

文章编号: 1006-9941(2016)04-0318-06

GAP/NC 交联改性双基推进剂能量及烟雾特性计算研究

何利明^{1,2}, 何伟², 罗运军¹

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 利用推进剂能量特性计算程序, 计算了以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)改性单基球形药为粘合剂的 GAP/硝化棉(NC)交联改性双基推进剂的能量性能。以燃烧产物中 Al_2O_3 、HCl 的含量评价其烟雾特性。结果表明, 随着增塑剂端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)含量的增大, 理论比冲先增加后降低。随着粘合剂中 GAP 含量的增加, 理论比冲降低, 燃烧温度降低; 而且增塑比越小, 降低的幅度越大。GAPA 含量和 GAP 含量对推进剂的烟雾特性影响不大。采用 4,4'-二硝基-3,3'-偶氮氧化呋咱(DNAF)取代 AP 后, 在固体含量为 60%, 推进剂理论比冲在 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 其燃烧产物与 AP 配方相比, N_2 含量增加了 44%, Al_2O_3 含量下降了 67%, HCl 含量降为 0, 说明 GAP/NC 推进剂是一种具有高能量、低特征信号的重要推进剂。

关键词: 交联改性双基推进剂; 能量性能; 烟雾特性; 钝感增塑剂; 端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA); 聚叠氮缩水甘油醚(GAP)

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.001

1 引言

高能、钝感、低特征信号是固体推进剂发展的方向^[1-2]。特征信号涵盖了可见烟(焰)、微波、红外线和紫外线等电磁波信号及噪声等。目前捕捉导弹信号有侦察可见烟雾和红外信号捕捉两种主要方式^[3], 推进剂燃烧产生的凝聚颗粒及易凝组份如 Al_2O_3 、HCl 等既是可见烟雾的主要成分, 也是红外制导信号衰减的重要因素, 降低燃气中 Al_2O_3 、HCl 含量可显著降低羽流特征信号。Russell^[4] 研究表明羽流红外辐射与燃烧室温度的二次幂近似成正比, 降低燃烧温度也是降低羽流红外辐射的一个重要途径。

交联改性双基推进剂是一类综合性能优异的推进剂, 引入新型材料对交联改性双基推进剂进行改性是实现高能、钝感、低特征信号的有效途径。一般有几种改性手段, 一是引入玻璃化温度低的含能粘合剂与硝化纤维素(NC)组成混合粘合剂, 以降低粘合剂系统的玻璃化温度^[5-6]; 二是引入低熔点的增塑剂以提高粘合剂分子链段在低温下的运动能力, 从而提高推进剂的低温力学性能^[7]; 三是引入钝感含能增塑剂替换高感度的增塑

剂——硝化甘油(NG)^[8-9], 以降低推进剂的感度; 四是引入新型含能材料替换传统氧化剂高氯酸铵(AP), 在不降低推进剂能量的情况下降低其特征信号^[10]。

叠氮含能粘合剂 GAP 因具有正生成焓、氮含量高、机械感度低、燃温低等特点成为首选粘合剂^[11-13]。Michael 等^[13] 将 GAP 加入交联改性双基(XLDB)推进剂后, 降低了推进剂燃烧温度并改善了推进剂的高温力学性能。一般 GAP 的加入方式有两种: 一种是 NC 与 GAP、固化剂直接共混, 另一种是 GAP 先与固化剂反应, 生成端基为异氰酸酯基的预聚物, 再与 NC 共混。吴艳光^[14] 等提供了一种新的 GAP 加入方式, 即将 GAP 和 NC 制备成 GAP 改性单基球形药, 以球形药的形式加入配方中, 这种方式不增加 XLDB 推进剂制备工艺的难度, 且具有 GAP 和 NC 分散均匀、易于调整增塑剂种类的优点。

本研究以 GAP 改性单基球形药为粘合剂, 以端叠氮基聚叠氮缩水甘油醚(GAPA)为钝感含能增塑剂, 采用六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、4,4'-二硝基-3,3'-偶氮氧化呋咱(DNAF)等新型含能材料替换 AP, 采用推进剂能量特性计算程序计算推进剂的能量参数和燃烧产物。采用比冲表征推进剂的能量性能, 采用 Al_2O_3 、HCl 含量和燃烧温度表征推进剂的特征信号, 考察 GAP/NC 交联改性双基推进剂的能量性能和特征信号, 以期期为高能、钝感、低特征信号推进剂的配方设计提供参考。

收稿日期: 2015-07-03; 修回日期: 2015-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(11572292)

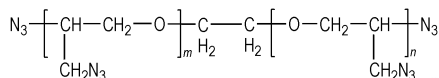
作者简介: 何利明(1978-), 女, 博士生, 主要从事固体推进剂配方与性能研究。e-mail: heliming-01@163.com

通信联系人: 罗运军(1964-), 男, 教授、博导, 主要从事推进剂、含能材料研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

2 粘合剂体系对推进剂能量和烟雾特性的影响

2.1 GAP 含量对 GAP/NC 推进剂能量和烟雾特性的影响

GAPA 是一种以叠氮基封端的聚叠氮缩水甘油醚,相对分子量为 508,生成焓为 $1400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,密度为 $1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,玻璃化温度为 $-56 \text{ }^\circ\text{C}$,撞击感度为 $54.4 \text{ J}^{[15]}$,是具有正生成焓、感度低、玻璃化温度低、氮含量高的钝感含能增塑剂,其结构式见 Scheme 1。



Scheme 1 Chemical structural formula of GAPA

配方设计中以 GAPA 为增塑剂,考虑到对球形药的塑化效果,需选择一种硝酸酯增塑剂为辅助增塑剂。硝化三乙二醇(TEGDN)具有熔点低、感度低的优点,差示扫描量热法(DSC)和真空安定性(VST)实验结果表明 TEGDN 与 GAPA 相容性等级为 A 级^[16],因此,将 GAPA 和 TEGDN 作为混合增塑剂进行配方设计。初始配方为 NC : GAP : (GAPA+TEGDN) : RDX : AP : Al = 11.2 : 4.8 : 24 : 25 : 20 : 15,固定其他组分含量不变,仅改变 GAPA 和 TEGDN 的相对含量设计了一系列配方,在标准条件(燃烧室与环境压力比 $p_c : p_a = 70 : 1$)下,计算该系列配方的能量参数和喷管出口处燃烧产物组

成,部分计算结果见表 1。由表 1 可知,随着混合增塑剂中 GAPA 含量的增大,比冲先增加后降低。这是因为标准理论比冲的主要影响因素是 $(T_c/\bar{M}_r)^{1/2}$,提高燃烧产物的温度 T_c 或降低燃烧产物的相对平均分子量 \bar{M}_r 可提高比冲。当混合增塑剂中 GAPA 含量由 0 增加到 9.6% 时,燃烧温度降低 76 K,降幅较小,其降低理论比冲的作用不及因 \bar{M}_r 下降使比冲增加的作用大,因而比冲增加 $8.04 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$;混合增塑剂中 GAPA 含量由 9.6% 增加到 24% 时,燃烧温度降低了 300K,降幅增大,但 \bar{M}_r 下降缓慢,综合影响比冲降低了 $79 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

由表 1 还可看到,随着混合增塑剂中 GAPA 含量增加,燃烧温度降低,产物中 N_2 含量增加, N_2 含量的增加对降低羽流的烟雾特性和红外辐射都有积极的作用;产物中 CO_2 和 H_2O 的含量随着 GAPA 含量增加而降低,对降低羽流的红外辐射有利。但是 Al_2O_3 和 HCl 含量随着 GAPA 含量的增加不变,说明一次烟雾与二次烟雾特征均没有明显改善。当 GAPA 含量增加到 15.8% 时,产物中 Al_2O_3 和 HCl 含量降低,并出现了 AlCl 和 AlCl_3 ,这是因为 GAPA 含量增加使得配方氧系数过低造成的,氧系数过低还可能出现推进剂燃烧不稳定的问题,因此在实际的配方设计时应合理控制 GAPA 的含量,以避免此种现象的发生。综上所述,随着 GAPA 含量的增加,推进剂的烟雾特性改善不大。

表 1 GAP 含量对推进剂能量、燃烧温度和燃烧产物的影响

Table 1 Effect of GAPA content on energy and combustion temperature and products of propellant

W(GAPA) /%	W(TEGDN) /%	I_{sp} /N · s · kg ⁻¹	T_c /K	\bar{M}_r /g · mol ⁻¹	Φ	product molar number/mol · kg ⁻¹						
						CO_2	H_2O	N_2	HCl	AlCl	AlCl_3	Al_2O_3
0	24.0	2610.0	3447.3	26.93	0.523	0.87	3.50	6.43	1.70	0	0	2.78
4.8	19.2	2614.8	3414.3	26.46	0.497	0.60	2.43	7.08	1.70	0	0	2.78
9.6	14.4	2618.1	3371.4	25.99	0.471	0.33	1.35	7.73	1.70	0	0	2.78
14.4	9.6	2617.8	3306.6	25.51	0.445	0.07	0.27	8.38	1.70	0	0	2.78
15.5	8.5	2614.9	3286.2	25.39	0.438	0.02	0.03	8.53	1.70	0	0	2.78
15.8	8.2	2607.8	3280.3	25.35	0.437	0.01	0.02	8.57	1.65	0.01	0.01	2.76
19.2	4.8	2584.6	3198.4	25.00	0.419	0.001	0.003	8.84	0.87	0.21	0.21	2.57
24.0	0	2539.4	3038.0	24.49	0.393	0	0	9.02	0.52	0.43	0.25	2.44

Note: W(GAPA) is mass percentage of glycidyl azide polymer azide; W(TEGDN) is mass percentage of triethylene glycol dinitrate; I_{sp} is the theory specific impulse; T_c is the combustion temperature; \bar{M}_r is the average molecular weight of combustion products; Φ is the oxygen coefficient.

2.2 GAP 含量对 GAP/NC 推进剂能量和烟雾特性的影响

以 NC 和 GAP 为粘合剂,TEGDN 和 GAPA 为增塑剂,RDX/AP/Al 为填料,固定固体含量为 60%,固体填料

RDX/AP/Al 配比为 25/20/15,固定混合增塑剂中 GAPA 含量为 40%,改变粘合剂中 GAP 的质量百分含量和增塑比,设计了系列配方。在标准条件(燃烧室与环境压力比 $p_c : p_a = 70 : 1$)下,计算系列配方的能量参数和喷管出

口处燃烧产物组成, 计算结果如图 1 所示。由图 1a 可见, 随着 GAP 含量的增加, 比冲降低, 当 GAP 含量为 0 ~ 40% 时, 比冲降幅较小, 约 0.65%, GAP 含量为 40% ~ 100% 时, 比冲大幅下降, 下降幅度为 3% ~ 4.7%; 这是因为 GAP 氧平衡很低, 约为 -120%, 当 GAP 含量较大时, 使推进剂的氧平衡降低明显, 所以比冲大幅降低。

由图 1b 可见, 随着 GAP 含量的增加, 燃烧温度降低, 而且增塑比越小, 降低的幅度越大; 分析原因是因为 GAP 具有氮含量高、燃烧温度低的特点, 随着 GAP 含量增加, 推进剂燃烧温度降低。由图 2c 可见, 燃烧产物中 N_2 含量随着 GAP 含量的增加而增加, N_2 含量的增加对降低羽流的烟雾特性和红外辐射都有积极的

作用。 Al_2O_3 是一次烟雾的主要来源, HCl 是二次烟雾的主要来源, 产物中 Al_2O_3 和 HCl 含量随着 GAP 含量的增加不变, 说明一次烟雾与二次烟雾特征均没有明显改善。当 GAP/(GAP+NC) 增加到 0.8 时, 产物中 Al_2O_3 和 HCl 含量降低, 并增加了 $AlCl$ 和 $AlCl_3$, 这同样是因为 GAP 含量增加使得配方氧系数过低造成的, 应避免此种现象的发生。所以, 随着 GAP 含量的增加, 推进剂的烟雾特性改善不大, 而且也需要在配方设计时合理控制 GAP 含量以保证配方的氧含量。

以上分析表明单纯靠调节粘合剂体系组成对推进剂的烟雾特性影响不大, 改变固体填料组成是降低推进剂烟雾特性的根本途径。

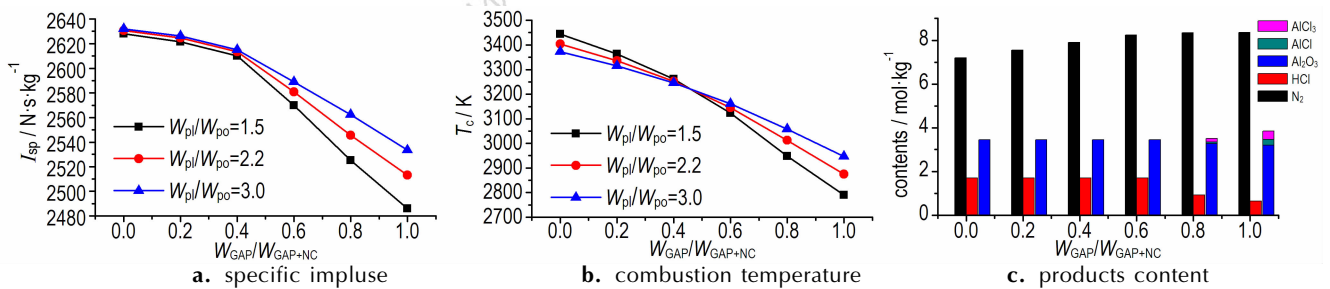


图 1 GAP 含量对推进剂比冲、燃烧温度及产物的影响

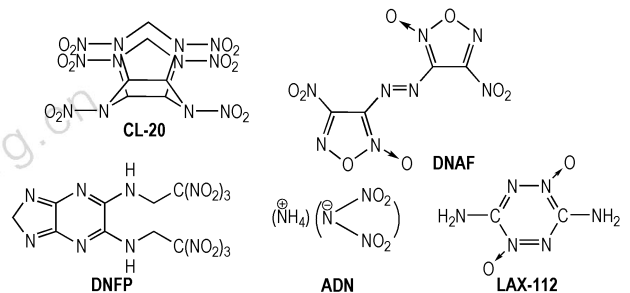
Fig. 1 Effect of GAP content on specific impulse, combustion temperature and products of propellant

3 固体填料对 GAP/NC 推进剂能量和烟雾特性的影响

3.1 几种新型含能材料的基本性能

采用新型含能材料替换 AP 以及降低 Al 含量是降低特征信号的根本途径。新型含能材料有二硝酰胺铵 (ADN)、CL-20、DNAF、N, N'-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并 [3,4-b] 吡嗪 (DNFP)、3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,2-二氧化物 (LAX-112) 等^[17-23]。DNAF 是一种高能富氮有机化合物, 将其取代 AP 后能大幅度提高推进剂的能量, 降低特征信号和减少环境污染, 是低特征信号推进剂理想的氧化剂之一。LAX-112 是一种不敏感的四嗪类富氮含能化合物, DNFP 是一种

新型氨基咪唑吡嗪类含能材料。几种新型含能材料的化学结构式见 Scheme 2, 基本性能参数见表 2^[17-23]。



Scheme 2 Chemical structural formula of some new energetic materials

表 2 几种含能材料的物理化学性能

Table 2 Physicochemical properties of some energetic materials

compound	chemical formula	$M/g \cdot mol^{-1}$	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	nitrogen content/%	OB/%	$\Delta H_f/kJ \cdot kg^{-1}$	$I_s/N \cdot s \cdot kg^{-1}$
AP	H_4O_4NCl	117.5	1.95	11.9	+34.0	-2412	1553.0
CL-20	$C_6H_6O_{12}N_{12}$	438.2	2.04	38.3	10.9	+948	2805.1
DNAF	$C_4O_8N_8$	288.1	2.02	38.9	0	2388	2692.7
DNFP	$C_8H_6O_{13}N_{12}$	478	-	35.1	20.1	1081	2832.7
ADN	$H_4O_4N_4$	124	1.80	45.1	+25.8	-1087	2023.1
LAX-112	$C_2H_4O_2N_6$	144	1.83	58.3	-44.4	1139	1906.7

3.2 新型含能材料替换 AP 对能量性能的影响

采用等性能三角图分析固体填料对推进剂能量的影响,等性能三角图绘制过程为:首先固定其他组分含量不变,设固体填料 RDX/AP/Al 三组分总含量为 $p(0 < p < 1)$,三组分的含量依次为 $ixp/100$ 、 $jxp/100$ 、 $(100-i-j) \times p/100$,三组分的比例为 $i/j/(100-i-j)$,由此可得到 5151 种组合,在标准条件(燃烧室与环境压力比 $p_c : p_a = 70 : 1$)下对每一种组合进行能量参数和燃烧产物的计算,将组合和计算结果存储在同一个文件中。然后依据等值判定规则将结果分成若干组等比冲值的数据集合,即可得到等比冲三角图。其他的等性能三角图绘制过程与上述过程相同。

基础配方为 NC : GAP : GAPA : TEGDN : (RDX+AP+Al) = 8.8 : 3.7 : 11 : 16.5 : 60,仅改变固体填料中 RDX/AP/Al 三组分的配比,采用上述方法计算得到等比冲三角图,同时分别采用 CL-20、DNAF、ADN、DNFP、LAX-112 替换 AP 得到的等比冲三角图,如图 2 所示。从图 2a 可以看到,含 AP 的配方比冲最大可以达到 $2727 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,等比冲线比较密集,说明比冲随填料配比变化大。图 2b 显示含 CL-20 配方的最大比冲为 $2721 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,与 AP 配方的最大比冲相近。图 2c 为含 DNAF 配方的等比冲图,最大比冲高达 $2770 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,等比冲线比较密集。图 2d 为含 DNFP 配方的等比冲线,最大比冲为

$2677 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 等比冲线比较稀疏,在很大范围内比冲可以达到 $2570 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上,说明可以较大范围调整填料配比而相应比冲变化较小。图 2e 为含 ADN 配方的等比冲图,最大比冲可以达到 $2781 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,等比冲线比较密集。含 LAX-112 配方的等比冲图见图 2f,可以看到比冲明显降低,且等比冲线开口方向朝向 RDX 一侧,说明 LAX-112 的能量比 RDX 的能量低。结合表 2 可知,含能材料的氧平衡和生成焓是影响推进剂能量性能的重要参数,且氧平衡的影响更为显著。ADN 的氧平衡为正值,对应的配方比冲最大,DNAF 的氧平衡为 0 且生成焓最大,对应的配方比冲次之。LAX-112 的生成焓虽然高,但其氧平衡值最低,对应配方的比冲最低。采用新型含能材料替换 AP 对推进剂能量的贡献顺序为: $\text{ADN} > \text{DNAF} > \text{CL-20} > \text{DNFP} > \text{LAX-112}$ 。由氧平衡低的新型含能材料替换 AP 后不仅对推进剂能量贡献小,推进剂还可能由于氧含量过低而出现燃烧不稳定的现象,因此在选择新型含能材料替换 AP 时应优先选择氧平衡大的物质。

3.3 新型含能材料替换 AP 对推进剂烟雾特性的影响

固体推进剂的烟雾特征主要是指由凝相颗粒构成的一次烟雾和可凝气体形成的二次烟雾。燃烧产物 Al_2O_3 既是一次烟雾的主要来源,又显著影响推进剂羽流的红外辐射能力,同时使推进剂燃气尾焰透过率显著降低,降低配方中的 Al 粉含量能显著降低推进剂

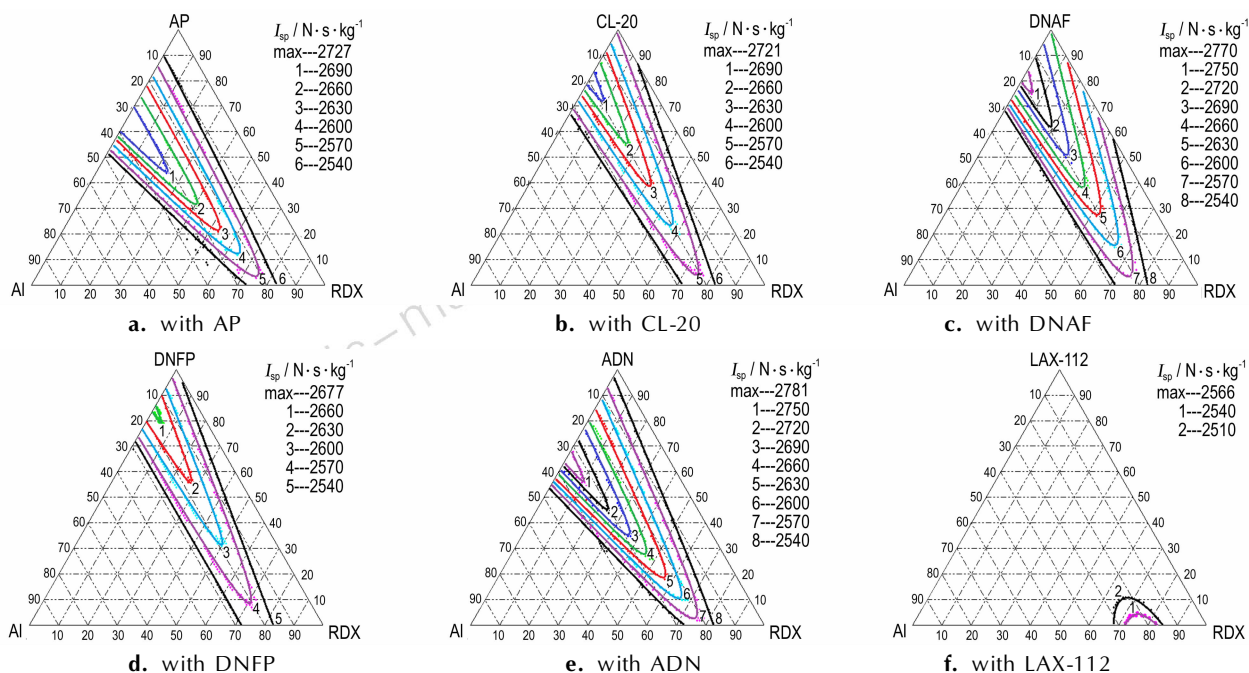


图 2 不同固体填料 (RDX/氧化剂/Al) 推进剂的等比冲三角图

Fig. 2 Iso-specific impulse trigonal figures of RDX/oxidizer/Al mass fraction

的特征信号。由图 2a ~ 图 2d 可见, 相对于含 AP 配方的等比冲线, 含 CL-20、DNAF 和 DNFP 的配方, 其等比冲线明显向低 Al 含量方向偏移, 说明 CL-20、DNAF 和 DNFP 取代 AP 后, 推进剂在保持能量相当的情况下所需的最低 Al 含量明显下降。

初始配方为 NC : GAP : GAPA : TEGDN : RDX : (新型含能材料+Al) = 8.8 : 3.7 : 11 : 16.5 : 24 : 36, 调整新型含能材料和 Al 含量, 在标准条件 (燃烧室与环境压力比 $p_c : p_a = 70 : 1$) 下, 计算系列配方的能量性能和喷管出口处燃烧产物组成, 使得几种配方理论比冲与含 AP 配方的理论比冲相近, 结果见表 3、图 3。以 LAX-112 取代 AP 后推进剂能量损失太大, 无法得到相同比冲的配方, 故不列入比较中。由表 3 可知, 几种配方在理论比冲为 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时对应的最低 Al 含量相差较大, AP 配方所需的 Al 含

量为 12.5%, 而 DNAF 配方所需的 Al 含量只有 4%。几种配方在喷管出口处燃烧产物的组成也有很大不同, 由图 3 可以看到, 几种新型含能材料取代 AP 后, 燃烧产物中 N_2 含量相对于 AP 配方的 N_2 含量均明显增加, 增加幅度为 31% ~ 44%; HCl 是二次烟雾的主要来源, 燃烧产物中 HCl 含量由原来的 2.0 mol/kg 降为 0, 二次烟雾显著减少; Al_2O_3 是一次烟雾的主要来源, Al_2O_3 的含量相对于 AP 配方的 Al_2O_3 含量均明显下降, 含 DNAF 配方的 Al_2O_3 含量下降幅度最大, 为 67%, 含 ADN 配方的 Al_2O_3 含量下降幅度最小, 为 20%, 下降幅度由大到小的顺序为: DNAF > CL-20 > DNFP > ADN > AP。由此可知, 在 CL-20、DNAF、DNFP 和 ADN 取代 AP 后, 推进剂在保持能量相当的情况下, 一次烟雾和二次烟雾特征均显著下降。

表 3 新型含能材料对推进剂能量性能和燃烧产物的影响

Table 3 Effect of new energetic materials on energy and combustion products of propellant

oxidizer	W(oxidizer) /%	W(Al) /%	$I_{sp} / \text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_c / K	ϕ	product molar number / $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$						
						CO_2	CO	HCl	H_2	H_2O	N_2	Al_2O_3
AP	23.5	12.5	2600.0	3311.4	0.496	12.64	0.87	2.00	12.13	3.05	7.81	2.31
CL-20	28.0	8.0	2600.9	3200.0	0.452	16.58	0.77	0	12.60	1.49	10.65	1.48
DNAF	32.0	4.0	2600.4	3283.3	0.502	15.89	2.06	0	9.15	3.03	11.25	0.74
DNFP	27.5	8.5	2600.3	3188.6	0.435	17.75	0.36	0	13.24	0.70	10.26	1.58
ADN	26.0	10.0	2600.9	3202.6	0.506	12.09	1.42	0	12.09	4.28	11.00	1.85

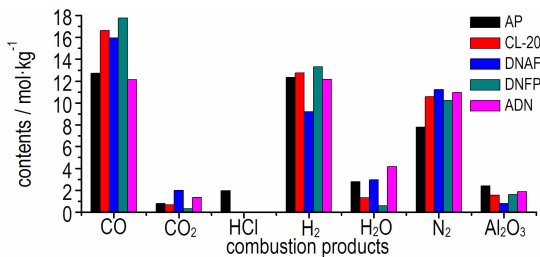


图 3 几种配方喷管出口处燃烧产物组成

Fig. 3 Composition of combustion products at nozzle exit of the new propellant formulations

4 结论

在以 GAP 改性单基球形药为粘合剂、以 GAPA/TEGDN 为混合增塑剂的 GAP/NC 交联改性双基推进剂中, 随着混合增塑剂中 GAPA 含量的增大, 理论比冲先增加后降低; 随着粘合剂中 GAP 含量的增加, 理论比冲降低, 燃烧温度降低, 而且增塑比越小, 降低的幅度越大。GAPA 含量和 GAP 含量对推进剂的烟雾特性影响不大。

GAP/NC 交联改性双基推进剂中添加 ADN 或 DNAF, 推进剂标准理论比冲最大, 其次为 CL-20, LAX-112 能量最低。几种新型含能材料对能量的贡献顺序为 ADN > DNAF > CL-20 > DNFP > LAX-112。由 ADN、CL-20、DNAF 和 DNFP 取代 AP 后, 在推进剂保持能量相当的情况下, 一次烟雾和二次烟雾特征均明显下降。

当推进剂理论比冲保持在 $2600 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 含 DNAF 配方燃烧产物与 AP 配方相比, N_2 含量增加了 44%, Al_2O_3 含量下降了 67%, HCl 含量降为 0, 在几种新型含能材料中烟雾特征降低最明显, 表明 DNAF 是低特征信号推进剂理想的氧化剂, GAP/NC 推进剂是一种具有高能量、低特征信号的重要推进剂。

参考文献:

- [1] 庞爱民, 黎小平. 固体推进剂技术的创新与发展规律[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 3-6.
PANG Ai-ming, LI Xiao-ping. Innovation and development laws of solid propellant technology[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2015, 23(1): 3-6.
- [2] 赵凤起, 胥会祥. 绿色固体推进剂的研究现状及展望[J]. 火炸药学报, 2011, 34(3): 1-5.

- ZHAO Fen-qi, XU Hui-xiang. Research situation and prospect of green solid propellant [J]. *Chinese Journal of Propellants & Explosives*, 2011, 34(3): 1-5.
- [3] 莫红军, 王宁飞. 固体火箭发动机羽烟特征信号的分类及测试评估概述[J]. 固体火箭技术, 2005, 27(3): 229-232.
MO Hong-jun, WANG Ning-fei. Classification and assessment of solid propellant rocket exhaust signature [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 27(3): 229-232.
- [4] Russell P Luehrsen. Solid fuel ramjet infrared signature, A992642 [R], 1991.
- [5] HU Chong, GUO Xiang, JIANG Yi-han, et al. Structure and mechanical properties of crosslinked glycidyl azide polymers via click chemistry as potential binder of solid propellant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(16).
- [6] LAN Yan-hua, ZHAI Jin-xian, LI Ding-hua, et al. Multiscale simulation on the influence of dimethyl hydantoin on mechanical properties of GAP/RDX propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 18-23.
- [7] Damse R S, Singh Amarjit. Evaluation of energetic plasticisers for solid gun propellant [J]. *Defence Science Journal*, 2008, 58(1): 86-93.
- [8] Reese D A, Groven L J, Son S F. Formulation and characterization of a new nitroglycerin-free double base propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 205-210.
- [9] Kumari D, Balakshe R, Banerjee S, et al. Energetic plasticizers for gun & rocket propellant [J]. *Review Journal of Chemistry*, 2012, 2(3): 240-262.
- [10] 江会平, 帅红海. 降低固体推进剂羽烟红外信号的技术途径简述 [J]. 含能材料, 1997, 5(2): 88092.
JIANG Hui-ping, SHUAI Hong-hai. A Review on technical approaches to reduce infra-red signature of solid propellant Plume [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(2): 88-92.
- [11] Lips H, Menke K. FOX-7/GAP rocket propellants for a shoulder launched projectile [C] // Ballistics 2013: 27th International Symposium on Ballistics. DEStech Publications, Inc, 2013: 59.
- [12] Jong Sung You, Shin Chun Kang, Soon Kil Kweon. Thermal decomposition kinetics of GAP ETPE/RDX-based solid propellant [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 537: 51-56
- [13] Niehaus M. Compounding of glycidyl azide polymer with nitrocellulose and its influence on the properties of propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(5): 236-240.
- [14] WU Yan-guang, LUO Yun-jun, GE Zhen. Properties and application of a novel type of glycidyl azide polymer (GAP)-modified nitrocellulose powders [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(1): 67-73
- [15] Frankle M B, Cunningham M A, Willson E R. Glycidyl azide polymer azide; UK: 2285624 [P], 1995.
- [16] 何利明, 何伟, 罗运军, 等. 几种钝感含能增塑剂之间的相容性 [J]. 固体火箭技术, 2015, 38(4): 523-527.
HE Li-ming, HE Wei, LUO Yun-jun, et al. Compatibility of some insensitive energetic plasticisers with each other [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2015, 38(4): 523-527.
- [17] Nair U R, Sivabalan R, Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-based formulations (review) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(2): 121-132.
- [18] Bolton O, Simke L R, Pagoria P F, et al. High power explosive with good sensitivity: A 2:1 cocrystal of CL-20: HMX [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(9): 4311-4314.
- [19] Nair U R, Asthana S N, Rao A S, et al. Advances in high energy materials (review paper) [J]. *Defence Science Journal*, 2010, 60(2): 137-151.
- [20] Venkatachalam S, Santhosh G, Ninan K N. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 178-187.
- [21] Talawar M B, Sivabalan R, Asthana S N, et al. Novel ultrahigh-energy materials [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2005, 41(3): 264-277.
- [22] 白林, 胡银, 胡荣祖, 等. 用密度泛函理论研究 LAX-112 与氟化氢分子间的相互作用 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(6): 19-24.
BAI Lin, HU Yin, HU Rong-zu, et al. Interaction between 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine-1, 4-di-N-oxide and hydrogen fluoride by DFT [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(6): 19-24.
- [23] 李敏霞, 伍波, 杨红伟, 等. N,N'-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并[3,4-b]吡嗪 (DNFP) 的合成与性能 [J]. 含能材料, 2015, 23(2): 130-134.
LI Min-xia, WU Bo, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and properties of 5,6-di(trinitroethylamino) furazao [3,4-b] pyrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 130-134.

Energy and Smoke Signature of GAP/NC Cross-linked Propellant

HE Li-ming^{1,2}, HE Wei², LUO Yun-jun¹

(1. School of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The energy performances of glycidyl azide polymer (GAP) / nitrocellulose (NC) cross-linked modified double-base propellant, in which GAP modified nitrocellulose powders was used as binder, were calculated by a propellant energy characteristic calculation program. The smoke signature of the propellant was evaluated by the content of Al_2O_3 and HCl in combustion products. Results show that with increasing the content of plasticizer glycidyl azide polymer azide (GAPA), the theory specific impulse increases first and then decreases. With increasing the content of GAP in binder, the theory specific impulse decreases and combustion temperature decreases. And the smaller the plasticizing ratio is, the larger the decreasing amplitude will be. The content of GAPA and GAP has little effect on the smoke signature of the propellant. Replaced ammonium perchlorate (AP) with 4,4-dinitro-3,3-diazanofuroxan (DNAF), when the content of solids is 60%, and the theory specific impulse is $2600 N \cdot s \cdot kg^{-1}$, compared with the combustion products of AP formulation, the combustion products of GAP/NC propellant don't contain HCl, while the content of N_2 increases by 44% and the content of Al_2O_3 decreases by 67%, indicating that GAP/NC propellant is a prominent propellant with high energy and low characteristic signal.

Key words: cross-linked double-base propellant; energy property; smoke signature; insensitive plasticizer; glycidyl azide polymer azide (GAPA); glycidyl azide polymer (GAP)

CLC number: TJ55; V512; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.04.001