

文章编号: 1006-9941(2007)03-0235-05

JMZ 发射药力学性能研究

徐皖育, 何卫东, 王泽山

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了获得高能量、高强度发射药, 对由硝酸酯增塑的聚环氧乙烷四氢呋喃共聚醚(PET)、硝化棉(NC)、黑索今(RDX)为主要成分的发射药体系(JMZ 发射药), 采用材料试验机、热机械分析仪等研究了在不同温度条件发射药的压缩、冲击强度和动态力学性能, 得出了 PET 预聚体相对分子质量和官能度、固化剂用量等对发射药力学性能的影响规律。结果表明: PET 预聚体为 2 官能度时, 随着其相对分子质量的增加, 发射药冲击性能明显下降; PET 预聚体为 3 官能度时, 其相对分子质量对发射药抗冲击性能影响减小; 当固化剂用量为预聚体固化所需量 2.0~4.5 倍时(发射药体系含 20% NC), 发射药的抗冲和抗压综合性能较优。采用 3 官能度 PET 预聚体及适当过量固化剂, 可获得力学性能较好的 JMZ 发射药。

关键词: 材料学; PET; 发射药; 力学性能; 官能度

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标识码: A

1 引言

现代武器发展对发射药提出了高能量、高强度的需求^[1]。目前使用的单基、双基及硝胺发射药在能量或者在强度方面存在不足^[2]。聚醚聚氨酯具有优良的力学性能, 已在 NEPE 推进剂中获得应用^[3,4]。采用聚醚聚氨酯作为发射药的粘结剂, 有望获得具有高能量、高强度特性的发射药(JMZ 发射药)^[5]。由于发射药在加工工艺、燃烧和对力学性能等方面的要求与推进剂有很大不同, 如要求良好的抗压和抗冲击性能, 能通过挤压成型工艺加工成符合发射药燃烧规律的各种形状等, 因此, 其组分和推进剂有较大差别。为了解聚醚聚氨酯结构及各种因素对发射药力学性能的影响规律, 本研究对以硝酸酯增塑的聚环氧乙烷四氢呋喃共聚醚(PET)、硝化棉(NC)、黑索今(RDX)等为主要成分的发射药体系, 采用材料试验机、冲击试验机和动态热机械分析仪(DMA)等方法进行了不同温度下的静态和动态力学性能测试, 考察了 PET 预聚体相对分子质量、官能度及固化剂用量对发射药力学性能的影响。

2 实验研究

2.1 配方体系

研究的发射药体系主要由 PET(粘结剂)、混合硝酸酯(NG-TEGN)、NC、RDX 等组成, 固化剂采用 N-100, 固化催化剂为三苯基铋(TPB)。研究配方对应的 PET 预聚体相对分子质量(\bar{M}_n)、官能度(f_n)及固化剂用量见表 1。表中, No. 1~6 考察粘结剂 PET 预聚体相对分子质量和官能度对发射药力学性能的影响, No. 6~10 考察固化剂用量对发射药力学性能的影响。固化剂用量为 PET 预聚体完全固化所需理论计算量的倍数。最小用量为 PET 预聚体固化所需理论计算量的 1.1 倍(No. 7), 最大用量为 PET 预聚体固化和 NC 中羟基完全反应所需的量(No. 10)。

2.2 实验方法

用筒支梁冲击摆仪、材料试验机、动态热机械分析仪(DMA), 分别测定样品不同温度下的抗冲强度(α_t)、抗压强度(σ_{max})、压缩率(ε_{max})及动态力学性能, 试验数据取 5 次平均值。

表 1 研究配方的 PET 预聚体相对分子质量(\bar{M}_n)、官能度(f_n)及固化剂用量

Table 1 Molecular mass(\bar{M}_n), functionality(f_n) of PET prepolymer and curing agent content in propellants

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| f_n | 2 | 2 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| \bar{M}_n | 3600 | 4200 | 5500 | 4100 | 5000 | 5500 | 5500 | 5500 | 5500 | 5500 |
| curing agent content/time ¹⁾ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 1.1 | 4.5 | 7.0 | 9.6 |

Note: 1) The curing agent content is the times of meeting PET prepolymer reaction.

收稿日期: 2006-09-14; 修回日期: 2006-12-22

作者简介: 徐皖育(1958-), 女, 副教授, 博士, 主要从事含能材料分析研究。e-mail: heweidong@mail.njust.edu.cn

2.3 结果与讨论

2.3.1 聚醚聚氨酯预聚体性能对发射药力学性能的影响

发射药抗冲及抗压试验结果见表2。由表2可看出:

(1) 常高温下,发射药在冲击试验中大部分未发生断裂,抗冲击性能良好,可以推测:常高温下,发射药处于高弹态。

(2) 低温下,发射药均发生断裂。预聚体相对分子质量和官能度对发射药力学性能影响较大。其规律为:预聚体为2官能度时(No.1~3),发射药的低温抗冲击强度随预聚体相对分子质量的增加明显下降。这可能与聚合物的交联密度有关。在预聚体相对分子质量较低时,高聚物的交联网络趋于密集,且网格尺寸大于其链段,使得高分子在一定的范围内可以自由运动,赋予高分子材料较大的韧性,当交联密度合适时,对体系有增强作用,因而,抗冲击强度较高。随着预聚体相对分子质量的增加,交联密度减小,网络作用下降,引起抗冲击性能下降。由此,可以认为:在网格尺寸大于聚合物链段尺寸的情况下,增加聚合物的交联密度,有利于发射药力学性能的提高。

预聚体为3官能度时(No.4~6),其相对分子质

量对抗冲击性能影响较2官能度预聚体减小。随着预聚体相对分子质量增加,抗冲击性能先增加,然后下降。在相对分子质量为5000时(No.5),抗冲击强度达到最大值。同样,这和聚合物的网格大小有关。当预聚体相对分子质量较低时,高聚物的交联网络趋于密集,当小于一定的尺寸时,影响高分子链的运动,从而使抗冲击性能下降。随着预聚体相对分子质量增加,网格尺寸变大,高分子链可以更加自由地运动,使冲击强度升高。预聚体相对分子质量进一步增加,和2官能度一样,交联密度减小,网络作用下降,又引起抗冲击性能下降。

在实验所选的预聚体相对分子质量范围内,总体说来,3官能度预聚体抗冲击性能优于2官能度。3官能度条件下,适中相对分子质量的预聚体(相对分子质量为5000)制成的聚合物,有较强的冲击强度。

预聚体官能度和相对分子质量对发射药抗压强度和压缩率也有一定的影响。预聚体官能度为3时,发射药的低温抗压强度和压缩率均大于官能度为2时的发射药。这和3官能度预聚体交联密度较大有关。比较而言,相对分子质量低的预聚体制成的发射药抗压强度大一些。

表2 不同粘结剂发射药抗冲和抗压实验结果

Table 2 The static mechanical properties of propellants with different performances of PET

| No. | $\alpha_k / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ | | | $\sigma_{\text{max}} / \text{MPa}$ | | | $\varepsilon_{\text{max}} / \%$ | | |
|-----|--|------------|--------|------------------------------------|-------|--------|---------------------------------|-------|--------|
| | 20 °C | 50 °C | -40 °C | 20 °C | 50 °C | -40 °C | 20 °C | 50 °C | -40 °C |
| 1 | not broken | not broken | 4.70 | 15.07 | 8.25 | 35.74 | 61.48 | 46.53 | 38.47 |
| 2 | 9.31 | not broken | 2.91 | 16.38 | 9.55 | 46.82 | 57.46 | 79.89 | 38.03 |
| 3 | 4.85 | 5.51 | 2.09 | 11.34 | 8.43 | 44.37 | 52.03 | 75.81 | 35.55 |
| 4 | not broken | not broken | 4.41 | 29.68 | 20.75 | 53.2 | 66.58 | 78.26 | 42.63 |
| 5 | not broken | not broken | 5.55 | 24.73 | 14.64 | 50.19 | 62.62 | 82.7 | 44.56 |
| 6 | not broken | not broken | 4.47 | 26.36 | 15.38 | 47.00 | 62.61 | 72.70 | 42.80 |

不同温度下的应力-应变曲线如图1所示。由图1可以看出:低温状态下的应力-应变曲线与常高温有所不同,其模量明显大于常高温,且应变达到一定值后,应力有一个相对缓慢的上升阶段,然后才发生明显破坏。

发射药抗压实验结果表明:3官能度聚醚聚氨酯(No.4~6),且适当低的预聚体相对分子质量(No.4)其抗压强度较高。温度升高,抗压强度下降,压缩率升高。

动力学实验采用三点弯曲法^[6],结果见图2~图5及表3。

E'' (损耗模量)或 $\tan\delta$ (损耗因子、损耗模量与储能模量的比值)大小反映材料的阻尼特性,由它们可以确定材料的动态韧性大小。由表3、图2~图5可以

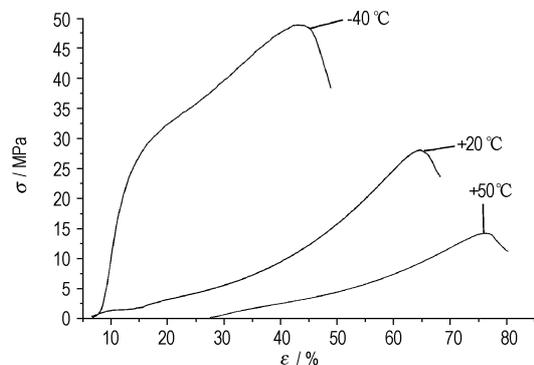


图1 不同温度下 No.6 样品的应力-应变曲线
Fig. 1 The stress-strain curves of sample No. 6 at different temperatures

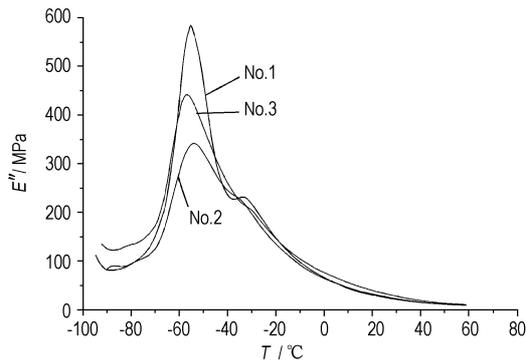


图 2 损耗模量温度谱 (No. 1 ~ 3)

Fig. 2 Loss modulus-temperature curves (No. 1-3)

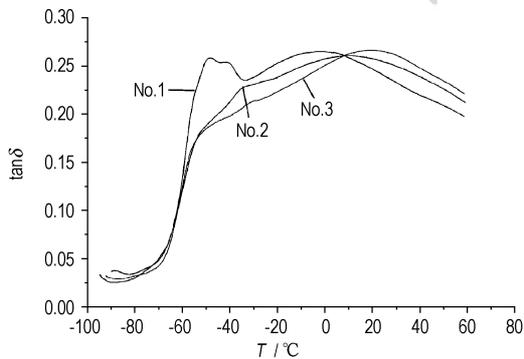


图 3 损耗因子温度谱 (No. 1 ~ 3)

Fig. 3 Loss factor-temperature curves (No. 1-3)

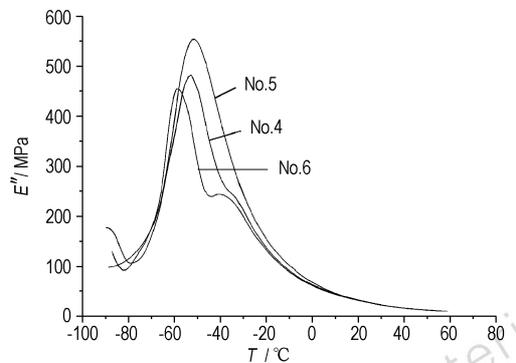


图 4 损耗模量温度谱 (No. 4 ~ 6)

Fig. 4 Loss modulus-temperature curves (No. 4-6)

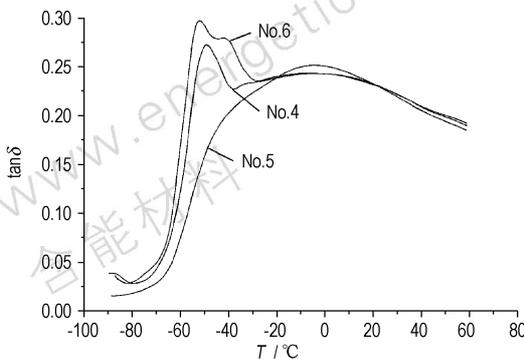


图 5 损耗因子温度谱 (No. 4 ~ 6)

Fig. 5 Loss factor-temperature curves (No. 4-6)

表 3 JMZ 发射药动态力学性能参数

Table 3 Dynamic mechanical properties of JMZ propellants

| No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T_g/^\circ\text{C}$ | -55.30 | -54.25 | -56.57 | -52.96 | -51.52 | -58.88 |
| $E''^{(1)}/\text{MPa}$ | 584 | 342 | 442 | 482 | 554 | 455 |

Note: 1) E'' is peak value of loss modulus.

看出: 与单纯聚醚聚氨酯($T_g = -68^\circ\text{C}$ 左右)相比, 发射药 T_g 升高。 $-70 \sim -20^\circ\text{C}$ 是发射药的玻璃化转化区 (T_g 约在 -55°C 左右), 这与发射药中含有的固体颗粒 RDX 和 NC 有关。当预聚体不同时, 它们的 DMA 曲线存在一定的差别, 表现为曲线的形状和曲线面积大小的不同。曲线的形状反映了粘结剂的性质不同, 导致形成的基体网络结构的差异, 从而对发射药力学性质主转变和次级转变影响的不同。

对于 2 官能度预聚体 (No. 1 ~ 3), 当预聚体相对分子质量为 3600 时 (No. 1), E'' 的峰值最大, 而对于 3 官能度预聚体 (No. 4 ~ 6), 当预聚体摩尔分子质量为 5000 时 (No. 5), E'' 的峰值最大。这与冲击强度的结果一致。但预聚体相对分子质量和官能度等对力学性能的影响变化规律性和冲击试验结果不尽一致, 这可能是由于发射药动态和静态力学性能的差异所致。

2.3.2 固化剂用量对发射药力学性能的影响

发射药采用预聚物与固化剂 N-100 通过固化反应形成三维网络的连续相, 并使各种固体物质均匀地填充其中。为改善发射药的加工性能, 加入了 20% 的 NC, NC 中未硝化的一OH 也一定程度地消耗一NCO。考虑粘结剂及 NC 中残余一OH 对固化剂的消耗, 选择不同的固化剂用量, 以考察固化剂用量对发射药力学性能的影响规律。固化剂最小用量为 PET 预聚体固化所需理论计算量的 1.1 倍, 最大用量为 PET 预聚体固化和 NC 中羟基完全反应所需的量。

不同温度下, 固化剂含量不同的发射药抗冲击实验和抗压实验结果见表 4。其中 7、6、8、9、10 试样固化剂含量依次增加, No. 7 固化剂用量最小, 为 PET 需要的理论用量的 1.1 倍。不同固化剂用量发射药的玻璃化转变温度及损耗模量的峰值见表 5。固化剂含量不同的发射药 DMA 实验温度谱如图 6、图 7 所示。

由表 4 可以看出: 当固化剂的使用量为理论计算的预聚体应消耗的量时 (No. 7), 由于 NC 消耗了一部分固化剂, 造成预聚体未完全固化, 发射药的低温冲击强度最低, 固化剂适当地高于预聚体的理论消耗量, 冲击强度会增加, 当达到一个最大值后 (No. 8), 固化剂含量继续增加, 发射药的低温冲击强度反而下降。但

表4 不同固化剂用量发射药冲击和抗压强度

Table 4 The static mechanical properties of propellants with different curing agent contents

| No. | $\alpha_k / \text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ | | | $\sigma_{\max} / \text{MPa}$ | | | $\varepsilon_{\max} / \%$ | | |
|-----|--|------------|--------|------------------------------|-------|--------|---------------------------|-------|--------|
| | 20 °C | 50 °C | -40 °C | 20 °C | 50 °C | -40 °C | 20 °C | 50 °C | -40 °C |
| 7 | 11.57 | not broken | 3.45 | 11.49 | 8.01 | 28.77 | 60.56 | 76.62 | 31.99 |
| 6 | not broken | not broken | 4.47 | 26.36 | 15.38 | 47.00 | 62.61 | 72.70 | 42.80 |
| 8 | not broken | not broken | 4.53 | 27.03 | 15.64 | 48.03 | 62.77 | 73.85 | 34.21 |
| 9 | 9.10 | not broken | 3.67 | 28.58 | 15.78 | 49.15 | 62.27 | 78.64 | 32.64 |
| 10 | 7.62 | not broken | 3.57 | 28.71 | 18.09 | 51.78 | 56.55 | 71.08 | 31.32 |

表5 不同固化剂含量发射药动态力学性能

Table 5 Dynamic mechanical properties of propellants with different curing agent contents

| No. | 7 | 6 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $T_g / ^\circ\text{C}$ | -55.14 | -58.88 | -54.75 | -56.18 | -56.18 |
| E'' / MPa | 500.8 | 455.1 | 622.6 | 650.9 | 525.1 |

Note: 1) E'' is peak value of loss modulus.

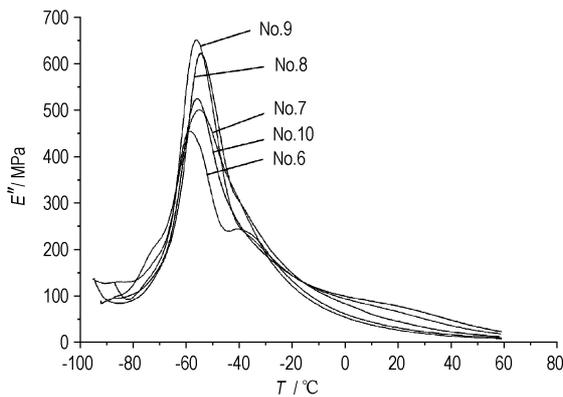


图6 不同固化剂用量发射药损耗模量温度谱

Fig. 6 Loss modulus-temperature curves (No. 6 - 10)

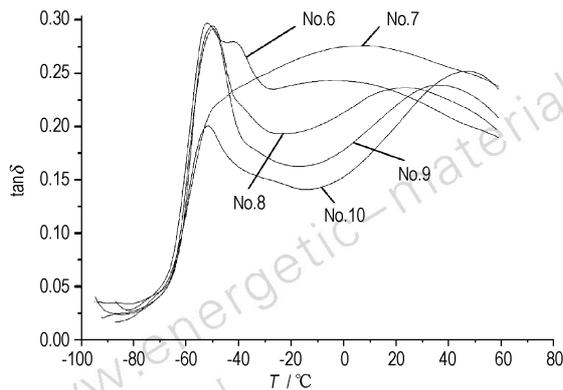


图7 不同固化剂用量损耗因子温度谱

Fig. 7 Loss factor-temperature curves (No. 6 - 10)

No. 6 样和 No. 8 样差值很小。即适当过量的—NCO 有利于提高该类发射药冲击强度。发射药中的 NC 会消耗一定量的固化剂,但由于 NC 中剩余的—OH 反应活性较低,大部分 NC 中的—OH 竞争 N-100 的能力低

于 PET 预聚体,也就是说,体系中只有部分 NC 与预聚体形成大分子的立体网络结构,另一部分 NC 则与体系中的混合硝酸酯互溶、塑化或以增强纤维的形式存在于发射药中,当固化剂用量足够大时,发射药 NC 中的羟基与—NCO 进一步反应,形成刚性网络,使发射药脆性增加,冲击强度下降。

随着固化剂用量的增加,发射药各个温度下的抗压强度均增加,低温压缩率则是 No. 6 最大。这可能是由 NC 参与交联反应所引起。NC 中—OH 参与反应的量越大,发射药越显刚性,抗压强度越大。结合冲击实验结果可看出:由于该体系 NC 的加入,消耗了一部分固化剂,因此,制备该类发射药时需适当提高固化剂用量。又考虑到发射药的加工性能,当固化剂的加入量是预聚体理论需要量 2.0 ~ 4.5 倍(NC 的含量为 20%)时,较合适。如 NC 含量变化,固化剂加入量需相应调整。

DMA 实验表明:固化剂含量对发射药的玻璃化转变温度影响不大,但 E'' 的峰值及 DMA 曲线的形状和产生的峰面积的大小相差较大,且表现出和静态力学性能测试结果的不一致性。这可能是固化剂含量影响发射药体系的力学结构与与粘结剂的结合,影响较复杂所致。

3 结论

(1) PET 预聚体为 2 官能度时,随着其相对分子质量的增加,发射药冲击性能明显下降。PET 预聚体为 3 官能度时,其相对分子质量对发射药抗冲击性能影响减小,结合预聚体官能度及相对分子质量对发射药抗冲击性能的影响,采用 3 官能度 PET 预聚体得到的发射药抗冲击性能优于 2 官能度;相对分子质量为 5000 时,抗冲击强度最大。

(2) 预聚体相对分子质量和官能度对抗压强度有较大的影响。预聚体官能度为 3 的发射药的低温抗压强度大于官能度为 2 的发射药。采用 3 官能度、相对分子质量低的预聚体制成的发射药,其抗压强度较大。

(3) 固化剂用量增加,对发射药的抗冲击强度影响较小,对发射药的抗压强度影响较大。综合固化剂含

量对发射药抗冲和抗压强度的影响,当固化剂用量为预聚体所需量 2.0 ~ 4.5 倍时(发射药体系含 20% NC),发射药的抗冲和抗压性能较合适。

参考文献:

- [1] 王泽山,徐复铭,张豪侠. 发射药装药设计原理[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
- [2] 王泽山. 发射药技术展望[J]. 华北工学院学报(社科版),2001(增刊): 36-40.
WANG Ze-shan. Development and prospects of propellant techniques [J]. *Journal of North China Institute of Technology (Social Sciences)*, 2001(Supplement): 36-40.
- [3] 郑剑,侯林法,杨仲雄. 高能固体推进剂技术回顾与展望[J]. 固体火箭技术,2001,24(1): 28-34.
ZHENG Jian, HOU Lin-fa, YANG Zhong-xiong. The progress and prospects of high energy propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(1): 28-34.
- [4] 赵孝彬,张小平,郑剑,等. 扩链剂对 NEPE 推进剂力学性能的影响[J]. 推进技术,2003,24(1): 74-79.
ZHAO Xiao-bin, ZHANG Xiao-ping, ZHENG Jian, et al. Effect of chain extender on the mechanical properties of NEPE propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2003, 24(1): 74-79.
- [5] 徐皖育,何卫东,王泽山. 高能量、高强度发射药配方研究[J]. 火炸药学报,2003,26(3): 44-46.
XU Wan-yu, HE Wei-dong, WANG Ze-shan. High energy and high strength propellant composition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 44-46.
- [6] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

Mechanical Properties of JMZ Gun Propellants

XU Wan-yu, HE Wei-dong, WANG Ze-shan

(Department of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The static and dynamic mechanical properties of gun propellants containing NC, RDX and polyether-urethane PET with mixed nitrate ester as plasticizing agent (JMZ gun propellants) were tested by DMA and materials tester at different temperatures. The influence rule of prepolymers of PET and curing agent contents on mechanical properties of propellants were obtained. The results show that when molecular mass of PET prepolymer with 2 functional groups increases, impact strength of JMZ gun propellant descends. Molecular mass of PET prepolymer with 3 functional groups has little influence on impact strength of JMZ gun propellants. Mechanical properties of JMZ gun propellants were optimized with curing agent content of about 200% - 450% quantity for curing PET prepolymer (JMZ propellants containing 20% NC). The results also show that contents and functionality of PET materials affect the mechanical properties of propellants, and the mechanical properties of propellants are improved by using 3 functional group polyether poitamine and appropriate molecular mass.

Key words: materials science; PET; gun propellant; mechanical property; functionality



欢迎
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、中国学术期刊<光盘版>源刊、《中国期刊网》源刊、万方数据库源刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《EI》、《CA》、《剑桥科学文摘》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,双月末出版,向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2007年本刊单价调整为10元,全年60元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2007年(第15卷)第1~6期,邮购价为75元/年;另有少量合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2281339 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料

欢迎订阅、赐稿及刊登广告!