

超细高氯酸铵表面改性及对 高燃速推进剂性能的影响

沙 恒

(中国北方化学工业总公司, 北京 100821)

李凤生 宋洪昌 陈舒林

(南京理工大学, 南京 210014)

摘要 研究了防止超细高氯酸铵(UFAP)在贮存过程中聚结的表面改性方法以及改性后的超细高氯酸铵对高燃速推进剂性能的影响。

关键词 超细 AP 表面改性 高燃速推进剂

1 引言

高氯酸铵(AP)是高能高燃速固体推进剂的重要原料,其粒度对推进剂的燃烧和力学性能及药浆的流变性有显著影响。为了制备高燃速推进剂,以满足反坦克武器的需要,我们研究了超细 AP (Ultra-fine AP, UFAP)的新型制备技术^[1~2]。在研制 UFAP 过程中,发现 AP 晶体本来就具有较强的吸湿性,粉碎成超细粉体后,由于其比表面大幅度增大,表现出强烈的体积效应和表面效应,粒子的表面能增强,在粒子间多种作用力(库仑力、范德华力等)的作用下,特别是在湿度较大的环境里极易聚结^[3~10]。

超细 AP 的聚结和吸湿都会影响高燃速推进剂的性能及使用效果,因此必须对它进行表面改性,以便延缓或防止其聚结,并改善其分散性。

2 超细 AP 表面改性原理

2.1 结块现象初步分析

对于未经表面改性的超细 AP,由于其粒子的亲水性,易吸湿,同时粒子间存在着多种作用力,必然使其粉体产生聚结,尤其是在敞开的自然条件下,空气中的水分能促进 AP 晶粒粒径增长和粉体聚结,因此必须从防止吸湿和降低粒子间作用力这两方面着手,才能有效地解决问题。

2.2 表面改性原理

根据上述分析得知,对超细 AP 表面改性,要求加入的防聚结剂应具有两方面的功能,一是能与超细 AP 粒子产生强吸附作用或化学亲合作用,这样防聚结剂微粒或碎片就

会在 AP 粒子间起到一种隔离作用,以削弱超细 AP 粒子间的作用力并降低粒子的表面张力;二是具有防潮作用,以阻碍 AP 粒子表面吸水,使 AP 粒子表面不能形成完整的水膜,使其吸湿性降低,两粒子间水的“架桥”作用消失,从而延缓其聚结。

2.3 改性方法

使用防聚结剂对超细 AP 进行表面改性通常有三种方法:一是对原料进行处理,在 AP 粉碎前加入防聚结剂;二是在粉体制备过程中加入防聚结剂;三是对制备好的粉体用防聚结剂进行处理。由于后两种方法工艺较复杂,生产安全也难以保障,因此我们选用第一种方法,即前处理法。

3 超细 AP 粉体表面改性的实验研究

从上面的改性原理分析中不难发现,如能改善超细 AP 的表面状态或削弱其粉体中粒子间的作用力,就可在一定程度上防止或延缓粉体的聚结,延长使用期,因此我们对防聚结剂的选择进行了大量的实验研究。

3.1 单一防聚结剂的实验

通过分析改性原理,我们分别选用了多种抗静电剂、防潮剂、表面活性剂和偶联剂等作为单一防聚结剂。实验发现抗静电剂改性效果不佳,但一些防潮剂、表面活性剂和偶联剂有明显的防聚结作用。实验结果见表 1(均在自然条件下存放)。

表 1 防聚结剂对 UFAP 粒径的影响

Table 1 Effects of anticoagulants on the particle size of UFAP

添加剂种类	分类	初始粒径/ (μm)	四天后粒径/ (μm)
1831	抗静电剂	1~1.5	3~5
硬脂酸	润滑剂	1.25	3~5
十八烷基胺	防潮剂	1.25	2~2.5
十二烷基苯磺酸钠	表面活性剂	1.25	1.25~1.5
聚硅烷类	偶联剂	1.50	1.50
未加添加剂	—	1.50	3~5

从表 1 可见,使用偶联剂的改性效果较好。这是因为偶联剂是一类具有两性结构的物质,其分子中的一部分基团可以与无机物表面的化学基团作用,形成牢固的化学键合,使 AP 粒子间形成隔离层,以防止其聚结;另一部分基团则有亲有机物的性质,可与有机分子反应或形成物理包覆,从而把两种性质不同的材料牢固地结合起来,这可使推进剂的力学性能得到提高。

3.2 复合防聚结剂的实验

将防潮剂与表面活性剂复合成防聚结剂,比单一作用的效果好,其原因可能是,表面活性剂降低了超细 AP 粒子的表面能,从而降低了粒子间的作用力,同时防潮剂又抑制了水分的作用。实验结果见表 2(均在自然条件下存放)。

表2 复合表面防聚结剂的影响结果

Table 2 Effects of composite surface modification additives

时间/(d)	0	1	2	3	5	10
使用复合防聚结剂 AP 粒径/ μm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.5
未改性时 AP 粒径/ μm	1.5	2.5	3.8	5.0	7.5	10.0

3.3 防聚结剂用量的选择

防聚结剂的用量对防聚结作用程度有一定的影响,一般来讲,在一定范围内防聚结剂用量大,则防聚结效果好些,但是为了保证超细 AP 粉体的化学纯度,并考虑到安全性以及粉体在高燃速推进剂中应用的可能性,防聚结剂用量应当适中,一般不应超过 0.5%。

4 经表面改性的超细 AP 对高燃速推进剂性能的影响

用不同的防聚结剂改性的超细 AP 粉体其性能也不同,以下是用复合防聚结剂 F(用十八烷基胺与十二烷基苯磺酸钠复合)改性的与未经改性的超细 AP 粉体对高燃速推进剂的性能影响比较。

4.1 对成型工艺的影响

在同样条件下改性超细 AP 制成的高燃速推进剂药浆挤出成型时的挤出压力为 32MPa,药柱结构较为致密,而使用未经改性的超细 AP 时挤出压力为 5.20MPa。

4.2 对力学性能的影响

用经表面改性剂处理过和未处理过的 UFAP 粉体,分别制成高燃速推进剂药柱后测试,其常温力学性能前者略优于后者。实验结果列于表 3。

表3 复合表面防聚结剂对力学性能的影响

Table 3 Effects of surface modification on mechanical properties

UFAP	抗压强度/(MPa)	相对压缩率/(%)
用 F 改性	26.7	53.25
未改性	26.0	53.10

4.3 对高燃速推进剂燃烧性能及能量的影响

用经表面改性和未经表面改性的 AP 制成的高燃速推进剂的燃烧性能及能量测试结果列于表 4。

表4 表面改性对燃烧性能的影响

Table 4 Effects of surface modification on combustion properties

UFAP	燃速/(mm/s)	压力指数	爆热/(J/g)
已改性 A	69.5	0.34	5192
未改性 B	70.0	0.35	5196
未改性 C	59.0	0.36	5183

注:使用的 UFAP 分别为:A——自然存放五天的,B——刚粉碎的,C——贮存五天后的。

从表 4 可知,使用改性的自然存放五天后的超细 AP 与刚刚粉碎的超细 AP 对高燃速推进剂的燃烧性能及能量的影响不大,如燃速分别为 69.5mm/s 和 70.0mm/s,爆热分别为 5192J/g 和 5196J/g,而未改性自然存放五天的超细 AP 则影响较大,推进剂燃速为 59.0mm/s,降低了约 10mm/s,爆热也降低了 10J/g 左右。

5 结 论

- 5.1 选用适当的防聚结剂对超细 AP 粒子表面进行改性,可防止 AP 粉体的聚结,改善其分散性,并可提高高燃速推进剂的各种性能。
- 5.2 一般情况下使用具有多种作用效果的复合防聚结剂比使用单一防聚结剂效果好,用量可在 0.5% 以下。
- 5.3 通过表面改性的超细 AP 粉体,可自然存放五天左右。
- 5.4 表面改性对于超细 AP 的制备、贮存、运输及应用都有重要的实际意义,并为高燃速推进剂的发展提供了有益的借鉴。

参 考 文 献

- 1 CN8821944720.
- 2 CN931122279.
- 3 Paul C H. Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker INC, 1977.
- 4 Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces. 2nd. New York: Wiley Interscience, 1967.
- 5 Barlow C A. The Electrical Double Layer. New York: Academic Press, 1970.
- 6 Kaelble D H. Physical Chemistry of Adhesion. New York: Wiley Interscience, 1970.
- 7 U. S. P. 3 685 163.
- 8 U. S. P. 4 698 106.
- 9 AD-A173937, 1986.
- 10 AD-734395, 1971.

SURFACE MODIFICATION OF ULTRA-FINE AP AND ITS INFLUENCE ON THE HIGH BURNING RATE PROPELLANT

Sha Heng

(China North Chemical Industries Corporation, Beijing 100821)

Li Fengsheng Song Hongchang Chen Shulin

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014)

ABSTRACT . In order to keep UFAP from coagulation during storage, various surface modifications of UFAP were studied. The influence of using modified UFAP upon the characteristics of the high burning rate propellant is described.

KEYWORDS Ultra-fine AP, surface modification, high burning rate propellant.

www.energetic-materials.org.cn
含能材料