

文章编号: 1006-9941(2008)01-0060-03

含包覆 ϵ -HNIW 的 NEPE 推进剂的力学性能

孟 征, 欧育湘

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以 Impranil DLF[®] 聚氨酯和密胺甲醛树脂为包覆层分别采用破乳法及原位聚合法包覆了 ϵ -HNIW, 并将其应用于 NEPE 推进剂。对这两种 NEPE 推进剂进行了力学性能测试及 SEM 形貌观察。结果表明, 密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 推进剂最大延伸率 ϵ_m 比未包覆的 ϵ -HNIW 推进剂提高 75.2%, 断裂延伸率 ϵ_b 提高 62.16%, ϵ_b/ϵ_m 比值由 1.24 降低至 1.03, 接近于 1, “脱湿”问题得到显著改善, 推进剂表面 ϵ -HNIW 脱落较少, 黏合结实; 含 Impranil DLF[®] 聚氨酯包覆 ϵ -HNIW 的推进剂综合力学性能提高不大, ϵ_b/ϵ_m 比为 1.10, 推进剂表面 ϵ -HNIW 有部分脱落。

关键词: 材料科学; 包覆; ϵ -HNIW; NEPE 推进剂; 力学性能; 形态

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引 言

NEPE 复合固体推进剂是 20 世纪 80 年代发展起来的一种综合性能优良的固体推进剂^[1], 为了提高推进剂的能量水平, 需要用新型高能氧化剂替代传统配方中的 RDX。由于 ϵ -HNIW 能量密度高, 与大多数高分子相容性好, 成为替代 RDX 的首选材料^[2]。但是 ϵ -HNIW 和推进剂常用的 HMX、RDX 及 AP 一样都属于非补强性填料, 当推进剂受到一定载荷作用时很容易出现“脱湿”现象, 对推进剂的力学、燃烧和贮存等性能不利。此外 ϵ -HNIW 晶体应用于推进剂, 其自身较高的感度会给生产操作带来事故隐患^[3], 须对其进行钝感处理。研究认为^[4], 选用合适的材料包覆在固体氧化剂颗粒的周围形成一硬而韧的膜以增强黏合剂和氧化剂之间的结合力, 可防止“脱湿”, 提高推进剂的力学性能。因此, 可对 ϵ -HNIW 晶体进行包覆, 这也是简便而直接的钝感方法。为此, 本研究参照文献[5-6]中所介绍的破乳法和原位聚合法对 ϵ -HNIW 进行包覆, 用于 NEPE 推进剂, 以期能够改善推进剂的力学性能。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Instron 6022 万能材料试验机; 日本日立 S4800 型扫描电子显微镜; 卡斯特落锤仪; ϵ -HNIW 晶体, 实验室自制; Impranil DLF[®] 水性聚氨酯乳液, 德国拜耳材

料科技有限公司; 其余均为市售化学品。

2.2 含包覆 ϵ -HNIW 的 NEPE 推进剂制备

采用 White 最小自由能法^[7] 计算系统的化学平衡成分组成, 确定含 ϵ -HNIW 的 NEPE 推进剂的基础配方为: 包覆的 ϵ -HNIW 33.4%, AP 18%, Al 18%, 其他为混合硝酸酯、聚环氧乙烷四氢呋喃共聚醚 (PET)、功能助剂等。按理论计算的配方, 将原材料称量, 混和均匀制成料浆浇注入模, 60 °C 下固化 4 d 得药块。含 Impranil DLF[®] 聚氨酯包覆 ϵ -HNIW 的推进剂为 1[#], 含密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 的 NEPE 推进剂为 2[#], 含未包覆 ϵ -HNIW 的推进剂为 3[#]。

2.3 表 征

采用美国 PERKIN-ELMER 公司 Perkin-Elmer Φ 5300 型能谱仪, 测定包覆前后 ϵ -HNIW 的 X 射线光电子能谱。系统配有灵敏检测器 (PSD), 使用 MgK α 靶, 功率为 250 W。

采用日本日立 S4800 型扫描电子显微镜, 将包覆产品固定后, 喷金处理。对包覆后的 ϵ -HNIW 表面进行观察。

采用 Instron 6022 万能材料试验机进行拉伸实验, 软件为 General Tension-Compression Test, 测试温度 20 °C, 拉伸速率为 100 mm · min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 含包覆 ϵ -HNIW 推进剂的力学性能

断裂延伸率和最大延伸率的比值 ϵ_b/ϵ_m 是关系推进剂“脱湿”的重要指标, 该值越接近于 1^[8], 则说明固体填料与粘结剂基体间的粘结越牢固, 越不易“脱湿”; 反之 ϵ_b/ϵ_m 越大于 1, 则说明“脱湿”情况越严重。三种推进剂样品力学性能见表 1。

收稿日期: 2007-11-27; 修回日期: 2007-12-18

基金项目: 总装预研基金项目 (12060451867)

作者简介: 孟征 (1982-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料的合成及应用研究。e-mail: hnix1982@126.com

表 1 不同 ϵ -HNIW 包覆产品推进剂的力学性能Table 1 The mechanical properties of the NEPE propellants containing different ϵ -HNIW

sample	σ_m /MPa	ϵ_m /%	ϵ_b /%	ϵ_b/ϵ_m
1 [#]	0.2952	92.32	101.18	1.10
2 [#]	0.4469	147.81	152.48	1.03
3 [#]	0.5199	72.61	90.32	1.24

Note: The ϵ -HNIW used in 1[#] and 2[#] propellant was respectively coated by Impranil DLF[®] polyurethane and melamine-formaldehyde resin.

That in 3[#] propellant was made of raw ϵ -HNIW.

σ_m, ϵ_b and ϵ_m are the maximum tensile strength, the fraction elongation and the maximum elongation, respectively.

由表 1 可见,三个样品中 2[#]的综合性能最好,最大延伸率 ϵ_m 为 147.81%,比 3[#]的 ϵ_m 提高了 75.2%; 断裂延伸率 ϵ_b 为 152.48%,比 3[#]的 ϵ_b 提高了 62.16%; ϵ_b/ϵ_m 比值为 1.03,接近于 1,“脱湿”问题得到显著改善。

1[#]的力学性能次于 2[#],最大延伸率 ϵ_m 为 92.32%,比 3[#]提高了 19.71%; 断裂延伸率 ϵ_b 为 101.18%,比 3[#]提高了 10.86%; ϵ_b/ϵ_m 比值为 1.10,“脱湿”问题有一定的改善。

3.2 含包覆 ϵ -HNIW 推进剂的 SEM 分析

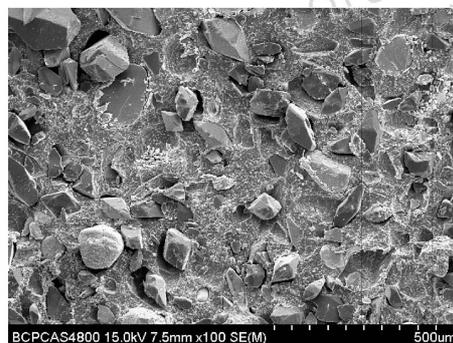
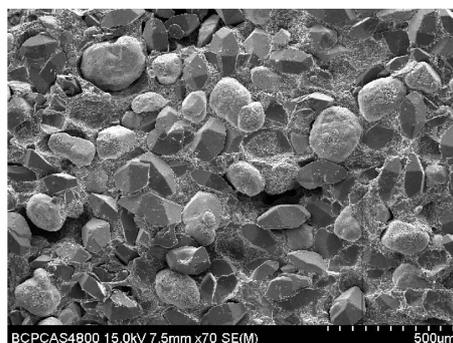
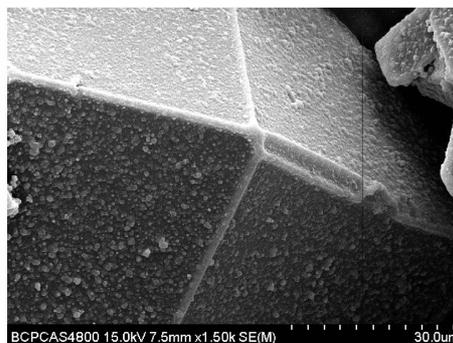
对含包覆 ϵ -HNIW 推进剂的剖面进行 SEM 分析,在样品制备过程中,为防止有颗粒脱落污染电镜,样品经过强力的振动和洗耳球吹扫,将粘结不牢的颗粒处理掉,因此样品表面 ϵ -HNIW 的分布情况可以说明其在推进剂中的粘结情况。

从图 1 中可以看出,1[#]推进剂表面有较多的小坑, ϵ -HNIW 脱落较多,且包覆在 ϵ -HNIW 上的 Impranil DLF[®] 聚氨酯亦不明显,估计是在剖制样品时被周围的黏结剂粘走,同样也说明 Impranil DLF[®] 聚氨酯与黏合剂之间的作用要强于与 ϵ -HNIW 之间的作用,所以较易被剥离。

从图 2 中可以看出,2[#]推进剂的表面 ϵ -HNIW 分布较多,且 ϵ -HNIW 脱落留下的小坑较少,有的颗粒只有小部分面与推进剂表面相联,但经过强力的处理却并未脱落,这证明包覆层与 ϵ -HNIW,包覆层与黏合剂之间均有较强的粘结力。

将推进剂中密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 晶体的表面放大观察,示于图 3,可见 ϵ -HNIW 晶体表面上密布小球状的凸起,棱边上亦被树脂均匀地包覆,原位聚合法生成的密胺树脂包覆效果均匀、完整。由于密胺树脂包覆层表面有很多有活性官能团,如亚胺基、羟甲基和烷氧基甲基^[9],均可以通过化学键或氢键与 NEPE 推进

剂中的黏合剂相结合,增强了 ϵ -HNIW 与黏合剂间的结合力,故得到较好的力学性能。

图 1 1[#]推进剂 SEM 剖面Fig. 1 SEM photograph of 1[#] propellant图 2 2[#]推进剂 SEM 剖面Fig. 2 SEM photograph of 2[#] propellant图 3 密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 的单个晶体表面Fig. 3 SEM photograph of surface for single ϵ -HNIW crystal coated with melamine-formaldehyde resin

4 结论

(1) 含密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 的推进剂 ϵ_b/ϵ_m 比值为 1.03,接近于 1,“脱湿”问题得到显著改善。含 Impranil DLF[®] 聚氨酯包覆 ϵ -HNIW 的推进剂力学性能提高不大。

(2) 对两种含包覆 ϵ -HNIW 的 NEPE 推进剂表面进行 SEM 观察,发现含密胺树脂包覆 ϵ -HNIW 的推进剂表面 ϵ -HNIW 脱落较少,黏结合实;含 Impranil DLF[®]

聚氨酯包覆 ε -HNIW 的推进剂表面 ε -HNIW 有部分脱落, ε -HNIW 表面包覆层被剥离。

参考文献:

- [1] 赵永俊,张炜,张兴高,等. NEPE 推进剂贮存老化性能研究[J]. 含能材料,2007,15(4): 332-335.
ZHAO Yong-jun,ZHANG Wei,ZHANG Xing-gao, et al. Aging properties of NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2007,15(4): 332-335.
- [2] 罗运军,李国平,张斌,等. 含 CL-20 的 NEPE 固体推进剂的性能[J]. 火炸药学报,2005,28(4): 28-31.
LUO Yun-jun,LI Guo-ping,ZHANG Bin, et al. Mechanical properties of NEPE propellant containing CL-20 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2005,28(4): 28-31.
- [3] Nair U R,Sivabalan R,Gore G M, et al. Hexanitrohexaazaisowurtzitan (CL-20) and CL-20 based formulations (review) [J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*,2005,41(2): 121-132.
- [4] Bellerby J M,Kiriratnikom Ch. Explosive-binder adhesion and dewetting in nitramine-filled energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*,1989,14(2): 82-85.
- [5] 孟征,欧育湘,刘进全,等. 水性聚氨酯乳液破乳法包覆钝感 ε -HNIW 的影响因素[J]. 含能材料,2007,15(4): 387-390.
MENG Zheng,OU Yu-xiang,LIU Jin-quan, et al. Desensitizing efficiency of ε -HNIW coated by demulsification of aqueous polyurethane emulsion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2007,15(4): 387-390.
- [6] 孟征,欧育湘,刘进全,等. 蜜胺甲醛树脂原位聚合法包覆六硝基六氮杂异伍兹烷[J]. 含能材料,2006,14(5): 333-335.
MENG Zheng,OU Yu-xiang,LIU Jin-quan, et al. Coating of ε -HNIW with melamine-formaldehyde resin by in-situ condensatesation polymerization reaction[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2006,14(5): 333-335.
- [7] White W B,Johnson S M,Dantzig G B. Chemical equilibrium in complex mixtures[J]. *J Chem Phys*,1958,28(5): 751-755.
- [8] 范夕萍. 聚氨酯弹性体在改性双基推进剂中的应用研究[D]. 北京: 北京理工大学,2007.
FAN Xi-ping. Studies on the applications of polyurethane elastomer in modified double base propellant [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology,2007.
- [9] Wilson R C,Pfohl W F. Study of cross-linking reactions of melamine-formaldehyde resin with hydroxyl functional polyester by generalized 2-D infrared spectroscopy[J]. *Vibrational Spectroscopy*,2000,23(1): 13-22.

Mechanical Properties of NEPE Propellant Containing Two Coated ε -HNIW

MENG Zheng, OU Yu-xiang

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

Abstract: ε -HNIW was respectively coated with Impranil DLF[®] polyurethane and melamine-formaldehyde resin by demulsification and in-situ condensation polymerization. The mechanical properties and morphology of NEPE propellants containing the coated ε -HNIW were characterized. The results show that compared with the propellant containing uncoated ε -HNIW, the ε_m and the ε_b of the propellant containing ε -HNIW coated with melamine-formaldehyde resin increases by 75.2% and 62.16% respectively, and the $\varepsilon_b/\varepsilon_m$ ratio decreases to 1.03. The dewetting problem is improved significantly, and the ε -HNIW was bonded on the propellant surface firmly. The ε_m and the ε_b of the propellant containing ε -HNIW coated with Impranil DLF[®] polyurethane increases a little, the $\varepsilon_b/\varepsilon_m$ ratio is 1.10 and some ε -HNIW crystals shed from the propellant surface.

Key words: materials science; coating; ε -HNIW; NEPE propellant; mechanical property; morphology