

文章编号: 1006-9941(1999)02-0063-04

火炮发射药的 β 次级转变

罗运军, 罗善国, 仇武林, 胡国胜
(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 用 DDV-VIII-EA 动态粘弹谱仪对单基、双基、硝胺和硝基胍四种发射药的 β 次级转变进行了研究, 发现四种发射药都存在明显的 β 次级转变峰。与单基火药相比, 双基火药在 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值明显增加, 而硝胺和硝基胍发射药在 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值减小, 实验频率对 β 次级转变时 $\tan\delta$ 峰值的影响不大。对硝胺和硝基胍两种发射药老化过程中 β 次级转变的研究表明: 硝胺发射药的 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值大于硝基胍发射药, 老化以后, 两种发射药的 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值降低, 前者的下降速度大于后者, 约600h后, 两种发射药的 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值已基本接近。最后, 对 β 次级转变与冲击断裂性能的关系进行了讨论。

关键词: 火炮发射药; β 次级转变; 动态粘弹性能

中图分类号: TQ562

文献标识码: A

1 引言

火炮发射药是以硝化纤维素(NC)为基体, 加入增塑剂和高能固体填料, 经溶剂或增塑剂塑化加工而成。为了提高能量, 需要在硝化纤维素基体材料中加入一些高能固体填料, 而高能固体填料的加入又可能降低基体材料的力学性能。这就要求我们详细了解火炮发射药的各种力学性能, 寻求改善这类材料力学性能的方法。基于以上目的, 利用 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪对单基、双基、硝胺和硝基胍(NGU)四种火炮发射药及其老化过程中的 β 次级转变进行了研究, 并预估了两种材料安全使用的临界老化时间, 对改进这两类材料的力学性能具有重要作用。

2 实验

2.1 实验样品

四种火炮发射药的组成如表1所示。实验样品为板条状, 通过挤出成型。实验中所用 NC 是1[#]NC 与2[#]NC 的混合物, 混合比 70: 30, 含氮量 12.9%。NG 为硝化甘油, RDX 为黑索今, NGU 为硝基胍。

2.2 加速老化实验

参考发射药加速老化实验条件, 并考虑到实验条件与实际贮存条件的相关性, 确定加速老化的温度为

75℃, 加速老化的时间分别为 192, 384, 576, 768, 960, 1152h。

表1 四种火炮发射药的组成

Table 1 Compositions of some gun propellants %

材料种类	NC	NG	RDX	NGU	其它成分
单基发射药	96.0	-	-	-	4.0
双基发射药	57.0	40.7	-	-	2.3
硝胺发射药	37.2	26.5	31.0	-	5.3
硝基胍发射药	28.0	22.5	-	47.7	1.8

2.3 动态粘弹性实验

实验在 DDV-III-EA 型动态粘弹谱仪上进行, 样品的尺寸为 50mm × 5mm × 3mm; 温度范围为 -70 ~ 100℃; 升温速率 2℃/min; 给定加载频率分别为 110, 35, 11, 3.5Hz。

3 结果与讨论

3.1 β 次级转变及其作用

在 高分子材料的玻璃态下, 温度比 T_g 低的次级玻璃化转变和松弛称为 β 次级转变, 它是玻璃态大分子中主链大分子的局部模式运动。即对于含有偶极矩基团的大分子, T_g 时的内耗峰是这一偶极绕主链为轴的受阻内旋转和振动, 低于 T_g 时偶极的长程运动被冻结, 与 β 峰有关的运动也还是该偶极的扭转和旋转, 但链段很短, 为1~3个链节。玻璃态的这种运动, 必

收稿日期: 1998-04-13 修回日期: 1998-07-01

作者简介: 罗运军, 1964年生, 男, 博士, 发表论文40余篇。

须在自由体积的孤立口袋中进行。空穴大小的分布,可使 β 峰的转变范围很宽。在玻璃态中,若存在增塑剂,其分子可先将一些空穴添满,使有效自由体积减少,因此 β 峰向低温方向移动,并使峰高降低^[2]。固体填料的加入对 β 转变的影响类似于对 T_g 的影响,但由于 β 转变主要在自由体积内进行,固体填料对其影响的程度要小于对 T_g 时玻璃化主转变(α 转变)的影响。对于像硝化纤维素这样的高分子链, β 转变与 α 转变有内在的联系,通常 T_β/T_g 约为0.75^[3]。但与 α 转变相比, β 转变对热历程更为敏感,老化以后峰值降低,而且 β 转变所需的活化能 ΔE_β 也低于 α 转变所需的活化能 ΔE_α 。

钱保功等^[3]认为,强的 β 转变峰对 T_g 在室温的聚合物材料的韧性有保证效应,这种 β 转变峰的存在标志着材料从脆性到韧性的转变,对冲击具有制动作用。即 β 转变的存在可增加材料抵抗冲击破坏的能力,这一点对发射药极为重要,因在使用过程中,往往要受到强的冲击作用,另外,火炮发射药的应用具有其特殊性,产品出厂以后需要经过长时间的贮存,所以在老化过程中 β 次级转变的变化规律预示着其力学性能的好坏,直接关系到它的使用寿命。

3.2 火炮发射药的 β 次级转变

分析动态粘弹谱图表明,四种发射药的 $\tan\delta$ 谱图在玻璃化转变温度以下都存在一个峰值,即 β 次级转变峰,图1给出了频率为35Hz时这四种发射药 $\tan\delta$ 与温度的关系曲线。可见,四种发射药的 β 转变温度基本相近,表2给出了它们的 β 转变温度及其对应的 $\tan\delta$ 峰值。

由表2可以看出,频率主要影响各发射药的 β 次级转变温度,而对次级转变峰的 $\tan\delta$ 值影响较小,频率升高, T_β 升高,除单基发射药的 $\tan\delta$ 峰值降低以外,其它几种发射药的 $\tan\delta$ 峰值变化不大。

比较单基发射药和双基发射药在 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值,发现在双基发射药中,由于硝化甘油对硝化纤维素的增塑作用,其 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值大幅度增加,低频时约增加4倍,高频时约增加10倍,这一结果与理论推测不完全一致,这可能是由于硝化甘油的加入使硝化纤维素溶胀,硝化纤维素链段之间的距离增加,有利于硝化纤维素链段的“局部”运动,而不完全由自由体积的大小所决定。

当在双基火药基体中加入高能固体填料以后,发现高能固体填料的加入,降低了材料 β 次级转变时的

$\tan\delta$ 峰值,高能固体填料加入的越多, $\tan\delta$ 峰值下降越多。

据表1中的数据我们可以算出具有高能固体填料的硝胺发射药和硝基胍发射药相对于双基基体材料的 $\tan\delta$ 峰值。对于硝胺发射药,其 $\tan\delta$ 峰值相对于双基基体材料的值为0.75~0.90,高于其基体的体积分数0.71;对于硝基胍发射药,其 $\tan\delta$ 峰值的相对值为0.55~0.74,高于其基体的体积分数0.54。这可能是由于高能固体填料加入以后,相界面的粘结与摩擦起到了部分耗能的作用,从而相对提高了 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值。

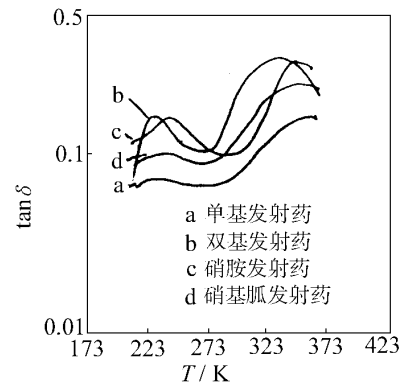


图1 四种发射药的 $\tan\delta$ - T 谱图

Fig. 1 $\tan\delta$ vs T of some gun propellants

表2 四种发射药的 T_β 及其对应的 $\tan\delta$ 值

Table 2 T_β and the relevant $\tan\delta$ of some gun propellants

发射药	参数	频率/Hz			
		110	35	11	3.5
单基发射药	T_β/K	245	241	236	231
	$\tan\delta$	0.015	0.022	0.022	0.037
双基发射药	T_β/K	244	240	236	233
	$\tan\delta$	0.150	0.142	0.132	0.154
硝胺发射药	T_β/K	244	241	240	237
	$\tan\delta$	0.118	0.118	0.119	0.115
硝基胍发射药	T_β/K	244	242	240	236
	$\tan\delta$	0.083	0.101	0.098	0.086

3.3 老化对硝胺发射药和硝基胍发射药 β 次级转变峰的影响

图2给出了硝胺发射药和硝基胍发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值随老化时间的变化规律。

由图中可见,两种高能固体填料填充的火炮发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值与老化时间的变化规律

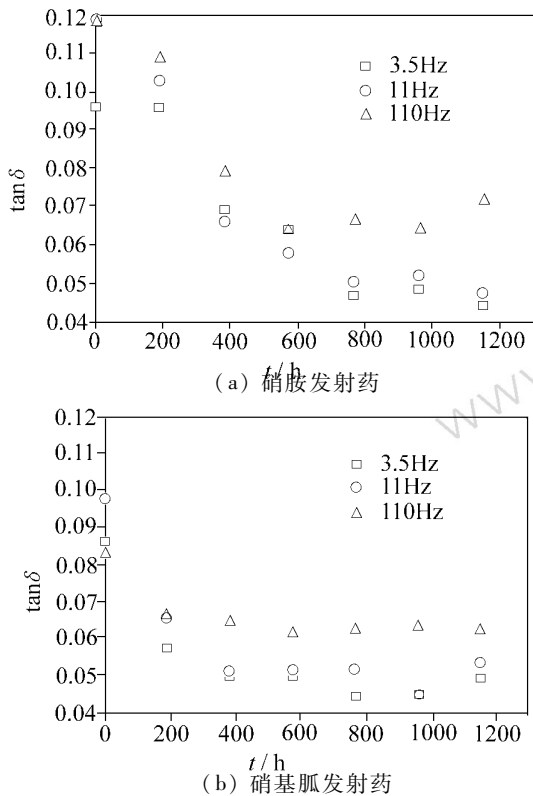


图 2 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值与老化时间的关系
Fig.2 Peak $\tan\delta$ at β secondary transition vs aging times

存在明显的区别。首先,硝胺发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值高于硝基胍发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值;其次,随老化时间的增加,两种发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值都由迅速下降变为缓慢下降,但硝胺发射药在老化时间约为 500h 后趋于平缓,而硝基胍发射

药则在老化时间约为 400h 后趋于平缓。即前者的临界老化时间可定为 500h,后者的临界老化时间可定为 400h。在老化初期,前者的下降速度明显高于后者,在老化 600h 以后,两种发射药 β 次级转变时的 $\tan\delta$ 峰值已基本接近。即在此时两种发射药抵抗冲击破坏的能力相近。

3.4 β 次级转变与冲击断裂韧性

在分子水平上看能量的吸收过程, $\tan\delta$ 峰的产生能促进材料的银纹化或微孔化,这种能量吸收过程因存在粘弹性而使之稳定,且 $\tan\delta$ 峰值增大将使能量吸收增加,因而断裂韧性增加^[4]。也就是说,在 $\tan\delta$ 峰变得明显之前要吸收大量的能量。

对于稳态生长的裂纹或银纹前的裂纹,断裂韧性 G_c 和裂纹扩展速率 \dot{a} 的关系为: $G_c \propto \dot{a}^n$,而指数 n 又与 $\tan\delta$ 有很好的一致性^[5]。在裂纹尖端的粘弹性有助于使裂纹稳定生长,直到达到高的裂纹速度为止。在裂纹尖端的银纹区内发生等温向绝热的转变,于是裂纹尖端发生热软化,出现应力松弛或脆性断裂向延性断裂的转变。

在较低的温度下,硝胺发射药和硝基胍发射药均存在 β 次级转变,即低温下存在 $\tan\delta$ 峰值,表明这两种发射药都具有一定的断裂韧性,其中硝胺发射药的 β 次级转变峰值较高,即它具有较好的断裂韧性,表 3 给出了两种发射药老化过程中 110Hz 下 β 次级转变的 $\tan\delta$ 峰值和 233K 时的 G_c 值。可见,老化过程中,两种火炮发射药的 G_c 值也降低,即 $\tan\delta$ 与 G_c 具有正比对应关系。

表 3 两种发射药 β 次级转变的 $\tan\delta$ 峰值和 233K 时的 G_c 值
Table 3 Peak $\tan\delta$ at β secondary transition and G_c at 233K of two propellants

样品	参数	老化时间 t/h						
		0	192	384	576	768	960	1152
硝胺发射药	$\tan\delta$	0.118	0.109	0.079	0.064	0.066	0.065	0.063
	$G_c/kJ \cdot m^{-2}$	1.163	0.888	0.855	0.845	0.782	0.766	0.716
硝基胍发射药	$\tan\delta$	0.083	0.066	0.064	0.061	0.062	0.062	0.061
	$G_c/kJ \cdot m^{-2}$	0.686	0.643	0.610	0.580	0.540	0.572	0.545

参 考 文 献

[1] Urbanski T. Chemistry and technology of explosives[M]. Programan Press: Warszawa, 1965.
[2] 钱保功,许观藩,余赋生. 高聚物的转变与松弛[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
[3] 张能. 含能聚合物材料动态力学性能的研究[D]. 南京: 华东工学院, 1987.
[4] Boyer R F. J. Polymer Science, 1975, 50: 189 ~ 242
[5] Kinloch A J, Yong R J. Fracture behaviour of polymers [M]. Applied Published LTD, 1983.

β Secondary Transition of Nitrocellulose-Containing Gun Propellants

LUO Yun-jun, LUO Shan-guo, QIU Wu-lin, HU Guo-sheng

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

Abstract: The β secondary transition of 4 nitrocellulose-containing gun propellants is investigated by means of dynamic viscoelastic grapher DDV-VIII-EA. It is found that single-base, double-base, nitramine and nitroguanidine-based propellants all give an corresponding peak of β secondary transition. Compared with single-base propellant, the peak $\tan\delta$ of double-base propellant at its β secondary transition apparently increases, while those of nitramine-based and NGU-based propellants decrease at their β secondary transition. The experimental frequency shows little influence on the $\tan\delta$ at their β secondary transition. During aging test, the $\tan\delta$ at β secondary transition of nitramine-based propellant is larger than that of NGU-based, and the former decreases rapidly than the later, but after 600h, both $\tan\delta$ peaks are nearly closed to each other. The relationship of β secondary transition with impact fracture strength of the gun propellants is briefly discussed.

Key words: dynamic viscoelastic behavior; gun propellant; β secondary transition

(上接第 62 页)

Catalysis Effect of TPB on the Cure of HTPB-based High Burning Rate Propellant

LU Guo-lin, XIA Qiang, DU Juan

(Red Star Institute of Chemistry, Xiangfan 441003, China)

Abstract: The catalysis effect of triphenyl bismuth (TPB) on the cure of HTPB-based high burning rate propellant is investigated. The experimental results show that TPB can reduce the curing temperature and time of the said propellant without any negative effect on its processability and mechanical properties. It is found that the optimal dosage of TPB is in the range of 0.006% ~ 0.05% of the total weight of the propellant cured at 50°C for a week.

Key words: curing catalyst; hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) propellant; triphenyl bismuth (TPB)