

文章编号: 1006-9941(2010)05-0574-05

爆胶棉对浇铸高能少烟 CMDB 推进剂工艺和力学性能影响

王 晗, 樊学忠, 刘小刚, 蔚红建, 樊明辉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用 HAAKE 流变仪和单轴拉伸试验, 分别研究了爆胶棉(PNC)对浇铸高能改性双基推进剂(CMDB)推进剂工艺与力学性能的影响, 并用 B. S. T 公式计算了含 PNC 的推进剂的物理交联密度。结果表明, 在 PNC 含量为 0.1% ~ 0.5% 的范围内, CMDB 推进剂药浆为典型的假塑性流体; 其粘度-剪切速率曲线均符合 Ostwald de Waele 方程; PNC 含量增大, CMDB 推进剂药浆的表观粘度(剪切速率为 1 s^{-1})增大, 其流平性能逐渐变差, 但仍具有较长的适用期, 可满足推进剂工程化的工艺要求。研究还表明, 在 CMDB 推进剂中适量增加 PNC 含量, 可提高推进剂中的物理交联密度, 改善推进剂的密实性、连续性以及粘结剂基体对填料的包覆效果, 提高推进剂的高、低温($50 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20 \text{ }^\circ\text{C}$)抗拉强度。

关键词: 固体力学; 流变学; 复合改性双基推进剂; 爆胶棉; 力学性能; 物理交联密度

中图分类号: TJ5; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.021

1 引言

目前应用的浇铸型 CMDB 推进剂(硝化棉含量一般在 29% 左右), 实测比冲在 230 s 左右, 难以满足新一代战术武器系统需求^[1-4]。因此提高浇铸 CMDB 推进剂能量是高能推进剂研究的主要方向之一^[5]。实现浇铸型 CMDB 推进剂高能化的可行途径是: 降低推进剂中能量较低的粘结剂 NC 的含量, 提高比 NC 能量高的 RDX 含量, 并添加 Al 等金属燃料。但减少粘结剂 NC 含量(少于 20%), 浇铸型 CMDB 推进剂的力学性能会恶化, 难以满足发动机的使用要求, 故提高该类推进剂的力学性能是目前推进剂领域研究的重要课题之一。刚性高分子粘合剂爆胶棉(PNC, 氮含量为 12.26% 的硝化纤维素)除了可调节推进剂的工艺性能外, 也可改善低 NC 含量的高能浇铸 CMDB 推进剂的力学性能^[6]。本文研究了 PNC 对低 NC 含量的高能浇铸 CMDB 推进剂的工艺性能和力学性能的影响。

2 实验部分

2.1 主要原材料及设备

主要原材料: 硝化棉(NC, N% = 12.1); 硝化甘油

(NG); 黑索今(RDX, E 级); 铝粉(Al, $d_{50} = 10.18 \mu\text{m}$); 吉纳(DINA); 安定剂; PNC, (NC, N% = 12.2)。

主要设备: 2 L 行星捏合机(中国), INSTRON4505 材料试验机(美国), GSM-5800S 扫描电镜(美国), RS300 HAAKE 流变仪(德国)。

2.2 推进剂样品制备

CMDB 推进剂配方质量百分组成为: NC 20% ~ 15%, NG 30.0%, RDX 36% ~ 50%, Al 0 ~ 15%, DINA 3.5%, 安定剂 1.5%。

CMDB 推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。即将混匀固料加入到配制好的硝化甘油液料中, 在 2 L 行星式捏合机中混合 1 h 左右, 将药浆在真空状态下浇铸到模具内, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 固化 72 h, 退模。

2.3 仪器、测试和计算方法

推进剂流变性能测试: 将推进剂药浆室温($25 \text{ }^\circ\text{C}$)放置 12 h 后, 采用 HAAKE 流变仪测样品的流动曲线, 剪切速率: $0.14 \sim 120 \text{ s}^{-1}$, 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

推进剂力学性能测试: 将推进剂制成 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 药块在 INSTRON 4505 材料试验机中进行测试, 拉伸速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 方法参照 GJB770B-2005 的方法 413.1。

物理交联密度计算: 将推进剂的填料和粘结剂分子之间的物理交联等同于粘结剂分子之间物理交联处理, 则推进剂中的物理交联密度可用经典的物理交联密度的 B. S. T 公式(1)^[7-8]计算:

收稿日期: 2009-12-27; 修回日期: 2010-01-27

作者简介: 王晗(1973-), 男, 工程师, 博士生, 主要从事固体推进剂配方和工艺研究。e-mail: wanghanzhangru@yahoo.com.cn

$$\sigma = \frac{2G}{3n}(\lambda^{n-1} - \lambda^{-\frac{2+n}{2}}) \quad (1)$$

$$E = 3G \quad (2)$$

$$E = \nu_f RT \quad (3)$$

式中, $n=3$, λ 为伸长率, σ 为拉伸应力, G 为剪切模量, T 为绝对温度, R 为气体常数, ν_f 为物理交联密度。

3 结果与讨论

3.1 PNC 含量对浇铸高能少烟 CMDB 推进剂工艺性能影响

浇铸高能少烟 CMDB 推进剂工艺性能对浇铸过程中药浆的浇铸, 推进剂固化过程中的沉降起决定作用。PNC 是调节低 NC 含量的浇铸高能少烟 CMDB 推进剂工艺性能的方法之一。本研究在选定浇铸高能少烟 CMDB 推进剂配方的基础上, 分别在推进剂中外加 0.1%、0.2%、0.3% 以及 0.5% 的 PNC, 用 HAKKE 流变仪研究了 PNC 含量对推进剂工艺性能的影响。PNC 含量不同的浇铸高能少烟 CMDB 推进剂的流动曲线分别见图 1a~图 1d; 剪切速率为 1 s^{-1} 时的表观粘度, 以及用剪切速率为 $0.1 \sim 120 \text{ s}^{-1}$ 的流动曲线所拟合的表征推进剂流动性能的方程见表 1。

表 1 PNC 含量对 CMDB 推进剂工艺性能影响

Table 1 Effect of PNC content on preparation process of CMDB propellant

PNC /%	$E_{ta}^{1)}$ /Pa·s	equations of flowing	$R^{3)}$	leveling property
0.1	267.3	$E_{ta} = 130.1 G_p^{0.47392}$	0.9966	better
0.2	413.3	$E_{ta} = 246.2 G_p^{0.3705}$	0.9986	better
0.3	975.7	$E_{ta} = 956.3 G_p^{0.1826}$	0.9990	good
0.5	1220	$E_{ta} = 1137 G_p^{0.1747}$	0.9996	common

Note: 1) E_{ta} , viscosity; shear rate is 1 s^{-1} ; 2) G_p , shear rate; 3) R , correlation coefficient.

图 1 为 CMDB 推进剂药浆的 $E_{ta} - G_p$ 曲线, 从图 1 可见, 在剪切速率逐渐增大的过程中, PNC 含量不同的推进剂药浆的 E_{ta} 均呈现大幅度的降低现象; 而后随着剪切速率增大, E_{ta} 持续减小, 但其变化幅度减弱。这表明 PNC 含量不同的 CMDB 推进剂药浆具备典型的假塑性流体的剪切变稀特征。而用 HAAKE 流变数据处理程序模拟的 PNC 含量不同的 CMDB 推进剂药浆的 $E_{ta} - G_p$ 曲线均符合 Ostwald de Waele 方程, 即 $E_{ta} = KG_p^n$ (其相关系数分别为 0.9966、0.9986、0.9990 和 0.9996)。因此 PNC 含量不同的 CMDB 推

进剂药浆均为典型的假塑性流体。

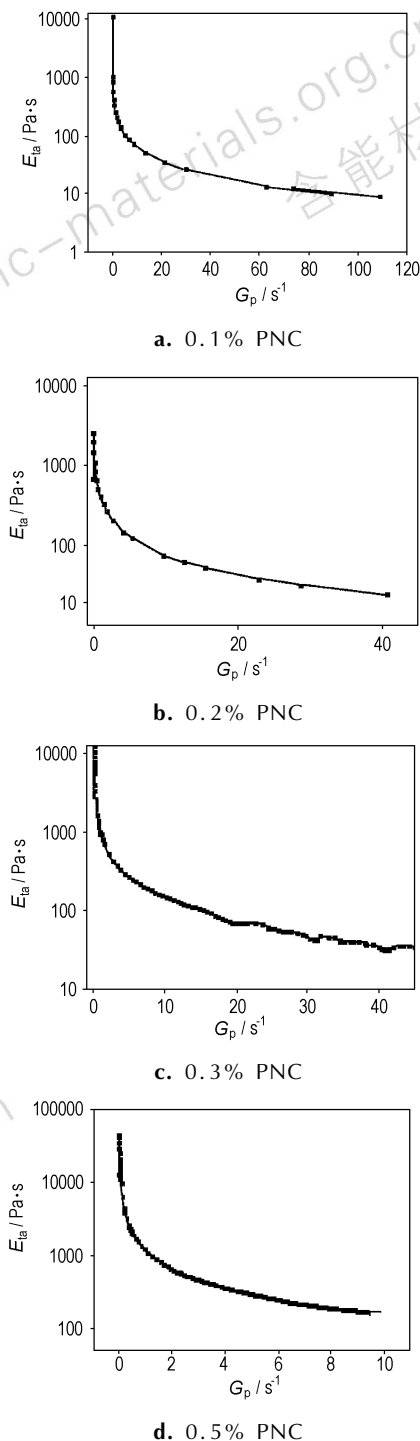


图 1 不同 PNC 含量对 CMDB 推进剂工艺性能影响
Fig. 1 Effect of PNC content on preparation process of CMDB propellant

本研究的推进剂配方由 NG、吉纳、安定剂、氧化剂 RDX、粘结剂 NC 球形药, 以及 Al 等组分组成。推进剂的捏合中包括复杂的物理混合、表面浸润以及结

构蓬松的爆胶棉逐渐溶胀、溶解于 NG 中的过程。药浆中的低分子(如 NG 等),以及溶于 NG 的爆胶棉组成药浆的连续相; RDX、NC 球形药以及 Al 等为药浆的分散相。捏合后推进剂药浆液相中分子之间、分散相分子之间、液相分子之间以及液相和分散相分子之间均形成了物理交联点,使药浆中各分子之间具有较强的物理交联作用力,因而 CMDB 推进剂在剪切速率较小时表观粘度较大现象^[9]。随剪切速率增大,物理交联点遭到破坏,推进剂药浆表现为随着剪切速率的增大而粘度逐渐减小,呈现出典型的假塑性流体特征。

但 PNC 含量不同的 CMDB 推进剂药浆的表观粘度(剪切速率为 1 s^{-1})有较大的差别。从表 1 可见,室温($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)放置 12 h 后的推进剂药浆的表观粘度(剪切速率为 1 s^{-1})随 PNC 含量增大而逐渐增大,分别为 267.3, 413.3, 975.7, 1220 $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$, 但均远小于一般推进剂适用期的要求(放置 6 h 推进剂药浆表观粘度小于 $2500 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1}$)^[10]。同时从推进剂浇铸过程看, CMDB 推进剂的流平性能随着 PNC 含量增大而变差,但推进剂药浆仍能顺利浇铸。因此,用 PNC 调节 CMDB 推进剂粘度时, PNC 加入量应控制在 0.5% 以内。

3.2 PNC 含量对浇铸高能少烟 CMDB 推进剂力学性能影响

研究了 PNC 含量变化对浇铸高能少烟 CMDB 推进剂力学性能影响,其结果见表 2; 同时依据力学性能测试数据,利用 B. S. T 公式计算了 PNC 含量不同的 CMDB 推进剂中的物理交联密度,其结果见表 3。

表 2 PNC 含量对浇铸高能少烟 CMDB 推进剂力学性能影响
Table 2 Effects of PNC content on mechanical properties of CMDB propellant

PNC/%	+20 $^{\circ}\text{C}$		+50 $^{\circ}\text{C}$	
	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$	σ_m/MPa	$\varepsilon_m/\%$
0.1	0.711	4.698	0.277	6.626
0.2	0.713	4.379	0.306	6.036
0.3	0.740	4.205	0.311	6.160
0.5	0.752	4.162	0.324	5.836

Note: σ_m , tensile strength; ε_m , elongation.

从表 2 可见, PNC 含量由 0.1% 逐渐增加到 0.5%, 相应的 CMDB 推进剂常温抗拉强度由 0.711 MPa 增加到 0.752 MPa; 高温抗拉强度也由 0.277 MPa 增加到 0.324 MPa; 常温和高温的延伸率略有下降。

从表 3 也可知,随着 CMDB 推进剂中加入 PNC 含量的逐渐增加, $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时推进剂中的物理交联密

度均逐渐增大, PNC 加入量为 0.5% 时推进剂中的物理交联密度($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 分别比 PNC 加入量为 0.1% 时增加了 18.98% 和 32.16%。而比较不同温度下, 加入相同量的 PNC 的推进剂中的物理交联密度数据可发现, $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的物理交联密度明显大于 $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 物理交联密度。这是由于随着温度的升高, 推进剂中物理交联键键解离, 导致推进剂中物理交联点减少的缘故^[11]。

表 3 PNC 含量对浇铸高能 CMDB 推进剂物理交联密度(计算)影响
Table 3 Effects of PNC content on physical cross-linking density(calculated) of CMDB propellant

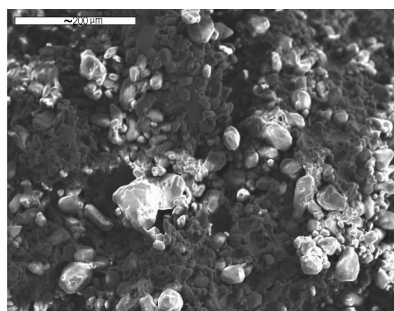
PNC/%	+20 $^{\circ}\text{C}$		+50 $^{\circ}\text{C}$	
	λ	$\nu_p \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	λ	$\nu_p \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
0.1	1.047	2.571	1.066	7.188
0.2	1.043	2.760	1.060	8.656
0.3	1.042	2.979	1.061	8.685
0.5	1.041	3.059	1.058	9.500

Note: λ , elongation rate; ν_p , physical cross-linking density.

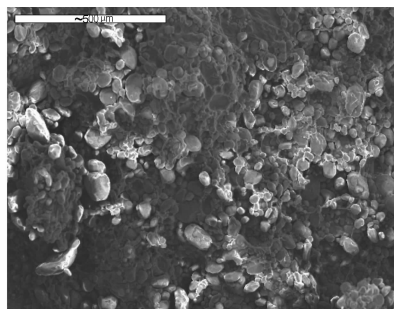
从图 2 的 PNC 含量不同的浇铸高能少烟 CMDB 推进剂断面的 SEM 照片可见, PNC 含量为 0.1% 推进剂的粘结剂有许多空洞, 表明其粘结剂的密实性和连续性较差。同时从图 2 也可观察到, 推进剂断面上有很多填料颗粒裸露在外, 未被粘结剂很好包覆。相比之下, PNC 含量为 0.5% 推进剂的粘结剂的空洞较少, 裸露的填料颗粒也较少; 表明 PNC 含量为 0.5% 推进剂的粘结剂的密实性和连续性较好, 填料被粘结剂包覆效果也得到了改善。添加 PNC 能改善推进剂中粘结剂对填料包覆效果的可能原因在于, NC 球形药在推进剂固化过程中塑化、溶胀后形成流动性较差的高分子浓溶液基团; 这些高分子浓溶液基团会因为体积逐渐增大而与填料相互粘接, 完成对填料的包覆。但因为其流动性较差, 每个高分子浓溶液基团不可能和周围的填料实现完美粘接, 可能存在粘接缺陷, 导致推进剂粘结剂对填料的包覆效果较差。而如果在推进剂中添加了 PNC, PNC 在捏合过程中可迅速溶于推进剂的液料中, 形成较 NC 球形药溶胀形成的高分子浓溶液基团流动性好的高分子溶液; 此高分子溶液填会均匀地填充于 NC 球形药的高分子浓溶液基团与填料之间的缺陷中, 从而减少了粘接缺陷发生的几率, 改善了推进剂粘结剂对填料的包覆。

同时结构蓬松的爆胶棉在溶于 NG 后形成的均匀分散于 NG 中的 PNC 大分子长链之间在推进剂中可

以相互缠结,形成物理交联点;并且 PNC 大分子长链也易与 NC 球形药溶胀后的表面的 NC 分子、填料表面的分子之间形成附加物理交联点。PNC 含量越高,物理交联点的数目越多,推进剂中的物理交联密度就越高。而推进剂物理交联密度的提高,会使推进剂抗拉强度提高^[12];但由于 PNC 为刚性高分子,加入 PNC 后推进剂中物理交联点增多,推进剂粘结剂基体的刚性增强、塑性降低,从而使推进剂的延伸率降低。



a. PNC 0.1%



b. PNC 0.5%

图 2 不同 PNC 含量的推进剂 SEM 照片(×500)

Fig. 2 SEM photographs of CMDB propellants with various PNC contents

综上所述认为,在 CMDB 推进剂中适量增加 PNC 含量,可提高推进剂中的物理交联密度,改善推进剂的密实性、连续性以及粘结剂基体对填料的包覆效果,提高推进剂的高、低温(50 °C和20 °C)抗拉强度。

4 结 论

(1) 含 0.1%~0.5% 的 PNC 的 CMDB 推进剂药浆均为典型的假塑性流体,其 $E_{ta} - G_p$ 曲线均符合 Ostwald de Waele 方程。PNC 含量的越大,推进剂的表现粘度逐渐增大,但其适用期仍大于 12 h,具有较好的工艺性能。

(2) 在工艺性能许可的范围内,适量增加 PNC 的

含量,可提高浇铸高能 CMDB 推进剂中的物理交联密度,改善推进剂的密实性、连续性以及粘结剂基体对填料的包覆效果,提高推进剂的高、低温(50 °C和20 °C)的抗拉强度。

参考文献:

- [1] Afshani M E, Sahafian A, Hamidi A. Experimental research on composite modified double base propellants[C] // Theory and Practice of Energetic Materials, v5, Proceedings of the 2003 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Guilin, 2003: 491-498.
- [2] LIAN Shun-hua. Preparation process of porous ammonium perchlorate and its effect on the burning rate of solid propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1993(4): 72-78.
- [3] Beckwith S W, Carroll H B. Bulk modulus determination of solid propellant void content[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1985, 22(2): 156-161.
- [4] 杨明忠, 滕学锋. AP/CMDB 推进剂的成型工艺[J]. *火炸药*, 1996, 19(3): 31-32.
YANG Ming-zhong, TENG Xue-feng. Process technology of AP/CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1996, 19(3): 31-32.
- [5] 樊学忠, 李吉祯, 刘小刚. 新型固体推进剂研究现状和发展趋势[C] // 2008 年火炸药学术研讨会论文集, 贵阳, 2008: 307-312.
- [6] 张伟. 少烟 NEPE 推进剂力学性能研究[D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2008.
ZHANG Wei. Study on the mechanical characteristics of the low smoke NEPE propellant[D]. Xi'an: Xi'an Modern Chemistry Research Institute, 2008.
- [7] 焦剑, 雷渭媛. 高聚物结构性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [8] McEvoy H, Ross-Murphy S B, Clark A H. Large deformation and ultimate properties of biopolymer gels: 1. Single biopolymer component systems[J]. *Polymer*, 1985, 26: 1483-1491.
- [9] 张文, 蔚红建. 一种 CMDB 推进剂的流变性能[C] // 第二十届青年科技报告会及第十二届青年科技英语论文报告会论文集, 西安, 2008: 94-96.
ZHANG Wen, YU Hong-jian. Rheology property of the CMDB propellant[C] // Collection of the 20th Youth Seminar on Sci. & Tech and the 12th Youth English Seminar on Sci. & Tech, Xi'an, 2008: 94-96.
- [10] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学[M]. 长沙: 国防科技大学, 1987.
- [11] 赵培仲, 王源升, 朱金华, 等. 聚氨酯弹性体的高弹模量对温度的依赖性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(4): 89-92.
ZHAO Pei-zhong, WANG Yuan-sheng, ZHU Jing-hua, et al. Temperature dependence of plateau modulus of polyurethane elastomer[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2008, 24(4): 89-92.
- [12] 庞爱民, 吴京汉. 添加剂对 NEPE 推进剂力学性能的影响研究(I)[J]. *固体火箭技术*, 2001, 24(1): 35-38.
PANG Ai-min, WU Jing-han. Effect of additives on the mechanical property of nepe propellant(I)[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(1): 35-38.

Effect of Plastic Nitrocellulose on Mechanical Property and Process of Casting High Energy Composite Modified Double-Base Propellant with Low Smoke

WANG Han, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang, YU Hong-jian, FAN Ming-hui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Effect of contents of plastic nitrocellulose (PNC) on mechanical property and preparation process of casting high energy composite modified double-base (CMDB) propellant with low smoke were studied by means of HAAKE rheometer and single axes tensile test, and physical cross-linking density (ν_p) of the CMDB propellants were calculated by means of the *B. S. T* equation. Results show that the rheology of the CMDB propellants possess characteristics of pseudoplastic liquid, and viscosity (shear rate is 1 s^{-1}) of the CMDB propellant increases significantly with increase in content of PNC. The leveling property of the CMDB propellant becomes bad with increase in content of PNC; the pot life of the CMDB propellants with various PNC contents are long enough to meet the preparation process of the propellant. It is also found that, appropriate increase in content of PNC is helpful to enhancement of not only the tensile strength at $+20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ of the propellants, but also physical cross-linking density (ν_p) of the propellants; and it can also improve continuity and close-grained property of the propellants, and packing effect between binder system and particles.

Key words: solid mechanics; rheology; composite modified double-base propellant; plastic nitrocellulose; mechanical property; physical cross-linking density

CLC number: TJ5; V512

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.021