

文章编号: 1006-9941(2007)04-0345-04

NC/NG/AP/Al 复合改性双基推进剂力学性能研究

李吉祯, 樊学忠, 钟雷, 刘小刚

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了硝化棉含量、固体组分粒度级配和固化剂对 NC/NG/AP/Al 复合改性双基(CMDB)推进剂的力学性能的影响。结果表明,随 NC 含量的降低,CMDB 推进剂+20 °C 和 +50 °C 下的抗拉强度降低,硝化棉的质量百分含量为 20% 时,推进剂的伸长率出现最大值;固体组分的粒度级配对 CMDB 推进剂的力学性能有较大的影响,AP (96.8 μm)、RDX(44.9 μm)和 Al(10.8 μm)质量百分含量的比值为 1: 1: 1 时,该推进剂力学性能为最佳;硝化棉含量较少的 CMDB 推进剂体系,进行适度交联固化可在一定程度上提高抗拉强度,明显提高推进剂的伸长率。

关键词: 固体力学; 固体推进剂; 复合改性双基推进剂(CMDB 推进剂); 力学性能; 粒度级配; 交联剂

中图分类号: TJ7; V512

文献标识码: A

1 引言

对于自由装填式火箭发动机装药,其燃烧过程中受到点火冲击、起飞过载和燃烧压力等作用,即要求固体推进剂在使用温度范围内具有较好的力学性能以保证其工作的稳定性。NC/NG/AP/Al 复合改性双基(CMDB)推进剂^[1-4]是现役双基系固体推进剂中能量最高者之一,其配方中含有大量的高氯酸胺、黑索今、奥克托今、铝粉等固体组分,而硝化棉粘合剂的含量较少(20%左右),致使该类推进剂的力学性能下降,难以满足发动机的使用要求,故提高该类推进剂的力学性能是目前研究重要课题之一。研究者已对 CMDB 推进剂低温条件下的力学性能进行了一些的研究^[5-8],并找到了解决 CMDB 推进剂低温脆变的技术手段,但所设计推进剂配方中 NC 含量较高(均在 30%左右),推进剂的能量水平受到一定的限制。本文在研究硝化棉含量对 CMDB 推进剂力学性能影响的基础上,较为系统地研究了固体填料粒度级配和固化剂对 20% NC 含量的 CMDB 推进剂力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 原材料及设备

主要原材料:硝化棉(NC,12% N)、硝化甘油(NG)、高氯酸铵(AP,粒度 $d_{50} = 96.8 \mu\text{m}$)、黑索今(RDX,粒度 $d_{50} = 44.9 \mu\text{m}$)、铝粉(Al,粒度 $d_{50} = 10.8 \mu\text{m}$)、吉纳(DINA)、安定剂、燃烧催化剂和功能助剂等。

收稿日期: 2007-04-26; 修回日期: 2007-06-18

作者简介: 李吉祯(1980-),博士研究生,从事固体推进剂研究。

e-mail: jizhenli@126.com

主要设备: 2 立升行星式捏合机(中国)、INSTRON 4505 材料试验机、GSM-5800 扫描电镜。

2.2 推进剂基础配方

CMDB 推进剂基础配方为: NC(12.0% ~ 30.0%)、NG(30.0% ~ 35.0%)、AP(6.5% ~ 32.5%)、RDX(0 ~ 32.5%)、Al(6.5% ~ 19.5%)、DINA(2.5% ~ 4.5%)、安定剂(1.5% ~ 3.5%)、燃烧催化剂(2.5% ~ 4.0%)、功能助剂(1.0% ~ 3.0%)。

2.3 推进剂样品制备

推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。推进剂样品制备步骤: 将混匀固料加入到配制好的液料中,在 2 立升行星式捏合机中混合 1 h 左右,将药浆在真空状态下浇铸到模具内,70 °C 固化 72 h,退模。

2.4 测试仪器及实验方法

推进剂力学性能: 10 mm × 10 mm × 120 mm 药块在 INSTRON 4505 材料试验机中进行测试,拉伸速率为 100 mm/min,实验方法参照 GJB770B-2005 中的方法 413.1。

推进剂剖面形貌: 将推进剂制成 8 mm × 8 mm × 10 mm 的样品,用扫描电镜观察推进剂的平整剖面,得到推进剂不同放大倍数的剖面形貌扫描电镜照片。

3 结果与讨论

3.1 NC 含量对 CMDB 推进剂力学性能的影响

CMDB 推进剂采用淤浆工艺制备时,推进剂配方需设计一定的固液配比,以满足推进剂药浆浇铸过程的工艺性能。鉴于此,本研究将 CMDB 推进剂配方中 NG 含量保持 33.0%,调节配方中 NC 含量,(AP 和 Al 粉的质量百分含量随 NC 质量百分含量的变化而变

化,始终保持 AP%: Al% 为 2: 1),其它组分质量百分含量保持不变,研究了 NC 含量对 CMDB 推进剂力学性能的影响,其结果列于表 1。

表 1 不同 NC 含量的 CMDB 推进剂 +20 °C 和 +50 °C 的力学性能
Table 1 Mechanical properties of CMDB propellant with different content of NC at +20 °C and +50 °C

NC%	+20 °C		+50 °C	
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
30.0	3.86	8.52	0.58	10.53
25.0	2.61	10.02	0.51	12.16
20.0	1.45	16.60	0.39	17.83
15.0	1.13	8.38	0.21	9.47
12.0	0.45	6.79	0.16	8.04

Note: NC%, the mass percentage of NC in the CMDB propellant; σ_m , the maximum stress of the propellant; ε_m , the maximum elongation of the propellant.

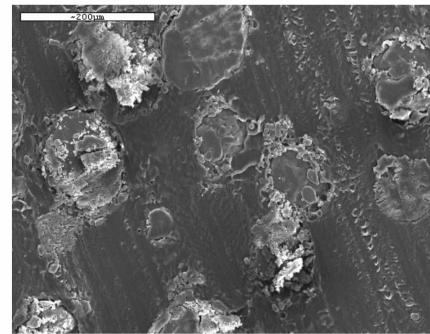
从表 1 可看出,随着配方中 NC 含量的减少,推进剂常温(20 °C)及高温(50 °C)下的抗拉强度 σ_m 呈下降趋势,伸长率 ε_m 以含 20% NC 的推进剂为最高。

25.0% NC、20.0% NC 和 15.0% NC 的 CMDB 推进剂的剖面形貌扫描电镜照片示于图 1,可明显看出,在 NC/NG/AP/Al 复合改性双基推进剂中,刚性的线性高聚物 NC 为推进剂的结构材料,NC 含量较高时,CMDB 推进剂中 AP、Al 粉、燃烧催化剂等固体组分(颗粒状物,其中大颗粒为 AP,细小颗粒为 Al 粉和催化剂等)被刚性的长链大分子 NC 和增塑剂 NG、DINA 所形成的致密的粘合剂网状结构所“包裹”,推进剂的硬度较大,随刚性分子 NC 含量的降低推进剂的抗拉强度降低,其可延展度即随 NC 含量的降低而增大;NC 含量较低时,CMDB 推进剂中的 NC 形成的粘合剂网状体系过于稀疏,对推进剂中 AP、Al 粉等填料的粘结程度降低,导致推进剂的抗拉强度和伸长率大幅度降低,故推进剂的伸长率在 NC 含量为 20.0% 时达最大值,进而随 NC 含量的继续降低而减小。

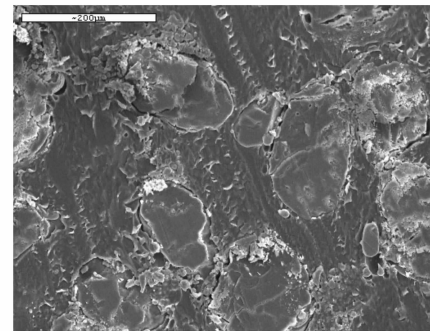
3.2 固体填料粒度级配对 CMDB 推进剂力学性能的影响

以 NC 含量为 20% 的推进剂配方为基础,调节配方中 AP、Al 粉和 RDX 的质量分数,研究了固体填料粒度级配对 CMDB 推进剂力学性能的影响,其结果列于表 2。

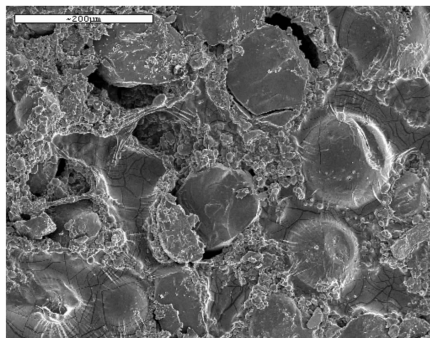
从表 2 可明显看出,CMDB 推进剂中固体组分(AP、RDX 和 Al)的粒度级配对推进剂的力学性能有较大影响。随着推进剂中 AP、RDX 与 Al 粉质量百分数比例的减小(从 5: 1 减至 1: 1),常温 and 高温下的抗拉强度 σ_m 和伸长率 ε_m 均呈现规律性递增趋势,均



25.0% NC



20.0% NC



15.0% NC

图 1 NC 含量不同的 CMDB 推进剂的剖面形貌 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of the CMDB propellant with different content of NC

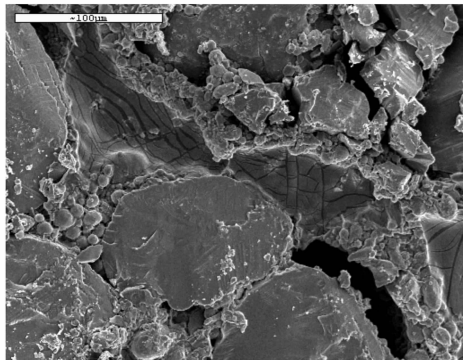
在比值(AP%: Al% 和 RDX%: Al%)为 1: 1 时达到最大值; AP: RDX 的质量百分含量的比值从 3: 1 至 1: 3,推进剂常温和高温下的抗拉强度 σ_m 、伸长率 ε_m 均在质量百分数比值(AP%: RDX%)为 1: 1 时,即 AP%: RDX%: Al% = 1: 1: 1 时达到最大值。

AP 与 Al 粉的质量百分含量之比为 5: 1 和 1: 1 的 CMDB 推进剂的剖面形貌扫描电镜照片示于图 2,可明显看出,推进剂中 AP 大颗粒间的缝隙均被 Al 粉颗粒所填充。二者对比,AP%: Al% 为 5: 1 的推进剂,固体颗粒间的堆积状态较为疏松,颗粒的结合状态差,可能是引起推进剂力学性能差的主要原因之一。

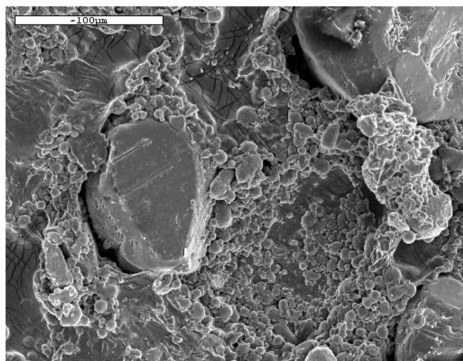
表 2 不同 AP、Al 和 RDX 配比的 CMDB 推进剂 +20 °C 和 +50 °C 的力学性能

Table 2 Mechanical properties of CMDB propellant with different ratio of AP, Al and RDX at +20 °C and +50 °C

ratio of mass fraction	+20 °C		+50 °C		
	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	
AP: Al	5: 1	0.97	15.50	0.28	17.10
	4: 1	1.03	16.03	0.30	17.83
	3: 1	1.19	16.42	0.36	18.10
	2: 1	1.45	16.60	0.37	18.82
	1: 1	1.74	16.83	0.39	19.43
RDX: Al	5: 1	1.02	8.70	0.28	10.75
	4: 1	1.05	8.92	0.31	11.11
	3: 1	1.14	9.76	0.33	12.08
	2: 1	1.32	10.22	0.34	12.13
	1: 1	1.76	13.24	0.39	14.32
AP: RDX	3: 1	1.44	15.83	0.31	14.35
	2: 1	1.55	16.14	0.32	16.92
	1: 1	1.61	17.86	0.34	18.18
	1: 2	1.39	13.82	0.31	13.65
	1: 3	1.32	12.33	0.30	12.02



AP: Al = 5: 1



AP: Al = 1: 1

图 2 AP%: Al% 为 5: 1 和 1: 1 的 CMDB 推进剂的剖面形貌 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of the CMDB propellant with the different ratio of AP and Al

理论^[10]与实践均表明,对于固体填料(包括 AP、RDX、Al 等)分散非常均匀的 CMDB 推进剂,其固体组分的粒度分布达到某一状态时,不同粒度的颗粒具有某种良好的堆积状态,且不同颗粒间具有某种良好的亲和性,此时,该推进剂的力学性能最好。本研究中,对于含有粒度分别为 96.8 μm 、44.9 μm 和 10.8 μm 的 AP、RDX 和 Al 粉的 CMDB 推进剂,当固体组分质量百分含量的比值 AP: RDX: Al 为 1: 1: 1 时,该推进剂力学性能为最佳。

3.3 固化剂对 CMDB 推进剂力学性能的影响

以 NC 含量为 15% 和 12% 的推进剂配方为基础,外加交联剂甲苯二异氰酸酯(TDI)及交联反应催化剂三苯基铋(TPB),研究了固化剂 TDI/TPB 对 CMDB 推进剂力学性能的影响,其结果列于表 3。

表 3 含与不含微交联体系 CMDB 推进剂 20 °C 和 50 °C 的力学性能

Table 3 The mechanical properties of CMDB propellant with and without cross linking agents at 20 °C and 50 °C

NC/%	TDI/TPB ¹⁾	+20 °C		+50 °C	
		σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
15.0	0/0	1.13	8.38	0.21	9.47
15.0	0.5/0.05	1.22	12.42	0.31	13.16
12.0	0/0	0.45	6.79	0.16	8.04
12.0	0.5/0.05	0.51	18.14	0.27	21.92

Note: 1) ratio of mass fraction.

从表 3 可明显看出,在 NC 含量较少的 CMDB 推进剂体系中,添加一定量的固化剂可在一定程度上提高推进剂常温和高温下的抗拉强度及伸长率。

在基于 NC/NG 粘合体系的浇铸双基系推进剂中,NG 主要起溶剂和塑化 NC 刚性分子的作用,该类推进剂的固化主要为 NC 受 NG 及增塑剂的塑溶并形成高分子浓溶液的过程。理论计算表明,12.0% 氮含量的 NC 分子中存在 24.67% 的羟基未被硝化,本研究在双基系推进剂中添加一定量的交联剂 TDI,充分利用 NC 分子中剩余的羟基(-OH)和交联剂 TDI 分子中的异氰酸酯基(-NCO)发生适度的交联反应,在 CMDB 推进剂体系中形成一个 NC/NG 塑化和 NC/TDI 交联共同作用的粘合剂体系网络结构,使推进剂常温和高温下的伸长率大幅度增大,改善了推进剂的力学性能。

4 结 论

(1) 随 NC 含量的降低,CMDB 推进剂 20 °C 和 50 °C 下的抗拉强度降低,NC 的质量百分含量为 20% 时,推进剂常温和高温下的伸长率均出现最大值。

(2)复合改性双基推进剂中固体组分(AP、RDX和Al)的粒度级配对推进剂的力学性能有较大的影响,对于含有粒度分别为96.8 μm 、44.9 μm 和10.8 μm 的AP、RDX和Al粉的CMDB推进剂,当固体组分质量百分含量的比值AP:RDX:Al为1:1:1时,该推进剂力学性能为最佳。

(3)对于NC含量较少的CMDB推进剂体系,进行适度交联固化成型可在一定程度上提高常温 and 高温下的抗拉强度,明显提高推进剂的伸长率。

参考文献:

- [1] Afshani M E, Sahafian A and Hamidi A. Experimental Research on Composite Modified Double Base Propellants [A]. Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics (2003 IASPEP)-Theory and Practice of Energetic Materials [C], Guilin, China. 2003: 491-498.
- [2] Raman K V, Singh H and Rao K R K. Ballistic modification of composite modified double-base propellants containing ammonium perchlorate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, 12: 13-16.
- [3] Sayles D C. Ultra-Ultrahigh Burning Rate Composite Modified Double-Base Propellants Containing Porous Ammonium Perchlorate [P]. US 4944816, 1990.
- [4] 杨明忠, 滕学锋. AP/CMDB推进剂的成型工艺[J]. *火炸药学报*, 1996, 19(3): 31-32.
YANG Ming-zhong, TENG Xue-feng. Forming technology of AP/CM-DB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1996, 19(3): 31-32.
- [5] 滕学锋, 李旭利, 党永战. 改善AP-CMDB高燃速推进剂低温力学性能技术[J]. *火炸药学报*, 2004, 27(4): 66-68.
TENG Xue-feng, LI Xu-li, DANG Yong-zhan. An effective technique of improving the mechanical properties of AP-CMDB propellant at low-temperature [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, 27(4): 66-68.
- [6] 冯增国, 侯竹林, 王恩普. 少烟复合改性双基(CMDB)推进剂力学性能研究[J]. *推进技术*, 1994, 15(6): 83-87.
FENG Zeng-guo, HOU Zhu-lin, WANG En-pu. A study on mechanical properties of reduced smoke composite modified double-base propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1994, 15(6): 83-87.
- [7] 贾展宁. 改性双基推进剂力学性能特点分析[J]. *兵工学报*, 1989, (3): 17-23.
JIA Zhan-ning. Analysis of mechanical properties of CMDB propellants [J]. *Acta Armamentarii*, 1989, (3): 17-23.
- [8] 彭网大, 王春华, 张仁. HMX(RDX)/HTPB推进剂力学性能改善途径[J]. *兵工学报(火炸药专集)*, 1991, (1): 39-43.
PENG Wang-da, WANG Chun-hua, ZHANG Ren. Means of improving the mechanical properties of HMX(RDX)/HTPB propellant [J]. *Acta Armamentarii*, 1991, (1): 39-43.
- [9] 刘浩斌. 颗粒尺寸分布与堆积理论[J]. *硅酸盐学报*, 1991(2): 164-172.
LIU Hao-bin. Particle size distribution and packing theories [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1991(2): 164-172.

Mechanical Properties of NC/NG/AP/Al Composite Modified Double-Base Propellant

LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, ZHONG Lei, LIU Xiao-gang
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: On the mechanical properties of NC/NG/AP/Al composite modified double-base (CMDB) propellant, the effects of the content of NC, the ratio of solid components granularity and the system of solidifying agents, were studied. The results show that the maximum stress (σ_m , +20 $^{\circ}\text{C}$ and +50 $^{\circ}\text{C}$) of the CMDB propellant decreases with the content of NC decreasing, and the maximum elongation (ε_m , +20 $^{\circ}\text{C}$ and +50 $^{\circ}\text{C}$) of the propellant reaches the maximum value when the content of NC is 20%. The ratio of solid components granularity affects the mechanical properties of CMDB propellant obviously which reaches the maximum value when the ratio of AP(96.8 μm): RDX(44.9 μm): Al(10.8 μm) is 1: 1: 1. It is found that for the CMDB propellants with low content of NC, the maximum stress of the propellant can be increased at a certain extent and the maximum elongation of the propellant can be increased obviously when the cross linking agents is added suitably.

Key words: solid mechanics; solid propellant; composite modified double-base (CMDB) propellant; mechanical property; ratio of granularity; cross linking agent