

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.04.004

高氯酸铵粒径对3D打印含能树脂药柱燃烧性能的影响^{*}

霸书红 沈红旗
沈阳理工大学(辽宁沈阳,110159)

[摘 要] 为了改善光敏树脂的燃烧性能,通过添加不同粒径和含量的高氯酸铵(AP)作为氧化剂,利用3D技术打印出含能树脂药柱。考察了AP在光敏树脂中的分散性及燃烧性能。结果表明:粒径为5.28 μm的AP在光敏树脂中的分散性最好;打印成型的含能树脂药柱燃速最快,残渣率最小。与打印成型的纯树脂药柱相比,该药柱的燃速提高了14倍,残渣率降低了94.30%。随着AP的质量分数从10%增至50%,药柱燃烧性能明显改善;当AP的质量分数为50%时,含能树脂药柱的燃速最高,残渣率最小,分别为1.05 mm/s和1.10%。差热分析表明,含粒径为5.28 μm的AP的含能树脂药柱温度峰值出现最早,放热量最高。

[关键词] 高氯酸铵;粒径;3D打印;含能树脂药柱;燃烧性能

[分类号] TJ55;TQ564

Effect of Particle Size of Ammonium Perchlorate on Combustion Performance of 3D Printed Energetic Resin Grain

BA Shuhong, SHEN Hongqi
Shenyang Ligong University (Liaoning Shenyang, 110159)

[ABSTRACT] In order to improve the combustion performance of photosensitive resin, energetic resin grain was printed by 3D technology by adding ammonium perchlorate (AP) with different particle sizes and contents as oxidant. Dispersion and combustion performance of AP in photosensitive resin were investigated. The results show that AP with a particle size of 5.28 μm has the best dispersibility in photosensitive resin, burning rate of energetic resin grain formed by printing is the fastest, and its residue rate is the smallest. Compared with the pure resin printed grain, burning rate of the grain increases by 93.34%, and residue rate reduces by 94.28%. With the increase of mass fraction of AP from 10% to 50%, combustion performance of grain is obviously improved. When mass fraction of AP is 50%, burning rate of energetic resin grain is the highest and the residue rate is the lowest, which are 1.05 mm/s and 1.10%, respectively. Differential thermal analysis results show that peak value of energetic resin grain containing AP with a particle size of 5.28 μm appears earliest, and the heat release is the highest.

[KEYWORDS] ammonium perchlorate; particle size; 3D printing; energetic resin grain; combustion performance

引言

目前,作为一种新兴的精密高效安全制备技术,含能材料3D打印技术逐渐被应用于发射药、高能炸药、推进剂等含能材料的研制中^[1]。液态光固化3D打印技术具有成型精度高、时间快和安全性高等优点,成为国内外研究新型含能材料的热点课题^[2-3]。有学者采用立体光固化成型(stereo lithogra-

phy appearance, SLA)技术将黑索今(RDX)和紫外线固化树脂按质量比1:1混合,打印出多孔发射药柱和新型高密度发射药;但由于黏结剂含量高,造成燃烧残渣率高,降低了发射药的性能^[4-5]。Chandru等^[6]将78%(质量分数)的粒径小于125 μm的高氯酸铵(AP)作为氧化剂添加到含能浆料中,成功地打印出高能推进剂药柱,但未对含能药柱的燃烧性能进行深入分析。McClain等^[7]将直接墨水书写(Direct ink writing, DIW)技术和SLA型3D打印技

^{*} 收稿日期:2021-04-08
第一作者:霸书红(1970-),男,博士,教授,主要从事新型含能材料及光电对抗效应研究。E-mail:shuhongba@163.com

术结合,把粒径为 20 μm 的 AP 和聚氨酯按一定比例混合,打印出紫外黏合剂推进剂,与浇铸的试样相比具有更低的孔隙率;但燃率较低,从而影响了固体推进剂的性能。国内学者对 3D 打印含能药柱的研究也逐渐增多。王景龙^[8]将含 30% (质量分数) RDX 的光敏树脂 3D 打印成型;但未对其燃烧性能进行测试。邢宗仁^[9]将斯蒂芬酸铅 (LTNR) 和光敏树脂以质量比 1 : 1 混合后 3D 打印成型;结果表明,加入含量过多的光敏树脂会明显降低含能树脂的燃烧性能。

随着对液态光固化 3D 打印技术在含能材料中应用研究的不断深入,人们发现光固化含能树脂药柱存在一些不足,如燃速慢、燃烧残渣多等,这些因素对含能树脂药柱的燃烧性能影响较为明显,使含能树脂药柱在具有高精度、高燃速要求的含能部件中的应用受到限制。如何在不降低含能树脂药柱能量水平的前提下,提高燃速并降低残渣率,已经成为含能树脂药柱急需解决的问题。陈永进^[10]将 41% (质量分数) 的 AP (粒径为 8 μm) 加入含能浆料,成功地打印出异型含能药柱,提高了含能树脂药柱的燃速;但燃烧残渣率高的问题仍然存在。因此,进一步提高光固化含能树脂药柱燃速并降低燃烧残渣率尤为重要。AP 常作为氧化剂加入光敏树脂中,以促进树脂燃烧。通常 AP 粒度越小,比表面积越大,表面活性越高,燃烧所产生的热量就越高^[11-14]。

因此,为改善光敏树脂的燃烧性能,通过溶剂-非溶剂法制备了不同粒径的 AP,探究 AP 粒径和含量对光敏树脂燃烧性能的影响,为制备新型含能树脂药柱奠定技术基础。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

AP,大连北方氯酸钾厂;聚乙二醇 400,天津市河东区红岩试剂厂;自由基型光敏树脂,自制。智能磁力搅拌器,郑州宇祥仪器设备有限公司;

循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;紫外/可见分光光度计,翱艺仪器(上海)有限公司;视频显微镜,东莞市普密斯精密仪器有限公司;DP-002 型 3D 打印机,深圳撒罗满科技有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 不同粒径 AP 的制备

采用溶剂-非溶剂法对 AP 进行细化处理^[10]。以 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂,以乙酸乙酯为非溶剂,溶剂和非溶剂的体积比为 1 : 10,并以聚乙二醇 400 为表面活性剂,对原料 AP 进行重结晶。

具体工艺流程为:将 3 g AP 粉末完全溶解于 40 mL 的 DMF 中,并加热至 40 ℃;待完全溶解后,将其滴加到溶有少量聚乙二醇 400 的乙酸乙酯溶液中,AP 溶液滴加速度为 0.5 mL/min,智能磁力搅拌器转子转速为 800 r/min。在保持其他实验条件不变的前提下,通过控制反应温度 (50、60、70 ℃) 制备出 3 种不同粒径的 AP 样品。

通过显微镜法测量和计算各 AP 样品的粒径分布,测量样品颗粒数为 1 000。测得各样品的粒径分布分别为 3.97 ~ 6.42 μm、8.52 ~ 10.77 μm、10.33 ~ 13.68 μm。

$$d_{\text{平}} = \frac{\sum N_i d_i}{\sum f_i d_i} \tag{1}$$

式中: $d_{\text{平}}$ 为平均粒径; i 为粒径区间; N_i 为在粒径区间 i 的颗粒数量; d_i 为在粒径区间 i 的颗粒粒径算术平均值; f_i 为在区间 i 的颗粒数占总颗粒数的百分数。

计算得到各 AP 样品的平均粒径分别为 5.28、9.12、12.24 μm。在视频显微镜下,3 种不同粒径 AP 样品及未细化 AP 的粒子形貌如图 1 所示。

1.2.2 含能树脂药柱的制备

将不同粒径的 AP 与光敏树脂按质量比 1 : 1 均匀混合;采用 DP-002 型 3D 打印机,按设计的药柱三维模型打印成型。打印成型的参数为:首次曝光时间 50 s,首次曝光层数 6;其他曝光时间 7 s,光照强度 80%。制备的含能树脂药柱尺寸为:长度 10

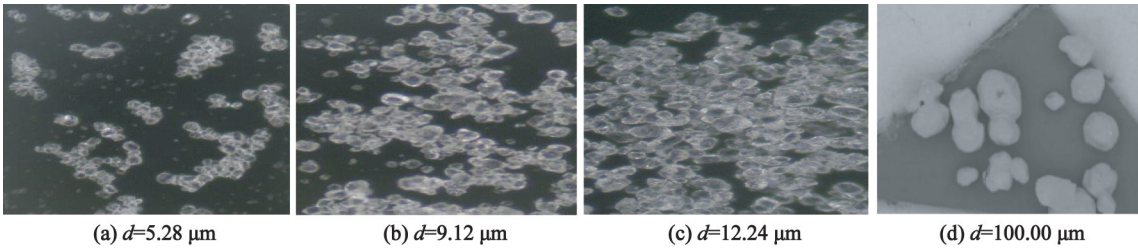


图 1 4 种不同粒径 AP 样品的形貌

Fig. 1 Morphology of four AP samples with different particle sizes

mm,直径 5 mm;含能树脂药柱的打印成型时间为 30~40 min。

1.2.3 含能树脂药柱燃速测试

通过计时器分别记录含能树脂药柱的开始点火时间和燃烧结束时间,两段时间差即为药柱的燃烧时间 t 。含能树脂药柱的线燃烧速率为药柱长度 l 与燃烧时间 t 的比值。

2 结果与讨论

2.1 粒径对 AP 在树脂中分散性的影响

分别称取不同粒径的 AP 试样 0.01 g,加入盛有 3 g 光敏树脂的 4 个烧杯中,充分搅拌 30 min。将适量混合物倒入比色皿中,利用紫外/可见分光光度计进行透光率测试,每间隔 3 min 测试一次。利用软件 Origin9.6 分别对实验数据进行拟合,最后得到各光敏树脂试样中透光率随沉降时间变化的拟合曲线,如图 2 所示。

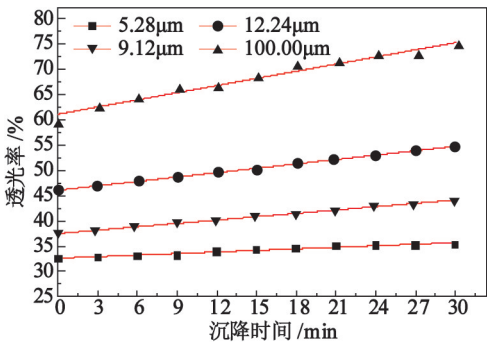


图 2 含不同粒径 AP 的树脂试样的透光率与沉降时间的拟合曲线

Fig.2 Fitting curves of transmittance and settling time of resin samples with different particle sizes of AP

各样品的拟合参数汇总见表 1。透光率越高,说明 AP 在树脂中的沉降速度越快,树脂溶液的稳定性越差。

由图 2 和表 1 可知,4 种试样拟合的 R^2 分别为 0.960 81、0.968 85、0.977 35、0.961 75,且相关系数

较高,说明各试样的拟合结果合理。1[#]、2[#]、3[#]和 4[#]均为线性拟合,且拟合方程系数 $b_4 > b_3 > b_2 > b_1$ 。系数 b 反映试样透光率的变化速率, b 值越大,AP 在树脂中的沉降速度越快。在整个药柱的打印过程中,1[#]树脂中的透光率变化最小,说明 AP 粒径越小,在树脂中的分散稳定性越好;因此,可通过细化 AP 粒子来提高其在树脂中的分散性,进而改善 AP 在含能树脂药柱中的均匀稳定性。

2.2 粒径对含能树脂药柱燃烧性能的影响

依次将 1[#]、2[#]、3[#]试样 3D 打印成型。水平固定含能树脂药柱的一端,利用电点火装置引燃药柱的另一端。燃烧性能测试结果见表 2(0[#]为纯树脂药柱);燃烧过程见图 3。

表 2 粒径对含能树脂药柱燃烧性能的影响

Tab.2 Effect of particle size on combustion performance of energetic resin grain

试样编号	AP 粒径/ μm	平均燃烧 时间/s	平均燃速/ (mm·s ⁻¹)	残渣率/ %
0 [#]		142.63	0.07	19.30
1 [#]	5.28	9.50	1.05	1.10
2 [#]	9.12	11.87	0.84	1.65
3 [#]	12.24	15.23	0.66	2.20

由表 2 可知,1[#]含能树脂药柱的平均燃速为 1.05 mm/s,是 2[#]药柱的 1.25 倍、3[#]药柱的 1.59 倍、0[#]药柱的 15.00 倍。比 0[#]药柱提高了 14 倍。1[#]药柱燃烧后的残渣率为 1.10%,比 2[#]药柱降低了 33.33%,比 3[#]药柱降低了 50.00%,比 0[#]药柱降低了 94.30%。说明随着 AP 粒径的减小,药柱燃速增大。这是因为 AP 粒径越小,比表面积越大,与树脂的接触紧密性越大,从而加快了能量释放速率和反应物的反应速率,使含能树脂药柱的燃速增大。因此,加入 AP 可提高树脂的燃烧性能,且 AP 粒径越小,燃烧性能越好。

由图 3 可知:1[#]含能树脂药柱燃烧火焰最高,药柱燃烧界面均匀,且燃烧残渣易被火焰分散;2[#]和

表 1 各样品的拟合参数汇总

Tab.1 Summary of fitting parameters for each sample

试样编号	AP 粒径/ μm	拟合方程	方程系数	标准误差	截距	标准误差	相关系数	R^2
1 [#]	5.28	$y = a_1 + b_1x$	$b_1 = 0.102\ 12$	0.006 87	$a_1 = 32.631\ 82$	0.122 00	0.980 21	0.960 81
2 [#]	9.12	$y = a_2 + b_2x$	$b_2 = 0.223\ 03$	0.013 33	$a_2 = 37.645\ 45$	0.236 64	0.984 30	0.968 85
3 [#]	12.24	$y = a_3 + b_3x$	$b_3 = 0.290\ 30$	0.014 73	$a_3 = 45.900\ 00$	0.261 50	0.988 61	0.977 35
4 [#]	100.00	$y = a_4 + b_4x$	$b_4 = 0.472\ 42$	0.031 41	$a_4 = 61.340\ 91$	0.557 42	0.980 69	0.961 75



图3 含能树脂药柱燃烧效果对比

Fig.3 Comparison of combustion outcome of energetic resin grain

3#含能树脂药柱燃烧残渣结块明显,不易被火焰分散,且对药柱燃烧有阻碍作用,使火焰向四周分散。这是由于 AP 颗粒越细,与树脂的接触紧密性越大,从而增加了反应物的反应完全性,使树脂燃烧得更完全。因此,AP 粒径越小,燃烧界面越均匀,越有利于含能树脂药柱的燃烧。

2.3 DTA 分析

对含不同粒径 AP 的含能树脂药柱进行差热

(DTA)分析,结果见图4。

由图4可知,含能树脂药柱温度峰值出现的时间要早于纯光敏树脂,且释放的热量更高。含粒径为5.28 μm AP的含能树脂药柱在254.07℃时首先出现一个小的吸热峰,吸热焓为26.45 J/g,而含粒径为9.12 μm和12.24 μm AP的药柱出现吸热峰的温度分别为255.09、255.71℃,吸热焓分别为21.30、18.29 J/g。含粒径为5.28、9.12 μm和

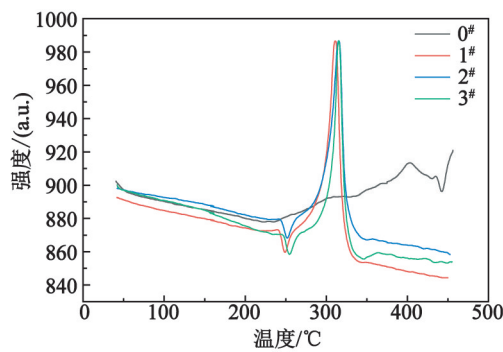


图 4 含不同粒径 AP 的含能树脂药柱的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curves of energetic resin grain containing AP with different particle sizes

12.24 μm AP 的含能树脂药柱分别在 318.61、319.02 $^{\circ}\text{C}$ 和 320.68 $^{\circ}\text{C}$ 时出现放热峰,放热焓分别为 645.37、608.56 J/g 和 530.35 J/g。可见,AP 粒径越小,含能树脂药柱放热量越高;这是由于 AP 粒径越小,表面活性越高,燃烧时放热量越高,有利于药柱快速燃烧。

2.4 AP 含量对含能树脂药柱燃烧性能的影响

将粒径为 5.28 μm 的 AP 按照不同的质量分数加入光敏树脂中,3D 打印成型。对含能树脂药柱进行燃烧性能测试,结果见表 3。

表 3 AP 含量对含能树脂药柱燃烧性能的影响
Tab.3 Effects of AP content on combustion performance of energetic resin grain

AP 的质量分数/ %	平均燃烧 时间/s	平均燃速/ (mm · s ⁻¹)	残渣率/ %
10	95.83	0.10	17.91
20	20.67	0.49	5.90
30	15.34	0.69	4.68
40	11.89	0.84	3.01
50	9.50	1.05	1.10

由表 3 可知,随着 AP 含量的增加,含能树脂药柱的平均燃烧时间和燃烧残渣率明显降低。当 AP 的质量分数达到 50% 时,药柱燃速提高了 9.5 倍,残渣率降低了 93.86%;这是因为随着 AP 含量的增加,含能树脂药柱中的氧燃比增大,分解产生的 O₂ 浓度增加,使药柱燃烧更充分,燃烧反应更快。因此,增加含能树脂药柱中 AP 的含量,可有效地提高药柱燃速和降低残渣率,改善其燃烧性能。

3 结论

1)1[#]~4[#]光敏树脂的透光率与时间均为线性关

系。说明 AP 粒子的粒径越小,其在树脂中的分散性越好,含能树脂药柱越均匀稳定。

2)在含能树脂药柱中,AP 粒径越小,燃速越快,残渣率越低。含粒径为 5.28 μm 的 AP 的含能树脂药柱,与纯树脂药柱相比,燃速提高了 14 倍,残渣率降低了 94.30%。

随着 AP 的质量分数从 10% 增至 50%,含能树脂药柱的燃速提高了 9.5 倍,残渣率降低了 93.86%。因此,在含能树脂药柱中加入小粒径的 AP 和增加 AP 含量,可使燃烧反应加快,改善含能树脂药柱的燃烧性能。

3)通过差热分析可知:含粒径为 5.28、9.12 μm 和 12.24 μm 的 AP 的含能树脂药柱分别在 254.07、255.09 $^{\circ}\text{C}$ 和 255.71 $^{\circ}\text{C}$ 时出现吸热峰,吸热焓为 26.45、21.30 J/g 和 18.29 J/g;分别在 318.61、319.02 $^{\circ}\text{C}$ 和 320.68 $^{\circ}\text{C}$ 时出现放热峰,放热焓为 645.37、608.56 J/g 和 530.35 J/g。说明加入 AP 粒径越小,峰值出现越早,且含能树脂药柱的分解放热量越高,越有利于快速燃烧。

参 考 文 献

[1] 彭翠枝. 含能材料增材制造技术:新兴的精密高效安全制备技术[J]. 含能材料,2019,27(6): 445-447.

[2] CATTANI P A, FLECK T J, RHOADS J F, et al. Applications of additive manufacturing techniques in making energetic materials [C]//Summer Undergraduate Research Fellowship (SURF) Symposium. West Lafayette, OH US,2016:1-8.

[3] DOLMAN B, HART A, JOHNSTON I, et al. Advanced munitions: 3D printed firepower[C]//International Conference on Science and Innovation for Land Power 2018. Adelaide, AUS, 2018: 1-13.

[4] DRIEL C A, STRAATHOF M, LINGEN J V. Developments in additive manufacturing of energetic materials at TNO[C]// The 30th International Symposium on Ballistics. Long Beach, CA,US, 2017: 11-15.

[5] LINGEN J V, STRAATHOF M, DRIEL C V, et al. 3D printing of Gun propellants[C]//43th International Pyrotechnics Seminar. Fort Collins,CO,US,2018:129-136.

[6] CHANDRU R A, BALASUBRAMANIAN N, OOMMEN C, et al. Additive manufacturing of solid rocket propellant grains[J]. Journal of Propulsion & Power,2018,34(4):1090-1093.

[7] MCCLAIN M S, GUNDUZ I E, SON S F. Additive manufacturing of ammonium perchlorate composite propellant

The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1995, 448(1934):439-448.

[6] 赵同虎,张寿齐,张新彦,等. DDT 管材料对颗粒状 RDX 床燃烧转爆轰 (DDT) 影响的实验研究[J]. 高压物理学报,2000,14(2):99-104.

ZHAO T H, ZHANG S Q, ZHANG X Y, et al. An experimental study of the effects of DDT tube materials on the deflagration to detonation transition in granular RDX bed[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000,14(2):99-104.

[7] 张小兵,袁亚雄,金志明. 粒状火药床的压力波特性研究[J]. 火炮发射与控制学报,1995(3):39-43.

[8] 贾祥瑞,黄风雷,浣石,等. 模型 NEPE 推进剂燃烧转爆轰实验研究[J]. 北京理工大学学报,1995,15(4):377-380.

JIA X R, HUANG F L, HUAN S, et al. An experimental study of deflagration-to-detonation transition on a model NEPE propellant[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 1995,15(4):377-380.

[9] 李玉平,刘玉存,于雁武,等. 烟火药做功能力测试研究[J]. 含能材料,2010,18(4):402-404.

LI Y P, LIU Y C, YU Y W, et al. Power test of pyrotechnics by lead black method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2010,18(4):402-404.

[10] 李玲霞,丁茂元,白伟利,等. Al/KClO₄ 点火药爆热测定的影响因素[J]. 火工品,2012(6):40-43.

LI L X, DING M Y, BAI W L, et al. Study on factors influencing on explosion heat test of Al/KClO₄ ignition powder[J]. Initiators & Pyrotechnics, 2012(6):40-43.

[11] 崔庆忠,焦清介,彭晨光. 铝粉形态学特征对 Al/KClO₄ 燃烧性能的影响[J]. 兵工学报,2011,32(11):1327-1330.

CUI Q Z, JIAO Q J, PENG C G. The influence of morphology of Al powder on combustion performance of Al/KClO₄ composition[J]. Acta Armamentarii, 2011,32(11):1327-1330.

[12] 董树南,王世英,朱晋生,等. 含 ACP 改性双基推进剂的燃烧转爆轰实验研究[J]. 火炸药学报,2007,30(2):17-20.

DONG S N, WANG S Y, ZHU J S, et al. The experimental study on deflagration-to-detonation transition in modified double-base propellant with ACP[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007,30(2):17-20.

[13] 文尚刚,王胜强,黄文斌,等. 高密度 B 炸药的燃烧转爆轰实验研究[J]. 爆炸与冲击,2007,27(6):567-571.

WEN S G, WANG S Q, HUANG W B, et al. An experimental study on deflagration-to-detonation transition in high-density composition B[J]. Explosion and Shock Waves, 2007,27(6):567-571.

[14] 董聪慧. 一种燃烧转爆轰无起爆药雷管的研究[D]. 淮南:安徽理工大学,2016.

DONG C H. The research of non-primary detonator based on DDT theory[D]. Huainan:Anhui University of Science and Technology, 2016.

[15] 梁晓爱,聂建新,王帅,等. 密闭爆发器中 Al/KClO₄ 点火器的输出性能研究[J]. 兵工学报,2017,38(8):1513-1519.

LIANG X A, NIE J X, WANG S, et al. Research on output performance of Al/KClO₄ igniter in closed bomb[J]. Acta Armamentarii, 2017,38(8):1513-1519.



(上接第 22 页)

with high solids loadings[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019,37(3):3135-3142.

[8] 王景龙. 3DP 炸药油墨配方设计及制备技术[D]. 太原:中北大学,2015.

WANG J L. 3DP explosive ink formulation and preparation technology[D]. Taiyuan: North University of China, 2015.

[9] 邢宗仁. 含能材料三维打印快速成形技术研究[D]. 南京:南京理工大学,2012.

XING Z R. Research of three-dimensional printing for energetic materials[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology,2012.

[10] 陈永进. 光固化 3D 打印异型含能药柱及性能研究[D]. 沈阳:沈阳理工大学,2020.

CHEN Y J. Study on 3D-printed shaped energetic grain and its properties [D]. Shenyang: Shenyang Ligong University,2020.

[11] 王泽山. 含能材料概论[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006:1-11.

[12] 李凤生. 特种超细粉体制备技术及应用[M]. 北京:国防工业出版社,2002:1-9.

[13] 李凤生. 固体推进剂技术及纳米材料的应用[M]. 北京:国防工业出版社,2008:12-97.

[14] 彭网大,翁武军,曹传新,等. 高氯酸铵比表面积对推进剂热稳定性的影响[J]. 火炸药,1996(4):6-8.