文章编号：1006-9941(2013)06-0795-05

叠氮硝胺发射药的燃烧性能调控技术

黄振亚[1]，贾永杰[2]，崔鹏腾[2]，范建芳[1]
(1. 南京理工大学化工学院，江苏 南京 210094；2. 西安近代化学研究所，陕西 西安 710065)

摘　要：为改善叠氮硝胺发射药的燃烧性能，以小分子多炔基化合物(TPTM)作为钝感剂前驱体，采用转鼓喷涂工艺对其进行表面钝感处理，TPTM 与发射药组份 1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)在 60 ℃反应，形成网状结构大分子钝感剂，并通过密闭爆发器试验、热加速老化试验和 14.5 mm 机枪试验表征了钝感效果，通过 30 mm 火炮试验考核了钝感发射药的内弹道性能。结果表明：钝感叠氮硝胺发射药的初始燃速降低 15% 左右、渐增性燃烧特征量 L_m/L_0 大于 1.5、长储稳定性好，在 30 mm 炮上具有良好的内弹道性能。

关键词：材料学；发射药；1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)；钝感剂；燃烧性能；长储稳定性；内弹道性能
中图分类号：TJ55；TB3　　**文献标识码：**A　　**DOI：**10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.021

1 引　言

叠氮硝胺(DA)发射药是我国研制成功的高能低烧蚀发射药。该发射药的燃速较高，装药的初始燃气生成速率快，在高装填密度和底部点火装药条件下易出现膛内压力波，导致装药燃烧的不稳定。调节和改善其燃烧性能的有效方法是对其进行表面钝感或表面包覆处理[1-3]。

表面包覆适用于药型尺寸较大的粒状发射药，小颗粒发射药包覆困难，药粒容易粘结成团；表面钝感对药型尺寸适用面宽，并可以获得更好的渐增性燃烧效果，是调控发射药燃烧性能的有效途径。DA 发射药中增塑剂含量很高(>35%)，采用传统小分子钝感剂对发射药进行表面钝感处理，在长期储存过程中钝感剂很容易由发射药表层向内部迁移，不能满足长储稳定性要求，小分子钝感剂仅适用于对增塑剂含量不超过 15% 的发射药进行表面钝感[4]；高分子钝感剂在分子量足够大时可以基本满足长储稳定性要求，但很难渗透到发射药表层形成所需要的浓度梯度分布，钝感工艺也较困难，药粒容易粘连。美国奥林公司 J. B. Canterberry 等[5]以分子量 900～3000 的聚己酸内酯为钝感剂对单基药和双基药进行钝感处理，但未提供钝感效果的试验数据。南京理工大学采用邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和分子量 2500 的聚酯(PPA)对 DA 发射药进行表面钝感，其中 DBP 钝感样品在常温下就发生迁移，50 ℃热加速老化 2 个月后完全丧失钝感效果，PPA 钝感样品 50 ℃热加速老化 1 个月后燃烧性能也发生了较大变化。本研究采用新型钝感剂对 DA 发射药进行表面钝感处理，有效改善了 DA 发射药的燃烧性能，解决了长储稳定性问题。

收稿日期：2013-03-20；**修回日期：**2013-05-23
作者简介：黄振亚(1958－)，男，研究员，主要从事发射药及其装药技术研究。e-mail：hzy331@sohu.com

2 试验部分

采用转鼓喷涂工艺对 DA 发射药进行表面钝感处理，采用密闭爆发器试验表征燃烧性能，通过热加速老化试验和 14.5 mm 机枪试验考查发射药钝感效果的长储稳定性，通过 30 mm 火炮试验考查内弹道性能。

2.1 钝感工艺试验

2.1.1 试验原理与方法

根据端炔基与叠氮基易于发生 1,3-偶极环加成反应形成五元杂环化合物的原理[6-10]，可采用多炔基小分子化合物作为钝感剂前驱体，对 DA 发射药进行表面钝感处理，使其在发射药表层形成浓度梯度分布，然后在一定温度下多炔基化合物与 DA 发射药组份 1,5-二叠氮基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)发生反应形成大分子钝感剂，阻止钝感剂在 DA 发射药中的迁移。选择含三个端炔基的小分子酯类化合物 TPTM 作为钝感剂前驱体，与 DIANP 的反应活性较高，可在稍高温度下较短时间内实现完全反应[6]，没有副产物，工艺简单；反应生成的聚三唑大分子很稳定，其网状结构可大大降低扩散系数，保证钝感 DA 药的长储稳定性。

钝感工艺试验分喷涂工艺试验和驱溶烘干工艺试验两部分。喷涂工艺试验在转鼓装置上进行，采用乙酸乙酯和乙醇(1∶1)作溶剂，先用乙酸乙酯将 TPTM 溶解后再加入乙醇配置成钝感溶液，将发射药置于转鼓中，在设定转速下使药粒翻滚，采用自动喷枪向发射药表面喷洒钝感液，喷洒完毕后继续转动 5～10 min 后取出发射药，在此过程中通热风使工艺溶剂挥发。驱溶烘干工艺试验在烘箱中进行，在此过程中通过控制温度和时间完成 TPTM 与 DIANP 之间的反应。

2.1.2 试验条件

燃烧性能和长储稳定性考核样品的钝感工艺条件：DA3-6/7 发射药，单次药量 1 kg；TPTM 用量为发射药质量的 3%，乙酸乙酯和乙醇各 500 mL；转鼓直径 300 mm，转速 45 r·min^{-1}；喷嘴直径 1.0 mm，喷液压力 0.5 MPa，喷液周期喷 2 s 隔 10 s，5 min 后改为喷 1 s 隔 11 s；热风温度 50 ℃；在烘箱中 60 ℃恒温24 h。进行三个平行批的稳定性试验，钝感样品标记为DA-DG-1、DA-DG-2、DA-DG-3。采用称重法得到三批样品中 TPTM 实际加入量分别为 2.48%，2.45%，2.34%，按照 TPTM 与 DIANP 反应的当量比计算，上述钝感样品中钝感剂聚三唑的含量分别为 4.77%，4.72%，4.51%。

30 mm 火炮内弹道性能考核样品为首次钝感工艺放大的试验样品，钝感工艺条件：DA3-7/7 发射药，单次药量 4 kg；TPTM 用量为发射药质量的 2%，为改善钝感液喷洒效果，加入 0.5% 的 DA3 药片，乙酸乙酯和乙醇各 1000 mL；转鼓直径 600 mm，转速 12 r·min^{-1}；喷嘴直径 0.5 mm，喷液压力 0.3 MPa，连续喷液；热风温度 50 ℃；在烘箱中 60 ℃恒温 24 h。钝感样品标记为 DA-DG-F。

2.2 燃烧性能与长储稳定性试验

2.2.1 燃烧性能试验

采用密闭爆发器燃烧试验表征钝感发射药的燃烧性能，并与同批同规格未钝感处理样品 DA3-6/7 进行对比试验，通过 *L-B* 曲线和 *u-p* 曲线分析 DA 发射药的钝感效果。

密闭爆发器试验条件：发射药装填密度(0.200±0.001) g·cm^{-3}，C 级硝化棉(NC)点火药，试验温度(药温)25 ℃。

2.2.2 热加速老化试验

参照国内钝感发射药相关产品的长储稳定性考核方法，选择主试批钝感样品 DA-DG-2 在烘箱中 50 ℃条件下进行热加速老化，老化至 3 个月取出一部分样品(标记为 DA-DG-2-3)，老化至 6 个月将样品全部取出(标记为 DA-DG-2-6)。并与同批同规格未钝感样品 DA3-6/7 进行对比试验。

2.2.3 14.5 mm 机枪试验

采用 14.5 mm 机枪高、低、常温试验考核钝感样品 DA-DG-2 热加速老化前后的内弹道性能，并与同批同规格未钝感样品 DA3-6/7 进行常温对比试验。钝感样品 DA-DG-2 及其老化样品 DA-DG-2-6 的装药量 25.5 g，对比样品 DA3-6/7 及其老化 6 个月样品的装药量 21.8 g；弹丸质量 64 g；试验温度 25，50，−40 ℃。

2.3 30 mm 火炮内弹道试验

以典型 30 mm 火炮为应用背景，选择相应的弹道炮和弹道器材(药筒、底火、弹丸)进行高、低、常温内弹道性能考核试验。弹道炮药室容积 130 cm^3，全身管长 2.400 m，弹丸质量 222 g；试验温度 15，50，−40 ℃。

3 结果与讨论

3.1 燃烧性能试验结果及分析

图 1、图 2 分别为钝感样品与对比样品进行密闭爆发器试验的 *L-B* 曲线和 *u-p* 曲线。图中 *L* 为发射药的燃烧活度，MPa^{-1}·s^{-1}；*B* 为相对压力；*u* 为发射药燃速，cm·s^{-1}。燃烧活度 *L* 和相对压力 *B* 的表达式为：

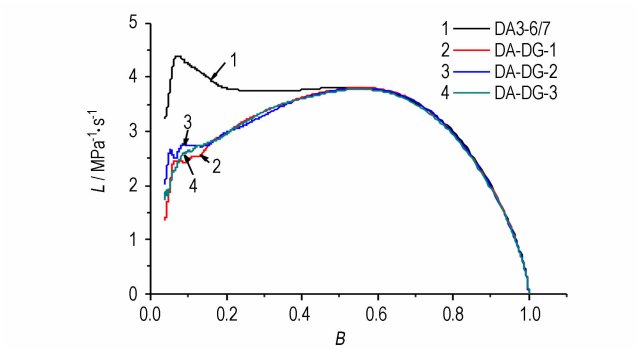
$$L=\frac{1}{p_m\cdot p}\frac{dp}{dt} \tag{1}$$

$$B=\frac{p}{p_m} \tag{2}$$

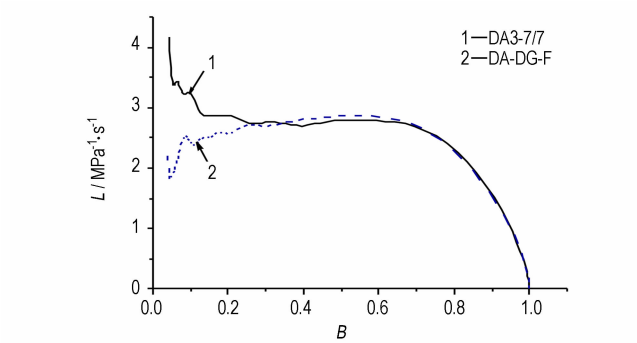
式中，p 为瞬时压力，MPa；p_m 为最大压力，MPa；t 为时间，s。

为了定量分析 TPTM 对 DA 发射药的钝感效果，取 $B=0$ 至 $B=0.1$ 之间 L 的平均值作为初始燃烧活度 L_0，取 $B>0.1$ 以后的最大燃烧活度 L_m 与 L_0 的比值 L_m/L_0 作为评价发射药渐增性燃烧的特征量，对应于 L_m 的 B_m 值作为分析钝感层深度的特征量。表 1 为钝感样品与对比样品的渐增性燃烧特征量试验结果。

由表 1 可以看出，采用 TPTM 作为钝感剂前驱体对 DA 发射药进行表面钝感处理，发射药的初始燃气生成速率大幅度降低，表现出显著的渐增性燃烧特征，钝感效果良好。三个平行批钝感样品在 50～100 MPa压力范围内正比式燃速系数降低了 15% 左右，渐增性燃烧特征量 L_m/L_0 达到 1.6 左右，B_m 值在 0.55 左右；DA-DG-F 样品在减少 TPTM 用量情况下，L_m/L_0 值仍达到 1.3 以上，B_m 值大于 0.5。



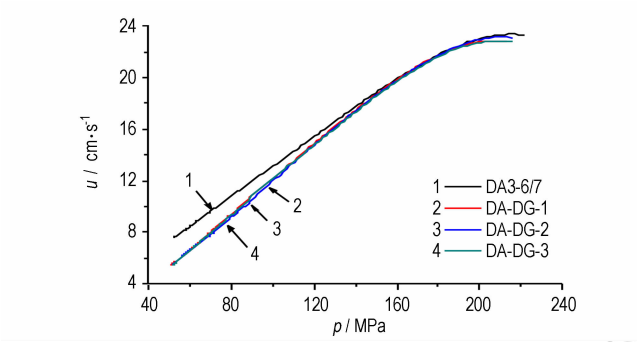
a.



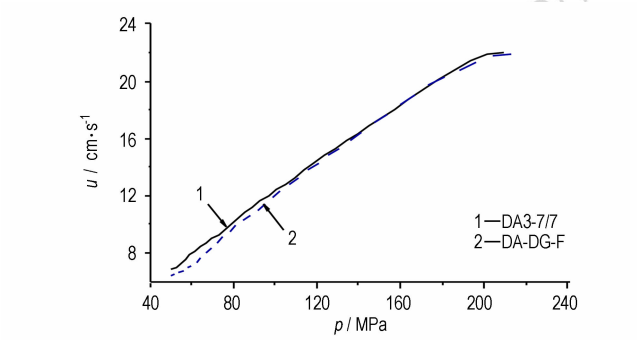
b.

图 1 钝感样品与对比样品的密闭爆发器 *L-B* 曲线

Fig. 1 *L-B* curves of desensitized propellants and contrast sample in closed bomb



a.



b.

图 2 钝感样品与对比样品的密闭爆发器 *u-p* 曲线

Fig. 2 *u-p* curves of deterred propellants and contrast sample in closed bomb

表 1 不同样品的渐增性燃烧特征量

Table 1 Progressive burning characters of different samples in closed bomb

parameter	p_m /MPa	u_1 /mm·s^{-1}MPa^{-1}	B_m	L_0 /MPa^{-1}·s^{-1}	L_m /MPa^{-1}·s^{-1}	L_m/L_0
DA3-6/7	303.3	1.364	0.101	4.382	4.264	0.982
DA-DG-1	294.8	1.172	0.549	2.269	3.805	1.684
DA-DG-2	295.7	1.168	0.561	2.468	3.805	1.546
DA-DG-3	295.5	1.153	0.555	2.285	3.784	1.657
DA3-7/7	290.2	1.270	0.101	3.441	3.225	0.937
DA-DG-F	288.3	1.232	0.535	2.138	2.869	1.342

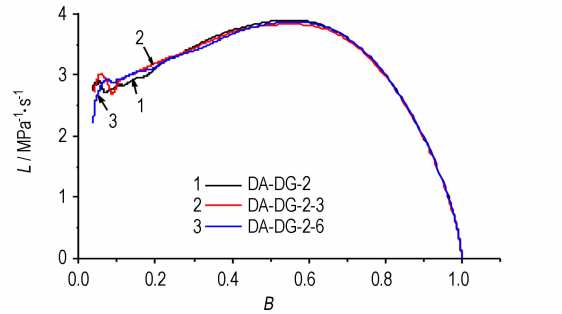
Note: u_1 is a proportional burning rate coefficient in pressure range from 50 MPa to 100 MPa.

由图 1 ~ 图 2 可见,三个平行批的密闭爆发器燃烧试验结果一致性很好,试验曲线平滑,表明钝感工艺稳定可靠、钝感发射药的燃烧稳定性良好。

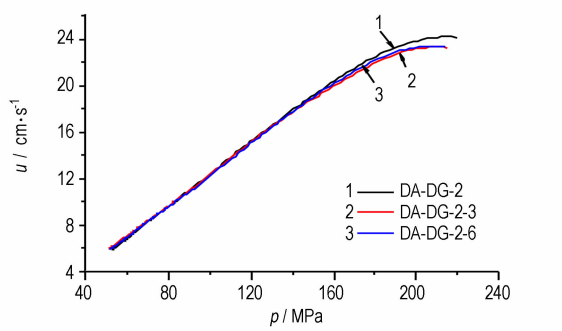
由表 1 可知,从最大压力看,三个平行批钝感样品在钝感剂含量高达 4.5% 以上情况下,能量降低幅度较小,相对火药力 RF 值(钝感样品 p_m 与参照样 p_m 之比)在 0.97 以上; DA-DG-F 样品在减少 TPTM 用量情况下,能量损失进一步减少,相对火药力 RF 值达到 0.99 以上。

3.2 长储稳定性试验结果及分析

图 3 为钝感样品 DA-DG-2 及其热加速老化 3 个



a. *L-B* curves



b. *u-p* curves

图 3 DA-DG-2 样品及其热加速老化后密闭爆发器 *L-B* 曲线和 *u-p* 曲线

Fig. 3 *L-B* curves and *u-p* curves of DA-DG-2 and its thermal-aging samples in closed bomb

表 2 DA-DG-2 与 DA3-6/7 老化前后 14.5 mm 机枪试验结果

Table 2 Results of 14.5mm gun of DA-DG-2 and DA3-6/7 before and after aging

temprature/℃	interior ballistic parameters	deterred propellant sample			contrast propellant sample		
		DA-DG-2	DA-DG-2-6	change ratio/%	DA3-6/7	DA3-6/7-6	change ratio/%
25	p_{mcp}/MPa	293.9	287.2	−2.28	301.0	301.8	0.26
	v_{11cp}/m·s^{-1}	899.4	895.2	−0.47	940.9	936.5	−0.47
50	p_{mcp}/MPa	343.8	343.5	−0.09	320.6		
	v_{11cp}/m·s^{-1}	969.6	970.2	0.06	920.5		
−40	p_{mcp}/MPa	233.9	238.9	2.14	247.0		
	v_{11cp}/m·s^{-1}	862.1	879.8	2.05	864.3		

Note: p_{mcp} is a average value of maximum pressure by copper cylinder gauge method; v_{11cp} is a average value of projectile velocity at 11 meter out of muzzle.

表 3 30 mm 火炮内弹道试验结果

Table 3 Results of interior ballistic test in 30 mm gun

propellant	charge mass/g	temprature /℃	v_{0cp}/m·s^{-1}	p_{mcp}/MPa	E_{v0}/m·s^{-1}	Δp_m/MPa
DA3-7/7	105	15	1127.8	305.7		
DA-DG-F	122	15	1261.1	306.0	3.3	7.6
		+50	1293.0	343.7	4.1	14.8
		−40	1210.5	296.4	3.4	26.2
SBe-17	132	15	1252.0	270.2	4.1	23.3
		+50	1290.2	306.4	3.2	10.7
		−40	1227.1	274.9	6.4	59.1

Note: v_{0cp} is a average value of projectile muzzle velocity; E_{v0} is probable error of muzzle velocity; Δp_m is difference in the maximum pressure.

月和 6 个月后的密闭爆发器试验 *L-B* 曲线和 *u-p* 曲线。表 2 为钝感样品 DA-DG-2 和对比样品 DA3-6/7 老化前后的 14.5 mm 机枪试验结果。

由图 3 可见，钝感样品 DA-DG-2 在 50 ℃加速老化 3 个月和 6 个月后，密闭爆发器燃烧试验曲线与老化前基本重合，燃烧性能基本不变，表明 TPTM 与 DIANP反应生成的聚三唑钝感剂在高增塑剂含量 DA 发射药中具有很强的抗迁移能力，长储稳定性好。

由表 2 可见，钝感样品 DA-DG-2 在 50 ℃加速老化 6 个月后，14.5 mm 机枪高、低、常温下膛压和初速的变化量很小，验证了 TPTM 对 DA 发射药钝感效果的长储稳定性，满足装药应用要求。

3.3 30 mm 火炮内弹道试验结果及分析

表 3 为 30mm 弹道炮试验结果，其中 SBe-17 为某制式产品。由于钝感样品 DA-DG-F 和对比样品 DA3-7/7的药型尺寸相同，装药量相差较多，在弹丸初速指标上没有可比性，只用于分析钝感效果。

试验结果表明：

（1）在控制相同压力情况下，DA-DG-F 比 DA3-7/7的装药量增加较多，表明钝感发射药装药的初始燃气生成速率得到了大幅度降低，在 30 mm 炮高装填密度（约 0.94 g·cm^{-3}）、底部点火装药条件下，高、低、常温内弹道性能稳定、正常，实现了对 DA 发射药燃烧性能调控的基本目标。

（2）钝感样品 DA-DG-F 在 30 mm 炮上体现了优良的内弹道性能，与相同型号制式产品 SBe-17 相比，在装药量减少 8% 的情况下获得了相近的内弹道性能（常温初速和膛压都高一些）。

4 结 论

（1）以多炔基化合物 TPTM 作为钝感剂前驱体，采用喷涂工艺对叠氮硝胺发射药进行表面钝感处理，大幅度降低了该发射药的初始燃速，渐增性燃烧特征显著，在 30 mm 火炮高装填密度、底部点火装药条件下内弹道性能稳定正常，内弹道效率较高，实现了对叠氮硝胺发射药燃烧性能的有效调控。

（2）采用 TPTM 对叠氮硝胺发射药的表面钝感工艺稳定可靠，三个平行批钝感样品的燃烧性能一致。

（3）经过 50 ℃热加速老化 6 个月试验考核，TPTM 对叠氮硝胺发射药的钝感样品燃烧性能和 14.5 mm机枪内弹道性能基本不变，具有很好的长储稳定性，可以满足装药应用要求。

参考文献：

[1] 胡章斌. 适用 DA 药的钝感剂及其相关工艺研究[D]. 北京：北京理工大学，2000.
HU Zhang-bin. Investigation of deterrent and correlative technology apply to DA propellang[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000.

[2] 魏学涛，卿辉，崔鹏腾，等. 叠氮硝胺发射药燃烧性能调控技术[J]. 火炸药学报，2004，27(4)：46－49.
WEI Xue-tao, QING Hui, CUI Peng-teng, et al. Ajustment on the burning behaviors of the azidonitramine propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(4): 46－49.

[3] 杨丽侠，蒋树君，李丽，等. 表面处理对叠氮硝胺发射药起始燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报，2004，27(1)：66,67,73.
YANG Li-xia, JIANG Shu-jun, LI Li, et al. Influence on initial combustion of the azidonitramine propellant with surface treating [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(1): 66,67,73.

[4] Boo Bolinder, Hermann Schmid. Method of producing progressively burning artillery propellant power and agent adapted thereto[P]. U.S. Patent 4,654,093,1987.

[5] Canterberry J B, Crawfordville. Polycaprolactone-deterred nitrocellulose propellant compositions and method: U. S. Patent 4950342[P],1990.

[6] 扈艳红，仝钦宇，刘世领，等. 叠氮化合物与炔烃环加成聚合反应研究[C]//2003 年全国高分子学术论文报告会. 杭州:2003：B45－B46.
HU Yan-hong, TONG Qin-yu, LIU Shi-ling, et al. Cycloaddition polymerization of benzyl azides with acetylenic compounds [C]//2003 Chinese Polymer Conference, Hangzhou: 2003: B45-B46.

[7] 凌剑，冯增国. 叠氮化物的固化反应特征研究[J]. 火炸药学报，1999(1)：19－21.
LING Jian, FENG Zeng-guo. Study on curing reaction of azide [J]. *Chinese Jouranl of Explosives & Propellants*,1999(1): 19－21.

[8] 扈艳红，刘世领，仝钦宇，等. 1,3-偶极环加成反应合成1-(取代苄基)-1,2,3-三唑类化合物[J]. 有机化学，2004，24(10)：1228－1232.
HU Yan-hong, LIU Shi-ling, TONG Qin-yu, et al. Synthesis of 1-(substituted benzyl)-1,2,3-triazoles by 1,3-dipolar cycloaddiyion reaction [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2004, 24(10): 1228－1232.

[9] 王晓红，冯增国. 由多官能度炔烃与叠氮化物制备交联弹性体[J]. 高分子材料科学与工程，2001，17(3)：91－93.
WANG Xiao-hong, FENG Zeng-guo. The cross-linked elastomers of azido-terminated polyethylene glycols cured with multifunctional alkynes[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2001, 17(3): 91－93.

[10] 万里强，徐中一，黄发荣. 新型聚三唑弹性体的合成与表征[C]//2009 年全国高分子学术论文报告会，天津：2009.
WAN Li-qiang, XU Zhong-yi, HUANG Fa-rong. Synthesis and characterization of new polytriazole elastomer [C]//2009 Chinese Polymer Conference, Tianjin: 2009.

Modulating Technology for Combustion Performance of Azidonitramine Gun Propellant

HUANG Zhen-ya[1], JIA Yong-jie[2], CUI Peng-teng[2], FAN Jian-fang[1]

(1. *Chemical Engineering College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*; 2. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an* 710065, *China*)

Abstract: To improve the combustion performance of azidonitramine gun propellant, the sample was desensitized with the surface layer coated by small-molecule multiple alkynyl compound (TPTM) which was used as insensitive precursor with rotating-drum spraying technique. TPTM was reacted with 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP), which is component of azidonitramine gun propellant, at 60 ℃ to form macromolecule deterrent with cross-linked structure. The effect of deterrent was characterized by closed-bomb test, thermal-aging test and 14.5 mm machine gun test. The interior ballistic properties was checked by the 30 mm gun tests. Results show that initial burning rate of the deterred propellant reduces about 15%, and its progressive burning characters value L_m/L_0 is more than 1.5, the long-storage stability is excellent, and the interior ballistic properties in 30 mm gun is good.

Key words: materials science; propellant; 1,5-diazido-3-nitrazapentane(DIANP); deterrent; combustion performance; long-term storage stability; interior ballistic property

CLC number: TJ55; TB3 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.021

www.energetic-materials.org.cn 含能材料