

文章编号: 1006-9941(2012)02-0188-05

# ETPE 发射药与 RGD7 硝胺发射药燃烧性能及热行为的对比研究

赵瑛, 刘毅, 杨丽侠, 张邹邹

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 用密闭爆发器实验、差示扫描量热法(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)研究了3,3-二叠氮甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(BAMO/AMMO)基含能热塑性弹性体(ETPE)发射药和RGD7硝胺发射药的燃烧性能及热行为。结果表明:与RGD7硝胺发射药相比,ETPE发射药燃烧时间较长,燃速较低,燃速压力指数 $n$ 大于1,而RGD7硝胺发射药燃速压力指数小于1。对于RGD7硝胺发射药,RDX的熔融吸热峰(204.8℃)不明显,且分解放热峰(240℃)滞后于硝化棉/硝化甘油(NC/NG)(194℃),而ETPE发射药中poly(BAMO/AMMO)分解温度(263℃)高于RDX(240℃)。ETPE发射药和RGD7硝胺发射药的不同燃烧性能归因于发射药中主组分的不同热行为。

**关键词:** 物理化学; 3,3-二叠氮甲基氧丁环/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(BAMO/AMMO); 硝胺发射药; 燃烧性能; 燃速压力指数; 热分解

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.011

## 1 引言

由高能硝胺RDX, HMX等作为氧化剂,含能热塑性弹性体(energetic thermoplastic elastomer, ETPE)作为黏结剂的ETPE发射药是目前高能低敏感发射药发展和应用的方向<sup>[1-6]</sup>。由于ETPE发射药配方体系与传统的硝化棉/硝化甘油(NC/NG)体系发射药相比存在差别,使得其燃烧性能也与制式药有很大不同,给ETPE发射药的应用带来了困难。我国自20世纪70年代以来对ETPE发射药进行了多方面的研究,已取得了一定经验,但关于ETPE发射药燃烧规律研究甚少,因此,有必要对ETPE发射药燃烧规律开展系统研究,加快新型黏结剂发射药配方研究及应用研究的步伐,为新一代发射药及装药技术的发展打下基础。

ETPE发射药与RGD7硝胺发射药都含有高能硝胺粒子,配方体系不同在于黏结剂类型与高能炸药的组成和含量不同。为了更加准确地研究这种新型ETPE发射药的燃烧性能,本研究设计制备了以含能热塑性弹性体3,3-二叠氮甲基氧丁环(BAMO)/3-叠氮甲基-3-甲基氧丁环(AMMO)共聚物poly(BAMO/AMMO)为黏结剂,组配硝胺组分RDX、HMX,少量工艺添加剂

等成份的ETPE发射药,选择在NC/NG的基础上添加RDX的RGD7硝胺发射药作为对比样品,通过密闭爆发器试验,并结合DSC<sup>[7]</sup>对比研究了BAMO-AMMO基ETPE发射药燃烧特性。

## 2 实验部分

### 2.1 原料及配方

BAMO/AMMO,西安近代化学研究所制备,纯度为99.5%(液相色谱法),数均相对分子质量25000,玻璃化温度-28.3℃,常温抗拉强度4.0~5.3MPa,常温延伸率336%~680%;RDX(H级粒度 $d_{50}$ =45μm),工业纯,兰州白银银光化学材料厂;HMX,粒度 $d_{50}$ =125μm,工业纯,八〇五厂。

ETPE发射药,RGD7硝胺发射药配方组成分别见表1,表2。

### 2.2 燃烧性能实验

密闭爆发器,该实验装置容积为110.76mL,装填密度为0.2g·cm<sup>-3</sup>,点火药2#NC、药量1.1g,点火压力10MPa。在20℃下,测试TPEP和RGD7样品的静态燃烧性能,得到 $p-t$ 曲线并根据药型尺寸经过一系列的数据处理,得到 $u-p$ 曲线。

### 2.3 DSC实验

采用德国耐驰公司的DSC-204型差示扫描量热仪进行DSC分析,升温速率10℃·min<sup>-1</sup>,静态N<sub>2</sub>

收稿日期: 2011-04-15; 修回日期: 2011-10-07

作者简介: 赵瑛(1981-),女,从事发射药性能检测与评估技术研究。  
e-mail:18winter@163.com

气氛,样品质量 20 ~ 30 mg。

表 1 ETPE 发射药实验配方

Table 1 Formulations of the ETPE propellants containing BAMO/AMMO %

samples	RDX	BAMO/AMMO	others
ETPE-1	75	22.5	2.5
ETPE-2	75 (HMX)	22.5	2.5
ETPE-3	80.5	16	3.5

Note: TPEP is ETPE Propellant.

表 2 RGD7 硝胺发射药配方

Table 2 Formulations of the nitramine propellants RGD7 %

sample	NC	NG	RDX	NQ	others
RGD7	30.0	25.2	26.6	15.4	2.8

### 3 结果与讨论

#### 3.1 燃烧性能

表 1、表 2 中样品密闭爆发器试验的  $p-t$  曲线如图 1 所示,密闭爆发器实验处理的数据结果见表 3。

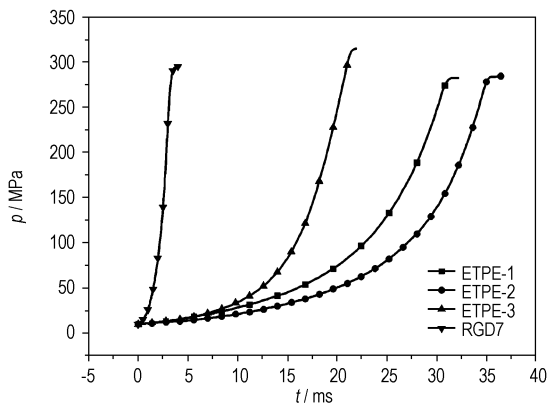


图 1 样品的  $p-t$  曲线

Fig. 1  $p-t$  curves of the samples

表 3 密闭爆发器实验的特征数据

Table 3 Characteristic data of propellants by closed bomb test

sample	$t_{10}$ /ms	$t_m$ /ms	$p_m$ /MPa
ETPE-1	0.050	32.4	281.79
ETPE-2	0.030	36.4	284.31
ETPE-3	0.018	19.8	313.41
RGD7	0.005	4.0	294.91

Note:  $t_{10}$  is the time when the pressure is up to 10 MPa,  $t_m$  is the time when the pressure is up to maximum.  $p_m$  is the maximum pressure.

从图 1 可以看出,ETPE 发射药和硝胺发射药燃烧规律相似。与 ETPE 发射药的三个样品相比较, RGD7 硝胺发射药的  $p-t$  曲线较陡,燃烧时间短,压力上升快。而 ETPE 发射药点火延迟时间长,比较难点火,燃烧时非同时着火<sup>[8]</sup>,造成 ETPE 发射药的  $p-t$  曲线在起始阶段,压力上升较慢,燃烧时间较长。

从表 3 还可以得知,ETPE 发射药三个样品达到最大压力的燃烧时间由长及短依次有:  $t_{m2} > t_{m1} > t_{m3}$ 。由于 TPEP-3 RDX 含量高达 80.5%,能量较高,最大压力也最大,故达到最大压力需要的时间也最短。

图 2 为样品的  $u-p$  曲线,利用最小二乘法对  $u-p$  曲线进行非线性指数式 ( $y = a \cdot x^b$ ) 拟合,得到了 50 ~ 220 MPa 下的燃速压力指数  $n$  及燃速系数  $u_1$ ,结果见表 4。

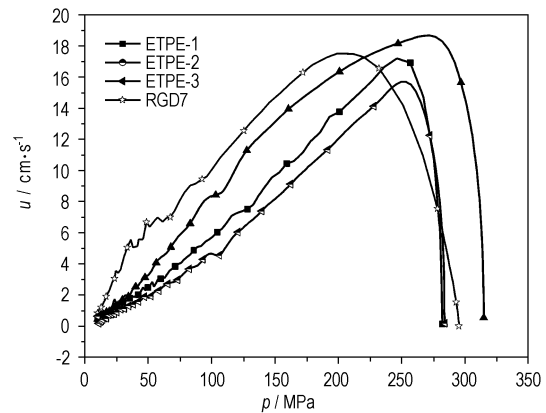


图 2 样品的  $u-p$  曲线

Fig. 2  $u-p$  curves of the samples

表 4 不同样品的燃速压力曲线拟合结果

Table 4 Simulation results of  $u-p$  curves of the samples

sample	$u_1$ / (cm · s <sup>-1</sup> · Pa <sup>-n</sup> )	$n$	burning rate formula ( $u = u_1 p^n$ )	$r$
ETPE-1	0.0205	1.2256	$u = 0.0205 p^{1.2256}$	0.9991
ETPE-2	0.0105	1.3244	$u = 0.0105 p^{1.3244}$	0.9858
ETPE-3	0.0344	1.1811	$u = 0.0344 p^{1.1811}$	0.9938
RGD7	0.2031	0.8513	$u = 0.2031 p^{0.8513}$	0.9976

从图 2 可以看出,样品的燃速随着压力的增加呈指数式增加。与 ETPE 发射药三个样品比较,在 50 ~ 220 MPa 的压力范围内,相同压力下, RGD7 硝胺发射药的燃速比 ETPE 发射药的快。而对于 ETPE 发射药来说,相同压力下, RDX 含量较高的样品 ETPE-3 的燃速高于 RDX 含量较低的 ETPE-1。

从表 4 可以看出,与 RGD7 硝胺发射药相比,

ETPE 发射药的燃速压力指数较高,均大于 1,表现出随着压力的增加,燃速对压力变化较敏感。而 RGD7 硝胺发射药样品的压力指数略小于 1,燃速系数则远远大于 ETPE 发射药的三个样品,说明黏结剂对燃速有重大影响。

### 3.2 热分解性能

发射药的燃速取决于发射药的组分<sup>[9]</sup>。ETPE 发射药和 RGD7 硝胺发射药之间燃速存在差异可以从发射药主要组分热分解行为中找到原因。图 3,图 4 给出了 ETPE 发射药和 RGD7 硝胺发射药在常压下的 DSC 曲线。

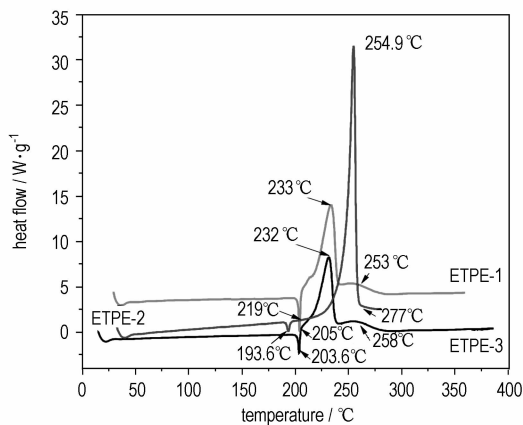


图 3 ETPE 发射药的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of ETPE propellants

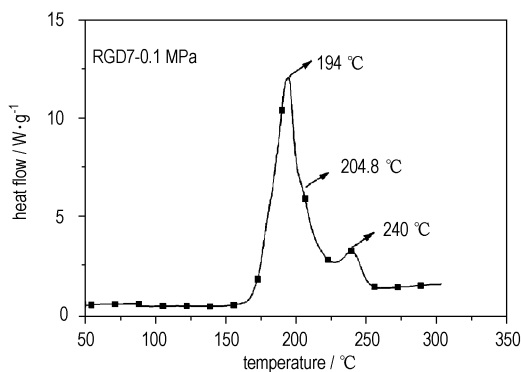


图 4 RGD7 发射药的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of RGD7 propellant

从图 3 可以看出,对于含 RDX 的 ETPE-1、ETPE-3 样品,在起始分解状态 204 °C 左右有一个吸热峰,应为 RDX 的吸热熔融峰<sup>[10]</sup>,与燃烧性能对应的在点火燃烧初期,首先 RDX 熔融吸收点火热量,使体系中 BAMO/AMMO 黏结剂获得的热量较少,待 RDX 吸收的热量足够使自身熔融,紧接着的放热峰为熔融态的

RDX 爆燃放热分解峰。由于含能黏结剂 BAMO/AMMO 分解温度(263 °C)相对 RDX 较高<sup>[11]</sup>,随着温度进一步升高,BAMO/AMMO 黏结剂体系经历较长的热量积累过程后才进入缓慢分解放热状态。由于 ETPE 发射药中 RDX 含量相对较高,热量积累的过程也就相对长,这便是 ETPE 发射药的  $p-t$  曲线较缓,燃烧时间较长,压力上升慢的主要原因之一。而且 ETPE 发射药氧系数较低<sup>[12]</sup>,燃烧时部分可燃元素不能被氧化。因此,在中低压下(50 ~ 200 MPa),ETPE 发射药的燃烧较慢,燃速低。从图 3 还可以看出,对于 RDX 含量不同的 ETPE 发射药,RDX 含量对起始的吸热熔融峰影响不大。但 RDX 含量越高,吸热量越大。而放热分解峰峰形基本相同,RDX 含量较低的 TPEP-1 放热峰较 TPEP-3 放热峰前移,说明 ETPE 发射药的放热主要取决于作为主体组分的 RDX 及其含量。与 TPEP-1、TPEP-3 相比,TPEP-2 由于含有 HMX,DSC 曲线呈现陡峭的尖峰,193.6 °C 有一个微弱的吸热峰,但并不完全,这是因为 HMX 的熔融吸热过程的大部分为紧跟着的快速放热分解过程掩盖。

从图 4 可知,对于同样含有 RDX 的 RGD7 硝胺发射药,由于 RDX 和 NC/NG 的热分解温度不同,热分解曲线呈现双放热峰,且具有不同时性。第一阶段 194 °C 的放热分解峰温主要是 NC/NG 的放热分解,第二阶段为 RDX 的分解放热峰 240 °C,204.8 °C 的熔融吸热峰不明显,即 RDX 的分解滞后于 NC/NG。

### 3.4 燃烧性能与热分解的关系

从 RGD7 硝胺发射药的 DSC 曲线可以看出,由于 RDX 的分解放热峰温(240.3 °C)高于 NC/NG(194 °C)<sup>[13]</sup>,使 RGD7 在分解过程中保持了 RDX 和 NC/NG 各自的独立特性,RDX 在凝聚相中的分解极为微弱,RDX 颗粒易被气流冲离表面,抛向气相中直接爆燃进行反应。由于 NC/NG 初始阶段放热量大,燃烧较快,燃速较高,而 RDX 在凝聚相中参与的反应很少,基本是在气相中完成分解;在高压时,气相反应放出的热量反馈到燃烧表面热量较大,凝聚相与气相反应的相互作用增强,导致高压下燃速增大,使燃速增加产生转折现象。而由于 RGD7 硝胺发射药在低压下燃速较 ETPE 发射药较高,且在配方中加入的 NQ 能够在药体表面形成熔融层,从而在高温火焰区和燃烧表面之间形成低温的“冷层”,使 RDX 经历液化再分解的过程,较厚的熔融层覆盖在发射药燃烧表面,又抑制了 RDX 的爆燃,从而使 RGD7 发射药的燃速压力指数降低<sup>[14-16]</sup>。

综合上述分析,可以发现含 RDX 硝酸粒子的发射药燃烧表面是固、液、气三相共存的燃烧状态。在低压下,凝聚相升温速率较低,RDX 的分解较慢;在高压下,升温速率较快,发射药的燃速由 RDX 的分解速率决定。

与 RGD7 硝酸发射药对比研究发现,ETPE 发射药燃速压力指数较高的原因为:黏结剂 Poly(BAMO/AMMO)滞后于 RDX 分解,低压下 RDX 熔融吸热,ETPE 发射药燃速较低;而随着燃烧的进行,高压下 RDX 发生气相中的爆燃,气相热反馈与凝聚相热分解加剧,放热增大,燃速变化快,且较低压下燃速变化较高。

因此,应寻找合适的途径加速 RDX 和含能黏结剂在低压下的分解,从而提高 ETPE 发射药在低压下的燃速;抑制 RDX 在高压下的爆燃,降低发射药在高压下的燃速,改善单一氧化剂的热分解过程,并与发射药黏结剂的热分解历程相匹配,使发射药的各组分在很大压力范围内保持较好地协调分解,避免燃速变化随着压力区间的变化而出现波动,从而降低含硝酸组分的发射药的燃速压力指数。

## 4 结 论

(1) 与 RGD7 硝酸发射药相比,BAMO/AMMO 基 ETPE 发射药的  $p-t$  曲线起始阶段上升较缓,燃烧时间较长;在 50~220 MPa 的压力范围内,相同压力下,ETPE 发射药的燃速均比 RGD7 低;ETPE 发射药的燃速压力指数较高,均大于 1,表现出随着压力的增加燃速对压力变化较敏感。

(2) ETPE 发射药在燃烧初期,RDX 的熔融吸热,且黏结剂 Poly(BAMO-AMMO)滞后于 RDX 分解,故低压下燃速较低。高压下 RDX 发生气相中的爆燃,气相热反馈与凝聚相热分解加剧,放热增大,燃速变化快,且较高压下燃速变化较高,因此 ETPE 发射药燃速压力指数较高。

(3) 对于 RGD7 硝酸发射药,RDX 的熔融吸热峰(204.8 °C)不明显,且分解放热峰(240 °C)滞后于 NC/NG(194 °C),而 ETPE 发射药中 RDX 熔融吸收点火热量,poly(BAMO/AMMO)分解温度(263 °C)高于 RDX(240 °C)。

(4) 应寻找合适的途径使 ETPE 发射药的黏结剂与固体组分在使用压力范围内保持较好地协调分解,

降低 ETPE 发射药的燃速压力指数。

## 参考文献:

- [1] Advanced gun propellants, Advanced energetic materials. Committee on advanced energetic materials and manufacturing technologies, National Research Council, 2004.
- [2] Wardle R B, Edwards W W, Hinshaw J C, et al. Polyoxetane Thermoplastic Elastomers as Gun Propellant Binders[C]//6th International Gun Propellant Symposium, Parsippany, NJ, November, 1994.
- [3] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh M AR, et al. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007,14(3): 532-534.
- [4] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh M A R, et al. Glycidyl Azide Polymer-based Enhanced Energy LOVA Gun Propellant[J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(3): 407-416.
- [5] 徐复铭. 21 世纪发射药发展:低敏感高能发射药(1)-新材料和新实验技术[J]. *南京理工大学学报*, 2003,27(05): 2-5.  
XU Fu-ming. Advanced gun propellants of the 21st century: insensitive high energy propellants(1)-new materials and experimental technology[J]. *Journal of Nanjing University of Science And Technology(Natural Science)*, 2003, 27(5): 2-5.
- [6] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 589-607.
- [7] 李利,赵志健,赵宝昌,等. 硝酸火药燃速特性与热分析特性的相关性[J]. *弹道学报*,1994,22(4): 1-6.  
LI Li, ZHAO Zhi-jian, ZHAO Bao-chang, et al. Relativity between the burning-rate properties and thermolysis properties of nitramine propellants[J]. *Journal of Ballistics*, 1994,22(4): 1-6.
- [8] 殷雅侠. 一种新型 LOVA 发射药点火性能的研究[J]. *火炸药学报*,2002,25(1): 9-10.  
YIN Ya-Xia. The Study on Ignition Performance of a novel LOVA Propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002,25(1): 9-10.
- [9] 王泽山. 火炸药理论与实践.[M]. 北京:中国北方工业化学总公司,2001: 309.
- [10] 张邹邹. 中低压下硝酸发射药燃烧规律研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,2007.
- [11] 宋秀铎,赵凤起,王江宁,等. BAMO-AMMO 的热行为及其含能组分的相容性[J]. *火炸药学报*, 2008,31(3): 76-77.  
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning, et al. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008,31(3): 76-77.
- [12] 赵晓梅. ETPE 发射药点火燃烧特性及影响因素研究[D]. 西安:西安近代化学研究所,2009.
- [13] 王泽山. 火炸药理论与实践.[M]. 北京:中国北方工业化学总公司,2001: 368-371.
- [14] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京:北京国防工业出版社,2008: 73-75.
- [15] 廖昕. 低易损发射药性能研究[D]. 南京:南京理工大学. 2003.
- [16] 王伯羲,冯增国,杨荣杰,等. 火药燃烧理论[M]. 北京:北京理工大学出版社,1997: 309-316.

## Combustion Properties and Thermal Behavior of ETPE gun propellant and RGD7 Nitramine Gun Propellant

ZHAO Ying, LIU Yi, YANG Li-xia, ZHANG Zou-zou

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

**Abstract:** The combustion properties and thermal behaviors of energetic thermoplastic elastomer (ETPE) gun propellant and RGD7 nitramine gun propellant were studied by the closed bomb test, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that in comparison with RGD7 nitramine gun propellant, the ETPE gun propellant has lower burning rate, longer burning time and the burning rate pressure exponent larger than 1, whereas the pressure exponent of RGD7 nitramine gun propellant is less than 1. For RGD7 nitramine gun propellant, the endothermic melting peak of RDX at 204.8 °C in the propellant is inconspicuous and the exothermic decomposition peak of RDX at 240 °C is lag behind the exothermic decomposition peak at 194 °C of the NC/NG, where as the thermal decomposition temperature at 263 °C of poly(BAMO/AMMO) in ETPE gun propellant is higher than the thermal decomposition temperature at 240 °C of RDX. The different combustion properties of two gun propellants are caused by the different thermal behaviour of main compounds in the propellants.

**Key words:** physical chemistry; 3,3-diazidomethyl oxetane / 3-azidomethyl-3-methyl oxetane (BAMO/AMMO); nitramine gun propellant; combustion properties; pressure exponent; thermal decomposition

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.011



## 第九届全国爆炸力学学术会议通知(第一轮)

经中国力学学会批准,第九届全国爆炸力学学术会议计划于2012年7月底在青海省西宁市举行,本次会议由中国力学学会爆炸力学专业委员会主办,中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室承办。会议旨在对爆炸力学有关研究领域近年来取得的新进展开展交流和讨论,以便更好地促进本学科的发展。

### 一、论文范围

- (1) 爆炸驱动与冲击加载技术
- (2) 应力波理论与效应
- (3) 材料本构关系与动态断裂
- (4) 爆炸冲击效应及其应用
- (5) 爆轰学与钝感高威力炸药技术
- (6) 结构动态响应与安全防护
- (7) 冲击吸能与应用
- (8) 爆炸加工与爆破工程
- (9) 爆炸冲击实验与诊断技术
- (10) 爆炸与冲击数值模拟
- (11) 其它爆炸力学问题

### 二、联系方式

联系人: 王影(0816-2490042,13989285830) 安焕新(0816-2485105,13689678097)

传真: 0816-2485139 E-mail: bzlxhy2012@163.com 通信地址: 四川绵阳 919 信箱 110 分箱, 621900

中国力学学会爆炸力学专业委员会  
中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室  
2011年12月