

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.04.003

少烟 PBT 推进剂制备及性能研究^{*}

吴战武 刘旭峰 纪明卫 赵 军
上海航天动力技术研究所(浙江湖州,313000)

[摘 要] 为获得少烟且高能量的复合固体推进剂,使用含能 PBT 黏合剂,制备了铝粉质量分数为 5% 的 PBT 叠氮三组元推进剂,研究了推进剂的能量、燃烧及力学性能。结果表明,推进剂在固体质量分数 78% 时能量和工艺性能最优,使用 $\varnothing 118$ 标准发动机测试能量比冲达 246.4 s;压强指数随燃速铜铬催化剂 RC 和增塑剂 ATC 用量的增加而降低;燃烧速度随 RC 和超细高氯酸铵 AP 用量的增加而升高;固化参数或键合剂用量增加后,推进剂抗拉强度升高、伸长率降低。制备的少烟叠氮配方综合性能良好,可供高性能少烟推进剂装药。

[关键词] 少烟;叠氮推进剂;能量;压强指数;力学性能

[分类号] V512

Preparation and Properties of Reduced Smoke PBT Propellant

WU Zhanwu, LIU Xufeng, JI Mingwei, ZHAO Jun
Shanghai Space Propulsion Technology Research Institute (Zhejiang Huzhou, 313000)

[ABSTRACT] In order to obtain a composite solid propellant with low smoke and high energy, energetic PBT binder was used to prepare a PBT azido tri-propellant with 5% (mass fraction) aluminum. Properties, in respects of energy, combustion and mechanics, were studied. The results show that propellant presents the best energy and technological properties when the solid mass fraction is 78%, and it has a specific impulse of 246.4 s through BSF $\varnothing 118$ standard engine. The pressure index decreases with the increase of the dose of burning rate catalyst RC and plasticizer ATC. The burning rate increases with the increase of the amount of RC and ultrafine AP. Due to the increase of the curing parameter and the amount of bonding agent, the tensile strength increases and elongation decreases. This minimized smoke azido propellant has superior comprehensive properties and can be used in reduced smoke propellant.

[KEYWORDS] low smoke; azido propellant; energy; pressure index; mechanical property

引言

随着高新技术在现代化战争中的大量应用和战场环境的日趋苛刻,特别是光电侦察手段使战场几乎变得透明,固体推进剂燃烧时产生的特征信号使导弹武器的生存和精确制导能力受到越来越严重的威胁。固体推进剂特征信号,主要是推进剂燃烧产生的羽烟以及燃烧气体产生的红外辐射^[1]。一方面,羽烟的红外辐射会暴露导弹的飞行轨迹和发射阵地,大大降低导弹的隐身性能;另一方面,制导导弹的电磁波信号,穿过羽流或尾烟时会被衰减,影响导弹的制导跟踪、连续发射和识别探测精度^[2-4]。低

特征信号推进剂的研究已成为固体推进剂发展的一个重要方向。

固体推进剂特征信号中的羽烟主要是金属燃料铝(Al)燃烧产生的凝聚态金属氧化物及氧化剂高氯酸铵(AP)燃烧产生的 HCl^[4]。推进剂为达到少烟要求,需大幅度降低 Al 的用量,但 Al 质量分数的减小会导致推进剂能量性能的降低^[5]。为实现推进剂少烟的同时保证高能量,可使用黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等含能氧化剂替换 AP^[5-9],或使用含能的叠氮类黏合剂代替现有的惰性丁羟聚醚黏合剂来实现^[10-11]。RDX、HMX 和 CL-20 等存在着与黏合剂界面黏结性能差及感度高等问题,通过包覆改性手段

^{*} 收稿日期:2019-01-05
第一作者:吴战武(1980-),男,硕士,主要从事固体推进剂装药技术研究。E-mail:wuzhanwu@163.com
通信作者:赵军(1981-),男,高级工程师,主要从事固体推进剂配方设计及装药技术研究。E-mail:499093576@qq.com

有一定的改善作用^[12-14],但当前仍缺乏高效的改性手段,推进剂中尚无法进行高固体含量的使用。

叠氮黏合剂由于具有正的生成焓、热稳定性好、密度大、氧平衡高等特点,可以弥补少烟推进剂金属 Al 质量分数过低带来的能量损失,已成为少烟推进剂研究领域的研究重点。然而,目前叠氮黏合剂及硝基、硝酸酯基增塑剂的玻璃化温度高,制得推进剂的玻璃化温度在 -45 ℃ 左右,难以满足空空等导弹发动机装药 -55 ℃ 储存、-45 ℃ 点火的宽温要求。3,3-二叠氮甲基氧杂环丁烷-四氢呋喃共聚醚(PBT)作为一种含能叠氮黏合剂^[15-16],具有优异的低温力学性能,且与含能增塑剂双(2,2-二硝基丙醇)缩甲乙醛(A3)^[17-18]有很好的相容性。

本文中,以 PBT + A3 + AP 体系为基础,引入相容性好、且能够大幅降低推进剂玻璃化温度的 ATC(三丁酯类)增塑剂,研究少烟 PBT 推进剂的能量、燃烧特性和力学性能等。

1 推进剂制备与表征

PBT 分子中的叠氮基团会在其燃烧时释放大量的能量,制得的推进剂在较低的固体颗粒含量时密度和比冲即可达到甚至超过高固体含量的丁羟推进剂;同时,较低的固体含量也使得该推进剂具有药浆适用期长、力学与燃烧性能调节范围广的特点。

推进剂主要原材料:PBT,黎明化工研究院;A3,上海航天化工研究所;ATC(某三丁酯类增塑剂),国药集团化学试剂有限公司;AP,大连高桂化工有限公司;Al,辽宁鞍钢实业微细铝粉有限公司。

推进剂制备:首先,将黏合剂、增塑剂、固化剂、键合剂、固化催化剂、燃速催化剂等组分准确称量,放入预混容器中,在 55 ~ 60 ℃ 的温度下加热后预混均匀;然后,加入 Al 粉,继续混合均匀后与氧化剂 AP 一起送入立式捏合机中混合;混合反应 60 min,

加入固化剂,继续混合 60 min 后得到推进剂药浆,混合过程药温为(55 ± 2) ℃;最终,推进剂药浆通过真空贴壁浇注成型,在 60 ℃ 下固化反应 7 d,制得复合固体推进剂产品。

推进剂性能表征:使用 Ø118 标准发动机测试能量比冲,数据处理按照 GJB97A—2001 执行;使用压杆落球黏度计测试药浆黏度,测试方法按照 QJ1813.1—2005 执行;使用 BXF-2000 氮气靶线法燃速仪测试推进剂燃速、压强指数和燃速温度敏感系数,测试方法按照 GJB770B—2005 方法 706.1 执行;使用 WD-4005 型电子万能测试机测试力学性能,按照 GJB770B—2005 方法 413.1 执行。

2 结果与讨论

2.1 能量性能研究

使用最小自由能法理论计算推进剂的能量性能,计算条件为:燃烧室压强 6.86 MPa,喷管出口压强 0.101 3 MPa,推进剂初温 298 K。配方中,Al 质量分数保持在 5%,A3 做增塑剂,PBT 做黏合剂,AP 做氧化剂,增塑比 1.3。研究了固体含量对推进剂热力学参数的影响,计算结果见表 1。

分析表 1 可知,在 PBT 三组元(PBT + AP + Al)体系中,随着固体含量的升高(AP 质量分数升高),含能 PBT 和 A3 用量减少,推进剂的比冲降低;但推进剂的密度同步升高,密度比冲呈现先升高后降低的趋势,在固体质量分数 80% 时存在最大值。液相体积分数随固体含量的增加而显著降低,液相体积分数越高,推进剂工艺性能越好。固体质量分数 78%、79% 和 80% 时,推进剂的密度比冲相差很小,液相体积分数值差距很大,平衡能量性能和工艺性能,固体质量分数 78% 时配方体系综合性能最好。

2.2 燃烧性能研究

根据能量性能和工艺性能研究结果,开展推进

表 1 配方组成及热力学参数计算结果

Tab. 1 Formula composition and calculation results of thermodynamic parameters

编号	固体质量 分数/%	组分质量分数/%				理论性能			
		PBT	A3	AP	Al	I_{sp}/s	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	$I_{sp}\rho/(s \cdot g \cdot cm^{-3})$	液相体积分数/%
1 [#]	76	10.4	13.6	71	5	259.1	1.759	455.76	32.71
2 [#]	77	10.0	13.0	72	5	258.7	1.767	457.12	31.50
3 [#]	78	9.6	12.4	73	5	258.1	1.775	458.13	30.27
4 [#]	79	9.1	11.9	74	5	257.1	1.783	458.41	29.02
5 [#]	80	8.7	11.3	75	5	255.9	1.792	458.57	27.77
6 [#]	81	8.3	10.7	76	5	254.4	1.800	457.92	26.52

剂燃烧性能研究,考察增塑剂、燃速催化剂及氧化剂AP级配对推进剂压强指数和燃烧速度的影响。

2.2.1 压强指数

低压强指数(n)有助于推进剂稳定燃烧。向PBT + A3推进剂体系中引入增塑剂ATC和燃速催化剂RC,研究对压强指数的影响。

ATC是一种极性增塑剂,与PBT体系有很好的相容性;RC是一种铜铬催化剂,对AP有高效的催化作用。具体调节参数及结果见表2,其中, n 为压强在7~15 MPa范围内的数值。

根据表2试验结果,单独向PBT + A3体系中外加0.2% (质量分数)的RC,压强指数没有变化,保持为0.40;单独使用质量分数2.4%的ATC替换A3使用,配方的压强指数升高至0.47。同时使用催化剂RC和增塑剂ATC时可降低压强指数,且替换量越多,压强指数降低越大;当ATC质量分数为4.6%、RC质量分数为0.2%时,压强指数可降至0.33。ATC的能量和密度较低,替换A3会导致推进剂比冲和密度降低,根据表2中理论比冲计算结果,质量分数2.4%的ATC替换A3使用,理论比冲相对降低0.3 s;质量分数4.6%的ATC替换A3使用,理论比冲降低1.5 s。兼顾推进剂能量和压强指数性能,ATC质量分数2.4%、RC质量分数0.2%的配方综合性能最好,密度为1.764 g/cm³,配方压强指数为0.36。

2.2.2 燃烧速度

根据压强指数研究结果,在ATC质量分数2.4%下,研究了RC用量和超细AP用量对配方燃烧速度(r)的影响,试验结果见表3。表3中, r 为9 MPa压强下的燃烧速度。

分析表3,由于RC对AP的热分解有很强的催化作用,推进剂燃烧速度随RC用量增加而显著升高,RC质量分数从0增加至0.2%,燃烧速度可升高4.29 mm/s。超细AP用量增加(粗AP用量减

表3 燃速调试参数和结果

Tab.3 Adjustment parameters and results of burning rate

编号	组分质量分数/%			$r/(mm \cdot s^{-1})$
	粗AP	超细AP	RC	
1 [#]	55	18	0	9.75
2 [#]	55	18	0.15	12.95
3 [#]	55	18	0.20	14.04
4 [#]	53	20	0.20	14.91
5 [#]	52	21	0.20	15.06

少),燃烧速度升高较慢,超细AP质量分数增加3% (从18%提高21%),燃烧速度升高1.02 mm/s。研究表明,推进剂的燃烧速度可调,可根据实际需要选择相应的调节方式。

2.3 力学性能

复合固体推进剂是一种以黏合剂为基体、高填充固体的黏弹性材料,黏合剂体系构成的交联网络是推进剂的基础,直接影响推进剂的力学性能。本文中,研究的PBT推进剂中未使用常规的交联剂,力学性能主要与固化参数及键合剂用量有关。

2.3.1 固化参数对力学性能影响

在键合剂质量分数0.15%条件下,研究固化参数 R_T 对推进剂抗拉强度 σ_m 和伸长率 ε_m 的影响,测试结果见表4。由表4试验结果可知,PBT三元推进剂体系中,随固化参数的增大,整体上配方的抗拉强度均上升;伸长率存在先升高后降低的现象。同样的固化参数下,低温试验点的抗拉强度和伸长率整体上均高于高温试验点数据。在固化参数较小时(0.93),高温60℃下的抗拉强度和伸长率均较低,固化参数较大时(0.96),推进剂抗拉强度过高而伸长率很低;总体上,固化参数取值0.94时,推进剂的力学性能较好。

2.3.2 键合剂用量对力学性能影响

表5为键合剂用量对力学性能的影响。根据表

表2 压强指数调试参数和结果

Tab.2 Adjustment parameters and results of pressure exponent

编号	组分质量分数/%							n	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	理论比冲 I_{sp}/s
	PBT	A3	ATC	AP	Al	RC	其他			
1 [#]	9.2	11.9	0	73	5	0	0.9	0.40	1.775	258.4
2 [#]	9.2	11.9	0	73	5	0.20	0.9	0.40	1.776	258.4
3 [#]	9.2	9.5	2.4	73	5	0	0.9	0.47	1.764	258.1
4 [#]	9.2	9.5	2.4	73	5	0.15	0.9	0.38	1.764	258.1
5 [#]	9.2	9.5	2.4	73	5	0.20	0.9	0.36	1.764	258.1
6 [#]	9.2	7.3	4.6	73	5	0.20	0.9	0.33	1.755	256.9

表 4 固化参数对力学性能影响
Tab.4 Effect of curing parameter on mechanical properties

编号	R_T	60 ℃		20 ℃		- 40 ℃	
		σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
1 [#]	0.93	0.524	33.1	0.961	40.7	3.188	51.4
2 [#]	0.94	0.709	34.5	1.400	43.9	3.851	52.0
3 [#]	0.95	0.874	30.6	1.683	42.4	3.590	52.1
4 [#]	0.96	0.980	26.7	1.909	40.6	4.300	39.6

表 5 键合剂用量对力学性能影响
Tab.5 Effect of the amount of bonding agent on mechanical properties

编号	R_T	键合剂 质量分数/%	60 ℃		20 ℃		- 40 ℃	
			σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%	σ_m /MPa	ε_m /%
1 [#]	0.94	0.15	0.709	34.5	1.400	43.9	3.851	52.0
2 [#]		0.14	0.582	37.0	1.005	49.1	3.460	45.5
3 [#]		0.13	0.514	38.0	0.913	45.4	3.054	46.9
4 [#]	0.95	0.15	0.874	30.6	1.683	42.4	3.590	52.1
5 [#]		0.13	0.742	35.4	1.244	46.4	3.588	51.4
6 [#]		0.12	0.529	40.7	0.890	48.4	3.195	50.0

4 试验结果,在固化参数 0.94 和 0.95 时,取不同的键合剂用量进行研究。

由表 5 可知,在同样的固化参数下,随着键合剂用量的减少,PBT 推进剂的抗拉强度下降,伸长率升高。

这主要是因为使用的键合剂为多官能团结构,有部分交联剂的作用,减小键合剂的用量可以减小固化交联点。在固化参数为 0.95、键合剂的质量分数为 0.12% 时,推进剂的高、低、常温的抗拉强度均能高于 0.529 MPa,伸长率均高于 40.7%,表现出了优异的力学性能。同时,推进剂的玻璃化温度低于 -60 ℃,可以满足空空等导弹发动机装药 -55 ℃ 储存、-45 ℃ 点火的宽温要求。

2.4 能量及烟雾特性试验

少烟 PBT 推进剂主要组分质量分数为:PBT 9.2%,A3 9.5%,ATC 2.4%,RC 0.2%,AP 73.0%,Al 5.0%,固化参数 0.95,采用 Ø118 标准发动机装药,推进剂实测比冲为 246.4 s(压强为 7 MPa)。少烟 PBT 推进剂与丁羟推进剂(固体质量分数 88%、Al 质量分数 18%)装药喷管出口处平衡流主要燃烧产物计算结果见表 6。

计算结果表明:与丁羟推进剂相比较,少烟 PBT 推进剂燃烧产物中 Al₂O₃(S)、CO、H₂ 的摩尔分数分别降低约 60%、59%、85%,而 HCl 的摩尔分数提高约 15%。

Ø118 发动机试车的羽焰(图 1)与尾烟(图 2)

表 6 推进剂主要燃烧产物的摩尔分数
Tab.6 Molar percent of the main combustion products of propellant

产物组分	摩尔分数/%	
	丁羟推进剂	少烟 PBT 推进剂
Al ₂ O ₃ (S)	8.02	2.47
CO	22.45	9.36
H ₂	28.99	4.45
H ₂ O	12.45	36.70
N ₂	7.67	13.86
HCl	12.55	14.43

照片表明,少烟 PBT 推进剂燃烧的羽焰与尾烟明显低于丁羟推进剂。

3 结论

通过降低 Al 粉质量分数(5%)和采用复合增塑剂,制备了少烟 PBT 推进剂,研究了推进剂的能量、燃烧特性和力学性能。

当固体质量分数为 78%、ATC 质量分数为 2.4%、RC 质量分数为 0.2%、固化参数为 0.94、键合剂质量分数为 0.15% 时,推进剂综合性能较好,比冲可达 246.4 s、密度为 1.764 g/cm³,推进剂压强指数为 0.36(压强范围 7 ~ 15 MPa),高温抗拉强度达到 0.709 MPa、低温延伸率为 52.0%,羽焰与尾烟明显低于丁羟推进剂。制备的少烟叠氮配方综合性



(a) Al 质量分数 18%、AP 质量分数 70%



(b) Al 质量分数 5%、AP 质量分数 73%

图 1 Ø118 发动机羽焰照片

Fig. 1 Photos of Ø118 solid rocket motor exhaust flame



(a) Al 质量分数 18%、AP 质量分数 70%



(b) Al 质量分数 5%、AP 质量分数 73%

图 2 Ø118 发动机尾烟照片

Fig. 2 Photos of Ø118 solid rocket motor smoke

能良好,可提高性能少烟推进剂装药。

参 考 文 献

[1] 庞爱民,吴京汉. 先进的低特征信号推进剂研制[J]. 现代防御技术,2000,28(5):24-28.
PANG A M, WU J H. Development of advanced low sig-

nature propellants [J]. Modern Defence Technology, 2000, 28(5): 24-28.

[2] 张炜,周星,鲍桐. 固体推进剂分析测试原理剂典型案例[M]. 北京:国防工业出版社,2016:165-169.
ZHANG W, ZHOU X, BAO T. Test principles of solid propellant and case analysis [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2016: 165-169.

[3] 张晓宏,赵凤起,谭惠民. Al 粉含量对 CMDB 推进剂特征信号的影响[J]. 火炸药学报,2008,31(2):21-24.
ZHANG X H, ZHAO F Q, TAN H M. Effects of aluminum powder content on exhaust signature of CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(2): 21-24.

[4] 张炜,鲍桐,周星. 火箭推进剂[M]. 北京:国防工业出版社,2014:96.
ZHANG W, BAO T, ZHOU X. The rocket propellants [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2014: 96.

[5] 周学刚. 少烟高固体含量丁羟推进剂配方研究[J]. 固体火箭技术,2000,23(2):56-59.
ZHOU X G. A study of reduced smoke HTPB propellants with high solid content[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(2): 56-59.

[6] 苏昌银,韩晓娟,樊瑛,等. 低铝粉含量的 HMX/HTPB 推进剂研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013,11(6):40-47.
SU C Y, HAN X J, FAN Y, et al. Study on HMX/HTPB propellant with low Al powder content[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(6): 40-47.

[7] MENKE K, EISELE S. Rocket propellants with reduced smoke and high burning rates [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2010, 22(3): 112-119.

[8] 李猛,赵凤起,徐司雨,等. 含不同氧化剂的复合推进剂能量及特征信号研究[J]. 推进技术,2013,34(8):1134-1138.
LI M, ZHAO F Q, XU S Y, et al. Energetic characteristics and signature of composite propellant containing different oxidizer [J]. Journal of Propulsion Technology, 2013, 34(8): 1134-1138.

[9] 张正斌. 固体推进剂用低特征信号氧化剂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013,11(2):18-24.
ZHANG Z B. Research progress in low signature oxidizers for solid propellants [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(2): 18-24.

[10] 宋琴,代志高,尹必文,等. GAP 高能低特征信号推进剂的燃烧性能调节[J]. 火炸药学报,2017,40(5):60-63.

- [illegible]