

文章编号: 1006-9941(2010)06-0685-04

AP/Al/CMDB 推进剂表面和界面性能研究

王 晗, 樊学忠, 周文静, 刘小刚, 蔚红建, 李吉祯

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 采用动态接触角和界面张力仪研究了氮含量不同的硝化棉(NC)与不同粒度的高氯酸铵(AP)表面性能以及 NC 与填料之间的界面性能,研究了界面性能对含 AP 和铝粉(Al)改性双基推进剂(AP/Al/CMDB)力学性能的影响。结果表明,NC 的氮含量越低,AP 的粒度越小,它们的表面张力以及其极性分量和非极性分量愈大。同时 AP 的粒度越小,NC 与 AP 间界面张力和粘附功越小;但由于界面张力减小的效应强于粘附功越小的效应,推进剂的抗拉强度仍增大。而 NC 氮含量愈小,NC 与 AP 间界面张力越小、粘附功愈大,推进剂抗拉强度增强。

关键词: 物理化学; 固体推进剂; 表界面性能; 硝化棉; 粒度; 高氯酸铵

中图分类号: TJ55; O64; V512.3

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.017

1 引 言

含高氯酸铵和铝粉的改性双基推进剂(AP/Al/CMDB 推进剂)结合了双基推进剂(基于 NC 和 NG)和复合推进剂(基于 AP、Al 和 HTPB)的优势,具有较高比冲、燃烧性能和力学性能以及原料廉价等优点^[1]。此类推进剂已广泛使用于自由装填的火箭发动机和导弹。现役的 AP/Al/CMDB 推进剂理论比冲为 2499 ~ 2598 N·s·kg⁻¹(7.9 MPa),扩张比为 70:1^[2-4],不能满足新型战术武器对固体推进剂提出了高能的要求。因此,充分利用现有 AP/Al/CMDB 推进剂的资源和技术优势,发展低硝化棉、高 AP 和 Al 含量高能 AP/Al/CMDB 推进剂是目前解决这种供需矛盾的一条现实、经济、快速的技术途径之一^[5]。但大量填料(AP 和 Al)加入(50%以上),在提高 AP/Al/CMDB 推进剂能量的同时也使其力学性能恶化。研究表明影响其力学性能因素除了粘结剂种类和含量以及填料的含量及颗粒级配^[6]以外,推进剂中存在的多种表面和界面是影响其力学性能的关键因素^[7]。而研究高固体含量的高能 CMDB 推进剂的多种表面和多种界面,不但能促进研究者深入地理解推进剂粘结剂与填料界面粘结的本质,也有利有研究者合理设计和控制界面粘结状态,从而最大限度地改善高固体填料的 CMDB 推进剂力学性能。

目前研究表界面性能的方法较多,主要有毛细管上升法、最大起泡法、滴重法、滴体积法以及接触角法、薄层毛细渗透法等^[8]。而接触角法操作方便、技术相对成熟,已成为表征固体表界面的标准方法之一^[9-10]。本文通过测试参照液体在 AP 以及硝化棉薄膜表面的接触角,计算了粘结剂 NC 以及 AP 的表面张力,并进一步研究了它们之间的界面张力以及粘附功,为研究和改善高固体填料的 AP/Al/CMDB 的粘结剂(NC)与固体填料两相间的表、界面性能提供了理论和实验基础。

2 实验部分

2.1 主要原材料及设备

主要原材料:1 号硝化棉(1-NC, N% = 13.0); 2 号硝化棉(2-NC, N% = 12.60); 3 号硝化棉(3-NC, N% = 12.0); 高氯酸铵(1-AP, d_{50} = 1.0 μm ; 2-AP, d_{50} = 4.2 μm ; 3-AP, d_{50} = 8.8 μm ; 4-AP, d_{50} = 127 μm ; 5-AP, d_{50} = 214 μm ; 6-AP, d_{50} = 335 μm)。铝粉(d_{50} = 29.8 μm)、AP 均为工业品。

主要设备: DCAT21 动态接触角和界面张力仪(德国), INSTRON4505 材料试验机(美国)。

2.2 试样的制备

粘结剂硝化棉为纤维状材料,不能直接测试接触角。本研究用丙酮将硝化棉溶解成稀溶液,后将洁净的载玻片侵入硝化棉丙酮稀溶液中,缓慢地将载玻片提拉出稀溶液;再将载玻片置于室温下使丙酮缓慢挥发。丙酮挥发完后,硝化棉粘附于载玻片上形成光滑薄膜,留存供测试用。

收稿日期: 2010-08-04; 修回日期: 2010-10-29

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

本研究的推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。即将混匀固体组分加入到配制好的液料中,在 2 L 行星式捏合机中混合 1h 左右,将药浆在真空状态下浇铸到模具内,70 °C 固化 72 h,退模。

2.3 接触角测试方法

采用 Modified Washburn 方法测试填料 AP 的接触角,测试样制备方法为压片法,步进速率为 $0.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,实验温度 20 °C。用 Wilhelm 吊片法测试粘结剂 (NC) 薄膜的动态接触角,步进速率 $0.2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$,浸入深度 8 mm,实验温度 20 °C。

2.4 硝化棉/填料的表面和界面性能计算方法

填料 AP 以及粘结剂 NC 的表面张力(表面自由能)本质上是由分子间的相互作用引起的,分子间相互作用力可分为极性力和色散力,则表面张力表示为^[11]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1)$$

式中,d 和 p 分别表示非极性和极性的分量。Young T 提出方程:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (2)$$

式中, γ_s 为固体物质表面张力, γ_{sl} 为固液间界面张力, γ_l 为液体物质表面张力, θ 为接触角。

Fowkes 理论的任意两相间的界面自由能与各相间的表面自由能及其分量间的关系式^[12]:

$$\gamma_{12} = [(\gamma_1^d)^{1/2} - (\gamma_2^d)^{1/2}]^2 + [(\gamma_1^p)^{1/2} - (\gamma_2^p)^{1/2}]^2 \quad (3)$$

式中,1 和 2 可为液体、固体或固体液体的组合。结合(2)和(3)可得:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (4)$$

因此,如果已知两种液体的表面能 γ_l 及其非极性 γ_l^d 和极性分量 γ_l^p ,分别测定它们在填料或粘结剂表面的接触角,则可求出待测物质的 γ^d 和 γ^p ,再由式(1)可求出其表面张力。则填料和粘结剂之间的界面张力可由(3)式求出,填料和粘结剂之间的粘附功计算公式为^[13]:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (5)$$

粘结剂在填料上铺展系数(φ_s)计算公式为^[13]:

$$\varphi_s = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (6)$$

2.5 推进剂力学性能测试

将推进剂制成 GJB770B - 2005 中的方法 413.1 规定的哑铃型试件在 INSTRON 4505 材料试验机中进行测试,拉伸速率为 100 mm/min,方法参照 GJB770B - 2005 中的方法 413.1。

3 结果与讨论

3.1 NC 及 AP 表面张力

Modified Washburn 方法测得的 AP 接触角和用

Wilhelm 吊片法测得的 NC 薄膜的动态接触角,以及根据接触角数据计算的硝化棉和 AP 的表面张力 γ , 及其非极性分量 γ^d 和极性分量 γ^p ,结果见表 1。由表 1 可知,AP 表面张力的极性分量对其表面张力贡献较大;且当 AP 的粒度减小时,其表面张力以及其极性分量和非极性分量均随其粒度减小而增大。从分子角度考虑,AP 表面能的变化是由于同相分子和外相分子对表面分子引力不同引起的。AP 粒度越小,表面具有高活性分子数愈多。而 AP 表面分子之间可形成较强的氢键,表面分子增多,可使氢键作用加强,使 AP 表面分子受到同相分子较受到外相分子作用力增大,导致表面张力增大^[14]。

同时,由表 1 还可见,NC 的表面张力随其氮含量逐渐减少而增大,且其极性分量 γ^p 对其表面张力贡献较大。表面张力的这种变化趋势可能与 NC 中羟基数量增加有关。随着 NC 中氮含量减少,NC 中羟基数量增加,使 NC 分子内和分子间形成了形成更多的氢键;氢键量的增加使其表层的分子受到来自内层 NC 的更大作用力,从而导致其表面张力增大。

表 1 样品接触角和表面张力

Table 1 Results of contact angle and surface energy for samples

Sample	contact angle/(°)		surface energy γ / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$		
	Glycerol	H ₂ O	γ	γ^d	γ^p
1-AP	82.98	89.93	200.26	2.31	198.02
2-AP	88.38	89.86	197.49	2.24	195.18
3-AP	89.99	91.49	185.08	1.23	183.85
4-AP	86.95	89.98	182.40	1.07	181.33
5-AP	84.23	89.78	180.65	0.98	179.67
6-AP	78.40	87.46	177.9	0.84	177.06
1-NC	88.55	86.07	30.79	0.29	35.74
2-NC	76.56	85.76	37.85	0.75	37.13
3-NC	70.92	74.81	50.62	0.84	49.87

3.2 不同氮含量 NC 与 AP 间的界面张力

NC 与 AP 间界面张力可反映 NC 对 AP 的浸润程度;界面张力大,NC 对 AP 浸润性较差,反之 NC 对 AP 浸润性较好。NC 与 AP 间的界面张力见表 2。由表 2 可知,AP 与 NC 间的界面张力随 AP 粒度减小而逐渐减小;说明随着 AP 粒度的减小,NC 对 AP 的浸润性越来越好。而比较氮含量不同的 NC 和 AP 间的界面张力,发现 3-NC 与 AP 间的界面张力明显小 2-NC 和 1-NC,其大小顺序为 $\gamma_{sl}(3\text{-NC/AP}) < \gamma_{sl}(2\text{-NC/AP}) < \gamma_{sl}(1\text{-NC/AP})$;以上数据表明,NC 对 AP 的浸润程度也与 NC 的含氮量有关,NC 的含氮量越小,NC 对 AP 的浸润程度越好。

表 2 硝化棉与固体填料间的界面张力 γ_{sl}

sample	1-AP	2-AP	3-AP	4-AP	5-AP	6-AP
1-NC	53.83	55.34	56.30	57.51	64.79	66.47
2-NC	52.02	53.46	54.38	55.51	62.44	64.08
3-NC	46.72	48.08	48.94	50.01	56.58	58.13

3.3 NC 与 AP 间的粘附功

在液-固接触体系中,由于界面两边分子力的作用而存在吸附作用,分离两相吸附作用所需的功称为粘附功。粘附功可以反映界面两相粘结牢固程度。不同 NC 与不同 AP 间的粘附功 W_a 见表 3。从表 3 可知,NC 与 AP 间的粘附功随 AP 粒度减小而减小。NC 与 AP 间的粘附功 W_a 也与 NC 的种类有关,NC 含氮量越小,NC 与 AP 间的粘附功越大。根据表、界面原理^[15],若粘结剂与填料之间的粘附功 $W_a < 0$,则粘结剂与填料间粘附作用较差,两相间易分离;若 $W_a > 0$,则粘结剂可吸附与填料表面,且 W_a 越大,粘结剂与填料间粘接越牢固,两者之间越难分离。据以上判断,AP 粒度的减小,NC 与 AP 粘接愈不牢固;而 NC 含氮量的降低,有利于 NC 与 AP 之间的粘接,即 NC 与 AP 之间粘接愈牢固。

表 3 NC 与 AP 的粘附功

sample	1-AP	2-AP	3-AP	4-AP	5-AP	6-AP
1-NC	160.08	161.33	162.12	163.08	168.65	169.89
2-NC	163.75	165.07	165.89	166.93	172.85	174.13
3-NC	173.88	175.29	176.16	177.25	183.54	184.90

3.4 NC 与 AP 表面和界面性能对 AP/Al/CMDB 推进剂力学性能影响

为了研究推进剂表面和界面性能对推进剂力学性能的影响,本研究设计了一种 AP/Al/CMDB 推进剂,其质量百分组成为:NC 23%,NG 30%,AP 32%,Al 10%,其它 5%;仅改变基础配方中的 AP 粒度或仅改变 NC 的种类,测试得到的推进剂抗拉强度见表 4。由表 4 可知,随 AP 粒度的减小,AP/Al/CMDB 推进剂高温和低温(50 °C 和 20 °C)的抗拉强度 σ_m 逐渐提高。此外还可发现,不同粘结剂的 AP/Al/CMDB 推进剂高温和低温(50 °C 和 20 °C)的抗拉强度 σ_m 有较大差别,随着粘结剂 NC 含氮量的增大,AP/Al/CMDB 推进剂高温和低温(50 °C 和 20 °C)的抗拉强度 σ_m 逐渐降低。

综合不同 NC 与同一 AP 间的界面张力、粘附功,以及相应的推进剂力学性能可见:NC 氮含量愈小,NC 与

AP 间界面张力越小,而粘附功愈大;即粘结剂愈能较好浸润填料,粘结剂 NC 与填料之间粘结强度愈强;则宏观上表现为,NC 氮含量愈小推进剂抗拉强度 σ_m 越大。

表 4 AP 的粒度和 NC 种类对推进剂力学性能的影响

Table 4 Effects of particle sizes of AP and kinds of NC on mechanical properties of propellant

propellant	NC	AP $d_{50}/\mu\text{m}$	+20 °C σ_m/MPa	+50 °C σ_m/MPa
1	3-NC	335	1.216	0.196
2	3-NC	214	1.246	0.200
3	3-NC	127	1.392	0.296
4	3-NC	8.8	1.849	0.347
5	3-NC	4.2	2.214	0.353
6	2-NC	335	1.119	0.161
7	1-NC	335	1.083	0.149

而比较同一粘结剂与不同粒度 AP 间的界面张力、粘附功,以及相应的推进剂力学性能可有:AP 粒度愈小,NC 与 AP 间界面张力和粘附功越小,而推进剂抗拉强度 σ_m 越大。这与前面界面张力越小、粘附功愈大,推进剂抗拉强度越大的结论不一致。本文认为其原因为,传统的表界面原理提出的从界面张力和粘附功变化判断粘接界面抗拉强度的方法,并没有将界面张力和粘附功有机结合。为了尝试解释这一现象,本研究计算了 NC 与不同粒度的 AP 间粘附功与界面张力的比值 χ ,其结果见表 5。对比 χ 和推进剂力学性能随 AP 粒度变化的变化趋势可发现, χ 与推进剂低温和高温的抗拉强度随 AP 粒度变化有很好的一致性,即 χ 与推进剂的抗拉强度均随 AP 粒度的减小而增大。因此本文认为,从推进剂的表、界面性能判断其力学性能时,并不能简单依靠界面张力、粘附功变化趋势,而应该采用粘附功与界面张力的比值变化趋势判断更为可靠。

表 5 χ 随 AP 粒度变化的变化趋势Table 5 Trend of χ with the change of particle size for AP

sample	particle size $d_{50}/\mu\text{m}$	adhesion energy $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	interface energy $/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	χ
2-AP	4.2	175.29	48.08	3.65
3-AP	8.8	176.16	48.94	3.60
4-AP	127	177.25	50.01	3.54
5-AP	214	183.54	56.58	3.24
6-AP	335	184.9	58.13	3.18

Note: χ is the ratio of adhesion energy to interface energy.

4 结 论

(1) AP 的粒度越小,NC 的氮含量越低,它们的

表面张力以及其极性分量和非极性分量愈大。

(2) AP 粒度越小, NC 的含氮量越低, AP 与 NC 间的界面张力越小。

(3) AP 粒度减小, NC 与 AP 间的粘附功越小; 但 NC 含氮量越小, NC 与 AP 间的粘附功越大。

(4) NC 氮含量愈小, NC 与 AP 间界面张力越小、粘附功愈大, 推进剂抗拉强度 σ_m 越大。AP 粒度愈小, NC 与 AP 间界面张力和粘附功越小; 但由于界面张力减小的效应强于粘附功越小的效应, 推进剂的抗拉强度 σ_m 仍增大。

参考文献:

- [1] Kulkarni A R, Bhat V K, Phdke S P, et al. Simplified Burn-rate Model for CMDB propellants [J]. *Defense Science Journal*, 1990, 40, 255.
- [2] Hau Z L, Fen Z G, Wang E P, et al. The Energy and Pressure Exponent of Composite Modified Double Base propellants [J]. *Propellant, Explosive and pyrotechnics*, 1992, 17, 59.
- [3] Singh H. Current Trend of R & D in the Field of High Energy Materials (HEMs) —an Overview [J]. *Propulsion (Japanese)*, 2005, 120.
- [4] Stanley N F. Slurry Cast Propellant Method [P]. USA, 4080411, 1978.
- [5] 张晓宏, 赵凤起, 谭惠民. 用键合剂改善硝酸胺 CMDB 推进剂的力学性能 [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(2): 1-5, 54.
ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi, TAN Hui-min. Improving Mechanical Property of CMDB Propellant Containing Nitramine with Bonding Agent [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 1-5, 54.
- [6] 王晗, 樊学忠, 刘小刚, 等. 浇铸型高能 CMDB 推进剂力学性能研究 [J]. *含能材料*, 2010, 18(1): 88-92.
WANG Han, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang, et al. Study on Mechanical Properties of Casting High Energy Composite Modified Double-Base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 2010, 18(1): 88-92.
- [7] Bills K, Wiegand J H. Relation of mechanical properties to solid rocket motor failure [R]. *AIAA Journal*, 1963, 9(1): 2116-2123.
- [8] Bencher C D. Microstructural damage and fracture processes in a composite solid rocket propellant [J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 1995, 32(2): 328-334.
- [9] Sciammarella C A. Investigation of damage in solid propellants [C] // Fifth International conference in Composites Engineering. Hong Kong: Joint Publishing Co. Ltd, 1998: 779-780.
- [10] 李艳红, 王升宝, 常丽萍. 表(界)面张力测定方法的研究进展 [J]. *日用化学工业*, 2007, 7(2): 102-106.
LI Yan-hong, WANG Sheng-bao, CHANG Li-ping. Research progress on methods for measurements of surface (interfacial) tension [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2007, 7(2): 102-106.
- [11] 张兴高, 张炜, 芦伟, 等. HTPB 推进剂填料/基体界面粘附性能老化特性研究 [J]. *含能材料*, 2009, 17(3): 269-273.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, LU Wei, et al. Aging Characteristics of Interfacial Adhesive Property of Filler/Binder Matrix for HTPB Propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 269-273.
- [12] 吴人杰. 高聚物的表面与界面 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
WU Ren-jie. The surface and interface of polymer [M]. Beijing: Science
- [13] 杜磊, 邓剑如, 李洪旭. 表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用 [J]. *推进技术*, 2000, 21(1): 64-66.
Du lei, Deng Jian-ru, Li Hong-xu. Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 21(1): 64-66.
- [14] 曾贵玉, 郁卫飞, 聂福德, 等. 超细高氯酸铵 (AP) 微观结构对机械感度的影响 [J]. *火工品*, 2007, (5): 16-19.
ZENG Gui-yu, YU Wei-fei, NIE Fu-de, et al. The effect of Microstructure of Ultrafine Ammonia Perchlorate (AP) On its Mechanical Sensitivity [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2007, (5): 16-19.
- [15] 李凤生, 杨毅, 罗付生. 纳米/微米粒子复合技术在火炸药中的应用 (I) [J]. *火炸药学报*, 2002(4): 56-58.
LI Feng-sheng, YANG Yi, LUO Fu-sheng. The Application of Compounding Technique of Nano/Micro Particles in Solid Propellant and Explosives (I) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, (4): 56-58.

Surface and Interface Properties of Composite Modified Double-base Propellant Containing Ammonia Perchlorate and Aluminum

WANG Han, FAN Xue-zhong, ZHOU Wen-jing, LIU Xiao-gang, WEI Hong-jian, LI Ji-zhen

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

Abstract: The surface properties of AP with various particle sizes and nitrocellulose (NC) with various content of nitrogen, and the interface properties between NC and AP were studied by using the dynamic contact angle and interface tension technique. And the effects of the surface and interface properties on mechanical properties of Composite Modified Double-base Propellant Containing AP and Aluminium were also investigated. It was shown that the surface energy of AP increases with the increase in its particle size, while the surface energy of NC increases with the increasing nitrogen content of NC. At the same time, the particle size of AP plays a key role on the interface energy and adhesion energy between NC and AP, and the interface energy and adhesion energy decrease with decreasing particle size of AP. But the effect of interface energy decreasing on mechanical properties of the propellants is higher than that of adhesion energy, and the higher tensile strength of propellant is obtained when particle size of AP decreases. In addition, as the nitrogen content of NC decrease, the interface energy between NC and AP decrease and corresponding adhesion energy increase. The high tensile strength of corresponding propellant is also obtained herein.

Key words: physical chemistry, modified double-base propellant, surface and interface properties, nitrocellulose, ammonia perchlorate

CLC number: TJ55; O64; V512.3

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.017