

文章编号: 1006-9941(1999)04-0166-03

# HMX 与燃烧催化剂共包覆降低 NEPE 推进剂的压力指数

马凤国, 季树田, 吴文辉, 谭惠民  
(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

**摘要:** 利用端羟基聚氨酯预聚物乳液与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)聚合反应,对 HMX 和燃烧催化剂进行共包覆研究。选择三羟甲基丙烷作为制备端羟基聚氨酯预聚物的三元醇,使设计的交联包覆层具有抗溶解和抗剪切能力。经过对比,得出合适的乳液聚合-包覆工艺条件:反应温度为 45℃,反应时间为 120min,预聚物用量为 0.30 ~ 0.35g。将 HMX 与燃烧催化剂的共包覆样品用于制备 NEPE 推进剂,燃速压力指数下降了 0.04。

**关键词:** 乳液聚合; NEPE 推进剂; 包覆; 压力指数

**中图分类号:** O631; V512

**文献标识码:** A

## 1 引言

NEPE 推进剂是硝酸酯增塑的聚醚推进剂,含有大量的 HMX,具有能量高和低温力学性能好的特点,代表着当前高能推进剂的发展水平。硝胺的引入使推进剂的燃速压力指数提高,燃速可调范围变小<sup>[1]</sup>。

对燃速和压力指数的调节,目前主要靠加入燃速催化剂,王伯羲等人<sup>[2]</sup>应用铅盐复合催化剂使推进剂的压力指数从 0.82 降至 0.61,但实际应用要求进一步降低压力指数。影响催化剂活性的因素很多,如催化剂的种类、分散度及催化剂的加入方式等。

本工作通过聚氨酯(PU)乳液聚合的方法,将催化剂与 HMX 进行共包覆,并将共包覆样品用于 NEPE 推进剂,通过靶线法测试推进剂试样的压力指数,研究 HMX 与燃烧催化剂共包覆后对推进剂压力指数的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 HMX 与催化剂共包覆实验

#### 2.1.1 试剂及仪器

试剂: 聚乙二醇(PEG-200),1,1,1-三羟甲基丙烷(TMP),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),二月桂酸二丁基锡(T12),燃烧催化剂(碳酸铅  $PbCO_3$ , 氧化铬  $Cr_2O_3$ , 碳黑 CB)。

仪器: XP-1 型偏光显微镜。

#### 2.1.2 乳液聚合共包覆 HMX 及燃烧催化剂

将起始物异氰酸根与羟基按物质的量比为1:2.5,三羟基化合物与二羟基化合物的物质的量之比为 1:1 来制备端羟基聚氨酯预聚物,简称为 TMP 预聚物,将预聚物配制为丙酮溶液待用。

称取催化剂  $PbCO_3$  0.54g,  $Cr_2O_3$  0.16g, CB 0.16g,用铁药匙将其混匀。称取 10g HMX 与上述催化剂混匀待用。

在 100ml 三口烧瓶内加入 60ml 蒸馏水,再加入 2 滴乳化剂 MOA-5,搅拌使之均匀分散。然后用移液管量取 1.6ml(约 0.35g)TMP 预聚物溶液加入三口烧瓶中,并不断搅拌,形成乳液。三口烧瓶先在 60℃ 水浴中放置 10min,使丙酮挥发,然后将水浴温度降至 45℃,加入已称好的 HMX 和燃速催化剂的混合物,再加入 10 $\mu$ l 催化剂 T12,最后加入 0.35ml IPDI,使体系反应 2h。反应产物滤出后用蒸馏水洗涤数次,放入水浴烘箱内于 45℃ 下烘干。

#### 2.1.3 显微镜观测包覆效果

将上述制得的样品在显微镜下放大 10 $\times$ 10 倍进行观察,并对试样进行拍照。

### 2.2 推进剂的制备及燃速测定

#### 2.2.1 原材料及其规格

环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(P(E-CO-T)),工业级;多异氰酸酯(N-100),工业级;硝酸酯(NG,DEGDN),自制;高氯酸铵(AP),工业级;球状铝粉(Al),工业级。

收稿日期: 1999-03-22 修回日期: 1999-07-05

作者简介: 马凤国(1973-),男,现在北京理工大学攻读博士学位。

### 2.2.2 推进剂的制备及燃速测定

将 2.1.2 制备的乳液聚合共包覆 HMX 及燃烧催化剂与其他原材料按一定配比采用减压捏合-浇注-固化工艺制备 NEPE 推进剂。燃速测试采用恒压靶线燃速仪,试件为 5mm × 5mm × 100mm 的药条,靶线间有效长度 50mm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 推进剂的制备及燃速测定

本实验采用乳液聚合-包覆方法,对 HMX 与燃烧催化剂进行共包覆研究,着重研究预聚物用量、反应温度、反应时间等因素对包覆效果的影响。实验结果见表 1。包覆效果是根据包覆后颗粒的流散性、干燥后颗粒是否粘接以及显微镜观测结果来判断的。显微照片见图 1 和图 2。

表 1 采用 PU 乳液聚合包覆 HMX 和燃烧催化剂的工艺条件及包覆效果

Table 1 Procedure of coating HMX by PU emulsion polymerization and the result thereof

代 号	HMX 用量	预聚物	反应温度	反应时间	乳液形成	包覆效果
	/g	用量/g	/°C	/min	情况	
TMP-1	10	0.25	30	90	较好	包覆不完全
TMP-1A	10	0.25	45	120	较好	包覆不完全
TMP-2A	10	0.30	30	90	较好	干燥后粘接
TMP-2	10	0.30	45	120	较好	包覆效果较好
TMP-3A	10	0.35	30	90	较好	包覆效果较好,但干燥后粘接
TMP-3	10	0.35	45	120	较好	包覆效果较好,并且干燥后不粘接
TMP-4A	10	0.40	30	90	不太好	抽滤后稍有粘接,干燥后粘接严重

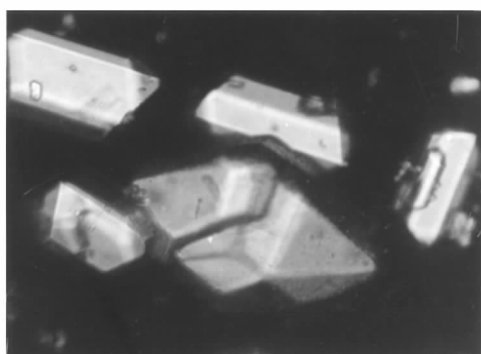


图 1 纯 HMX 的显微照片

Fig. 1 Microphotograph of HMX

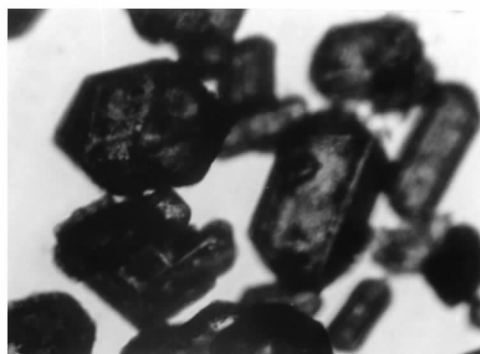


图 2 HMX 与催化剂共包覆的显微照片

Fig. 2 Microphotograph of co-coated HMX and burning-rate catalysts

对 HMX 进行聚合包覆要达到以下三个目的: ①在 HMX 表面上可形成均匀、完整的包覆层,包覆层具有对强极性增塑剂的抗溶解能力; ②包覆后的 HMX 颗粒具有良好的流散性,颗粒间互不粘接; ③包覆层与 HMX 有较强的粘附力,在混料搅拌下能有一定的抗剪切能力。实验中采用三官能度的三羟甲基丙烷,在 HMX 表面形成交联的包覆层,使包覆层具有抗溶解能力以及抗剪切能力。采用 IPDI 为固化剂,以保证在乳液中异氰酸根主要与醇羟基反应<sup>[3]</sup>。

从表 1 可以看出:

(1) 反应温度及反应时间对包覆效果的影响显

著,在 30°C 下反应 90min,即使预聚物用量很少,产物干燥后也有不同程度的粘接,这可能是因为反应温度低、速度慢,致使反应不完全,过滤后继续反应而造成粘接。若将反应温度提高到 45°C,同时延长反应时间至 120min,发现样品的流散性大大提高。

(2) 改变预聚物用量发现: TMP 预聚物用量为 0.30 ~ 0.35g,可以获得包覆均匀,流散性好的样品。

对比图 1 和图 2 可以看出: 未经包覆的 HMX 样品在光学显微镜下是结构规整的晶体,其表面没有任何阴影; 经过包覆处理的 HMX 晶体在光学显微镜下,呈规则几何形状的部分为 HMX 的基体部分,而在基

体外的阴影部分则为聚氨酯包覆层,且包覆层比较均匀。

从以上实验结果可以看出,采用乳液聚合-包覆方法,工艺条件为:温度为 45℃,反应时间为 120min,预聚物用量为 0.30~0.35g 时,可以获得流散性好,包覆层均匀的 HMX 与燃烧催化剂共包覆的样品。

### 3.2 燃速测试结果分析

将未经包覆处理的 HMX 与燃烧催化剂及其经共包覆处理的试样分别加入 NEPE 推进剂体系,进行静态燃速测试,结果见表 2。

表 2 未包覆和共包覆试样的燃速测定结果

Table 2 The burning rate of uncoated and co-coated samples  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$

试样	$p/\text{MPa}$				
	4	6	7	9	11
未包覆	9.500	12.037	13.489	15.609	17.270
包覆	9.138	11.586	12.551	14.415	16.342

注:上述结果均为三次测试的平均值。

根据表 2 数据计算得到上述两种试样的燃速压力指数分别为 0.60 及 0.56,经包覆处理的推进剂试样的燃速压力指数下降了 0.04。

经共包覆处理后,压力指数降低的原因可能是 HMX 与催化剂共包覆改变了 HMX 的燃烧历程。HMX 燃烧时,其结晶粒子在推进剂燃烧表面处发生融化、分解和汽化等物理和化学变化。分解历程一般认

为是 N-N 键、C-N 键、或 N-N 键和 C-N 键同时断裂三种途径。分解的中间产物之间进一步进行反应。而 HMX 燃烧历程改变的原因可能为:

(1) 催化剂与 HMX 共包覆后,提高了催化剂的分散均匀性,而且由于催化剂附着在 HMX 的表面,对 HMX 催化作用更加直接,以致降低 HMX 的熔点及化学键断裂的活化能等。

(2) HMX 表面包覆层的存在有可能使熔融 HMX 不能扩散或扩散困难,降低了 HMX 的燃烧表面积,使分解的产物逸出困难等。在上述因素的共同作用下,推进剂的燃速对压力的依赖性发生变化,高、低压下燃速均降低,但是高压下燃速下降得更多,所以压力指数降低。确切的原因尚待进一步研究。

## 4 结 论

将 HMX 与燃烧催化剂进行乳液聚合共包覆,可获得包覆层均匀,颗粒流散性好的样品,可使 NEPE 推进剂的燃速压力指数降低 0.04。

### 参考文献:

- [1] 谭惠民. 北京理工大学学报,1992,12(1): 1~7.
- [2] 王伯羲,安红梅. 北京理工大学学报,1992,12(1): 97~109.
- [3] 厄特尔. 聚氨酯手册[M]. 北京:中国石化出版社,1983.

## Lowering the Pressure Exponents of NEPE Propellant by Co-coated HMX and Burning-rate Catalysts

MA Feng-guo, JI Shu-tian, WU Wen-hui, TAN Hui-min

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

**Abstract:** The co-coated HMX particles and burning-rate catalysts by emulsion polymerization of OH-terminated PU prepolymer and isophorone diisocyanate was studied. During preparation of OH-terminated PU prepolymer, tris-(hydroxy methyl) propane was chosen as triol monomer to improve the abrasion resistance and solvent resistance of the final crosslinked coatings. The experimental results show that the burning-rate pressure exponent of NEPE propellant thereof decreases 0.04 by using co-coated HMX and burning-rate catalyst. An applicable coating procedure is also given herein.

**Key words:** emulsion polymerization; NEPE propellant; coating; pressure exponent