

文章编号: 1006-9941(2007)04-0374-04

包覆前后 ACP 对高燃速改性双基推进剂 高/低压强段燃烧性能的影响

冉秀伦¹, 杨荣杰¹, 张晓宏²

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为改善含快燃物 ACP(一种以二价铜络络离子为阳离子的高氯酸盐)高燃速改性双基推进剂的燃烧性能,利用液相沉积法制得聚合物包覆 ACP。采用热重分析研究了 ACP 及包覆 ACP 的热分解性能;以 ACP 及包覆 ACP 作为添加剂,对改性双基推进剂(CMDB)在低压段(3~9 MPa)和高压段(11~20.5 MPa)燃烧性能进行了对比实验研究。结果表明: ACP 及包覆 ACP 热分解过程均可分为四个阶段,其总失重分别为 90.70% 和 76.22%;在 CMDB 推进剂中添加 ACP 及包覆 ACP 均可提高推进剂的燃速,高压段的燃速压力指数降低,低压段的燃速压力指数增大。含包覆 ACP 的推进剂在低压段和高压段的燃速压力指数要比纯 ACP 的低 0.1 左右。

关键词: 应用化学;快燃物;改性双基推进剂;高燃速推进剂;燃烧性能;热分解性能

中图分类号: V512; TJ55

文献标识码: A

1 引言

以双基组分为含能粘结剂,硝酸炸药(奥克托今或黑索今)为高能添加剂构成的硝酸改性双基推进剂(CMDB)因具有能量高、排气无烟等优异性能而成为固体推进剂发展的重要方向^[1]。然而硝酸改性双基推进剂的燃速调节范围有限,常用和最有效的铅-铜-碳黑三元复合催化体系仅使推进剂燃速约达 $42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[2],不易获得更高的燃速,因此,研究硝酸推进剂燃烧性能调节规律及其机理,以使这类推进剂在战术火箭和导弹中获得更广泛的应用,是非常有必要的。

快燃物 ACP(一种以二价铜络络离子为阳离子的高氯酸盐)是一种能大幅度提高推进剂燃速而对推进剂能量性能无影响的新型弹道添加剂,有望在改性双基推进剂中获得实际应用^[3-5]。但是,含 ACP 的高燃速改性双基推进剂在发动机中试验时存在燃烧不稳定现象,初步认为导致这种现象的原因与 ACP 本身的性质有关,为此,我们对包覆处理前后 ACP 的热分解性能及其对高燃速改性双基推进剂燃烧性能影响进行了研究。

2 实验部分

2.1 仪器和设备

2 L 行星式捏合机,西安拓普公司;真空浇注装

置,自制;美国 TA 公司 TGA2950 热重仪;充氮手动调压式燃速仪,中国。

2.2 样品的制备

2.2.1 包覆 ACP 样品的制备

主要原料: ACP(40~60 目)、端羟基聚氨酯预聚物(3 官能度,分子量约 1000)、端异氰酸酯基聚氨酯预聚物(3 官能度,分子量约 1000),均由西安近代化学研究所合成;二月桂酸二丁基锡(北京化工三厂,分析纯),其它皆为市售商品。

制备方法:向 250 mL 的三口烧瓶中加入 100 mL 适当溶剂,再加入 ACP 质量(40 g)的 6.83% 的端羟基聚氨酯预聚物与端异氰酸酯基聚氨酯预聚物的混合物(两者的比例按化学当量计算),滴加少量二月桂酸二丁基锡后搅拌使其混合均匀,再向溶液中加入 40 g 的 ACP,40~70 °C 搅拌反应 3 h,包覆剂沉降后分离干燥、过筛后得到包覆 ACP 样品。

2.2.2 改性双基推进剂样品的制备

本实验选择的改性双基推进剂基础配方是: NG(硝化甘油)31%~35%(质量分数,下同),DINA(吉纳)4%~7%,NC(硝化纤维素)25%~31%,RDX(黑索今)29%~34%,其它 7.5%,ACP 与包覆 ACP 为外加,添加量分别为 1% 和 5%。

按上述配方,采用淤浆浇注工艺制备样品,主要工序为:原材料准备、球形药制备、固料和液料配制、捏合、真空浇注到药盒中、高温固化,退模后切成 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 药条。

收稿日期: 2006-12-22; 修回日期: 2007-03-15

作者简介: 冉秀伦(1967-),男,高级工程师,博士研究生,研究方向为材料学。e-mail: ranxiulun@163.com

2.3 性能测试方法

推进剂药条静态燃速,按 GJB770A-97 方法 701.6 测试;利用公式 $r = ap^n$ 进行拟合,计算出样品在不同压力段的燃速压强指数 n 。式中, r 为推进剂的燃速, p 为压强。

TG-DTG 试验条件: N_2 气流速, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 室温 $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$; 升温速率, $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样量 2 mg 左右; 试样器皿为铝制小盘。

3 实验结果与讨论

3.1 ACP 包覆前后的热分解性能

ACP 和采用聚氨酯黏结剂(PU)包覆后的 ACP 的热分解失重曲线见图 1。

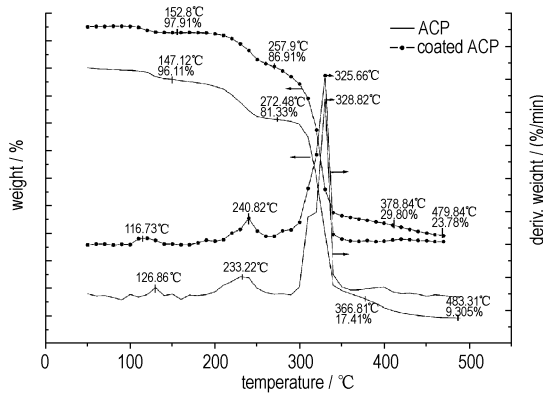


图 1 包覆前后 ACP 的 TG-DTG 热分解曲线

Fig. 1 TG-DTG curves for decomposition of ACP and coated ACP at $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

TG-DTG 曲线表明, ACP 和包覆 ACP 的热分解失重过程主要分四个阶段进行,各阶段对应的失重百分数分别为:

ACP: 第一个阶段, $147.12 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前, 失重量为 3.89% ; 第二个阶段, $147.12 \sim 272.48 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 14.78% ; 第三个阶段, $272.48 \sim 366.81 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 63.92% ; 第四个阶段, $366.81 \sim 483.31 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 8.11% , 四个阶段总失重百分数为 90.70% 。

包覆 ACP: 第一个阶段, $152.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 以前, 失重量为

2.09% ; 第二个阶段, $152.8 \sim 257.9 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 11.00% ; 第三个阶段, $257.9 \sim 378.84 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 57.11% ; 第四个阶段, $378.84 \sim 479.84 \text{ }^\circ\text{C}$, 失重量为 6.02% , 四个阶段总失重百分数为 76.22% 。

对比包覆前后 ACP 热失重数据可以明显看出, 包覆 ACP 四个阶段的失重量比纯 ACP 相应各阶段的失重量均有减少, 热分解试验在大致相同的温度结束时, 总失重量比 ACP 减少 14.48% 。说明采用聚氨酯对 ACP 进行包覆后, 抑制了 ACP 的热分解。

3.2 ACP 包覆前后对推进剂高/低压强段燃烧性能的影响

在高燃速改性双基推进剂中, 分别加入相同含量的纯 ACP 和采用同样粒度包覆处理后的 ACP, 按本研究采用的工艺, 制成燃速药条样品, 测得推进剂 $3 \sim 9 \text{ MPa}$ 压强下的燃速结果见表 1, 推进剂高压段 ($11 \sim 20.5 \text{ MPa}$) 的燃速及压力指数见表 2。同时列出了基础配方的燃速以示比较。

表 1 ACP 包覆前后对高燃速改性双基推进剂低压强段燃速的影响

Table 1 Effects of ACP and coated ACP on the combustion characteristics of CMDB propellants in the region of $3 \sim 9 \text{ MPa}$

| No. | contents of ACP / % | $u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | | | | n ($3 \sim 9 \text{ MPa}$) |
|-----|---------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------|
| | | 3 MPa | 5 MPa | 7 MPa | 9 MPa | |
| 1 | 0 | - | 11.79 | 14.39 | 17.29 | 0.65 |
| 2 | 1 | 10.77 | 17.05 | 22.01 | 26.00 | 0.81 |
| 3 | 1 (coated) | 10.95 | 15.85 | 18.38 | 24.59 | 0.70 |
| 4 | 5 | 12.28 | 22.14 | 28.30 | 36.01 | 0.97 |
| 5 | 5 (coated) | 12.20 | 20.27 | 26.20 | 29.76 | 0.82 |

从表 1 可以看出, 随着推进剂配方中 ACP 和包覆 ACP 添加量的增加, 燃速提高, 压强指数也明显增大, 在含量相同情况下, 包覆 ACP 配方的燃速压力指数低 0.1 左右。

由表 2 可知, 在 $11 \sim 20.5 \text{ MPa}$, 加入快燃物 ACP 后, 推进剂燃速压力指数略有降低, 在含量相同条件下, 添加包覆 ACP 的推进剂的燃速压力指数比纯 ACP 的低; 但燃速随 ACP 及包覆 ACP 含量的增加而提高。

表 2 ACP 包覆前后对高燃速改性双基推进剂高压燃速的影响

Table 2 Effects of ACP and coated ACP on the combustion characteristics of CMDB propellants in the region of $11 \sim 20.5 \text{ MPa}$

| No. | contents of ACP / % | $u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ | | | | | | n ($11 \sim 20.5 \text{ MPa}$) |
|-----|---------------------|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|----------|---------------------------------------|
| | | 11 MPa | 13 MPa | 15 MPa | 17 MPa | 19 MPa | 20.5 MPa | |
| 1 | 0 | 19.08 | 20.68 | 22.30 | 23.79 | 25.84 | 27.75 | 0.59 |
| 2 | 1 | 28.22 | 29.38 | 31.32 | 32.12 | 33.26 | 34.92 | 0.33 |
| 3 | 1 (coated) | 27.17 | 27.25 | 29.33 | 31.15 | 32.05 | 32.21 | 0.32 |
| 4 | 5 | 38.46 | 41.96 | 44.51 | 47.69 | 54.84 | 59.88 | 0.59 |
| 5 | 5 (coated) | 38.17 | 41.49 | 43.67 | 48.86 | 49.38 | 51.41 | 0.49 |

3.3 包覆 ACP 改善推进剂燃烧性能的机理分析

采用聚氨酯包覆后的 ACP 抑制了 ACP 的热分解,降低了燃烧速度,符合燃烧规律。

ACP 是一种含有 ClO_4^- 阴离子的金属配位化合物,本身可以快速燃烧,其燃烧性质与复合推进剂常用的氧化剂 AP 应类似,只是本质燃烧更快一些,因此在 RDX-CMDB 复合改性双基体系中加入 ACP 后所组成的 ACP-RDX-CMDB 推进剂,其燃烧波结构与含 AP 的 AP-CMDB、AP-RDX-PU 复合推进剂应有类似之处,燃烧过程是由一系列发生在固相、气相中的化学反应及传热、扩散等物理因素构成的一个复杂过程,适合于 BDP 多火焰模型^[6]。其燃烧特征主要表现在:

(1) 在燃烧表面上,ACP 粒子未露出之处,双基(DB)基体上的火焰结构与一般双基推进剂相同,仍是嘶嘶区、暗区和发光火焰区,各区厚度仍随压力的增大而减薄,火焰也随压力的增大越接近燃烧表面。

(2) 在 ACP 晶粒露出 DB 基体上时,其上方火焰结构要发生明显改变,暗区内会有许多来自燃烧表面 ACP 的热分解产物间反应所形成的发光火焰流束,ACP 含量增加,火焰流束将会充满暗区,至使 DB 的暗区消失。

(3) 在 ACP 晶粒露出 DB 基体之处,由于 ACP 单元推进剂具有较大的能量,而燃烧比 AP 单元推进剂快,因此 ACP 的燃烧能够传播到推进剂表面以下相当深的地方,这种极端的渗透情况可能改变燃烧表面结构及推进剂燃烧波温度分布。

根据上述理论分析可知,ACP 包覆后对燃烧特性的影响主要体现在晶粒露出之处,包覆剂通过影响 ACP 单元推进剂的热分解、燃烧进而影响推进剂的燃烧,使 ACP 发光火焰流束强度、燃烧波温度分布梯度、火焰随压力的增大接近燃烧表面的情况等发生改变。由于本研究采用的聚氨酯包覆材料为惰性物质且具有一定的阻燃性,覆盖在 ACP 的表面上,在其分解之前,这层惰性物质将首先吸热分解,降低了快燃物 ACP 的表面温度,起到了阻燃作用,导致燃速降低从而影响了其提高推进剂燃速的幅度,另外 ACP 颗粒表面的包覆剂阻碍了气相反应区向凝聚相的热传递,降低了包覆 ACP 的热分解及燃烧对压力的敏感性,达到降低压强指数的目的。在表 1、表 2 中每相邻两个压强点,特别是高压强点下,采用包覆 ACP 的推进剂的燃速变化量比采用纯 ACP 的推进剂要小,这很好地说明了包覆处理对推进剂燃烧速度与压力关系的影响。综上所述,包覆后对燃烧过程的综合影响使得推进剂低压段燃速

降低的幅度较高压段的小,从而改善了推进剂燃速压强指数。

4 结 论

(1) 聚氨酯包覆剂抑制了 ACP 的热分解,ACP 包覆后热分解各阶段失重量比相应纯 ACP 的均有减少,热分解试验在相近的温度结束时,总失重量比纯 ACP 的减少 14.48%。

(2) 3~9 MPa 内,推进剂燃速和压力指数随着 ACP 及包覆 ACP 含量增加而提高,在含量相同条件下,包覆 ACP 配方的燃速压力指数低 0.1 左右。

(3) 11~20.5 MPa 内,加入 ACP 后,推进剂燃速压力指数略有降低,包覆 ACP 的配方燃速压力指数比相同含量纯 ACP 的低;但燃速随 ACP 及包覆 ACP 含量的增加而提高。

参考文献:

- [1] 杨栋,宋洪昌,李上文,等. 硝酸改性双基推进剂燃速压强指数的数值模拟[J]. 火炸药学报,1999,22(2): 55-58.
YANG Dong, SONG Hong-chang, LI Shang-wen, et al. Numerical simulation of the burning rate pressure index of nitramine modified double base propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,1999,22(2): 55-58.
- [2] 冉秀伦,杨荣杰. 高燃速推进剂研制现状分析[J]. 飞航导弹,2006,(9): 44-50.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Actual state analysis on research & development of high burning rate propellants[J]. *Winged Missiles Journal*,2006,(9): 44-50.
- [3] 廖林泉,覃光明,李笑江,等. 用 ACP 提高硝酸改性双基推进剂的燃速[J]. 推进技术,2005,26(1): 84-88.
LIAO Lin-quan, QIN Guang-ming, LI Xiao-jiang, et al. Increasing the burning rate of nitramine modified double-base propellant with ACP[J]. *Journal of Propulsion Technology*,2005,26(1): 84-88.
- [4] 王峰,王国强,滕学锋,等. 用 ACP 提高固体推进剂的燃速[J]. 火炸药学报,2006,29(1): 44-47.
WANG Feng, WANG Guo-qiang, TENG Xue-feng, et al. Improvement of burning rate for solid propellants by ACP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(1): 44-47.
- [5] 冉秀伦,杨荣杰. 快燃物 ACP 在丁羟复合固体推进剂中的应用[J]. 火炸药学报,2006,29(5): 42-45.
RAN Xiu-lun, YANG Rong-jie. Application of fast-burning energetic compound ACP in HTPB composite propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(5): 42-45.
- [6] 王伯羲,冯增国,杨荣杰. 火药燃烧理论[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997.
WANG Bo-xi, FENG Zeng-guo, YANG Rong-jie. *Combustion Theory of Powder*[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Publishing Company,1997.

Effects of Fast-burning Energetic Compound ACP and Coated ACP on Combustion Properties of High Burning Rate CMDB

RAN Xiu-lun¹, YANG Rong-jie¹, ZHANG Xiao-hong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: For better combustion performance of high burning rate composite modified double base (CMDB) propellant with ACP, a novel fast-burning energetic coordination compound of copper(II) salt with one of triazole derivatives, ACP particles were coated with polyurethane adhesive. The thermal decomposition behaviors of ACP and coated ACP were studied by thermogravimetry (TG), and their effects on combustion performance of CMDB propellant in the pressure region of 11 – 20.5 MPa (high pressure range) and 3 – 9 MPa (low pressure range) were comparatively studied. Experimental results show that the thermal decomposition process of ACP or coated ACP includes four phases, and total loss of weight after decomposition are 90.70% and 76.22%, respectively. ACP and coated ACP are effective to enhance burning rates under low and high pressure and have about the same increments, and led to burning rate exponents enhancement under low pressure but reduction under high pressure. The propellants containing coated ACP show about 0.1 decrease in burning rate pressure exponent under high and low pressure in comparison with that of containing uncoated ACP with the same content in propellant. The experimental results indicate that the coating agent on the surface of ACP particles plays an important role in the thermal decomposition behaviors of ACP and affects combustion properties of propellants.

Key words: applied chemistry; fast-burning energetic compound; composite modified double base propellant; high burning rate propellant; combustion performance; thermal decomposition behavior

(上接 373 页)

Molecular Dynamics Simulation of Solubility Parameter of Azide Binders and Nitrate Ester

LI Qian, YAO Wei-shang, TAN Hui-min

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Cohesive energy density and solubility parameter of nitrate ester plasticizers, azide prepolymer and azide thermoplastic elastomers which consisted of different soft segment and hard segment were calculated respectively by molecular dynamics simulation method. The results show that the miscibility of azide prepolymer or azide thermoplastic elastomer with diethyl-ene glycol dinitrate (DEGDN), triethyleneglycol dinitrate (TEGDN) is better than that with (nitroglycerin) NG, (1,2,4-butanetrioltrinitrate) BTTN or NG + DEGDN; and PAMCMO shows much better miscibility with nitrate ester plasticizer than GAP, BAMO, AMMO. Although the solubility parameter of azide thermoplastic elastomers calculated is higher than that of prepolymer, the miscibility is still not well. The homopolymer of azide prepolymer show better miscibility with nitrate ester plasticizers than their copolymer with THF.

Key words: physical chemistry; azide binder; cohesive energy density; solubility parameter; molecular dynamics simulation