

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.06.006

# 阴离子羧甲基淀粉钠对模压可燃药筒性能的改进<sup>\*</sup>

李忠山<sup>①</sup>  胡义文<sup>②</sup>  孟  勇<sup>①</sup>  田书春<sup>①</sup>  
①西安北方惠安化学工业有限公司(陕西西安,710302)  
②南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

**[摘  要]**  为提高可燃药筒中二氧化钛填料的留着率,在配方中引入阴离子羧甲基淀粉钠(CMS),试制了两个可燃药筒样品,并进行了浆料固体填料分散情况、药筒力学性能和燃烧性能的测试研究。结果表明:对比传统可燃药筒,添加质量分数为1%的阴离子CMS的试样中,二氧化钛填料的留着率、抗拉强度和燃烧结束时间分别提高了50.0%、32.3%和106.1%,最大压力梯度降低了63.2%。说明阴离子CMS显著提高了二氧化钛填料的留着率,达到了降低可燃药筒燃速的目的。

**[关键词]**  可燃药筒;羧甲基淀粉钠;力学性能;填料留着率;燃速

**[分类号]**  TQ565

## Performance Improvement of Molded Combustible Cartridge Cases by Addition of Anionic Sodium Carboxymethyl Starch

LI Zhongshan<sup>①</sup>, HU Yiwen<sup>②</sup>, MENG Yong<sup>①</sup>, TIAN Shuchun<sup>①</sup>  
① Xi'an North Huian Chemical Industries Co., Ltd. (Shaanxi Xi'an, 710302)  
② School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

**[ABSTRACT]**  In order to improve retention rate of TiO<sub>2</sub> filler in molded combustible cartridge cases, anionic sodium carboxymethyl starch (CMS) was added in the formulas, and two combustible cartridge samples were prepared. Dispersion of TiO<sub>2</sub> filler in the slurry, mechanical properties and combustion performance of the molded combustible cartridge cases were tested. Results show that the retention rate of TiO<sub>2</sub> filler, tensile strength and burning-off time, in the formulation with 1% weigh ratio of anionic CMS, are increased by 50.0%, 32.3%, and 106.1% respectively, compared to those of traditional samples. Moreover, the maximum pressure gradient is reduced by 63.2%. These indicate that the addition of anionic CMS could significantly improve retention rate of TiO<sub>2</sub> filler, enabling to reduce the burning rate of molded combustible cartridge cases.

**[KEYWORDS]**  combustible cartridge cases; sodium carboxymethyl starch (CMS); mechanical characteristic; retention rate of the filler; burning rate

### 引言

随着高膛压、高初速武器的发展,对可燃药筒的燃烧性能和力学性能提出了更高的技术要求<sup>[1-3]</sup>。模压可燃药筒为纤维多孔结构特征,其燃速约为发射药的6倍以上,燃速过快,将导致发射装药最大膛压升高,不利于发射装药弹道效率的提升;目前,已在某125发射装药中予以证实<sup>[4-5]</sup>。在保证燃烧完

全性的同时,合理降低燃速的研究十分必要<sup>[6-9]</sup>。模压可燃药筒中引入金红石型二氧化钛固体填料,不仅可有效降低可燃药筒燃速及燃烧平均活度,而且可有效配合发射装药提高防烧蚀性能,这一特点已在某模块可燃容器发射装药中得到广泛应用<sup>[10-11]</sup>。然而,在可燃药筒样品试制中,固体填料二氧化钛通过搅拌方式分散在物料浆液中,仅少部分吸附至硝化纤维素纤维束和木浆纤维素纤维束上,在物料抽滤制坯及模压成型过程中,超细的填料二氧化钛易

<sup>\*</sup> 收稿日期:2017-03-23  
作者简介:李忠山(1976-),男,高级工程师,研究方向为可燃军械元器件技术。E-mail:cnphper@sohu.com  
通信作者:田书春(1967-),男,高级工程师,研究方向为发射装药和可燃军械元器件技术。E-mail:tshch845@sohu.com

随浆液流失。此外,浆料长时间静置也容易出现固体填料沉降,最终影响产品的稳定性。提高二氧化钛的留着率及其浆料的稳定性,一直是可燃药筒配方和工艺研究的技术难题<sup>[12]</sup>。

羧甲基淀粉钠(CMS)是一种羧甲基醚化的变性淀粉,具有增稠、悬浮、分散、乳化、黏结、保水、保护胶体等多种性能,广泛应用于造纸行业<sup>[13-14]</sup>。将CMS作为稳定剂加入到可燃药筒浆料中,可起到增稠黏结作用,提高二氧化钛的驻留和浆料助滤的效果<sup>[15]</sup>。目前,国外可燃药筒的研究中已有使用阳离子淀粉的相关报道<sup>[16]</sup>。基于此,本研究中,通过在某模压可燃药筒配方体系中引入阴离子CMS,分析其对填料二氧化钛留着率以及可燃药筒燃烧性能和力学性能的影响,以期可为可燃药筒配方与工艺性能的研究提供参考。

1 试验过程

1.1 材料

硝化棉(含氮质量分数12.5%)、硫酸盐木浆纸、树脂黏结剂、二苯胺,西安北方惠安化学工业有限公司;金红石型二氧化钛(TiO<sub>2</sub>),平均粒径0.18 μm,四川龙蟒化工有限公司;阴离子CMS,可取代度0.32,西安北方惠安化学工业有限公司。

1.2 可燃药筒的制备

采用抽滤模压工艺制备可燃药筒,其工艺主要为制浆、真空抽滤湿坯及压制固化成型3部分。首先将硫酸盐木浆纸在粉碎釜中粉碎成浆液,并与硝化棉、树脂黏结剂、水等搅拌均匀,制成一定浓度的浆液。然后再将阴离子CMS配成质量分数10%的水溶液,缓慢加入二氧化钛填料,快速搅拌均匀后与配料浆液混合。最后,用多孔模抽吸头在浆液中进行真空抽滤制得湿坯,经过热模压固化工序后,真空干燥得到成型可燃药筒制品。制备的样品N-0中, $m(\text{硝化棉}):m(\text{硫酸盐木浆纸}):m(\text{黏结剂及添加剂}):m(\text{二氧化钛})=68.0:12.5:14.5:5.0$ ;而样品N-1中, $m(\text{硝化棉}):m(\text{硫酸盐木浆纸}):m(\text{黏结剂及添加剂}):m(\text{二氧化钛}):m(\text{CMS})=68.0:12.5:14.5:5.0:1.0$ 。

1.3 性能测试

固体填料分散情况:使用基恩士VHX-700FC超景深三维显微系统观察浆料中固体填料的分散情况。浆料混合均匀后,取料液液滴进行固体填料分散情况观测。

密度:以密度瓶法测量可燃药筒的密度。测试温度(25±2)℃,密度瓶内径35 mm,高60 mm,读数管100 mL,刻度范围50 mL,分度值0.1 mL,试样尺寸25 mm×25 mm,取4块试样浸入70~90℃石蜡包覆。

二氧化钛留着率:通过灼烧法测定可燃药筒中二氧化钛含量,其结果在原浆料配方中二氧化钛含量的占比即为二氧化钛留着率。

压缩力:从药筒中部切取50 mm长的圆环,上下截面平整,测试温度(25±2)℃,加载速度20 mm/min。试样破坏时的载荷值即为压缩力,每个试样测试3次,取平均值。

抗拉强度:从药筒试样中部切取120 mm长的圆环,按ASTM1708—1995标准裁剪成哑铃状,进行抗拉强度测试,测试温度为(25±2)℃,拉伸速度为10 mm/min。测试方法依据GJB5472.3—2005,每个试样测试3次,取平均值。

密闭爆发器试验:利用密闭爆发器测试可燃药筒的燃烧特性。密闭爆发器体积为700 mL,2号硝化棉为点火药,点火压力10 MPa,常温测试。试验方法依据GJB5472.9—2005,数据采集采用瑞士Kistler 6215-A1传感器的拓扑UDAQ20612采集系统,药筒试样为高度150 mm的C形环。

2 结果与讨论

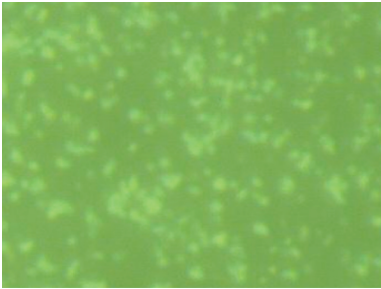
2.1 浆液中固体填料分散情况

物料配置完毕后,取浆液液滴在超景深三维显微系统下观测固体填料二氧化钛在浆液中的分散情况,观测结果如图1所示。

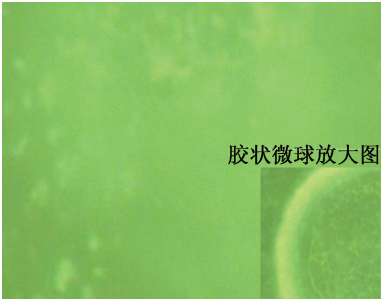
图1(a)中,超细二氧化钛分散在N-0浆液中,仅少部分附着在木质纤维束和硝化纤维束上,绝大多数游离在浆料的水溶液中。而在图1(b)中,阴离子CMS在N-1浆液中分散为直径约19~23 μm的胶体状溶球,白色发亮的固体填料二氧化钛大部分吸附在溶球表面,少部分游离在浆液水中,仅少部分附着在木质纤维束和硝化纤维束上。此外,取部分料液静置1 h后观测,N-0配方浆液中白色二氧化钛填料出现沉降底部情况;N-1配方浆液均匀稳定,未出现分离及底部沉降的情况,且形成溶球直径远大于固体填料粒径,有利于固体填料在抽滤制坯和模压成型试制过程中的留着,阴离子CMS起到了分散和悬浮固体填料的作用。

2.2 二氧化钛留着率

进一步通过灼烧法测定可燃药筒中二氧化钛含



(a) N-0 浆液



(b) N-1 浆液

图 1 固体填料二氧化钛在可燃药筒浆液中的分散情况

Fig. 1 Dispersion of TiO<sub>2</sub> filler in the slurry of molded combustible cartridge cases

量及留着率,其结果列于表 1。由表 1 可见,N-0 配方中,二氧化钛质量分数 2.47%,留着率为 49.4%;N-1 配方中,二氧化钛质量分数 4.97%,留着率为 99.4%。N-1 配方固体填料留着率较 N-0 配方提高了 50.0%。由此可见,阴离子 CMS 对可燃药筒浆料中二氧化钛填料的留着效果显著。

表 1 可燃药筒中二氧化钛的留着率

Tab. 1 Retention rate of TiO <sub>2</sub> filler in molded combustible cartridge cases			%
试样	N-0	N-1	
二氧化钛质量分数	2.47	4.97	
留着率	49.4	99.4	

2.3 物理性质

对两种可燃药筒分别进行密度、压缩和拉伸测试,其结果见表 2。表 2 中, $G$  为压缩力; $\sigma_m$  为抗拉强度; $\varepsilon_b$  为延伸率。从表 2 中可见,两个药筒密度基本一致。N-1 可燃药筒的压缩力和抗拉强度较 N-0 有所提高,其中:压缩力提高 9.0%;抗拉强度提高 32.2%。但是延伸性存在下降的现象,延伸率下降了 18.2%。这是由于阴离子 CMS 提高了可燃药筒中超细二氧化钛粉料的含量,而二氧化钛粉料可以对药筒起到增强作用,从而使得压缩力和抗拉强度

表 2 可燃药筒的力学性能

Tab. 2 Mechanical property of combustible cartridge cases

试样	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$G/\text{kN}$	$\sigma_m/\text{MPa}$	$\varepsilon_b/\%$
N-0	1.10	11.92	33.2	4.4
N-1	1.14	12.99	43.9	3.6

得到改善。

2.4 燃烧性能

使用密闭爆发器研究两种可燃药筒的定容燃烧特性,装填密度  $0.20 \text{ g/cm}^3$ ,点火压强 10 MPa。两种可燃药筒在常温下的测试结果分别见图 2、图 3 及图 4。

图 2 中,扣除掉点火压强 10 MPa 后,两个可燃药筒的最大压强较为接近,而浆料中添加了阴离子 CMS 的 N-1 试样燃烧结束时间明显得到延长。

图 3 中, $B = p/p_m$ ,表示反应的相对压力,  $(dp/dt)-B$  曲线反应了药筒燃气生成速率。由于可燃药筒为多孔结构,燃面较大,以致于初期的燃气生成速率迅速增加,达到最大值后又迅速降低,表现出渐减性燃烧的特点。相比于可燃药筒 N-0,N-1 试样的压

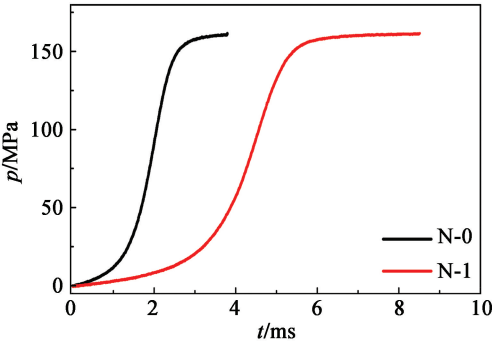


图 2 密闭爆发器试验  $p-t$  曲线

Fig. 2  $p-t$  curves of combustible cartridge cases in the closed bomb

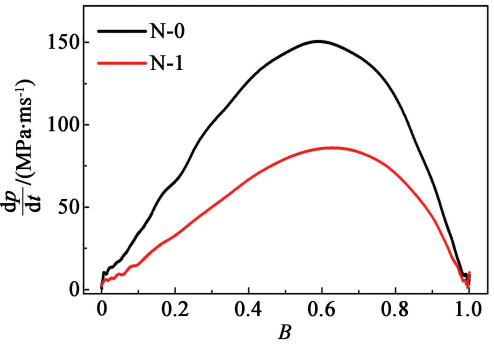


图 3 密闭爆发器试验  $(dp/dt)-B$  曲线

Fig. 3  $dp/dt-B$  curves of combustible cartridge cases in the closed bomb

力梯度较小,其燃气生成速率明显降低。

图 4 为可燃药筒的动态活度曲线, $L_{cp}$ 即为燃烧活度。在  $B$  较小时,可观察到可燃药筒的  $L_{cp}$  强烈波动且数值较高,这主要是点火过程中点火药包剧烈燃烧所致。而后,两个药筒试样的  $L_{cp}$  曲线趋于平缓,数值达到最大并保持基本稳定,说明两个可燃药筒试样燃烧阶段燃烧稳定。

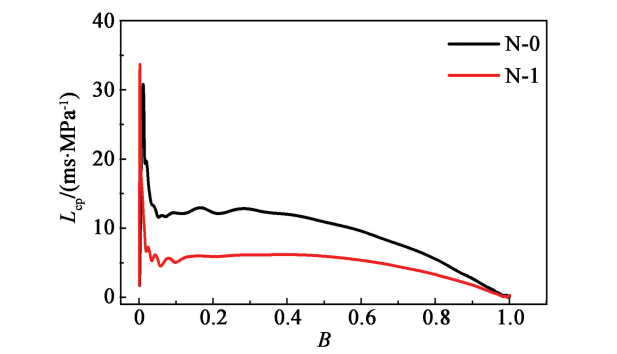


图 4 密闭爆发器试验  $L_{cp}$ - $B$  曲线

Fig. 4  $L_{cp}$ - $B$  curves of combustible cartridge cases in the closed bomb

常温燃烧性能数值结果列于表 3。表 3 中, $f_v$  为火力药力; $p_{max}$  为燃烧最大压强; $t$  为燃烧结束点时间; $(dp/dt)_{max}$  为最大压力梯度。从表 4 中可见,与可燃药筒 N-0 相比,试样 N-1 的燃烧结束时间提高了 106.1%,最大压力梯度降低了 63.2%。这主要是由于 N-1 配方中阴离子 CMS 提高了降燃速剂二氧化钛的留着率,从而有效延长了燃烧结束点时间,降低了可燃药筒的压力梯度,从而达到合理降低可燃药筒燃速的目的。

表 3 可燃药筒密闭爆发器的测试结果

Tab. 3 Test results of combustible cartridge case in the closed bomb

样品	$f_v /$ ( $J \cdot g^{-1}$ )	$p_{max} /$ MPa	$t /$ ms	$(dp/dt)_{max} /$ ( $MPa \cdot ms^{-1}$ )
N-0	642.8	161.80	4.13	40.8
N-1	673.4	161.65	8.51	15.0

3 结论

引入质量分数 1% 的阴离子 CMS,对提升可燃药筒中固体填料二氧化钛的留着率效果显著,并能部分提高可燃药筒力学强度,有效延长燃烧结束点时间,降低可燃药筒的压力梯度,达到合理降低可燃药筒燃速的目的。

参 考 文 献

[1] 白汉德. 可燃药筒的发展[J]. 兵器知识,1999(6):7-8.

[2] XIAO L Q, ZOU W W, LI Y, et al. Fractal dimension of pore structure of combustible cartridge cases [J]. Journal of China Ordnance, 2012, 8(2): 109-113.

[3] 邹伟伟,郝晓琴,张志勇,等. 小口径模压可燃药筒的结构与性能[J]. 火炸药学报,2015,38(4):80-85.

ZOU W W, HAO X Q, ZHANG Z Y, et al. Structure and performance of small-bored industries molded combustible cartridge case[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2015, 38(4): 80-85.

[4] 李煜. 纤维改性可燃药筒的制备与性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2010.

LI Y. Preparation and properties of modified combustible cartridge cases by fibers[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.

[5] 郑启龙,邹伟伟,赵振宇,等. 小口径模压可燃药筒能量性能及燃烧性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2014,37(2):38-41.

ZHENG Q L, ZOU W W, ZHAO Z Y, et al. Energy performance and combustion performance of small-bore molded combustible cartridge case [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2014, 37(2): 38-41.

[6] 邹伟伟,郝晓琴,张志勇,等. 小口径可燃药筒及装药的燃烧性能研究[J]. 兵工学报,2015,36(8):1423-1429.

ZOU W W, HAO X Q, ZHANG Z Y, et al. Research on combustion performance of small-bore molded combustible cartridge case and charge[J]. Acta Armamentarii, 2015, 36(8): 1423-1429.

[7] 李煜,赵成文,郭德惠,等. 可燃药筒的定容燃烧特性[J]. 火炸药学报,2009,32(4):75-79.

LI Y, ZHAO C W, GUO D H, et al. Constant-volume combustion properties of combustible cartridge case [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(4): 75-79.

[8] 李煜,郭德惠,赵成文,等. 新型含能纤维可燃药筒性能研究[J]. 含能材料,2009,17(3):334-338.

LI Y, GUO D H, ZHAO C W, et al. Characterization of combustible cartridge cases enhanced by novel energetic fibers [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(3): 334-338.

[9] 裔璐,堵平,刘琼. 一种新型可燃药盒的特性研究[J]. 含能材料,2016,24(10):990-994.

YI L, DU P, LIU Q. Characteristis of a kind of new combustible cartridge case[J]. Chinese Journal of Energetic

Materials, 2016, 24(10): 990-994.

[10] 邹伟伟. 25 mm 模压可燃药筒的制备与性能研究 [D]. 南京:南京理工大学,2013.

ZOU W W. Preparation and properties of 25 mm modified combustible cartridge cases [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

[11] 朱绪强,李德才,王龙,等. 小口径药筒轻量化及其工艺[J]. 兵工自动化,2013,32(1):81-83.

ZHU X Q, LI D C, WANG L, et al. Lightweight of small caliber cartridge case and technological process [J]. Ordnance Industry Automation, 2013, 32(1): 81-83.

[12] 赵毅. 高能发射药的力学性能和刚性模块装药研究 [D]. 南京:南京理工大学,2004.

ZHAO Y. Study of mechanical performance of the high-energy propellant and rigid modular charge [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.

[13] 胡永明. 纸机湿部添加羧甲基淀粉钠对纸张强度的影响[J]. 纸和造纸,2014,33(7):14-16.

HU Y M. Impact of adding sodium carboxymethyl starch in wet end paper strength[J]. Paper and Paper Making, 2014, 33(7): 14-16.

[14] 李雪晶,马嘶鸣,赵景峰,等. 高粘度羧甲基淀粉钠的应用和市场前景[J]. 化工进展,2002,21(7):511-513.

LI X J, MA S M, ZHAO J F, et al. Application and market trend of high viscosity carboxy methyl starch sodium[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2002,21(7):511-513.

[15] 江雄知,崔丽丽,李和平. 羧甲基淀粉钠的合成与应用研究进展[J]. 精细与专用化学品,2008,16(17): 23-26.

JIANG X Z, CUI L L, LI H P. Progress on the synthesis and application research of sodium carboxymethyl starch [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2008, 16 (17): 23-26.

[16] HAIDER M, HUBER A, KÜCHLER A, et al. Method for producing a combustible cartridge case for cartridge ammunition;US6910422 [P]. 2005-06-28.

声 明

1、本刊对发表的文章拥有出版电子版、网络版版权,并拥有与其他网站交换信息的权利。本刊支付的稿酬已包含以上费用。

2、本刊文章版权所有,未经书面许可,不得以任何形式转载。

《爆破器材》编辑部