

少烟复合改性双基 (CMDB) 推进剂 力学性能研究*

冯增国 侯竹林 王恩普

(北京理工大学化工与材料学院, 北京, 100081)

摘 要: 在混合硝酸酯 NG/BTTN (DEGN) = 1 和溶棉比 NG+BTTN (DEGN/NC+PEG = 3.5~4.0 的少烟复合改性双基推进剂配方中, 选择聚乙二醇 (PEG) 预聚物取代部分 NC, 研究了其含量和分子量变化对力学性能的影响。发现当 PEG 含量为 4%, NC 为 7% 时, 在两种混合增塑剂中都可使 -40°C 下最大延伸率超过 40%。从溶胀实验中观察到, 随着配方中 PEG 含量增加, 尽管 [NCO] / [OH] 值也增加, 但相对交联点密度降低, 因而改善了力学性能。

主题词: 复合改性双基推进剂, 少烟推进剂⁺, 应变, 拉伸强度

分类号: V512.2

A STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF REDUCED SMOKE COMPOSITE MODIFIED DOUBLE-BASE PROPELLANT

Feng Zengguo Hou Zhulin Wang Enpu

(College of Chemical Engineering and Material Science,
Beijing Institute of Technology, Beijing, 100081)

Abstract: In compositions of reduced smoke composite modified double-base propellant (CMDB) with a mixture of nitrate ester NG/BTTN (DEGN) = 1 and a ratio of solvent to nitrocellulose NG+BTTN (DEGN)/NC+PEG = 3.5~4.0, polyethylene glycol (PEG) has been chosen as a prepolymer to substitute for a part of nitrocellulose (NC) to investigate the effects of its varying content and molecular weight on propellant's mechanical properties. In both of mixing plasticizers, the maximum elongation at -40°C was noticed to exceed 40% when the propellant contains 4% PEG and 7% NC. It was observed in the swelling experiment that al-

* 本文 1993 年 8 月 3 日收到

though the value of $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ increases as increasing the PEG content, the relative cross-linking density decreases so as to improve the mechanical properties.

Keywords: Modified composite double-base propellant, Reduced smoke propellant, Strain, Tensile strength

1 前言

传统的复合改性双基 (CMDB) 推进剂, 由于采用刚性分子结构的 NC 作为粘合剂, 使其玻璃化温度 (T_g) 远高于以端羟基聚丁二烯 (HTPB) 为粘合剂的复合固体推进剂^[1,2]。又由于使用冰点高, 易结晶的 NG 作增塑剂^[3], 从而导致推进剂在低温循环条件下出现脆变。以上因素使得 CMDB 推进剂的低温延伸率偏低, 通常情况下 $\epsilon_m \leq 10\%$ (-40°C)。以下措施将有助于改善少烟 CMDB 推进剂的低温力学性能:

(1) 改进 NC 扩散/凝胶化/交联过程的均匀性和防止推进剂的低温脆变。使用低冰点、不易结晶, 同时与 NC 溶度参数接近的硝酸酯, 如 BTTN 或 BTTN 与 NG 和 DEGN 等组成的混合硝酸酯;

(2) 采用分子柔顺性好, 玻璃化温度低且能与硝酸酯互溶的端羟基或端羧基预聚物, 通过异氰酸酯交联形成三维网络, 使其具备橡胶弹性体的特性^[4,5]。

本文主要研究内容为选择合适预聚物及分子量范围, 通过力学性能测试, 研究 NC/PEG 值变化对力学性能的影响。然后进一步结合溶胀实验, 研究 PEG 含量变化与固化网络之间的关系。

2 实验

2.1 原料来源及规格

球型铝粉 (Al): 辽宁盖县涂剂厂生产, $d_{50} = 5.12\mu\text{m}$ 。

高氯酸铵 (AP): 大连氯酸钾厂生产, $d_{50} = 149\mu\text{m}$ 。

硝化甘油 (NG), 1, 2, 4-丁三醇三硝酸酯 (BTTN) 和二乙二醇二硝酸酯 (DEGN): 自制。

六次甲基二异氰酸酯 (HDI): 分析纯试剂。

聚乙二醇 (PEG): 分析纯试剂, 数均分子量分别为 1000, 2000, 4000, 6000。

RDX, NC 流球和其余组分由国营庆阳化工厂提供。

2.2 药浆制备、固化和测试

在一立升 HKV-1 行星式重载捏合机中, 于真空度 $\leq 1.1\text{kPa}$ 下进行药浆捏合, 时间为 1h。增塑剂为 NG/BTTN 时, 循环水浴温度 $45 \sim 50^\circ\text{C}$ 。增塑剂为 NG/DEGN 时, 循环水浴温度 $30 \sim 35^\circ\text{C}$ 。捏合结束后, 药浆在相同的真空条件下浇注, 接着在 50°C 下连续固化七天成型。

力学性能数据是在 Instron-6022 万能材料试验机上测定的。

溶胀率 (SR) 测定时先将 $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 推进剂样品浸入过量的 DMF 中。室温下溶胀 24h 后将样品转移到新鲜的 DMF。然后每隔 24h 取出测定溶胀率。7 天后溶胀数据趋于稳定。溶胀率定义为样品溶胀前长度 (L_0) 与溶胀 7 天后长度 (L) 之比, 即 $SR = (L/L_0)^3$ 。

表 1 少烟 CMDB 推进剂配方组成 (%)

No.	NC	PEG	NG/BTTN	NG/DEGN	HDI	RDX/AP/Al	燃速催化剂
DB-1	10	0	20.0/20.0		1.0	20/20/5	4
DB-2	9	2	19.5/19.5		1.0	20/20/5	4
DB-3	8	3.8	19.5/19.5		1.2	20/20/5	4
DB-4	7	4	19.5/19.5		1.0	20/20/5	4
DB-5	5	6	19.5/19.5		1.0	20/20/5	4
DB-6	10	0		20.0/20.0	1.0	20/20/5	4
DB-7	9	2		19.5/19.5	1.0	20/20/5	4
DB-8	8	3		19.5/19.5	1.0	20/20/5	4
DB-9	7	4		19.5/19.5	1.0	20/20/5	4

3 结果与讨论

3.1 NG/BTTN 增塑的少烟 CMDB 推进剂力学性能

人们曾研究过聚乙二醇己二酸酯 (PGA), 聚二乙二醇己二酸酯 (PDGA) 和聚三乙二醇己二酸酯 (PTGA) 等聚酯含量, 分子量范围和 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ 值对力学性能的影响, 发现当预聚物含量为 6%~12% 时, 可使推进剂在 -40°C 下的最大延伸率 $\epsilon_m \geq 20\%$ ^[6]。另外, 适当降低配方中 NC 的含量, 使 NC/Po 比值范围在 0.4~0.72 之间, 推进剂的低温力学性能可获得明显的改善^[7]。

根据配方能量计算和混合硝酸酯冰点测定结果, 我们所选择的少烟 CMDB 推进剂混合硝酸酯比例为 NG/BTTN (DEGN) = 1 和溶棉比 NG+BTTN (DEGN) / NC+PEG = 3.5~4.0, 配方组成如表 1 所示。我们首先采用 NG/BTTN 混合酯为增塑剂, 研究了 PEG 含量及分子量变化对 CMDB 推进剂力学性能的影响, 其结果分别如表 2 和表 3 所示。由此可见, 随着配方中 NC 含量的降低, PEG 含量的增加, 推进剂的低温延伸率明显增大, 这与文献中的结论是一致的^[6,7]。当 PEG 为 4%, NC 为 7% 时, 推进剂试样在 -40°C 下 ϵ_m 即可达 40.8%。当配方中预聚物含量为 2% 时, 无论是 NG/BTTN, 还是 NG/DEGN 作增塑剂, 采用 PEG2000 时配方均显示出较高的抗拉强度。因此以下实验中均选用 PEG2000 作为预聚物来取代部分 NC。

表 2 PEG 含量对少烟 CMDB 力学性能的影响

No.	25 $^{\circ}\text{C}$		-40°C	
	σ_m/MPa	$\epsilon_m (\%)$	σ_m/MPa	$\epsilon_m (\%)$
DB-1	0.45	27.4	3.81	8.9
DB-2	0.84	79.4	6.11	11.9
DB-3	0.62	78.2	4.80	13.4
DB-4	0.43	97.0	1.84	40.8
DB-5	0.18	71.7	0.73	74.0

如表 2 所示,当配方中 PEG 含量为 4%,NC 为 7%时,此时的 NC/ P_o 值为 1.75,高于通常文献值 0.42~0.72 的结果^[6,7]。此条件下推进剂低温延伸率获得明显改善的原因是,除 PEG 与 NC 共混能够降低 NC 的玻璃化温度外,而 NG 和 BTTN 的玻璃化温度分别是一 72.6°C 和 -68.5°C^[5],体系溶棉比高达 3.5,也有利于降低玻璃化温度和改善低温延伸率。然而,与通常的 CMDB 推进剂相比,表中的抗拉强度数据偏低,说明高溶棉比会给抗拉强度带来不利影响。

表 3 PEG 分子量对少烟 CMDB 力学性能的影响

No.	PEG Mn	25°C		-40°C	
		σ_m /MPa	ϵ_m (%)	σ_m /MPa	ϵ_m (%)
DB-2	2000	0.84	79.4	6.11	11.9
	4000	0.78	65.6	5.32	11.5
	6000	0.63	52.4	4.41	6.7
DB-8	1000	0.61	109.7	3.18	11.9
	2000	0.88	104.9	4.94	13.5

3.2 含 NC/DEGN 的 CMDB 少烟推进剂的力学性能

根据在 NG/BTTN 增塑剂体系中所选定的 PEG 分子量范围,我们采用 NG/DEGN 混合硝酸酯作为增塑剂,研究了 PEG 含量变化对 CMDB 推进剂的力学性能影响,结果如表 4 所示。与在 NG/BTTN 增塑剂中的情况类似,随着配方中 NC/PEG 比例的降低,推进剂的低温延伸率显著增大。当 PEG 为 4%,NC 为 7%时,-40°C 下 ϵ_m 可达到 52.5%。

表 4 PEG 含量对少烟 CMDB 力学性能的影响

No.	25°C		-40°C	
	σ_m /MPa	ϵ_m (%)	σ_m /MPa	ϵ_m (%)
DB-6	0.45	24.9	2.19	12.5
DB-7	0.88	104.9	4.94	13.5
DB-8	0.73	131.1	3.67	16.2
DB-9	0.51	146.8	2.28	52.5

比较表 2 和表 4 中混合硝酸酯对 CMDB 配方力学性能的影响,可见采用 NG/DEGN 增塑剂优于 NG/BTTN。与 BTTN 相比,DEGN 溶度参数更接近于 NC,因此采用 NG/DEGN 混合硝酸酯将有利于改善 NC 扩散/凝胶化/交联过程的均匀性^[2~5]。事实上,在采用 NG/DEGN 混合酯时,由于对 NC 溶解性能的改善,NC 能够在较短的时间里发生溶解和扩散,使得体系粘度迅速上升。为了保证药浆有足够长时间的适用期,需要在较低温度下进行捏合与浇注。然而对于防止推进剂的低温脆变,已经证明主要原因是增塑剂的结晶,与增塑剂的冰点未必有直接关系。采用 BTTN 及其混合酯防止低温脆变是特别有效的。原因可能是 BTTN 中有一个不对称碳原子,通常合成的 BTTN 是外消旋体,难于结晶,此外也可能起到抑制其

它硝酸酯结晶的作用。相比而言,无论是 NG, 还是 DEGN 都是很容易结晶的。

3.3 PEG 对固化网络结构的影响

为了深入研究 CMDB 固化网络结构与力学性能之间的关系,我们进行了部分样品溶胀实验,从另外一个方面证实了 PEG 参与固化反应,调节交联点密度,改善力学性能的作用,其结果如表 5 所示。这里根据下式估算样品的相对交联密度^[3],并规定溶胀率最大的 DB-7 相对交联密度为 1。

$$v_i/v_0 = (SR_0 - 1)^2 / (SR_i - 1)^2$$

表 5 少烟 CMDB 溶胀实验数据

No.	NC/Po	[NCO] / [OH]	SR	v_i/v_0	ϵ_m (%)	
					25°C	-40°C
DB-3	2.11	0.47	1.84	2.55	78.2	13.4
DB-4	1.75	0.42	2.05	1.63	97.0	40.8
DB-6		0.38	1.38	12.43	24.9	12.5
DB-7	4.50	0.38	1.90	2.22	104.9	13.5
DB-9	1.75	0.42	2.34	1.00	146.8	52.5

从表 5 中可见,溶胀实验提供了 PEG 含量变化对固化网络影响的结构信息。配方 DB-6 中未加入 PEG,如以含氮量为 12.6% 的 NC 计,那么当分子量为 55000,酯化度 2.4 时,其官能度等于 122,则 $[NCO] / [OH] = 0.38$,可见 NC 中近 40% 的残余羟基要与 HDI 发生交联反应。因而使得配方的 SR 值最低,而相对交联密度最大,力学性能明显变差。随着 PEG 的加入,通过调节 NC/PEG 值, $[NCO] / [OH]$ 虽然逐渐增加,但相对交联点密度却逐渐降低,因此起到改善推进剂力学性能(尤其是延伸率)的作用。

参 考 文 献

- [1] Baker F S, Privett G J. Dynamic Mechanical Studies of Nitrocellulose/Nitroglycerine Mixtures. *Polymer*, 1987, 28: 1121
- [2] Stacer R G, Husband D M. Molecular Structure of Ideal Solid Propellant Binder. *Prop Expl Pyrotech*, 1991, 16: 167
- [3] Kim C S. Development of Neutral Polymer Bonding Agents for Propellants with Polar Composites Filled with Organic Nitramine Crystals. *Prop Expl Pyrotech*, 1992. 17: 51
- [4] 任玉立, 陈少镇. 火药化学与工艺学. 北京: 国防工业出版社, 1981: 145
- [5] Braak E C. The Melting Points of Stable-form Nitrate Ester Crystals. *J Energ Materials*, 1990 (8): 21
- [6] 杜永生. 改性双基推进剂力学性能研究. *兵工学报*, 1990 (1): 75
- [7] 覃光明, 陈崇昭, 李旭利. 改善硝酸系改性双基推进剂力学性能途径的探讨. *兵工学报 (火化工分册)*, 1990 (2): 37