

文章编号: 1006-9941(2017)09-0726-06

泡沫发射药能量特性计算与分析

杨伟涛¹, 刘哲², 张玉成¹, 杨建兴¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 湖北凯龙化工集团股份有限公司, 湖北 荆门 448032)

摘要: 采用基团加和法估算了以聚叠氮缩水甘油醚(GAP)、聚硝酸酯缩水甘油醚(PGN)、聚2,2-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO)、聚2-甲基-2-硝酸酯基氧杂环丁烷(PNIMMO)为聚醚多元醇,二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异氰脲酮二异氰酸酯(IPDI)为多异氰酸酯的泡沫发射药含能聚氨酯粘结剂的生成焓。采用内能法计算了以黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)为高能添加剂的泡沫发射药配方的能量特性参数,并绘制火药力为1250,1300,1350 kJ·kg⁻¹的(MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/HNIW、(MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/TNAZ和(MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/DNTF发射药配方的等火药力三角图。结果表明,通过含能聚氨酯粘结剂的结构单元可以估算粘结剂的生成焓。以含能聚氨酯粘结剂和固体添加剂为基本配方的发射药具有较高的火药力,在固含量为50%~70%范围内可以实现火药力≥1300 kJ·kg⁻¹。以HNIW与TNAZ部分替代RDX的发射药配方的等火药力线近似为直线,而添加DNTF的发射药等火药力线存在转折点。RDX含量不高于20%、TNAZ含量不低于52%的(MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/TNAZ发射药能量计算结果满足国际上提出的先进坦克炮用发射药火药力大于1300 kJ·kg⁻¹,爆温低于3300 K的指标要求。

关键词: 泡沫发射药; 聚氨酯粘结剂; 能量特性; 配方设计

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.005

1 引言

泡沫发射药是使用高分子材料作为结构骨架,引入高能添加剂组成非均质发射药。该类型发射药配方是在高分子粘结剂中分散高质量分数的高能添加剂,如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等,因其具有特殊的气孔结构,与常规硝化纤维素枪炮发射药相比,由于泡沫发射药按照渗透燃烧机理进行能量释放,瞬间燃烧面积和能量传递强度都远远超出常规发射药平行层燃烧的状况,因而获得超高燃速,可用于无壳弹药和高燃速弹药^[1-2],而且方便携带和运输,具有很好的应用前景。

泡沫发射药是由高能添加剂、多异氰酸酯、多元醇、发泡剂(H₂O)及其他添加剂通过反应注射成型(RIM)工艺制备。将物料混合均匀后一次加入到模具中,链增长、气体发生及交联等反应在短时间内几乎同时进行,1~10 s即行发泡,0.5~3 min内发泡完毕并得到具有较高分子量并存有一定交联密度的泡沫制

品,其中固体含量可以达到80%^[3-5]。2007年,Böhnlein-Mauß J等^[6]采用RIM技术制备泡沫发射药,成功开发出了一个半连续的注射反应成型装置,含能物料被均匀分散在两种粘合剂中,然后将两种预混物通过静态混合器注入到模具中,物料在模具中固化、发泡,经脱模后得到泡沫发射药柱。

发射药的能量特性是评价发射药性能指标的一个重要参数。通过对发射药能量水平的预估,可以初步估算该发射药的能量水平,为配方设计提供理论基础。Böhnlein-Mauß J^[2]以RDX、HMX、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)为固体添加剂,计算了含70%单一固体组分的聚叠氮缩水甘油醚(GAP)基泡沫发射药的能量参数,提出通过可以改变粘结剂种类、提高固体含量、添加高能添加剂的方式提高发射药的能量。但尚未阐述含能聚氨酯粘结剂理论生成焓计算方法,也未系统研究粘结剂结构、固体添加剂对配方能量的影响规律。

由于泡沫发射药内部具有多气孔结构,密度降低,要求泡沫发射药具有更高的能量,以弥补密度降低带来装填密度的损失。为了系统分析该类发射药的能量性能,本研究结合聚氨酯粘结剂分子结构,采用基团估算法对含能聚氨酯粘结剂的生成焓进行估算。设计了

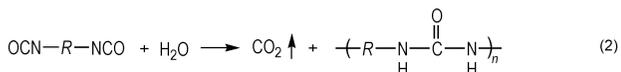
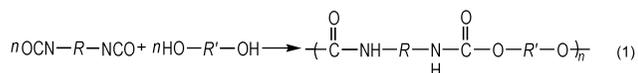
收稿日期: 2017-02-15; 修回日期: 2017-05-05

作者简介: 杨伟涛(1987-),博士,主要从事发射药及装药技术研究。
e-mail: njyangweitao@163.com

GAP、聚硝酸酯缩水甘油醚(PGN)、聚2,2-双叠氮甲基氧杂环丁烷(PBAMO)、聚2-甲基-2-硝酸酯基氧杂环丁烷(PNIMMO)为多元醇,以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)为多异氰酸酯,RDX、HMX、HNIW、TNAZ、3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)为高能添加剂的多个泡沫发射药配方,采用内能法计算了不同配方的能量特性,讨论了各种不同发射药配方的能量水平,设计了火药力分别为1250,1300,1350 kJ·kg⁻¹等火药力三角图,为该类发射药的配方设计与组分筛选提供参考。

2 泡沫发射药粘结剂生成焓

制备聚氨酯泡沫塑料的主要原料是异氰酸酯和多元醇,在泡沫塑料的形成过程中,主要的反应如下:在聚氨酯泡沫配方中,异氰酸酯用量是根据配方中多元醇和水的用量来计算的。主要涉及的反应见式(1)和式(2)。



式中,R为异氰酸酯其余部分,R'为聚醚主链。

以MDI、GAP为原料的配方为例,异氰酸酯指数为1,双组份反应后粘结剂的理论结构单元如图1所示,大结构单元由A单元和B单元组成。根据上式中粘结剂的结构单元,采用Van Krevelen和Chermin基团估算法^[7-8]可以对结构单元的生成焓进行估算。按照基团贡献的方法^[7-8],计算出图1中大结构单元中A、B各单元的生成焓,结合各自的假定化学式计算出大结构单元的摩尔生成焓,通过相应的换算得到1 kg结构单元的生成焓,结果见表1。在计算配方能量时,由于发泡剂H₂O的添加量一般小于0.5%,从而可以忽略H₂O与多异氰酸酯反应产物对能量的影响,同时忽略副反应产物,因此,泡沫发射药配方可以简单认为是由如图1所示的粘结剂与固体填料组成。

表1为TDI、IPDI、MDI与分子量为1000的GAP组成的粘结剂、MDI与不同分子量的GAP(1980、2970、3960)组成的粘结剂,MDI与分子量为1000的PGN、PBAMO、PNIMMO组成的粘结剂的分子式、氧平衡和生成焓。从表1可以看出,相同B单元时,以IPDI为A段的结构单元的生成焓最低,以MDI为A段的结构单元的生成焓最高,主要是因为苯环可以产生正生成热^[9],MDI有两个苯环,故以其为重复单元

的粘结剂生成焓最高。同时,由表1可知,相同A单元时,随GAP分子量的增加,粘结剂的生成焓增加。主要是因为B段分子量增加,n值增加,GAP在粘结剂中比重增加,生成焓逐渐增大。PBAMO由于含有两个-N₃基团,可以产生正生成热,因此,MDI/PBAMO具有更大的生成焓,而-ONO₂-产生负生成热,致使MDI/PGN和MDI/PNIMMO粘结剂的生成焓为负。从氧平衡数据分析,MDI/PGN的氧平衡更大,而提高GAP分子量,也可以提高粘结剂的氧平衡值。

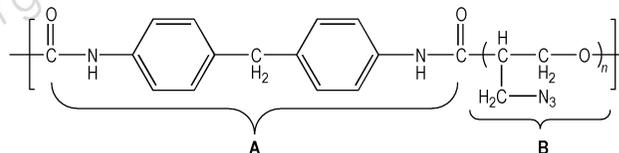


图1 MDI/GAP的理论结构单元

Fig. 1 Theoretical structure unit of MDI/GAP

表1 不同结构单元的假定化学式及理论生成焓

Table 1 Assumed formula and theoretical enthalpies of formation of different units

binder: A/B	formulation	oxygen balance /%	enthalpy of formation /kJ·kg ⁻¹
MDI/GAP ₁₀₀₀	C _{35.73} H _{49.29} O _{10.33} N _{25.47}	-137.12	1369.09
TDI/GAP ₁₀₀₀	C _{32.97} H _{49.08} O _{10.99} N _{27.10}	-127.07	1353.13
IPDI/GAP ₁₀₀₀	C _{34.11} H _{56.85} O _{10.56} N _{26.05}	-137.62	1125.75
MDI/GAP ₁₉₈₀	C _{33.36} H _{49.82} O _{10.23} N _{27.58}	-130.13	1606.32
MDI/GAP ₂₉₇₀	C _{32.43} H _{50.03} O _{10.19} N _{28.41}	-127.38	1699.81
MDI/GAP ₃₉₆₀	C _{31.93} H _{50.14} O _{10.17} N _{28.86}	-125.89	1749.53
MDI/PGN	C _{31.71} H _{42.60} O _{28.87} N _{8.20}	-89.31	-1825.88
MDI/PBAMO	C _{35.30} H _{47.02} O _{7.06} N _{29.74}	-139.16	2424.82
MDI/PNIMMO	C _{38.66} H _{57.75} O _{23.82} N _{6.94}	-131.69	-1747.40

3 RDX 泡沫发射药的能量示性数

RDX是当前使用的常规高能炸药,以RDX为固体添加剂,含量为70%,分别计算各粘结剂配方的燃气组成及能量示性数,见表2。由表2可见,不同A单元的粘结剂体系的发射药火药力较为接近,TDI/GAP₁₀₀₀粘结剂能量略高,主要因为TDI/GAP₁₀₀₀结构单元中A段分子量小,致使B段在结构单元中含量高。随着GAP分子量的增加,即n值的增加,发射药火药力(f)与爆温(T_v)呈现非线性增加,但后期增加趋势变缓。而且GAP分子量的增加不利于泡沫发射药RIM成型。由于PGN是一种高密度、高氧系数的含能粘合剂,因此,以MDI/PGN为粘结剂的发射药具有更高的火药力。尽管GAP粘合剂具有正的生成热,

但 MDI/GAP 发射药火药力和爆温均低于 MDI/PGN 发射药。同时可以发现, 具有一-N₃ 基团的配方, 在火

药力相当的情况下, 具有低爆温的特点。

表 2 GAP 基发射药能量特性

Table 2 Energy characteristics of GAP based propellants

formulation: (A/B)/RDX	main combustion gases/(mol · kg ⁻¹)					\bar{M}_g /g · mol ⁻¹	f /kJ · kg ⁻¹	T_v /K	Q_{ex} /kJ · kg ⁻¹
	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	N ₂				
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/RDX	19.13	0.39	2.08	14.29	12.91	20.17	1195.45	2898.33	3494.69
(TDI/GAP ₁₀₀₀)/RDX	18.40	0.51	2.77	13.67	13.27	20.32	1227.73	2999.83	3667.58
(IPDI/GAP ₁₀₀₀)/RDX	18.67	0.44	2.50	15.03	13.04	19.85	1200.04	2863.07	3522.14
(MDI/GAP ₁₉₈₀)/RDX	18.51	0.46	2.53	13.98	13.31	20.23	1233.13	2998.34	3663.27
(MDI/GAP ₂₉₇₀)/RDX	18.25	0.49	2.72	13.85	13.46	20.25	1247.43	3037.27	3730.00
(MDI/GAP ₃₉₆₀)/RDX	18.11	0.50	2.83	13.77	13.54	20.27	1254.99	3058.14	3765.94
(MDI/PGN)/RDX	17.16	1.72	6.90	8.76	10.63	21.99	1248.47	3300.92	4236.36
(MDI/PBAMO)/RDX	18.90	0.28	1.55	14.37	13.45	20.18	1225.23	2972.31	3566.45
(MDI/PNIMMO)/RDX	19.84	0.92	4.34	13.49	10.00	20.27	1154.41	2813.79	3530.32

Note: \bar{M}_g is average molecular mass of burning gas, f is force content, T_v is explosion temperature, Q_{ex} is explosion heat.

以 MDI/GAP₁₀₀₀ 为粘结剂, 计算不同 RDX 含量 (70% ~80%) 的发射药的火药力和爆温, 结果见图 2。由图 2 可见, 随着 RDX 含量增加, 发射药火药力与爆温近似线性增加, 火药力由 1195.45 kJ · kg⁻¹ 增加至 1297.99 kJ · kg⁻¹, 爆温由 2898 K 增加至 3325 K。由此可见, 通过增加 RDX 含量的方法可以显著增加火药力, 但也会显著增加发射药的爆温。但相对制式发射药 JA2 ($f=1156$ kJ · kg⁻¹, $T_v=3451$ K, $Q_{ex}=4703$ kJ · kg⁻¹) 和 M30 ($f=1102$ kJ · kg⁻¹, $T_v=3093$ K, $Q_{ex}=4142$ kJ · kg⁻¹)^[10], 泡沫发射药具有高能低爆温的能量特性。

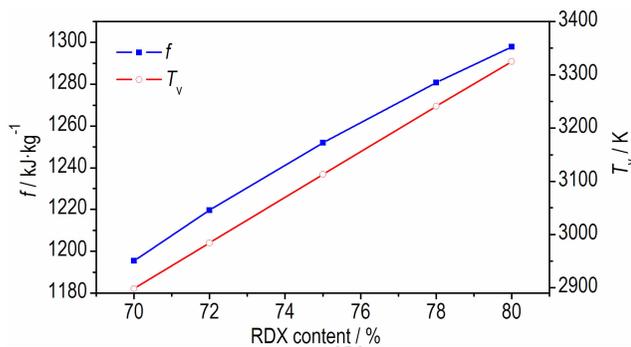


图 2 (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX 发射药中 RDX 含量对火药力、爆温的影响

Fig. 2 Effect of RDX content on f and T_v of (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX propellant

4 添加高能填料泡沫发射药的能量示性数

在发射药配方中, 发射药的能量与配方中 C、H、O、N 元素的含量有关。高能添加剂作为高能量物质, 其自身的能量密度、氧平衡以及标准生成焓对发射药

的能量影响较为显著。表 3 列举几种高能添加剂的物性参数。从表 3 中可以看出, HNIW 的密度和氧平衡最高, DNTF 的标准生成焓最高, HMX 的氧平衡与 RDX 一致, 密度比 RDX 大, 但其标准生成焓较低。

表 3 几种高能添加剂的性能参数^[11-13]

Table 3 Properties of some energetic compounds^[11-13]

compound	property parameter				
	molecular formula	relative molecular mass	oxygen balance /%	density /g · cm ⁻³	formation enthalpy /kJ · kg ⁻¹
RDX	C ₃ H ₆ O ₆ N ₆	222.117	-21.61	1.84	277.02
HMX	C ₄ H ₈ O ₈ N ₈	296.175	-21.61	1.96	253.30
HNIW	C ₆ H ₆ O ₁₂ N ₁₂	438.187	-10.95	2.04	948.23
TNAZ	C ₃ H ₄ O ₆ N ₁₂	192.088	-16.66	-16.66	280.00
DNTF	C ₆ N ₈ O ₈	312.115	-20.50	1.937	2064.31

美国对先进坦克炮用发射药提出的技术指标是: 火药力大于 1300 kJ · kg⁻¹, 火焰温度低于 3300 K, 这一指标代表了当前发射药研制的先进水平^[14]。固定火药力为 1300 kJ · kg⁻¹ (通过调节高能组分含量), 以 MDI/GAP₁₀₀₀ 为粘结剂的配方能量示性数计算结果列于表 4。由表 4 可见, 采用高能添加剂在保持火药力不变的前提下, 能够降低固体含量, 其中 (MDI/GAP₁₀₀₀)/DNTF 配方中固含量和燃气总摩尔数最低, 但爆温较其他配方明显偏高, 超过 3700 K; (MDI/GAP₁₀₀₀)/TNAZ 配方的发射药的爆温低于 3300 K, 满足美国对先进坦克炮用发射药提出的技术指标。(MDI/GAP₁₀₀₀)/HNIW 配方能量示性数与 (MDI/

GAP₁₀₀₀) /TNAZ 较为接近,爆温略高于含 TNAZ 的配方。同时发现,以高能添加剂 HNIW、TNAZ 和 DNTF 为含能组分的配方,其固含量均低于 70%,而以 RDX

和 HMX 为固体填料的配方,固含量约为 80%,固含量的提高,势必会造成固体混合均匀性差、物料流动性差及成型压力高的问题。

表 4 以 HMX、HNIW、TNAZ 和 DNTF 为固体填料的发射药能量特性

Table 4 Energy characteristics of TNAZ, HNIW and DNTF based propellants

formulation	property parameter				
	$f/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	T_v/K	$Q_{\text{ex}}/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\bar{M}_g/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	mole gas/mol $\cdot \text{kg}^{-1}$
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/RDX: (80.25/19.75)	1300.04	3335.68	4183.47	20.17	46.86
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/HMX: (80.85/19.15)	1300.17	3348.86	4206.04	21.42	46.68
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/HNIW: (69.33/30.67)	1300.02	3415.96	3925.87	21.86	45.75
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/TNAZ: (69.05/30.95)	1300.19	3293.68	3969.40	21.07	47.46
(MDI/GAP ₁₀₀₀)/DNTF: (56.7/43.3)	1300.30	3746.91	3928.58	23.97	41.72

Note: \bar{M}_g is average molecular mass of burning gas, f is force content, T_v is explosion temperature, Q_{ex} is explosion heat.

由于成本较高,故以高能 HNIW、TNAZ、DNTF 部分取代 RDX,在达到发射药能量指标的基础上,降低发射药的成本。以 (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX 配方,考察不同高能添加剂取代 RDX 对发射药能量特性的影响,绘制出发射药配方的等火药力三角图,如图 3 所示。由图 3 可见,添加 HNIW 和 TNAZ 的发射药配方的等火药力线基本上呈直线分布,而添加 DNTF 配方呈非线性分布。对于图 3a 和图 3b 中的含 HNIW 和 TNAZ 的发射药配方,以等火药力为 1300 kJ · kg⁻¹ 的火药力线 2 为例,直线上 3 点 a、b、c 所对应的 RDX、HNIW(或 TNAZ)、(MDI/GAP₁₀₀₀) 质量比分别为 20/52/28、40/34.65/25.35 和 60/17.44/22.56,对应的爆温分别为 3392.34、3369.40、3352.25 K,即爆温随 RDX 含量的增加而降低;组分中 RDX 的质量分数每增加 10%时,HNIW 和 MDI/GAP₁₀₀₀ 粘结剂的质量分数分别平均减少约 8.7% 和 1.4%。对于含 TNAZ 的发射药配方(见图 3b),组分中 RDX 的质量

分数每增加 10%时,TNAZ 和 MDI/GAP₁₀₀₀ 粘结剂的质量分数分别平均减少约 8.6% 和 1.4%。同时由图 3b 中可以看出,发射药爆温随 RDX 含量降低而降低,等火药力线上 a 点左侧(即 RDX 含量不高于 20%、TNAZ 含量不低于 52%)的 (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/TNAZ 发射药配方满足火药力大于 1300 kJ · kg⁻¹,爆温低于 3300 K 的要求。

DNTF 是一种不同于硝胺的新型高能量密度化合物,具有高生成焓、高氮含量的特点,成为当前高能量密度材料研发的重点^[15-16]。由图 3c 可见,添加 DNTF 的发射药配方的等火药力线为非线性,而是存在转折点,等火药力线 1、2、3 的转折点分别为在 RDX 含量约为 20%、30% 和 40% 处。以等火药力线 2 为例,在转折点之前,组分中 RDX 质量分数每增加 10%,DNTF 和粘结剂的质量分数分别减少 4.5% 和 5.5%,而转折点后,组分中 RDX 质量分数每增加 10%,DNTF 和粘结剂的质量分数分别减少 8.5% 和

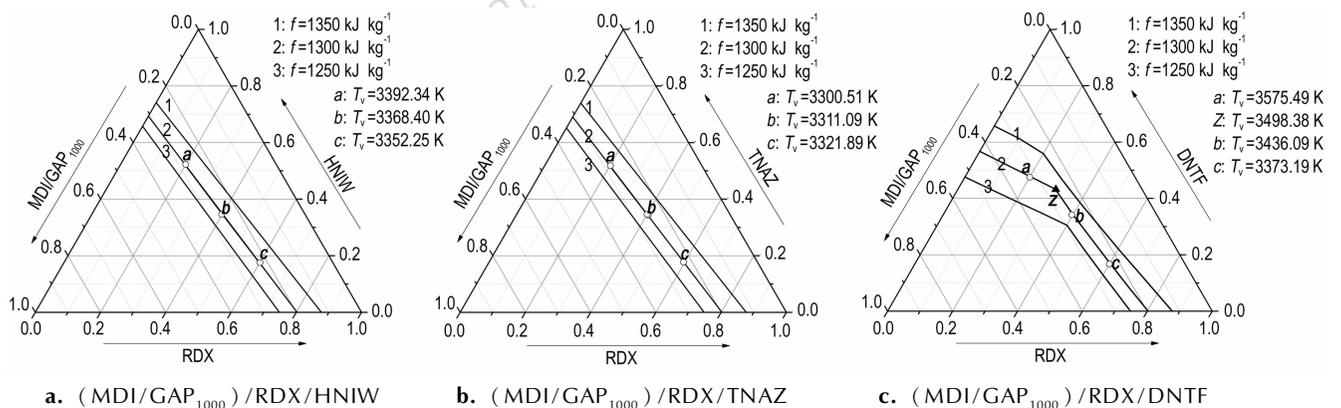


图 3 泡沫发射药等火药力三角图

Fig. 3 Iso-force content triangular plots of foamed propellants

1.5%。即在转折点前, 粘结剂含量变化较为明显, 而在转折点后, DNTF 含量变化比较明显。表 5 为 MDI/GAP₁₀₀₀/RDX/DNTF 发射药能量特性。从图 5 和表 4 中可以看出, 在火药力线均为 1300 kJ·kg⁻¹ 时, 随 DNTF 逐渐取代至完全取代 RDX, 发射药的爆温逐渐增加。由于转折点的存在, DNTF 配方火药力超过 1300 kJ·kg⁻¹ 的面积更大, 即在较大范围内可以实现火药力大于 1300 kJ·kg⁻¹, 但添加 DNTF 的发射药配方爆温较高, 且爆温随着 DNTF 含量的增加而增加。

5 结 论

(1) MDI 由于含有 2 个正生成焓的苯环, 因此以 MDI 为异氰酸酯的粘结剂的生成焓较含 IPDI、TDI 的粘结剂的生成焓高。增加含能单元的分子量, 可以提高粘结剂的生成焓, 但不利于发射药反应注射成型。以 MDI/PGN 为粘结剂的发射药具有更高的火药力。尽管 GAP 粘合剂具有正的生成热, 但 MDI/GAP 发射药火药力和爆温均低于 MDI/PGN 发射药。同时可以发现, 具有一 N₃ 基团的配方, 在火药力相当的情况下, 具有低爆温的特点。

(2) 添加高能量密度材料均可以在较大固体含量范围内(50~70%)实现火药力 ≥ 1300 kJ·kg⁻¹, 其中, 添加 TNAZ 的发射药有望实现火药力 ≥ 1300 kJ·kg⁻¹、爆温低于 3300 K 的坦克炮用发射药的先进指标。在成型方面, 添加高能添加剂可以降低配方中的固体组分含量, 利于提高泡沫发射药的流动性和加工性能。

(3) 添加 HNIW 与 TNAZ 的发射药的等火药力线近似为直线, 而添加 DNTF 的发射药等火药力线存在组分含量的转折点, 低 RDX 含量时, 改变 RDX 含量, 粘结剂质量变化较大, 高 RDX 含量时, 变化 RDX 含量, DNTF 质量分数变化较大。但添加 DNTF 的发射药的转折点问题仍需开展大量实验研究, 进一步确定其原因。

参考文献:

- [1] Böhnlein-Mauß J, Kröber H. Technology of foamed propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(3): 239–244.
- [2] Böhnlein-Mauß J, Eberhardt A, Fischer T S. Foamed propellants [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(3): 156–160.
- [3] Ashida K. Polyurethane and related foams: chemistry and technology[M]. CRC press, 2006.

- [4] Böhnlein-Mauß J, Attig C. Foamed Propellants; Insights in the Foaming Process[C] // 34th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2003: 159
- [5] Böhnlein-Mauß J, Pfatteicher A. The Influence of Spherical RDX on the Properties of Foamed Propellants[C] // 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2004: 73.
- [6] Böhnlein-Mauß J, Kröber H, Scheidt B. Processing and manufacture of foamed propellants [C] // 38st International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2007: 104.
- [7] van Krevelen D W. Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chem. Structure[M]. Elsevier Scientific Publ., 1976.
- [8] 多英全, 陈福泰, 罗运军. 热塑性聚氨酯弹性体及推进剂生成焓的估算[J]. 推进技术, 2000, 21(6): 79–82.
DUO Ying-quan, CHEN Fu-tai, LUO Yun-jun, et al. Estimation of formation enthalpy of thermoplastic polyurethane binder for novel thermoplastic propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 79–82.
- [9] 吕勇, 罗运军, 葛震. 基团加和法估算含能热塑性聚氨酯弹性体的生成焓[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 131–136.
LÜ Yong, LUO Yun-jun, GE Zhen. Estimation of enthalpy of formation for energetic thermoplastic polyurethane elastomers by group additivity method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 131–136.
- [10] Schedlbauer F. LOVA gun propellants with GAP binder[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1992, 17(4): 164–170.
- [11] Borman S. Advanced energetic materials emerge for military and space applications [J]. *Chemical & Engineering News*, 1994, 17: 18–22.
- [12] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of energetic materials and related compound [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011.
- [13] 裴江峰, 赵凤起, 宋秀铎, 等. BAMO/AMMO 共聚物基高能固体推进剂能量特性计算和分析[J]. 含能材料, 2015, 23(1): 37–42.
PEI Jiang-feng, ZHAO Feng-qi, SONG Xiu-duo, et al. Calculation and analysis on energy characteristics of high energy propellants based on BAMO/AMMO copolymers[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(1): 37–42.
- [14] 杜成中, 景伟文. 从伊拉克战争看发射药及装药技术的发展趋势[J]. 弹道学报, 2005, 17(4): 93–96.
DU Cheng-zhong, JIANG Wei-wen. Views on the development of propellants and propelling charge techniques according to Iraq War[J]. *Dandao Xuebao (Journal of Ballistics)*, 2005, 17(4): 93–96.
- [15] 郑伟, 王江宁. 3, 4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 463–466.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3, 4-bisnitrofurazanifuroxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 463–466.
- [16] ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, HU Rong-zu, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanifuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113(1): 67–71.

Calculation and Analysis on Energy Characteristics of Foamed Propellant

YANG Wei-tao¹, LIU Zhe², ZHANG Yu-cheng¹, YANG Jian-xing¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Hubei Kailong Chemical Group Co. Ltd., Jingmen 448032, China)

Abstract: The enthalpies of formation for energetic polyurethane binder using glycidyl azide polymer (GAP), poly glycidyl nitrate (PGN), poly bis-azidomethyl oxetane (PBAMO), poly (3-nitratomethyl-3-methoxetane (PNIMMO) as polyether glycol, diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI) as polyisocyanate were calculated by group additivity method. The energy parameters of the designed propellant formulations based on hexogen (RDX), hexanitrohexaazaisowurtaitane (HNIW), 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ), 3,4-dinitrofurazanofuroxan (DNTF) were calculated by inner energy method. Simultaneously, iso-force content triangular plot of 1250, 1300, 1350 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ for (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/HNIW, (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/TNAZ and (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/DNTF formulations were drawn. Results show the enthalpies of formation of polyurethane binder can be calculated by structure units. The formulations containing solid filler and energetic binder have high force content. The force content of formulations with 30% ~50% solid filler could exceed 1300 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. The force content presents linear variation trend when replacing RDX using HNIW, TNAZ, but when adding DNTF in formulations, there is a transition point on the iso-force line. The calculation results of (MDI/GAP₁₀₀₀)/RDX/TNAZ formulations indicate that the formulations could reach the international advanced level (force content higher than 1300 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, explosion temperature lower than 3300 K).

Key words: foamed propellant; energetic polyurethane binder; energetic characteristics; formulation design

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.09.005