

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-12

## 半互穿网络 HAN 基电控固体推进剂力学性能及燃烧启停性能

奈慧敏, 刘富涵, 王斌, 夏德斌, 张健, 林凯峰, 杨玉林

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

**摘要:** 为了探究黏结剂聚乙烯醇(PVA)聚合度、交联剂硼酸(HB)含量、添加剂聚苯胺(PANI)以及壳聚糖(CTS)对硝酸羟胺基电控固体推进剂(HAN-ECSP)力学性能和燃烧启停性能的影响,采用溶胀法制备试样,通过拉伸测试、燃烧启停性能测试、X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外衰减全反射(FTIR-ATR)、光学电子显微镜对力学性能及燃烧启停性能进行研究。结果表明,不同聚合度 PVA 结晶度差别不大, PVA 聚合度为(2400±50)时, -OH 含量相对较多力学性能更好。HB 含量影响 PVA 的交联密度, PVA<sub>2499</sub>-20% HB 致密性相对较差, 表面凹陷不平整。PVA<sub>2499</sub>-18% HB 抗拉强度为 2.36 MPa, 抗拉伸率为 482.92%, 力学性能最好, 但对铜电极具有较强的腐蚀性。以 8% 的 HB 与 PVA 交联形成第一网络, 加入 PANI 或 CTS 与 PVA 形成半互穿聚合物网络, PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 推进剂抗拉强度为 1.03 MPa, 抗拉伸率为 432.85%。PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 推进剂抗拉强度为 0.87 MPa, 抗拉伸率为 302.28%。添加 PANI 或 CTS 的 ECSP 均可以实现启停, 且最高燃烧温度均可以达到 800 °C。

**关键词:** HAN-ECSP 力学性能; 燃烧启停性能; 聚乙烯醇聚合度; HB 含量; 半互穿聚合物网络

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024277

### 0 引言

固体推进剂具有结构简单、容易存储、响应快速等优点,但在推力控制和多次启停方面存在困难<sup>[1]</sup>。电控固体推进剂(ECSP)作为一种新型高能材料,与传统的固体推进剂相比,具有通电燃烧、断电熄火、燃速可通过输入电功率的大小调节等特点<sup>[2-4]</sup>。另外,与传统的点火方法(如激光和电弧点火)相比,ECSPs对火焰、摩擦和子弹的冲击不敏感,安全特性更好<sup>[5-6]</sup>。ECSP可以促进飞行空间位置的姿态调整,其独特的电响应特性使其成为一种非常适合轨道卫星姿态调整的发动机动力源材料<sup>[7]</sup>。

硝酸羟胺(HAN)因具有低毒、高密度、高能量和良好导电性等优点,被认为是ECSP主要氧化剂和溶剂<sup>[8-10]</sup>。硝酸羟胺(HAN)基电控固体推进剂是一种先进的受电能激发作用的固体化学推进剂,且 HAN 基

ECSP 燃烧产物清洁环保,有潜力成为一种安全环保的固体推进剂<sup>[11]</sup>。针对 HAN 基固体推进剂,研究人员已开展大量的试验研究。Bao 等<sup>[12]</sup>通过超声和搅拌将 MWCNT 分散到 PVA 水溶液中,采用微分段流法将含有 MWCNT 和 PVA 的分散相剪切成 MWCNT-PVA 微球,并将 MWCNT-PVA 微球、PVA 及铝粉加入到含 HAN 的溶液中,促进导电性和能量释放。同时 Bao 等<sup>[13]</sup>还采用导电石墨作为 ECSPs 的添加剂,以提高其导电性和导热性,并通过一些表征方法研究了石墨对 ECSPs 燃烧特性的影响。He 等<sup>[14]</sup>基于聚乙烯氧化物-聚丙烯腈(PEO-PAN)的离子导电官能复合材料(ECs)为黏结剂,解决了 HAN 基 ECSP 面临吸湿性和热稳定性低的问题。王新强等<sup>[15]</sup>采用一种层状电极式点火装置,研究了电极对电控固体推进剂点火过程的影响。Li 等<sup>[16]</sup>研究了电极面积对 ECSP 点火特性的影响,当电极面积比不为 1:1 时,点火和燃烧集中在电极表面积较小的电极以及电极和绝缘体之间的界面上。此外电极表面粗糙度和电极材料都会影响点火位置。

综上所述目前对 ECSP 的研究主要集中在推进剂的配方与电极方面,对其力学性能的研究却鲜有报道。推进剂在制造、加工、运输、贮存以及使用过程中会遭受

收稿日期: 2024-10-31; 修回日期: 2024-12-27

网络出版日期: 2025-01-14

作者简介: 奈慧敏(1995-),女,博士,主要从事含能材料研究。

e-mail: 15639003174@163.com

通信联系人: 林凯峰(1979-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail: linkaifeng@hit.edu.cn

引用本文: 奈慧敏, 刘富涵, 王斌, 等. 半互穿网络 HAN 基电控固体推进剂力学性能及燃烧启停性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024277.

NAI Hui-min, LIU Fu-han, WANG Bin, et al. Mechanical Properties and Combustion Start-Stop Performance of Semi-Interpenetrating-Network HAN Based Electrically Controlled Solid Propellants[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024277.

一系列热应力(膨胀和收缩)、快速和缓慢作用载荷的冲击。为保证发动机的正常工作,固体推进剂在其加工、使用和贮存的温度范围内,应可承担各种载荷的作用而不破坏的能力,因此,一般要求推进剂具有良好的强度、弹性模量及足够的伸长率<sup>[17-18]</sup>。聚乙烯醇(PVA)是一种合成聚合物,其分子结构中具有大量的羟基,可以与多种官能团反应,具有较高的抗拉强度及优良的力学性能<sup>[19-20]</sup>。

为此,研究针对PVA-HAN体系,探讨了聚乙烯醇聚合度、硼酸(HB)含量(HB与PVA的质量百分比)对力学性能的影响,通过引入聚苯胺(PANI)或壳聚糖(CTS),提高推进剂的力学性能,实现PVA-HAN体系力学性能的调控;研究同时通过高速摄影与红外热成像分析仪分析了HAN基电控固体推进剂(HAN-ECSP)燃烧启停性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:硝酸铵(AN):天津风船化学试剂科技有限公司;硝酸羟胺(HAN);5-氨基四氮唑(5-AT):分析纯,西陇科学股份有限公司;硼酸(HB):分析纯,陇西科学股份有限公司;聚苯胺(PANI):上海易恩化学技术有限公司;壳聚糖(CTS):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚乙烯醇1799(PVA<sub>1799</sub>)、聚乙烯醇2499(PVA<sub>2499</sub>)、聚乙烯醇2699(PVA<sub>2699</sub>)、聚乙烯醇2899(PVA<sub>2899</sub>):上海影佳实业发展有限公司。

仪器:红外热成像分析仪;微机控制电子万能材料试验机;高速摄影仪;傅里叶变换红外光谱仪(FTIR-ATR);X射线衍射仪(XRD);电化学工作站(CH660)。

### 1.2 样品组分与制备

HAN基电控固体推进剂:各组份配方质量百分比为;PVA<sub>m</sub>( $m=1799, 2499, 2699, 2899$ ):18%;HAN:77%;AN:3%;热稳定剂5-AT:2%。其中HB量占PVA质量的4%~20%;PANI或CTS占PVA质量的0%~3%。

HAN基PVA<sub>2499</sub>-xHB试样的制备:将AN、5-AT、HB溶解在HAN水溶液中(HAN水溶液中含91.2%的HAN),50℃溶解,将溶解后的液体降至室温,边搅拌边加入PVA使其均匀地分散在体系中,搅拌8min灌注到模具中,室温下放置1d,使其充分溶胀,之后放入50℃烘箱固化5d得到PVA<sub>2499</sub>-xHB( $x=4\%, 8\%, 12\%, 16\%, 18\%, 20\%$ )。

HAN基PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI与PVA<sub>2499</sub>-8%

HB-zCTS试样的制备:考虑到18%HB对铜电极具有腐蚀性,研究采用相同方法,在含8%HB量的基础上,分别加入PANI或CTS,制备得到PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI( $y=0\%, 1\%, 2\%, 3\%$ ),PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS( $z=0\%, 1\%, 2\%, 3\%$ ),以研究半互穿网络对推进剂力学性能与燃烧启停性能影响。

### 1.3 实验

力学性能测试:按照GJB770B-2005火药试验方法将HAN-ECSP推进剂样品制备成哑铃形试样如图1所示,采用微机控制电子万能材料试验机,在常温下进行单轴拉伸,拉伸速率为100 mm·min<sup>-1</sup>。在拉伸过程中,初始样品的截面积为 $S$ ,初始长度为 $L_0$ ,试样以100 mm·min<sup>-1</sup>进行拉伸时,所得到的力除以截面积即为应力,拉伸长度的变化值除以 $L_0$ 即为应变。而最终哑铃形试样达到最大时的应力和应变即为材料的抗拉强度和抗拉伸率。

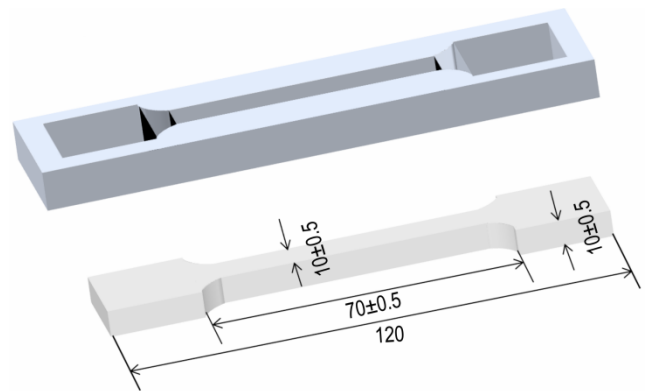


图1 哑铃形拉伸试样

Fig.1 Dumbbell-shaped tensile specimen

燃烧启停性能测试:在常温、常压空气条件下,对PVA<sub>2499</sub>-8% HB、PVA<sub>2499</sub>-18% HB、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI和PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS制备的HAN-ECSP推进剂进行燃烧启停性能测试,其中,HAN-ECSP推进剂的样品厚度为8 mm,直径约12 mm,以铜片为电极,点火电压为210 V。通过红外热分析仪记录温度随时间的变化,频率为100 Hz;高速摄影记录点火燃烧过程,100帧/s,根据不同的燃烧阶段,截取燃烧过程中的关键帧数。热红外上的时间-温度曲线和高速摄影图相结合判断推进剂的燃烧启停时间,热红外曲线图观察不同配方推进剂燃烧的最高温度。

塔菲尔曲线(Tafel)测试:为研究对电极的腐蚀性,分别配制含PVA<sub>2499</sub>-8% HB、PVA<sub>2499</sub>-18% HB、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI以及PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1%

CTS 的 HAN-ECSP 推进剂药浆,参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂片电极,工作电极为铜片电极,将电极放入药浆中测塔菲尔曲线。

X 射线衍射:用 X-射线衍射仪进行电极表面物相结构信息的测试, $2\theta$  范围为  $5^\circ\sim 45^\circ$ ,主要用于确定不同聚合度 PVA 的结晶度。

傅里叶变换衰减全反射红外光谱法:通过傅里叶变换衰减全反射红外光谱技术测试 PVA<sub>m</sub>,测试波数为  $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同聚合度 PVA 对电控固体推进剂力学性能的影响

PVA<sub>m</sub> 醇解度为 98%~99% 时,对含不同聚合度的 PVA 推进剂进行了力学性能研究。研究先测试了不同聚合度 PVA 的结晶度、红外特征峰,以分析 PVA<sub>1799</sub>、PVA<sub>2499</sub>、PVA<sub>2699</sub> 和 PVA<sub>2899</sub> 表面物相和红外特征峰的区别,结果如图 2 所示。从图 2a 可知, $2\theta$  为  $19.6^\circ$ 、 $23.5^\circ$  和  $40.8^\circ$  的

XRD 特征衍射峰分别对应于半结晶 PVA 的 (1 0 1) 晶面、(2 0 0) 晶面和 (1 0 2) 晶面,不同聚合度的 PVA 结晶度差别不大。由图 2b 的 FTIR-ATR 光谱图可以看出, $3285\text{ cm}^{-1}$  是 PVA 的  $\text{-OH}$  的伸缩振动峰, $2942\text{ cm}^{-1}$  是 PVA 的  $\text{-CH}_2$  的不对称伸缩振动峰, $2910\text{ cm}^{-1}$  是 PVA 的  $\text{-CH}_2$  对称伸缩振动峰, $1085\text{ cm}^{-1}$  是 PVA 的  $\text{-C-O}$  伸缩振动峰。这些特征峰的位置没有变化,但是在  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近  $\text{-C=O}$  特征峰有区别,PVA<sub>2499</sub> 的  $\text{-C=O}$  峰位置向高波数方向移动,分析认为这是由于亲水基团  $\text{-OH}$  为电子受体取代基,它的引入使疏水基团  $\text{-C=O}$  电子密度减小,峰位置向高波数方向移动,可见 PVA<sub>m</sub> 聚合度越高,PVA<sub>m</sub> 在水中的溶解度越低。

接着,研究固定 HB 含量 8%,按照 GJB770B-2005 火药试验方法,在 PVA<sub>m</sub> 醇解度为 98%~99%、 $25^\circ\text{C}$  下,采用微机控制电子万能材料试验机,对含不同聚合度 PVA<sub>m</sub> 制备的 HAN-ECSP 推进剂进行单轴拉伸测试,探究 HB 交联 PVA 体系对推进剂力学性能的影响,结果如图 3a 所示,随着 PVA 聚合度的增加,抗拉强度先增大后减小,抗拉伸长率也呈现类似的变化趋势。

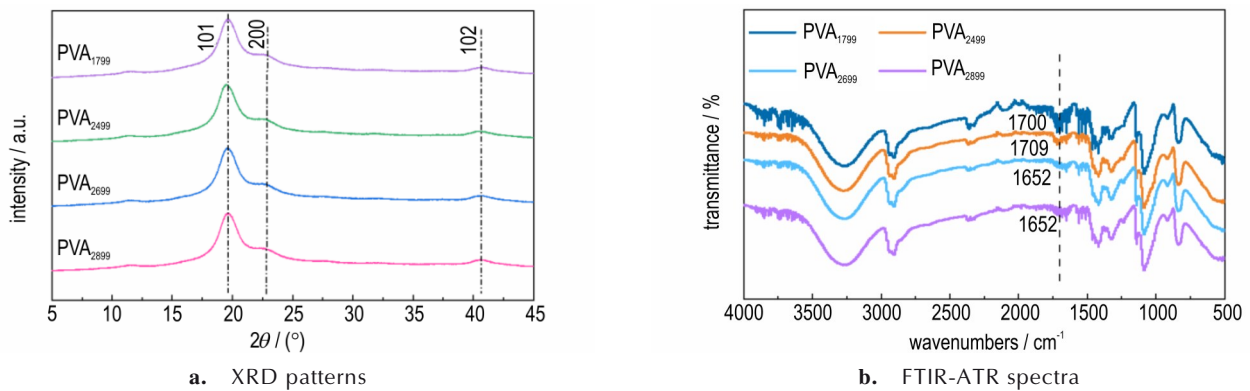


图 2 不同聚合度 PVA 的 XRD 和 FTIR-ATR 表征

Fig.2 XRD and FTIR-ATR characterization of PVA with different degrees of polymerization

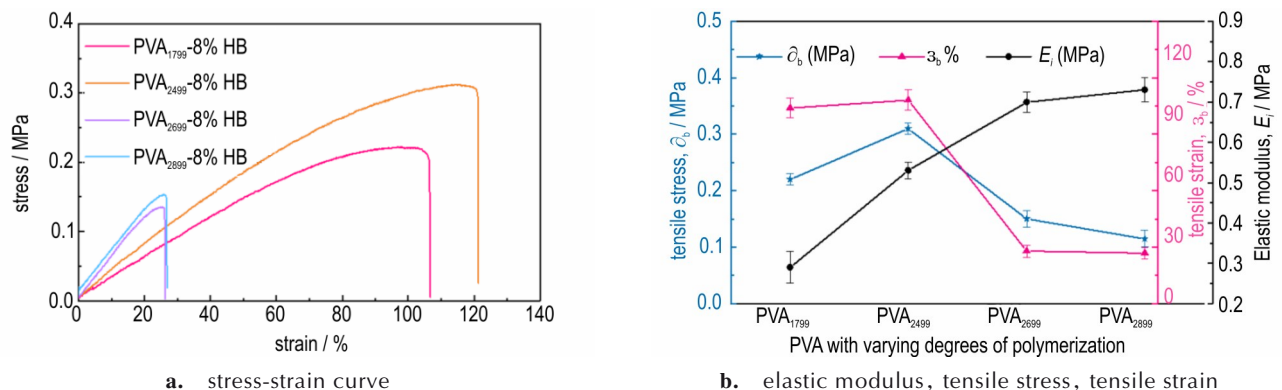


图 3 不同聚合度 PVA 试样的拉伸应力-应变曲线

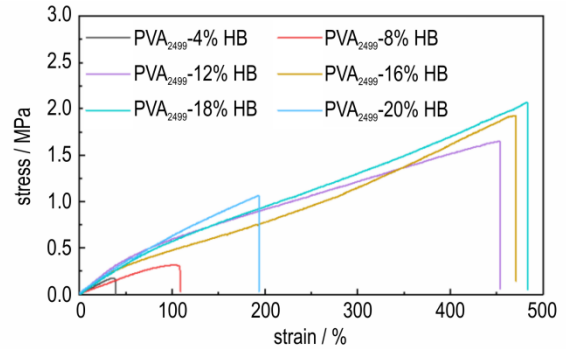
Fig.3 Tensile stress-strain curves of PVA specimens with different degrees of polymerization

PVA<sub>2499</sub>时抗拉强度和抗拉伸率达到最大。由图 3b 可知, PVA<sub>2499</sub>时抗拉强度为 0.31 MPa, 抗拉伸率为 101.18%, 且弹性模量随聚合度的增加而增大。由上述 FTIR-ATR 表征可知, 随着 PVA 聚合度增加抗拉强度和抗拉伸率降低主要原因是高聚合度 PVA 在水中的溶解度低, 溶胀法制备试样时, 高聚合度 PVA 吸水溶胀能力差, 不利于 PVA 链完全吸水溶胀导致力学性能差; 同时, 有文献表明低水含量下 PVA 聚合度越高, 分子量越大, 利于硬度的提高和弹性模量的增加, 但链段活动能力越差, 越不利于推进剂力学性能的提高<sup>[21]</sup>。为此, 研究选取 PVA<sub>2499</sub> 进行后续的研究。

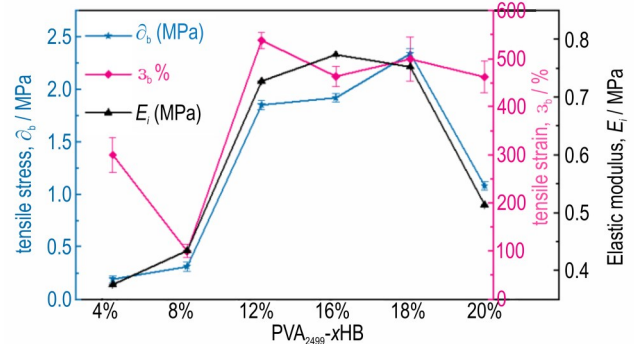
## 2.2 HB 含量对电控固体推进剂力学性能的影响

为分析 HB 对 HAN-ECSP 力学性能的影响, 对含 PVA<sub>2499</sub>-xHB 的 HAN-ECSP 推进剂哑铃形试样进行了力学性能测试和光学显微镜测试, 结果如图 4 所示。由图 4a 可以看出, 随着 HB 含量增多, 推进剂力学性能增强, 当 HB 含量由 4% 增至 20% 时抗拉强度由 0.17 MPa 增加到 2.36 MPa, 而图 4b 可以看到抗拉伸率由 36.67% 增加到 482.98%, 当 HB 含量为 18% 时, 抗拉强度和抗拉伸率最大 507.62%。分析认为这主要是由于 HB 交联 PVA 体系中, 一个 HB 分子连接 4 个羟基, 理论上 PVA 完全交联时 HB 与 PVA 的摩尔比约为 0.25。加入 4% HB, HB 与 PVA 的摩尔比约为 0.02, 这说明 PVA 上只有一小部分羟基与 HB 交联, 此时推进剂药浆的抗拉强度和抗拉伸率最小。由图 4c 光学显微结果可观察到, 随着 HB 含量的增多, 推进剂表面越平整, 分析认为这可能是由于 HB 含量越多, 与 PVA 的羟基交联也越多, 对应的推进剂表面也就越致密, 但当 HB 含量增加至 20% 时, 由于溶液中有部分固体组分未溶解, 对应制备的推进剂药浆在 50 °C 固化时, 表面因此而不平整, 出现较多凹陷, 也因此 20% HB 量推进剂抗拉强度降低。

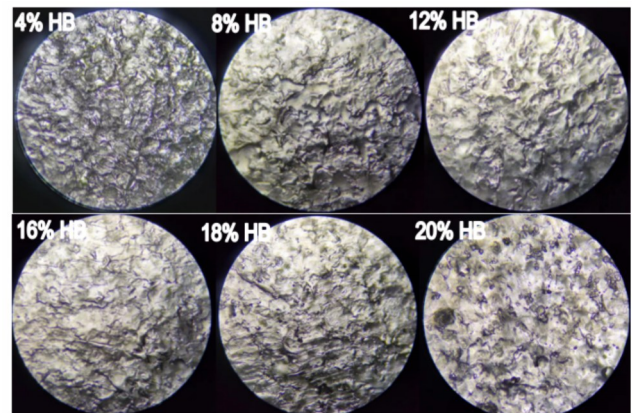
为进一步分析 HB 对交联密度的影响, 通过溶胀平衡法计算吸水率的变化测试交联密度, 吸水率低交联密度大。结果如表 1 所示。由表 1 可见, 含 4% HB 的推进剂吸水率为 312.36%, 含 18% HB 的推进剂吸水率为 196.55%, 比含 4% HB 的推进剂吸水率低, 这是因为 HB 的增加使 PVA 与 HB 交联形成更多的硼酯键, 降低吸水率提高交联密度, 进而增强了推进剂的力学性能。可见, HB 作为交联剂, 其含量会影响交联密度, 会影响推进剂的力学性能<sup>[22]</sup>。综合考虑, 研究选取 HB 为 8% 和 18% 进行后续研究。



a. stress-strain curve



b. elastic modulus, tensile stress, tensile strain



c. optical microscope diagram

图 4 PVA<sub>2499</sub>-xHB 推进剂光学电子显微镜图

Fig. 4 Optical electron microscopy images of propellants with PVA<sub>2499</sub>-xHB

表 1 不同 HB 含量推进剂的吸水率

Table 1 Water absorption of propellants with different HB contents

| HB / % | quality before drying $m_0$ | quality after drying $m_1$ | water absorption% |
|--------|-----------------------------|----------------------------|-------------------|
| 4%     | 0.33                        | 1.36                       | 312               |
| 18%    | 0.29                        | 0.86                       | 197               |

### 2.3 电控固体推进剂药浆腐蚀性能

实际应用中, HAN-ECSP 药浆与电极一起固化, 在酸性体系中腐蚀金属电极不利于金属电极材料的点火, 因此, 研究增加 HB 含量提高力学性能的同时, 需要考虑推进剂的腐蚀性能。由于 HB 含量为 4% 时力学性能较差, 故研究 HB 含量分别为 8% 和 18% 时 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 和 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 的 HAN-ECSP 药浆对铜电极的腐蚀情况。采用三电极体系进行实验, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 铜片作为工作电极, 测试的 Tafel 曲线如图 5 所示, 横坐标为电极电位, 纵坐标为电流的对数, 对阴极区和阳极区的线性部分做切线其交点对应的电流为腐蚀电流, 腐蚀电流与所接触电极面积比为腐蚀电流密度。其结果如表 2 所示, 由表 2 可知, PVA<sub>2499</sub>-8% HB 的 HAN-ECSP 药浆其对应的腐蚀电流密度为  $9.95 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 含 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 的 HAN-ECSP 药浆对应的腐蚀电流密度为  $5.00 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 腐蚀电流密度越大对电极的腐蚀性越强。在实际应用中 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 配方与电极接触时腐蚀性增强, 因此, 研究考虑在 HB 含量为 8% 的基础上寻找新的方法提高推进剂的力学性能。

由于腐蚀电流密度越大对电极的腐蚀性越强, 因此, 研究在 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 推进剂的基础上添加 PANI 或 CTS 构筑半互穿网络, 采用三电极体系进行实验, 饱和甘汞电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 铜片作为工作电极, 测试 PVA<sub>2499</sub>-8% HB- $\gamma$ PANI 和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS

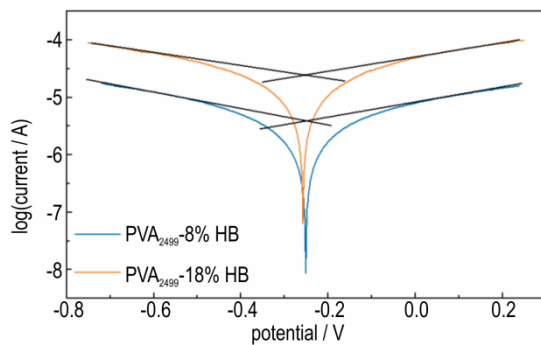


图 5 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 和 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 药浆的 Tafel 曲线图  
Fig. 5 Tafel plots of the slurries with PVA<sub>2499</sub>-8% HB and PVA<sub>2499</sub>-18% HB

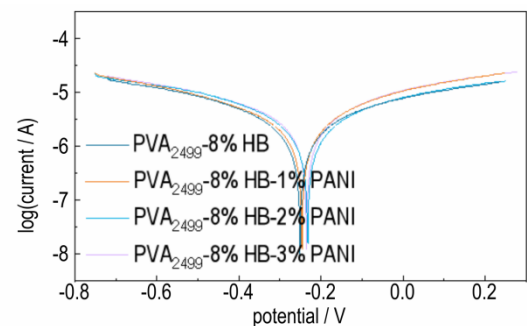
表 2 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 和 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 药浆的腐蚀性数据  
Table 2 Corrosivity data of the slurries with PVA<sub>2499</sub>-8% HB and PVA<sub>2499</sub>-18% HB

| propellant / %              | corrosion current density / $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ |
|-----------------------------|--|
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB  | $9.95 \times 10^{-3}$                                      |
| PVA <sub>2499</sub> -18% HB | $5.00 \times 10^{-2}$                                      |

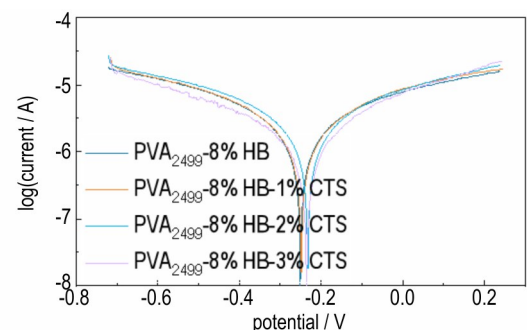
的 HAN-ECSP 药浆的 Tafel 曲线, 探究了 PVA<sub>2499</sub>-8% HB- $\gamma$ PANI 和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS 的 HAN-ECSP 药浆的腐蚀性, 测试结果如图 6 所示。图 6a 是 PVA<sub>2499</sub>-8% HB- $\gamma$ PANI 推进剂药浆的 Tafel 曲线, 可以看到加入 PANI 的药浆腐蚀电流密度比 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 的略有增加, 在 PANI 含量为 2% 时, 腐蚀电流密度相较于 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 药浆增加了  $1.25 \times 10^{-3}$ 。图 6b 是 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS 推进剂药浆的 Tafel 曲线, 可以看到加入 CTS 的药浆腐蚀电流密度比 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 的略有降低, 其中 CTS 含量为 1% 时, 腐蚀电流密度相较于 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 药浆约降低了  $3.77 \times 10^{-3}$ 。可见 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS 更有利于推进剂与电极一起固化使用。结合表 3 和表 2 可知, 加入 CTS 和 PANI 的药浆, 比加入 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 的腐蚀电流密度低, 其中, PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 药浆比 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 的腐蚀电流密度降低了  $3.88 \times 10^{-2}$ , PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 药浆比 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 腐蚀电流密度降低  $4.38 \times 10^{-2}$ , 因此研究认为 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 均满足使用要求。

### 2.4 半互穿网络结构提高电控固体推进剂的力学性能

为了引入半互穿网络结构, 研究引入一种刚性导



a. Tafel plots of the slurry of PVA<sub>2499</sub>-8% HB- $\gamma$ PANI



b. Tafel plots of the slurry of PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS

图 6 药浆的塔菲尔曲线图

Fig. 6 Tafel curves of the slurries

表3 PVA<sub>2499</sub>-8%HB-yPANI药浆与PVA<sub>2499</sub>-8%HB-zCTS药浆的腐蚀性数据

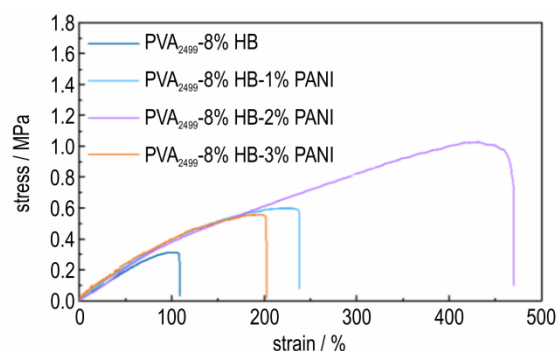
Table 3 Corrosivity data of the slurries of PVA<sub>2499</sub>-8%HB-yPANI and PVA<sub>2499</sub>-8%HB-zCTS

| propellant / %                     | corrosion current density / A·m <sup>-2</sup> |
|------------------------------------|---|
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB         | 9.95×10 <sup>-3</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-1% PANI | 1.09×10 <sup>-2</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-2% PANI | 1.12×10 <sup>-2</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-3% PANI | 1.14×10 <sup>-2</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB         | 9.95×10 <sup>-3</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-1% CTS  | 6.18×10 <sup>-3</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-2% CTS  | 5.76×10 <sup>-3</sup>                         |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-3% CTS  | 4.58×10 <sup>-3</sup>                         |

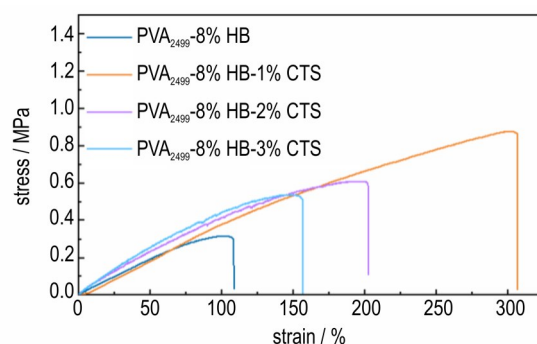
电聚合物 PANI,按照 GJB770B-2005 火药试验方法在 8%HB 的基础上添加不同含量的 PANI 制备 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI 推进剂拉伸试样,进行了力学性能测试。考虑到 CTS 是甲壳素经脱乙酰化处理得到的一种线性阳离子聚合物,具有良好的生物相容性和亲水性,因此,研究同时用 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS 推进剂拉伸试样进行力学性能进行对比研究,结果如图 7 所示。

由图 7a 可以看出,当 PANI 由 0% 增加到 3% 时,对应推进剂抗拉强度由 0.31 MPa 增加到 1.03 MPa,抗拉伸率由 101.18% 增加到 432.85%,当 PANI 为 2% 时,对应的推进剂的力学性能达到最大。这是因为 PANI 上的氨基与 PVA 的羟基形成氢键<sup>[23]</sup>,促进了 PANI 穿插在 PVA 与 HB 形成的交联网络中,形成半互穿聚合物网络结构,提高推进剂的力学性能。但当 PANI 为 3% 时,对应的推进剂力学性能比 2% PANI 的低。这是因为 PANI 不溶于水,其含量过多时,部分 PANI 不均匀分散,导致推进剂力学性能变差。因此,PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 效果最优。

由图 7b 可以看出,CTS 含量由 0% 增加到 3% 时,推进剂抗拉强度由 0.31 MPa 增加到 0.87 MPa,抗拉伸率由 101.18% 增加到 302.28%,当 CTS 含量为 1% 时推进剂的力学性能最大。分析认为这是因为 CTS 中含有大量的羟基和氨基,丰富的羟基和氨基都能与 PVA 的羟基形成氢键,促进了 CTS 穿插在 PVA 与 HB 形成的化学交联网络,这种半互穿聚合物网络结构提高推进剂的力学性能。但当 CTS 含量大于 1% 时,力学性能降低。这是因为体系中水的含量少,当 CTS 超过 1% 时,过多的 CTS 与 PVA 在含有少量 HAN 水溶液中不能充分吸水溶胀导致力学性能降低,说明



a. PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI



b. PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS

图 7 含 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI 和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS HAN-ECSP 推进剂的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of HAN-ECSP propellants with PVA<sub>2499</sub>-8% HB-yPANI and PVA<sub>2499</sub>-8% HB-zCTS

只有适量的 CTS 才能提高推进剂力学性能。壳聚糖的加入再次验证了半互穿网络结构对提高力学性能的影响。

图 8 为交联机理。研究认为硼酸根与 PVA 的羟基通过硼酯键交联<sup>[24]</sup>,一个硼酸根连接四个羟基形成交联网络,羟基与羟基、羟基与氨基之间都有氢键作用,由于 PVA 的羟基与 PANI 或 CTS 之间的氢键作用使 PANI 或 CTS 加入到推进剂体系中形成半互穿的网络结构,提高推进剂的力学性能。

## 2.5 HAN-ECSP 的燃烧启停性能

在提高力学性能的基础上,通过红外热成像分析仪和高速摄影仪两种仪器分别对 PVA<sub>2499</sub>-8% HB、PVA<sub>2499</sub>-18% HB、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 四种 HAN-ECSP 在常温、常压空气条件下进行燃烧启停性能测试,得到了燃烧热红外及高速摄影图,如图 9~10 所示。由图 9a 可以看出,PVA<sub>2499</sub>-8% HB 推进剂最高燃烧温度为 700 °C, PVA<sub>2499</sub>-18% HB 推进剂、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 推进剂和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 最高温度约 800 °C

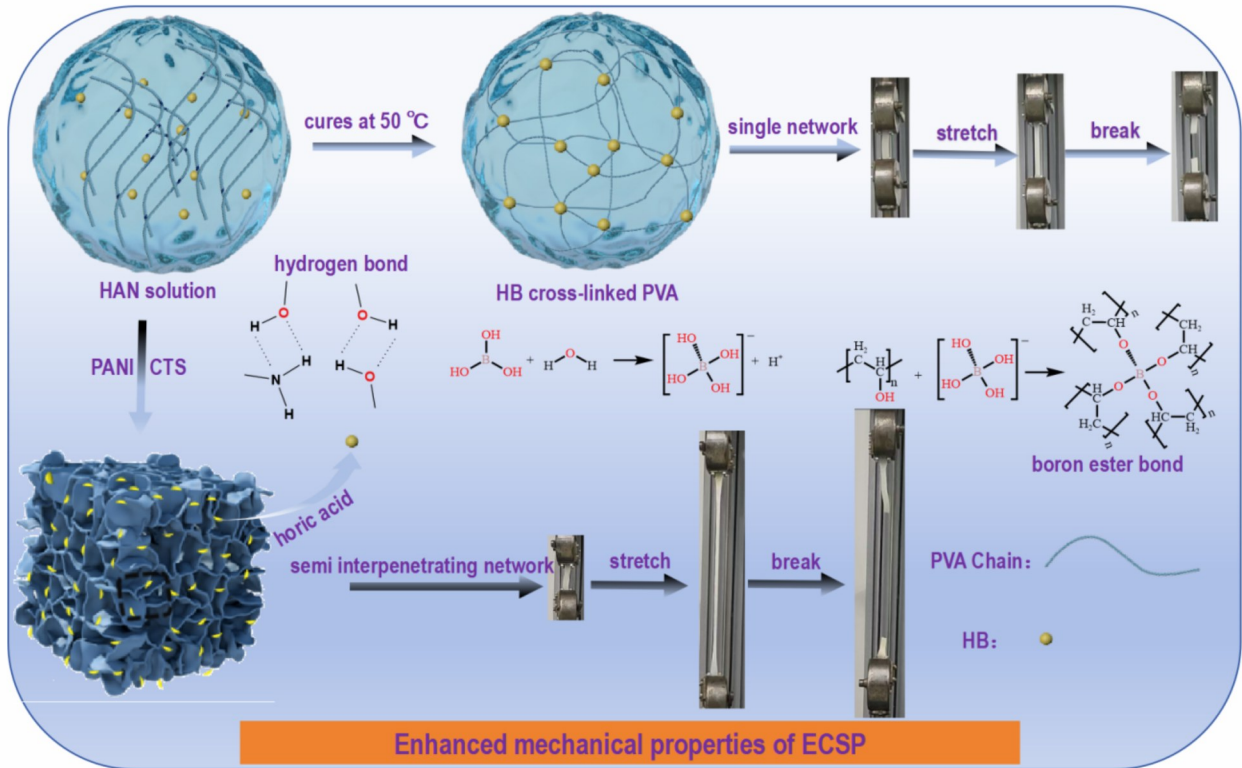


图 8 推进剂的交联机理图

Fig.8 Diagram of the cross-linking mechanism of the propellant

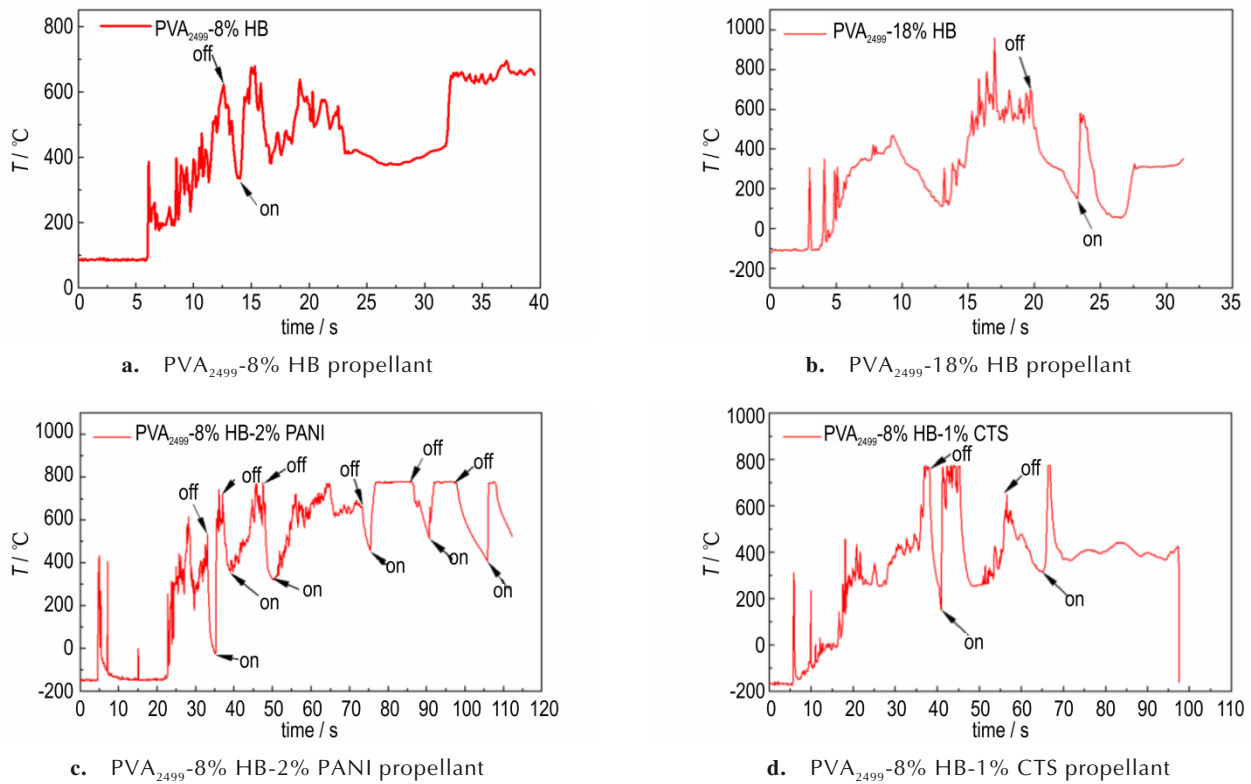


图 9 推进剂燃烧热红外图

Fig.9 Thermal infrared images of propellant combustion

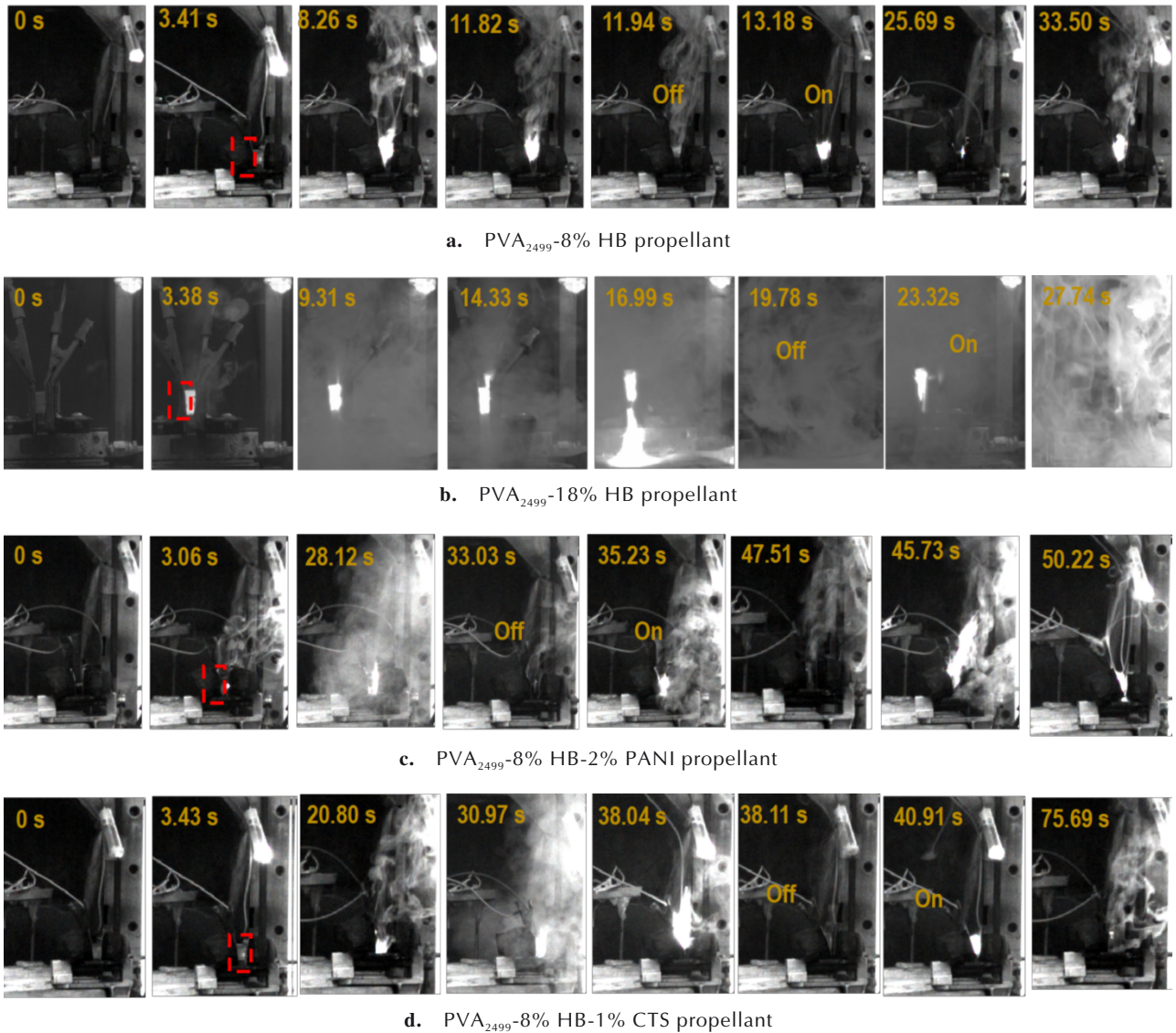


图10 推进剂燃烧高速摄影图

Fig.10 High-speed photograph of the propellant combustion

(图9b~d),比PVA<sub>2499</sub>-8% HB推进剂燃烧温度高约100℃。热红外和高速摄影由同步器控制,因此图9a~d中推进剂的断电-通电(off-on),与图10a~d中高速摄影中的断电-通电(off-on)时间相对应。图10中无论是PVA<sub>2499</sub>-8% HB、PVA<sub>2499</sub>-18% HB、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANT还是PVA<sub>2499</sub>-18% HB-1% CTS配方推进剂,通电均可实现燃烧,由于燃烧具有一定的响应时间体现在时间-温度曲线上,导致温度升高需要一定的时间,断电后推进剂熄灭,由于熄灭需要一定的响应时间,对应时间-温度曲线上,温度下降需要一定的时间,再次通电推进剂能够再次燃烧,响应时间也与热红外曲线上的响应时间相对应。因此图9a~d热红外曲线与图10a~d高速摄影图中的时间相结合,可以计算出

推进剂第一次燃烧响应时间、熄火响应和第二次燃烧响应时间,具体时间如表4所示,对于电控固体推进剂初次点火时药柱温度低处于冷启动状态,燃烧响应时间长,PVA<sub>2499</sub>-8% HB、PVA<sub>2499</sub>-18% HB、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANT和PVA<sub>2499</sub>-18% HB-1% CTS四种配方推进剂第一次燃烧响应时间均超过了3s,PVA<sub>2499</sub>-18% HB-1% CTS推进剂响应时间最低为3.06s。第二次通电时,药柱本身具有一定的温度,通电瞬间药柱立刻燃烧,从通电到药柱燃烧中间只有一张图片的间隔,由于高速摄影帧数为100,体现在一张图上这四种配方推进剂第二次燃烧响应时间为0.01s。PVA<sub>2499</sub>-18% HB推进剂熄火响应时间为0.46s,与其他配方推进剂相比熄火响应时间较长。对于PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI的



表 4 不同配方推进剂的燃烧启停性能

Table 4 Combustion start-stop performance of propellants with different formulations

| propellant/ %                      | first combustion response / s | flameout response / s | second combustion response / s |
|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB         | 3.41                          | 0.17                  | 0.01                           |
| PVA <sub>2499</sub> -18% HB        | 3.38                          | 0.46                  | 0.01                           |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-2% PANI | 3.06                          | 0.27                  | 0.01                           |
| PVA <sub>2499</sub> -8% HB-1% CTS  | 3.43                          | 0.13                  | 0.01                           |

熄火响应时间为 0.27 s、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS 熄火响应时间为 0.13 s 与 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 推进剂熄火响应时间为 0.17 s 相比,这三种配方推进剂的熄火响应时间差别不大,说明加入 CTS 或 PANI 后能保持燃烧启停性能不变。从图 9 和图 10 可以看出,无论是 HB 含量的变化还是加入 PANI 或 CTS 形成半互穿网络,推进剂均可实现燃烧的启停。这说明加入 PANI 或 CTS 构筑的半互穿网络提高推进剂力学性能的同时仍可以维持推进剂良好的燃烧启停性能。

### 3 结论

(1) 不同聚合度 PVA 结晶度差别不大,红外表征表明,PVA<sub>m</sub> 聚合度越高,PVA 在水中的溶解度越低,溶胀法制备试样时不利于推进剂力学性能的提高。因此不同聚合度 PVA 力学性能测试中,PVA 聚合度为 2499 时力学性能最好。

(2) HB 与 PVA 交联制备的 PVA<sub>2499</sub>-xHB 电控固体推进剂,不仅可以实现燃烧的可控,而且随着 HB 含量的增多推进剂交联密度变大,PVA<sub>2499</sub>-18% HB 电控固体推进剂力学性能最好,但是当 HB 含量超过 18% 时,部分 HB 不能溶解,导致力学性能降低。

(3) 在 HB 含量为 8% 的基础上改变推进剂的配方,通过添加适量的 PANI 或 CTS 形成半互穿聚合物网络提高推进剂的力学性能。

(4) 目前在提高力学性能的基础上,推进剂不仅可以实现启停,而且 PVA<sub>2499</sub>-18% HB 推进剂、PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI 推进剂和 PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTN 最高燃烧温度均可以达到在 800 °C,这说明 PANI 或 CTS 加到 PVA<sub>2499</sub>-8% HB 中形成半互穿网络结构的方法在提高电控固体推进剂力学性能的同时,仍可保持燃烧启停性能不变。

#### 参考文献:

[1] WANG Z, XIE H, XIANG S, et al. Multi-stage combustion characteristics of sodium perchlorate/lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellant [J].

*Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 140958.

- [2] LI Y, XIA Z, MA L, et al. Ignition and Extinction Characteristics of Electrically Controlled Solid Propellants [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2023, 39(3): 340–350.
- [3] 鲍立荣,汪辉,王志文,等. HAN 基电控固体推进剂电热耦合特性及燃烧特性实验研究[J]. 推进技术, 2021, 42(6): 1410–1417. BAO Li-rong, WANG Hui, WANG Zhi-wen, et al, Experimental study on the electric thermal coupling characteristics and combustion characteristics of HAN based electrically controlled solid propellants [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2021, 42 (6): 1410–1417.
- [4] 鲍立荣,张伟,陈永义,等. HAN 基电控固体推进剂的热分解和电导率特性[J]. 含能材料, 2019, 27(9): 743–748. BAO Li-rong, ZHANG Wei, CHEN Yong-yi, et al, Thermal decomposition and conductivity characteristics of HAN based electrically controlled solid propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(9): 743–748.
- [5] GNANAPRAKASH K, LIM D, YOH J J. Combustion characteristics of lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellants at elevated pressures [J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 720: 179421.
- [6] SAWKA W, MCPHERSON M. Electrical Solid Propellants: A Safe, Micro to Macro Propulsion Technology [C]//49th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 2013.
- [7] MA X, JIN S, XIE W, et al. A novel green electrically controlled solid propellant with good electrical response and high energy performance [J]. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 641: 128550.
- [8] HE Z, XIA Z, HU J, et al. Thermal decomposition and kinetics of electrically controlled solid propellant through thermogravimetric analysis [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 139(3): 2187–2195.
- [9] AMROUSSE R, KATSUMI T, ITOUYAMA N, et al. New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(6): 2686–2692.
- [10] HWANG C H, BAEK S W, CHO S J. Experimental investigation of decomposition and evaporation characteristics of HAN-based monopropellants [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(4): 1109–1116.
- [11] BAO L, WANG H, WANG Z, et al. Controllable ignition, combustion and extinguishment characteristics of HAN-based solid propellant stimulated by electric energy [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 236: 111804.
- [12] BAO L, ZHANG W, ZHANG X, et al. Impact of MWCNT/Al on the combustion behavior of hydroxyl ammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 218: 218–228.

- [13] BAO L, WANG H, ZHENG T, et al. Exploring the influences of conductive graphite on hydroxylammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(11): 1790–1798.
- [14] WANG S, LYU J, HE W, et al. Thermal decomposition and combustion behavior of ion conductive PEO-PAN based energetic composites [J]. *Combustion and Flame*, 2021, 230: 111421.
- [15] 王新强, 邓康清, 李洪旭, 等. 电控固体推进剂点火技术研究[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(3): 313–318.  
WANG Xin-qiang, DENG Kang-qing, LI Hong-xu, et al, Research on ignition technology of electrically controlled solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2017, 40(3): 313–318
- [16] LI Y, XIA Z, HU J, et al. Experimental investigation of the ignition and combustion characteristics of electrically controlled solid propellant [J]. *Acta Astronautica*, 2021, 184: 167–179.
- [17] 王道林, 钱勛, 孙晓飞, 等. 复合固体推进剂力学性能调控方法研究进展[J]. 固体火箭技术, 2022, 45(5): 729–740.  
WANG Dao-lin, QIAN Xu, SUN Xiao-fei, et al, Research progress on methods for regulating the mechanical properties of composite solid propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2022, 45(5): 729–740.
- [18] 耿标, 强洪夫, 张国星, 等. 固体推进剂力学性能参数确定和实验测试方法综述[C]//中国航天第三专业信息网第三十九届技术交流会暨第三届空天动力联合会议, 2018.  
GENG Biao, QIANG Hong-fu, ZHANG Guo-xing, et al, Review of Determination of Mechanical Performance Parameters and Experimental Testing Methods for Solid Propellants [C]// The 39th Technical Exchange Conference and the 3rd Joint Aerospace Power Conference of China Aerospace Third Professional Information Network, 2018.
- [19] VEJMELEKOVÁ E, ČERNÝ R. Thermal properties of PVA-fiber reinforced cement composites at high temperatures [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 377: 45–49.
- [20] HE Z, XIA Z, HU J, et al. Thermodynamic properties of polyvinyl alcohol binder of electrically controlled solid propellant [J]. *Journal of Polymer Research*, 2019, 26(9): 1–8.
- [21] 申亚柯. 水溶性PVA与PA6海岛复合纺丝工艺及性能研究[C]//天津工业大学, 2022.  
SHEN Ya-ke. Study on the Composite Spinning Process and Properties of Water soluble PVA and PA6 Island [C]//Tianjin University of Technology, 2022
- [22] 姬春梅. 硼酸对聚乙烯醇凝胶的性能影响研究[J]. 中州大学学报, 2019, 36(2): 99–104.  
JI Chun-mei. Study on the effect of boric acid on the performance of polyvinyl alcohol gel [J]. *Journal of Zhongzhou University*, 2019, 36(2): 99–104.
- [23] LI L, ZHANG Y, LU H, et al. Cryopolymerization enables anisotropic polyaniline hybrid hydrogels with superelasticity and highly deformation-tolerant electrochemical energy storage [J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 62:1–12.
- [24] WANG C, SHEN Z, HU P, et al. Facile fabrication and characterization of high-performance Borax-PVA hydrogel [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2022, 101(1): 103–113.

## Mechanical Properties and Combustion Start-Stop Performance of Semi-Interpenetrating-Network HAN Based Electrically Controlled Solid Propellants

NAI Hui-min, LIU Fu-han, WANG Bin, XIA De-bin, ZHANG Jian, LIN Kai-feng, YANG Yu-lin

(School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

**Abstract:** To explore the effects of the degree of polymerization of polyvinyl alcohol (PVA) as a binder, the content of boronic acid (HB) as a crosslinking agent, polyaniline (PANI) and chitosan (CTS) as an additive on the mechanical properties and combustion start-stop performance of hydroxylamine nitrate based electrically controlled solid propellants (HAN-ECSP), the samples were prepared by the swelling method. The mechanical properties and combustion start-stop performance were studied by tensile test, combustion start-stop performance test, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR), and optical electron microscopy. The findings indicate that there is minimal variation in crystallinity among PVA samples with different degrees of polymerization. But when the polymerization degree of PVA is  $2400 \pm 50$ , the —OH content is relatively high and the mechanical properties are better. The HB content influences the crosslinking density of PVA. PVA<sub>2499</sub>-20% HB exhibits a relatively low density and uneven surface depressions. PVA<sub>2499</sub>-18% HB demonstrates superior mechanical properties, boasting a tensile strength of 2.36 MPa and a tensile elongation of 482.92%. However, it is highly corrosive to the copper electrode. Therefore, an initial network is formed by cross-linking 8% HB with PVA. The PANI or CTS is added to form a semi-interpenetrating polymer network with PVA. The tensile strength of the PVA<sub>2499</sub>-8% HB-2% PANI propellant is 1.03 MPa, and its elongation at break is 432.85%. The tensile strength of the PVA<sub>2499</sub>-8% HB-1% CTS propellant is 0.87 MPa, and its elongation at break is 302.28%. Both PANI and CTS addition to the ECSP can achieve start-stop, and the maximum burning temperature can reach 800 °C.

**Key words:** mechanical property of HAN-ECSP; combustion start-stop performance; polyvinyl alcohol polymerization degree; HB content; semi-interpenetrating polymer network

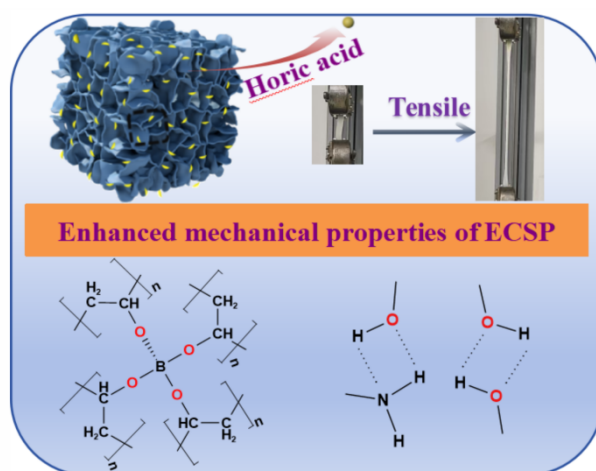
**CLC number:** TJ55;V512

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024277

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The specimens were prepared using the swelling method, with a focus on investigating the effects of binder polyvinyl alcohol (PVA), crosslinker boric acid (HB), polyaniline (PANI), and chitosan (CTS) on mechanical properties. The hydroxyl group in PVA not only facilitates cross-linking with borate to form a boron ester structure, but also enables the formation of a semi-interpenetrating network structure with PANI or CTS through hydrogen bonding. This enhances the mechanical properties of the propellant.