

文章编号: 1006-9941(2003)04-0197-04

粒铸 EMCDB 推进剂固化研究

李笑江, 刘芳莉, 樊学忠, 强皆兵, 刘春

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了高分子粘结剂在增塑剂中溶解性能、固化剂的反应活性、燃烧催化剂对交联固化反应的催化活性等因素对粒铸 EMCDB 推进剂固化过程的影响, 分析了粒铸 EMCDB 推进剂的固化机理, 找到了产生浇铸粒子难以塑化的“泡米花”现象的原因。实验结果表明, 高分子粘结剂在 NG 中的溶解性能越好越有利于浇铸粒子的充分塑溶, 要制得固化质量好的粒铸 EMCDB 推进剂应当选用反应活性较小的异氰酸酯作固化剂, 选用对交联固化反应催化加速作用较小的铅、铜盐作燃烧催化剂。

关键词: 材料科学; EMCDB 推进剂; 粒铸工艺; 固化机理; 交联固化反应

中图分类号: V512+.2

文献标识码: A

1 引言

改性双基弹性体 (EMCDB) 推进剂不仅具有较高的能量和较好的燃烧性能, 而且具有较好的高、低温力学性能^[1]。该类推进剂有近四十年发展历史, 八十年代以来, 欧美各军事强国有许多型号导弹的发动机用该品种推进剂进行装药, 在现代高性能导弹上 EMCDB 推进剂仍具有广阔的应用前景。粒铸工艺对于改进改性双基推进剂的燃烧性能和力学性能具有较好的效果, 在用粒铸工艺制备 EMCDB 推进剂的研究中, 首先碰到了浇铸粒子难以充分塑化的问题, 本文从分析粒铸 EMCDB 推进剂固化机理入手, 研究了各主要因素对粒铸 EMCDB 推进剂固化质量的影响, 为消除浇铸粒子难以充分塑化的“泡米花”现象打下了基础。

2 实验研究

2.1 实验方法

2.1.1 粒铸 EMCDB 推进剂配方

基础配方为: 双基粘结剂 (NC 和 NG, 32% ~ 35%), 端羟基聚醚 (7% ~ 9%), 黑索今 (RDX, 50% 左右), 燃烧催化剂 (3.0%), 安定剂 (1%), 多元异氰酸酯及其它 (3% 左右)。

在研究高分子粘结剂对固化质量影响实验中, 配

方中不加入燃烧催化剂, 固化剂为异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI)。在研究固化剂反应活性对固化质量影响实验中, 配方中高分子粘结剂为 PEO-4, 用代号为③的燃烧催化剂。在研究增塑剂对固化质量影响实验中, 配方中高分子粘结剂为 PEO-4, 固化剂为 IPDI, 用代号为③的燃烧催化剂。在研究燃烧催化剂对固化质量影响实验中, 配方中高分子粘结剂为 PEO-4, 固化剂为 IPDI。

2.1.2 成型工艺

采用造粒浇铸工艺进行 EMCDB 推进剂成型。造粒浇铸工艺简称粒铸工艺, 包括造粒和浇铸两个过程, 造粒过程主要包括催化剂碾磨、吸收、压延、捏合、溶剂压伸、切粒等工序, 浇铸过程主要包括浇铸溶液配制、模具 (发动机) 内的粒子装填、浇铸、固化成型等工序。

2.1.3 性能测试

力学性能采用 GJB770A-97 方法中的 413.1, 在 Instron 6022 型万能材料试验机上测定, 拉伸速度为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 σ_m 和 ε_m 分别表示最大抗拉强度和最大延伸率。燃速用靶线法在恒压燃速仪上测定。

2.2 实验结果

2.2.1 高分子粘结剂对固化质量的影响

分别将四种在 NG 中溶解性能不同的端羟基聚醚加入配方制备粒铸 EMCDB 推进剂试样, 四种端羟基聚醚的溶解性能参数列于表 1, 试样中浇铸粒子的塑溶情况及各试样的力学性能测试结果也列于表 1。

收稿日期: 2002-10-08; 修回日期: 2003-06-23

作者简介: 李笑江 (1967 -), 男, 博士研究生, 高级工程师, 从事固体推进剂专业。

表1 高分子粘结剂对固化质量的影响

Table 1 Effect of polymer binders' resolvability in NG on the curing of EMCDB propellant

配方 编号	代号	端羟基聚醚性能		浇铸粒子塑溶状况	推进剂的力学性能(20℃)	
		$\delta_{\text{NG}} - \delta_{\text{PEO}}^{[2]}$	与 NG 的最大混溶比 ^[2]		σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
1	PEO-1	4.91	1.18	不好		
2	PEO-2	4.72	2.26	不好	-	-
3	PEO-3	4.52	3.33	较好	0.58	47
4	PEO-4	4.26	>4	很好	0.92	95

2.2.2 固化剂反应活性对固化质量的影响

分别用反应活性不同的甲苯二异氰酸酯(TDI)、

六次甲基二异氰酸酯与水的反应产物(N-100)及异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)作固化剂制备推进剂试样,各试样中浇铸粒子的塑溶情况及力学性能测试结果见表2。

表2 固化剂反应活性对固化质量的影响

Table 2 Effect of curing agent's reactive activity on the curing of EMCDB propellant

配方编号	固化剂	固化剂相对反应活性 ^[3]	浇铸粒子塑溶状况	推进剂的力学性能(20℃)	
				σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
5	TDI	大	不好	-	-
6	N-100	较大	不太好	0.45	41
7	IPDI	小	很好	0.95	102

2.2.3 增塑剂对固化质量的影响

在配方中分别加入三种对 NC 塑化能力不同的增

塑剂制备推进剂试样,各试样的力学性能测试结果列于表3。

表3 增塑剂对固化质量的影响

Table 3 Effect of plasticizers on the curing of EMCDB propellant

配方编号	增塑剂性能			推进剂的力学性能(20℃)	
	代号	溶解度参数 $\delta_{\text{pl}}^{[4]}$	$\delta_{\text{NG}} - \delta_{\text{PL}}$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
8	无	-	-	0.92	83
9	PL-1	20.3	0	1.13	115
10	PL-2	19.2	1.1	1.15	107
11	PL-3	21.7	-1.4	0.9	93

2.2.4 燃烧催化剂对固化质量的影响

分别将三种对交联反应催化加速作用不同的燃烧

催化剂加入配方中制备推进剂试样,各试样的力学性能及燃速压强指数测试结果列于表4。

表4 燃烧催化剂对固化质量的影响

Table 4 Effect of combustion catalyst on the curing of EMCDB propellant

配方编号	催化剂代号	对交联固化反应的催化活性 ^[5]	浇铸粒子塑溶状况	推进剂的力学性能(20℃)		5~12 MPa 平均燃速压强指数
				σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	
12	-	-	很好	0.93	116	0.77
13	①	大	不好	-	-	-
14	②	较大	不太好	0.3	27	0.68
15	③	较小	很好	1.23	115	0.18

3 分析与讨论

3.1 粒铸 EMCDB 推进剂固化机理

粒铸 EMCDB 推进剂的固化包括高分子粘结剂的塑溶和交联固化反应两个过程。粘结剂的塑溶过程就是浇铸溶液中的硝化甘油等小分子增塑剂向浇铸粒子内扩散,使其中的硝化棉和端羟基聚醚逐渐溶胀、直至充分溶解形成高分子浓溶液的过程^[4]。这一过程是靠分子热运动——扩散来完成的,塑溶过程进行的速度与硝化棉和端羟基聚醚在小分子增塑剂中的溶解性能、固化温度等多种因素有关。

交联固化反应过程就是作为固化剂的多元异氰酸酯与硝化棉和端羟基聚醚分子链上的羟基发生化学反应形成交联网络的过程。交联固化反应速度与粘结剂分子链上的羟基和固化剂的异氰酸酯基团二者间的反应活性、固化催化剂的催化活性、固化温度等多种因素有关。粒铸 EMCDB 推进剂理想的固化状态是:浇铸粒子中硝化棉和端羟基聚醚得到充分塑溶、浇铸粒子间充分粘合,全配方中的粘结剂形成均匀、完善的交联网络体系。粒铸 EMCDB 推进剂常温下的力学性能可以用来表征固化质量的好坏, σ_m 和 ε_m 越大表明固化质量越好。

3.2 出现“泡米花”现象的原因

在粒铸 EMCDB 推进剂固化初期,浇铸粒子内的硝化棉和端羟基聚醚还没有塑溶开,作为固化剂的多元异氰酸酯也没有扩散进入浇铸粒子内部,如果此阶段的交联固化反应速度较快,则交联固化反应主要发生在浇铸粒子表层,使得浇铸粒子表层的交联密度较大,这样就造成了浇铸粒子内层粘结剂进一步塑溶困难,浇铸粒子不能充分粘合,好象刚刚泡开的米花一样,这样的情况就是所谓的“泡米花”现象。出现“泡米花”现象的粒铸 EMCDB 推进剂硬而脆,,力学性能差,燃速压强指数高。由此可见,产生“泡米花”现象的主要原因就是固化初期交联反应速度太快,要避免“泡米花”现象的发生、制得固化质量好的粒铸 EMCDB 推进剂,在固化初期应当提高塑溶过程进行的速度,而将交联固化反应速度控制得尽可能低一些。

3.3 实验结果讨论

高分子粘结剂在小分子增塑剂中的溶解性能是影响高分子粘结剂塑溶过程进行速度的主要因素之一。表1中的数据表明所加入的高分子粘结剂在 NG 中的溶解性能越好,所制取的推进剂中浇铸粒子的塑溶状况就越好,推进剂的力学性能也就越好。表2所列实

验结果表明,固化剂的反应活性越小,所制取的粒铸 EMCDB 推进剂的力学性能越好,这是因为固化反应的活性越小,交联固化反应的速度就越慢,这样就为浇铸粒子中粘结剂的塑溶提供了足够的时间,EMCDB 推进剂的固化质量就越好。表3中的数据表明在配方中加入对 NC 塑溶能力强的增塑剂有利于粒铸 EMCDB 推进剂固化质量的提高。这是因为高分子粘结剂与小分子增塑剂间的溶解性能越好,小分子增塑剂越易于向浇铸粒子内扩散,塑溶过程进行的速度就越快。如果燃烧催化剂对交联固化反应的催化活性较强,则会引起交联固化反应的速度加快,就不利于浇铸粒子的充分塑溶,所制得的粒铸 EMCDB 推进剂的力学性能就越差,燃烧性能也不好,表4的实验结果证实了这一点。所以,应当选用对交联固化反应催化加速作用较小的燃烧催化剂加入粒铸 EMCDB 推进剂配方中。

4 结论

(1) 粒铸 EMCDB 推进剂的固化包括高分子粘结剂的塑溶和交联固化反应两个过程,要避免“泡米花”现象的发生、制得固化质量好的粒铸 EMCDB 推进剂,在固化初期应提高塑溶过程的速度并尽量减慢交联固化反应的速度;

(2) 高分子粘结剂在 NG 中的溶解性能越好越有利于高分子粘结剂塑溶过程速度的加快,在配方中加入一定量的对 NC 塑溶能力强的增塑剂有利于粒铸 EMCDB 推进剂固化质量的提高;

(3) 要将固化初期交联固化反应速度控制得尽可能慢一些,应当选用反应活性较小的异氰酸酯作固化剂,选用对交联固化反应催化加速作用较小的燃烧催化剂。

参考文献:

- [1] 李笑江,李旭利,樊学忠,等. 粒铸 EMCDB 推进剂性能研究[J]. 推进技术,2001,22(5): 418-421.
- [2] 田林祥,谭惠民. 环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚与硝酸酯相溶性研究[J]. 北京理工大学学报,1992,12(S1): 61-65.
- [3] 张景春. 固体推进剂化学与工艺学[M]. 湖南:国防科技大学,1987.
- [4] 张端庆. 固体火箭推进剂[M]. 北京:兵器工业出版社,1991.
- [5] 刘春,李笑江,蔡炳源,等. 燃烧催化剂对 EMCDB 推进剂交联固化反应的催化作用[J]. 火炸药学报,2002,25(2): 42-44.

Study on the Curing of EMCDB Propellant Shaped by Granule-casting Process

LI Xiao-jiang, LIU Fang-li, FAN Xue-zhong, QIANG Jie-bing, LIU Chun
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Elastomeric modified cast double base (EMCDB) propellant was prepared by granule-casting process. The effects of various factors on the curing of EMCDB propellant, such as the resolvability of polymer binder in NG, the reactive activity of curing agent, and the sensitivity of curing reaction to combustion catalyst, were thoroughly studied. By the analysis of the curing mechanism of EMCDB propellant, the reasons for difficult plasticization and resolution of polymer binders in casting granule were found. The results show that the better the resolvability is, the more completely the polymer binder is plasticized and resolved. The low reactive activity of curing agent is advantageous to form perfect cross-linking network. Only those combustion catalysts, which are weakly sensitive to the curing reaction, can be used in EMCDB propellant.

Key words: material science; elastomeric modified cast double base (EMCDB) propellant; granule-casting process; curing mechanism; curing reaction

(上接 193 页)

- [5] 张宝平,张庆明,黄风雷. 爆轰物理学[M]. 北京:兵器工业出版社,2001. 444.
- [6] Ashaev V K, Doronin G S, Levin A D. Cover-to-cover

translation in: Combustion [J]. Explosion and Shock Waves, 1988, 24: 95 - 99.

The Research of Effective Pressure and Energy-released Process of Al-containing Explosives

HAN Yong, HAN Dun-xin, LU Xiao-jun, HUANG Yi-ming, HE Bi, GUAN Li-feng
(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The effective pressure of various Al-containing explosives was calculated by PMMA method. Through the track of shock in PMMA, we analyzed and compared the energy-released process of various Al-containing explosives. The results indicated that when the ratio of RDX/AP kept constant, as aluminium content increased, the effective pressure of Al-containing explosives decreased at shock front and at the later stage the energy-released increased. When aluminium content kept constant, as the ratio of RDX/AP increased, the effective pressure of Al-containing explosives increased and at the later stage the energy-released almost reached consistent.

Key words: explosion mechanics; Al-containing explosives; effective pressure; energy-released