

文章编号: 1006-9941(2010)04-0447-06

# 发射药钝感剂分布及迁移的研究进展

刘波, 王琼林, 刘少武, 潘清, 于慧芳, 王锋, 李达

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 介绍了发射药钝感剂浓度分布测定、钝感剂迁移性能及钝感机理方面的研究进展。认为发射药钝感剂浓度分布及迁移性能是影响发射药应用的主要因素。指出我国今后要改进钝感剂浓度分布研究技术, 尤其是浓度测定方法, 以此推进发射药钝感剂迁移性能和扩散机理方面的研究。

**关键词:** 物理化学; 发射药; 钝感剂; 分布; 迁移

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.021

## 1 引言

发射药钝感技术是在发射药表面层渗入一薄层缓燃物质, 以降低燃烧初期的气体生成速率, 当缓燃层逐渐烧去时, 气体生成速率逐渐增大, 形成渐增性燃烧。所加入的缓燃物质称为钝感剂, 也称阻燃剂。该技术可使发射药具有高燃烧渐增性、低烧蚀、低温度系数、低易损等优良性能。枪炮用发射药钝感技术的发展始于1943年Hirschfelder J O的理论计算<sup>[1]</sup>。目前已应用于小口径枪药、中小口径火炮药, 技术先进国家已将其应用于大口径火炮发射药装药<sup>[2]</sup>, 并达到了预期效果。发射药表面钝感剂分布及迁移控制是该技术的关键, 因为钝感剂分布情况直接影响发射药的点火性能、燃烧性能、温度系数等关键指标; 另外, 钝感剂在发射药的长期贮存过程中会发生迁移作用而直接影响发射药的使用寿命。

关于钝感剂分布及迁移性能方面的研究, 国内外文献报道的并不多。本文对目前国内外文献进行了综述, 并且结合本课题组的实际工作, 介绍了钝感剂浓度分布测定、迁移性能及钝感机理理论方面的研究进展。

## 2 发射药中钝感剂浓度及浓度分布的研究

发射药中钝感剂浓度是指药体中钝感剂的总含量, 目前使用的测定方法有气相色谱法<sup>[3-7]</sup>、液相色谱法<sup>[8-10]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[11]</sup>、红外光谱法<sup>[12-24]</sup>、拉曼光谱法<sup>[25-27]</sup>等, 测定相对比较容易, 分析方法已比较成熟, 能达到快速、方便、环保、精确等要求。但是对于钝感剂渗透深度及立体结构随机点上钝感剂浓度分布测定至今没有一种准确的方法, 由于发射药药粒几何尺寸较小, 且钝感剂分布厚度通常很薄(一般只有十到数百微米), 钝感层取样和定样困难, 所以目前对药粒中钝感剂浓度分布的测定研究进展缓慢。

20世纪50年代人们就开始利用各种手段研究钝感剂的浓度分布。最早是用染色法, 即采用特殊染色剂对发射药剖面进行染色, 通过染色变化来判断钝感剂分布厚度情况<sup>[28-31]</sup>。该方法可以给出钝感剂扩散深度的一些信息, 但是不能直接测量出钝感剂的浓度分布。由于该方法仅适用于能与染色剂发生颜色变化的钝感剂的测定, 因此这种方法的适用范围十分有限。现在已被淘汰。20世纪70年代开始采用同位素法<sup>[32-35]</sup>。该法是将<sup>14</sup>C加入钝感剂如邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和苯二甲酸二辛酯, 钝感剂带着<sup>14</sup>C向发射药渗透, 然后用 $\beta$ -闪烁计测定钝感剂浓度曲线。由于要使用<sup>14</sup>C同位素和 $\beta$ -闪烁计, 对人身有一定危害, 所以此法也逐渐被淘汰。

随着现代先进检测仪器的的发展, 开始借助气相色谱仪、液相色谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪等现代

收稿日期: 2009-10-16; 修回日期: 2010-01-19

基金项目: 国防科工委基础产品创新计划火炸药专项经费资助项目

作者简介: 刘波(1972-), 男, 在读博士, 工程师, 主要从事发射药配方及工艺研究。e-mail: liubliw@163.com

通讯联系人: 王琼林(1966-), 男, 研究员, 主要从事发射药配方及工艺研究。e-mail: wangqionglin369@126.com

仪器检测发射药中钝感剂浓度分布。采用这些方法,需要用溶剂将钝感剂从发射药中逐层提取出来从而得出钝感剂的浓度分布<sup>[3-11,36-38]</sup>。这些方法在逐层提取样品过程中,层与层之间可能有渗透,并且每层的厚度难以控制,致使这些方法存在较大的误差,不能获得可靠的量化结果,国外已不采用了,但国内由于没有更先进的仪器和替代方法,仍在延用这些方法。

目前,国外主要采用红外光谱<sup>[12-20]</sup>和拉曼光谱<sup>[25-27]</sup>测定钝感剂的浓度梯度分布。该方法首先借助显微切片将发射药沿轴向或径向切成薄膜(约6~8 μm),再借助红外光谱或拉曼光谱来测定钝感剂不同点处的浓度,从而得到钝感剂的浓度梯度分布。该方法不需要破坏发射药内部各点的原始状态,所以结果的准确性大大提高了,在发射药不均匀体系的微区定量分析中显示了独特的优势。但是,如果发射药药粒很小时,显微切片过程中药粒可能会严重变形,而影响测定结果,不过随着现代取样技术的发展,该问题将会逐步解决。目前国内仅有我们课题组的潘清<sup>[21-24]</sup>采用显微红外光谱方法研究了发射药钝感剂的浓度分布,测试了小尺寸钝感双基球扁药以及改性单基发射药表面高分子钝感剂浓度及浓度分布曲线。另外还采用拉曼光谱对发射药中钝感剂的浓度分布进行了初步研究,结果表明两种方法的结论大致相同。与红外光谱法比较,拉曼光谱法对样品的处理简单,结果的精度高一些。和其它分析方法相比,红外光谱分析和拉曼光谱分析在准确度和精确度方面均有了提高,是比较可行的方法。

总之,钝感剂浓度分布的测定经历了从药粒整体浓度测定、药粒表层浓度测定、药粒层与层之间浓度测定的过渡,至今仍无法准确测定药粒立体结构中随时随机点的钝感剂浓度分布,这也正是制约钝感剂分布规律研究及迁移机理研究进展的首要因素。这些理论研究能否得到很好验证,对在实际研制工艺中将发射药钝感剂的迁移、浓度分布变为有效控制,增加钝感发射药的使用、储存的预知性、预定性具有重大意义。

### 3 发射药中钝感剂的迁移性能

钝感剂的迁移性能,具体表现在两个方面:一方面,钝感剂应具有足够的可扩散性,以保证钝感过程中钝感剂能进入火药表面一定深度,形成一定的浓度梯度分布,不会引起因钝感扩散性差而在火药表面积聚,造成火药在钝感过程或长贮过程中相互粘连,影响钝感药的工艺性能和长贮稳定性能。另一方面,钝感剂

应具有足够的抗迁移性能,满足弹药高温老化性能、长贮稳定性能等要求,防止钝感剂迁移过快所导致的弹药弹道性能改变过大而造成的失效。

钝感剂的可扩散性,可以通过测定钝感发射药中钝感剂的浓度,求出扩散系数来表征。Laurence Jeuniau等<sup>[39-40]</sup>采用FTIR研究双基球扁药中小分子钝感剂DBP的扩散。Beat Vogelsanger等<sup>[13,41-42]</sup>采用FTIR考察了不同钝感剂在单基、双基火药中的扩散迁移。潘清<sup>[23-24]</sup>采用显微红外光谱法测定EI发射药中钝感剂的迁移性能,在他们的研究中均得出扩散性符合Fick第二定律的扩散模型,扩散系数满足各自的要求。

钝感剂的抗迁移性,Beat Vogelsanger和Kurt Ryl<sup>[43]</sup>比对了EI发射药和双基发射药在模拟长储条件下钝感剂的扩散系数,获得了与弹道性能相关的数据。Louden等<sup>[18]</sup>报道了采用面扫描样品采集模式测定MC/DBP钝感发射药中钝感剂浓度分布,并获得浓度分布的三维图。应三九等<sup>[11]</sup>用电感耦合等离子发射光谱法研究了发射药中无机钝感剂的迁移量随老化温度和时间变化规律。武海顺等<sup>[44-45]</sup>采用电感耦合等离子发射光谱法,测定了三基包覆药中阻燃剂组分二氧化钛向火药基体的迁移,得到了TiO<sub>2</sub>的浓度分布函数,并就TiO<sub>2</sub>迁移对包覆火药的贮存寿命的影响作了讨论。这些研究均证实了钝感剂的迁移具有一定的规律,但对于不同的钝感剂及不同的药体组分各自的迁移规律不尽相同,其与物质的特性有直接关系。这对我们现在从事的课题提供了思路,今后在配方工艺研究中要结合不同的钝感剂、不同的工艺条件及其相互作用结果进行综合研究。

## 4 钝感剂扩散机理研究

一般认为钝感剂-发射药体系属于典型的扩散剂-聚合物扩散体系<sup>[46-48]</sup>。扩散剂主要是小分子增塑剂、高分子聚合物等钝感剂;聚合物体系主要是单基药、双基药等粘结体系。发射药钝感处理过程中,钝感剂向发射药表层内部的渗透扩散是一个复杂的物理化学过程。钝感剂和发射药表层接触后,钝感剂开始渗透表层,随着时间的延长,药粒表层的钝感剂浓度逐渐变小,钝感剂渗透动力不断减小。影响渗透力的因素有很多,其中钝感剂分子量及其结构特性是重要的影响因素。钝感剂分子量越大,其扩散系数就越小,反之亦然。钝感剂的结构特性产生给电子效应和位阻效应。其中给电子效应影响钝感剂在火药中扩散深度,

因此可通过调节钝感剂分子的电负性来调节钝感剂的扩散深度即渗透能力。而位阻效应是指钝感剂的分子极性、立体效果、溶剂化倾向会造成钝感剂扩散位阻,位阻效应越大,钝感剂扩散能力和扩散深度明显下降。除此之外,钝感剂与火药基体的化学作用、钝感剂的熔点也影响渗透扩散。目前已建立了一些理论研究结果<sup>[49-52]</sup>,虽然这些理论还在研究进展中,但可以为钝感剂扩散控制提供一些重要的参考依据。

其中之一就是 De Gennes 的蠕状运动模型<sup>[49]</sup>。这种模型适用于描述高分子链在含有固定障碍点(如交联点,微晶区点等)的聚合物体系中的运动情况。该模型可为高分子钝感剂在火药中的迁移扩散行为提供理论依据。该模型认为高分子与高分子体系为一缠结体系,可以用比较准确的统计热力学分析来描述。体系中有一条单独、理想的高分子链 *P*,被置于某三维网络 *G* 中,比如说凝胶态聚合物。其二维示意图如图 1 所示,其中 *G* 被简化为一系列固定障碍点 O1, O2, O3, ..., On,链 *P* 只允许在障碍点间进行蠕状运动,而不允许越过障碍点。假设 *P* 长度远大于障碍点间距离,则 *P* 的运动将严格地受到限制。*P* 的运动仅局限于 *P* 中的“缺陷链段”迁移。通过简化计算,该模型得出以下主要结论:① 高分子链运动有两个特征时间。其中一个为缺陷浓度的平衡时间  $t_d$ ,  $t_d$  正比于  $M^2$  ( $M$  为扩散物的分子量,下同);另外一个为链变形完全恢复时间  $t_r$ ,  $t_r$  正比于  $M^3$ 。② 链 *P* 的总体运动和扩散系数正比于  $M^{-2}$ 。

该模型的优点是将各种影响因素综合简化为高分子链与障碍点整体考虑,提出用一个大的动态平衡来考虑迁移,并且关注了扩散物的分子量对迁移性能的影响。不足之处在于该模型太粗略,对具体的钝感剂而言,仍然无法清楚其明确的钝感作用机理。

另一种就是著名的分子间相互作用模型。这是 20 世纪 70 年代 Brodman 等人<sup>[50-51]</sup>提出的钝感剂扩散分子间相互作用理论。它研究了常见钝感剂在火药中的浓度梯度分布、与火药形成氢键作用情况。这种理论认为在钝感剂向火药内部扩散的过程中,钝感剂分子与硝化棉(NC)火药中未酯化羟基间的氢键发挥了关键作用。钝感剂扩散流在向火药内部的扩散过程中,一部分钝感剂会陆续移出扩散流,与途经的 NC 骨架中未酯化羟基形成氢键而被固定下来,直至扩散流中所有钝感剂分子被移出扩散流,最终形成与经典 Fick 扩散定律预测结果完全不同的台阶型浓度分布曲线。如图 2 所示。

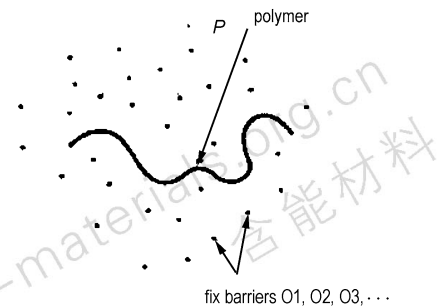


图 1 链 *P* 在障碍点间运动  
Fig. 1 The squirm of polymer *P* among fixed barriers

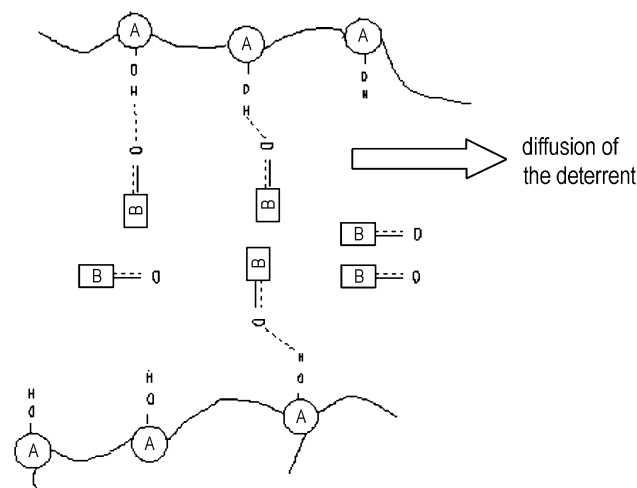


图 2 钝感剂分子向火药扩散过程中与 NC 中未酯化羟基形成氢键示意图

A—NC 分子链中的环状结构, B—钝感剂分子  
Fig. 2 Sketch drawing of the deterrent moving into the propellant grain by diffusion and the hydrogen bonding to the un-nitrated hydroxyl groups of nitrocellulose  
A—the circle structure of nitrocellulose, B—the molecule of deterrent

这种模型的优点在于:(1) 它可以很好地解释 NC 火药(单基或双基)吸收 DBP, C<sub>2</sub>, DNT 等小分子钝感剂时形成的台阶型浓度分布曲线,并且得到了 Varriano-Marston 等人<sup>[14]</sup>的证实。(2) 使用该模型,采取某些经验系数后可以对火药中小分子钝感剂 DBP 浓度分布曲线进行预测。(3) 预测了调整钝感剂扩散深度的几类方法。例如:可以使用预置溶剂以增加渗透深度。因某些溶剂可以屏蔽 NC 火药中的羟基,与之形成氢键,会迫使钝感剂流中的 DBP 向火药深处扩散,使渗透深度加大。可以增加 NC 中羟基含量,降低含氮量,增加氢键强度,使渗透深度减小。可以使用氢键强度较低的钝感剂来扩大渗透深度。

分子间相互作用模型尽管优点很多,但还是存在一些明显的缺陷。这种模型的缺点在于对有些情况无法解释:比如,采用 Raman 微区光谱法研究 I 号中定剂(EC)向单孔硝化棉火药扩散时发现,外表面处钝感剂浓度为台阶型的,但内孔表面钝感剂曲线却与经典 FICK 扩散理论预测的浓度曲线一致。又如, Fong<sup>[31]</sup>发现,溶剂系统不同,钝感剂浓度曲线相差很大。这些试验研究均表明钝感剂的扩散深度,除与钝感剂形成氢键的能力有关外,还与钝感剂分子的大小、形状和溶剂效应的大小有关。另外, DNT 形成氢键弱,总体分子构象小,极性小,因此扩散能力强。当钝感剂分子极性大,与溶剂能形成强氢键时,构象大,一方面自身扩散能力弱,另一方面更易受溶剂化效应的影响。如果增加胍基钝感剂溶剂中的水含量时,钝感剂扩散深度下降,而同样情形下对 DNT 的影响不大。这种现象极可能与形成了更强的水分子溶剂化内层,溶剂化后钝感剂分子构象增大有关。

后来, Winkler<sup>[52]</sup>对分子间相互作用模型进行了深入研究。他利用 Brodman 的扩散理论和 NC 中未酯化的羟基与钝感剂之间的平衡吸附关系,得出钝感剂浓度分布应为指数曲线。Winkler 考虑了 NC 中未酯化的羟基与钝感剂之间的平衡吸附关系,可以较好地解释钝感剂加入方式对钝感剂分布的影响。但 Winkler 仍未考虑钝感剂分子大小、火药药形、工艺条件等一系列因素,特别是 NC 因溶胀和收缩的变形,因此所得结果有一定的局限性。

## 5 结论

发射药钝感剂浓度分布及迁移性能是影响发射药应用的主要因素。综合文献报道分析,我国对钝感剂浓度分布及迁移性能的研究,无论从研究手段还是研究范围及技术程度上,与国外相比都有较大的差距。尤其在发射药钝感剂的迁移性能研究上,国外对这一方面已有一些研究,但还没有一个完善的理论,国内还没涉及这方面的研究。在钝感剂的扩散机理研究方面,国外研究者建立的理论和模型能够解释一些现象,但是都有一定的局限性,而国内在这方面的研究还是空白。

## 6 展望

综合国内外发射药钝感剂研究进展,认为今后应将研究重点放在以下几方面:

(1) 加强钝感剂迁移性能和扩散机理的研究。发

射药的工艺开发、发射药的长储稳定性和使用寿命与钝感剂的迁移性能密切相关。通过钝感剂迁移性能和扩散机理的研究,可以为发射药的工艺开发研究、发射药的储存和使用提供理论依据和理论指导。

(2) 加大钝感剂浓度分布测定研究,建立钝感剂立体结构任何点上浓度分布的准确测量,为其理论研究提供有力的验证数据,从而推进理论研究。

(3) 加大研究资源投入,特别是先进仪器设备,如智能化工艺设备、检测设备等,这样研究结果更加科学,更加精确。

## 参考文献:

- [1] Reed J R. Inhibited gun propellants[C]//17th JANNAF Combustion Meeting, 1980, 2: 241-258.
- [2] 王琼林, 李上文, 王泽山. 高分子钝感剂在发射药中的扩散性能研究[J]. 火炸药学报, 2000, 23(1): 14-16.  
WANG Qiong-lin, LI Shang-wen, WANG Ze-shang. Research development for diffusion of deterrent in gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2000, 23(1): 14-16.
- [3] 李理, 张玉荣, 蒙占海, 等. 发射药中钝感剂含量与分布的测定[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 65-67.  
LI Li, ZHAN Yu-rong, MENG Zhan-hai, et al. Measurement of the content and distribution of deterrent in gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2006, 29(4): 65-67.
- [4] 曹宏安, 江劲勇, 路桂娥. 浸取/气相色谱法表征发射药中钝感剂的浓度分布[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 26-28.  
CAO Hong-an, JIANG Jin-yong, LU Gui-e. Characterization of the concentration distribution of deterrent in propellant by extraction/GC [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2000, 23(1): 14-16.
- [5] 曹宏安, 江劲勇, 路桂娥. 水解法测定发射药钝感剂浓度分布实验条件优化[J]. 军械工程学院学报, 2005, 17(4): 19-20.  
CAO Hong-an, JIANG Jin-yong, LU Gui-e. Optimization of experimental conditions for measuring concentration profiles of deterrent in propellant by alkaline hydrolysis [J]. *Journal of Ordnance Engineering College*, 2005, 17(4): 19-20.
- [6] CAO Hong-an, JIANG Jin-yong, LU Gui-e. Study on determination of camphor concentration profile in a high camphor content propellant by alkaline hydrolysis [C]//Theory and Practice of Energetic Materials (Vol. VII). Beijing Science Press, 2005. 1200-1204.
- [7] 叶静. 发射药钝感剂分布的萃取测定[J]. 火炸药学报, 2006, 29(2): 66-68.  
YE Jing. Measurement of the deterrent distribution for propellant by extraction [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2006, 29(2): 66-68.
- [8] 李小敏, 孙亦周, 应三九, 等. 发射药中钝感剂含量的测定[J]. 火炸药学报, 2000, 23(2): 65-66.  
LI Xiao-min, SUN Yi-zhou, YING San-jiu, et al. Determination of content of deterrent in propellant by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2000, 23(2): 65-66.
- [9] 陈敏. 某高分子特性材料含量测定及低温温度系数效应研究[J].

- 四川兵工学报,2007(2): 63-64.  
CHEN Min. Research on the determination of a high-molecular characteristic material content and low temperature coefficient effect[J]. *Sichuan Ordnance Journal*,2007(2): 63-64.
- [10] 熊立斌,应三九,罗付生. 高效液相色谱法测定单基球扁药中钝感剂的含量[J]. 火炸药学报,2001,24(2): 54-55.  
XIONG Li-bin, YING San-jiu, LUO Fu-sheng. Determination of the deterrents in the single-base oblate spherical powder by high-performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2001, 24(2): 54-55.
- [11] 应三九,罗运军,徐复铭. 无机钝感剂在深钝感发射药中的应用研究[J]. 兵工学报-火化工分册,1995(1): 10-14.  
YING San-jiu, LUO Yun-jun, XU Fu-ming. Researches in the application of inorganic desensitizer in deep desensitized propellant[J]. *Acta Armamentarii - the Fascicule of Explosives & Propellants*,1995(1): 10-14.
- [12] Canterbury J B, Kirschke E J, Stutzman T R. FT-IR microscopy determination of deterrent profiles in ball powder propellants[C] // Joint International Symposium on Compatibility of Plastics and other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics, and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients, 1989: 23-25.
- [13] Vogelsanger B, Ossola B, Brönnimann E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy-quantification of the diffusion process[J]. *Propellants, Explosive, Pyrotechnic*,1996, 21(6): 330-336.
- [14] Varriano-marston E. An infrared microspectroscopy method for determining deterrent penetration in nitrocellulose-based propellant grains[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33: 107-116.
- [15] Lindblom T. Use of FT-IR in the explosives industry [C] // 8<sup>th</sup> Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, 1988: 12-16.
- [16] Ossola B. Die anwendung der FTIR-spektroskopie in der treibladungspulver-analytik [C] // Vortragstagung Forschung und Entwicklung in der Eidg. Pulverfabrik, Spiez, Switzerland, 9, August 1990.
- [17] Louden J D, Kelly J. Infrared mapping of deterrents(moderants) in nitrocellulose based propellant grains by fourier transform infrared microscopy [J]. *Analytical Applications of Spectroscopy*, 1991(2): 90-95.
- [18] Louden J D, Duncan I A, Kelly J, et al. The application of infrared microimaging for the determination of the distribution, penetration depth, and diffusion profile of methyl centralite and dibutyl phthalate deterrents in nitrocellulose monoperoformed propellant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49: 275-289.
- [19] Rat M, Lacroix G. A new method to determine migration profiles of low molecular-weight constituents in propellants: FTIR/microscopy equipped with a motorized stage[C] // 25<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 1994: 32/1-32/14.
- [20] Ossola B, Vogelsanger B, Brönnimann E. Fourier-transformations-infrarot-spektroskopie-eine vielseitige methode zur analytik von nitrocellulose und treibladungspulvern [C] // 25<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 1994: 38/1-38/16.
- [21] 潘清,陈智群,王明,等. 光声光谱法测定枪药表面高分子钝感剂的浓度分布[J]. 光谱实验室,2005,22(5): 908-912.  
PAN Qing, CHEN Zhi-Qun, WANG Ming, et al. Study on determination of polymer deterrent concentration profile in gun propellant by S<sup>2</sup>FT-IR PAS [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2005, 22(5): 908-912.
- [22] 王琼林,刘少武,潘清,等. 小尺寸枪药表面高分子钝感剂浓度分布测试研究[J]. 火炸药学报,2000,23(3): 13-15.  
WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, PAN Qing, et al. Study on determination of polymer deterrent concentration profile in small-sized gun propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2000, 23(3): 13-15.
- [23] 潘清,王琼林,于慧芳,等. 显微红外光谱法测定 EI 发射药中钝感剂扩散系数[J]. 含能材料,2008,16(5): 521-524.  
PAN Qing, WANG Qiong-lin, YU Hui-fang, et al. Determination of diffusion coefficient of deterrent in EI propellant by ftir microspectroscopy [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 521-524.
- [24] 潘清,王琼林,王明,等. 显微红外光谱法测定改性单基发射药中功能组分的浓度分布[J]. 火炸药学报,2009,32(3): 79-82.  
PAN Qing, WANG Qiong-lin, WANG Ming, et al. Determination the concentration profile of functional components in modified single base propellant by FTIR microspectroscopy [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2009, 32(3): 79-82.
- [25] Louden J D, Kelly J, Phillipson J. Methylcentralite concentration profiles in monoperoformed extruded nitrocellulose and nitrocellulose/nitroglycerine propellant grains by Raman microspectroscopy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 37: 3237-3250.
- [26] Louden J D, Kelly J, Phillipson J. Raman microspectroscopic Determination of the methyl centralite (N, N'-dimethyl-N, N'-diphenylurea) concentration profile in a nitrocellulose extruded monoperoformed small arms propellant [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1987, 18: 137-140.
- [27] Louden J D, Cook B W, Kelly J, et al. Concentration profiles of methyl centralite deterrent diffused into a nitrocellulose extruded mono-peroformed small-arms propellant determined by raman microspectroscopy [J]. *Microbeam Analysis*, 1987, 22: 166-172.
- [28] Quinlan J B. A microscopic examination of extruded double base propellant [R]. Frankford Arsenal Report R-1302, Philadelphia, Dec. 1955.
- [29] Milford A H. Further studies on the diffusion of nitroglycerine and dibutyl phthalate into ball powder [R]. Winchester-Western Div. Technical Report No. WWR-68-2, 1967.
- [30] Levy M E. Microscopic studies of ball propellant [R]. Frankford Arsenal Report R-1286, Philadelphia, Dec. 1955.
- [31] Fong C W, Cooke C. Diffusion of deterrents into a nitrocellulose-based small arms propellant. The effect of deterrent structure and solvent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27: 2827-2832.
- [32] Brodman B W, Devine M P. Autoradiographic determination of the di-n-butyl phthalate concentration profile in a nitrocellulose matrix [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18: 3739-3744.
- [33] Meier H, Bösche D, Zeitler G, et al. Untersuchungen zur erfassung der oberflächenbehandlung von treibladungspulvern mittels markierter substanzen [R]. Bundesministerium der Verteidigung, Report BMVg-FBWT 79-14, 1979.
- [34] Meier H, Bösche D, Zeitler G, et al. Bestimmung von konzentrationprofilen oberflächenbehandelter Treibladungspulver mittels radionuklidtechnik [R]. Bundesministerium der Verteidigung, Report BMVg-FBWT 83-7, 1983.
- [35] Meier H, Bösche D, Zeitler G, et al. Radionuklidtechnische unter-

- suchungen über alterungsprozesse bei der lagerung von munition [R]. Bundesministerium der Verteidigung, Report BMVg-FBWT 86-2, 1986.
- [36] Kirschke E J, Canova S K, O'Meara W L. Plasticizer concentration gradient as an aid to interior ballistic modelling of ball powder propellant [C] // 1987 JANNAF Propulsion Meeting, 1987: 15 – 17.
- [37] Sopranetti A, Reich H U. Analytische verfahren zur charakterisierung der oberflächenbehandlung an monobasisigen treibladungspulvern [C] // 8<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 1977: 22 – 24.
- [38] Wilken J. Diffusionsvorgänge von inhibitierungsstoffen in treibladungspulveroberflächen nach thermischer Belastung [C] // 24<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 1993: 44/1 – 44/10.
- [39] Jeunieu L, Lefebvre M H, Guillaume P, et al. Physical and chemical stability deterred propellants [C] // Theory and Practice of Energetic Materials (Vol. VI). Beijing Science Press, 2005: 465 – 474.
- [40] Jeunieu L, Lefebvre M H. The closed vessel: A tool for the determination of the deterrent impregnation depth in deterred ball powder [C] // Theory and Practice of Energetic Materials (Vol. V). Beijing Science Press, 2003: 151 – 155.
- [41] Vogelsanger B, Ossola B, Schädeli U, et al. Ballistic shelf life of propellants for medium and small caliber ammunition-influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation [C] // 19<sup>th</sup> International Symposium of Ballistics, Interlaken, Switzerland, 2001: 41 – 48.
- [42] Vogelsanger B, Schädeli U, Antenen D. ECL-A new propellant family with improved safety and performance properties [C] // 38<sup>th</sup> International Annual Conference of ICT, 2007: 15/1 – 15/12.
- [43] Vogelsanger B, Ryf K. EI-technology – the key for high performance propulsion design [C] // 34<sup>th</sup> Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition, Montereyca, 1999.
- [44] 武海顺, 王泽山. 三基包覆药中二氧化钛迁移行为的研究 [J]. 兵工学报-火化工分册, 1994(1): 1 – 5.  
WU Hai-shun, WANG Ze-shan. A research into the migration behavior of titanium dioxide in surface-coated tri-base propellant [J]. *Acta Armamentarii – the Fascicule of Explosives & Propellants*, 1994(1): 1 – 5.
- [45] 武海顺, 王泽山. 推进剂中阻燃剂 TiO<sub>2</sub> 迁移的 ICP-AES 研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(4): 75 – 80.  
WU Hai-shun, WANG Ze-shan. A study of ICP-AES of migration on flame retardant TiO<sub>2</sub> in propellant [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1995, 15(4): 75 – 80.
- [46] Agrawal J P. Migration of nitroglycerine through filled unsaturated polyester and chloropolyesters blend [J]. *Indian Journal of Technology*, 1990, 28: 538 – 542.
- [47] Mann D C. Development of a deterred propellant for a large caliber weapon system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1983(7): 259 – 280.
- [48] Brodman B W, Devine M P, Gurbarg M T. Hydrogen bonding in nitrocellulose and its implication on deterring of small arms propellant [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1974, 8: 837 – 841.
- [49] De Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics [M]. New York: Cornell University Press, 1979: 98 – 127.
- [50] Brodman B W, Sipia J A, Schwartz S. Diffusion of deterrents into a nitrocellulose matrix. An example of diffusion with interaction [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1975, 19: 1905 – 1909.
- [51] Brodman B W, Kelly J, Schwartz S. Benzoates as deterrents for small arms propellants [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 24: 2025 – 2029.
- [52] Winkler D A, Starks A. The non-fickian diffusion of deterrents into a nitrocellulose-based propellant [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, 35: 51 – 62.

## Review on Distribution and Diffusion of Deterrents in Gun Propellants

LIU Bo, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, PAN Qing, YU Hui-fang, WANG Feng, LI Da

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

**Abstract:** The determination of the concentration distribution of the deterrents in gun propellant, and the diffusion mechanism were summarized. The precise determination at concentration point of deterrents and further study trend on the diffusion mechanism of the deterrents were pointed.

**Key words:** physical chemistry; gun propellant; deterrent; distribution; diffusion

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.021