

文章编号: 1006-9941(2018)02-0118-05

纳米纤维素纤维在 高能太根发射药中的应用

夏勇, 梁昊, 何卫东

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了改善高能太根发射药的力学性能, 在高能太根发射药配方的基础上, 添加少量(质量分数 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%)由湿木浆纤维素得到的纳米纤维素纤维(CNFs), 制备了含 CNFs 的高能太根发射药。采用扫描电镜、热重分析仪和差示扫描量热仪研究了添加 CNFs 前后高能太根发射药的表面结构和热分解性能。采用简支梁冲击试验机和密闭爆发器试验研究了含 CNFs 高能太根发射药的冲击强度及能量性能。结果表明, 少量添加 CNFs 可明显提高高能太根发射药的低温冲击强度, 对热分解性能影响很小。与高能太根发射药(参比样)相比, 添加 0.5% CNFs 的高能太根发射药, 在 -40 °C 低温和 20 °C 室温下, 冲击强度分别提高了 30.4% 和 8.9%。随着 CNFs 含量增加, 火药力逐渐降低, 余容逐渐上升, 燃速逐渐减小, 压力指数小幅度上升。当 CNFs 的添加量为 0.5% 时, 高能太根发射药的火药力为 $1191.91 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 余容为 $0.870 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 压力指数为 1.06, 分别较参比样减少了 1.9%、增加了 5.1% 和增加了 4.2%。

关键词: 纳米纤维素纤维(CNFs); 发射药; 力学性能; 能量性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.002

1 引言

随着坦克炮和反坦克炮向高膛压、远射程、大威力的方向发展, 对发射药性能, 特别是能量和力学性能提出了越来越高的要求。如何得到高能量、高强度、综合性能优良的高性能发射药, 成为发射药研究领域的重要课题之一^[1-2]。太根发射药具有能量较高、力学性能尤其是低温力学性能较好等特点^[3], 为了进一步提高其能量, 添加 RDX 等高能填料成为主要途径之一; 但随着 RDX 的加入, 导致发射药力学性能下降^[4], 难以满足武器发展对发射药力学性能的要求。因此, 很多学者就如何在提高发射药能量的同时提高其力学性能进行了广泛研究。何卫东^[5]、蔡红祥等^[6]在高能太根发射药的基础配方中加入少量的热塑性聚氨酯弹性体(TPUE), 在保持其高能特性的基础上, 较明显地提高了其力学性能, 尤其是低温力学性能。但 TPUE 容易老化, 导致发射药不易储存。近年来, 从天然纤维素制备

的纳米纤维素纤维(CNFs)受到学者们的强烈关注。CNFs 具有直径小、较大的比表面积、高强度和纤维素间相互交错成网状结构等优异性能^[7-11], 将有效增强含 NC 发射药的力学性能。Zhang Yun-hua 等^[12]研究了含 CNFs 的改性双基推进剂的力学性能和燃烧性能, 发现加入 0.223% CNFs 的双基推进剂的低温抗拉伸强度提高了 18%, 在压力 8~18 MPa 下燃烧速率提高了 27.5%。目前尚未见将 CNFs 加入到太根发射药中的报道。

为此, 本研究将 CNFs 添加到高能太根发射药中, 制备了含 CNFs 的高能太根发射药, 分析了 CNFs 对发射药的冲击强度和能量性能影响, 为太根发射药的应用提供基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝基胍、超细黑索今, 甘肃银光化学工业集团有限公司; 太根吸收药粉, 泸州北方化学工业有限公司; 纳米纤维素纤维(CNFs), 化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, 由湿木浆硫酸水解以及均质化处理得到, 北京理工大学纤维素技术研究中心; 无水乙醇、丙酮, 均为化学纯, 南京化学试剂有限公司。

Quanta250 扫描电镜, 美国 FEI 公司; TGA/

收稿日期: 2017-06-08; 修回日期: 2017-07-28

基金项目: 国家重点基础研究 973 项目(613226)

作者简介: 夏勇(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事发射药及装药设计研究。e-mail: xiayong331zys@163.com

通信联系人: 何卫东(1962-), 男, 研究员, 主要从事发射药及装药设计研究。e-mail: hewedong@njust.edu.cn

SDTA851^e,Mettler Toledo 公司; HPDSC827 型差示扫描量热仪,Mettler Toledo 公司; SE2-6 型筒支梁冲击试验机,上海仪器修配厂。

2.2 配方组成

在太根发射药(参比样)的基础配方(编号为 1[#])(NC 39.22%,NG 16.96%,TEGDN 8.25%,RDX 30%,NQ 5%,C₂ 0.57%)的基础上,分别外加 0.5%,1.0%,1.5%,2.0%的 CNFs(样品分别编号为 2[#],3[#],4[#],5[#]),研究其对发射药的冲击强度和能量性能的影响。

2.3 含 CNFs 高能太根发射药和参比样的制备

首先,分别将 CNFs 在水中超声分散处理,太根吸收药粉在水中搅拌,制备成 CNFs 分散液和太根吸收药粉水液,然后在高速搅拌的条件下,逐步将 CNFs 分散液加入到太根吸收药粉水液中,并在常温下连续搅拌 6 h,以使 CNFs 和吸收药粉充分混合均匀,放入烘箱内烘 3 d,再辊压成片后继续放入 50 °C 水浴烘箱中驱除水分备用。在捏合机内加入 260 g 驱除水分的吸收药片和 60 mL 的混合溶剂(乙醇:丙酮=1:1),在 30 °C 下捏合 30 min,然后加入 120 g RDX,20 g NQ 和 80 mL 的混合溶剂,在此温度下继续捏合 3 h,出料后由柱塞式油压机内挤压成 15/1 管状(弧厚 1.5 mm,单孔)。挤压成型后的发射药在 50 °C 水浴烘箱内驱溶剂 6d 后得到发射药样品。

参比样与含 CNFs 高能太根发射药的制备工艺基本相同,主要差异在省略了吸收环节加入 CNFs 分散液的过程。

2.4 性能测试

TG 试验在氮气环境下进行,流速为 20 mL · min⁻¹,升温速率为 10 °C · min⁻¹,升温范围为 50~600 °C。

DSC 试验在氮气环境下进行,流速为 20 mL · min⁻¹,升温速率为 10 °C · min⁻¹,升温范围为 50~550 °C。

采用筒支梁冲击试验机对发射药的冲击强度进行测试。测试样品均按 GJB770B-2005 方法 417.1 标准制备,测试温度分别为-40 °C 和 20 °C。

2.5 密闭爆发器试验

密闭爆发器容积为 100.00 cm³,装填密度为 0.12 g · cm⁻³和 0.20 g · cm⁻³,点火压力为 10.98 MPa,使用 15/1 管状发射药进行测试,测得太根发射药的发射药压力-时间(*p-t*)曲线,经过数据处理得到发射药的火药力 *f*、余容 α 、*u-p* 曲线和压力指数 *n*。其中 *u-p* 曲线选取压力段为 50~200 MPa,装填密度为 0.20 g · cm⁻³。

3 结果与讨论

3.1 添加 CNFs 前后太根发射药的断面形貌变化

用 SEM 观察冷冻干燥后的 CNFs 粉末、参比样(1[#])和含不同含量的 CNFs 高能太根发射药(2[#]~5[#])的断面的形貌,结果如图 1 所示。

由图 1a 可观察到,干燥后的 CNFs 成丝状,直径约为 80~300 nm,长度可达微米级,部分相互交错成网状结构。对比图 1b、图 1c 和图 1d 可知,添加了 0.5%CNFs 和 1.0%CNFs 后的高能太根发射药中 CNFs 缠绕粘住硝化纤维素基体。由图 1e 和图 1f 可以看出,添加了 1.5%CNFs 和 2.0%CNFs 后的高能太根发射药中 CNFs 分散不均匀,发生了团聚现象。

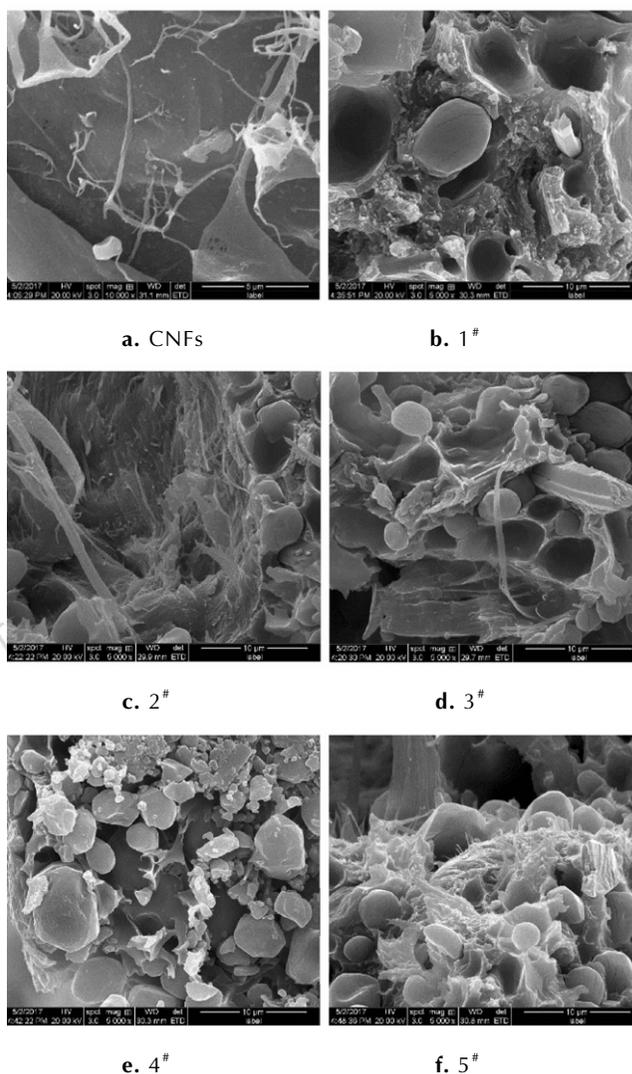


图 1 CNFs 以及添加 CNFs 前后的高能太根发射药的 SEM 图像
Fig.1 SEM images of CNFs and high-energy TEDGN propellant before and after adding different content of CNFs

3.2 添加 CNFs 前后高能太根发射药的热分解性能

CNFs 及 5 种发射药样品在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的 TG 曲线和 DSC 曲线分别如图 2, 图 3 所示。

由图 2 和图 3 可看出, CNFs 的热分解主要分为三个阶段^[13]: (1) CNFs 热降解的初始阶段 ($50\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$): 该阶段主要是纤维素物理吸附水的脱除和 CNFs 的活化, 在此阶段 CNFs 的质量变化不大。(2) CNFs 快速热分解 ($220\sim 360\text{ }^\circ\text{C}$): 该区域是 CNFs 热解的主要阶段, 纤维素结构中的糖苷键发生断裂或重排, 生成各种挥发性化合物和各种高沸点产物。(3) 2CNFs 的高温降解阶段 ($360\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$): 该区域主要生成低相对分子量的气体, 包括碳氢化合物、氢气、一氧化碳、二氧化碳以及水等。由于 1[#]~5[#] 配方中的 CNFs 含量较低, DSC 曲线具有明显的含 RDX 高能太根发射药分解特性, 其热分解主要由两个放热峰组成。第一放热峰主要为硝酸酯的热分解, 第二放热峰主要为 RDX 的热分解^[14]。同时由图 3 可知, CNFs 的两个分解放热峰峰温分别为 $318.6\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $449.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。参比样的两个分解放热峰峰温分别为 $200.1\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $235.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。随着 2[#]~5[#] 发射药中 CNFs 含量的增加, 高能太根发

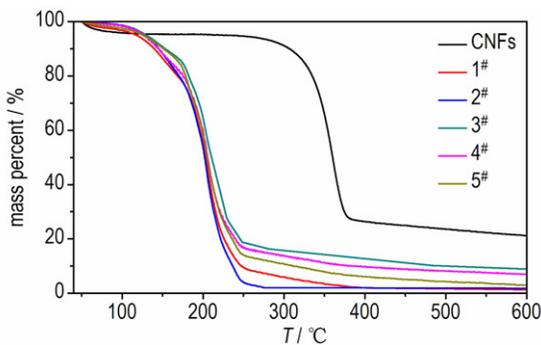


图 2 CNFs 以及含 CNFs 高能太根发射药的 TG 曲线
Fig.2 TG curves of CNFs and high-energy TEGDN propellants containing CNFs

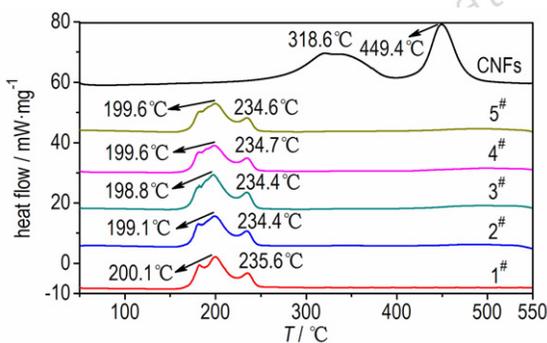


图 3 CNFs 以及含 CNFs 高能太根发射药的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curves of CNFs and high-energy TEGDN propellants containing CNFs

射药的两个放热峰温均有所降低。当 CNFs 的添加量为 0.5% 时, 第一个热分解放热峰提前了 $1.0\text{ }^\circ\text{C}$, 第二放热峰提前了 $1.2\text{ }^\circ\text{C}$, 可见少量 CNFs 的加入对高能太根发射药的热分解性能影响不大。

3.3 高能太根发射药的冲击强度

1[#]~5[#] 太根发射药样品在 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下的冲击强度测试结果见表 1。

表 1 高能太根发射药的冲击强度试验结果

Table 1 Experimental results of the impact strength of high-energy TEGDN gun propellants

propellant	$\alpha_k / \text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$		propellant	$\alpha_k / \text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	
	$-40\text{ }^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$		$-40\text{ }^\circ\text{C}$	$20\text{ }^\circ\text{C}$
1 [#]	5.98	25.87	4 [#]	4.86	19.23
2 [#]	7.80	28.17	5 [#]	5.79	19.65
3 [#]	6.31	29.16			

由表 1 可看出, 2[#] 和 3[#] 的低温和常温冲击强度均大于 1[#], 4[#] 和 5[#] 的低温和常温冲击强度则小于 1[#], 这说明适量添加 CNFs (0.5%, 1.0%), 可提高高能太根发射药的冲击强度, 而当 CNFs 的加入量进一步增加 (1.5%, 2.0%) 时, 高能太根发射药的冲击强度反而降低。结合 3.1 节的 SEM 图, 分析认为, 少量 CNFs 可较好地均匀分散在硝化纤维素基体中, 缠结粘连硝化纤维素分子链, 提高了相界面粘合力, 产生更好的应力传递作用, 从而提高了发射药的冲击强度。而随着 CNFs 含量的提高, CNFs 发生一定的团聚现象, 无法良好分散在硝化纤维素基体中, 导致发射药出现微观结构缺陷, 使力学性能下降。

3.4 高能太根发射药的能量性能和燃烧性能

采用密闭爆发器测得的 $p-t$ 曲线经过数据处理得到高能太根发射药的火药力 f 和余容 α 与 CNFs 含量的关系, 试验温度为常温 ($20\text{ }^\circ\text{C}$), 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 随着 CNFs 含量的增加, 发射药的火药力下降, 而余容略呈上升趋势。参比样的火药力为 $1215\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 余容为 $0.828\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。当 CNFs 的含量为 0.5% 时, 发射药的火药力为 $1191.91\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较参比样减少了 1.9%; 余容为 $0.870\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$, 较参比样增加了 5.1%。

参比样和添加了 CNFs 的高能太根发射药在常温 ($20\text{ }^\circ\text{C}$) 下的 $u-p$ 曲线如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 与参比样的 $u-p$ 曲线相比, 添加了 CNFs 的高能太根发射药的燃速在测试压力范围内小幅度下降。这是由于 CNFs 的加入导致发射药能量

略有下降,从而导致发射药燃速降低,含量越高,燃速下降越大。

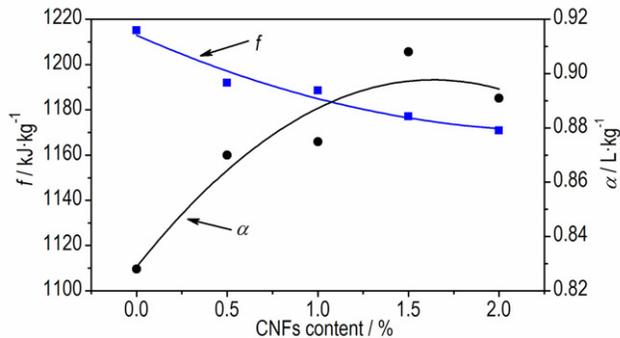


图4 高能太根发射药的火药力 f 和余容 α 与 CNFs 含量的关系

Fig.4 The relation of powder force f and covolume α vs. CNFs content for high-energy TEGDN gun propellants

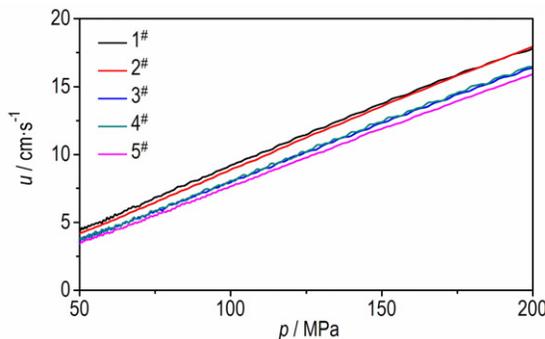


图5 高能太根发射药的 u - p 曲线

Fig.5 The u - p curves of high-energy TEGDN gun propellants

根据图5,处理得到 CNFs 的含量对高能太根发射药的燃速系数 u_1 和压力指数 n 的影响,结果见表2。

从表2可以看出,燃速系数 u_1 随着加入 CNFs 含量的增加而减小;压力指数 n 随着加入 CNFs 含量的增加而略有增大,总体变化幅度较小。当加入 CNFs 含量为0.5%时, n 为1.06,增加了4.2%。分析认为,CNFs 的加入导致发射药能量下降,从而导致发射药燃速系数降低;与 NC 等含能材料不同,CNFs 的分解需要气相提供更多的热量,其分解速度受气相传热

表2 发射药的燃速系数 u_1 和压力指数 n 与 CNFs 含量的关系

Table 2 The relation of burning coefficient u_1 and pressure exponent n vs. CNFs content for gun propellants

propellant	n	$u_1 / \text{MPa} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
1#	1.0204	0.0826
2#	1.0637	0.0655
3#	1.0849	0.0535
4#	1.0905	0.0525
5#	1.1076	0.0461

大小的影响更大,导致含 CNFs 的发射药燃速受压力的影响加大,压力指数升高。

4 结论

(1) 适量添加 CNFs(0.5%,1.0%),可提高高能太根发射药的冲击强度,而当 CNFs 的加入量进一步增加(1.5%,2.0%)时,高能太根发射药的冲击强度反而降低。添加了0.5%CNFs 的高能太根发射药低温冲击强度提高了30.4%,常温冲击强度提高了8.9%。

(2) 随着高能太根发射药中 CNFs 含量的增加,燃速 u 下降,火药力 f 下降,余容 α 略有上升,燃速系数 u_1 逐渐减小,压力指数 n 逐渐增大。CNFs 的加入量为0.5%时, f 、 α 、 n 分别变化了1.9%、5.1%和4.2%。在高性能发射药中添加少量的 CNFs 对其热分解性能几乎无影响。

参考文献:

[1] 徐皖育. 高能量高强度发射药研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006.
XU Wan-yu. Study of high-strength and high-energy propellant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006.

[2] 季素屏. 组分对含聚酯聚氨酯发射药力学性能的影响研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
JI Su-ping. Influence of ingredient on mechanical properties of polyether-urethane propellants [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.

[3] 薛欢, 何卫东, 徐汉涛. 改性高能太根发射药热分解与燃烧性能研究[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 791-795.
XUE Huan, HE Wei-dong, XU Han-tao. Thermal decomposition and combustion performance of modified high-energy TEGN propellant [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2015, 23(8): 791-795.

[4] 刘佳, 马忠亮, 张丽华, 等. 微观参量表征 RDX 含量对非均质单基发射药力学性能的影响[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 676-681.
LIU Jia, MA Zhong-liang, ZHANG Li-hua, et al. Influence of RDX content on mechanical properties of heterogeneous Single-base gun propellant characterized by microphysical paramete [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2015, 23(7): 676-681.

[5] 何卫东, 魏晓安, 王泽山. 热塑性弹性体在太根发射药中的应用研究[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 80-82.
HE Wei-dong, WEI Xiao-an, WANG Ze-shan. Application of thermoplastic elastomer to triethylene glycol dinatrate propellants [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2010, 18(1): 80-82.

[6] 蔡红祥. 改性太根发射药的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
CAI Hong-xiang. The research of modified TEGN propellant [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.

- [7] Cheng Q, Wang S, Harper D P. Effects of process and source on elastic modulus of single cellulose fibrils evaluated by atomic force microscopy[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2009, 40(5): 583–588.
- [8] Paralikar S A, Simonsen J, Lombardi J. Poly(vinyl alcohol) / cellulose nanocrystal barrier membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1): 248–258.
- [9] Jean B, Dubreuil F, Heux L, et al. Structural details of cellulose nanocrystals/polyelectrolytes multilayers probed by neutron reflectivity and AFM[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3452–3458.
- [10] Lee S Y, Chun S J, Kang I A, et al. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2009, 15(1): 50–55.
- [11] 王文俊, 崔小月, 朱海东, 等. 纳米纤维素纤维的表面改性及其对硝化纤维素膜力学性能的影响[J]. *兵工学报*, 2016, 37(2): 260–264.
- WANG Wen-jun, CUI Xiao-yue, ZHU Hai-dong, et al. Surface modification of cellulose nano-fiber and its effect on mechanical properties of nitrocellulose film[J]. *Acta Armamentarii*, 2016, 37(2): 260–264.
- [12] ZHANG Yun-hua, LIU Chuan-ting, LÜ Yan-yan, et al. Preparation and characteristic of modified double-base propellant modified with cellulose nanofibers[J]. *Integrated Ferroelectrics An International Journal*, 2016, 171(1): 115–123.
- [13] Peng Y, Gardner D J, HAN Y, et al. Influence of drying method on the material properties of nano-cellulose (I): Thermo-stability and crystallinity[J]. *Cellulose*, 2013, 20(5): 2379–2392.
- [14] 徐皖育, 何卫东, 张颖. 含 RDX 高能太根发射药的热分解性能[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(2): 63–65.
- XU Wan-yu, HE Wei-dong, ZHANG Ying. Thermal decomposition performance of high-energy TEGDN propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(2): 63–65.

Application of Cellulose Nanofibers in High-energy TEGDN Gun Propellants

XIA Yong, LIANG Hao, HE Wei-dong

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the mechanical properties of high-energy TEGDN gun propellants, based on high-energy TEGDN gun propellant formulations, adding a small amount (mass fraction of 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%) of cellulose nanofibers (CNFs) obtained from lignocellulose, high-energy TEGDN gun propellants containing CNFs were prepared. The surface structure and thermal decomposition property of high-energy TEGDN gun propellants before and after adding CNFs were studied by scanning electron microscopy, thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimeter. The impact strength and energy performance of high-energy TEGDN gun propellants containing CNFs were studied by the Charpy impact testing machine and closed bomb vessel test. The results show that adding a small amount of CNFs can obviously improve the low-temperature impact strength of high-energy TEGDN gun propellants and very little on thermal decomposition performance. Compared with the original high-energy TEGDN gun propellant (reference sample), the impact strength of high-energy TEGDN gun propellant of adding 0.5% CNFs increases by 30.4% under the low temperature of $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ and increases by 8.9% under the room temperature of $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. With increasing the content of CNFs, the powder force decreases gradually, the covolume increases gradually, the burning rate decreases gradually, and the pressure exponent increases slightly. When the dosage of CNFs is 0.5%, the powder force, covolume and pressure exponent of high-energy TEGDN gun propellant are $1191.91\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0.870\text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 1.06, respectively, compared with the reference sample, they have a reduce of 1.9%, an increase of 5.1% and an increase of 4.2%. respectively

Key words: cellulose nanofibers(CNFs); gun propellants; mechanical properties; energy performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.02.002