

文章编号: 1006-9941 (2013)02-0209-04

PDADN 在螺压硝胺改性双基推进剂中的应用研究

刘所恩^{1,2}, 周伟良², 潘 蓀¹, 赵美玲¹, 邹伟伟²

(1. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为改善硝胺双基推进剂的综合性能,对季戊四醇二叠氮二硝酸酯(PDADN)在螺压硝胺改性双基推进剂中的应用进行了研究,测试了推进剂的力学性能、燃烧特性、化学安定性、机械感度、能量特性和燃气特征信号,对比分析了试验数据。研究表明,PDADN 新型含能材料的引入不仅可以显著改善推进剂的力学性能,而且对提高推进剂的能量、降低燃气特征信号及燃烧温度等均有益。

关键词: 应用化学; 季戊四醇二叠氮二硝酸酯; 螺旋压伸; 硝胺改性双基推进剂; 应用研究

中图分类号: TJ55; V512; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.010

1 引言

螺压硝胺改性双基推进剂是在双基推进剂配方基础上引入了高能硝铵炸药奥克托今(HMX)或黑索今(RDX),使其能量及密度大幅度提高,通过螺旋压伸工艺成型的一种改性双基推进剂。这类推进剂由于综合性能优良,工业基础好,目前已成为固体推进剂的发展方向之一,在各种战略战术武器中得到广泛应用^[1-3]。

提高能量是固体推进剂研究发展过程中一直追求的主要目标^[4],降低燃气特征信号也是当今固体推进剂的发展方向。螺压硝胺改性双基推进剂由于其配方特点,不仅具有较高的能量特性,而且是目前燃气特征信号最低的固体推进剂。但是,其配方中粘合剂硝化棉(NC)为刚性线型大分子,玻璃化温度较高,常温下处于玻璃态,当与硝化甘油作用膨润和溶解后,大分子柔顺性增加,分子间无牢固的桥键连接,加上大量固体硝胺炸药的填充,致使螺压硝胺改性双基推进剂低温下的力学性能较差^[5-8]。因此,改善其力学性能非常必要。季戊四醇二叠氮二硝酸酯(PDADN)是国内近年研究成功的一种新型含能增塑剂,常温下呈白色或微黄色细小颗粒状,无特殊异味,易溶于二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿等溶剂,不溶于水,熔点为 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$,密度为 $1.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆发点为 221°C ,特性落高为

18.4 cm,摩擦感度为78%。本文对季戊四醇二叠氮二硝酸酯(PDADN)在螺压硝胺改性双基推进剂中的应用进行了研究,发现将PDADN引入配方能改善推进剂的力学性能、提高能量、降低燃气特征信号及燃烧温度,研究结果为螺压硝胺改性双基推进剂在武器中的实际应用提供理论和实验数据支撑。

2 实验部分

2.1 推进剂配方设计

配方设计的思路是用新型含能增塑剂季戊四醇二叠氮二硝酸酯(PDADN)部分取代螺压硝胺改性双基推进剂中的硝化甘油(NG)。试验所用推进剂配方见表1,配方中的原材料经过传统的无溶剂吸收-压延-螺旋压伸工艺,制成推进剂试样。

表1 螺压硝胺改性双基推进剂的配方

Table 1 Formulation of modified nitramine double base propellant by screw extrusion

composition	content / %
NC	20.5
NG	22.5 ~ 14.5
PDADN	0 ~ 8.0
RDX	52.0
others	5.0

2.2 样品制备

采用传统的无溶剂吸收-压延-螺旋压伸工艺制备 $\Phi 5 \text{ mm}$ 药柱和 $\Phi 45 \text{ mm} / \Phi 8 \text{ mm}$ 单孔管状药柱。

收稿日期: 2013-03-02; 修回日期: 2013-03-25

作者简介: 刘所恩(1968-),男,硕士,研究员级高级工程师,从事双基及改性双基推进剂技术研究。e-mail: suoliuen@163.com

$\Phi 5$ mm 药柱侧面包覆后供燃速测试使用, $\Phi 45$ mm/ $\Phi 8$ mm 药柱两端面包覆后供发动机试验使用。力学性能实验用药片样品直接在压延机上制备, 经专用模具冲切后使用。

2.3 实验条件

采用传统的无溶剂法吸收工艺进行药团吸收制备, 吸收系数为 5; 药团在卧式光辊压延机上进行压延塑化; 药柱在 $\Phi 100$ mm 螺旋挤压机上完成压伸成型; 燃速测试采用靶线法在充氮恒压燃速仪中进行; 比冲测定用 $\Phi 50$ mm 标准试验发动机在 1.0 t 弹道摆上进行; 拉伸试验在 DCS-10T 电子拉力机上进行; 感度、密度、爆热、化学安定性等试验项目均按 GJB770A-1998 规定方法进行测试。

3 结果与讨论

3.1 工艺研究

众所周知, 制造工艺对固体推进剂的性能起至关重要的作用, 因此, 开展工艺研究是对 PDADN 进行应用研究的基础。对于双基系推进剂来说, 吸收药的制造工艺十分关键, 各组分的加入顺序、加入状态以及工艺温度、时间等均是决定推进剂性能的主要因素。对于推进剂中所采用的增塑剂而言, 既可以单独加入吸收器中, 也可与溶剂混合后加入。试验对比结果表明, 采用这两种加入方法, 吸收过程及吸收药团都没有异常现象, 但压延塑化质量有明显的差别, PDADN 与 NG 混溶后加入吸收器要比 PDADN 单独加入吸收器效果好。这主要是由于两种溶剂混溶后形成较低的共熔点, 增强了对 NC 的溶解塑化能力。为了得到 NG 与 PDADN 的最佳配比, 通过无溶剂吸收-压延-螺旋压伸工艺制备了一系列 PDADN 含量不同的推进剂样品, 并对各个样品的吸收药团质量、药团压延塑化质量及力学性能进行了研究, 结果见表 2。其中, σ_m 为推进剂样品的抗拉强度, ε_m 为延伸率。

由表 2 试验结果可知, NG 与 PDADN 配比不同, 吸收药团质量、药团压延塑化质量以及推进剂力学性能存在明显的区别。二者配比大约在 2.5 : 1 时增塑效果最理想, 药团压延塑化质量明显改善, 放大投料试验也获得相同结果。试验证明, PDADN 引入硝胺改性双基推进剂中对压伸成型工艺无不良影响, 工艺温度适当降低以后, 这类推进剂很容易压伸成型, 成型后的药柱外观质量十分理想。

3.2 力学性能

工艺试验结果发现, PDADN 能明显改善推进剂的

力学性能, 起到了很好的增塑作用, NG 与 PDADN 的最优配比为 2.5 : 1。采用无溶剂法螺旋压伸工艺制备了 PDADN 比例分别为 0, 6.0% 的两种推进剂, 并对二者在不同温度下的力学性能进行了测试, 测试温度分别为 $-40, 20, 50$ $^{\circ}\text{C}$, 拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 拉伸试验结果见表 3。从表 3 中可以看出, PDADN 的引入使推进剂的高、低、常温力学性能均有明显的改善。尤其是低温下的力学性能, 与未加 PDADN 的配方相比, 低温下 (-40 $^{\circ}\text{C}$) 含 PDADN 的推进剂的拉伸强度 $\sigma_{m(-40^{\circ}\text{C})}$ 提高了 93%, 断裂延伸率 $\varepsilon_{m(-40^{\circ}\text{C})}$ 提高了 137%。

表 2 PDADN 不同加入量的试验结果

Table 2 Test results for different content of PDADN

NG /%	PDADN /%	dough quality	plasticizing degree of rolling slice	σ_m /MPa	ε_m /%
22.5	0	ordinary	ordinary	3.44	6.36
20.5	2.0	ordinary	ordinary	3.68	7.21
18.5	4.0	better	better	3.52	9.06
16.5	6.0	good	good	4.48	11.40
14.5	8.0	good	good	3.61	7.76

表 3 推进剂的拉伸试验结果

Table 3 Results of tensile test of propellant

NG /%	PDADN /%	$\sigma_m(20^{\circ}\text{C})$ /MPa	$\varepsilon_m(20^{\circ}\text{C})$ /%	$\sigma_m(50^{\circ}\text{C})$ /MPa	$\varepsilon_m(50^{\circ}\text{C})$ /%	$\sigma_m(-40^{\circ}\text{C})$ /MPa	$\varepsilon_m(-40^{\circ}\text{C})$ /%
22.5	0	3.51	6.52	1.19	19.72	11.62	2.40
16.5	6.0	4.86	12.11	1.98	21.25	22.44	5.70

3.3 燃速特性

两种推进剂配方的燃速测试结果见表 4。其中, u 为推进剂的燃速, n 为推进剂的燃速压力指数。从表 4 的试验结果可知, PDADN 引入后, 推进剂在不同压力下的燃速均有提高, 而燃速压力指数降低。分析认为, 一方面是 PDADN 的增塑效果有利于降低燃速压力指数, 另一方面可能与 PDADN 的热分解机理有关^[3]。

表 4 推进剂的燃速测试结果

Table 4 Burning rates test of propellants

NG /%	PDADN /%	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$					n
		10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	
22.5	0	20.11	21.49	22.44	23.64	25.29	0.375
16.5	6.0	21.05	22.08	23.20	24.16	25.34	0.298

Note: u is burning rate; n is burning rate pressure index.

3.4 化学安定性

在甲基紫化学安定性试验中, PDADN 加入前后

试纸变色时间无变化,样品连续加热 5 h 均不爆燃,表明 PDADN 加入到硝酸改性双基推进剂中,对推进剂的化学安定性无不良影响。

3.5 机械感度

由于 PDADN 是一种新型含能增塑剂,分子结构中含有两个叠氮基- N_3 与两个硝酸酯基- ONO_2 ,是稳定性较差的基团。在压力 2.45 MPa、摆角 66° 条件下测得摩擦感度为 78%;用 2kg 落锤试验,测得撞击感度特性落高为 18.4 cm,与其它增塑剂相比,机械感度相对较高。因此,当 6% 的 PDADN 加入硝酸改性双基推进剂中,可能导致推进剂的机械感度增加。两种推进剂的机械感度测试结果见表 5。其中, P 为推进剂的摩擦感度, H_{50} 为推进剂的撞击感度。

表 5 推进剂机械感度测试结果

Table 5 Tests sensitivity of propellants

NG/%	PDADN/%	P /%	H_{50} /cm
22.5	0	50	24.1
16.5	6.0	72	19.0

Note: P is friction sensitivity; H_{50} is impact sensitivity.

从表 5 试验结果可知,PDADN 的引入确实增加了推进剂的机械感度,无论是摩擦感度还是撞击感度都明显增加了,因此,在操作过程中必须重视安全。但是,与某些双基系高燃速推进剂相比,含 PDADN 的硝酸改性双基推进剂的机械感度要低许多,只要严格按照安全工艺规程操作,可以保证这类推进剂的安全使用。

3.6 能量特性

两种推进剂的能量特性测试结果见表 6。其中, ρ 为推进剂的密度, T_c 为推进剂的燃温, Q 为推进剂的爆热, I_{sp} 为推进剂的理论比冲, I_{mea} 为推进剂的实际比冲。从表 6 试验结果可知,PDADN 的加入虽然使推进剂的爆热值降低了 $124 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,但实测比冲却提高了 $9 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。PDADN 是集叠氮基- N_3 与硝酸酯基- ONO_2 于同一分子结构上的新型含能材料,PDADN 的爆热系数 β 值虽然没有 NG 的高,但是,PDADN 的氮含量却很高,达到 40.6%,比容系数达到 10.55,而 NG 的氮含量只有 18.5%,比容系数只有 6.91,这是 PDADN 能提高推进剂比冲的原因。此外,PDADN 的加入还有利于降低推进剂的燃温。试验证明,PDADN 引入硝酸改性双基推进剂后,发动机工作正常,燃烧稳定。

3.7 燃气特征信号

在静态(烟室)条件下,两种推进剂燃气特征信号

的测试结果见表 7。其中, γ_{VI} 为可见光透过率, γ_{LA} 为激光透过率, γ_{IR} 为红外光透过率。从表 7 测试结果可知,含 6% PDADN 的硝酸改性双基推进剂的可见光透过率、激光透过率和红外光透过率均比不含 PDADN 的推进剂高,表明 PDADN 的加入有利于降低推进剂的燃气特征信号。分析认为,这与 PDADN 氮含量很高有直接关系。

表 6 推进剂的能量特性

Table 6 Energy characteristics of propellants

NG /%	PDADN /%	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	T_c /K	Q / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	I_{sp} / $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	I_{mea} / $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$
22.5	0	1.731	3190	5188	2519	2294
16.5	6.0	1.728	3122	5064	2529	2303

Note: ρ is density; T_c is combustion temperature; Q is detonation heat; I_{sp} is theory impus; I_{mea} is measured impus.

表 7 推进剂燃气特征信号测试结果

Table 7 Test results for gas characteristic signal of propellants

NG/%	PDADN/%	γ_{VI} /%	γ_{LA} /%	γ_{IR} /%
22.5	0	81.6	95.4	90.5
16.5	6.0	86.3	97.8	93.1

Note: γ_{VI} is visible light transmittance; γ_{LA} is laser transmittance; γ_{IR} is infrared transmittance.

4 结论

(1) PDADN 是一种新型的含能增塑剂,对 NC 有很好的增塑效果。

(2) PDADN 的引入改善了推进剂的力学性能,推进剂在低温试验条件下的拉伸强度提高了 93%,断裂延伸率提高了 137%。

(3) 在推进剂中加入 PDADN,可适当提高推进剂的比冲,并有利于降低推进剂的燃烧温度及燃气特征信号。

(4) PDADN 的引入有利于改善推进剂的燃速特性,燃速压力指数有下降趋势,对推进剂的化学安定性无不良影响。

(5) 由于 PDADN 的机械感度较高,它的加入使推进剂的机械感度增加。另外,由于 PDADN 的熔点较低,环境温度较高时容易团聚,给存储和使用带来不便,因此,在对 PDADN 以及含 PDADN 推进剂的使用过程中必须注意安全。

参考文献:

- [1] 《火炸药技术现状与发展》编委会. 火炸药技术现状与发展[M]. 北京:中国北方化学工业总公司,1995.
- [2] 李上文, 赵凤起, 袁潮, 等. 国外固体推进剂研究与开发的趋势[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 36-42
LI Shang-wen, ZHAO Feng-qi, YUAN Chao, et al. Tendency of research and development for oversea solid propellants[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2002, 25(2): 36-42
- [3] 刘艳, 陈沛, 刘子如, 等. 压力对某些含能材料液态热行为的影响[J]. 含能材料, 2001, 9(3): 111-116
LIU Yan, CHEN Pei, LIU Zi-ru, et al. Influence of different pressure on the thermal decomposition of energetic materials at liquid state[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 111-116
- [4] Boggs T L, Atwood A I, Lindfors A J, et al. Hazards Associated with solid Propellants[M]. Paul Zarchan Editor-in-chief, Progress in Astronautic and Aeronautic. 2000, 185.
- [5] 徐司雨, 赵凤起, 李上文, 等. 含 CL-20 的改性双基推进剂的机
感度[J]. 推进技术, 2006, 27(2): 182-186
XU Si-yu, ZHUO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Impact and friction sensitivity of composite modified double base propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2006, 27(2): 182-186.
- [6] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53 kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohecaza-isowurtzitan [J]. *Combustion and Flame*, 1991, 87: 145-151.
- [7] 安亭, 赵凤起, 高红旭, 等. 含超级铝热剂双基推进剂的感度特性[J]. 推进剂技术, 2013, 34(1): 150-155.
AN Ting, ZHAO Feng-qi, GAO Hong-xu, et al. Sensitivity characteristics of double base propellants containing super thermit [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(1): 150-155.
- [8] Auzaueu M, Roux M. Electric spark and ESD sensitivity of reactive solids-part tow [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20.

Application of PDADN in Screw Extruded Nitramine Modified Double-base Propellant

LIU Suo-en^{1,2}, ZHOU Wei-liang², PAN Bao¹, ZHAO Mei-ling¹, ZOU Wei-wei²

(1. Shanxi Xing'an Chemical Industry CO. LTD., Taiyuan 030008, China; 2. School of Chemistry and Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

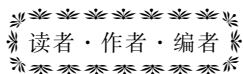
Abstract: In order to improve the comprehensive performance of nitramine double-base propellant, carried out application of pentaerythrite diazodinitrate (PDADN) in screw extruded nitramine modified double-base propellant was studied. The mechanical property, burning characteristics, chemical stability, mechanical sensitivity, energy characteristics and gas characteristic signal of propellants were measured. Results show that use of the new-type energetic material not only improves mechanical property of propellants, but also is beneficial for increasing propellant energy and decreasing characteristic signal of burning gas and burning temperature.

Key words: applied chemistry; pentaerythrite diazodinitrate; screw extruded; nitramine modified double-base propellant; application study

CLC number: TJ55; V512; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.010



“GTX 起爆药及其系列雷管技术”获得广西科学技术进步一等奖

广西金建华民爆器材有限责任公司和北京理工大学联合研制的“GTX 起爆药及其系列雷管技术”成果, 2012 年获得广西壮族自治区科学技术进步一等奖。该技术已在广西金建华民爆器材有限责任公司、长春吉阳工业集团有限公司生产使用两年多时间, 很好地解决了起爆药和雷管生产过程的安全和环境保护的问题, 累计生产各种雷管 1.5 亿多发, 全面满足了各种工程爆破使用要求, 社会效益和经济效益显著, 具有很好的推广应用前景。

(广西金建华民用爆破器材有限公司 李丕和 供稿)