

文章编号: 1006-9941(2017)10-0794-05

Bu-NENA/NC 低感度双基推进剂性能研究

赵本波¹, 夏敏¹, 黄家琪², 李伟², 刘强², 罗运军¹

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081; 2. 宜宾北方川安化工有限公司, 四川 宜宾 644219)

摘要: 使用 *N*-丁基硝氧乙基硝酸胺 (Bu-NENA) 全部替代硝化甘油 (NG), 通过无溶剂法制备了 Bu-NENA/硝化纤维素 (NC) 双基推进剂, 并对样品的感度、热分解特性、挥发性和力学性能进行了研究。结果表明, Bu-NENA 替代 NG 后, 双基推进剂的特性落高 H_{50} 由 8.1 cm 提高到 27.1 cm, 摩擦感度由 94% 降低到 18%, 机械感度大幅降低; 起始分解温度和第一分解阶段峰温由 120.31 °C 和 151.54 °C 分别提高到 144.58 °C 和 179.47 °C, 均提高 24 °C 以上; Bu-NENA/NC 双基推进剂在 80, 90, 100 °C 下的挥发速率常数均低于 NG/NC 推进剂在对应温度下的挥发速率常数, 推进剂的挥发性降低; 高温 (50 °C)、常温 (20 °C) 和低温 (-40 °C) 下, Bu-NENA/NC 双基推进剂断裂伸长率均提高, 尤其是低温断裂伸长率可达 13.63%, 是 NG/NC 推进剂的 1.63 倍。

关键词: 双基推进剂; *N*-丁基硝氧乙基硝酸胺 (Bu-NENA); 力学性能; 热分解; 挥发性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.001

1 引言

双基 (DB) 推进剂是以硝化纤维素 (NC) 和硝化甘油 (NG) 为基本能量组分的火药, 具有结构均匀、再现性好、贮存寿命长、特征信号低、性能稳定等优点, 是最早得到应用的固体推进剂之一^[1-3]。然而, 双基推进剂也存在机械感度高、低温力学性能及热稳定性差等缺点, 增塑剂 NG 是导致这些缺陷的主要原因^[4]。因此, 寻求并应用高能钝感增塑剂替代 NG 已成为双基推进剂满足低感度特性要求的关键。

N-丁基硝氧乙基硝酸胺 (Bu-NENA) 是一种性能优良的新型含能增塑剂, 分子结构中既含有硝氧基 (—O—NO_2) 和硝胺基 (=N—NO_2), 又含有较长链节的正丁基^[5], 由美国康奈尔大学的 Blomquist 和 Fiedorek^[6-9] 于 1942 年首次合成出来, 具有能量高、感度低、化学安定性好的优点。20 世纪 60 年代初, 美国 Allegang 弹道实验室利用 NENAs 对 NC 极好的增塑作用, 部分取代了含铝浇注推进剂中的 NG。实验发现使用 Bu-NENA 部分取代 NG 后可以大幅降低推进剂的撞击感度^[10-11]。K. P. C. Rao^[12] 以 Bu-NENA 完

全替代了推进剂中的邻苯二甲酸二乙酯 (DEP), 推进剂的理论比冲由 238.2 s 提高到 246.2 s, 特征速度由 $1473 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $1518 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 拉伸强度不变而断裂伸长率由 15% 提高到 19%; 5.0 MPa 和 7.0 MPa 压力下推进剂的燃速增加了 20% 左右。T. K. Chakraborty^[13] 将 Bu-NENA 引入硝胺发射药中, 发现配方的摩擦感度降低, Chakraborty 认为^[14] 使用含一个 —O—NO_2 基团和一个 =N—NO_2 基团的 Bu-NENA 替代了含有三个 —O—NO_2 基团非常不稳定的 NG, 是 Bu-NENA 配方感度降低的主要原因。在力学方面, Bu-NENA 替代 NG 后, 没有引起压缩强度的变化, 但是压缩比有显著提高, 由 9.0% 提高到了 12.2%。Amarjit Singh^[15] 认为 Bu-NENA 的粘度较低, 分子链中的 C—C 键可以提供柔顺性, 硝酸酯基能够提供良好的增塑能力, 是用作含 NC 推进剂的综合性能最佳的含能增塑剂之一。

为此, 本研究在传统双基推进剂的基础上, 使用 Bu-NENA 完全替代 NG 制备得到 Bu-NENA/NC 双基推进剂, 并研究了样品的感度、力学性能、热分解特性和挥发性, 为 Bu-NENA 应用于双基系推进剂奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

NC, 含氮量为 12%, NC/NG 吸收药, 均为山西北方兴安化学有限公司; Bu-NENA, 纯度 99%, 黎明化

收稿日期: 2017-05-03; 修回日期: 2017-06-12

作者简介: 赵本波 (1986-), 男, 博士, 主要从事固体推进剂配方及性能研究。e-mail: zhaobenbo@163.com

通信联系人: 罗运军 (1964-), 男, 教授, 主要从事固体推进剂配方及性能研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

工研究设计院有限责任公司; 凡士林(V), 纯度 99%, 武汉大华伟业医药化工有限公司; 二甲基二苯脲(C₂), 纯度 99%, 湖北鑫源顺医药化工有限公司。

TGA/DSC1SF/417-2 型热重分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; 非等温热重样量用量为 2 mg, 升温速率 10 °C · min⁻¹, N₂ 保护, 流速为 40 mL · min⁻¹; 挥发性测试样品质量为 5 mg, 厚度 0.3 mm, 为薄片状, N₂ 保护, 流速为 40 mL · min⁻¹。Instron-6022 型万能材料试验机, 日本岛津公司, 拉伸速率为 10 mm · min⁻¹, 温度 -40、20、50 °C; 试样为哑铃型试样, 标距 20 mm, 厚 1.5 mm, 中间平行部分宽度为 4 mm。

2.2 实验过程

按表 1 所示的配方, 将 NC 和配方总量 5~10 倍的水加入 (55 ± 2) °C 的吸收釜中, 依次加入 C₂ 中定剂、V、Bu-NENA 或 NG, 吸收 2 h 后经脱水、压延、压力成型工艺后得到双基推进剂胶片。

表 1 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂的配方

Table 1 The formulas of Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant

sample	Bu-NENA	NG	NC	C ₂	V
Bu-NENA/NC	39.40	—	59.10	1.30	0.20
NG/NC	—	39.40	59.10	1.30	0.20

3 结果与讨论

3.1 双基推进剂的感度

按 GJB 770B-2005 中方法 601.2《撞击感度特性落高法》和方法 602.1《摩擦感度爆炸概率法》测试 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂的撞击感度和摩擦感度。摩擦感度测试条件为常温, 摆锤摆角 66°, 压力 2.45 MPa, 撞击感度测试条件为常温, 2 kg 落锤。结果如表 2。

由表 2 可以看出, Bu-NENA 替代 NG 后, Bu-NENA/NC 双基推进剂的特性落高 H_{50} 由 NG/NC 推进剂的 8.1 cm 提高到 27.1 cm, 摩擦感度由 94% 降低到 18%。说明 Bu-NENA 替代 NG 后, 双基推进剂的安全性能大幅提高。硝酸酯中的 O—N 键受到很小的外能时就容易断裂而发生分解爆炸, NG 分子结构含有三个硝酸酯基, 且结构紧凑 (分子体积 0.168 nm³), 而 Bu-NENA 仅带有一个硝酸酯基, 除此之外还带有一个较长的叔丁基碳链, 使分子结构不对称, 分子体积增大 (0.189 nm³)。分子结构中

—O—NO₂ 基团数量越多, 负电性越强, 空间排列越紧, 互相排斥力越大, 所以 NG 的感度很高, 而 Bu-NENA 的感度很低 (特性落高 H_{50} 高于 110 cm, 摩擦感度为 0^[5]), 将 Bu-NENA 引入到双基推进剂体系中可有效降低双基推进剂的机械感度。

表 2 Bu-NENA/NC 双基推进剂和 NG/NC 双基推进剂的机械感度

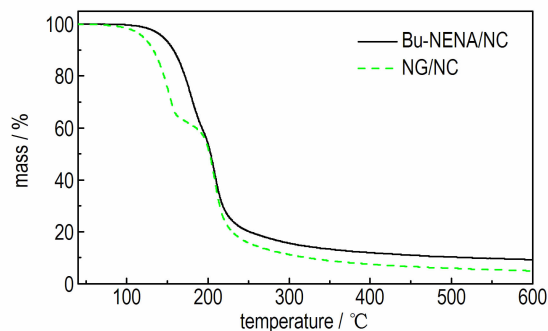
Table 2 The mechanic sensitivity of Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant

sample	impact sensitivity H_{50} /cm	friction sensitivity /%
Bu-NENA/NC	27.1	18
NG/NC	8.1	94

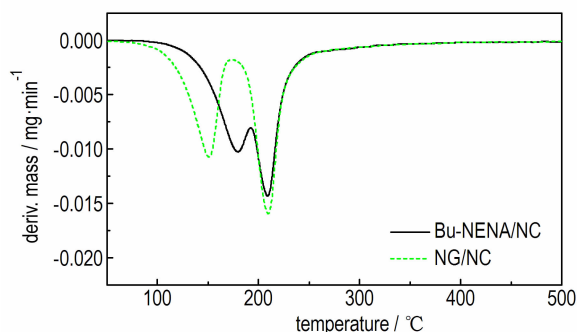
3.2 双基推进剂的热分解特性

Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂的 TG 和 DTG 曲线如图 1。

由图 1 可见, Bu-NENA/NC 双基推进剂的热分解分为两个失重阶段。第一个热分解阶段从 144.58 °C 到 192.05 °C, 峰值温度为 179.47 °C, 失重率为 39.56%,



a. TG curves



b. DTG curves

图 1 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂的 TG 曲线和 DTG 曲线

Fig. 1 The TG curves and DTG curves of Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant

该值与表 1 中 Bu-NENA 的含量基本一致, 主要是 Bu-NENA 的挥发或分解。第二个热分解阶段从 192.05 °C 到 407.89 °C, 峰值温度为 208.89 °C, 主要是 NC 的分解。NG/NC 双基推进剂热分解也分为两个失重阶段, 第一个热分解阶段从 120.31 °C 到 172.66 °C, 峰值温度为 151.54 °C, 失重率为 39.64%, 与表 1 中 NG 的含量基本一致, 主要是 NG 的挥发或分解; 第二个热分解阶段从 172.66 °C 到 385.99 °C, 峰值温度为 209.62 °C, 主要是 NC 的分解。上述结果表明, Bu-NENA 替代 NG 后, Bu-NENA/NC 双基推进剂的起始分解温度提高到 144.58 °C, 较 NG/NC 推进剂提高 24.27 °C, 第一阶段的分解峰温也由 NG/NC 推进剂的 151.54 °C 提高到 179.47 °C, 提升了 27.93 °C。综上所述, Bu-NENA/NC 双基推进剂的起始分解温度和第一分解阶段峰温均高于 NG/NC 推进剂 24 °C 以上, 说明, Bu-NENA 替代 NG 后, Bu-NENA/NC 双基推进剂的热稳定性获得大幅提升。

由图 1 还可以看出, Bu-NENA/NC 双基推进剂在 100 °C 左右可以观察到失重现象, 而 NG/NC 双基推进剂在 70 °C 左右就观察到失重现象, 而从等速升温 DSC 曲线及文献[16-18]上可以看出, Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂在 120 °C 以下均没有出现分解放热现象。所以, 在低于推进剂的分解温度时, 增塑剂 (Bu-NENA/NG) 的挥发是推进剂失重的主要原因。

3.3 双基推进剂的挥发性

为深入研究 Bu-NENA/NC 双基推进剂在不同温度下的挥发性, 采用等温热重分析方法, 研究了推进剂在 80、90、100 °C 下的挥发行为, 测试结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, Bu-NENA 取代 NG 后, 推进剂的失重明显降低, Bu-NENA/NC 推进剂在 100 °C 下的失重速率与 NG/NC 双基推进剂在 80 °C 下的失重速率相当。为计算两种推进剂的挥发速率常数, 将图 2 中的双基推进剂在不同温度下的质量-时间曲线按式 (1)^[16] 转化为转化率-时间曲线。

$$\alpha = \frac{m_t - m_0}{m_f - m_0} \quad (1)$$

式中, m_0 为起始质量, %; m_f 为终止质量, %; m_t 为瞬时质量, %; 根据表 1 可以看出, 增塑剂全部挥发后的质量为 m_f 时, $m_f - m_0 = -39.4\%$ 。

测试挥发性使用的样品为薄片状, 可认为增塑剂的迁移与扩散行为几乎不存在, 将上一步得到的转化率-时间关系转化为 $d\alpha/dt$ -转化率 ($d\alpha/dt$ vs. α), 然

后将其匹配为式 (2)^[16] 中的数学模型。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{\text{vap}} (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

Bu-NENA 和 NG 的挥发过程可以描述为式 (2) 的 n 阶非线性函数。其中指数 n 取决于样品的尺寸和形状, 但是速率常数 k_{vap} (s^{-1}) 只与温度有关, 不随样品的尺寸和形状而改变。通过计算得到 k_{vap} , 如表 3 所示。

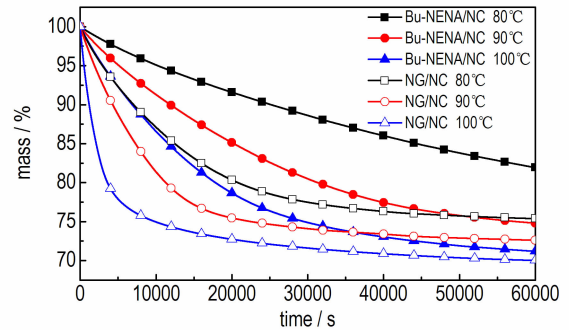


图 2 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂在不同温度下的失重曲线

Fig. 2 The mass loss curves of Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant at different temperatures

表 3 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂在不同温度下的挥发速率常数

Table 3 Evaporation rates of Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant at different temperatures

sample	$k_{\text{vap}} / \text{s}^{-1}$		
	80 °C	90 °C	100 °C
Bu-NENA/NC	1.57×10^{-5}	2.99×10^{-5}	4.83×10^{-5}
NG/NC	6.84×10^{-5}	1.19×10^{-4}	2.71×10^{-4}

Note: k_{vap} is evaporation rate

由表 3 可知, Bu-NENA/NC 双基推进剂在 80、90、100 °C 下的挥发速率常数均低于 NG/NC 推进剂在对应温度下的挥发速率常数。增塑剂挥发影响着推进剂的物理性能以及药柱结构的完整性, 所以挥发性降低有助于提高推进剂的成型过程的安全性、延长存储时间以及服役时间。

3.4 双基推进剂的力学性能

分别在 50、20、-40 °C 下, 采用单向拉伸试验研究了 Bu-NENA/NC 双基推进剂和 NG/NC 双基推进剂的最大拉伸强度 σ_m 和断裂伸长率 ε_b , 结果见表 4。

由表 4 可以看出, Bu-NENA/NC 双基推进剂的高温 (+50 °C)、常温 (+20 °C) 和低温 (-40 °C) 断裂伸

长率均高于 NG/NC 双基推进剂。这可能是因为相比 NG/NC 双基推进剂, Bu-NENA/NC 双基推进剂的自由体积更大^[19], 在受到外力作用时, 可以容纳 NC 分子链链段内旋转、跃迁甚至整链滑移的空间更大, 形变量相应更大。Bu-NENA 替代 NG 后, 起到了提高增塑剂用量的作用, 使 NC 分子间距离更大, 分子间作用力降低更多, 由此降低了体系刚度。另一方面, NG 和 Bu-NENA 可与 NC 分子形成氢键而替代 NC 分子内的氢键, 根据径向分布函数模拟结果可知^[20], 相对于 NG, NENA 与 NC 分子间的作用力较弱, 因而一定程度降低了使双基体系发生形变的作用力。以上两个因素共同作用, 导致 Bu-NENA/NC 双基推进剂的高温、常温和低温最大拉伸强度低于 NG/NC 双基推进剂。

表 4 Bu-NENA/NC 和 NG/NC 双基推进剂不同温度下的力学性能

Table 4 The mechanical properties of the Bu-NENA/NC and NG/NC double-base propellant at different temperatures

sample	-40 °C		+20 °C		+50 °C	
	σ_m /MPa	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_b /%	σ_m /MPa	ε_b /%
Bu-NENA/NC	67.14	13.63	14.45	23.97	3.37	24.93
NG/NC	69.73	8.30	21.14	16.68	7.74	19.93

Note: σ_m is maximum tensile strength. ε_b is elongation at break.

4 结论

(1) 使用 Bu-NENA 全部替代了 NG, 制备了 Bu-NENA/NC 双基推进剂, 相比 NG/NC 双基推进剂, Bu-NENA/NC 双基推进剂感度大幅降低, 特性落高 H_{50} 为 27.1 cm, 是 NG/NC 双基推进剂的 3.35 倍, 摩擦感度由 NG/NC 推进剂的 94% 降低到 18%。

(2) Bu-NENA/NC 双基推进剂热稳定性大幅提高, 起始分解温度提高到 144.58 °C, 较 NG/NC 推进剂提高 24.27 °C, 第一阶段的分解峰温也由 NG/NC 推进剂的 151.54 °C 提高到 179.47 °C, 提升了 27.93 °C。Bu-NENA/NC 双基推进剂在 80, 90, 100 °C 下的挥发速率常数低于 NG/NC 推进剂在对应温度下的挥发速率常数。

(3) 推进剂力学性能明显提高, 高温、常温和低温断裂伸长率均高于 NG/NC 推进剂, 尤其是低温断裂伸长率可达 13.63%, 达到 NG/NC 推进剂的 1.63 倍。

参考文献:

[1] 刘继华. 火药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 9.

- LIU Ji-hua. Powder physical and chemical properties[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 9.
- [2] Agrawal J P. 高能材料-火药、炸药和烟火药[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013: 172-174.
Agrawal J P. High energy material (propellant explosives pyrotechnics) [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2013: 172-174.
- [3] 胡世扬. 双基药[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 155-158.
HU Shi-yang. Double-base powder[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1984: 155-158.
- [4] Mušanić M S, Sućeska M. Dynamic mechanical properties of artificially aged double base rocket propellant and possibilities for prediction of their service lifetime [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(2): 225-244.
- [5] 王连心, 薛金强, 何伟国, 等. BuNENA 含能增塑剂的性能及应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(1): 1-22.
WANG Lian-xin, XUE Jin-qiang, HE Wei-guo, et al. Performance and application of BuNENA energetic plasticizer [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2014, 12(1): 1-22.
- [6] Blomquist A T, Fiedorik F D. Nitramines [P]. US: 2485855, 1949.
- [7] Blomquist A T, Fiedorik F D. Process of preparing nitroxy alkyl nitramines [P]. US: 2678946, 1954.
- [8] Blomquist A T, Fiedorik F T. Preparation of nitroalkyl nitramines [P]. US: 2481283, 1949.
- [9] Blomquist A T, Fred T. Fiedorik, Ryan J F. Method of improving the properties of certain explosives. US: 2669576 [P], 1954.
- [10] Johnson R A. Stability and performance characteristics of NENA materials and formulations [C]//ADPA Joint International Symposium on Energetic Materials Technology, New Orleans, LA, 1992.
- [11] Mullay J J. Thermal studies of stabilized NENA/AP mixture [C]//ADPA Joint International Symposium on Energetic Materials Technology, Orlando, FL, 1994.
- [12] Rao K P C, Sikder A K, Kulkarni M A, et al. Studies on n-butyl nitroxyethyl nitramine (n-BuNENA): synthesis, characterization and propellant evaluations [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(2): 93-98.
- [13] Chakraborty T K, Raha K C, Omprakash B, et al. A study on gun propellants based on butyl-NENA [J]. *Energetic Materials*, 2004, 22(1): 41-53.
- [14] Hildebrandt F J, Hildebrandt S, Simmons R L, et al. Single-base propellant composition using Bu-NENA as energetic plasticizer. US: 7862668 [P], 2011.
- [15] Damse R S, Singh A. Evaluation of energetic plasticisers for solid gun propellant [J]. *Defence Science Journal*, 2008, 58(1): 86-93.
- [16] Sućeska M, Mušanić S M, Houra I F. Kinetics and enthalpy of nitroglycerine evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 510: 9-16.
- [17] 高福磊, 姬月萍, 李普瑞, 等. 硝氧乙基硝胺系列化合物的合成与表征 [J]. 含能材料, 2011, 19(5): 497-500.
GAO Fu-lei, JI Yue-ping, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of n-(2-nitroxyethyl) alkylnitramines [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 497-500.
- [18] Verneker V R P, Kishore K, Subhas C B V. Studies on thermal decomposition of double-base propellants [J]. *Journal of Spacecraft & Rockets*, 1983, 20(20): 141-143.

- [19] 齐晓飞, 张晓宏, 郭昕, 等. NENA 对 NC 溶塑作用的实验与模拟[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(4): 516-520.
 QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, GUO Xin, et al. Experiments and simulation on plastication of NENA on NC[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2013, 36(4): 516-520.
- [20] 齐晓飞, 张晓宏, 李吉祯, 等. NC/NG 共混体系的分子动力学模拟研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(1): 93-99.
 QI Xiao-fei, ZHANG Xiao-hong, LI Ji-zhen, et al. Molecular dynamics simulation of NC/NG blends[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(1): 93-99.

Characterization of Bu-NENA/NC Low Sensitive Double-base Propellant

ZHAO Ben-bo¹, XIA Min¹, HUANG Jia-qj², LI Wei², LIU Qiang², LUO Yun-jun¹

(1. School of Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Yibin North Chemical Industry CO., LTD, Yibin 644219, China)

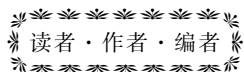
Abstract: Bu-NENA (*N*-butyl-*N*-nitrate ethylnitramine)/NC (nitrocellulose) double-base propellant was formulated with Bu-NENA as a replacement for NG (nitroglycerin) and the NG/NC propellant was also prepared as a control. The sensitivity, evaporation, thermal decomposition and mechanical properties of the double-base propellants were investigated. Results show that the friction sensitivity of the Bu-NENA/NC propellant drops to 18% from 94%, and the H_{50} of the impact sensitivity enhances to 27.1 cm from 8.1 cm. Thermogravimetric analysis of Bu-NENA/NC propellant reveals that the onset temperature and the peak temperature of first decomposition stage reach to 144.6 °C and 179.5 °C from 120.3 °C and 151.5 °C, respectively. The value of evaporation rate for Bu-NENA/NC propellant at 80, 90, 100 °C is lower than that of NG/NC propellant, which indicates that the volatility of the Bu-NENA/NC propellant decreases. Bu-NENA/NC double-base propellant has better mechanical property than NG/NC propellant and the low temperature elongation at break point rises to 13.63%, which is 1.63 times to that of the NG/NC propellant.

Key words: double-base propellant; Bu-NENA (*N*-butyl-*N*-nitrate ethylnitramine)/NC (nitrocellulose); mechanical property; thermal decomposition; evaporation

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.001



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部