

增塑剂及燃烧催化剂对 BAMO-THF 复合 推进剂性能的影响*

翟进贤, 杨荣杰, 李建民

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘 要: 采用混合硝酸酯 (NG + DEGDN) 和 2, 2-二硝基丙醇缩甲醛与 2, 2-二硝基丙醇缩乙醛混合物 (A3) 研究了增塑剂对 3, 3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚 (BAMO-THF) 复合推进剂燃速、力学性能的影响。结果表明 NG + DEGDN 增塑的推进剂燃速和力学性能均优于 A3。另外, 研究了一种有机过渡金属燃速催化剂 (代号 OME) 对 BAMO-THF 复合推进剂性能的影响。在显著提高 BAMO-THF 复合推进剂燃速同时, OME 还可提高该体系力学性能。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明 OME 与粘结剂中叠氮基团存在作用力。

关键词: 复合推进剂; 增塑剂; 燃烧催化剂; 燃速; 力学性能

中图分类号: V512.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4055 (2008) 02-0253-04

Influences of plasticizers and combustion catalyst on performance of composite BAMO-THF propellants

ZHAI Jin-xian, YANG Rong-jie, LI Jian-min

(Coll. of Material Science and Engineering, Beijing Inst. of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract The influences of the glyceryl trinitrate / diethyleneglycol dinitrate (NG + DEGDN) and bis(2, 2-dinitropropyl) acetal / bis(2, 2-dinitropropyl) formal (A3) plasticizers on performances of composite 3, 3-bis(azidomethyl) oxetane-tetrahydrofuran copolyether (BAMO-THF) propellants have been studied respectively. BAMO-THF / NG + DEGDN propellants showed higher burning rates and better mechanical properties than BAMO-THF / A3 propellants. In addition, the influence of a kind of organic transition metal combustion catalyst (OME) on burning rates and mechanical properties of BAMO-THF propellants has also been investigated. It was found that OME could increase the burning rates of BAMO-THF propellants and improve mechanical properties for BAMO-THF propellants. XPS (X-ray photoelectron spectra) analysis indicated that there existed interaction between OME and azide groups in BAMO-THF copolyether.

Key words Composite propellants; Plasticizer; Combustion catalyst; Burning rate; Mechanical performance

1 引 言

随着战术导弹技术发展, 高能、低特征信号推进剂成为固体推进剂发展的方向。为降低特征信号, 常需减少铝粉 (Al)、高氯酸铵 (AP) 的含量, 但推进剂能量也随之降低。采用含能粘合剂和增塑剂替代惰性粘合剂和增塑剂是提高低特征信号固体推进剂能量的主要途径, 含能叠氮粘合剂还具有密度大、氧平衡值高、燃气洁净、特征信号低、热安定性好等优点。因此, 该类粘合剂引起了国内外研究者的广泛关注。该

类粘合剂主要品种聚叠氮缩水甘油醚 (GAP)、聚 3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环 (AMMO)、聚 3, 3-二叠氮甲基氧丁环 (BAMO)、3, 3-二叠氮甲基氧丁环-3-硝甲基-3-甲基氧丁环共聚醚 (BAMO-NMMO) 以及 3, 3-二叠氮甲基氧丁环-四氢呋喃共聚醚 (BAMO-THF) 等体系。

关于叠氮粘合剂及其推进剂燃烧性能研究报道较多。Young 等人^[1]将 BAMO 燃烧过程中的产物导入质谱仪, 通过电子轰击电离方法对其进行了鉴定, 提出了 BAMO 燃烧时的裂解机理。Toshio^[2]则利用

* 收稿日期: 2005-11-30 修订日期: 2006-04-11。

作者简介: 翟进贤 (1975-), 男, 博士生, 研究领域为固体推进剂。E-mail: zhjx@bit.edu.cn

热失重、红外技术研究了 BAMO-THF 不同摩尔比共聚醚的热失重过程,给出了 BAMO-THF 共聚醚的热分解机理。Kubota^[3]对 GAP 研究指出: GAP 能够依靠 N_3 裂解放热反应来维持燃烧,其燃温低,燃速高; GAP/HMX (奥克托今) 燃速却低于其单个组分的燃速^[4]; 柠檬酸铅和碳黑同时使用可显著提高 GAP/HMX 的燃速^[5]。Yoshio 对 AMMO/AP 推进剂进行了催化燃烧研究,认为 2,2-双(乙基二茂铁基)丙烷在该体系中主要是促进 AMMO 粘合剂的分解,而 Fe_2O_3 则是催化 AP 分解及 AP 分解产物和 AMMO 分解产物间的化学反应^[6]; 对于 AMMO/HMX 体系,2,2-双(乙基二茂铁基)丙烷主要是加速了近燃烧表面气相区的化学反应^[7]。在 BAMO-NMMO/AP 推进剂中, Fe_2O_3 在提高推进剂燃速的同时,可使推进剂在较宽压力范围内表现为平台燃烧^[8]。对于 BAMO/HMX/AN (硝酸铵) 体系,重铬酸铵和铬酸铜则是最有效燃速催化剂之一^[9]。关于叠氮粘合剂的力学性能,Manfred 等^[10]通过动态力学分析发现, GAP 与 N100 的固化体系在老化过程中其玻璃化温度逐渐升高; Yoshio^[11]对 BAMO-NMMO 基复合推进剂研究认为,由于 BAMO 单体刚性的化学结构,提高增塑剂含量可以改善体系的力学性能。

本文研究了 BAMO-THF 共聚醚复合推进剂不同增塑剂条件下的燃烧特性及力学性能以及催化剂 OME 对 BAMO-THF 共聚醚推进剂燃烧和力学性能的影响。

2 实 验

2.1 原材料

BAMO-THF 共聚醚,黎明化工研究院提供; 硝化甘油 (NG)、二乙二醇二硝酸酯 (DEGDN) 实验室自制,阿贝尔实验合格 ($> 30\text{ min}$); 2,2-二硝基丙醇缩甲醛和 2,2-二硝基丙醇缩乙醛混合物 (A3) 由上海新风化工研究所提供; 不含氮元素的有机过渡金属燃速催化剂,代号 OME; Fe_2O_3 , 由北京化学试剂三厂提供; 高氯酸铵 (AP)、黑索金 (RDX)、铝粉 (Al) 等原料由北方惠安化学工业公司提供。

2.2 推进剂制备

增塑剂对推进剂性能影响研究: 分别以混合硝酸酯 (NG 和 DEGDN 等质量比混合) 和 A3 为增塑剂,按比例加入 BAMO-THF 粘合剂和增塑剂 (26%), AP (50%), RDX (15%), Al (5%) 及 Fe_2O_3 (2%) 等原料,固化剂和其它工艺助剂 (2%)。通过捏合

(40℃)、浇注工序得到 BAMO-THF 不同增塑条件下的复合推进剂,60℃下固化 6 天。

催化剂 OME 对推进剂性能影响研究: 以 A3 为增塑剂,按比例加入粘合剂 BAMO-THF 和 A3 (26%), AP (52%), RDX (15%), Al (5%) 及固化剂和工艺助剂 (2%) 等原料,通过捏合 (40℃)、浇注工序得到 BAMO-THF 复合推进剂,标记为 S_0 。按 S_0 相同配方,外加其质量总量 0.5%, 1%, 1.5% 催化剂 OME,制得推进剂分别标记为 S_1 , S_2 和 S_3 。推进剂 S_0 , S_1 , S_2 和 S_3 60℃下固化 6 天。

2.3 推进剂 S_0 和 S_3 胶片制备:

称取推进剂 S_0 和 S_3 液相组分,搅拌均匀,60℃下固化 6 天,所得胶片分别标记为 F_0 , F_1 。

2.4 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析样品制备

称取粘结剂 BAMO-THF 和固化剂,搅拌均匀,60℃下固化 6 天,所得胶片标记为 F_2 ; 按 F_2 配比,外加其质量总量 50% 的催化剂 OME,固化后胶片标记为 F_3 。

2.5 燃速测试

推进剂燃速测定室温下进行。样品制成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 药条,垂直放置于有透明视窗的高压密闭容器中,氮气加压,药条通过顶端镍铬电阻丝加热引燃,利用高速摄像机透过视窗记录燃烧界面得到燃速。

2.6 热分析

对推进剂 S_0 和 S_3 进行热失重 (TG) 和力学测定。TG 分析所用仪器为 TA 2000 热分析仪,样品量 2 mg,升温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气流量 $100\text{ mL}/\text{min}$,三氧化二铝坩锅,加盖。

2.7 力学性能测试

力学性能测试所用仪器为 INSTRON 6022 拉伸试验机,样品制成哑铃形,拉伸速率 $100\text{ mm}/\text{min}$,测试温度 20°C ,相对湿度 30%。

2.8 XPS 分析

胶片 F_0 , F_1 的 XPS 分析采用 PHI 5300X 型 X 射线光电子能谱仪, $\text{MgK}\alpha$ 靶 (1253.6 eV), 功率 250 W, 窄扫描,步长 0.05 eV ,真空度低于 10^{-7} Pa 结合能数据误差 $\pm 0.2\text{ eV}$ 。

3 结果与讨论

3.1 增塑剂品种对 BAMO-THF 复合推进剂性能影响

增塑剂种类不同对 BAMO-THF 复合推进剂的增

塑效果也不同。以混合硝酸酯 (NG + DEGDN) 增塑得到的复合推进剂力学性能如下: 20 °C 时最大拉伸强度 σ_m 为 1.06 MPa, 最大强度时的延伸率 ϵ_m 为 40%; -40 °C 时 σ_m 为 1.66 MPa, ϵ_m 为 34%。20 °C 条件下, A3 增塑得到的复合推进剂力学性能为: σ_m 为 1.04 MPa, ϵ_m 为 28%。从力学性能来看, NG + DEGDN 增塑 BAMO-THF 复合推进剂体系优于 A3。

图 1 给出了两种增塑条件下推进剂燃速测定结果。5~11 MPa 范围内, NG + DEGDN 增塑推进剂燃速明显高于 A3。11 MPa 下, 前者燃速为 52 mm/s, 后者为 37 mm/s。对于 NG + DEGDN 体系, 燃速-压力拟合式为 $u = 20.968 p^{0.3801}$, 相关系数 0.985; 对于 A3 体系, 燃速-压力拟合式为 $u = 10.84 p^{0.4951}$, 相关系数 0.988。分析认为: NG + DEGDN 含能基团为 $-\text{ONO}_2$, A3 为 $-\text{NO}_2$, NG + DEGDN 能量高于 A3 且 NG + DEGDN 热分解温度低于 A3^[12], 所以 NG + DEGDN 增塑的推进剂燃速相对较高。

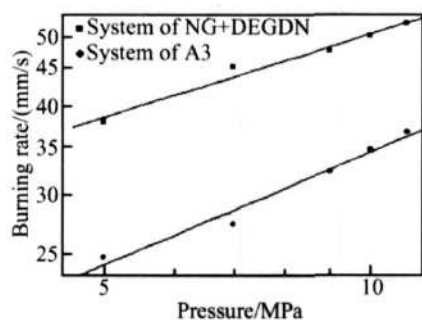


Fig 1 Burning rate-pressure curves of BAMO-THF propellants plasticized by NG + DEGDN and A3 respectively

3.2 OME 对 BAMO-THF 复合推进剂性能影响

3.2.1 燃烧与热分解性能

6 MPa 下, 推进剂 S_0 , S_1 , S_2 , S_3 燃速见图 2。随着催化剂 OME 含量增加, S_1 , S_2 , S_3 燃速逐渐增加。当 OME 含量增至 1.5% 时, S_3 与 S_0 相比燃速提高近 80%。由此可见, OME 对该体系具有良好燃速催化作用。

图 3 为推进剂 S_0 和 S_3 的热失重曲线。 S_0 和 S_3 的起始分解温度均为 150 °C, 无明显差别。在失重约 10% 之后, 推进剂 S_3 分解温度明显低于推进剂 S_0 。质量损失达到 40% 左右时两者对应的温度之差超过 60 °C。可能原因有: (1) OME 对推进剂 S_0 原始组分催化能力较弱, 而对其分解中间产物有较强的催化分解能力; (2) OME 只有达到某一温度之后才具有良好的催化效果。

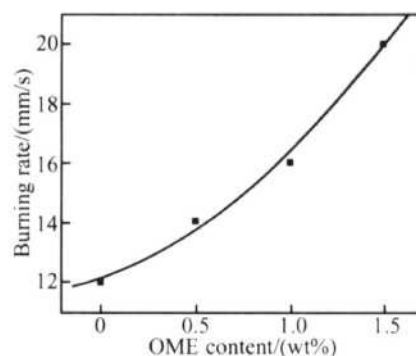


Fig. 2 Influence of OME content on burning rate of BAMO-THF propellants at 6 MPa

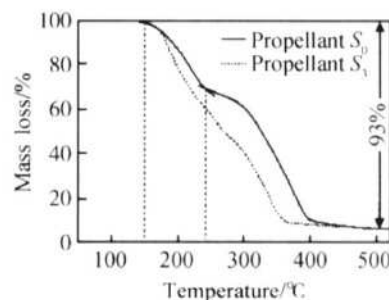


Fig. 3 TG curves of S_0 and S_3

对比推进剂 S_0 和 S_3 热失重曲线, S_0 失重过程分为两个明显的阶段: 240 °C (由两条切线交点得到) 之前为第一热分解阶段, 随后为第二热分解阶段; 而 S_3 在整个失重过程中没有明显的分段变化。这表明燃速催化剂 OME 的存在不但加速了分解速度, 而且改变了热分解历程。样品 S_0 和 S_3 热失重残留量均为 7% 左右。

3.2.2 力学性能与 XPS 分析

对推进剂 S_0 和 S_3 及其相应胶片 F_0 , F_1 进行了力学性能测定。推进剂 S_0 最大拉伸强度 σ_m 为 0.71 MPa, 最大强度时延伸率 ϵ_m 为 20%, 断裂延伸率 ϵ_b 为 24%; 推进剂 S_3 σ_m 为 0.76 MPa, ϵ_m 为 41%, ϵ_b 为 45%。与 S_0 相比, 推进剂 S_3 力学性能有较大的提高, 尤其 ϵ_m 和 ϵ_b 两者均提高了一倍左右。其胶片力学性能为: F_0 的 σ_m 为 0.23 MPa, ϵ_m 为 52%, ϵ_b 为 65%; F_1 的 σ_m 为 0.94 MPa, ϵ_m 为 59%, ϵ_b 为 60%。可以看出无论是复合推进剂还是胶片 ϵ_m 和 σ_m 相应均提高。

由于 OME 可以显著提高 BAMO-THF 复合推进剂力学性能, 为此, 对 BAMO-THF 和固化剂反应得到的胶片进行了氮元素 (XPS) 测定。叠氮基团呈直线型, 含孤对电子^[13]。计算表明叠氮基上 3 个氮原子所带电荷不同, 中间氮原子 N(2) 带部分正电荷, 两端氮原子 N(1) 和 N(3) 分别带部分负电荷^[14], 其结

构如图 4所示。

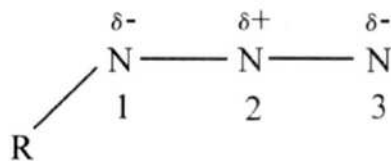


Fig 4 Scheme of azide group charge distribution (R, alkyl)

胶片 F_2 和 F_3 的氮元素 XPS 图如图 5 所示。由于叠氮基中的氮原子所带电荷不同, 所以其 1S 电子的结合能也不同。由原子所带电荷与其电子结合能的关系可知^[15]: 对胶片 F_2 , 403.3 eV 为叠氮基 ($-N_3$) 中 N(2) 原子的结合能; 399.7 eV 为叠氮基 N(1) 和 N(3) 的结合能。

对应胶片 F_2 中氮元素 1S 电子结合能, 胶片 F_3 叠氮基上的氮原子结合能都有所提高。N(2) 原子 1S 电子结合能为 404.2 eV, 提高了 0.9 eV; N(1) 和 N(3) 原子的 1S 电子为 400.3 eV, 提高了 0.6 eV。分析认为: 由于催化剂 OME 为一种有机过渡金属化合物, 金属原子含有空轨道, 吸引了 BAMO-THF 粘结剂叠氮基中的孤对电子, 使得氮原子电子云密度降低, 结果其 1S 电子结合能升高。OME 与叠氮基这种作用相当于 BAMO-THF 粘结剂分子链通过 OME 分子增加了链间的相互作用力, 宏观上表现为体系力学性能提高。

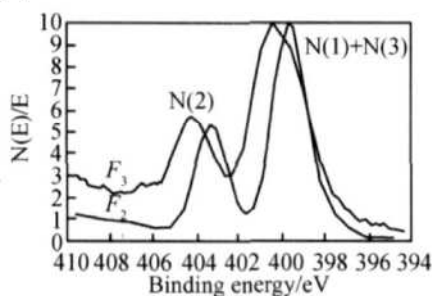


Fig 5 N1S XPS of film F_2 and film F_3

4 结 论

(1) 以 NG + DEGDN 为增塑剂制得的 BAMO-THF 复合推进剂力学性能优于 A3 由于 NG + DEGDN 能量高于 A3 而热稳定性低于 A3 因此 NG + DEGDN 增塑的推进剂燃速高于 A3。

(2) 有机过渡金属化合物 OME 能够显著提高 BAMO-THF 推进剂的燃速, 同时改善力学性能; 热失重分析表明 OME 加速了 BAMO-THF 复合推进剂分解速度并改变了其分解历程; XPS 分析表明 OME 对

BAMO-THF 推进剂力学性能改善是由于其与粘结剂中叠氮基团存在相互作用力。

参考文献:

- [1] Young Joo Lee, Ching-Jen Tang, Gautam Kudva et al. Thermal decomposition of 3,3-bis-azidomethyl oxetane [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1998, 14(1): 37~44
- [2] Toshio Miyazaki, Naninosuke Kubota. Energetics of BAMO [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1992, 17: 5~9
- [3] Kubota N, Sonobe T. Combustion mechanism of azide polymer [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1988, 13: 172~177
- [4] Kubota N. Combustion of GAP/HMX and GAP/TAGN energetic composite materials [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1997, 22: 86~96
- [5] Kubota N, Sonobe T. Burning rate catalysis of azide/nitramine propellants [C]. *23rd Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1990, 1331~1337
- [6] Yoshio Oyumi. Thermal decomposition of composite propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1993, 18: 168~172
- [7] Yoshio Oyumi. Mechanism of catalytic effect on AMMO/HMX composite propellants combustion rates [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1993, 18: 195~200
- [8] Yoshio Oyumi. Plateau burning characteristics of AP based azide composite propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1995, 20: 150~155
- [9] Yoshio Oyumi. Burning rate augmentation of BAMO based propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1994, 19: 180~186
- [10] Manfred A Bohn, Peter Elsner. Aging of the binders GAP-N100 and HTPB-IPDI investigated by Torsion-DMA [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24: 199~205
- [11] Yoshio Oyumi. Mechanical properties of plateau burn azide composite propellants [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24: 249~254
- [12] 张杏芬编译. 国外火炸药原材料性能手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991.
- [13] 徐寿昌主编. 有机化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [14] Sklenak S, Gatala A, Biskupic S. Ab initio study of small organic azides [J]. *Journal of Molecular structure (Theorchem)*, 1997, 397: 249~262
- [15] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1992

(编辑: 刘梦威)