

DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.2015.01.018

NC 基高能低敏感发射药的低温抗冲击强度

张远波, 轩春雷, 刘 波, 刘金玉, 刘国涛, 王琼林

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:为研究 NC 基高能低敏感发射药的低温力学性能,通过改变配方中硝化棉(NC)的种类、增塑剂 ZSJ-X 的含量、FOX-7 的含量以及 RDX 和 FOX-7 的粒度,制备了 4 种 NC 基高能低敏感发射药,采用电子万能材料试验机测试了其低温抗冲击强度。结果表明,降低黏结剂的含氮量,增加增塑剂 ZSJ-X 的含量,用 FOX-7 替代部分 RDX,降低 RDX 和 FOX-7 的粒度,能够提高 NC 基高能低敏感发射药的低温抗冲击强度。当 NC 基高能低敏感发射药的配方(质量分数)为:NC(含氮量 12.6%)37%、ZSJ-X 25%、FOX-7(粒径 19 μm)13%、RDX(粒径 5 μm)33%时,低温抗冲击强度最佳,达到 7.75 kJ/m²。

关键词:应用化学;高能低敏感发射药;低温抗冲击强度;硝化棉;FOX-7;粒度

中图分类号:TJ55; O69

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2015)01-0078-04

Low Temperature Impact Strength of Nitrocellulose Based High Energy-Low Vulnerability Gun Propellant

ZHANG Yuan-bo, XUAN Chun-lei, LIU Bo, LIU Jin-yu, LIU Guo-tao, WANG Qiong-lin

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

Abstract: To study the low temperature impact strength of nitrocellulose (NC) based high energy-low vulnerability gun propellant, four kinds of NC based high energy-low vulnerability gun propellants were prepared by changing the kind of NC, content of plasticizer ZSJ-X and FOX-7, and granularities of RDX and FOX-7 in formulations. Their low temperature impact strength were measured by an electronic universal material testing machine. The results show that the low temperature impact strength of NC based high energy-low vulnerability gun propellant can be improved through reducing the nitrogen content of binder, enhancing the content of ZSJ-X, partly replacing RDX with FOX-7 and reducing the granularity of RDX and FOX-7. When the formulation of NC based high energy-low vulnerability gun propellant is(mass fraction): NC of 37%; ZSJ-X of 25%; FOX-7 (particle size of 1 μm) of 13%; RDX (particle size of 5 μm) of 33%, the low temperature impact strength is the best with the value of 7.75 kJ/m².

Key words: applied chemistry; high energy-low vulnerability gun propellant; low temperature impact strength; NC; FOX-7; granularity

引 言

为了适应现代战争环境及新型武器弹药的需求,研究人员在通过多种途径提高发射药能量水平的同时还要降低其敏感性。因此,高能低敏感发射药已成为新一代发射药研究发展的方向^[1-2]。

国内外主要采用两种方法获得高能低敏感发射药,一是通过使用填充高含量固体硝酸的聚合物黏结基质(即聚合物黏结发射药)^[3-6];二是采用硝化纤维素(NC)基配方^[7-8]。两种方法都要求发射药具

有一定的力学性能,特别是低温力学强度。陈言坤等^[9]采用电子万能试验机和自制的抗压强度测试仪研究了粒状发射药的轴向力学性能和径向力学性能,发现随着轴向加载速度的增加,弹性模量增大,抗压强度变小;刘佳等^[10]研究了含 RDX 多相发射药的力学性能,发现随着温度的升高,含 RDX 多相发射药抗压性能降低,抗冲击性能提高;王锋等^[11]研究了含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能及 FOX-7 用量对发射药常温力学性能的影响,发现随着 FOX-7 含量的增加,发射药燃速压强指数降低,抗

收稿日期:2014-05-22; 修回日期:2014-10-19

基金项目:国防基础产品创新计划火炸药科研究专项

作者简介:张远波(1977—),男,高级工程师,从事发射药配方及装药工艺研究。

冲击强度增大。

本研究以 NC 基高能发射药为基础, 通过改变黏结剂 NC 的种类, 调整增塑剂 ZSJ-X 的含量, 用 FOX-7 部分替代 RDX, 采用不同粒度的 RDX 和 FOX-7, 研究了 NC 基高能低敏感发射药的低温抗冲击强度, 以期对高能低敏感发射药在武器上的应用提供参考。

1 实验

1.1 样品及仪器

1 号 NC、3 号 NC、皮罗棉、RDX (粒度为 $10\mu\text{m}$), 辽宁庆阳化学工业公司; FOX-7 (粒度分别为 19、104、 $318\mu\text{m}$)、RDX (粒度分别为 5、30、 $50\mu\text{m}$)、ZSJ-X (酰胺类增塑剂), 西安近代化学研究所自制。

Instron4505 型电子万能材料试验机, 美国英斯特朗公司。

1.2 样品的制备

制备了 4 种 NC 基高能低敏感发射药, 配方见表 1。

表 1 4 种 NC 基高能低敏感发射药配方

Table 1 Formulations of four kinds of NC based high energy-low vulnerability gun propellants

配方编号	$w/\%$				
	NC	ZSJ-X	FOX-7	RDX	其他
GD1	30	22	10($19\mu\text{m}$)	36($10\mu\text{m}$)	2
GD2	52(NC+ZSJ-X)		10($19\mu\text{m}$)	36($5\mu\text{m}$)	2
GD3	30	22	46(FOX-7+RDX)		2
GD4	30	22	10	36	2

采用半溶剂法挤压成型工艺将 4 种配方发射药制成长 60 cm 的 18/1 单孔管状药。湿烘驱溶、干烘驱水, 阶梯式升温烘药至其内挥、水分均小于 0.5%。

1.3 抗冲击强度测试

采用 GJB770B-2005-417.1 方法, 测试 NC 基高能低敏感发射药在低温下 (-40°C) 的抗冲击强度, 取 5 次实验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 硝化棉种类对 NC 基高能低敏感发射药低温抗冲击强度的影响

用皮罗棉替代混棉中 3 号 NC, 用万能材料试验机测试了 GD1 发射药的低温抗冲击强度 (α_k), 结果见表 2。

表 2 不同组分混棉对 GD1 发射药低温抗冲击强度的影响

Table 2 Effect of different kinds of NC on the low temperature impact strength of gun propellant GD1

配方编号	混棉组分	$w(\text{N})/\%$	$\alpha_k/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
GD1	1 号 NC+3 号 NC	13.0	3.61
GD1	1 号 NC+皮罗棉	12.8	5.61
GD1	皮罗棉	12.6	6.89

由表 2 可以看出, 以皮罗棉替代 3 号 NC 后, GD1 发射药的低温抗冲击强度由 $3.61\text{kJ}/\text{m}^2$ 提高至 $5.61\text{kJ}/\text{m}^2$ 。当混棉完全为皮罗棉时, GD1 发射药的低温抗冲击强度达到 $6.89\text{kJ}/\text{m}^2$ 。这是由于皮罗棉具有较高的数均分子量且分布较为均匀, 聚合度也较大, 塑化性能强, 有利于提高发射药的抗冲击强度。另一方面, 硝化棉中硝酸酯基含量降低以后, 其端羟基更容易与配方中的 RDX 等固体填料中的极性氧原子形成氢键, 能够有效提高其与固体填料的结合能力, 从而显著改善发射药的抗冲击强度。

2.2 增塑剂含量对 NC 基高能低敏感发射药低温抗冲击强度的影响

采用低敏感硝酸酯 ZSJ-X 替代 NC, 测试了增塑剂 ZSJ-X 含量对 GD2 发射药抗冲击强度的影响, 结果见表 3。

表 3 增塑剂 ZSJ-X 含量对 GD2 发射药低温抗冲击强度的影响

Table 3 Effect of content of ZSJ-X on the low temperature impact strength of gun propellant GD2

配方编号	$w/\%$		$\alpha_k/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
	NC	ZSJ-X	
GD2	31.2	20.8	5.72
GD2	28.4	23.6	7.70
GD2	26.0	26.0	7.71
GD2	23.1	28.9	7.72
GD2	19.5	32.5	5.91

从表 3 看出, 当增塑剂 ZSJ-X 的质量分数为 23.6%~28.9% 时, 低温抗冲击强度显著提高。这主要是由于增塑剂 ZSJ-X 上的极性基团通过与 NC 分子上极性基团的相互作用, 破坏了 NC 分子间极性基团的相互作用及分子间的物理交联点, 使分子的链段运动得以实现, 聚合物的玻璃化温度降低, 聚合物低温韧性增加, 表现为其抗冲击强度增大。当增塑剂 ZSJ-X 含量较小时, NC 分子间的物理交联点破坏程度较弱, 分子内多数链段的运动仍然被限制, 其对应力的响应以脆性变形为主。当增塑剂 ZSJ-X 含量增大到使分子链间大部分物理交联点遭

到破坏时,分子链段运动受到的限制减弱,发射药韧性增加。同时,增加配方中增塑剂 ZSJ-X 的含量,发射药的流动性变好,压伸成型过程中沿轴向取向的 NC 分子链增多,发射药径向的抗冲击能力增强。进一步增加增塑剂 ZSJ-X 的含量(即增塑剂 ZSJ-X 的质量分数 32.5%)时,发射药的低温抗冲击强度反而降低,这可能是由于 NC 过度溶解,低温下塑性增强,从而造成低温抗冲击强度下降。因此,增塑剂 ZSJ-X 的质量分数为 23.6%~28.9% 即可。

2.3 FOX-7 含量对 NC 基高能低敏感发射药低温抗冲击强度的影响

研究发现,加入 FOX-7 有利于降低发射药的敏感性,当 FOX-7 的质量分数小于 15% 时,对发射药的能量影响不大。因此,在保证发射药高能低敏感的条件下(FOX-7 的质量分数小于 15%),研究了 FOX-7 的含量对 GD3 发射药低温抗冲击强度的影响,结果见表 4。

表 4 FOX-7 含量对 GD3 发射药低温抗冲击强度的影响

Table 4 Effect of content of FOX-7 on the low temperature impact strength of gun propellant GD3

配方编号	$\omega/\%$		$\alpha_k/(kJ \cdot m^{-2})$
	FOX-7	RDX	
GD3	0	46.0	3.51
GD3	7.7	38.3	5.26
GD3	10.6	35.4	5.51
GD3	13.1	32.9	5.57
GD3	15.3	30.7	5.61

从表 4 可以看出,用 FOX-7 部分替代配方中的 RDX,发射药的低温抗冲击强度显著提高。随 FOX-7 含量的增加,发射药的低温抗冲击强度有所增大。这是因为,FOX-7 与 RDX 具有相同的元素比,但其分子结构有明显的差异,单位质量的 FOX-7 比 RDX 含有更多的极性基团 $-NO_2$ 和 $-NH_2$ 。FOX-7 分子上的 $-NH_2$ 及 NC 分子上未酯化的羟基使 FOX-7 与 NC 之间形成大量的氢键,这些化学键及其极性基团间的相互作用使 FOX-7 颗粒较好地吸附在黏结剂分子上,有利于复合体系中应力的传递。同时,FOX-7 与 NC 分子间的相互作用降低了 NC 分子间极性基团的相互作用,有利于 NC 分子链段的运动,从而提高发射药对应力的塑性变形能力。当 FOX-7 质量分数达到 13.1% 时,发射药的低温抗冲击强度达到 $5.57 kJ/m^2$;再增加 FOX-7 的含量,低温抗冲击强度增加不大,但此时发射药的能量有所降低。因此,将 FOX-7 质量分数定在

13.1% 左右。

2.4 RDX 和 FOX-7 粒度对 NC 基高能低敏感发射药低温抗冲击强度的影响

以 RDX 和 FOX-7 作为固体填料,研究其粒度对 GD4 发射药低温抗冲击强度的影响,结果见表 5。

表 5 RDX 和 FOX-7 粒度对 GD4 发射药低温抗冲击强度的影响

Table 5 Effect of granularity of RDX and FOX-7 on the low temperature impact strength of gun propellant GD4

配方编号	$d(RDX)/\mu m$	$d(FOX-7)/\mu m$	$\alpha_k/(kJ \cdot m^{-2})$
GD4	50	19	5.38
GD4	30	19	5.69
GD4	10	19	6.02
GD4	5	19	6.38
GD4	5	104	4.01
GD4	5	318	3.29

从表 5 可以看出,随着 RDX 和 FOX-7 粒度的减小,GD4 发射药的低温抗冲击强度显著提高。这是因为在 NC 及固体填料含量一定时,固体填料的粒度影响其与黏结剂的结合。在发射药制备过程中,机械、热等因素的作用使固体填料均匀分散在黏结剂之间,且两者接触良好,固体填料在体系中起物理交联点作用。小粒度 RDX 和 FOX-7 的比表面积大,与黏结剂结合更加紧密,形成分子间相互作用力的强度更高、数量更多,即小粒度的 RDX 和 FOX-7 与黏结剂的结合强度比大粒度的 RDX 和 FOX-7 的高;同时,高的比表面积有利于分散外加的冲击力,减小单位面积的受力,降低外力对复合体系结构的破坏。在相同固体含量的前提下,小粒度 RDX 和 FOX-7 的数量多,与黏结剂形成的物理交联点增加,这有利于外力在复合材料体系内部的传递,不易形成应力集中,提高了发射药对外力的响应能力,降低了外力的破坏作用。当 FOX-7 粒径为 $19 \mu m$,RDX 粒径为 $5 \mu m$ 时,GD4 发射药的低温抗冲击强度为 $6.38 kJ/m^2$ 。如果再减小 FOX-7 与 RDX 的粒度,会发生团聚现象,发射药的低温抗冲击强度反而有所降低。因此,RDX 和 FOX-7 的最佳粒径分别为 $5 \mu m$ 和 $19 \mu m$ 。

2.5 NC 基高能低敏感发射药的最佳配方及敏感性

根据上述实验,确定最佳配方(质量分数)为:含氮量为 12.6% 的皮罗棉 27%;增塑剂 ZSJ-X 为 25%;FOX-7(粒径 $19 \mu m$)为 13%;RDX(粒径 $5 \mu m$)为 33%。测得该配方低温抗冲击强度为 $7.75 kJ/m^2$,火力为

1205 J/g, 爆热为 4102 J/g。测试了该配方和传统三 胍发射药的敏感性, 结果见表 6。

表 6 常规发射药和 NC 基高能低敏感发射药的敏感性对比

Table 6 Comparison of properties for conventional propellant and high energy-low vulnerability gun propellant

发射药样品	$t_{5s}/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$		试验现象			
		起始放热温度	主放热峰温度	射流撞击试验	12.7 mm 子弹撞击试验	快烤试验	慢烤试验
三胍药	212	157.0	189.0	爆轰	爆炸	爆燃	爆燃
GD	282	197.0	235.1	爆燃	燃烧	燃烧	燃烧

从表 6 可以看出, 经 5s 爆发点、DSC、射流撞击、快烤、慢烤及子弹撞击等敏感性试验, 该配方的敏感性优于传统三胍发射药。

3 结 论

(1) 以含氮量为 12.6% 的皮罗棉作为黏结剂, 提高增塑剂 ZSJ-X 的含量, 用 FOX-7 部分替代 RDX, 减小 RDX 和 FOX-7 的粒度, 有助于提高 NC 基高能低敏感发射药的低温抗冲击强度。

(2) 发射药最佳配方(质量分数)为: 含氮量为 12.6% 的皮罗棉 27%; 增塑剂 ZSJ-X 为 25%; FOX-7(粒径 $19\mu\text{m}$) 为 13%; RDX(粒径 $5\mu\text{m}$) 为 33%, 此时发射药的低温抗冲击强度最佳, 为 7.75 kJ/m^2 。

参考文献:

- [1] 徐复铭. 21 世纪先进发射药(2)[J]. 南京理工大学学报, 2003, 27(5): 551-560.
XU Fu-ming. Advanced gun propellants of the 21st century (2) [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology, 2003, 27(5): 551-560.
- [2] 付小龙, 樊学忠. 钝感推进剂组成研究现状及发展趋势[J]. 火炸药学报, 2014, 37(5): 1-8.
FU Xiao-long, FAN Xue-Zhong. Research and development trends of insensitive solid propellant formulation[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(5): 1-8.
- [3] Simmons R L. Reduced gun barrel erosion with advanced gun propellants[C] // 36th Annual Gun and Ammunition Symposium and Exhibition. San Diego, CA: Naval Surface Warfare Center Indian Head, 2001.
- [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] Sanghavi R R, Kamale P J, Shaikh M A, et al. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 532-534.
- [6] Vruushali Khire, Kamale P J, Amarjit Singh, et al. Studies on LOVA gun propellants containing energetic binder [C] // 38th International Annual Conference. Karlsruhe: ICT, 2007: 22/1-22/8.
- [7] Beat Vogelsanger, Hanspeter Andres, Ulrich Schadel, et al. Tomorrow's LOVA-propellants polymer-bonded or nitrocellulose-based [C] // 35th International Annual Conference. Karlsruhe: ICT, 2004: 7/1-7/17.
- [8] Chakraborty T, Raha K, Omprakash B, et al. A study on gun propellants based on Butyl-NENA [J]. Journal of Energetic Materials, 2004, 22(1): 41-53.
- [9] 陈言坤, 罗兴柏, 甄建伟, 等. 粒状发射药的力学性能[J]. 火炸药学报, 2013, 36(6): 82-85.
CHEN Yan-kun, LUO Xing-bai, ZHEN Jian-wei, et al. Mechanical properties of granular gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(6): 82-85.
- [10] 刘佳, 张丽华, 马忠亮, 等. 含 RDX 多相发射药力学性能研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(4): 87-89.
LIU Jia, ZHANG Li-hua, MA Zhong-liang, et al. Study on mechanical properties of multi-phase gun-propellant containing RDX [J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2013, 11(4): 87-89.
- [11] 王锋, 刘国涛, 张远波, 等. 含 FOX-7 发射药的低压燃烧性能及力学性能 [J]. 含能材料, 2013, 21(4): 522-526.
WANG Feng, LIU Guo-tao, ZHANG Yuan-bo, et al. Combustion and mechanical performance of gun propellant containing FOX-7 at low pressure [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(4): 522-526.