTOR CHARGES AND THEIR ACTION MECHANISM

Zhao Fengqi Shan Wengang Li Shangwen

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065)

ABSTRACT The application research of silane coupling agents is reviewed, including their use as bonding agents in solid propellant, as additives or surface modifiers in inhibiting or insulating materials and as intermediate layers between the insulating layer and propellant charge. The general action mechanism of silane coupling agents, the bonding mechanism of silane coupling agents with DB propellant, and the prevention role of forming an intermediate layer from NG migration are discussed as well.

KEYWORDS insulator coating, silane coupling agent, solid propellant.