

文章编号:1006-9941(2021)03-0220-08

双基球扁药中的钝感剂迁移现象及其对燃烧性能的影响

张勇^{1,2},丁亚军^{1,2},肖忠良^{1,2}

(1.南京理工大学化工学院,江苏南京210094;2.南京理工大学特种能源材料教育部重点实验室,江苏南京210094)

摘要:为研究双基球扁药贮存过程中钝感剂的迁移现象,采用显微拉曼技术,表征了经加速老化后小分子钝感剂邻苯二甲酸二丁酯(DBP)和高分子钝感剂聚新戊二醇己二酸酯(NA)在双基球扁药中的浓度分布状态;并利用密闭爆发器试验,测试了双基球扁药的燃烧性能。结果表明,在由表及里的一维方向上,钝感剂DBP、NA的浓度呈指数规律变化,符合Fick第二扩散定律;加速老化过程中,在双基球扁药中DBP的迁移是双向的,钝感剂分布的浓度梯度会逐渐降低,扩散深度增加,浓度峰值位置向内偏移,双基球扁药燃烧渐增性能也随之下降;高温会加剧钝感剂的迁移现象,65,75,85℃高温条件下老化10天的球扁药样品,其燃烧渐增性特征值分别为1.3351、1.2917、1.1888;随着温度的升高,双基球扁药的燃烧渐增性能下降幅度也随之加大;而在相同条件下,NA较DBP具有更好的抗迁移特性。

关键词:显微拉曼;邻苯二甲酸二丁酯(DBP);NA;双基球扁药;迁移;燃烧渐增性

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020242

1 引言

球扁发射药具有流散性能高、装填密度大、制造工艺简单、生产成本低等特点,是中小口径速射武器的主装药之一^[1]。将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、樟脑等小分子钝感剂在球扁药表面形成一定的浓度分布,能够实现球扁药燃烧的渐增性,但自身存在的浓度差导致了钝感剂的扩散迁移现象,这将引起武器的内弹道性能发生变化,对武器的使用带来巨大隐患^[2-3]。为此,聚新戊二醇己二酸酯(NA)作为一种高分子钝感剂,显著提升了钝感层的抗迁移特性和发射药的使用寿命,然而其扩散迁移问题仍本质存在^[4-5]。因此,了解和掌握钝感剂在发射药内的迁移现象,能够指导钝感发射药的应用,提升武器使用性能。

目前国内外研究人员针对钝感发射药开展了大量

的研究。宋亚萍等^[6]选用DBP、聚己二酸丙二醇酯(PPA)和均苯三甲酸三炔丙酯(TPTM)三种钝感剂对叠氮硝酸铵发射药进行表面钝感处理,并对老化样品进行密闭爆发器试验,发现在老化过程中钝感剂DBP和PPA由发射药的表面不断向内部迁移,而新型钝感剂TPTM的炔基和叠氮硝酸铵发射药(DA)中的叠氮基发生环加成反应,生成具有阻燃效果的网状大分子物质,几乎不发生迁移。肖忠良等^[7]使用硫氢化钠作为脱硝剂,对发射药表面进行脱硝处理后,硝酸根基团在发射药表面形成浓度梯度,脱硝发射药具有较高的燃烧渐增性,可以初步代替钝感剂的作用,且无钝感剂迁移现象。Dahiwal等^[8]研究了DBP钝感三基发射药的内弹道性能,发现DBP钝感后发射药具有较低的弹道参数以及火焰温度,有利于延长武器使用寿命。Trewartha等^[9]使用显微拉曼技术,对钝感发射药中二硝基甲苯的迁移行为进行了研究,发现二硝基甲苯在硝化棉基体中的扩散不符合Fick第二扩散定律,并且其扩散深度与发射药孔径大小具有相关性。

随着现代仪器的发展,红外光谱法^[10-12]和拉曼光谱法^[13]成为目前分析钝感剂浓度分布的主流方法,大大降低了实验的操作难度,提高了结果的准确性。国内外许多学者通过拉曼光谱针对钝感剂特征峰强度的

收稿日期:2020-08-31;修回日期:2020-11-27

网络出版日期:2021-01-20

基金项目:国家自然科学基金资助(2140316)

作者简介:张勇(1995-),男,在读研究生,主要从事钝感剂迁移研究。e-mail:118103010334@njjust.edu.cn

通信联系人:丁亚军(1990-),男,讲师,主要从事发射药及装药研究。e-mail:djy@njjust.edu.cn

引用本文:张勇,丁亚军,肖忠良.双基球扁药中的钝感剂迁移现象及其对燃烧性能的影响[J].含能材料,2021,29(3):220-227.

ZHANG Yong, DING Ya-jun, XIAO Zhong-liang. Migration Phenomenon of Deterrent in Double-base Oblate Spherical Propellant and Its Influence on Combustion Performance[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2021, 29(3):220-227.

变化结合标准曲线,对钝感过程中钝感剂的浓度分布进行了定性或定量的研究。而对老化过程中钝感剂的二次扩散行为的研究却较少。球扁药因其尺寸较小、实验操作难度大,针对球扁药中钝感剂迁移的研究更是少有涉及。

当前DBP因其较好的钝感效果和低廉的制作成本,为中小口径武器用发射药的主要钝感功能组分。而NA作为新型高分子钝感剂因其优越的长储稳定性已成功运用到发射药中。因此,本研究选取DBP、NA两种典型的小分子和高分子钝感剂,使用显微拉曼技术对双基球扁药截面中钝感剂的浓度分布状态进行了表征。采用单因素法,研究加速老化时间和温度、钝感剂浓度对DBP和NA迁移规律的影响。最后,通过密闭爆发器试验,研究钝感剂的迁移现象对双基球扁药燃烧渐增性的影响。从微观角度分析钝感剂的分布状态、宏观角度测试发射药的燃烧性能,从而深入了解钝感剂在发射药中的迁移现象,为发射药的使用提供理论和实际指导。

2 实验

2.1 仪器与试剂

显微共聚焦拉曼光谱仪, inVia型, RENISHAW公司; 电脑量热仪, ZDHW-6W型, 奥维电子科技有限公司; 冷冻切片器, KD-2950型; 密闭爆发器, 容积为50 mL。

双基球扁药, NA, 泸州北方化学工业有限公司; DBP, 分析纯, 永华化学科技有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 上海沃凯生物技术有限公司。

2.2 样品的制备

加速老化试验: 将钝感后的4种(1#: 10%NG, 3.5%DBP; 2#: 10%NG, 6.5%DBP; 3#: 15%NG, 5%DBP; 4#: 15%NG, 5%NA)双基球扁药样品(弧厚0.27 mm, 直径0.8 mm)分别装入铝箔自封袋中, 并放入水浴烘箱内, 加速老化温度分别设置为55, 65, 75, 85 °C。

标准样品的制备: 通过乙酸乙酯溶解未钝感的双基球扁药(应注意标准样品所使用的双基球扁药的组分与实验样品的组分一致), 并与DBP、NA混合均匀, 配制成一系列不同钝感剂含量(5%DBP、10%DBP、15%DBP、20%DBP、25%DBP、30%DBP、35%DBP、40%DBP)的标准样品, 倒入培养皿中, 待溶剂挥发后制成薄膜。

待检测样品的制备: 利用冷冻切片器, 将加速老化

后的双基球扁药样品切成厚度为15 μm的薄膜。

2.3 性能测试与表征

爆热测试: 称取1 g双基球扁药样品放入已知质量的坩埚内, 将坩埚置于坩埚夹环上, 连接好点火丝, 密闭量热弹, 并向其中充入高纯氮, 再将量热弹置于量热器中。开始测试后, 点火丝点燃样品, 样品燃烧散发的热量被弹筒周围的水吸收, 通过水温的变化计算出样品的爆热值。

钝感剂浓度分布测试: 采用RENISHAW公司inVia拉曼光谱仪, 对切成薄膜的样品进行钝感剂浓度分布测试, 物镜放大倍率50, 激光波长532 nm, 激光功率10%, 曝光时间3 s, 光谱采集范围600~4000 cm⁻¹。

密闭爆发器试验: 密闭爆发器容积50 mL, 装填密度0.2 g·mL⁻¹, 点火压力为10.98 MPa。

3 结果与分析

3.1 钝感剂浓度分布曲线

采用内参比法进行钝感剂的定量分析, 选取1725 cm⁻¹处的谱峰作为该体系的定量分析峰, 1725 cm⁻¹处的谱峰属于DBP和NA的羰基峰。选取1160 cm⁻¹处的谱峰作为该体系的内标峰。1160 cm⁻¹处的谱峰归属于硝化棉的环内氧桥振动和钝感剂酯羰基的C—O—C伸缩振动, 硝化甘油在此波数处没有峰。因为拉曼光谱具有加和性, 可推导关系式:

$$\frac{I_{1160\text{cm}^{-1}}}{I_{1725\text{cm}^{-1}}} = A + B \frac{(m_{\text{NG}} + m_{\text{NC}})}{m_{\text{DBP}}} \quad (1)$$

其中, $I_{1160\text{cm}^{-1}}/I_{1725\text{cm}^{-1}}$ 为1160 cm⁻¹与1725 cm⁻¹处特征谱峰强度比; $(m_{\text{NG}}+m_{\text{NC}})/m_{\text{DBP}}$ 为双基火药与钝感剂DBP的质量比; A、B为常数。令 $Y=I_{1160\text{cm}^{-1}}/I_{1725\text{cm}^{-1}}$, $X=(m_{\text{NG}}+m_{\text{NC}})/m_{\text{DBP}}$, 则Y与X线性相关。同时, 应注意不同NG浓度的球扁药其Y与X的对应关系并不相同。通过拉曼光谱测试标准样品的 $I_{1160\text{cm}^{-1}}/I_{1725\text{cm}^{-1}}$ 值, 进行最小二乘法线性拟合, 获得测试工作曲线(见图1、图2)。

3.2 在双基球扁药中DBP的浓度分布

采用显微共聚焦拉曼光谱仪的Mapping模式, 对切成薄片的老化双基球扁药(2#, 老化温度65 °C, 老化3天)进行检测, 步长选取1 μm。图3是通过数据处理得到的DBP分布图。图中红色部分是不含DBP的发射药; 靛蓝色部分是含有DBP的混合组分, 颜色越亮, 表明DBP浓度越高; 黑色部分为空白。从图3可以看

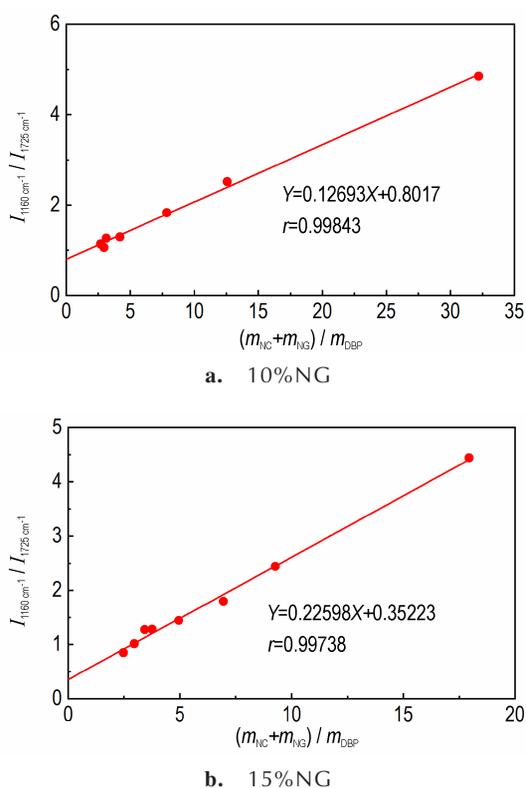


图1 DBP浓度分布测试工作曲线

Fig.1 Working curve of DBP concentration distribution test

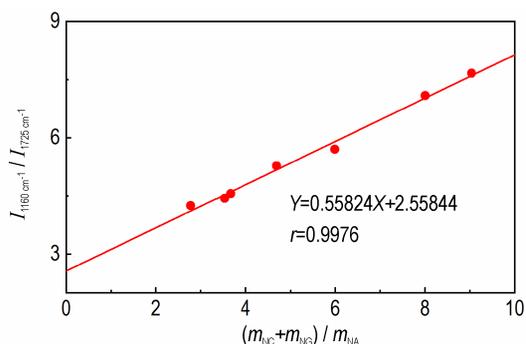


图2 NA浓度分布测试工作曲线(15%NG)

Fig.2 Working curve of NA concentration distribution test (15%NG)

出, DBP在每个扩散深度分布的较为均匀。从分布状态来看,在近表面位置, DBP分布的较为密集,随着扩散深度的加深, DBP分布则开始逐渐变得松散,稀稀落落,直至消失不见。而从DBP浓度来看,在近表面位置DBP浓度有着一小段的上升过程,达到峰值之后,则开始逐渐降低,直至消失不见。表明DBP从浓度峰值位置向两边扩散。

图4则是从表及里一维方向上的拉曼光谱变化图。在一般情况下,拉曼光谱的谱峰强度不具有实际意义,而在同一测试参数条件下,则可以采用拉曼光谱

谱峰强度定性的表征物质浓度的大小。从图4可以看出,在拉曼位移 1725 cm^{-1} 位置, DBP的酯羰基峰强度先是有一小段的上升过程,然后开始逐渐降低,直至羰基峰消失不见,这与图3得到的结论相符合。

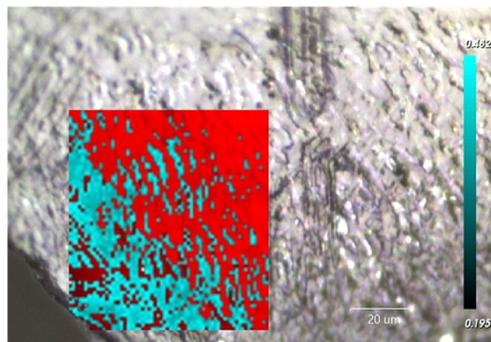


图3 DBP在双基球扁药(2#)中的浓度分布图

Fig.3 Concentration distribution diagram of DBP in double-base oblate spherical propellant (2#)

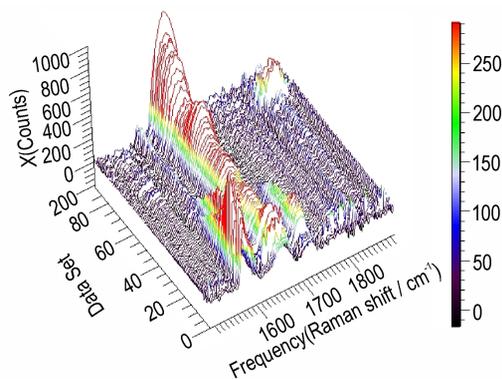


图4 DBP在一维方向上不同深度的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of DBP at different depths in one-dimensional direction

为了定量地分析DBP的浓度变化,选取 1160 cm^{-1} 与 1725 cm^{-1} 峰强度比值结合DBP标准测试工作曲线,并用origin软件进行拟合得到了DBP的浓度分布曲线(见图5)。

曲线的表达式为:

$$c_{\text{DBP}} = 0.558e^{-1.39 \times 10^{-3}x^2} \left(\frac{1}{2} + \text{erf}(0.225x) \right) \quad (2)$$

由拟合曲线可知,在一维方向上, DBP浓度由表及里呈指数规律变化,符合Fick第二扩散定律,且属于双向扩散。由此可知, DBP在老化过程中的扩散行为与钝感过程中的扩散行为是不同的。钝感过程中,钝感剂由浓度高的溶液向球扁药中渗透,其在球扁药中的扩散方向是单向的;老化过程中,钝感剂在继续向球扁药内部渗透的同时,还会向外部进行扩散,造成其质量损失。

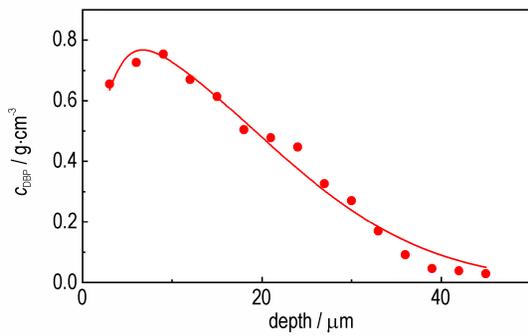


图5 双基球扁药(2[#])中DBP的浓度分布曲线
Fig.5 Concentration distribution profile of DBP in double-base oblate spherical propellant (2[#])

同时,对老化双基球扁药样品(2[#],老化温度65℃)进行爆热值的测试,绘制爆热变化曲线(见图6)。从图6可以看出,老化1~4天的样品其爆热值呈下降趋势;而第4天后,爆热值则有了小幅度的上升。一般来说,高温老化条件会加速硝酸酯类物质的分解,造成爆热值的下降。但实际测试中,老化样品的爆热值却有着小幅度的上升趋势。分析认为是DBP易挥发,从发射药表面钝感层中向外扩散,造成了DBP的损失。而在单位质量下,发射药中的含能组分比重上升,爆热值升高。这一结果与DBP的双向扩散结论相符。

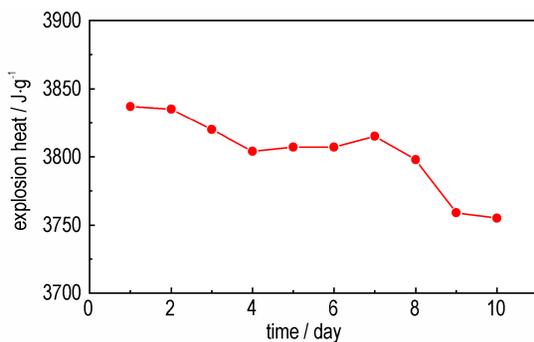


图6 双基球扁药(2[#])的爆热值随老化时间的变化曲线
Fig.6 The change curve of the explosion heat of double-base oblate spherical propellant (2[#]) with aging time

3.3 老化时间对DBP浓度分布的影响

选取老化1、3、6天后的双基球扁药(2[#],老化温度65℃)样品进行拉曼光谱检测,绘制浓度分布曲线(见图7)。由图7可以看出,随着老化时间的推进,DBP逐渐向内迁移,扩散深度逐渐增大。而DBP的浓度峰值则逐渐降低,DBP浓度梯度随之减小。随时间增加,扩散会逐步达到动态平衡状态。此外,DBP浓度峰值位置逐渐向右迁移,这是由于球扁药表面DBP的挥发,导致最外层瞬时DBP浓度的骤降,致使向外扩散的浓度梯度高于向内扩散的浓度梯度。

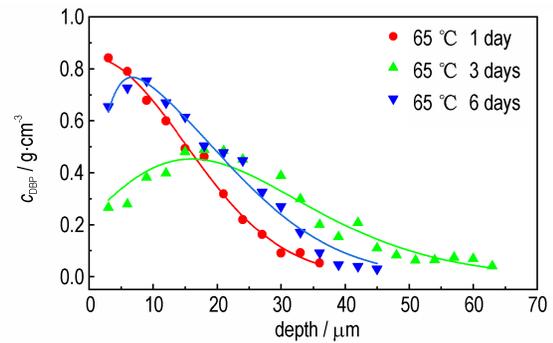


图7 不同老化时间下双基球扁药(2[#])中DBP的浓度分布曲线
Fig.7 Concentration distribution profile of DBP in double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging time

而由Fick第一扩散定律^[10]可知:

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (3)$$

式中, J 表示通量(即单位时间在单位面积上通过的物质质量), $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; D 表示扩散系数, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$; C 表示物质微粒的浓度, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; x 是位置参数, m ; $\partial C/\partial x$ 则表示的是浓度梯度,公式前的负号表示的是扩散的方向与物质浓度增加的方向相反。因此,在瞬时条件下,向外扩散的DBP通量大于向内扩散的DBP通量,导致了DBP浓度峰值位置向右迁移。

同时,钝感剂的作用是降低发射药燃烧初期的燃气生成速率,使气体生成速率逐渐增大,形成渐增性燃烧。因此,DBP的向外迁移行为严重影响了发射药的燃烧渐增性能,且老化时间越长,峰值位置向内偏移越大,燃烧渐增性能越低。在这里,采用密闭爆发器试验来验证这一结论。另外,由于天数过于接近可能导致实验结果不太明显,所以设定老化时间为10天和32天(2[#],老化温度65℃),并绘制了动态活度-相对压力($L-B$)曲线(见图8)($L-B$ 曲线由 $p-t$ 曲线转化得到,其中

$$L = \frac{1}{p \cdot p_m} \cdot \frac{dp}{dt}; B = \frac{p}{p_m}.$$

式中, p 为密闭爆发器实验压力,MPa; p_m 为密闭爆发器实验最大压力,MPa; L 为动态燃烧活度, $\text{MPa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; B 为燃烧相对压力)。通过计算得到它们的燃烧渐增性特征值(见表1)^[14]。从表1可以看出,燃烧渐增性特征值 L_m/L_0 (原药) $>L_m/L_0$ (10 days) $>L_m/L_0$ (32 days),符合前文所得到的结论。

3.4 温度对DBP浓度分布的影响

选取在不同老化温度下老化6天的双基球扁药样品(2[#])进行拉曼光谱检测,得到DBP浓度分布曲线(见图9)。从图9可以看出,老化温度越高,DBP浓度峰值越低,浓度梯度越小,且扩散深度越大。这是由于

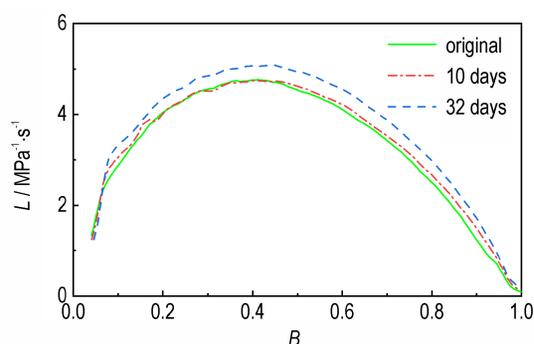


图8 不同老化天数下双基球扁药(2[#])的L-B曲线

Fig.8 L-B curves of double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging time

表1 不同老化天数下双基球扁药(2[#])的燃烧渐增性特征点

Table 1 Progressive combustion characteristic points of double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging time

aging conditions	$L_0 / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$L_m / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	L_m / L_0
original	3.4775	4.7632	1.3697
10 days	3.5557	4.7474	1.3351
32 days	3.8328	5.0823	1.3260

Note: B is the relative pressure. L_0 is the average value of L between $B=0.1$ to $B=0.2$. L_m is maximum activity. L_m/L_0 is progressive combustion characteristic.

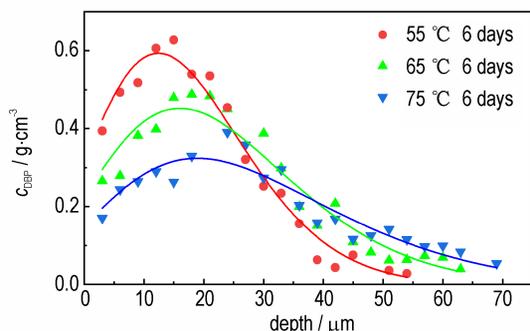


图9 不同老化温度下双基球扁药(2[#])中DBP的浓度分布曲线

Fig.9 Concentration distribution profile of DBP in double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging temperatures

随着温度的升高,分子热运动加剧,扩散系数也随之增大^[15]。由公式(3)可知,扩散系数越大,DBP通量越大,DBP浓度峰值也随之降低。另外,温度升高,DBP峰值位置也逐渐向右偏移,这是由于扩散系数增大,向外扩散与向内扩散的DBP通量差值加大,致使相同老化时间内,DBP浓度峰值位置向右偏移的更加明显。

选取分别在65,75,85 °C下老化10天的三个样品(2[#])进行密闭爆发器试验进行验证。绘制L-B曲线(见图10),并计算燃烧渐增性特征值(见表2)。从

表2可以看出,燃烧渐增性特征值 $L_m/L_0(65\text{ °C}) > L_m/L_0(75\text{ °C}) > L_m/L_0(85\text{ °C})$,这代表了在相同老化时间内,温度越高,燃烧渐增性能受影响越大,与上述结论相符。

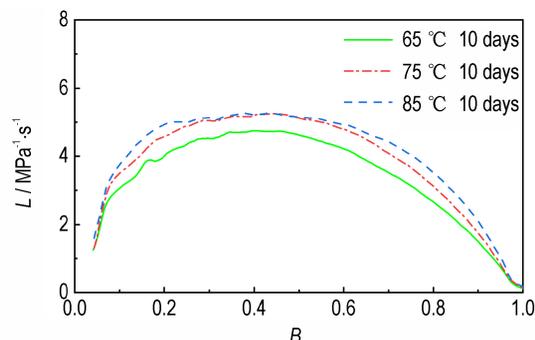


图10 不同老化温度下双基球扁药(2[#])的L-B曲线

Fig.10 L-B curves of double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging temperatures

表2 不同老化温度下双基球扁药(2[#])的燃烧渐增性特征点

Table 2 Progressive combustion characteristic points of double-base oblate spherical propellant (2[#]) with different aging temperatures

aging conditions	$L_0 / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$L_m / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	L_m / L_0
65 °C, 10 days	3.5557	4.7474	1.3351
75 °C, 10 days	4.0665	5.2529	1.2917
85 °C, 10 days	4.4348	5.2720	1.1888

3.5 DBP初始浓度对浓度分布的影响

选取初始钝感剂浓度不同的老化双基球扁药样品(1[#]、2[#],老化温度65 °C)进行拉曼光谱检测,并绘制DBP浓度分布曲线(见图11)。从图11可以看出,6.5%DBP浓度的老化样品,DBP浓度峰值、DBP扩散深度均大于3.5%DBP浓度的老化样品。另外,在相同老化时间内,6.5%DBP老化样品的浓度峰值的变化量、浓度峰值位置偏移距离也均高于3.5%DBP的老化样品。这是因为,DBP浓度越高,其浓度梯度越大,DBP通量也就越大,相同老化时间内,DBP的迁移量也就越高,致使DBP浓度峰值降低的更多。同时,其DBP向外扩散量也就越多,峰值位置向右偏移的距离也就越远。此外,从曲线坡度变化来看,因为3.5%DBP的老化样品中DBP含量较低,在相同的老化时间内,其浓度分布曲线向直线变化的趋势也就越明显。

同样,选取了3.5%DBP且老化天数不同的双基球扁药样品(1[#],老化温度65 °C)进行密闭爆发器试验,绘制其L-B曲线(图12),并计算燃烧渐增性特征值(见

表3)。结合表1和表3可以看出,6.5%DBP浓度的原药其燃烧渐增性优于3.5%DBP浓度的原药。但是在相同的老化时间内,6.5%DBP浓度的老化样品其燃烧渐增性降低的幅度明显大于3.5%DBP浓度的样品。这说明了,初始DBP浓度高的双基球扁药其燃烧渐增性能较高。但同时的,其燃烧渐增性能的变化受DBP迁移影响较大。

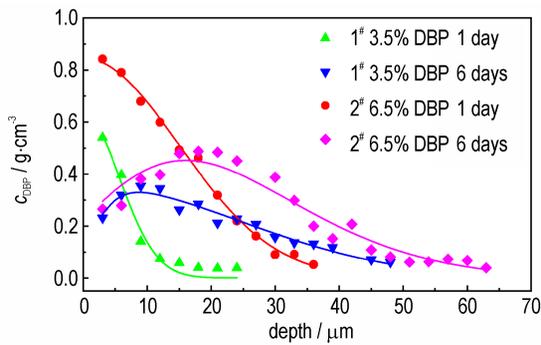


图11 不同初始钝感剂浓度下双基球扁药(1#、2#)中DBP的浓度分布曲线

Fig.11 Concentration distribution profile of DBP in double-base oblate spherical propellant (1#, 2#) with different deterrent concentration

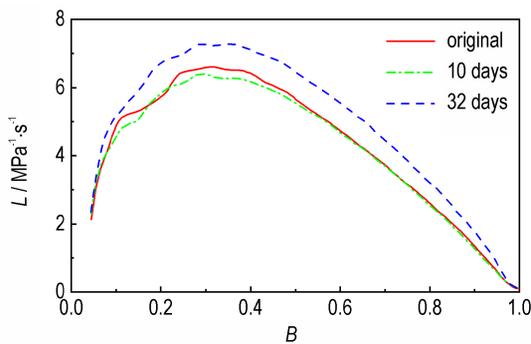


图12 3.5%DBP浓度的双基球扁药(1#)的L-B曲线

Fig.12 L-B curves of double-base oblate spherical propellant with 3.5% DBP concentration (1#)

表3 3.5% DBP浓度的双基球扁药(1#)的燃烧渐增性特征点

Table 3 Progressive combustion characteristic points of double-base oblate spherical propellant with 3.5% DBP concentration (1#)

aging conditions	$L_0 / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$L_m / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	L_m / L_0
original	5.3145	6.6254	1.2466
10 days	5.1813	6.4211	1.2393
32 days	5.9360	7.2982	1.2295

3.6 NA与DBP浓度分布的比较

图13是聚酯钝感剂NA和小分子钝感剂DBP在老化双基球扁药(3#、4#,老化温度75℃)中的浓度分

布曲线(这里选取了不同NG浓度的双基球扁药样品,这是因为实验设计时,选取的钝感剂迁移影响因素中还包含NG浓度,但是由于时间紧缺,这部分内容还未完成)。从图13可以看出,在相同的老化时间内,NA的浓度峰值、浓度梯度均高于DBP,而扩散深度则远低于DBP。这是由于NA聚酯属于高分子化合物,其分子量远大于DBP。而分子量越大,所受到的扩散阻力越大,相应的扩散系数就越小。此外,在相同的老化时间内,NA的浓度峰值位置偏移较小。一是因为,NA的扩散系数小于DBP,致使其向外扩散与向内扩散的通量差值小于DBP。另外,NA聚酯作为高分子物质不具有挥发性,限制了NA的对外迁移。因此,在相同的老化条件下,NA的抗迁移性能要高于DBP。

同时,选取了老化天数相同的样品(3#、4#,老化温度75℃)进行密闭爆发器试验,绘制了L-B曲线(图14和图15),并计算了燃烧渐增性特征值(见表4)。从表4可以看出未老化时,DBP钝感球扁药的燃烧渐增性高于NA钝感球扁药。但在加热老化过程中,DBP钝感球扁药的燃烧渐增性能迅速下降,且降低幅度明显大于NA钝感球扁药。由此可以看出,NA的抗迁移性能高于DBP,与上述结论相符。

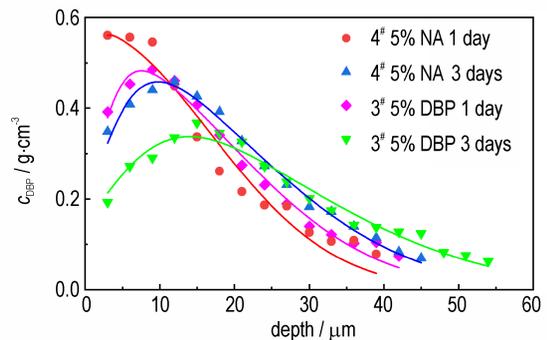


图13 双基球扁药(3#、4#)中DBP以及NA的浓度分布曲线

Fig.13 Concentration distribution profile of DBP and NA in double-base oblate spherical propellant (3#, 4#)

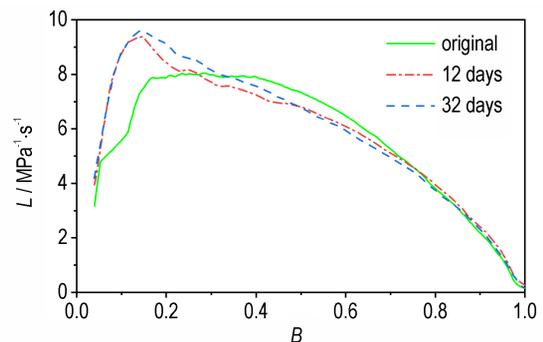


图14 不同老化天数DBP钝感球扁药(3#)的L-B曲线

Fig.14 L-B curves of DBP-deterred oblate spherical propellant (3#) with different aging time

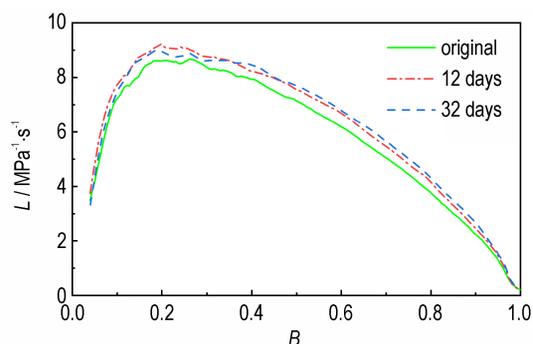


图15 不同老化天数NA钝感球扁药(4[#])的L-B曲线

Fig.15 L-B curves of NA-deterred oblate spherical propellant (4[#]) with different aging time

表4 不同老化天数的DBP钝感球扁药以及NA钝感球扁药(3[#]、4[#])的燃烧渐增性特征点

Table 4 Progressive combustion characteristic points of DBP-deterred oblate spherical propellant and NA-deterred oblate spherical propellant (3[#]、4[#]) with different aging time

No.	aging conditions	$L_0 / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$L_m / \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	L_m / L_0
3 [#]	5% DBP original	7.2021	8.0478	1.1174
	5% DBP 12 days	9.0317	9.3821	1.0388
	5% DBP 32 days	9.3024	9.5897	1.0309
4 [#]	5% NA original	8.0779	8.6687	1.0731
	5% NA 12 days	8.6332	9.2353	1.0697
	5% NA 32 days	8.4922	8.9933	1.0590

4 结论

(1)使用显微共聚焦拉曼光谱仪,并通过内参比法,可以定量分析出钝感剂DBP以及NA在双基球扁药中的浓度分布变化。结果表明,在同一扩散深度,钝感剂的分布是均匀的;在一维方向上,钝感剂浓度由表及里呈指数规律变化,符合Fick第二扩散定律。

(2)在老化过程中,DBP的扩散是双向的,并且向外的扩散会造成其质量损失。在同一老化条件下,随着老化时间的延长,DBP的浓度峰值以及浓度梯度会逐渐降低,峰值位置向内偏移,扩散深度持续增加。在65℃高温条件下老化1,3,6天的双基球扁药样品其DBP浓度峰值分别为 8.41×10^5 , 7.54×10^5 , $4.88 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$,浓度峰值位置分别为0,9,18 μm ,扩散深度分别为36,45,63 μm 。与此同时,双基球扁药的燃烧渐增性随之下降。

(3)高温会加剧钝感剂的迁移现象,65,75,85℃高温条件下老化10天的双基球扁药样品,其燃烧渐增性特征值分别为1.3351,1.2917,1.1888,随着温度的

升高,双基球扁药的燃烧渐增性能下降幅度也随之加大;初始DBP浓度高的双基球扁药其燃烧渐增性能较高,但在相同老化条件下,其燃烧渐增性能下降的幅度也较大。并且其DBP浓度峰值、峰值位置偏移距离、扩散深度、浓度梯度变化均高于初始DBP浓度低的双基球扁药;在相同的老化条件下,NA聚酯钝感剂的抗迁移性能强于DBP,对外迁移能力较弱,NA聚酯钝感球扁药的燃烧渐增性能下降幅度也相对较小。

参考文献:

- [1] 王泽山. 火炸药科学技术[M]. 北京:北京理工大学出版社,2002:155-156.
WANG Ze-shan. Science and technology of explosives [M]. Beijing: Beijing Polytechnic University Press, 2002: 155-156.
- [2] Xiao Z, Ying S, Xu F. Progressive burning performance of dterred oblate spherical powders with large web thickness [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(1): 154-159.
- [3] 刘波,王琼林,刘少武,等. 发射药钝感剂分布及迁移的研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 447-452.
LIU Bo, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Review on distribution and diffusion of deterrents in gun propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 447-452.
- [4] 刘少武,刘波,郑双,等. 高分子钝感剂在两种发射药中的迁移性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 635-638.
LIU Shao-wu, LIU Bo, ZHENG Shuang, et al. Migration of polymer deterrent in two kinds of propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 635-638.
- [5] Ding Y, Ying S, Xiao Z, et al. Microcellular oblate propellant with skin-core structure dterredby poly (neopentanediol adipate) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2020, 17(1): 49-65.
- [6] 宋亚苹,黄振亚,解德富,等. 钝感剂种类对叠氮硝胺发射药贮存稳定性影响[J]. 火炸药学报, 2020, 43(5): 553-557.
SONG Ya-ping, HUANG Zhen-ya, XIE De-fu, et al. Migration properties of different deterrents in propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2020, 43(5): 553-557.
- [7] Li S, Xiao Z, Ding Y, et al. Gradient denitration strategy eliminates phthalates associated potential hazards during gun propellant production and application [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(7): 1013-1167.
- [8] Dahiwale M, Bhongale C, Roy S, et al. Studies on ballistic parameters of di-butyl phthalate-coated triple base propellant used in large caliber artillery gun ammunition [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(1): 98-109.
- [9] Trewartha S, Shapter J, Gibson C T, et al. Determination of deterrent profiles in nitrocellulose propellant grains using confocal raman microscopy [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 451-458.
- [10] Vogelsanger B, Ossola B, Brönnimann E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy-quantification of the diffusion process [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(6): 330-336.
- [11] Loudon D, Duncan A, Kelly J, et al. The application of infra-

- red microimaging for the determination of the distribution, penetration depth, and diffusion profile of methyl centralite and dibutyl phthalate deterrents in nitrocellulose monopropellant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 49(2): 275–289.
- [12] Boulkadid M K, Lefebvre M H, Jeunieu L, et al. Local temperature sensitivity coefficients of a deterred spherical single base gun propellant[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(4): 952–965.
- [13] Loudon J D, Kelly J, Phillipson J. Methylcentralite concentration profiles in monopropellant extruded nitrocellulose and nitrocellulose/nitroglycerine propellant grains by Raman micro-spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 37(11): 3237–3250.
- [14] 张丽娜, 王英博, 南风强, 等. 双层包覆对超多孔发射药燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2020, 28(6): 498–503.
ZHANG Li-na, WANG Ying-bo, NAN Feng-qiang, et al. Effect of double-layer coating on combustion performance of super-porous propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(6): 498–503
- [15] Jiang H, Liu H, Hu J, et al. Infinite dilution diffusion coefficients of n-hexane, n-heptane and n-octane in polyisobutylene by inverse gas chromatographic measurements[J]. *European Polymer Journal*, 2001, 37(8): 1705–1712.

Migration Phenomenon of Deterrent in Double-base Oblate Spherical Propellant and Its Influence on Combustion Performance

ZHANG Yong^{1,2}, DING Ya-jun^{1,2}, XIAO Zhong-liang^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Key Laboratory of Special Energy Materials, Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: In order to study the migration phenomenon of deterrent in double-base oblate spherical propellant during storage, micro-Raman technique was used to characterize the concentration distribution of dibutyl phthalate (DBP) and poly (neopentyl glycol adipate) (NA) in double-base oblate spherical propellant after accelerated aging; and the combustion performance of double-base oblate spherical propellant was tested by the closed bomb test. Results show that the concentration of DBP and NA changed exponentially from the surface to the inside in one-dimensional direction, which conformed to Fick's second diffusion law. During the accelerated aging process, the migration of DBP in double-base oblate spherical propellant was bidirectional, the concentration gradient of deterrent decreased gradually, the diffusion depth increased, the peak position of concentration shifted inward, and the combustion performance of double-base oblate spherical propellant also gradually decreased. High temperature would aggravate the migration of deterrent. The progressive combustion characteristic values of double-base oblate spherical propellant samples aged at 65 °C, 75 °C and 85 °C for 10 days were 1.3351, 1.2917 and 1.1888, respectively. With the increase of temperature, the progressive combustion characteristic values of double-base oblate spherical propellant decreased. Under the same aging conditions, the anti-migration characteristics of NA was higher than that of DBP.

Key words: micro-Raman spectroscopy; dibutyl phthalate (DBP); poly (neopentyl glycol adipate) (NA); double-base oblate spherical propellant; migration; progressive combustion

CLC number: TJ55; TQ562

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020242

(责编: 王艳秀)