

含硝胺和铝粉的少烟改性双基推进剂表面和界面性能

王 晗, 樊学忠, 周文静, 刘小刚, 蔚红建, 樊明辉, 王克强

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:研究了不同含氮量的硝化棉(NC)和不同粒度填料(Al、RDX 和 HMX)的表面性能,NC 与填料之间的界面性能,以及表面和界面性能对含硝胺和铝粉的少烟改性双基推进剂力学性能的影响。结果表明,随着 RDX、HMX 以及 Al 粉粒度的减小,其表面张力逐渐增大,RDX、HMX 与 NC 之间的界面张力随着 RDX 和 HMX 粒度或硝化棉含氮量的减小而逐渐减小;NC 与填料间的黏附功随着填料粒度或 NC 含氮量的减小而增大,且 NC 与 Al 粉间的黏附功大于 NC 与 RDX 或 HMX 之间的黏附功;3 种 NC 在各种固体填料上均不能自发铺展;当 NC 与填料之间的黏附功较大、界面张力较小时,推进剂的最大抗拉强度较大。

关键词:物理化学;改性双基推进剂;表面性能;界面性能;硝化棉;填料

中图分类号:TJ55; V512.2

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)06-0064-05

Surface and Interface Properties of Less Smoke Composite Modified Double-base Propellant Containing Nitramine and Aluminium

WANG Han, FAN Xue-zhong, ZHOU Wen-jing, LIU Xiao-gang,

YU Hong-jian, FAN Ming-hui, WANG Ke-qiang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The surface properties of fillers(HMX,RDX and Al)with various particle size and nitrocellulose(NC)with various content of nitrogen,the interface properties between NC and fillers,and the effects of the surface and interface properties on mechanical properties of less smoke modified double-base propellant containing nitramine and aluminium were investigated. The results show that the surface tension of HMX,RDX and Al increase with the decrease in their particle size. The interface tension between NC and fillers(RDX, HMX and Al) decrease with decreasing the particle size of RDX and HMX,or with the decrease in nitrogen content of NC. The adhesion work between NC and fillers increases with decreasing the particle size of fillers or with decrease in nitrogen percentage of nitrocellulose. And the adhesion work between NC and Al are bigger than those between NC and oxidizers(RDX and HMX). Three kinds of NC couldn't spread spontaneously on the surface of the fillers. When the interfacial tension between NC and fillers is lower and its adhesive work is higher,the higher tensile strength of propellant is obtained.

Key words: physical chemistry; composite modified double-base propellant; surface property; interface property; nitrocellulose; filler

引 言

硝胺 CMDB 推进剂是现役战术武器应用的主要推进剂品种之一^[1],但现役硝胺 CMDB 推进剂的能量相对较低,不能满足新型战术武器对固体推进剂高能化的需求。因此,发展低硝化棉、高固体含量的高能 CMDB 推进剂是目前解决这种矛盾的技术途径之一^[2]。研究表明^[3],影响 CMDB 推进剂力

学性能的因素除了黏结剂种类和含量、填料含量及其粒度级配外,推进剂中的多种表面和界面性能也是影响其力学性能的关键因素之一^[4]。因此,研究高固体含量的高能 CMDB 推进剂中的表、界面性能,不但可深入了解推进剂黏结剂与填料界面黏结的本质,也有利于合理设计和控制界面黏结界面状态,从而最大限度地改善高固体填料 CMDB 推进剂的力学性能。

本研究测试了参照液体在固体填料以及硝化

收稿日期:2010-07-31; 修回日期:2011-11-01

作者简介:王晗(1973—),男,工程师,博士,从事固体推进剂配方和工艺研究。

棉薄膜表面的接触角,研究了它们之间的界面张力、黏附功以及黏结剂在填料表面的铺展系数,为改善复合改性双基推进剂的黏结剂(NC)与固体填料两相间的表面和界面性能提供参考。

1 实 验

1.1 材料及设备

1 号硝化棉(1-NC,含氮质量分数 13.0%),2 号硝化棉(2-NC,氮质量分数 12.60%),3 号硝化棉(3-NC,含氮质量分数 12.0%),均为工业级,四川安化工厂;RDX(E 级 RDX, E-RDX, $d_{50} = 21.02 \mu\text{m}$;H 级 RDX, H-RDX, $d_{50} = 43.25 \mu\text{m}$),工业级,甘肃白银银光化学材料厂;HMX(E 级 HMX, E-HMX, $d_{50} = 8.20 \mu\text{m}$;H 级 HMX, H-HMX, $d_{50} = 44.90 \mu\text{m}$);铝粉(1-Al, $d_{50} = 2.99 \mu\text{m}$;2-Al, $d_{50} = 29.6 \mu\text{m}$;3-Al, $d_{50} = 39.9 \mu\text{m}$;4-Al, $d_{50} = 110 \mu\text{m}$),工业级,盖州市金属粉末厂。

DCAT21 动态接触角和界面张力仪,德国 Sartorius 公司, INSTRON4505 材料试验机,美国 INSTRON 公司。

1.2 试样的制备

用丙酮将硝化棉溶解成稀溶液,然后将洁净的载玻片浸入硝化棉的稀溶液中,缓慢地将载玻片提拉出稀溶液;再将载玻片置于室温下 72h 使丙酮缓慢挥发。丙酮挥发完后,硝化棉黏附于载玻片上形成光滑薄膜,留存供测试接触角用。

推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。即将混匀固体组分以及配制好的液料加入 2 立升行星式捏合机中混合 1h 左右,再将药浆在真空状态下浇铸到模具内,70℃ 固化 72h 后退模。

1.3 接触角测试方法

用 Modified Washburn 方法测试填料 RDX、Al 和 HMX 的接触角,步进速率为 0.2 mm/s,实验温度 20℃。用 Wilhelm 吊片法测试黏结剂(NC)薄膜的动态接触角,步进速率 0.2 mm/s,浸入深度 8 mm,实验温度 20℃。

1.4 硝化棉/填料表面和界面性能的计算方法

硝化棉/填料的表面性能的分量计算公式如下^[5]:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中: γ 表示界面性能; l, s 分别表示参比液体和待测物质; d, p 分别表示非极性分量和极性分量; θ 为待测物质在参比物质表面的接触角。如果已知参比液体的 γ_l, γ_l^d 和 γ_l^p , 分别测出 θ , 可求出待测物质的 γ^d 和 γ^p , 待测物质表面性能可进一步由式(2)

求出^[6]:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

界面性能 γ_{12} 计算公式^[6]如下:

$$\gamma_{12} = [(\gamma_1^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^d)^{\frac{1}{2}}]^2 + [(\gamma_1^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_2^p)^{\frac{1}{2}}]^2 \quad (3)$$

式中:下标 1 和 2 可为液体、固体或固体液体的组合。

黏附功 W_a 和铺展系数 φ_s 分别依据公式(4)和(5)^[7]计算:

$$W_a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (4)$$

$$\varphi_s = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (5)$$

1.5 推进剂力学性能测试

将推进剂制成哑铃型试件,参照 GJB770B-2005 中的方法 413.1,用 INSTRON 4505 材料试验机测试试件的力学性能,拉伸速率为 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 硝化棉及固体填料的表面张力

用 Modified Washburn 方法测得填料 RDX、Al 和 HMX 的接触角,用 Wilhelm 吊片法测得黏结剂 NC 薄膜的接触角,以及根据接触角数据计算的硝化棉和填料的表面张力 γ 及其非极性分量 γ^d 和极性分量 γ^p , 结果见表 1。

表 1 样品的接触角(θ)和表面张力(γ)

Table 1 The results of contact angle and surface tension for samples

样品名称	$\theta/(\circ)$		$\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		
	Glycerol	H ₂ O	γ	γ^d	γ^p
H-HMX	82.98	89.93	28.76	20.15	8.61
E-HMX	68.38	89.86	32.87	25.18	7.69
H-RDX	80.74	89.99	19.44	11.95	7.49
E-RDX	81.14	90.00	21.55	14.5	7.05
1-Al	89.99	91.49	35.89	11.27	24.62
2-Al	86.95	89.98	29.11	8.92	20.19
3-Al	84.23	89.78	24.18	5.49	18.69
4-Al	78.40	87.46	16.19	2.56	13.63
1-NC	88.55	86.07	30.79	0.29	30.50
2-NC	76.56	85.76	37.85	0.75	37.13
3-NC	70.92	74.81	50.62	0.84	49.87

从表 1 可知,RDX 和 HMX 表面张力的非极性分量对表面张力贡献较大,而 Al 粉的表面张力主要取决于其极性分量;同时还可看出,RDX、HMX 和 Al 的表面张力随其粒度减小而增大。从分子角度考虑,固体颗粒的表面张力是由于内相分子(原

子)和外相分子(原子)对表面分子(原子)引力不同引起的,这种作用可用式(6)^[8]表示:

$$U = \frac{\pi(N_n - N_w)^2 A}{24r_n^2} \quad (6)$$

式中: N_n 为内相单位体积内的分子数; N_w 为外相单位体积内的分子数; r_n 为分子间距离; A 为固体颗粒的表面积。根据(6)式就单个颗粒而言,当颗粒粒度减小时,内相单位体积内的分子数和固体颗粒的表面积减小,而外相单位体积内的分子数增加,从而表面张力减小。这似乎与实验结果相矛盾。但根据(6)式的分析未考虑到颗粒的表面积效应,如果考虑到颗粒的效应,则小粒度颗粒体系的

总表面张力比粗颗粒体系的大^[9]。

从表 1 还可见,NC 表面张力随其氮含量逐渐减少而增大,且其极性分量 γ^p 对其表面张力贡献较大。NC 的表面张力变化可能与 NC 中羟基数量的增加有关。随着 NC 中氮含量减少,NC 中羟基数量增加,使 NC 分子内和分子间形成了更多的氢键;氢键数量的增加使其表层的分子受到来自内层 NC 的更大作用力,从而导致其表面张力增大。

2.2 NC 与固体填料之间的界面张力

NC 与 Al、RDX 和 HMX 之间界面张力 γ_{sl} 的计算值见表 2。

表 2 不同硝化棉与固体填料间的界面张力

Table 2 Interfacial tension between different NC and solid fillers

样品名称	$\gamma_{sl}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$							
	E-HMX	H-HMX	1-Al	2-Al	3-Al	4-Al	E-RDX	H-RDX
1-NC	24.87	30.34	8.97	8.20	5.99	6.35	19.02	21.73
2-NC	23.10	28.26	7.48	7.05	5.31	6.30	16.82	20.47
3-NC	20.15	25.18	8.23	8.19	6.65	8.19	11.95	14.5

从表 2 可知,RDX、HMX 和 NC 之间的界面张力随 RDX、HMX 粒度的减小而逐渐减小;而 Al 粉和 NC 间界面张力(除个别数据有偏差外)随 Al 粉粒度减小而逐渐增大,且 Al 与 NC 间的界面张力均明显小于 RDX、HMX 与 NC 间的界面张力。比较氮含量不同的 NC 和填料之间的界面张力可以发现,3-NC 与 RDX 或 HMX 间的界面张力随 NC 氮含量的减小而减小。

NC 与 RDX 或 HMX 之间的吸引作用力主要来自 RDX 或 HMX 分子中的硝基($-\text{NO}_2$)与 NC 的羟

基($-\text{OH}$)之间的氢键。RDX 或 HMX 粒度越小,单位质量的 RDX 或 HMX 表面层分子数越大,NC 与 RDX 或 HMX 之间的氢键作用就越强;同时 NC 氮含量越小,NC 分子中羟基数量越多,氢键作用也越强。因而 RDX、HMX 与 NC 之间的界面张力随 RDX、HMX 粒度的减小,或 NC 氮含量的减小而减小。

2.3 NC 及固体填料间的黏附功

不同 NC 与固体填料的黏附功(W_a)的计算结果见表 3。

表 3 不同 NC 与固体填料间的黏附功

Table 3 Adhesion work between different NC and solid fillers

样品	$W_a/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$							
	E-HMX	H-HMX	1-Al	2-Al	3-Al	4-Al	E-RDX	H-RDX
1-NC	39.91	38.56	62.94	56.94	54.21	45.87	36.44	35.84
2-NC	43.53	42.48	66.28	59.93	56.74	47.76	41.49	38.95
3-NC	46.20	45.08	70.36	63.62	60.24	50.71	44.04	41.34

由表 3 可知,NC 与同一固体填料间的黏附功随填料粒度的减小而增大;同时 NC 与相同填料间的黏附功随 NC 含氮量减小而增大;且 NC 与 Al 粉之间的黏附功明显大于 NC 与 RDX 或 HMX 间的黏附功。

NC 与 RDX 或 HMX 之间的界面黏接的作用力主要来自氢键^[10],氢键作用越强,则 NC 与 RDX 或 HMX 之间的黏附功越大。当 RDX 或 HMX 粒

度减小,其比表面积增大,单位质量的 RDX 或 HMX 表面上的硝基基团增加,使 RDX 或 HMX 与 NC 之间氢键作用越强,宏观上表现为 NC 与 RDX 或 HMX 填料间的黏附功随填料粒度的减小而增大。当 NC 含氮量减小时,其羟基量相对增加,也可使 RDX 或 HMX 与 NC 之间的氢键作用增强,进而使 NC 与 RDX 或 HMX 填料间的黏附功增大。

而 Al 粉表面有致密的 Al_2O_3 薄膜, 可与 NC 上的羟基形成氢键; 且 Al 粉粒度较小, 氢键作用越强, 因而粒度较小的 Al 与 NC 之间的黏附功较大。

表 4 3 种氮含量 NC 在固体填料上的铺展系数(φ_s)

Table 4 Spreading coefficient (φ_s) of NC with different content of nitrogen on solid fillers surface

样品	$\varphi_s / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$							
	H-HMX	E-HMX	1-Al	2-Al	3-Al	4-Al	E-RDX	H-RDX
1-NC	-25.54	-27.13	-9.17	-15.11	-17.84	-26.19	-29.56	-28.98
2-NC	-32.22	-33.27	-9.47	-15.82	-19.02	-34.26	-36.81	-35.22
3-NC	-39.21	-40.32	-15.05	-21.79	-25.18	-34.71	-41.37	-44.07

由表 4 可知, 3 种氮含量的 NC 在各种填料上的铺展系数均小于 0, 据此推断 NC 在各种固体填料上均不能自发进行铺展; 根据动力学原理分析, 要实现 NC 在填料上的铺展, 必须借助于外力, 如加热、搅拌等。在推进剂制备过程中这一铺展过程通常采用加热方式实现。同时从表 4 还可见, NC 氮含量越小, 越有利于 NC 在填料表面铺展。

表 5 推进剂配方及其抗拉强度

Table 5 Formulations of propellants and its tensile strength

样品	$w / \%$				σ_m / MPa	
	NC	RDX	Al	其他	+20°C	+50°C
1	15(1-NC)	45(E-RDX)	5(2-Al)	35	0.312	0.161
2	15(2-NC)	45(E-RDX)	5(2-Al)	35	0.429	0.211
3	15(3-NC)	45(E-RDX)	5(2-Al)	35	0.732	0.324
4	15(3-NC)	45(H-RDX)	5(2-Al)	35	0.726	0.319
5	15(3-NC)	45(H-RDX)	5(1-Al)	35	0.740	0.327
6	15(3-NC)	45(H-RDX)	5(3-Al)	35	0.714	0.311
7	15(3-NC)	45(H-RDX)	5(4-sAl)	35	0.697	0.302

从表 5 可见, 当推进剂其他组分相同时, 黏结剂为 3-NC 的 CMDDB 推进剂在 20°C 和 50°C 的抗拉强度最大, 黏结剂为 2-NC 的 CMDDB 推进剂次之, 黏结剂为 1-NC 的 CMDDB 推进剂最小; 而含 E-RDX 的 CMDDB 推进剂在 20°C 和 50°C 的抗拉强度大于含 H-RDX 的 CMDDB 推进剂。此外, 随着 Al 粒度的逐渐减小, 推进剂在 20°C 和 50°C 的抗拉强度逐渐提高。

对比表 4 和表 5 的界面张力、黏附功和推进剂力学性能可发现, 当推进剂配方中黏结剂为 3-NC、填料为小粒度的 RDX 和 Al 时, 因黏结剂与填料之间黏附功大且黏结剂能较好地浸润填料, 即黏结剂与填料之间的 W_a 较大而 γ_{sl} 较小, 此时 CMDDB 推进剂具有较大的最大抗拉强度; 当黏结剂为 1-NC 且填料粒度较大时, 黏结剂与填料界面之间的黏结强

2.4 不同 NC 在固体填料上的铺展系数

3 种氮含量 NC 在固体填料上铺展系数的计算, 结果见表 4。

2.5 表面和界面性能对推进剂力学性能的影响

本研究设计了一组高固体含量 CMDDB 推进剂配方, 其组成为(质量分数): NC15%, NG30%, RDX45%, Al5%, 其他 5%。以该配方为基础, 改变 NC 种类或 RDX 粒度或 Al 粒度, 研究了推进剂表面和界面性能对推进剂力学性能的影响, 结果见表 5。

度低, 且黏结剂不能很好地浸润填料, 即黏结剂与填料之间的 W_a 较小而 γ_{sl} 较大, 此时推进剂最大抗拉强度较差。以上分析表明, 黏结剂与填料间的表面和界面性能对推进剂力学性能有较大影响。

3 结 论

(1) RDX 和 HMX 的表面张力随其粒度的减小而降低; Al 粉的表面张力随其粒度的减小而逐渐增大。RDX 或 HMX 与 NC 之间的界面张力随 RDX 和 HMX 粒度的减小或 NC 含氮量的减小而降低, 但 Al 粉与 NC 间的界面张力随 Al 粉粒度减小而逐渐增大; 且 Al 与 NC 间的界面张力均小于 RDX 和 HMX 与 NC 间的界面张力。

(2) NC 与固体填料间的黏附功随填料之粒度

减小或 NC 含氮量的减小而增大,但 NC 与 Al 粉之间的黏附功明显大于 NC 与 RDX 或 HMX 之间的黏附功。不同的 NC 均不能在各种固体填料上自发进行铺展。

(3)推进剂的表面和界面性能对其力学性能有较大影响;当黏结剂 NC 与填料之间的 W_a 值较大而 γ_{sl} 值较小时,推进剂抗拉强度较大。

参考文献

- [1] 张晓宏,赵风起,谭惠民.用键合剂改善硝胺 CMDB 推进剂的力学性能[J].火炸药学报,2005,28(2):1-5,54.
ZHANG Xiao-hong, ZHAO Feng-qi, TAN Hui-min. Improving mechanical property of CMDB propellant containing nitramine with bonding agent[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(2): 1-5, 54.
- [2] 樊学忠,李吉祯,刘小刚.新型固体推进剂研究现状和发展趋势[C]//2008 年火炸药学术研讨会论文集.北京:中国兵工学会,2008:307-312.
FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, LIU Xiao-gang. Status and trend of new solid propellants[C]//2008 Collection of Science Symposium on Explosive and Dynamite, Beijing: China Ordnance Society, 2008: 307-312.
- [3] 王晗,樊学忠,刘小刚,等.浇铸型高能 CMDB 推进剂力学性能研究[J].含能材料,2010,18(1):88-92.
WANG Han, FAN Xue-zhong, LIU Xiao-gang, et al. Study on mechanical properties of casting high energy composite modified double-base propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(1): 88-92.
- [4] Sciammarella C A. Investigation of damage in solid propellants[C]//Fifth International Conference in Composites Engineering. Hong Kong: Joint Publishing Co. Ltd, 1998: 779-780.
- [5] 张兴高,张炜,芦伟,等.HTPB 推进剂填料/基体界面黏结性能老化特性研究[J].含能材料,2009,17(3): 269-273.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, LU Wei, et al. Aging characteristics of interfacial adhesive property of filler/binder matrix for HTPB propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(3): 269-273.
- [6] 吴人杰.高聚物的表面与界面[M].北京:科学出版社,1998.
- [7] 杜磊,邓剑如,李洪旭.表界面化学原理在复合固体推进剂中的应用[J].推进技术,2000,21(1):64-66.
DU lei, DENG Jian-ru, LI Hong-xu. Application of surface and interface chemistry principles to solid propellant[J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(1): 64-66.
- [8] 顾惕人,朱步瑶,李外郎,等.表面化学[M].北京:科学出版社,2001.
- [9] 马东旭,王晶禹.超细 HMX 的表面能研究[J].山西化工,2009,29(3):17-18.
MA Dong-xu, WANG Jing-yu. Study on the surface energy of ultrafine HMX[J]. Shanxi Chemical Industry, 2009, 29(3): 17-18.
- [10] 郭子成,罗青枝,荣杰.润湿现象和毛细现象的热力学描述[J].大学物理,2000,19(6):19-21.
GUO Zi-cheng, LUO Qing-zhi, RONG Jie. Thermodynamic description of wetting phenomena and capillarity[J]. College Physics, 2000, 19(6): 19-21.

书 讯

《含能材料及相关物手册》出版

由田德余、赵风起、刘剑洪主编的《含能材料及相关物手册》已于 2011 年 11 月出版。它是首次出版的一本大型含能材料性能数据大全,该手册给出了含能材料化合物的中英文名称、中英文别名、化学式、结构式、CAS 号、密度、熔点、沸点、闪点、生成焓、燃烧热、比热容、吉布斯自由能、爆速、爆热、比容、爆压、爆发点、分解温度、真空安定性、撞(冲)击感度、摩擦感度、静电火花感度、外观、毒性、用途、储存运输条件等 40 多项数据和说明,尤其是生成焓数据比较全,列出了不同文献的生成焓数据,这些数据是航天、航空、兵器、化工、冶金等行业常用的性能数据,对推进剂、发射药、炸药的性能计算以及化工、冶炼过程热力学计算都是必不可少的重要数据。

该手册信息量大、数据齐全、编排合理,有中英文名称(含别名)、化学式索引,查找快捷、使用方便。

本手册对从事化学、化工及含能材料科研、教学和生产的师生、科技工作者将会有重要的使用价值,值得收藏,它对含能材料事业的发展将会起到积极的促进和推动作用。

该手册由国防工业出版社出版,书号为 978-7-118-07785-8,全书 447 页。