

文章编号: 1006-9941(2012)05-0592-04

# 复合球形药对改性双基推进剂力学性能和燃烧性能的影响

朱林, 欧江阳, 杨晓瑜, 王彦君

(泸州北方化学工业有限公司, 四川 泸州 646605)

**摘要:** 将 RDX、铝粉、催化剂等用硝化棉包覆, 制成复合球形药, 然后用这种复合球形药制备出改性双基推进剂, 测试了这种推进剂的力学性能和燃烧性能。结果表明, 采用复合球形药制备的改性双基推进剂比用双基球形药制备的改性双基推进剂的力学性能大幅度提高, 低温断裂延伸率从 7.84% 提高到 26.86%, 高温最大拉伸强度提高了 0.97 倍, 燃速压强指数从 0.38 降低到 0.30。

**关键词:** 物理化学; 复合球形药; 改性双基推进剂; 力学性能; 压强指数

**中图分类号:** TJ55; V512; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.016

## 1 前言

改性双基推进剂是含有大量非补强颗粒填充物的高分子复合材料, 具有均相非均质结构的特点, 目前研究的高能改性双基 (CMDDB) 推进剂配方中硝胺的含量已达到 55% 以上, 大量加入硝胺填料后, 在提高 CMDDB 推进剂能量的同时也使推进剂的力学性能大幅下降<sup>[1]</sup>。尽管影响固体推进剂力学性能的因素有很多, 但对于配方基本组分和制造工艺已确定的固体推进剂, 与粘合剂基体网络结构的断裂破坏相比, 填料与粘合剂基体之间的界面剥离 (脱湿) 是固体推进剂机械破坏过程的薄弱环节, 所以固体颗粒与粘合剂基体的粘接状况是影响推进剂力学性能的关键因素。因此, 增强填料与粘合剂之间的界面粘接强度是提高改性双基推进剂力学性能的关键, 通常方法是对硝胺炸药颗粒进行适当表面改性和包覆<sup>[2-3]</sup>, 陆铭等<sup>[4]</sup>采用聚氨酯和一些高分子键合剂对黑索今 (RDX) 进行包覆, 达到提高推进剂力学性能的目的<sup>[4]</sup>。安崇伟等<sup>[5]</sup>研究了一种含能高分子材料包覆 RDX, 增强 RDX 和硝化甘油/硝化棉 (NG/NC) 粘接体系的粘接强度, 从而提高 CDDB 推进剂力学性能。Brodman B W 等<sup>[6]</sup>采用硝化棉包覆 RDX 的方法改善推进剂的力学性能。Kincaid 等<sup>[7]</sup>用 NC、聚丙烯酸酯和不同类型的键合剂对推进剂中 RDX、HMX 填补进行表面处理, 使推进剂力学性能和安全性能都得到了较大的改善。但国内尚未

见采用复合球形药提高推进剂力学性能的报道。为了进一步探索改善推进剂力学性能的方法, 本研究首先将 RDX、Al、燃烧催化剂等固体填料用 NG/NC 溶胶体进行包覆, 制备成复合球形药, 再用复合球形药采用配浆浇铸工艺制备改性双基推进剂, 分析了复合球形药对改性双基推进剂力学性能和燃烧性能的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 原材料

硝化纤维素: 氮含量 12%, 泸州北方化学工业有限公司; 吸收棉: NG 含量 20% ~ 30%, 泸州北方化学工业有限公司; II 号中定剂: 工业品, 重庆长风化工厂; 硝化甘油: 阿贝尔试验合格 (>30 min), 泸州北方化学工业有限公司; 一缩二乙二醇二硝酸酯: 阿贝尔试验合格 (>30 min), 泸州北方化学工业有限公司; 铝粉: 有效铝含量 >99%, 粒度  $d_{50} = 5 \mu\text{m}$ , 鞍山钢铁厂; 高氯酸铵 (AP): 粒度  $d_{50} = 120 \mu\text{m}$ , 大连氯酸钾厂; RDX: 5 类, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 碳酸铅: 分析纯, 衢州市宏远化试厂; 炭黑: C111, 天津炭黑有限公司; 乙酸乙酯: 工业品, 纯度  $\geq 99.0\%$ , 重庆华越化工有限公司; 明胶: 工业品, 粘度  $\geq 11.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , 重庆山城明胶厂; 无水硫酸钠: 工业品, 纯度  $\geq 98.0\%$ , 四川川眉特种芒硝有限公司; 聚合物: 实验室合成,  $M_n = 2000 \sim 3000$ 。

### 2.2 设备和仪器

1000 L 成球器 (自制)、水筛机 (自制)、硝化甘油脱水干燥器 (自制)、防爆烘箱 (A11, 成都天宇)、立式

收稿日期: 2011-09-14; 修回日期: 2011-12-20

作者简介: 朱林 (1964 -), 男, 高级工程师, 主要从事发射药配方、工艺、性能研究。e-mail: zhuzero@sohu.com

混合机(MV-2, 航天42所)、电子万能试验机(CMT603, 深圳新三思材料检测有限公司)、水下声发射燃速测试仪(DH-2010, 陕西东辉控制有限公司)、扫描电子显微镜(EVO18, 德国卡尔·蔡司)。

## 2.3 球形药制备

### 2.3.1 双基球形药制备

在搅拌状态下,将水、吸收药、硝化棉、II号中定剂按配方加入到成球器中,在一定温度下充分混溶。混合均匀后加入乙酸乙酯,溶解后的硝化棉在强力搅拌下形成细小的“漆滴”,加入明胶进行保护,此时物料系统形成一个“油/水”型的乳浊液。加入无水硫酸钠,依靠渗透压使“漆滴”硬化。升温驱除乙酸乙酯,得到湿态双基球形药。

通过水洗、水筛、烘干,最终得到成品双基球形药,其组分和尺寸见表1。

表1 双基球形药的组成和尺寸

Table 1 Component and the size of spherical double-based propellant

items	NC/%	NG/%	C <sub>2</sub> <sup>#</sup> /%	d/mm
results	74.3	24.5	1.2	0.06

### 2.3.2 复合球形药制备

在搅拌状态下,先将水、吸收药、硝化棉、II号中定剂按配方加入到成球器中,在一定温度下充分混溶。然后加入铝粉、碳酸铅、炭黑(CB)、黑索今,充分搅拌,混合均匀后加入乙酸乙酯使硝化棉完全溶解。以后步骤同制备双基球形药。

所制得的复合球形药的组分和尺寸见表2。

## 2.4 改性双基推进剂样品制备

改性双基推进剂的组成以粘合剂NC为骨架,混

合硝酸酯增塑,同时含有Al、AP等,催化剂由碳酸铅、炭黑等组成,硝胺炸药RDX含量较多。

### 2.4.1 样品1——用双基球形药制备改性双基推进剂

按表3的配方采用配浆浇铸工艺制备。先将脱水干燥后的混合硝酸酯加入到立式混合机中,再加入聚合物,并使其在混合硝酸酯中溶解完全;然后加入Al粉,充分搅拌,待其混合均匀后依次加入双基球形药、高氯酸铵、黑索今、燃速催化剂等。充分搅拌1h,在真空装置中把药料浇铸到方坯模具内,浇铸完毕的药浆在60℃防爆烘箱内固化7d,脱模即完成推进剂样品的制备,称为样品1。

### 2.4.2 样品2——用复合球形药制备改性双基推进剂

按表3的配方备料,其制备过程同样品1,只是将双基球形药用复合球形药取代,铝粉、黑索今、燃速催化剂外加量按其在复合球形药中含量之外补足。复合球形药固体填料的含量根据推进剂配方而定,一般来说在推进剂制造过程中的补加量都比较少。

## 2.5 性能测试

(1) 球形药形貌:用扫描电镜观察双基球形药和复合球形药的外形照片。

(2) 推进剂剖面形貌:用扫描电镜观察拉伸断面的照片。

(3) 推进剂力学性能测试:将固化后方坯切成哑铃型样块,在干燥器内放置1d充分松弛后。按照GJB770B方法413.1“抗拉强度、断裂强度、伸长率和断裂伸长率 单向拉伸法”中所规定的方法测试样品的力学性能。

(4) 推进剂燃烧速度测试:将固化后方坯切4.5 cm × 4.5 cm × 10 cm的长方形样条,在干燥器内放置1d充分松弛后,按照GJB770B方法706.2“燃速水下声发射法”中所规定的方法测试样品的燃烧速度。

表2 复合球形药的组成和尺寸

Table 2 Components and the size of spherical composite double-based propellant

items	NC/%	NG/%	C <sub>2</sub> <sup>#</sup> /%	RDX/%	Al%	PbCO <sub>3</sub> /%	CB/%	d/mm
results	31.8	18.3	1.2	41.2	4.6	2.5	0.3	0.14

表3 改性双基推进剂的组成

Table 3 Components of modified double-based propellant

compound	NC	NG	DEGN	C <sub>2</sub> <sup>#</sup>	RDX	Al	AP	Ct.	polymer
content	12.0	10.5	10.5	2.0	44.0	6.0	8.0	3.0	4.0

### 3 结果与讨论

#### 3.1 球形药的表面形状

图1为双基球形药的SEM照片,图2为NC包覆RDX、Al、燃烧催化剂等固体填料的复合球形药的SEM照片。从图中可以看出,双基球形药因硝化纤维素在成球过程中塑化较好,所制备的药球外表比较光滑,粒径比较均匀。复合球形药由于RDX等固体填料含量(通常质量百分含量大于50%)较多,不能制成表面光滑的球。

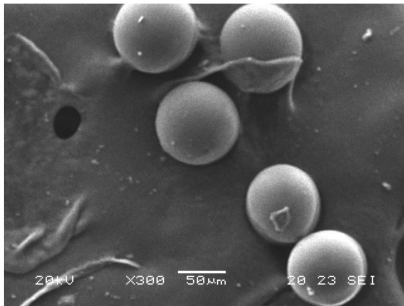


图1 双基球形药的SEM照片

Fig.1 SEM photograph of double-based spherical green powder

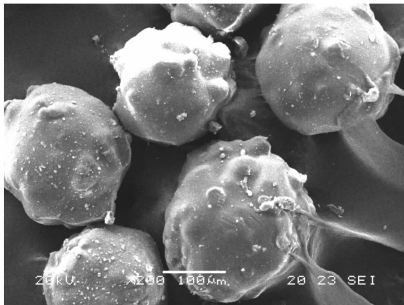


图2 复合球形药的SEM照片

Fig.2 SEM photograph of composite spherical green powder

#### 3.2 改性双基推进剂的SEM分析

图3是采用双基球形药制备的改性双基推进剂(样品1)的SEM照片,从照片中可以看出其拉伸断面处的固体颗粒表面光滑、清晰可见,与粘合剂基体之间的粘合效果差,有明显的固体颗粒脱落后的大坑存在;图4是采用复合球形药制备的改性双基推进剂(样品2)的SEM照片,可以看出NC包覆RDX等固体填料后的复合球形药对改性双基推进剂的拉伸断面有所改善。虽然也存在裸露的部分粒径比较大的固体颗粒,但大部分固体颗粒被均匀地包覆在粘合剂基体中,并且部分突出的大粒径颗粒表面也覆盖一层硝化纤维素及胶溶体,从而可以大大降低脱湿现象、提高推进剂力学性能。

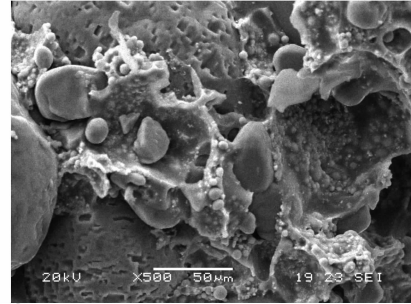


图3 样品1的拉伸断面形貌

Fig.3 SEM photograph of tensile fracture of the sample 1

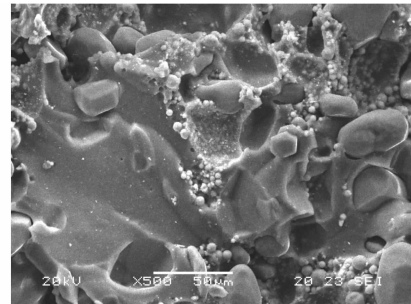


图4 样品2的拉伸断面形貌

Fig.4 SEM photograph of tensile fracture of the sample 2

#### 3.3 改性双基推进剂的力学性能

两种样品的力学性能测试结果见表4。从表4可以看出,在常温(+20℃)状态下,样品2最大拉伸强度从样品1的0.48 MPa提高到0.85 MPa(提高了接近0.77倍),断裂延伸率从57.45%提高到102.39%(提高了0.78倍)。说明RDX、Al等被双基药包覆后,改善了固体填料颗粒与双基药粘合剂基体的界面粘结,从而增强了推进剂的力学性能,同时包覆后 $\varepsilon_b$ 与 $\varepsilon_m$ 的比值从原先的1.69降低到1.01,说明包覆后基本克服了脱湿现象。

表4 改性双基推进剂的力学性能

Table 4 The mechanical properties of modified double-based propellants

sample	temperature/℃	$\sigma_m$ /MPa	$\varepsilon_m$ /%	$\varepsilon_b$ /%	$\varepsilon_b/\varepsilon_m$
	-40	3.38	7.00	7.84	1.12
sample 1	+20	0.48	33.94	57.45	1.69
	+50	0.31	30.16	34.84	1.15
	-40	1.72	25.67	26.86	1.05
sample 2	+20	0.85	101.99	102.39	1.01
	+50	0.61	84.24	85.61	1.02

样品2的低温断裂延伸率从样品1的7.84%提高到26.86%,说明经双基药包覆后,推进剂的高低

力学性能大大地提高了,虽然样品 2 的低温最大拉伸强度下降了,但已经不影响推进剂的使用性能。

### 3.4 改性双基推进剂的燃烧性能

两种样品的燃速测量结果见表 5。由表 5 可见,样品 2 在 5~9 MPa 范围的燃速比样品 1 提高了,而 11 MPa 下的燃速略有下降,燃速压强指数从样品 1 的 0.38 降到 0.30。

研究证实,加入 RDX 会增大改性双基推进剂的燃速压强指数<sup>[8]</sup>。现在采用 NC 包覆 RDX 等固体填料后,组分的均匀性提高了,催化剂的催化效果增强,燃速压强指数下降。

表 5 改性双基推进剂的燃烧性能

Table 5 The combustion properties of modified double-based propellants

sample	burning rate/mm · s <sup>-1</sup>				pressure exponent
	5 MPa	7 MPa	9 MPa	11 MPa	
sample 1	13.84	15.36	16.59	18.85	0.38
sample 2	14.53	15.95	16.88	18.53	0.30

## 4 结 论

复合球形药含有大量固体填料,NC 量较少,故制备的球形药表面有许多凸出的颗粒,外表不光滑。用这种复合球形药制备的改性双基推进剂中大部分固体颗粒被均匀地包覆在粘合剂基体中,其低温断裂延伸率从 7.84% 提高到 26.86%,常温最大拉伸强度提高了 0.77 倍,高温最大拉伸强度提高了 0.97 倍;燃速压强指数从 0.38 降低到 0.30,表明,复合球形药可以

提高改性双基推进剂的力学性能,也可降低改性双基推进剂燃速压强指数。

### 参考文献:

- [1] 杨春盛. 双基推进剂硝胺脱湿及键合剂分子设计[J]. 火炸药学报,1997,20(3): 88-92.  
YANG Chun-sheng. Molecular design of the bonding agent for double base propellant[J]. *Chinese of Journal Explosives and Propellants*,1997,20(3): 88-92.
- [2] 张晓宏,赵风起,谭惠民. 用键合剂改善硝胺 C MDB 推进剂的力学性能[J]. 火炸药学报,2005,28(2): 1-5.  
ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi, TAN Hui-min. Improving mechanical property of C MDB propellant containing nitramine with bending agent[J]. *Chinese of Journal Explosives and Propellants*,2005,28(2): 1-5.
- [3] 曾甲牙. 固体填料对推进剂力学性能的影响[J]. 固体火箭技术,2002,25(1): 46-50.  
ZENG Jia-ya. Influence of solid fillers on mechanical properties of propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2002,25(1): 46-50.
- [4] 陆铭,陈煜,罗运军,等. 水性聚氨酯乳液的制备及其包覆 RDX 的研究[J]. 推进技术,2005,26(1): 89-92.  
LU Ming, CHEN Yu, LUO Yun-jun, et al. Preparation of water-borne polyurethane latex and study on its cladding[J]. *Journal of Propulsion Technology*,2005,26(1): 89-92.
- [5] 安崇伟,宋小兰,郭效德,等. C MDB 推进剂 RDX 填料表面包覆对其机械敏感度和力学性能的影响[J]. 固体火箭技术,2007,30(6): 521-524.  
AN Chong-wei, SONG Xiao-lan, GUO Xiao-de, et al. Influence of surface coating of RDX fillers on mechanical sensitivity and properties of C MDB propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*,2007,30(6): 521-524.
- [6] Brodman B W, Devine M P, Schwartz S. Complex of nitrocellulose as propellant: USP 4033798[P],1977.
- [7] Kincaid J F, Reed R. Bonding agent for HMX: USP4350542[P],1982.

## Effects Composite Spherical Propellants on Improvement of Mechanical and Combustion Properties of Modified Double-based Propellant

ZHU Lin, OU Jiang-yang, YANG Xiao-yu, WANG Yan-jun

(Luzhou North Chemical Industries Co., Luzhou 646605, China)

**Abstract:** Al powder, RDX and catalysts was coated by nitrocellulose and formed composite spherical green powder. The modified double-based propellant product was produced by the composite spherical green powder. The effects of the composite spherical green powder on mechanical and combustion properties of formed propellant were studied. Results show that their mechanical properties are much better than that of double-based spherical green powder made propellant. Their low temperature elongation at break from is increased from 7.84% to 26.86%, the max ensile strength at high temperature is close to double increase, and the temperature pressure index is decreased from 0.38 to 0.30.

**Key words:** physical chemistry; composite spherical green powder; composite modified double-based propellant; mechanical property; pressure index

**CLC number:** TJ55; V512; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.016