

文章编号: 1006-9941(2003)02-0099-04

国外火药含能粘结剂研究动态

何利明, 肖忠良, 张续柱, 经德齐

(华北工学院化工系, 山西 太原 030051)

摘要: 综述了近几年火药含能粘结剂的研究, 主要介绍了几种热塑性弹性体的合成及性能, 其中, GAP 基热塑性弹性体、聚 NIMMO 和 BAMO/AMMO 共聚物的应用潜力良好。

关键词: 含能粘结剂; 热塑性弹性体; GAP; NIMM; BAMO; AMMO

中图分类号: O621. 255

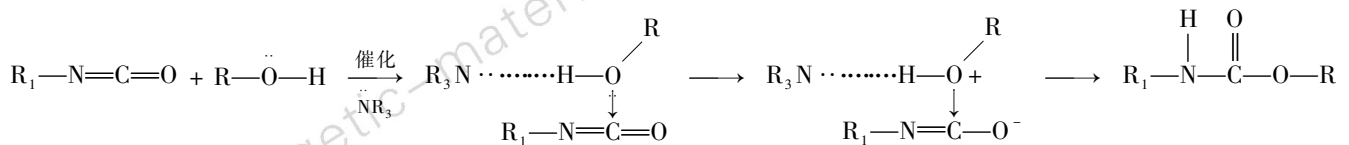
文献标识码: A

1 引 言

现代武器的迅速发展, 不但对弹药的能量性能要求越来越高, 而且对外界刺激的敏感性要求越来越小。提高武器弹药的生存能力, 目前着重发展的是高能低易损(LOVA)弹药, 在低能低易损弹药配方的研究中, 粘结剂研究是核心, 又是关键所在。用含能聚合物作粘结剂是目前火炸药发展的趋势, 受到了世界各国的广泛重视。国外重点研究了聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基含能热塑性弹性体、聚 3-硝酸甲酯基-3-甲基氧杂环丁烷(聚 NIMMO)、聚硝化缩水甘油(聚 GLYN)和 3,3-二(叠氮甲基)氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(BAMO/AMMO)等含能热塑性弹性体(ETPEs)及其在火炸药中的应用。

2 GAP 基含能热塑性弹性体

GAP 基含能热塑性弹性体的合成及应用是倍受



NCO/OH 比率是个重要因素, NCO 过量将导致共价交联而生成脲基甲酸酯或缩二脲(水存在下), OH 过量则反应不完全, 产物性能不好。在这个聚合物中, 弹性 B 链段由无定形 GAP 提供, 热塑性 A 链段由脲烷部分提供。共聚物中每个脲烷都可以与另一个脲烷中的 O 或醚中的 O 生成氢键形成物理交联, 从而得到一

关注的问题^[1-5]。由于传统的醋酸丁酸纤维素(CAB) LOVA 发射药机械性能不好, 尤其在低温下易碎。因此希望选用一种可代替 CAB 的热塑性弹性体, GAP 经过交联才具有良好的机械性能, 单独使用 TPE 虽可满足机械性能, 但满足不了能量要求, 而使用 GAP 基 TPE 可使用的发射药机械性能良好、低易损、高能量, 且易于加工。将 GAP 基含能粘结剂引入到发射药配方中, 发现火药力与性能都有很大提高。

热塑性弹性体是 ABA 或 AB 型共聚物。A、B 分别为硬链段和软链段。GAP 基 ETPEs 是 AB 型共聚物, 它们是由相对分子质量为 500、1 000、2 000 的线型 GAP(LGAP)或支化 GAP(BGAP)和 4,4-亚甲基双二烷基氧磷-苯基异氰酸盐(MDI)聚合得到的。在这个过程中, 羟基(OH)与异氰酸盐(R-NCO)反应得到脲烷, 有关化学表达式如下所示:

个含能聚氨酯热塑性弹性体。

GAP 基 ETPEs 可溶解在醋酸乙烯中, 聚合物/溶剂为 35/65。BGAP 基 ETPEs 很难与火药中的其他组分形成均相的共混体系, 加工非常困难, 而含有 LGAP 基 ETPEs 的配方比较容易加工。加工时, 将其溶解在大烧杯中用玻璃棒充分搅拌直至全部溶解, 这个过程每小时重复一次直到所有物质完全溶解(8 h), 溶液即可用于 HELOVA 发射药配方中。含有 ETPEs 的配方

收稿日期: 2002-10-14; 修回日期: 2003-01-23

作者简介: 何利明(1978 -), 女, 硕士, 从事含能材料研究。

的加工方法与传统的 LOVA 发射药配方的加工方法相同。将含有含能粘结剂配方的发射药做 700 cm^3 密闭爆发器实验,装填密度为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,所得数据如表 1^[5]所示,做落锤实验所得数据见表 2^[5]。

表 1 粘结剂不同的几种发射药的 700 cm^3 密闭爆发器实验结果

Table 1 Results of several gun propellants containing different ETPEs by 700 cm^3 manometric bomb test

配方	火药力/ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	火焰温度/K	p_{max} /MPa
CAB 基	1012	2539	188
惰性 TPE	1231	3164	205
GAP 基 ETPE	1304	3407	225
GAP 基 ETPE	1337	3556	225

表 2 粘结剂不同的几种发射药的落锤实验结果

Table 2 Drop weight test results of several gun propellants containing different ETPEs

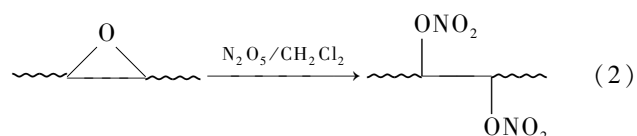
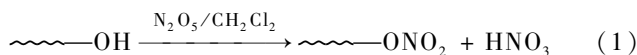
配方	温度/ $^{\circ}\text{C}$	最终压力/MPa	应变/%
CAB 基	20	98	2.6
	-20	131	2.5
GAP 基 ETPE	20	18	7.5
	-20	48	6.8

从以上数据可以看出 GAP 基 ETPE 发射药不像 CAB 基那样坚硬易碎。这种新型配方可使火药力提高 20% ~ 30%,其中一种基于线性 GAP-1000 粘结剂的综合性能最好,已实际应用到高能低易损发射药配方中,火药力达到了 $1300 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是这种配方的火焰温度也较高,应进一步评估新配方的烧蚀性。

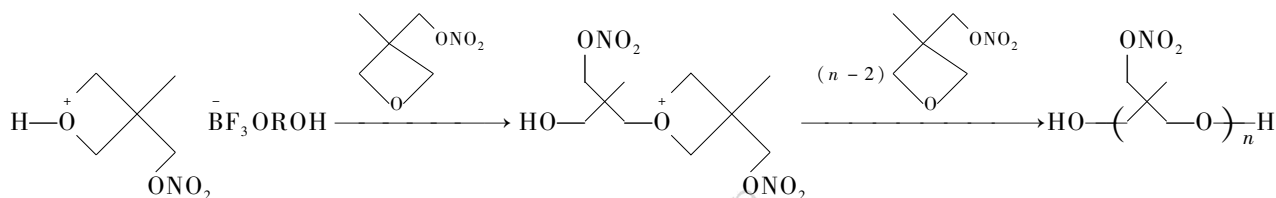
3 聚 NIMMO 和聚 GLYN

3.1 聚 NIMMO 的合成及性能

聚 NIMMO 和聚 GLYN 两种聚合物的合成研究^[6]中,用 N_2O_5 作硝化剂进行硝化反应,与含能粘合剂相关的重要反应是羟基硝化成硝酸酯、环氧化物硝化成二硝酸酯,有关化学反应表达式如下所示:



聚 NIMMO 是由 NIMMO 用 BF_3 和酒精作引发剂阳离子聚合而成,有关化学表达式如下所示:



这个方法已实际应用投入并大规模的生产。聚 NIMMO 具有较低的玻璃化转变温度,与相似的增塑剂具有相容性,内能为 $818 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,属于非爆炸性物质(英国标准),性质列于表 3^[7]。

表 3 不同官能度的聚 NIMMO 的性质

Table 3 Properties of difunctional and trifunctional polyNIMMO

	二官能团	三官能团
M_w	17000	6500
M_n	12500	4200
M_w/M_n	1.36	1.55
官能度	≤ 2	≤ 3
T_g (DSC)/ $^{\circ}\text{C}$	-30	-35
最高分解温度(DSC, 升温速度 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	187	184
粘度($30 \text{ }^{\circ}\text{C}$)/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	160	-

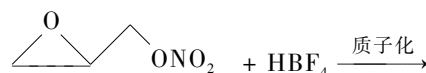
聚 NIMMO 引入到 LOVA 发射药配方中,并通过 120 mm 线膛炮射击试验。实验发现,在密闭爆发

器试验中压力指数为 1.23 ~ 1.27,但在实际火炮射击时表观压力指数接近于 1,大大低于密闭爆发器试验值,并在射击压力范围内保持不变,该发射药火药力高于大多数常规发射药,约为 $1230 \sim 1300 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,火焰温度约为 $3040 \sim 3359 \text{ K}$,比传统发射药低约 400 K ^[8],是理想的高能低易损低烧蚀发射药。

3.2 聚 GLYN 的合成与性能

聚 GLYN 也是阳离子聚合,它需要用一种强酸如 HBF_4 作引发剂控制反应参数来诱导形成活性单体,活性单体聚合成长链,端基硝化后生成聚 GLYN,有关化学反应表达式如下所示。

聚 GLYN 预聚体是黄色透明液体,能量高,内能为 $2661 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于 GAP(内能为 $2500 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)和聚 NIMMO(内能为 $818 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$),感度低,属于一级爆炸物(英国标准),其它性质见表 4^[9]。



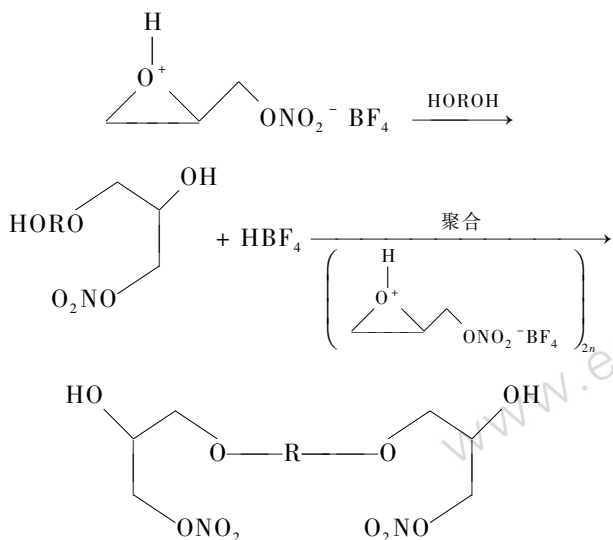


表4 GLYN 预聚体的性质

Table 4 Typical properties of poly (GLYN)

密度 /g · cm ⁻³	玻璃化转变温度 T _g /°C	生成热 /kJ · mol ⁻¹	官能度	氧平衡
1.46	-35	-68	2	-60.5

4 BAMO/AMMO 共聚物

在美国研究了很久的含能氧杂环丁烷预聚物是 BAMO/AMMO^[10,11]。BAMO/AMMO 是 ABA 型共聚物, ABA 型 TPEs 是由均聚物 B 加入均聚物 A 单体(晶体)聚合而成, 要得到这种聚合物, 两种单体应有相似的活性。这种技术可以通过控制聚合物结构得到适应不同机械性能的聚合物。典型的例子就是 BAMO/AMMO, 双含能基团取代的 BAMO 均聚物在室温下为固体, 且改变相对分子量对降低熔点作用不大, 结构中引入强极性、大体积的叠氮甲基, 使主链柔软性恶化, 应力和应变性能降低, 因此必须对 BAMO 均聚物进行改性。单含能基团取代的 AMMO 均聚物在室温下为粘稠液体, 撞击感度低, 热稳定性, 机械性能和低温力学性能均优于 GAP。用 AMMO 改性 BAMO 得到的共聚物 BAMO/AMMO 性能优良, 将其引入固体推进剂配方中, 当 BAMO/AMMO 含量为 12.38% ~ 14.14% 时, 推进剂燃速为 19 ~ 20 mm · s⁻¹, 压力指数 0.29 ~ 0.32, 模量 2.49 ~ 2.56 kPa, 肖氏硬度 59 ~ 62, 同时还作了冲击、摩擦、静态放电、自行点火等感度测试, 实验结果表明推进剂对于一系列标准模拟作用力的撞击、摩擦、热实验相对来说不敏感。总之, 这种推进剂比冲高、感度低、力学性能优良, 同时易于加工。

5 其它含能粘结剂

Gwilym J Rees 在 90 年代中后期研究过含能粘结剂聚乙烯基二硝基苯基醋酸酯^[12]。这是一种热力学稳定的新型含能聚合物, 它是由苯乙酸在 -5 °C、一种有机溶剂存在下由 N₂O₅ 硝化, 然后与醋酸乙烯在 30 °C、硫酸存在下进行酯交换反应生成乙烯二硝基苯基醋酸酯, 最后经自由基聚合而成。

叠氮聚酯 PAP-G 也可以作为一种含能粘合剂^[13]。PAP 叠氮聚酯是一类新型含能聚合物, 缩水甘油聚酯 PAP-G 与 GAP 有相似的氧平衡、玻璃化转变温度、粘性和化学稳定性。有一点不同的是它的生成焓为 -105 kJ · mol⁻¹ (计算值), GAP 的生成焓为 95 kJ · mol⁻¹。此外, 还有一种可用于复合固体推进剂的氢化端羟基聚异戊二烯 (HHTPI)^[14]。HHTPI 的热稳定性和抗老化性均优于 HTPB, 弹道性能不相上下。当达到相同的燃速水平时, HTPB/AP/AL 所需燃料为 12 (wt%), 而 HHTPI 基推进剂需要的燃料仅为 1 ~ 2 (wt%)。但是 HHTPI 的点火性能差, 在 100 mm 火箭发动机静态测试中, 需要在加压条件下点燃。

6 结束语

国外对粘结剂的研究主要集中在含能热塑性弹性体上。用含能热塑性弹性体作粘结剂有低成本、安全、易回收等优点, 而且可以采用溶剂加工方法, 不需对现有设备进行改进, 对于发展新一代高能低易损火药起着重要的作用。

参考文献:

- [1] Beaupre F, Ampleman G, Ahad E. Application of GAP-based binders to low vulnerability gun propellant formulations [A]. 6th International Gun Propellant & Propulsion Symposium [C], 1994.
- [2] Beaupre F, Ahad E. Preliminary studies of HELOVA-type gun propellant formulations containing energetic binders [A]. International Symposium Energetic Materials Technology [C], 1994.
- [3] Ampleman G, Beaupre F. Synthesis of linear GAP-based energetic thermoplastic elastomers for use in HELOVA gun propellant formulations [A]. 27th International ICT Conference [C], 1996.
- [4] Beaupre F, Ampleman G. Processing and evaluation of gun propellant formulations containing energetic thermoplastic elastomers [A]. NDIA IM/EM Symposium [C],

- 1998.
- [5] Ampleman G, Marois A, Beaupre F. Synthesis of energetic copolyurethane thermoplastic elastomers for recyclable GAP-based HELOVA gun propellants [A]. NDIA IM/EM Symposium [C], 1998.
- [6] Eamon Colclough M, et al. DRA approaches to new energetic binders [A]. 6th International Gun Propellant & Propulsion Symposium [C], 1994.
- [7] Arber A, Bagg G, Colclough E, et al. Novel energetic polymers prepared using dinitrogen pentoxide chemistry [A]. 21st Int. Ann. Conf. ICT [C], 1990. 3 - 1.
- [8] 陈莹. 聚 NIMMO 基 LOVA 炮药的进展 [J]. 兵器快报, 1999, 4(7): 10 - 11.
- [9] Cumming A. New directions in energetic materials. [J]. J. Def. Sci., 1995(3): 319.
- [10] Robert B Wardle, et al. Polyoxetane thermoplastic elastomers as gun propellant binders [A]. 6th International Gun Propellant & Propulsion Symposium [C], 1994.
- [11] 李辰芳. 含能 BAMO/AMMO 粘合剂及其在固体推进剂中的应用研究 [J]. 飞航导弹, 1997, 1: 42 - 45.
- [12] Gwilym J Rees, et al. Poly(vinyl dinitrophenyl acetate): a potential energetic binder [A]. 22nd International Pyrotechnics Seminar [C], 1996.
- [13] Achim Pfeil, et al. Controlled pyrolysis of the new energetic binder azide polyester PAP-G [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1997, 22: 137 - 142.
- [14] Akira Iwama, et al. Hydrogenated hydroxy-terminated polyisoprene as a fuel binder for composite solid propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1996, 21: 43 - 50.

The Research and Development on Energetic Binders for Propellants Abroad

HE Li-ming, XIAO Zhong-liang, ZHANG Xu-zhu, JING De-qj

(Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The research and development on energetic binders for propellants abroad are summarized, focusing on the synthesis and applications of several thermoplastic elastomers, such as GAP, polymer of NIMM and copolymer of BAMO/AMMO etc. All of them are promising in potential uses in propellants.

Key words: energetic binder; thermoplastic elastomer; GAP; NIMM; BAMO; AMMO

《含能材料》(季刊)

- ◆ 中国学术期刊综合评价数据库来源期刊
- ◆ 中国科学引文数据库来源期刊
- ◆ 《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群全文收录
- ◆ 美国《化学文摘》(CA)、《工程索引》(EI)收录期刊
- ◆ 中国化学文摘数据库、《兵工文摘》、《中国导弹与航天文摘》、《中文科技期刊数据库》收录期刊

主要内容: 含能材料(包括火炸药、推进剂、烟火剂等)及各种相关材料的合成与应用、加工与制造、理化性能分析与测试、爆炸与其作用、安全与可靠性、废水处理、环境保护等方面的学术论文及课题研究报告,在含能材料研究与实践中提出的新理论与新技术、建议与争鸣等文章;与本刊学科专业相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道的短文。

读者对象: 从事含能材料研究、教学、生产及应用的科技人员及有关院校师生。

国内统一刊号: CN51-1489/TK 国际出版物连续刊号: ISSN1006-9941

邮发代号: 62-31 全国各地邮局均可订阅。定价: 4.00元/期,全年 16.00元。

漏订者可到编辑部补订, 4.50元/期(包括邮费)。

通讯地址: 四川省绵阳市 919 信箱 310 分箱 邮编: 621900 E-mail: HNCL01@caep.ac.cn

电话: (0816)2485362 传真: (0816)2281339

感谢广大读者多年来给予的大力支持和良好合作, 欢迎订阅及投稿。