

含 CL-20 的 ETPE 基发射药力学性能研究

周 军¹ 杨慧群^{2*} 武学安¹ 何利明¹

(1.中北大学环境与安全工程学院,太原 030051;

2.中北大学地下目标毁伤技术国防重点学科实验室,太原 030051)

摘 要 为了研究含六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性弹性体(GAP-ETPE)发射药的力学性能,制备了几组含 CL-20 的 ETPE 基发射药试样,测量了其密度,并通过抗冲击实验、压缩试验对其力学性能进行了研究。结果表明,乙醇-丙酮-四氢呋喃混合溶剂对含氮量不同的硝化纤维素(NC)的溶解能力不同;ETPE 分子量增大有利于提高该类发射药的抗冲击性能,但不利于抗压缩性能;混合棉有利于提高该类发射药的抗冲击性能和抗压缩性能。

关键词 含能热塑性弹性体,硝化纤维素,六硝基六氮杂异伍兹烷,发射,力学性能

中图分类号 TQ562

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0248-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.056

Study on mechanical property of ETPE-based gun-propellant contained CL-20

Zhou Jun¹ Yang Huiqun² Wu Xuean¹ He Liming¹

(1.School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051;

2.National Defense Key Discipline Laboratory of Underground Target Damage Technology,
North University of China, Taiyuan 030051)

Abstract In order to study the mechanical properties of polyaminated glycidyl ether (GAP)-based thermoplastic elastomer (GAP-ETPE) propellants contained 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo-[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodecane (CL-20), several groups of CL-20 ETPE-based gun-propellant were prepared. Their density were measured and their mechanical properties were studied by impact test and compression test. The results showed that the ethanol-acetone-tetrahydrofuran mixed solvent had different solubility to nitrocellulose (NC) with different nitrogen content. The increase of molecular weight of ETPE was beneficial to improve the impact resistance of such gun-propellant, but it was not conducive to compression resistance. Mixed NC was beneficial to improve the impact resistance and compression resistance of such gun-propellants.

Key words ETPE, NC, CL-20, gun-propellant, mechanical property

传统的硝化纤维素类粘结剂含能有限,且容易受到热、机械、冲击波等刺激发生燃烧甚至发生燃烧转爆轰,降低了武器装备的安全性能。热塑性弹性体(TPE)具有低温力学性能好、相容性好、成本低等优点,但是不含能。为了满足火药的高能量、力学性能好等要求,含能热塑性弹性体(ETPE)成为目前的研究热点,它是一种将含能基团(—CONO₂—、—CNO₂、—NNO₂、—CN₃等)引入到 TPE 内的弹性体^[1]。

聚叠氮缩水甘油醚(GAP)生成热高、密度大,

所以含 GAP 的 ETPE 受到了研究者的关注。然而,由于 GAP 分子结构中较大的—CH₂N₃侧链的存在,使其主链承载原子数少,分子间作用力很小,体系内二级交联不足,这给配方力学性能的调节带来了极大难度^[1]。

硝化纤维素(NC)属于刚性高分子,脆性比较大;而 ETPE 属于柔性弹性体。有研究表明,将 NC 和 ETPE 共混,可以实现性能上的互补,并可以通过调节配比来实现能量性能和力学性能的平衡^[2]。ETPE 的力学性能与硬段微区的形态、长度、含量及

作者简介:周军(1994-),男,硕士研究生,主要从事发射药工艺及性能研究。

联系人:杨慧群(1961-),女,教授,主要从事发射药相关研究。

微区内分子链间的相互作用有密切的关系^[2]。所以,本研究采用 ETPE 和 NC 互混,来检测其力学性能的优劣。

聚合物组分处于连续相或是分散相,对共混物的性能有着不同的影响。通常连续相决定材料的基本性能(如力学性能、模量、弹性等),而分散相则影响材料的某些特殊功能,如抗冲击性能、渗透性能等^[3]。聚合物的抗压缩性能与聚合物的微观结构有关,聚合物的微观结构又与原材料及制造工艺密切相关。其中溶剂对药料的溶塑能力是一个重要因素。混合溶剂的对比对共混体系的两项相容性有影响,从而影响体系的力学性能和动态力学性能^[4]。同时,混合溶剂对 B 棉和 C 棉的溶解能力不同,致使药料的塑化程度不同,对试样的力学性能也有一定的影响。NC 及 TPE 大分子沿轴向的取向行为、取向程度和大分子间的氢键作用对该类试样的轴向抗压缩性能影响较大。压缩起始阶段的高模量和小变形的弹性是由于高分子的键长和键角变化^[5]及填充于高分子间小分子的共同作用。

本研究以 ETPE 和 NC 为粘结剂,以六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)和环三次甲基三硝胺(RDX)为含能组分制作发射药,通过改变 ETPE 的分子量和 NC 的含氮量来研究其力学性能变化,以期该类发射药的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

新 GAP 基含能热塑性弹性体(I-ETPE, $M_n = 28000\text{g/mol}$);旧 GAP 基含能热塑性弹性体(II-ETPE, $M_n = 31000\text{g/mol}$);TPE,北京理工大学;丙酮和乙醇均为分析纯,天津市申泰化学试剂有限公司;四氢呋喃(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;B[#]硝化棉(B 棉,含氮量为 13.1%)、C[#]硝化棉(C 棉,含氮量为 12.1%),泸州北方化学工业有限公司;RDX、CL-20 和 2 号中定剂(C_2)均为工业品。

电子分析天平(YP 型 N 系列),上海精密科学仪器有限公司;密度瓶,50mL;真空泵(SH-B),郑州长城仪器有限公司;摆锤冲击试验机(ZBC7251-C),美斯特工业系统有限公司;电子万能试验机(WMS-10kN),美斯特工业系统有限公司。

1.2 试样的制备

首先配制丙酮、乙醇和四氢呋喃的混合溶剂于锥形瓶中待用;称取 ETPE 弹性体置于烧杯中,量取 500mL 的上述混合溶剂加入到烧杯中,并用聚氯

乙烯薄膜密封,置于 50℃ 恒温水浴锅中溶解;再将硝化棉、黑索金、CL-20 和中定剂加入到烧杯中,然后加入少量混合溶剂,倒入粘合机中粘合 3h;再经过压药、切药、烘药和磨药等步骤制成实验所需试样。各试样的配方见表 1。

表 1 试样的原料和溶剂含量

试样	弹性体	B 棉/%	C 棉/%	RDX/%	CL-20/%	C_2 /%
T1	TPE	—	10	35	37	微量
T2	II-ETPE	—	10	35	37	微量
T3	I-ETPE	—	10	35	37	微量
T4	I-ETPE	10	—	35	37	微量
T5	I-ETPE	5	5	35	37	微量

2 结果与讨论

2.1 混合溶剂对 NC 的溶解性能研究

乙醇-丙酮-四氢呋喃混合溶剂对含氮量不同的硝化棉的溶解存在差异,具体表现为该混合溶剂能溶解 C 棉,但只能溶胀 B 棉。按照溶剂配方比例分别对 B 棉和 C 棉进行了恒温密封恒温溶解实验,水浴温度同样设为 60℃,溶解时间 2h,溶解效果见图 1。

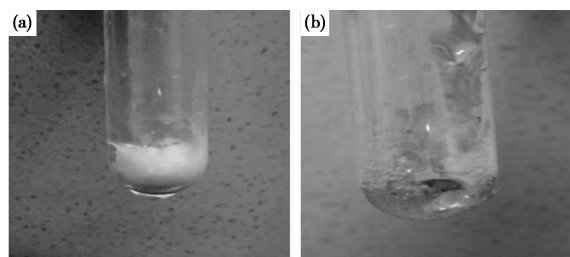


图 1 混合溶剂对不同 NC 的溶解情况

[(a)B 棉“溶胀”;(b)C 棉溶解]

混合溶剂对 NC 溶解能力的差异,使混合溶剂中 NC 分子链具有了不同的运动能力。在捏合机搅拌过程中,NC、TPE 分子链相互缠绕,会形成物理交联网络,而 RDX、CL-20 等分子填充于间隙中,形成试样的内部结构。

ETPE 发射药属于高分子复合材料,在挤出成型过程中,试样中的 NC 分子链和 ETPE 弹性体高分子主链沿着挤出方向择优排列,形成部分取向结构^[6]。室温及实验温度下,NC 分子无法突破主链内旋转的位垒,链段被冻结^[7]。其中,对于纯 B 棉型 ETPE 发射药,混合溶剂不能很好地溶解 B 棉,NC 分子主链在溶液中不具有灵活的运动能力;而 C 棉会溶解于混合溶剂之中,溶液状态下 ETPE 和

C 棉的 NC 分子主链可以自由移动,经过挤压也会出现部分取向;对于混合棉,混合溶剂会增塑 B 棉并溶解 C 棉。

2.2 分子链和 NC 含氮量对试样密度的影响分析

将试样分为两组,第一组为 NC 含氮量相同而弹性体不同的 3 种试样 T1、T2 和 T3。第二组为 3 种 ETPE 含量相同而 NC 含氮量不同的试样 T3、T4 和 T5。对 5 种试样的密度、抗冲击和抗压强度进行测试,结果见表 2。

表 2 ETPE 基发射药的抗冲击、密度和压缩实验结果

试样名称	NC	冲击 韧性/ (kJ· m ⁻²)	密度/ (g· cm ⁻³)	抗压 强度 $\sigma_{\max}$ / MPa	压缩率 $\epsilon_{\max}$ /%
T1(TPE)	C [#]	2.720	1.617	12.28	12.59
T2(Ⅱ-ETPE)	C [#]	2.348	1.691	5.86	14.98
T3(Ⅰ-ETPE)	C [#]	1.660	1.503	6.85	13.56
T4(Ⅰ-ETPE)	B [#]	1.486	1.644	10.17	4.92
T5(Ⅰ-ETPE)	B [#] :C [#] =1:1	1.859	1.589	11.66	11.08

采用压装工艺过程中,发现试样经过烘干后,有不同程度的收缩。所有试样制作过程操作和规范均相同,但由于试样收缩程度的不同,在密度上就有所区别。首先,在压缩过程中,由于溶剂的存在和在压力的作用下,试样内部的高分子链会发生滑移,弹性体和 NC 分子链会沿着压缩的方向进行取向^[4];其次,在烘药过程中,溶剂逐渐挥发,内部会产生间隙,高分子链部分链段重新排列,小分子填充于高分子链间隙之中;最后,在这个过程中加入的 NC 会与 ETPE 的硬段缠结形成一定程度的氢键^[2],从而影响高分子链的柔顺性。

由表 2 可见,5 个试样的密度大小顺序为 T2>T4>T1>T5>T3,其中试样 T2 的密度最大,为 1.691g/cm³;T3 最小,只有 1.503g/cm³。从弹性体的种类来看,Ⅱ-ETPE 含有一CH₂N₃ 侧链,而 TPE 无一CH₂N₃ 侧链,且两种 TPE 的数均分子量均为 31000g/mol。因 TPE 主链上含有更多的分子,具有更多的硬段结构,从而可以形成更多的氢键作用。相对更多的氢键作用使 TPE 高分子链的柔顺性减弱,链段重新排列能力变差,使高分子链与填充在其中的 RDX 和 CL-20 分子间存在更多的孔隙,因此 T1 密度小于 T2。比较试样 T2 和 T3,可以发现试样 T2 密度比 T3 大,而且相差较大,这是因为 T2 中Ⅱ-ETPE 的数均分子量大于 T3 中的Ⅰ-

ETPE,则Ⅱ-ETPE 高分子链柔顺性更好,链段的重新排列能力更强,高分子链与 RDX 和 CL-20 分子间的孔隙更少。从 NC 含氮量来看,同样采用Ⅰ-ETPE 的试样 T3、T4 和 T5,可以发现含氮量较高的 B 棉的试样 T4 密度为 1.644g/cm³,大于试样 T5 的密度(1.589g/cm³),含氮量最低的试样 T3 密度最小。说明随着 NC 含氮量的降低,试样的密度会降低。

2.3 弹性体对试样力学性能的影响分析

抗冲击性能是指抗御外来冲击力的能力,本实验主要看试样垂直于轴向的横向结构的抗冲击性能。实验过程中,断裂首先为非取向区域范德华力和氢键的破坏,随后是取向的高分子主链上共价键的断裂^[8-9]。落锤沿横向方向作用,由于粘结剂大分子会沿挤出方向部分取向,使得试样内粘结剂高分子沿取向方向(轴向)择优排列,所以破坏的主要是分子间作用力。

对比采用不同弹性体的试样 T1、T2 和 T3 的抗冲击性能可见,属 T1 最优,其冲击韧性为 2.720kJ/m²,大于 T2(2.348kJ/m²)和 T3(1.660kJ/m²)。从中可以看出,TPE 上不存在侧链—CH₂N₃ 的试样 T1 的抗冲击性能最好;试样 T2 的抗冲击性能好于 T3,而且相差较大,说明在断裂过程中,试样 T2 在轴向的分子间作用力更大,从而能更好地抵抗作用于横向的冲击。可见,ETPE 分子量增大有利于提高试样的抗冲击性能。

T1 试样是采用不含能的 TPE,其侧链上不含有一CH₂N₃ 基团,而试样 T2 和 T3 为含能的 ETPE,但两者的分子量不同。比较表 2 中试样 T1、T2 和 T3 的抗压强度和压缩率,可以看出,不含能 TPE 的 T1 试样的抗压强度最大,为 12.8MPa,远大于试样 T3(6.85MPa)和 T2(5.86MPa)而压缩率则是试样 T2 大于 T1 和 T3。这是因为 TPE 没有的大侧基,分子链柔顺,试样内部小分子容易填充均匀,在轴向上结构更为连续完整,又由于发射药在压缩过程中燃烧面改变越小越好^[10],所以试样 T1 的抗压缩性能最好。对于含能的试样 T2 和 T3,其抗压缩性能试样 T3 好于 T2,说明分子量小的 ETPE 有利于增加试样的抗压缩性能。

2.4 NC 含氮量对试样力学性能的影响分析

由表 2 可知,试样 T5 的抗冲击性能好于 T3,而 T4 最差。由于混合溶剂对于 B 棉和 C 棉的溶解能力不同,所以试样的取向和解取向程度也不同。混合溶剂只能“溶胀”B 棉,半刚性的 NC 分子主链

不能运动,挤出后几乎不能解取向;而混合溶剂可以溶解 C 棉,被溶解的 NC 分子链具有流动性,烘干过程可以自发解取向。因此 B 棉含量越高,取向程度就越高。由此可见,在横向结构上,试样的内部结构 C 棉要好于 B 棉。所以试样 T3 的抗冲击性能好于 T4。试样 T5 的抗冲击性能最好,说明 B 棉和 C 棉的混合棉有利于提高试样的抗冲击性能。

通过表 2 还可以看出,同样含有 I-ETPE 而含氮量不同的试样 T3、T4 和 T5 的抗压强度中,试样 T5 最好,而 T3 最差;对于压缩率,试样 T4 明显小于 T3 和 T5。结构决定性能,试样的抗压缩性能与试样的微观结构有关,其中混合溶剂对药料的溶解能力是一个重要因素。混合溶剂对 B 棉和 C 棉的溶解能力不同,使试样的塑化程度不同,从而试样的力学性能也不同。同时,NC 及 ETPE 分子沿轴向的取向行为、取向程度对该类试样的轴向抗压缩性能影响也较大。C 棉能溶解于混合溶剂,且取向程度不如 B 棉。所以,含 B 棉的 T4 试样的抗压强度好于含 C 棉的 T3,试样 T5 的抗压强度最好,说明 B 棉和 C 棉的混合棉有利于提高试样的抗压强度。由于 B 棉不溶于混合溶剂,表现在压缩率上则是试样 T4 的压缩率明显小于试样 T3 和 T5。综合而言,试样 T5 的抗压缩性能较好。

3 结论

含 CL-20 的 ETPE 发射药,由于 GAP 含有较大的一 CH_2N_3 侧基,高分子链的交联网络较弱,所以整体上 ETPE 发射药的力学性能较差。通过本实验可以发现以下规律:

(1)乙醇-丙酮-四氢呋喃混合溶剂能溶解 C 棉,

但只能使 B 棉溶胀。

(2)氢键的存在降低含 CL-20 的 ETPE 发射药的密度。随着 NC 含氮量的降低,试样的密度会有所降低。

(3)侧链含 $-\text{CH}_2\text{N}_3$ 基团会使该发射药的力学性能明显下降;ETPE 分子量增大有利于提高该试样的抗冲击性能,但不利于抗压缩性能。

(4)混合棉有利于提高发射药的抗冲击和抗压缩等力学性能。

参考文献

- [1] 罗运军,王晓青,葛震著.含能聚合物[M].北京:国防工业出版社,2011.
- [2] 左海丽.GAP 基含能热塑性弹性体研究[D].南京:南京理工大学,2011.
- [3] 王国建.多组分聚合物——原理、结构与性能[M].上海:同济大学出版社,2013.
- [4] 丁海琴,肖乐勤,菅晓霞,等.GAP 热塑性弹性体共混增韧硝化棉研究[J].固体火箭技术,2012,35(4):495-503.
- [5] 王锋,刘国涛,张远波,等.含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能及力学性能[J].含能材料,2013,21(4):522-526.
- [6] 江杰.新型发射药制备及性能研究[D].太原:中北大学,2016.
- [7] 衡淑云,韩芳,周继华,等.高能发射药有效安定剂小号反应动力学研究[J].含能材料,2008,16(5):494-497.
- [8] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,1990.
- [9] 王锋,刘国涛,张远波,等.含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能及力学性能[J].含能材料,2013,21(4):522-526.
- [10] 陈言坤,罗兴柏,甄建伟,等.粒状发射药的力学性能[J].火炸药学报,2013,36(6):82-85.

收稿日期:2019-03-08

修回日期:2020-04-26

(上接第 247 页)

- [2] 尹应梅,张荣辉.Evothrm 温拌 SBR 改性沥青高温性能研究[J].公路工程,2010,35(4):39-41.
- [3] 田煜,李廷,彭菲,等.SBS 改性沥青老化行为研究[J].化工新型材料,2017,45(5):43-45.
- [4] 王金刚.无机微粉改性沥青制备及其改性机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2009.
- [5] 贺海,王朝,刘志胜,等.新型无机阻燃改性沥青的制备与路用性能研究[J].公路交通科技,2014,31(7):45-52.
- [6] Guo Tengting, Wang Chaohui, Chen Haijun, et al. Rheological properties of graphene/tourmaline composite modified asphalt[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(21):1-9.
- [7] Liu K, Zhang K, Shi X. Performance evaluation and modifica-

tion mechanism analysis of asphalt binders modified by graphene oxide[J]. Construction and Building Materials, 2018, 163:880-889.

- [8] 蔡秋红,林起浪,马志超,等.添加氧化石墨烯对煤沥青成焦行为的影响[J].煤炭学报,2013,38(7):1260-1264.
- [9] 雷妍,刘秀军,樊桢,等.石墨烯掺杂气相生长碳纤维中间相沥青基复合材料的性能研究[J].化工新型材料,2017,45(4):35-40.
- [10] 于瑞恩,祝锡晶,张茂荣,等.氧化石墨烯/聚氨酯复配改性沥青混合料的性能和机理[J].科学技术与工程,18(33):214-219.

收稿日期:2019-12-02

修回日期:2020-04-28