

编者按: 自Hermann Staudinger于1920年发表《论聚合》以来, 高分子学科已走过百余年发展历程, 并对其教育教学提出了新的要求。高分子教育教学不仅需扎实依托四大化学基础理论, 还需突出其结构-性能-加工-应用的一体化特点。当前, 高分子化学、高分子物理等课程不断发展, 教学内容和方法日益丰富。《大学化学》特组织“高分子教育教学”专刊, 收录了24篇高质量稿件, 涵盖理论教学、实验设计、学科交叉与前沿科普等方面, 旨在推动高分子课程体系的创新发展, 提升教学质量, 服务新时代高分子人才培养。

固体推进剂中的维生素: 中性大分子键合剂的可控合成

王振华*, 冯浩洋, 邵晓阳, 范文如

西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710072

摘要: 复合固体推进剂是一种固体颗粒(氧化剂及金属燃料)填充高分子聚合物(粘合剂)的复合材料, 是导弹、空间飞行器的各类固体发动机的动力源。本实验教学针对固体推进剂在载荷下容易发生“脱湿”, 即粘合剂与填料表面之间分离, 界面作用受到破坏的情况, 通过可控自由基聚合设计了结构规整、分子量及组成可控的新型中性大分子键合剂, 通过核磁氢谱及凝胶渗透色谱系统表征了其分子结构。本综合实验教学不仅加深了学生对固体推进剂领域的理解, 提升了学生对于前沿高分子化学的基本原理及方法的认知, 而且训练了学生的实验操作技能、大型仪器使用能力和结果分析能力, 实现了前沿科学研究与国家重大需求在人才培养的结合。

关键词: 固体推进剂; 大分子键合剂; 可控自由基聚合; 界面作用

中图分类号: G64; O6

Vitamins in Solid Propellants: Controlled Synthesis of Neutral Macromolecular Bonding Agents

Zhenhua Wang*, Haoyang Feng, Xiaoyang Shao, Wenru Fan

Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China.

Abstract: Composite solid propellant, serving as the propulsion source of various solid engines in missiles and space vehicles, consist of solid particles (oxidizer and metal fuel) embedded in polymer matrices (binders). This experimental teaching module addresses the challenge of “dewetting” under load in solid propellants, where adhesive and filler separation occurs, compromising interfacial interactions. Through controlled radical polymerization, a well-defined neutral macromolecular bonding agent with controlled molecular weight and composition was synthesized. Its molecular structure was characterized using hydrogen nuclear magnetic spectroscopy and gel permeation chromatography system. This comprehensive experimental teaching not only deepens students' understanding of solid propellant technology, but also enhances their awareness of fundamental principles and methodologies in the field of cutting-edge polymer chemistry. Furthermore, it cultivates students' experimental operation skills, proficiency with sophisticated instrumentation, and capability in result analysis, bridging cutting-edge scientific research with the national imperative for talent development in critical technological domains.

收稿: 2024-01-02; 录用: 2024-02-29; 网络发表: 2024-04-07

*通讯作者, Email: iamzhwang@nwpu.edu.cn

基金资助: 陕西省自然科学基金基础研究计划(2024JC-YBMS-294); 西北工业大学研究生培养质量提升工程(05150-W210101)

Key Words: Solid propellant; Macromolecular bonding agent; Controlled radical polymerization; Interfacial interactions

复合固体推进剂是一种固体颗粒(氧化剂及金属燃料)填充高分子聚合物(黏合剂)的复合材料,是导弹、空间飞行器的各类固体发动机的动力源。由于固体推进剂在生产、贮存、运输和使用过程中会承受巨大应力以及温度变化导致的热应力,因此需要具备良好的力学性能。在固体推进剂体系中,固体颗粒与粘结剂的混合主要依靠物理化学吸附作用,在一定的载荷作用下,容易发生“脱湿”,即粘结剂与填料表面之间分离,吸附作用受到破坏^[1-4]。所以当固体推进剂的主要成分(即粘结剂和固体物质组分)固定之后,各相材料的界面结合情况即为影响推进剂力学性能的重要因素。往往需要加入适当的键合剂,增强固体填料与粘结剂基体的界面粘结,改进材料整体力学性能。

为改善粘结剂与固体填料之间界面作用,键合剂必须具有两种官能团,即与固体填料颗粒表面发生化学作用或物理作用的官能团,以及与推进剂母体发生化学作用,从而进入粘结剂交联网络的官能团。在含有硝铵填料、极性硝酸酯增塑剂的复合推进剂中,小分子键合剂易溶于极性硝酸酯中,不能吸附到硝铵颗粒表面,不能实现有效键合。针对此类推进剂, Kim等研究者发明了中性聚合物键合剂(NPBA)^[5], NPBA分子结构中有两种活性基团,一种基团通过氢键作用或化学键作用与黏合剂基体连接,另一种基团通过与填料之间的物理或化学作用吸附在其表面,键合剂充当了固体填料和黏合剂之间的“分子桥”,从而增强了界面粘结,改善了推进剂的力学性能^[6-11]。

由于课程设置的原因,本科生对固体推进剂中的组成,尤其是微量组分缺乏了解,缺乏对大分子键合剂合成、结构等表征测试的实践应用。考虑到固体推进剂的力学性能直接面向国家重大需求,本实验将前沿科学研究与国家重大需求结合并转化为综合化学实验,以含氰基小分子及丙烯酸羟乙酯为单体,通过可控自由基聚合技术合成制备了一系列组成、分子量、拓扑结构可控的中性大分子键合剂,以高分子化学综合实验的形式,引入至本科生人才培养体系中,以基础学科的前沿研究促进实验教学,以教学辅助科研创新,推动科研与教学的密切联系。我们对实验进行了合理的设计,原料易得,实验操作简单,反应条件绿色温和,实验现象明显,学生可通过现象来直观地判断进展,更易激发学生的热情。该实验锻炼了学生加热、搅拌和烘干等基本实验技能,将可控自由基聚合的原理与方法、中性大分子键合剂结构表征融为一体,使本科生建立“合成-表征-应用”的科研思维模式,使实验具有更强的操作性、综合性和前沿性;此外,该实验梳理了可控自由基聚合的知识点,实验所涵盖的高分子化学、有机化学、分析化学和固体推进剂等基础化学课程与工程领域的交叉相融有利于学生将理论与实践相结合,极大提升了本科生对国家重大需求与基础科学研究紧密联系的认识。

1 实验教学安排

本综合化学实验适合开设于大三下至大四上学期,需要28学时完成,可2-3人分组开展实验;也可作为大二学生的研究性实验,每组4人,组内再分为2人一组的组,明确分工和组内协作。在实验前,学生应查阅相关文献,提前了解可控自由基聚合的基本原理,以及核磁(NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)等测试的内容,回顾搅拌、萃取等基本实验操作的内容,实验结束后每组进行实验汇总与讨论,总结结果并分析与处理数据。本实验可分模块进行实验教学,根据不同课时需求选择不同的模块进行教学,灵活机动。这种模块化教学方式既注重对理论知识的讲解,又重视理论和实践的结合,学生可以创造性地提出自己的想法,以研究任务驱动学习,以模拟科学研究的方式开展实验教学,提升了综合实验的高阶性和创新性,为建设一流课程提供了核心的要素。

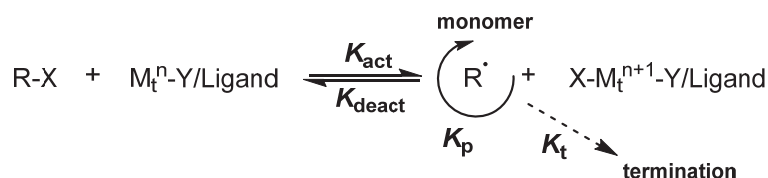
2 实验部分

2.1 实验原理

目前,最常用的可控自由基聚合(CRP)包括可逆-加成断裂转移聚合(RAFT),原子转移自由基聚

合(ATRP), 反应平衡如下图1所示, 利用增长自由基与各类休眠种之间的平衡, 抑制双基终止、大幅提升自由基的寿命, 从而控制聚合物的分子量、分子量分布和末端活性^[12]。这种聚合技术允许带有活性端基的聚合链同时生长, 产生分子量分布窄的聚合物, 并且活性端基赋予了聚合物链二次链生长的潜力。通过可控聚合反应得到的聚合物链, 可以作为大分子链转移剂, 常用于合成具有不同单体链段结构的功能型多嵌段共聚物^[13]。

ATRP:



RAFT:

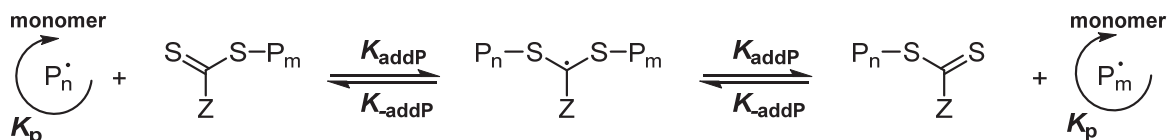


图1 可控自由基聚合的反应平衡机理

本实验主要以RAFT嵌段聚合为技术路线。一般而言, RAFT聚合体系主要包括引发剂、链转移剂、单体、溶剂四种组分。2-(丁基三硫代碳酸酯)丙酸(BTPA)作为一种常用的RAFT试剂, 可以有效地控制丙烯酸酯类单体的自由基聚合。使用BTPA作为RAFT试剂, 合成了大分子链转移剂, 活性端基可以用于嵌段聚合时接入多种单体。

2.2 实验试剂

3-羟基丙腈(Aladdin), 丙烯酰氯(Aladdin), *N,N*-偶氮二异丁腈(AIBN, Aladdin), 三乙胺(TEA, Aladdin), 丙烯酸羟乙酯(HEA, Macklin), 二氯甲烷(DCM, Macklin), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, Macklin), 2-(丁基三硫代碳酸酯)丙酸(BTPA, 德国Sigma公司), 以上试剂均为分析纯。

2.3 实验仪器

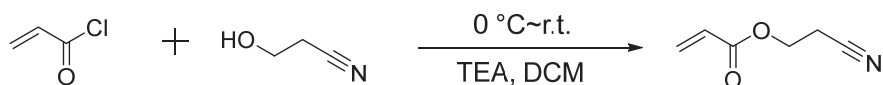
实验所需仪器: 电子天平, 100 mL圆底烧瓶, 50 mL Schlenk瓶, 集热式恒温油浴锅, 磁力搅拌器, 电热鼓风干燥箱, 真空干燥箱, 旋转蒸发仪(V10, 德国IKA公司)。

表征所需大型测试仪器: 通过核磁共振谱仪(500 MHz, 德国Bruker公司)技术研究聚合反应单体转化率及中性大分子键合剂的分子结构; 凝胶渗透色谱(1260 Infinity II, 美国Agilent公司)研究表征中性大分子键合剂的分子量及分子量分布。

2.4 实验步骤

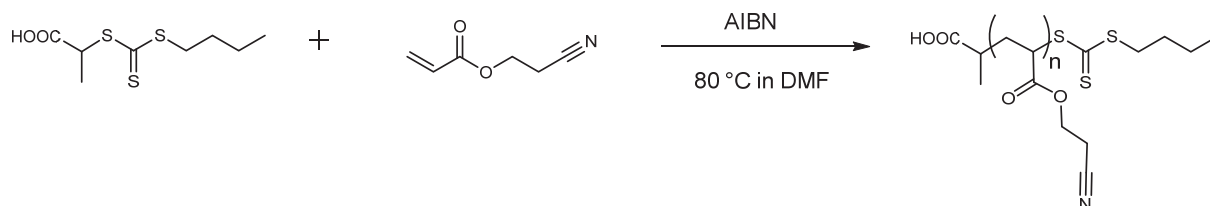
2.4.1 丙烯酸氰乙酯(AACE)的合成

向内置搅拌子的100 mL单口圆底烧瓶中依次加入DCM (30 mL)作为反应溶剂, TEA (5.566 g, 0.055 mol)作为缚酸剂, 3-羟基丙腈(3.55 g, 0.05 mol), 在冰水浴条件下, 缓慢滴加丙烯酰氯(4.525 g, 0.05 mol), 滴加完成后反应两小时。反应结束后, 体系使用饱和碳酸氢钠溶液洗涤产物, 分液后留下层有机层, 重复数次后, 使用无水硫酸镁干燥。过滤, 收集滤液, 减压旋转蒸发浓缩, 表征产物结构。



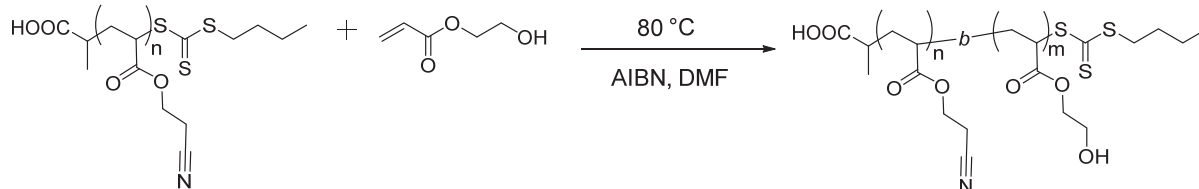
2.4.2 嵌段型中性大分子键合剂的合成

大分子链转移剂的制备：向内置搅拌子的50 mL Schlenk瓶中依次加入DMF (30 g), AACE (12.5 g, 0.1 mol), BTPA (0.298 g, 0.00125 mol)作为链转移剂(CTA), AIBN (0.033 g, 0.0002 mol)作为引发剂。使用玻璃塞密封, 向体系中鼓入氮气25 min后, 80 °C油浴下反应。反应进行6 h后每2 h抽取0.5 mL体系中的产物进行核磁谱图分析, 监控聚合反应进程; 待单体转化率高于95%后停止反应, 放置至室温后。将产物在水:甲醇 = 1:1的混合溶液中沉降, 重复三次后, 抽滤后得到大分子链转移剂, 在80 °C真空烘箱中干燥过夜除去甲醇和水。



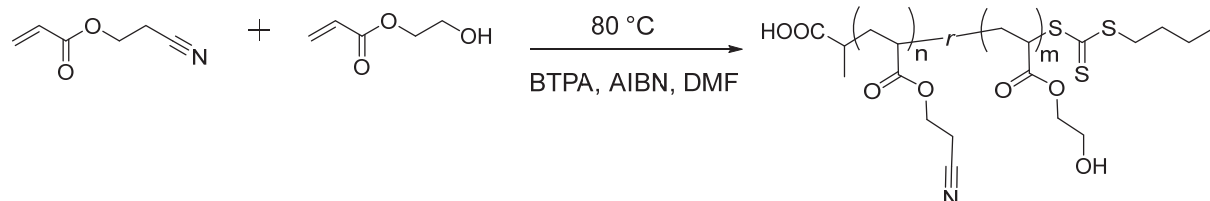
嵌段共聚物的合成：向内置搅拌子的50 mL Schlenk瓶中依次加入DMF (20 mL), 大分子链转移剂(8.1 g, 0.001 mol), HEA (2.32 g, 0.02 mol), AIBN (0.033 g, 0.0002 mol)作为引发剂。使用玻璃塞密封, 向体系中鼓入氮气25 min后, 80 °C油浴下反应。反应进行12 h后每2 h抽取0.5 mL体系中的产物进行核磁谱图分析, 监控聚合反应进程; 待单体转化率高于95%后停止反应, 放置至室温后。将产物在水:甲醇 = 2:1的混合溶液中沉降, 重复三次后, 抽滤后得到嵌段共聚物, 在80 °C真空烘箱中干燥过夜除去甲醇和水。

嵌段型中性大分子键合剂II的合成方法与上述相似, 调整AACE用量为7.81 g, 0.0625 mol, 大分子链转移剂的用量仍为0.001 mol, HEA用量为5.80 g, 0.05 mol。主要聚合反应涉及的试剂用量配比及聚合结果均汇总在表1中。



2.4.3 无规型中性大分子键合剂的合成

向内置搅拌子的50 mL Schlenk瓶中依次加入DMF (20 mL), AACE (7.50 g, 0.06 mol), HEA (6.96 g, 0.06 mol), BTPA (0.238 g, 0.001 mol)作为链转移剂, AIBN (0.033 g, 0.0002 mol)作为引发剂。使用玻璃塞密封, 向体系中鼓入氮气25 min后, 80 °C油浴下反应。反应进行12 h后, 在氮气氛围下每2 h抽取0.5 mL反应物进行核磁谱图分析, 监控聚合反应进程; 待单体转化率高于95%后停止反应, 放置至室温后。将产物在水:甲醇 = 1:1的混合溶液中沉降, 重复三次后, 移除上清液, 在80 °C真空烘箱中干燥过夜。



2.4.4 中性大分子键合剂分子结构表征

合成过程中取样检测：自由基聚合反应过程应当保证惰性气氛, 取样时应当注意保持反应瓶密封, 向反应瓶中鼓气避免空气进入反应瓶中, 使用针管抽取少量样品待用。

单体转化率计算：通过核磁氢谱(¹H NMR)确定单体转化率, 取适量样品(5–10 mg)溶于DMSO-*d*₆

(0.5 mL), 对得到的氢谱进行分析, 如图2所示, 对6.0–6.5 ppm处代表双键的核磁峰进行积分, 积分记为A, 位于~4.3 ppm处代表亚甲基的核磁峰积分记为B, 在丙烯酸氰乙酯中双键和亚甲基的氢谱峰值比为3:2, 因此单体转化率 $conv. = (B-2A/3)/B\%$ 。单体转化率计算可以有效监控聚合反应, 及时猝灭聚合反应, 实现较高的单体转化率。

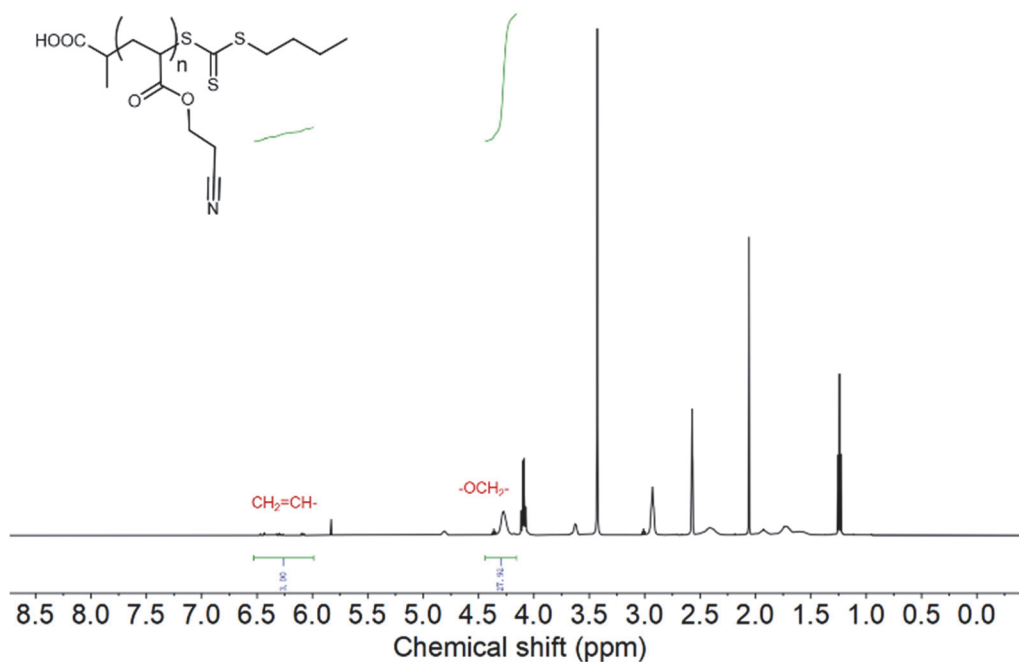


图2 聚合反应的单体转化率计算

中性大分子键合剂分子量及分布表征: 取适量纯化后的聚合产物(~10 mg)溶解在色谱级四氢呋喃溶液(2 mL)中, 测试前使用聚甲基丙烯酸甲酯的标样进行校正, 淋洗液为四氢呋喃, 流速为 $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在测试软件中选中凝胶色谱测试结果中的出峰位置, 分析峰值数据得到聚合物分子量和分子量分布, 并导出测试结果, 使用Origin绘图软件进行绘图处理。

3 结构与讨论

3.1 丙烯酸氰乙酯(AACE)结构表征

通过核磁氢谱对合成产物进行表征, 如图3所示, 化学位移在5.8–6.6 ppm之间有三个峰, 积分比为1:1:1, 归属于乙烯基上的三个氢; 化学位移在4.0–4.5 ppm之间存在一个积分值为2的峰, 对应了烷氧基 $-\text{OCH}_2-$ 上的2个氢; 化学位移在2.5–3.0 ppm之间存在一个积分值为2的峰, 对应亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的2个氢。从核磁氢谱来看, 学生们成功制备了丙烯酸氰乙酯, 除了有少量二氯甲烷残余外, 无其它任何杂质, 待进一步干燥处理可直接用于中性大分子键合剂的合成与制备。

3.2 中性大分子键合剂的结构表征

3.2.1 嵌段型中性大分子键合剂

通过核磁氢谱监控聚合反应体系, 从图4a的氢谱可以看出, 位于5.8–6.6 ppm处代表乙烯基峰几乎消失, 这表明大部分丙烯酸氰乙酯单体在聚合反应中转化。进一步使用凝胶色谱表征纯化后的产物, 图4b凝胶色谱的结果表明, 大分子链转移剂的数均分子量为8100, 分子量分布为1.18, 分子量分布越接近1, 表明分子量分布越窄, 聚合反应的控制性越好。这些结果表明学生们通过RAFT聚合反应合成了结构明确的大分子链转移剂, 可以用于下一步的嵌段聚合反应。

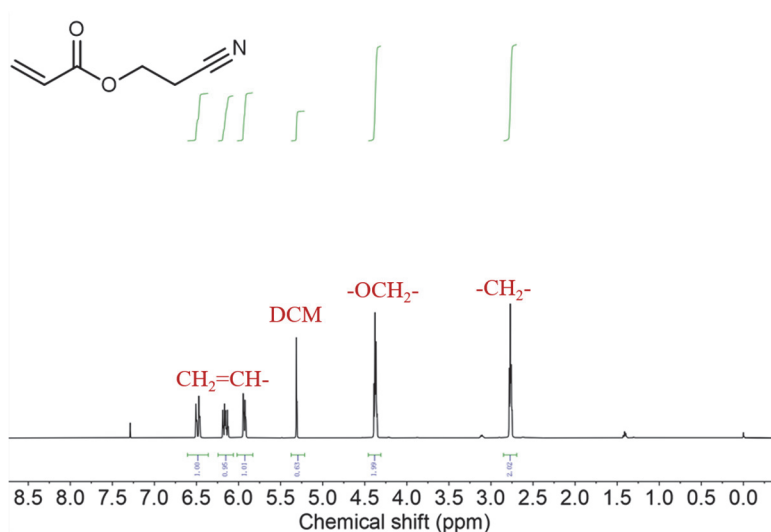


图3 丙烯酸氰乙酯的化学结构及核磁氢谱分析

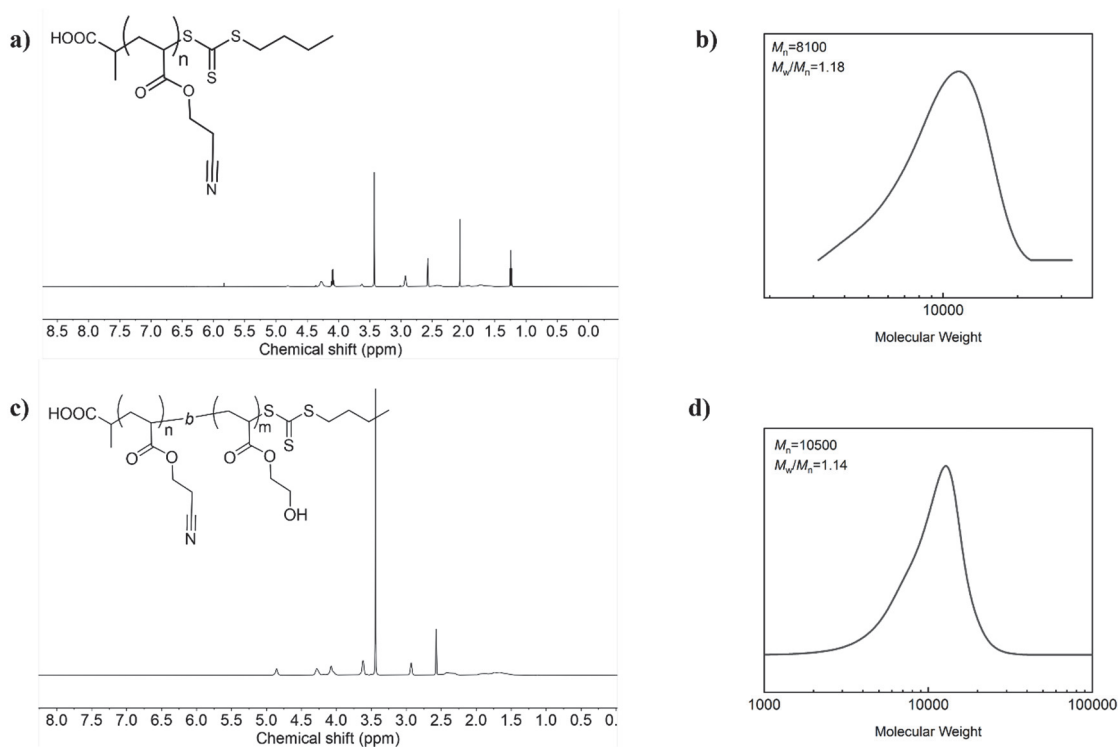


图4 嵌段型中性大分子链转移剂I的结构表征

(a) 大分子链转移剂的氢谱; (b) 大分子链转移剂的凝胶色谱图; (c) 大分子链转移剂I的氢谱; (d) 大分子链转移剂I的凝胶色谱图

进一步地, 通过核磁氢谱监控嵌段聚合反应进程, 图4c氢谱未见明显的5.8–6.6 ppm 处的乙烯基峰, 这表明嵌段聚合反应已经消耗掉了大部分的丙烯酸羟乙酯单体。且氢谱中的峰均表现为较宽的聚合物峰, 位于4.80 ppm附近新的聚合峰可以证明丙烯酸羟乙酯单体顺利转化为大分子链。使用凝胶渗透色谱对嵌段型中性大分子链转移剂进行结构表征, 图4d凝胶色谱中表明最终聚合产物的数均分子量为10500, 分子量分布为1.14, 这表明大分子链转移剂具有高链端保真性, 在嵌段聚合中进行了可控的链增长, 实现了聚合物中氰基和羟基含量比例的精确控制, 最终合成了结构和分子量可控的

嵌段型中性大分子键合剂I。

3.2.2 嵌段型中性大分子键合剂II

通过核磁氢谱监控聚合反应体系，从图5a的氢谱可以看出，位于5.8–6.6 ppm处代表乙烯基的峰几乎消失，这表明大部分丙烯酸酯单体在聚合反应中已经消耗结束。进一步使用凝胶色谱表征纯化后的产物，图5b凝胶色谱的结果表明，大分子链转移剂的数均分子量为5800，分子量分布为1.22，分子量分布越接近1，表明分子量分布越窄，聚合反应的控制性越好。

使用核磁氢谱监控嵌段聚合反应，对比图5a中的氢谱，新出现的聚合物峰可以归于丙烯酸羟乙酯单体的嵌段聚合反应，位于5.8–6.6 ppm处代表乙烯基的峰几乎消失，这表明大部分丙烯酸羟乙酯单体在聚合反应中已经完全反应。进一步使用凝胶色谱表征纯化后的嵌段聚合物，图5d凝胶色谱中表明大分子键合剂的数均分子量为9400，分子量分布为1.22，这表明大分子链转移剂在嵌段聚合中进行了可控的链增长，将聚合物中氰基和羟基含量比例控制为约1 : 1，最终合成了结构和分子量可控的嵌段型中性大分子键合剂II。

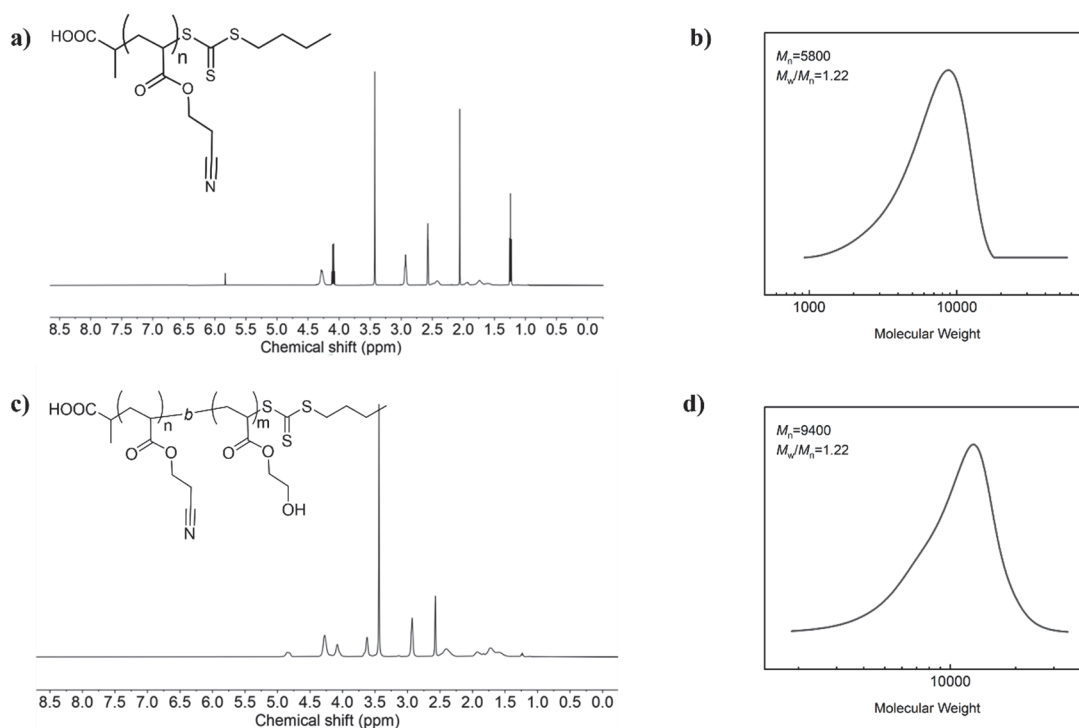


图5 嵌段型中性大分子键合剂II的结构表征

(a) 大分子链转移剂的氢谱；(b) 大分子链转移剂的凝胶色谱图；(c) 大分子键合剂II的氢谱；(d) 大分子键合剂II的凝胶色谱图

表1 不同聚合方法下合成大分子键合剂的制备配方及结构数据分析

样品名	AACE/g	HEA/g	BTPA/g	AIBN/g	DMF/g	反应时间/h	M_n	M_w/M_n
键合剂I	12.5	2.32	0.298	0.033/	20/20	6/12	10500	1.06
键合剂II	7.81	5.80	0.298	0.033	20/20	6/12	9400	1.20
键合剂III	7.50	6.96	0.238	0.033	30	12	14700	1.13

3.2.3 无规型中性大分子键合剂III

基于上述的结果分析，可以看出BTPA作为RAFT试剂可以有效地控制聚合物的分子量和化学结

构。使用一锅法共聚丙烯酸氰乙酯和丙烯酸羟乙酯单体，由于这两种单体均为丙烯酸酯类单体，聚合活性相当，通过控制投料比控制氰基和羟基的比例，用于合成氰基和羟基按比例随机分布的无规结构。通过核磁氢谱监控单体聚合转化率，进而确定无规型中性大分子键合剂的聚合进程，从图6a的氢谱可以看出，位于5.8–6.6 ppm，代表乙烯基的峰消失了，这表明两种单体已经完全共聚为无规聚合物。结合图6b凝胶色谱的结果，聚合物的数均分子量为14700，分子量分布为1.12，表明聚合反应的控制性较好，两种单体未发生明显均聚。这些结果表明学生们通过RAFT聚合反应一锅法合成了无规型中性大分子键合剂III。

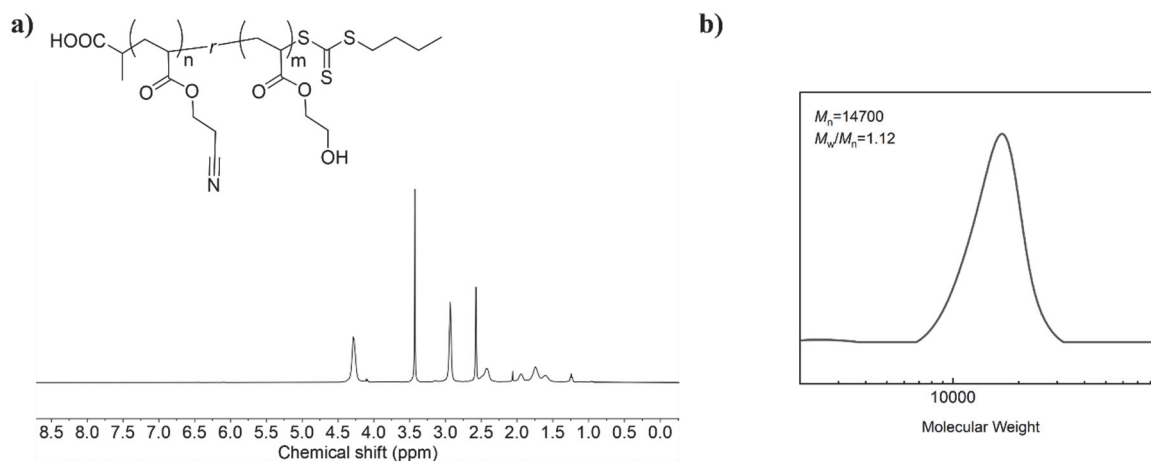


图6 无规型中性大分子键合剂III的结构表征

(a) 大分子键合剂III的氢谱; (b) 大分子键合剂III的凝胶色谱图

4 结语

本实验利用RAFT聚合制备了中性大分子键合剂，并成功通过聚合反应合成了无规、嵌段型大分子键合剂。基于核磁氢谱监控了聚合反应过程中单体的转化率，表征了大分子键合剂的分子结构及其组成，通过凝胶渗透色谱表征了大分子键合剂的分子量及其分布。通过这些测试，确定了RAFT聚合可以精准合成特定结构的中性大分子键合剂。

在本实验中，学生不仅可以学习高分子化学领域的前沿知识，更能体会到前沿基础研究与国家重大需求紧密结合的必要性。该实验的设计能够让学生自主进行聚合反应及仪器操作，认真观察RAFT聚合反应的实验现象及数据分析，进而得出结论，培养学生的创新能力。相比传统高分子化学的讲授，其呈现方式更加具有导向性，通过有意识的引导提升学生对于高分子化学及固体推进剂的兴趣，从而更加积极主动投入到学习，进一步了解专业知识和需求背景。由于文中所用的聚合反应体系依赖保护气体氛围，此创新实验作为本科生教学实验推广时，需要注意实验安全，针对保护气体的使用应当进行专门的实验安全教育。

参 考 文 献

- [1] Wang, X.; Ma, S.; Zhao, Y.; Zhou, Z.; Chen, P. *Polym. Test.* 2011, 30, 861.
- [2] Xiao, J.; Huang, H.; Li, J.; Zhang, H.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Mater. Sci.* 2008, 43, 5685.
- [3] Xiao, J.; Huang, H.; Li, J.; Zhang, H.; Zhu, W.; Xiao, H. *J. Mol. Struct. Theochem* 2008, 851, 242.
- [4] Liu, Z. W.; Xie, H. M.; Li, K. X.; Chen, P. W. Huang, F. L. *Polym. Test.* 2009, 28, 627.
- [5] 张海燕. 飞航导弹. 1995, No. 9, 38.

- [6] 王北海. 推进技术. **1995**, No. 16, 71
- [7] 雷贝, 邓剑如, 陈浪, 吴鸿俭. 火炸药学报, **2008**, No. 31, 60.
- [8] 张习龙, 张丽, 邓剑如. 固体火箭技术, **2013**, No. 36, 368.
- [9] 申红光, 邓剑如. 固体火箭技术, **2009**, No. 32, 531.
- [10] Landsem, E.; Jensen, T. L.; Hansen, F. K.; Unneberg, E.; Kristensen, T. E. *Propellants, Explos.Pyrotech.* **2012**, *37*, 581
- [11] 孙利杰, 常双君, 杨雪芹, 刘详. 化学推进剂与高分子材料, **2016**, No. 14, 44.
- [12] Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, No. 111, 101311.
- [13] Gormley, A. J.; Yeow, J.; Ng, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1557.