

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.03.005

# 新型黏结剂和水性交联剂在模压可燃药筒中的应用\*

田书春<sup>①②</sup>  周伟良<sup>②</sup>  李忠山<sup>①</sup>  周晓红<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]  为提高模压可燃药筒的力学强度,同时改善其燃尽性,于某定型号产品配方基础上试制了含新型黏结剂CK及水性交联剂DZ的新型模压可燃药筒,并对黏结剂与交联剂配比、试样力学强度及燃烧性能等进行了研究。结果表明,黏结剂CK和交联剂DZ优化配比后的质量分数分别为12.0%和1.5%;新型模压可燃药筒抗拉强度和最大伸长率可达到36.7 MPa和7.0%,较传统试样分别提高了46.2%和42.9%;燃烧后,烘前及烘后平均残渣质量分别降低了55.07%和64.07%;此外,上炮试验中,射击后火炮膛内也无影响装填的残渣。新型黏结剂CK和水性交联剂DZ的引入有效地提高了模压可燃药筒的力学强度及韧性,且燃尽性也有所改善。

[关键词]  模压可燃药筒;力学强度;黏结剂CK;水性交联剂

[分类号]  TQ565;TJ55

## Application of a New Adhesive and a Waterborne Cross-linking Agent in Molded Combustible Cartridge Cases

TIAN Shuchun<sup>①②</sup>, ZHOU Weiliang<sup>②</sup>, LI Zhongshan<sup>①</sup>, ZHOU Xiaohong<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 mechanical strength and burning-off property of molded combustible cartridge cases, a new adhesive CK and a waterborne cross-linking agent DZ were added in to develop new formulation of the molded combustible cartridge cases. Optimum mass ratio of CK and DZ, mechanical strength and combustion performance were investigated. Results show that the optimum mass fraction of adhesive and cross-linking are 12.0% and 1.5%, respectively. Mechanical strength and elongation can reach to 36.7 MPa and 7.0%, which increase by 46.2% and 42.9% when compared to traditional samples. After combustion, the average residues before and after drying are decreased by 55.07% and 64.07%, respectively. Furthermore, there is no visible residue in the gun chamber after shooting on the gun test. These results indicate that the addition of the new adhesive CK and the waterborne cross-linking agent DZ significantly improve the mechanical strength, tenacity and burning-off property of molded combustible cartridge cases.

[KEYWORDS]  molded combustible cartridge cases; mechanical strength; adhesive CK; waterborne cross-linking agent

## 引言

作为发射装药的容器以及配套附件,可燃药筒可以在射击后自行消失,给勤务使用带来方便,更能提供发射过程中的部分能量,在一定程度上提高和改善火炮的弹道性能<sup>[1-3]</sup>。随着军方对武器高威力、远射程等要求的提出,弹药系统的研发不可避免地需要提高弹重、增加装药量,可燃药筒面临强度性能

的严峻考验<sup>[4-5]</sup>。此外,在一些低膛压类武器中(例如炮射导弹等),对可燃药筒更有着双重要求,不仅要求高强度,更要求在低压下洁净燃烧<sup>[6]</sup>。面对强度和燃烧性能日益提升的需求,同时提高这两个相互制约的性能是当前可燃药筒研究的重点<sup>[7-9]</sup>。

黏结剂作为可燃药筒配方的关键材料之一,对可燃药筒强度和燃烧性能有着至关重要的作用<sup>[10-12]</sup>。传统可燃药筒的强度是通过纤维本身的缠绕和黏结剂分子间的物理黏结作用来实现的。要

\* 收稿日期:2017-11-22  
作者简介:田书春(1967-),男,研究员级高工,主要从事发射装药和可燃药械元器件技术的研究。E-mail: tshch845@sohu.com

提升力学强度,一般要增加木质纤维和黏结剂的含量;而需氧燃烧物质的增加,就会导致可燃药筒燃速降低、燃尽性变差。随着材料科学的发展,大量新型有机材料和高分子材料被应用于造纸行业,极大地提高了纸类的强度和韧性等性能<sup>[13-14]</sup>。这也为使用相似原材料及生产工艺的模压可燃药筒配方的改进提供了诸多借鉴之处。新型黏结剂 CK 具有良好的流动性,可在水溶液中均匀分散,其溶液 pH≥7,高温下可快速与纤维材料黏合,具有良好的成膜性和黏结性,非常适合作为模压可燃药筒的黏结剂<sup>[15]</sup>。而引入交联剂体系可以在不增加黏结剂比例的情况下,通过交联剂与黏结剂的羧基(—COOH)和纤维的羟基(—OH)进行分子间的交联组合,提高模压可燃药筒的力学性能。

基于此,在模压可燃药筒配方中引入新型黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ,在对黏结剂与交联剂配比优化后,通过模压工艺在某定型号产品配方的基础上试制了含该黏结剂及交联剂的新型模压可燃药筒。并分析其对模压可燃药筒力学强度和燃烧性能的影响,以期为模压可燃药筒的配方与性能研究提供参考。

# 1 实验过程

## 1.1 材料

硝化棉(氮的质量分数 12%)、硫酸盐木浆纸(α-纤维素的质量分数高于 95%)、聚醋酸乙烯酯纤维(固体质量分数高于 48%)、二苯胺,西安北方惠安化学工业有限公司。黏结剂 CK 为丁二烯、苯乙烯及少量羧酸生成的共聚物,实验室自制,25℃时 CK 的 pH 值及黏度分别为 7.0~9.0 和 100~350 mPa·s。DZ 为氮杂环型的水性交联剂,上海化学试剂有限公司,25℃时的 pH 值及黏度分别为 8.0~10.5 和 180~200 mPa·s。

## 1.2 模压可燃药筒的制备

采用抽滤模压工艺制备两组模压可燃药筒,样品配方见表 1。其中,新型模压可燃药筒 C2 使用黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 替代传统黏结剂聚醋酸乙烯酯纤维。

模压可燃药筒的抽滤模压工艺<sup>[16]</sup>主要包括制浆、真空抽滤湿坯及压制固化成型。首先,将硫酸盐木浆纸在粉碎釜中粉碎成浆液,并与硝化棉、黏结剂、分散成型助剂、水等一起混合,制成一定浓度的浆液;搅拌均匀后,用多孔模抽吸头在此浆液中进行真空抽滤制得湿坯;然后,将湿坯转入热模压制成型

表 1 模压可燃药筒配方(质量分数)

Tab.1 Formulation of molded combustible cartridge cases (mass fraction)

试样	硝化棉、硫酸盐木浆纸等组分	聚醋酸乙烯酯	新型黏结剂 CK	水性交联剂 DZ	%
C1	86.5	13.5	0	0	
C2	86.5	0	12.0	1.5	

固化工序,模温 130℃,蒸汽压 0.1~0.2 MPa,保压时间 5~7 min。将成型制品置于抽真空后的烘箱中干燥 6 h,温度为(60±5)℃。制品冷却至室温后,进行车加工及表面涂覆防水涂层处理,即得到产品。

## 1.3 性能表征

黏结剂与交联剂配比试验:搅拌均匀后的浆液,分相后观察滤液澄清度,以判断新型黏结剂 CK 及交联剂 DZ 在纤维上的沉降情况。此外,进一步通过化学耗氧量(COD)来表征滤液中黏结剂、交联剂等有效物质的流失情况,对黏结剂 CK 与交联剂 DZ 进行配比优化。

力学性能:从模压可燃药筒制品的中部位置切取直径 120 mm 的圆环,按 GJB5472.1—2005 裁剪成哑铃状,进行抗拉强度测试。测试温度为(25±2)℃,拉伸速率为 10 mm/min。测压缩力时,从药筒中部切取直径 50 mm 的圆环,上下截面平整,测试温度(25±2)℃,加载速率 20 mm/min,每个试样测试 3 次,求平均值<sup>[16-17]</sup>。

燃烧性能:通过密闭爆发器对模压可燃药筒进行装填密度为 0.12 g/cm<sup>3</sup> 的定容燃烧性能试验。密闭爆发器容积为 700 mL,点火药为 2<sup>#</sup>硝化棉(氮的质量分数 12%),试验温度为常温(25±2)℃,测试方法依据 GJB5472.9—2005。其中,烘前残渣质量为密闭爆发器试验后收集本体内的残渣质量;然后,将残渣放入烘箱,60℃烘干处理,不挥发残渣物质的质量即为烘后残渣质量;挥发分含量为残渣中可挥发物质的质量分数。

上炮试验:对某型号项目产品试制的样品,在口径 155 mm 的低膛压弹道炮上进行弹道性能和燃烧性能测试,验证膛内新型模压可燃药筒的燃尽性。

# 2 结果与讨论

## 2.1 配方试验

为观察不同配比的黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 等有效物质在硝化棉、硫酸盐木浆纸等纤维上的

沉降情况,按表 2 进行配方试验。室温下进行快速搅拌后,测试所有配方浆液 pH = 7,呈中性,满足抑制原料硝化棉分解的使用要求。停止搅拌后,浆液出现分层,下层为配方中硝化棉、硫酸盐木浆纸、黏结剂等有效组分,上层溶液澄清度较好,说明配方中黏结剂 CK 及交联剂 DZ 可在硝化棉、硫酸盐木浆纸等纤维上沉积。进一步通过 COD 方法分析上层清液中黏结剂、交联剂等有效物质的含量,来反映其在配方中的流失情况,优化黏结剂 CK 与交联剂 DZ 的配比。其中,COD 值越高,说明有效物质流失严重;反之,有效物质附着在纤维上,流失较少,利用率高。不同搅拌时间后滤液中 COD 值如表 2 所示。

表 2 模压可燃药筒配方(质量分数)及化学耗氧量

Tab. 2 Formulation of molded combustible cartridge cases (mass fraction) and the chemical oxygen demand (COD)

试样	硝化棉及木浆等组分/%	黏结剂 CK/%	交联剂 DZ/%	化学耗氧量/(mg · L <sup>-1</sup> )		
				1.0 h	1.5 h	2.0 h
M1	86.5	12.5	1.0	155	123	113
M2	86.5	12.0	1.5	102	101	101
M3	86.5	11.5	2.0	169	139	124
M4	86.5	11.0	2.5	178	174	164
M5	86.5	10.5	3.0	156	150	143

由表 2 可知,配方中黏结剂 CK 的质量分数为 12.0%、交联剂 DZ 质量分数为 1.5% 时,不同搅拌时间后滤液 COD 值较低,说明黏结剂、交联剂等有效物质流失量最少,利用率较高。参照该配方,以某定型产品的配方为基础进行可燃药筒样品试制,以新型黏结剂 CK 及交联剂 DZ 替代原定型产品的黏结剂。

试制中发现,加入新型黏结剂 CK 与交联剂 DZ 的配方,分相后下层料液均匀,混合相稳定,具有较好的工艺适应性。

2.2 力学性能

对试制的两种模压可燃药筒试样进行力学性能测试,其结果见表 3。由表 3 可知,应用黏结剂 CK 和交联剂 DZ 的新型模压可燃药筒试样 C2,其抗拉强度和伸长率分别达到 36.7 MPa 和 7.0%。较 C1 试样得到显著提高,其中,抗拉强度提高了 46.2%,断裂伸长率增加了 42.9%,而压缩力基本保持不变。这说明新型黏结剂 CK 及交联剂 DZ 的应用明显改善了模压可燃药筒产品的强度和韧性。对比 C1 中纤维素与聚醋酸乙烯酯纤维的物理黏结作用,

试样 C2 中交联剂 DZ 通过与纤维素上的羟基及黏结剂上的羧基反应,形成化学交联结构,从而明显改善模压可燃药筒的力学性能。

表 3 模压可燃药筒的力学性能

Tab. 3 Mechanical property of molded combustible cartridge cases

试样	压缩力/N	抗拉强度/MPa	伸长率/%
C1	14 914	25.1	4.9
C2	14 877	36.7	7.0

2.3 燃烧性能

利用密闭爆发器研究了两种模压可燃药筒的定容燃烧特性,点火压强为 10 MPa,装填密度为 0.12 g/cm<sup>3</sup>。两种模压可燃药筒燃烧性能参数见表 4。表 4 中,  $f_v$  为火药力;  $\alpha$  为余容;  $u$  为燃速;  $p_{\max}$  为燃烧最大压强;  $t$  为燃烧结束点时间。由表 4 可知,与模压可燃药筒 C1 相比,C2 的燃速明显下降,燃烧结束点时间得到大幅延长,最大压强降低,有助于配合发射装药通过可燃药筒燃速调控,达到降低膛压的目的;但是,其火药力也略有降低,降幅约为 2.3%。

表 4 模压可燃药筒密闭爆发器的测试结果

Tab. 4 Test result of combustion performance of molded combustible cartridge cases in closed bomb

试样	$f_v / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\alpha / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$u / (\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	$p_{\max} / \text{MPa}$	$t / \text{ms}$
C1	751.2	0.45	11.0	168.37	2.71
C2	733.9	0.46	2.0	158.05	6.56

表 5 为模压可燃药筒定容燃烧后的残渣质量。由表 5 可知,加入新型黏结剂 CK 及交联剂 DZ 的可燃药筒 C2,烘前及烘后残渣质量较 C1 明显减少,烘前及烘后平均残渣质量分别降低了 55.07% 和 64.07%。说明新型黏结剂 CK 及交联剂 DZ 的引入对模压可燃药筒试样的燃烧洁净性也有所提高。交联剂 DZ 与纤维素及黏结剂 CK 反应形成的交联网

表 5 模压可燃药筒定容燃烧残渣的测试结果

Tab. 5 Test result of combustion residue of molded combustible cartridge cases in constant volume

试样	烘前残渣质量/g	烘后残渣质量/g	挥发分质量分数/%
C1	5.18	1.96	62.21
	2.63	0.62	76.36
	4.12	1.79	56.47
C2	1.82	0.50	72.57
	1.74	0.40	76.97
	1.80	0.67	62.56



络结构,对比原有的聚醋酸乙烯酯沉降在纤维素的状态发生了变化,这可能有利于纤维素的燃烧,造成燃烧残渣质量降低。

此外,对新型模压可燃药筒进行了平行试验,其力学性能和燃烧性能稳定。

2.4 上炮试验

进一步在口径 155 mm 的弹道炮上对新型模压可燃药筒进行了两发射击试验,采用某型号项目燃尽性考核最严的 3 号装药,验证新配方体系的燃尽性,其具体弹道参数和燃尽性结果见表 6。

表 6 C2 试样弹道参数和燃尽性测试结果

Tab.6 Test result of ballistic parameters and burned-out performance of Sample C2

$v_0/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$p_m/\text{MPa}$	燃尽性
564.8	109.3	燃烧完全,膛内无残渣
569.3	113.3	燃烧完全,膛内无残渣

由表 6 可知,两发试验射击后火炮膛内未发现肉眼可见黑色粒状物及影响装填的残渣,说明含新型黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 的模压可燃药筒在火炮射击过程中燃尽性较好。

3 结论

1)通过观察滤液澄清度及 COD 分析,确定了新型模压可燃药筒中黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 的最佳配比关系,质量分数分别为 12.0% 和 1.5%。

2)加入新型黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 的模压可燃药筒 C2 的抗拉强度和断裂伸长率分别达到 36.7MPa 和 7.0%,较试样 C1 分别提高了 46.2% 和 42.9%,说明新型黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 的引入可以有效地增加模压可燃药筒试样的强度和韧性。

3)新型黏结剂 CK 及水性交联剂 DZ 对模压可燃药筒的燃烧洁净性也有所改善。烘前及烘后平均残渣质量分别降低了 55.07% 和 64.07%。上炮试验验证中,射击后火炮膛内也未发现肉眼可见黑色粒状物及影响装填的残渣,说明新型模压可燃药筒燃尽性较好。

参 考 文 献

[1] 白汉德. 可燃药筒的发展[J]. 兵器知识,1996(6):7-8.

[2] KURULKAR G R, SYAL R K, SINGH H. Combustible cartridge case formulation and evaluation [J]. Journal of

Energetic Materials, 1996, 14(2): 127-149.

[3] 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.

[4] SHEDGE M T, PATEL C H, TADKOD S K, et al. Poly-vinyl acetate resin as a binder effecting mechanical and combustion properties of combustible cartridge case formulations[J]. Defence Science Journal, 2008, 58(3): 390-397.

[5] 马云华. 新型可燃药筒[J]. 现代兵器,1987(6):37-40.

[6] 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.

[7] 邹伟伟,郝晓琴,张志勇,等. 小孔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.

[8] 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.

[9] 邹伟伟,郑启龙,周伟良,等. 基于势平衡的小孔径模压可燃药筒装药内弹道计算[J]. 弹道学报,2014,26(2):72-76.

ZOU W W, ZHENG Q L, ZHOU W L, et al. Interior ballistics calculation of small-bore molded combustible cartridge case charge based on potential equilibrium theory[J]. Journal of Ballistics, 2014, 26(2): 72-76.

[10] 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.

[11] 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] 罗健,蒋建伟,朱宝祥.多点起爆对 EFP 形成的影响研究[J].弹箭与制导学报,2004,24(2):27-29.  
LUO J,JIANG J W,ZHU B X.The effect of multiple-point initiation on the explosively formed penetrator formation [J]. Journal Projectiles,Rockets,Missiles and Guidance,2004,24(2):27-29.
  - [5] 吴义锋,王晓鸣,李文彬.环形起爆对球缺型药型罩形成 EFP 速度的影响研究[J].弹箭与制导学报,2006,26(1):67-70.  
WU Y F,WANG X M,LI W B.Velocity research of explode formed projectile with hemispherical liner under the condition of being initiated circumferentially [J]. Journal Projectiles,Rockets,Missiles and Guidance,2006,26(1):67-70.
  - [6] WALLACE H B.Fuzing perspectives[C]//48th Annual Fuze Conference.Charlotte,N C,USA,2004.
  - [7] HERTLEIN R.Excalibur;a multi-function fuze for a multi-purpose warhead[C]//46th Annual Fuze Conference;"The World of Fuzing",2002.
  - [8] MILTON E,Henderson G.U.S.Army aviation and missile research,development,and engineering center (AMRDEC) overview[C]//52th Annual Fuze Conference.Sparks,NV,USA,2008.
  - [9] 梁争峰,胡焕性.爆炸成形弹丸技术现状与发展[J].火炸药学报,2004,27(4):21-25.  
LIANG Z F,HU H X.The current situation and future development direction of explosively formed projectile technology [J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants,2004,27(4):21-25.
  - [10] 刘振华,苟瑞君.爆炸成型弹丸技术概述[J].机械管理开发,2008,23(4):19-20.  
LIU Z H,GOU R J.Approach on explosive formed projectile technology [J]. Mechanical Management and Development,2008,23(4):19-20.
  - [11] 褚恩义,任西,钱勇,等.爆炸箔冲击片起爆设计参数研究[J].火工品,2008(3):26-27.  
CHU E Y,REN X,QIAN Y,et al.Study on the design parameters of exploding foil initiator [J]. Initiators & Pyrotechnics,2008(3):26-27.
  - [12] 钱勇.爆炸箔冲击片加载试验装置及优化设计研究[D].西安:中国兵器工业第 213 研究所,2007.

(上接第 30 页)

  - [12] 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.Characteristics of a kind of new combustible cartridge case[J].Chinese Journal of Energetic Materials,2016,24(10):990-994.
  - [13] 肖伟,舒红英,张爱琴,等.高分子类造纸助剂研究进展[J].江西化工,2012(1):29-32.  
XIAO W,SHU H Y,ZHANG A Q,et al.Progress research on polymeric paper-making additives [J]. Jiangxi Chemical Industry,2012(1):29-32.
  - [14] 苗庆显,侯庆喜,秦梦华.制浆造纸中胶粘物控制剂的研究现状与进展[J].造纸化学品,2007,19(4):10-15.  
MIAO Q X,HOU Q X,QIN M H.Research progress of stickies control agents in pulp and paper making [J]. Paper Chemicals,2007,19(4):10-15.
  - [15] 梁滔,魏绪玲,王鋒.丁苯乳胶的合成及应用研究进