

纤维素甘油醚硝酸酯在改性双基推进剂中的应用研究

魏晓林 周建辉 赵国祯* 屈满意 畅俊波 温志伟

(山西北方兴安化学工业有限公司,太原 030008)

摘 要 为了改善改性双基推进剂的力学性能,并提高推进剂的能量,用纤维素甘油醚硝酸酯(NGEC)替代硝化纤维素,采用吸收-压延法制备推进剂样品并进行了研究。对 NGEC 的基本理化性能进行了测试;采用靶线法测试了推进剂的燃速,并计算了压力指数,发现随着 NGEC 的加入,推进剂燃速与原配方样品均有所增加;高低温力学性能实验结果显示,含 NGEC 配方样品抗拉强度及延伸率均有不同程度的改善,尤其在高能高固推进剂配方中,低温条件下抗拉强度增幅达到 43.2%,延伸率增幅达 66.7%,充分证明 NGEC 能够改善双基推进剂低温脆的缺点;爆热测试结果显示 NGEC 的加入能够小幅提高爆热。

关键词 纤维素甘油醚硝酸酯,改性双基推进剂,力学性能,能量性能

Study on the application of NGEC in modified double base propellant

Wei Xiaolin Zhou Jianhui Zhao Guozhen Qu Manyi Chang Junbo Wen Zhiwei

(Shanxi North Xing'an Chemical Industry Co.,Ltd.,Taiyuan 030008)

Abstract In order to improve the mechanical property of the modified double-base propellant and improved the energy of the propellant, cellulose glyceryl ether nitrate (NGEC) was used instead of nitrocellulose, and propellant samples were prepared by an absorption-extrusion method. The basic physical and chemical properties of NGEC were tested. The burning rate of the propellant was measured by the target line method, and the pressure index was calculated. It was found that with the addition of NGEC, the burning rate of each formula propellant increased. The results of high and low-temperature mechanical properties test shown that the tensile strength and elongation of NGEC-containing formulation were improved, especially in the high-energy and high-solid propellant formulation, the tensile strength increased by 43.2% under low-temperature condition, and the elongation rate increases by 66.7%. It fully proved that NGEC can improve the shortcoming of low-temperature brittleness of double-base propellant. The results of the thermal test showed that the addition of NGEC could slightly increase the explosive heat.

Key words nitrate glycerol ether cellulose, modified double base propellant, mechanical property, energy property

高分子含能粘合剂是固体推进剂的关键组分,也是固体推进剂的重要能量来源和力学基础。目前双基推进剂中常用的粘合剂是硝化棉(NC),其刚性较强,高氮量的 NC 与硝化甘油(NG)的相容性差,加之高能量、高固体含量的硝铵类(如黑索金)含能材料的加入,使得推进剂力学性能较差,存在低温脆高温软的缺陷,因此对 NC 进行柔顺化改性就显得十分必要^[1-2]。

纤维素甘油醚硝酸酯(NGEC)是一种高能热塑

性多羟基纤维素硝酸酯粘合剂,其分子结构上接入了较长的甘油醚支链,具有能量高、爆热高、热塑性好、分子链柔顺性好及低温力学性能好等优点^[3-4],克服了传统硝化棉纤维素分子结构因硝酸酯存在,刚性较强且含氮量越高火药脆性越大的问题,初步的应用研究表明,NGEC 单质的玻璃化转变温度比 NC 低,含氮量较高,能量较高,安定性好,是 NC 的优良替代品,在提高推进剂的力学、能量及工艺性能方面有较大的应用前景^[5-6]。

作者简介:魏晓林(1986-),女,硕士,工程师,主要从事固体推进剂配方及工艺研究。

联系人:赵国祯。

1 实验部分

1.1 纤维素甘油醚硝酸酯 (NGEC) 的合成反应机理

通过将一定聚合度的精制棉进行碱化、醚化及硝化处理后可制备 NGEC,再经过纯化、安定处理等过程,使其达到使用要求,其主要化学反应机理见图 1^[7]。

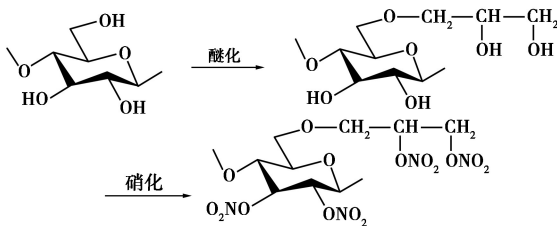


图 1 NGEC 的合成反应机理图

1.2 实验方案

NGEC 的分子结构及性能测试表明,与 NC 比较,在较高氮量下,因 NGEC 柔顺性好,可提高推进剂的低温力学性能、能量性能及工艺性能^[8]。因此,主要进行了实验室合成的 NGEC 对黑索今(RDX)含量分别为 18% 的配方(见表 1)、54% 的配方(见表 2)的研究实验,并与以 NC 为粘合剂的推进剂配方的性能进行对比。

表 1 RDX 含量为 18% 的推进剂配方

型号	含量/%						
	NC	NGEC	NG	C ₂	V	RDX	其他
GS-1	42.0	0	31.5	1.7	0.7	18	6.1
GS-1-18	30.4	11.6	31.5	1.7	0.7	18	6.1

表 2 RDX 含量为 54% 的推进剂配方

型号	含量/%							
	NC	NGEC	NG	C ₂	V	RDX	CB	其他
GS-2	20.5	0	21.0	1.1	0.3	54.0	0.4	2.7
GS-2-54	0	20.5	21.0	1.1	0.3	54.0	0.4	2.7

1.3 实验条件

采用传统的无溶剂法吸收工艺进行药吸收,吸收系数为 5:1;药团在卧式平辊压延机上压延塑化;测试燃速所用药条均为经压延机上多次薄压塑化,再切成 5mm×5mm×150mm 的药条。

2 结果与讨论

NGEC 是 NC 的衍生物,在多数情况下其理化

性能与 NC 相似,但由于其分子链上存在具有“内增塑”性质的短支链,引起 NGEC 和 NC 结构和性能上的差异^[9-10]。为了全面了解 NGEC 特性,本实验对其结构与性能进行了综合测试与表征。

2.1 NGEC 基本理化性能测试分析

NGEC 与 NC 的基本性能对比见表 3。

表 3 NGEC 与 NC 的基本性能对比

测试项目	NGEC	NC			
		A 级	B 级	C 级	D 级
含氮量/%	12.9	12.50~12.70	≥13.15	11.88~12.40	11.75~12.10
细断度/mL	37	按需方要求			
安定度/(mL·g ⁻¹)	13.95	≤2.5	≤3.5	≤2.5	≤2.5
碱度/%	0.01	≤0.25	≤0.20	—	—
乙醇溶解度/%	0.3	按需方要求			
醇醚溶解度/%	99.1	≥99	≤15	≥95	≥98
灰分/%	0.07	≤0.4	≤0.5	—	—
黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	18.5	按需方要求			

2.2 NGEC 机械感度测试分析

实验依照 GJB 772A—97 方法 601.2 及方法 602.1 分别测试了不同配方推进剂样品的撞击感度和摩擦感度,结果见表 4。

表 4 NGEC 与 NC 机械感度测试结果

测试项目	NGEC	D 级 NC	实验条件
摩擦感度/%	100	100	摆角 66°,压力 2.45MPa
撞击感度/cm	>60	57.5	锤重 2kg

由表 4 可见,NGEC 的摩擦感度与 D 级 NC 相当,都达到了 100%,NGEC 在 2kg 落锤实验的特性落高大于 60cm,优于 D 级 NC 的 57.5cm,表明 NGEC 与 NC 一样,在干燥状态下,对于机械作用是相当敏感,尤其是摩擦感度较大。

2.3 NGEC 与推进剂主要组分的相容性分析

本实验改性双基推进剂配方的主要成分为 NC、NG 和固体填料 RDX,根据 GJB 772A—97 中安定性的测试方法,采用差热扫描量热法(DSC)对 NGEC 与 RDX 的相容性实验进行了研究,测得分解峰温改变量 $\Delta T_p = 1.6^\circ\text{C}$,表观活化能的改变率 $\Delta E/\Delta a = 29.12\%$,根据评价相容性的推荐性等级(见表 5)可知, $\Delta T_p = 1.6^\circ\text{C} < 2.0^\circ\text{C}$, $\Delta E/\Delta a = 29.12\% > 20\%$,属于 2 级,表明 NGEC 与 RDX 相容性较好,可引入改性双基推进剂配方中进行进一

步研究。

表 5 GJB 772A—97 相容性推荐性等级

$\Delta T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta E / \Delta a / \%$	相容性	等级
≤ 2.0	≤ 20	好	1
≤ 2.0	> 20	较好	2
> 2.0	≤ 20	较差	3
> 2.0	> 20 或 $\Delta T_p > 5^\circ\text{C}$	差	4

2.4 固体含量对推进剂性能的影响

2.4.1 低固体含量

在现有推进剂配方(RDX 含量为 18%)的基础上,使 NGEC 部分代替 NC 加入推进剂中制备了样品进行实验,进行样品的燃烧、爆热和力学性能测试,结果见表 6。

表 6 燃烧性能测试结果(20℃)

批次	不同压力下的燃速/(mm·s ⁻¹)						压力指数 n
	8MPa	10MPa	12MPa	14MPa	16MPa	18MPa	
GS-1	17.04	18.33	19.24	20.48	20.55	22.06	0.302
GS-1-18	17.51	18.97	19.79	21.23	21.74	22.37	0.305

不同配方推进剂燃速随压力变化的曲线见图 2。由图可见,两种配方推进剂燃速均随压力的增加而增加,含 NGEC 的推进剂与原配方相比,在 8~18MPa 范围时燃速提高约 0.31~1.19mm/s,其中,压力指数基本保持不变。

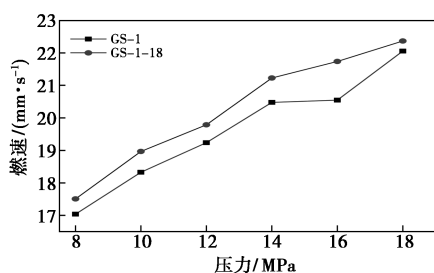


图 2 低固体含量下,不同配方推进剂燃速随压力变化的曲线图

压力的升高使推进剂表面燃烧区变薄,热量能够更快地传递给未反应的区域,导致燃速增加;王飞俊等^[1]研究发现 NGEC 的爆热比 NC 高,能够提高推进剂的能量,所以当使用 NGEC 部分代替 NC 后,其释放的能量增加,放热量增大,表现为燃速的提高。

表 7 列出了由 NGEC 部分代替 NC 改性双基推进剂样品高低温力学性能及爆热测试结果。

表 7 样品高低温力学性能及爆热测试结果

批次	GS-1		GS-1-18	
温度/ $^\circ\text{C}$	+50	-40	+50	-40
抗拉强度/MPa	2.04	25.94	3.49	29.41
延伸率/%	15.67	1.50	20.40	1.70
爆热/(J·g ⁻¹)	4415		4560	

由表 7 可见,由 NGEC 部分代替 NC 的双基推进剂样品高低温抗拉强度均有提高,高温抗拉强度增幅较大,达 71.1%;高低温延伸率改善情况良好,其中高温延伸率增幅达 30.2%,低温延伸率增幅达 13.0%。这主要是因为 NGEC 大分子链上连接了较多的小分子链段,对其结构具有内增塑的作用,提高了增塑剂与大分子之间的溶解性能,减少了分子内部和分子之间的氢键,使大分子链得到了有效的伸展^[12],与 NC 大分子相比,其结晶度更低,柔顺性更好,一定程度上 NGEC 的加入可以克服双基推进剂高温软低温脆的缺点,能有效地改善其力学性能。

纤维素碱化、醚化、硝化处理后所制备的 NGEC 与含氮量相当的 NC 相比,爆热要高,本实验中 NGEC 的加入使推进剂爆热提高了约 3.3%。

2.4.2 高固体含量

在高能高固推进剂中,由于固体填料的大量加入,会增加推进剂的硬度与脆性,当推进剂处于应变状态下,固体颗粒与粘合剂之间会出现裂纹,裂纹进一步扩展至晶体表面,会建立起巨大的应力集中点,填料和粘合剂便彼此脱开,晶体从粘合剂内析出,发生“脱湿”现象,会导致推进剂的力学性能变差。

为了进一步探索,高能高固体填料(RDX 含量为 54%)条件下 NGEC 对推进剂性能的影响情况,在现有改性双基推进剂配方的基础上,用 NGEC 全部替代 NC,制备样品并进行燃烧、爆热和力学性能的测试,其中燃烧性能测试结果见表 8。

表 8 燃烧性能测试结果(20℃)

批次	不同压力下的燃速/(mm·s ⁻¹)						压力指数 n
	8MPa	10MPa	12MPa	14MPa	16MPa	18MPa	
GS-2	15.25	16.42	17.06	17.38	18.72	19.95	0.307
GS-2-54	16.42	18.04	18.72	19.31	20.19	21.26	0.296

高固体含量下,不同配方推进剂燃速随压力变化的曲线见图 3。由图可见,当 NGEC 全部取代 NC 后,在 8~18MPa 范围内燃速提高 1.3~1.9mm/s,压力指数小幅度降低。

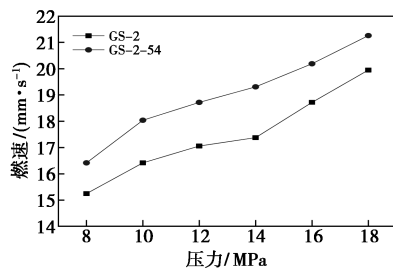


图3 高固体含量下,不同配方推进剂燃速随压力变化的曲线图

NGEC 较 NC 具有更高的爆热,其代替 NC 加入推进剂可提高推进剂燃速,这可以补偿双基推进剂中加入能量较高的硝铵类物质,导致推进剂出现燃速下降现象。

此外,对实验样品高低温力学性能及爆热进行了测试,结果见表9。

表9 样品高低温力学性能及爆热测试结果

批次	GS-2		GS-2-54	
温度/℃	+50	-40	+50	-40
抗拉强度/MPa	1.70	15.8	1.75	22.4
延伸率/%	12.85	1.26	18.4	2.1
爆热/(J·g⁻¹)	5142		5262	

由表9可知,与NC基改性双基推进剂相比,NGEC基改性双基推进剂高温条件下延伸率有所增加,抗拉强度变化不大,但在低温条件下其力学性能有了显著改善,抗拉强度增幅达到43.2%,延伸率增幅达到了66.7%,表明分子结构柔顺化的NGEC能够有效地改善双基推进剂的低温力学性能。

有研究表明^[13] NGEC 的玻璃化转变温度(T_g)较NC要低,在低温下,大分子主链处于冻结状态,只存在短支链等小的运动单元的局部振动及键长键角的微小变化,这是由于NCEC具有较多的支链结构,低温下比NC刚性小,具有内增塑作用,当NGEC代替NC加入推进剂中,推进剂的玻璃化转变温度相应降低,其低温力学性能便得到了改善,尤其是对双基推进剂低温脆性的缺点有了较大的改善。

NGEC 的加入在一定程度上能够降低高固体含量推进剂的脱湿现象,为改性双基推进剂中填加更多的高能硝铵类物质提供了可能。

此外,NGEC 完全替代NC后,推进剂爆热也小幅升高。由于配方中含有较多的RDX,推进剂爆热受NGEC的影响较小,所以其爆热增幅较小。

3 结论

(1)NGEC 的摩擦感度与D级NC相当,并且与RDX相容性较好。

(2)改性推进剂燃速随压力的增加而增加,含NGEC的推进剂其燃速较原配方相比有所提高,压力指数变化不大。

(3)NGEC 部分代替NC的双基推进剂样品高温抗拉强度增幅达71.1%;高温延伸率增幅达30.2%,低温延伸率增幅达13.0%;同时爆热也提高了约3.3%。

(4)在高固体含量推进剂中,由NGEC代替NC制备推进剂,结果表明高温下延伸率增加,抗拉强度变化不大,低温下抗拉强度增幅达到43.2%,延伸率增幅达到了66.7%,表明NGEC能够有效地改善双基推进剂的低温力学性能。

参考文献

- [1] 邵自强,杨雯霏,王文俊,等.新一代纤维素基高性能黏合剂的研究和发展[J].火炸药学报,2006,29(2):55-57.
- [2] 邵自强.硝化纤维素生产工艺及设备[M].北京:北京理工大学出版社,2002,4-12.
- [3] 王飞俊,杨雯霏,王江宁,等.NGEC基改性双基推进剂的制备及性能[J].火炸药学报,2006,29(6):51-53.
- [4] 潘葆,刘所恩,张有德,等.纤维素甘油醚硝酸酯(NGEC)在高能低特征信号推进剂配方中应用研究[C].贵阳:火炸药学术研讨会论文集,2008.
- [5] 汪渊,刘蓉,宁斌科,等.硝化棉的热分解机理[J].含能材料,1998,6(4):157-168.
- [6] Pourmortazavi S M, Hosseini S G, Rahimi-Nasrabadi M. Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162: 1141-1144.
- [7] 张有德,邵自强,李博,等.NGEC的热行为和热分解机理[J].含能材料,2010,18(5):568-573.
- [8] Pourmortazavi S M, Kohsari I, Teimouri M B, et al. Thermal behavior kinetic study of dihydroglyoxime and dichloroxime [J]. Materials Letters, 2007, 61: 4670-4673.
- [9] Zhang Tonglai, Hu Rongzu, Xie Yi, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. Thermochim Acta, 1994, 244: 171-176.
- [10] 王国强,马晓燕,卢先明,等.热塑性弹性体复合推进剂研究[J].火炸药学报,1999,22(3):68-70.
- [11] 王飞俊,杨雯霏,王江宁,等.NGEC基改性双基推进剂的制备及性能[J].火炸药学报,2006,29(6):51-53.
- [12] 邵自强,王飞俊,杨雯霏,等.二羟丙基纤维素硝酸酯的合成及性能表征[J].含能材料,2004,12(3):138-142.
- [13] 张有德,邵自强,周晋红,等.纤维素甘油醚硝酸酯粘合剂及其推进剂的力学性能[J].推进技术,2010,31(3):345-350.

收稿日期:2019-10-13