

文章编号: 1006-9941(2003)03-0134-04

# 无烟交联改性双基推进剂综合性能研究

樊学忠, 范红杰, 刘芳莉, 李笑江, 蔚红建, 李旭利

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 对新设计的无烟交联改性双基推进剂的能量示性数进行了理论计算, 并对其燃烧性能和力学性能进行了研究。理论计算和发动机试验表明, 设计的无烟交联改性双基推进剂的能量比普通双基推进剂高; 在 3 ~ 15 MPa 压力范围内该推进剂的压力指数为 0.34 ~ 0.50; 在 -40 °C 时该推进剂的  $\varepsilon_m$  为 94%, 60 °C 时其  $\sigma_m$  为 0.64 MPa, 力学性能满足壳体粘结要求。

**关键词:** 材料科学; 无烟交联改性双基推进剂; 燃烧性能; 力学性能

**中图分类号:** V512.2; TQ038

**文献标识码:** A

## 1 引言

20 世纪 80 年代以来, 随着卫星和侦察技术的迅速发展, 高能低特征信号推进剂成为未来战术导弹发动机装药发展的主要方向。本文所研究的壳体粘结式无烟交联改性双基推进剂不含有高氯酸铵(AP)和 Al 粉, 因此其燃气产物无可见烟雾或少烟, 为使其具有较高能量, 在设计基础配方时选择产生烟、焰少的高能材料来调整基础配方的能量。为此, 本实验选用 RDX 为氧化剂, NG 和少量耐寒物质为含能增塑剂, 聚醚型聚氨酯(聚乙二醇, PEG)为粘合剂的交联改性双基推进剂体系, 并对其能量、燃烧性能、力学性能进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 设备与主要原材料

主要设备: 5 立升行星式捏合机(德国); 燃速仪(中国); Instron4505 万能材料试验机(美国)。

主要原材料: 粘合剂、黑索今(RDX)、含能增塑剂、其它功能助剂。

### 2.2 实验方法

推进剂样品制备: 交联改性双基推进剂(XLDB)采用配浆浇铸工艺, 5 立升行星式捏合机捏合 1 h 左右, 真空浇铸, 50 °C 固化 7 天, 退模。

燃速测定: 固体推进剂药条燃速测定是用靶线法在充氮调压式燃速仪中进行的, 药条测试前用聚乙烯

醇进行包覆。

力学性能测试: 在 Instron 4505 万能材料试验机上于高、低常温下测试, 按 GB/T528-1992 进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 基础配方确定

根据对推进剂燃气无烟或高能低特征信号的要求<sup>[1]</sup>, 在保证推进剂力学性能的前提下, 为提高推进剂能量, 应尽可能多加 RDX、NG。确定无烟交联改性双基推进剂配方的主要组成为: RDX、NG、PEG 和 NC, 在配方中不加入 AP 和 Al 粉。

以 XLDB 和 NEPE 推进剂研究成果为基础, 确定聚醚型聚氨酯高分子 PEG 作为粘合剂, 该聚合物是一种生产技术成熟、易购买的商品。要满足推进剂力学性能的最低要求, 一般要求 PEG 含量为: 8% ~ 10%。

硝化棉(NC)是一种刚性高分子, 其玻璃化温度较高, NC 含量越低, 对改善无烟交联改性双基推进剂的低温力学性能越有利, 但其含量太低, 对推进剂强度不利, 经综合考虑, 确定配方中 NC 的含量为: 1.0% ~ 1.5%。

基于以上设计要求, 确定无烟交联改性双基推进剂基础配方为: 粘合剂(8% ~ 10%), NG(23% ~ 30%), NC(1.0% ~ 1.5%), RDX(55% ~ 60%), 功能助剂及其它(3% ~ 10%)。

### 3.2 能量特性

根据系统达到化学平衡时其自由能函数总和为最小的原理, 对无烟交联改性双基推进剂在不同压力下的能量示性数进行了计算, 结果见表 1, 表 1 中  $I_{sp}$ 、 $T$ 、 $a$ 、 $\kappa$ 、 $Q_p$ 、 $\overline{M}$ 、 $C^*$ 、 $C_p$ 、 $\rho_p$  分别为比冲、燃烧温度、氧系

收稿日期: 2002-10-08 修回日期: 2003-02-28

作者简介: 樊学忠(1962-), 男, 博士, 研究员, 从事固体推进剂配方及工艺研究。

数、比热比、爆热、燃气平均分子量、特征速度、推力系数、理论密度。

表1 不同压力下无烟交联改性双基推进剂的能量示性数

Table 1 The calculated energy characteristics of smokeless cross-linked modified double base propellant

性能参数	7 MPa	10 MPa	15 MPa	18 MPa	20 MPa
$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	2471.15	2533.90	2598.32	2625.33	2640.55
$T/K$	2921.06	2928.37	2935.71	2938.62	2940.18
$a$	0.58	0.58	0.58	0.58	0.58
$\kappa$	1.24	1.24	1.25	1.25	1.24
$Q_p/J \cdot g^{-1}$	4324.54	4337.44	4350.16	4355.22	4358.02
$\bar{M}$	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21
$C^*/m \cdot s^{-1}$	1561.16	1562.11	1563.26	1563.74	1563.99
$C_p$	1.58	1.62	1.66	1.68	1.68
$\rho_p/g \cdot cm^{-3}$	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78

注:该程序未有比容计算项。

同时也用  $\Phi 64$  mm 发动机实测了不同压力下的比冲,结果见表2。

表2  $\Phi 64$  mm 发动机实测无烟交联改性双基推进剂的能量  
Table 2 Experimental specific impulse of smokeless cross-linked modified double base propellant with  $\Phi 64$  mm motor

$p/MPa$	7.63	10.45	15.04
$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	2291.66	2335.79	2509.35

理论计算表明,该推进剂随压力增加,理论比冲增大(这与实测比冲的结果相吻合)、爆热增加、推力系数增加、燃烧温度升高。20 MPa 时其理论比冲、爆热、推力系数、燃烧温度分别为  $2\ 640.55\ N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 、 $4\ 358.02\ J \cdot g^{-1}$ 、 $1.68$ 、 $2\ 940.18\ K$ 。与普通双基推进剂(理论比冲范围为:  $2\ 138 \sim 2\ 256\ N \cdot s \cdot kg^{-1}$ )相比,该推进剂能量高;其理论密度为  $1.78\ g \cdot cm^{-3}$ ,实测密度为  $1.70\ g \cdot cm^{-3}$ ,与普通双基推进剂相当。

### 3.3 燃烧催化剂组分的筛选

与普通双基推进剂用催化剂的选择相比,无烟交联改性双基推进剂用催化剂的选择受到很大的限制。作为燃烧催化剂组份的无机或有机铅、铜盐都不同程度地加速催化(正催化)或减速催化(负催化)无烟交联改性双基推进剂固化过程中羟基和异氰酸酯基团间发生的交联固化反应,如果这种催化剂加速催化,即正催化作用太强,不仅会使推进剂固化过程中应力集中,导致推进剂出现裂纹,而且会使其适用期太短,工艺上无法实现该推进剂药浆的浇铸。如果这种催化作用是减速作用,即为负催化作用,就会使该推进剂力学性能

下降。因此只有对该交联固化反应基本无影响的铅、铜盐才能作为无烟交联改性双基推进剂的燃烧催化剂的组分。

在以往双基推进剂和 XLDB 推进剂研究成果的基础上,选择了二十种铅、铜盐进行试验,从中筛选出对交联固化反应影响较小,能有效调节该推进剂燃烧性能的铅、铜盐。结果表明,选用这些铅、铜盐作燃烧催化剂组分,所制得的推进剂的燃烧性能和力学性能好。

### 3.4 燃烧性能调节

大量实验表明,铅、铜盐只有与炭黑复配,才能有效调节普通双基推进剂的燃烧性能。本实验根据这一研究成果,将筛选出的铅、铜盐与炭黑复配的催化剂对无烟交联改性双基推进剂燃烧性能进行调节,结果见表3。

由表3可看出,无烟交联改性双基推进剂在较低压力下具有较低的燃速压强指数,说明燃烧催化剂组份及其配比选择合适,能有效降低推进剂压强指数。

无烟交联改性双基推进剂高压下的压强指数较高,可能是由于大量加入硝酸类氧化剂,推进剂体系的氧平衡降低,使暗区  $NO_2$  的成份降低,转变为  $NO$  放出的热量低。硝酸类氧化剂的反应在火焰区进行,火焰区的反应速度取决于压力,压力提高,暗区和燃烧表面熔化层变薄,气相到燃烧表面的能量传递提高,从而提高了燃烧表面的热量,因此低压下燃速降低的幅度大,而高压下则小得多,造成了压力指数的提高。

我们还对影响该推进剂燃烧性能的其他诸多因素进行了研究<sup>[2]</sup>。也对该推进剂的特征信号进行了测试,其红外透过率  $\geq 85\%$ ,激光透过率  $\geq 90\%$ 。

表3 催化剂对无烟交联改性双基推进剂燃速的影响

Table 3 The effects of various catalysts on the burning rates of the propellants

催化剂	不同压力 (MPa) 下的燃速 / $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$								压强指数	
	3	4	5	12	15	16	18	20	$n_{3-15}$	$n_{16-20}$
(Pb-1/CB)	6.67	7.21	7.89	12.27	14.38	15.00	16.05	17.42	0.48	0.68
(Pb-2/Cu-2/CB)	6.93	7.82	8.59	13.03	14.62	15.08	16.73	18.07	0.46	0.81
(Pb-1/Pb-3/CB)	2.89	3.45	4.31	10.15	12.74	13.69	15.60		0.92	1.11
(Pb-3/Cu-1/CB)	6.88	7.54	8.17	9.66	11.88		14.23		0.34	
(PB-2/CB)	7.22	8.17	9.04	14.22	16.02		16.82		0.50	

注: Pb-1、Pb-2、Pb-3 为不同铅盐的代号, CB 为炭黑。

### 3.5 力学性能

经提高无烟交联改性双基推进剂的交联密度, 在配方中选择适当的耐寒增塑剂, 确定合适的聚醚型聚氨酯和 NC 的含量, 制取了具有力学性能较好的无烟交联改性双基推进剂, 推进剂力学性能结果见表 4。

表4 无烟交联改性双基推进剂的力学性能

Table 4 Mechanical properties of the smokeless cross-linked modified double base propellants

推进剂样品	-40 °C		20 °C		60 °C	
	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%
1	1.36	94	0.74	83	0.64	82
2	1.37	92	0.75	85	0.65	84

由表 4 可以看出, 无烟交联改性双基推进剂的高、低温力学性能好。我们经过长期、大量的研究发现, 该类推进剂的抗拉强度除前文<sup>[3]</sup>报道的原因外, 很大程度上还受到交联密度的影响, 交联密度越大, 推进剂的抗拉强度越高。如何提高推进剂交联密度是一个难题, 传统的方法很难凑效, 经仔细分析和大量实验, 我们使用比表面积大、表面原子多、晶体微观结构复杂且存在点缺陷, 具有很高催化活性的表面催化剂, 来提高推进剂的交联密度, 效果十分显著(使用表面交联催化剂的固体推进剂, 其抗拉强度比不使用表面交联催化剂的固体推进剂的抗拉强度提高 50% 左右)。其机

理可能是交联固化剂 N-100 和 PEG 分子量都很大, 由于空间效应, 异氰酸酯基团—NCO 和羟基—OH 很难完全碰撞(“接触”)反应(按照阿仑尼乌斯动力学原理, 分子只有碰撞才有发生化学反应的机会), 因此推进剂交联密度低, 推进剂力学性能差, 只有把它们吸引到适当的固体催化剂表面, 降低其交联固化反应的活化能, 提高—NCO 和—OH 碰撞程度, 才可能使推进剂交联固化反应完全, 推进剂交联密度提高, 推进剂的抗拉强度提高。

## 4 结论

(1) 新设计的无烟交联改性双基推进剂配方的能量比普通双基推进剂的能量高;

(2) 该推进剂的压强指数在 3 ~ 15 MPa 压力范围内为 0.34 ~ 0.50;

(3) 该推进剂在 -40 °C 的  $\varepsilon_m$  为 94%, 60 °C 的  $\sigma_m$  为 0.64 MPa, 力学性能满足壳体粘结要求。

### 参考文献:

- [1] 中国北方化学工业公司. 火炸药理论与实践[M]. 北京: 中国北方化学工业公司, 2001.
- [2] 陆殿林, 樊学忠, 孙育坤, 等. XLDB 推进剂燃烧性能研究[J]. 火炸药学报, 2001, 24(4): 50.
- [3] 李旭利, 樊学忠. 壳体粘结型低特征信号固体推进剂力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(3): 4.

## Properties of Smokeless Cross-Linked Modified Double Base Propellant

FAN Xue-zhong, FAN Hong-jie, LIU Fang-li, LI Xiao-jiang, WEI Hong-jian, LI Xu-li  
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The energy, combustion properties and mechanical properties for the new designed smokeless cross-linked modified double-base propellant were thoroughly studied. Compared with ordinary double base propellant, the specific impulse for new designed smokeless cross-linked modified double base propellant was shown to be higher. The burning rate pressure exponents for the propellant compositions are about 0.34 ~ 0.50 in the range of 3 ~ 15 MPa. The tensile strength of the propellant is 0.64 MPa at 60 °C and the elongation is 94% at -40 °C. The mechanical properties can meet the demands of case-bonded rocket motor.

**Key words:** material sciences; smokeless cross-linked modified double base propellant; combustion property; mechanical property

(上接 133 页)

## Estimation Formulae of the Critical Rate of Temperature Rise for Thermal Explosion of Exothermic Decomposition Reaction System of Energetic Materials

HU Rong-zu<sup>1</sup>, ZHANG Hai<sup>2</sup>, XIA Zhi-ming<sup>2</sup>, GUO Peng-jiang<sup>2</sup>,  
GAO Sheng-li<sup>1</sup>, SHI Qi-zhen<sup>1</sup>, LU Gui-e<sup>3</sup>, JIANG Jin-you<sup>3</sup>

- (1. Department of Chemistry/Shaanxi Key Laboratory of Physico-Inorganic Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China;  
2. Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710069, China;  
3. Ordnance Engineering Institute, Shijiazhuang 05000, China)

**Abstract:** The calculation formulae of estimating the critical rate of temperature rise  $(dT/dt)_{T_b}$  for thermal explosion of exothermic decomposition reaction system under adiabatic, nearly adiabatic, apparent empiric-order autocatalytic and first-order autocatalytic conditions are derived from the relationship between the energy change of a reacting system and the extent of the reaction, and the sufficient and essential conditions from thermal decomposition to thermal explosion and the kinetic equation of non-isothermal reaction. The corresponding methods for estimating the values of  $(dT/dt)_{T_b}$  are presented.

**Key words:** physical chemistry; exothermic decomposition; thermal explosion; critical rate of temperature rise; energetic material