

文章编号:1006-9941(2008)06-0689-04

## ATP-28 在浇注固化炸药中的应用探索

高立龙, 席 鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:**分析了新型含能高聚物叠氮聚醚粘结剂(ATP-28)的理化性能;对 ATP-28 分别加入己二酸二辛酯(DOA)、癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、磷酸二苯-辛酯(DPO)等四种增塑剂后的粘度特性进行了测量,研究了 ATP 用作炸药粘结剂时的可塑性;比较 ATP/HTPB 作为粘结剂时炸药的爆速,探索了 ATP 对炸药能量的贡献。结果表明,ATP 在增塑剂 DOA 的作用下,粘度降低 97%,可以作为粘结剂用于浇注固化炸药;含 ATP 配方的浇注炸药爆速( $7350 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )高于 HTPB 配方( $7260 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

**关键词:**材料科学;炸药;浇注 PBX;含能粘结剂

**中图分类号:**TJ55

**文献标识码:**A

### 1 引 言

提高弹药毁伤威力和降低弹药易损性,是该领域长期的研究目标。多年来,世界各国都围绕这个目标进行着不懈的努力,其中大力发展浇注高聚物粘结炸药(PBX)被证实是研制低易损炸药的有效途径之一。但是,浇注 PBX 炸药特殊的工艺特点决定了配方中所含的固体炸药组分含量较低,因而炸药的能量提高受到限制。为了提高配方的能量,一种可行的技术途径就是使用含能粘结剂代替惰性粘结剂。

含能粘结剂是一类含硝基的高聚物,有的本身就是炸药或火药。其中如硝化棉(NC)、聚乙烯醇硝酸酯(PVN)、端羟基聚二硝基丙酯(PDNPA)、硝基聚苯乙烯和聚乙烯醇缩三硝基苯甲醛、重聚硅氧烷等,它们含有硝基且密度比碳氢型粘结剂高,对 PBX 的能量有贡献。如使用 NC 作粘结剂的 PBX-9404 和使用 PDNPA 作粘结剂的 LX-09 炸药,其爆速分别达到  $8800 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 和  $8810 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>[1-4]</sup>。由于含能粘结剂的大分子链上含有硝酸酯基,其热安定性、化学安定性和相容性比其它类型的粘结剂稍差。但由于能量的需求,含能粘结剂早已在 PBX 中使用。国内外对含能粘结剂的研究品种很多,如缩水甘油叠氮聚醚(GAP)、3,3'-双叠氮甲基氧杂环丁烷(BAMO)、3-叠氮甲基-3'-甲基氧杂环丁烷(AMMO)等聚合物,已广泛用于发射药和推进剂的研究<sup>[5-8]</sup>。ATP-28 是一种叠氮聚醚,本实验探索了其作为浇注 PBX 粘结剂的可行性。

### 2 试验部分

#### 2.1 ATP-28 的基础性能测试

##### 2.1.1 样 品

叠氮聚醚(ATP-28):数均分子量 3000,西安近代化学研究所研制;丁胶胺(HTPB):数均分子量 2900。

将 ATP-28 与缩二脲三异氰酸酯(N-100)按照一定比例混合,反应固化后切碎,用 20 目过筛。

二类黑索今;N100,分析纯;铝粉,颗粒度  $13 \mu\text{m}$ ;高氯酸铵,  $80 \mu\text{m}$ 。

##### 2.1.2 试验方法

采用 GJB772A 炸药测试方法测试 ATP-28 的分子量、含氮量、玻璃化温度、分解温度、羟值、密度等基础性数据;采用 GJB772A-97 方法 501.2 测试 ATP 与炸药中常用组分 RDX、N100、铝粉、AP 之间在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 、40 h 下放气量;采用 GJB772A-97 标准 601.2 方法及 602.1 方法测试 RDX 各配方炸药的摩擦感和撞击感度。

#### 2.2 ATP 的增塑实验

##### 2.2.1 样 品

增塑剂(A. R.):己二酸二辛酯(DOA)、癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、磷酸二苯-辛酯(DPO);高聚物粘结剂:ATP、HTPB。

##### 2.2.2 仪 器

MXS-11 旋转粘度计(成都仪器厂)。

#### 2.3 ATP 对爆速的影响

##### 2.3.1 样 品

为了探索 ATP 对炸药能量的贡献,设计了两个含铝配方,每个配方中增塑剂/粘结剂比值均为 1。在同样工艺条件下,经过混合-浇注-固化成药柱毛坯,在

收稿日期:2008-01-17;修回日期:2008-07-18

作者简介:高立龙(1964-),高级工程师,主要从事混合炸药研究工作。

车床上车削成直径为 60 mm、长度 20 mm 药柱。

### 2.3.2 测试方法

按照 GJB772A-97 方法 702.1 测试炸药爆速。

## 3 结果与分析

### 3.1 ATP 的理化性能及分析

ATP 与 GAP 结构相似,它是分子主链上含有与 HMX 或 RDX 类似的 C—N 杂环结构单元、侧基上带有叠氮基团、端基为羟基的聚醚预聚体<sup>[4]</sup>。ATP 的理化性能见表 1。ATP 的热分解温度为 255 ℃,能够满足一般工艺性能的要求。

ATP-28 与主要炸药组分的相容性测试结果见表 2。结果表明: ATP-28 与其它组分的放气量小于 2 mL,与硝胺类炸药有良好的结合力及相容性,可作为混合炸药中的粘结剂组分。

ATP 与 RDX 及 HMX 机械感度测试结果见表 3。

表 1 ATP-28 主要理化性能

Table 1 The main physical and chemical properties of ATP-28

$M_n$	$W(N)$ /%	$T_g$ /℃	$T_d$ /℃	$Q_v$ /mmol·g <sup>-1</sup>	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>
3000	34	-49.18	255	1.786	1.25

Note:  $W(N)$ , nitrogen content;  $T_g$ , vitrification temperature;

$T_d$ , decomposition temperature;  $Q_v$ , hydroxy number.

表 2 ATP 与其它组分的相容性

Table 2 The compatibility of ATP with other components

composition	$V_d$ /mL	compatibility
ATP/N100	1.00	compatible
ATP/Al	0.19	compatible
ATP/AP	-0.12	compatible
ATP/RDX	0.04	compatible

Note:  $V_d$ , the volume of the outgas.

表 3 感度测试结果

Table 3 The sensitivity of ATP and other explosives

composition	friction sensitivity/%	impact sensitivity $H_{50}$ /cm
ATP/N100	0	45.7
RDX	48	28.2
HMX	100	26.4

由表 3 可见, ATP 感度低于单质炸药 RDX 及 HMX,用它作为以 RDX 及 HMX 为基的混合炸药粘结剂,可以起到降低感度的作用。

### 3.2 ATP 体系粘结剂的粘度变化特性

ATP 作为浇注固化类炸药的粘结剂组分,粘度较高、流动性不好,当配方中固体含量达到 80% 以上时,

流动性难以满足浇注成型要求;反之,如果降低配方中的固体含量,虽改善了流动性,却使配方的能量性能降低。在粘结剂确定的条件下,解决两者之间矛盾的有效途径是在粘结剂中添加增塑剂。为此,采用在配方中分别加入四种增塑剂己二酸二辛酯(DOA)、癸二酸二辛酯(DOS)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、磷酸二苯-辛酯(DPO)的方法,降低 ATP 配方体系的粘度。

将上述四种增塑剂分别与 ATP 按照 1:1(质量比)混合,搅拌均匀后,用 MXS-11 旋转粘度计测量 40 ℃、50 ℃、60 ℃ 温度下各混合液的粘度。同样条件下,分别测量 ATP 与 HTPB 在 20~60 ℃ 范围内各温度下的粘度。结果见表 4 和表 5。

表 4 ATP、HTPB 的粘度

Table 4 The viscosity of ATP and HTPB

at different temperatures

Pa·s

$T/^\circ\text{C}$	ATP	HTPB
20	7.89	8.92
30	3.79	-
40	2.40	2.80
50	1.30	1.90
60	0.65	1.20

表 5 不同增塑剂与 ATP 混合液的粘度

Table 5 The viscosity of the mixture liquid containing

ATP and several plasticizers

Pa·s

$T/^\circ\text{C}$	ATP/DOA	ATP/DOS	ATP/DBP	ATP/DPO
40	0.094	indiscernible	0.140	0.140
50	0.064	-	0.086	0.110
60	0.045	-	-	-

#### (1) 四种增塑剂对 ATP 粘度特性影响

由表 4 可见, ATP 在 20~60 ℃ 范围的粘度较 HTPB 低,且 ATP 粘度随温度升高而降低的程度比 HTPB 稍大。

由表 5 可见, DOS 与 ATP 因不相容而出现混合后分层。随着温度的升高,其它三种增塑剂体系的分子运动剧烈,粘结剂体系的粘度普遍下降。按照 ATP 粘度降低的幅度从大到小的排序为 DOA, DBP, DPO。DOA 分子结构中不含有苯环,易于在 ATP 分子间移动;40 ℃ 时,含 50% DOA 的粘结剂体系粘度下降 97% 以上,增塑效果为三者最好;同样的原因, DPO 分子中的苯环数为 2, DBP 分子中的苯环数为 1,所以 DPO 对 ATP 增塑后的粘度降低最小或增塑效果为三者中最差,所以选择 DOA 作为 ATP 增塑剂,对于改善

ATP 为粘结剂的炸药流动性更佳。

### (2) 增塑剂含量对 ATP 粘度影响

分别在 40 °C、50 °C、60 °C 温度下,测量各混合液粘度与增塑剂含量的关系,结果如图 1 所示。在温度一定的条件下,粘结剂体系的粘度与增塑剂含量成线性关系,随着 DOA 含量的减小,粘结剂体系的粘度增大;对比三个温度条件下粘度的变化趋势可以看出,当温度较低时(40 °C),混合物中增塑剂含量改变,对其粘度影响显著,表现出粘度变化梯度大,改变粘结剂中增塑剂含量可大幅度改变流动性,而温度高时,这种作用幅度较小。随 ATP/DOA 质量比逐渐减小,温度引起的粘度差异也逐渐减小。在实际配方设计时,增塑剂的含量、温度又不能太高,温度太高导致粘结剂工艺适应期降低;增塑剂含量太高,会导致炸药固化后渗油,不利于炸药的理化性能稳定与长期贮存。因此,选取含能粘结剂与增塑剂采用 1:1 的配比,在 60 °C 条件下进行混合制样。

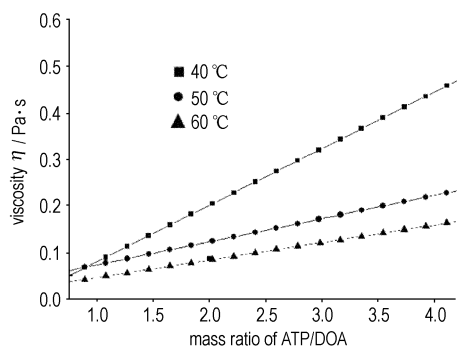


图 1 不同温度下 ATP/DOA 配方-粘度关系

Fig. 1 Curves of mass ratio of ATP/DOA vs viscosity at different temperatures

### 3.3 ATP 对炸药配方爆速性能的影响

分别测试了 ATP 基和 HTPB 基炸药配方的爆速,结果见表 6。

表 6 设计炸药配方的爆速

Table 6 Detonation velocity of ATP-based and HTPB-based explosive formulation

case	formulation	$D/m \cdot s^{-1}$	$\rho/g \cdot cm^{-3}$
1	92(RDX/Al/DOA)/8HTPB	7260	1.62
2	92(RDX/Al/DOA)/8ATP	7350	1.63

表 6 结果说明,含 ATP 配方爆速高于含丁羟粘结剂的配方。在综合考虑炸药密度、样品尺寸测量(因药柱弹性引起)、爆速测试系统等误差影响后<sup>[9]</sup>,结合含能粘结剂能量特性,认为 ATP 对爆速贡献大于丁羟。

## 4 结论

(1) ATP 机械感度较低、理化性能良好,可作为粘结剂用于浇注固化炸药。

(2) DOA、DPO、DBP 可改善 ATP 塑性,它们的增塑效果顺序为 DOA > DBP > DPO, DOS 与 ATP 不相容。

(3) 含 ATP 配方的浇注炸药爆速( $7350 m \cdot s^{-1}$ )高于 HTPB 配方( $7260 m \cdot s^{-1}$ ),ATP 对炸药爆速的贡献大于丁羟胶。

### 参考文献:

- [1] 廖昕,黄振亚. 高能低易损性发射药试验研究[J]. 火炸药学报, 2001(4): 8-9.  
LIAO Xi, HUANG Zhen-ya. Study on high-energy LOVA propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2001(4): 8-9.
- [2] 吴晓青,萧忠良. 几种粘结剂在低易损发射药中的应用[J]. 火炸药学报, 2003(2): 41-43.  
WU Xiao-qing, XIAO Zhong-liang. The application on binders in low vulnerability ammunition [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003(2): 41-43.
- [3] 周俊祥,徐更光,王廷增. 含能粘结剂对铝化炸药爆炸能量的影响[J]. 含能材料, 2004(增刊): 373-375.  
ZHOU Jun-xiang, XU Geng-guang, WANG Yan-zeng. The energetic binders effect on the energy of explosion for aluminized explosive [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 373-375.
- [4] 何利明. 国外火药含能粘结剂研究动态[J]. 含能材料, 2003, 11(2): 99-102.  
HE Li-ming. The research and development on energetic binders for propellants abroad [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(2): 99-102.
- [5] Arthur Provas. Energetic polymers and plasticizers for explosive formulations: A review of recent advances [R]. ADA 377866, 2000.
- [6] 李俊贤. 化学推进剂用精细化学品发展概况[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(1): 3-4.  
LI Jun-xian. The developments of fine chemicals for chemical propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 19(1): 3-4.
- [7] 曹欣茂,龙本扬. 英国炸药技术迅速发展[J]. 火炸药, 1995(2): 43-44.  
CAO Xin-mao, LONG Ben-yang. Rapid development of explosives technology in Britain [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1995(2): 43-44.
- [8] 姬月萍,李普瑞,汪伟. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005(4): 45-48.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005(4): 45-48.
- [9] 孙业斌,惠君明. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.

## Application of ATP-28 in Cast-cured Explosive

GAO Li-long, XI Peng

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The physical and chemical properties of a new energetic polymer adhesive (ATP-28) were analyzed. Adding four plasticizers into ATP-28 respectively, the plasticities of the explosive mixtures containing ATP were studied by viscosity tests. Comparing the detonation velocities of the explosive with ATP or HTPB as its adhesives, the effect of the ATP-28 on the explosion energy was studied. The experimental results show that the viscosity of the energetic adhesive with DOA is decreased by 97%. Temperature plays an important part in the viscosity system. Detonation velocity of explosive formulation containing ATP-28 is  $7350 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . It is shown that detonation velocity can be improved evidently by adding ATP-28.

**Key words:** materials science; explosive; cast-cured PBX; energetic adhesive

(上接 688 页)

## Recrystallization and Properties of LLM-105

LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LIU Shi-jun, NIE Fu-de, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The recrystallization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) was studied. Results show that mean particle diameter, purity and impact sensitivity of LLM-105 may be quite different by different crystallization methods. The products obtained by cooling crystallization and solvent (DMOS)-nonsolvent (hot water) crystallization have low impact sensitivity, the value of  $H_{50}$  are 120.0 cm and 108.3 cm. Thermal properties of LLM-105 were studied by DSC-TG, VST, TG and thermal explosion test. Thermal properties parameters of LLM-105 are shown respectively: DSC exothermic onset temperature is  $341.2 \text{ }^\circ\text{C}$  (heating rate  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ); VST:  $0.016 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}/120 \text{ }^\circ\text{C}/48 \text{ h}$ ; loss of weight:  $0.13\%/120 \text{ }^\circ\text{C}/48 \text{ h}$ ; thermal explosion temperature for 5 s explosion delay is  $367.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . The results of VST show that LLM-105 has good compatibility with HMX, AS,  $F_{2311}$ ,  $F_{2314}$  and estane. Measured detonation velocity of LLM-105 ( $\text{LLM-105}/F_{2314} = 95/5$ ,  $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 96.4% TMD) is  $7991 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . The experimental results of pressure-density curve show that LLM-105 has good pressing-molded property.

**Key words:** physical chemistry; LLM-105; recrystallization; property



欢迎  
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941  
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、中国学术期刊<光盘版>源刊、《中国期刊网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《EI》、《CA》、《CSA》、《AJ》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,双月末出版,向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2009年本刊单价为12元,全年72元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2009年(第17卷)第1~6期,邮购价为90元/年;另有少量合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市919信箱310分箱,621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2281339 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料

欢迎订阅、赐稿及刊登广告!