

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2019.02.006

叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒长储稳定性研究^{*}

杨建兴 许灿啟 杨伟涛
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 为研究叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒的长储稳定性,采用差示扫描量热法(DSC)和真空安定性法(VST)研究分析了叠氮硝胺发射药与赛璐珞片的化学相容性,采用GJB736.8—1990火工品试验71℃试验法研究分析了叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒之间的组分迁移性。DSC试验表明,叠氮硝胺发射药与赛璐珞片混合体系的热分解峰温降低,降低值为0.5℃,混合体系相容;VST试验表明,混合体系净增放气量 R 为0.3 mL/g,混合体系相容;71℃试验法储存26 d后,叠氮硝胺发射药中的增塑剂(DIANP、NG)质量分数由39.82%降低到33.67%,药盒中增塑剂(DIANP、NG)质量分数由0增加到33.89%,发射药与药盒之间存在增塑剂的迁移。叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒化学相容性良好,但物理安定性差,存在增塑剂的迁移,加速老化10 d后,体系浓度达到平衡。

[关键词] 物理化学;叠氮硝胺发射药;赛璐珞片;相容性;迁移;长储稳定性

[分类号] TJ55

Study on Storage Stability of Azidonitramine Propellants with Celluloid Charge Case

YANG Jianxing, XU Canqi, YANG Weitao
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] In order to study the long-term storage stability of azidonitramine propellants with celluloid charge case, DSC and VST were used to analyze their chemical compatibility. Meanwhile, component migration of azidonitramine propellants and celluloid charge case were tested according to GJB736.8—1990, initiating explosive device, Method of test at 71℃. The results indicated that chemical compatibility between the two components is good, exothermic peak deviation is 0.5℃. The value of R in the vacuum stability test is 0.3 mL/g, which is less than the threshold of compatibility, 0.6 mL/g. After 26 days storage at 71℃, mass fraction of plasticizer in propellant (DIANP、NG) decreased from 39.82% to 33.67%, and mass fraction of plasticizer in charge case (DIANP、NG) increased from 0 to 33.89%, indicating the existence of migration phenomenon of propellant and charge case. Chemical compatibility is good, but physical stability is poor in presence of plasticizer migration. Mass fraction attained balance after 10 days' accelerated aging.

[KEYWORDS] physical chemistry; azidonitramine propellants; celluloid charge case; compatibility; migration; long-term storage stability

引言

单兵攻坚弹、迫击炮武器设计无退壳装置,其装药采用可燃药盒装药结构,为保证药盒燃烧完全,发射药装药药盒有时采用可燃性能良好的赛璐珞片(EC)卷制而成^[1-7]。但是,目前关于发射药与赛璐珞药盒的长储性能研究较少。双苯发射药(SBe-18)是以硝化甘油为增塑剂的一种双基发射药,结合某单兵攻坚武器应用时^[8],采用赛璐珞片卷制药

盒装药,常温存放4 a后,发射药性能发生变化,导致武器弹道性能发生变化,影响装配使用,带来较大经济损失。究其原因,对发射药与赛璐珞片的长储稳定性缺乏深入研究。

叠氮硝胺发射药是以1,5-二叠氮-三硝基氮杂戊烷(DIANP)及三硝基丙三醇(NG)为混合含能增塑剂的新型发射药,具有高能低烧蚀的特点^[9-13],其球形药已在9 mm警用转轮手枪弹上完成设计定型,目前已推广应用至榴弹发射器及单兵攻坚弹武器^[14-15]。叠氮硝胺对硝化纤维素有良好的塑化作

^{*} 收稿日期:2018-11-01
第一作者:杨建兴(1978-),男,副研究员,主要从事发射药燃烧性能研究。E-mail:15389039975@163.com
通信作者:杨伟涛(1987-),男,副研究员,主要从事发射药配方设计技术研究。E-mail:njyangweitao@163.com

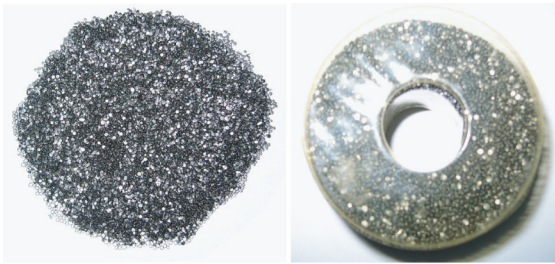
用^[11-13],若赛璐珞片与叠氮硝胺发射药紧密接触,理论上存在迁移的可能,但是目前未见相关公开报道。若叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒之间存在迁移,发射药能量势必降低,影响装药的内弹道性能,所以,有必要对两者之间的长储稳定性进行研究。

本文中,设计了一种叠氮硝胺发射药球扁药赛璐珞药盒式装药,通过差示扫描量热(DSC)试验、真空安定性(VST)评价了两者之间的化学相容性;经过高温长储,通过分析发射药与药盒组分及其质量分数的变化,研究了两者之间的组分迁移性,综合判断了叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒的长储稳定性,希望为叠氮硝胺发射药装药设计提供参考。

1 试验部分

1.1 试验设计

设计了一种叠氮硝胺发射药球扁药赛璐珞药盒式装药,球扁药为有高增塑剂含量的叠氮硝胺发射药,赛璐珞药盒采用硝化棉(NC)基赛璐珞片制成,球扁药散装于赛璐珞药盒里面,如图1所示。



(a)球扁药 (b)装好的药盒
图1 叠氮硝胺发射药赛璐珞药盒装药结构

Fig.1 Charge structure of azidonitramine propellants with celluloid case

叠氮硝胺球扁发射药(N-12发射药)以NC为黏结剂,DIANP与NG为混合含能增塑剂,其中,NC的质量分数为60.0%,混合增塑剂DIANP+NG的质量分数为38.0%,其他为2.0%;赛璐珞片中硝化纤维素(氮质量分数10.5%~11.5%)的质量分数为97.0%,樟脑质量分数为3.0%。通过DSC试验、VST评价发射药与赛璐珞片的化学相容性;整体药盒高温长储后,通过分析发射药与药盒组分含量的变化以及燃烧性能的变化,研究两者之间的长储稳定性。

1.2 仪器设备及试验方法

1.2.1 DSC试验

采用国军标GJB770B—2005方法502.1安定性和相容性试验:差示扫描量热法。高压差示扫描

量热仪(PDSC)采用Netzsch DSC 204 HP型高压差示扫描量热仪,试样质量0.7 mg,普通铝池卷边,升温速率为10℃/min。充压气体为高纯氮气,动态气氮,氮气流量为50 mL/min。

1.2.2 VST试验

采用国军标GJB770B—2005方法501.2真空安定性试验:压力传感器法。YC-1C型真空安定性试验仪(西安近代化学研究所),试样量为2.5 g,试验温度90℃、试验时间48 h,试样在定容、恒温 and 一定真空条件下受热分解,用压力传感器测量其在一定时间内放出气体的压力,再换算成标准状态下的气体体积,以放出气体的标准体积评价试样的安定性和相容性。

1.2.3 长储试验

采用GJB736.8—1990火工品试验方法71℃试验法,药盒71℃下保温,经10、26、41 d后测试其全组分,分析发射药与药盒中增塑剂含量的变化。

1.2.4 全组分分析试验

采用GJB770B—2005方法217.1正相液相色谱法。试样用丙酮溶解,经加水滴析、离心分离,制成试样溶液,注入色谱仪内进行组分分离,用内标或外标法进行定量,计算其含量。

1.2.5 密闭爆发器试验

采用GJB770B—2005方法703.1微分压力法。用容积为100 mL的密闭爆发器,在装填密度为0.2 g/mL、试验温度为20℃、点火药为2[#]NC、药量为1.1 g、点火压力为9.8 MPa的条件下,对球扁药进行静态燃烧性能测试。

2 结果与讨论

2.1 叠氮硝胺发射药与赛璐珞片的化学相容性

2.1.1 DSC试验

采用国军标GJB770B—2005方法502.1。通过测定含能材料及与其接触材料混合体系的分解DSC曲线,以混合体系与含能材料两者DSC的分解峰温 t_p 之差 Δt_p 为判据(标准),是DSC方法评估相容性最常用的依据。混合体系的质量比为1:1。 $\Delta t_p = t_{p2} - t_{p1}$ 。其中, t_{p1} 为含能材料组分的分解峰温, t_{p2} 为含能材料与接触材料混合体系的分解峰温。用 Δt_p 评价相容性的标准或判据是(以峰温降低值计): $\Delta t_p = 0 \sim -2^\circ\text{C}$,混合体系相容; $\Delta t_p = -3 \sim -5^\circ\text{C}$,混合体系轻微敏感,可短期使用; $\Delta t_p = -6 \sim -15^\circ\text{C}$,混合体系敏感,最好不用; $\Delta t_p < -15^\circ\text{C}$,混合体系危险,禁止使用。叠氮硝胺发射药与赛璐珞片

DSC 热分解曲线如图 2。

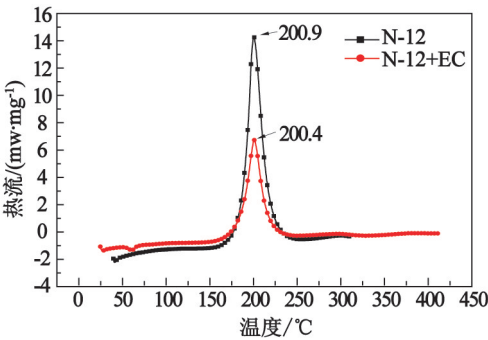


图 2 叠氮硝胺发射药与赛璐珞片的 DSC 热分解曲线

Fig. 2 DSC curves of azidonitramine propellants and celluloid case

由试验结果可见,叠氮硝胺发射药分解峰温为 200.9℃,叠氮硝胺发射药与赛璐珞片混合体系的分解峰温为 200.4℃,峰温降低值:

$\Delta t_p = t_{p2} - t_{p1} = 200.4 - 200.9 = -0.5\text{ }^{\circ}\text{C}。$

叠氮硝胺发射药与赛璐珞片的混合体系相容。

2.1.2 VST 试验

DSC 法是评价两种火药材料是否相容的快速筛选试验,相容需进一步 VST 试验来评价。国军标 GJB770B—2005 方法 501.2 压力传感器法是评价火药真空安定性及相容性的方法。VST 法以含能成分及其混合体系在同样条件下热分解生成的气体量来评价材料的相容性,以单位质量混合物放出的气体体积减去混合材料各自放出的气体体积所净增加的体积(R)来确定,结果分为 3 个等级,见表 1。

表 1 VST 法评价相容性的标准

Tab. 1 VST evaluated standards of compatibility

$R/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	结果
≤ 0.6	相容
$0.6\text{--}1.0$	中等反应
≥ 1.0	不相容

叠氮硝胺发射药及其与赛璐珞片混合体系的相容性测试的 VST 结果见表 2。

$\Delta V = V_H - (V_w + V_s)。$ (1)

式中: ΔV 为净增放气量(标准状态下气体体积);

表 2 混合体系的相容性试验的 VST 结果

Tab. 2 VST results of stability test for the mixed materials

V_H	V_w	V_s	ΔV mL
3.87	2.91	0.21	0.75

V_H 、 V_w 、 V_s 分别为混合体系、叠氮硝胺发射药及赛璐珞片的分解放气量。

表 2 数据表明, ΔV 为 0.75 mL,试验量为 2.5 g, R 为 0.3 mL/g,叠氮硝胺发射药及其与赛璐珞片混合物的净增放气量 $R < 0.6\text{ mL/g}$,所以混合体系相容。

VST 试验测试双基药组分受热后的放气量,主要测试组分中 NC、NG 等硝酸酯分解放出的 NO_2 含量。叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒黏结剂均采用 NC,只是增塑剂不一样,基体同属 NC 体系,不存在化学反应,两者之间接触也没有加速发射药的热分解,体系相容性良好,与 DSC 判定结果一致。

2.2 叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒的物理迁移性

采用 GJB736.8—1990 火工品试验方法 71℃ 试验法,药盒 71℃ 下保温,经 5、10、26、41 d 后测试其组分,分析发射药与药盒中增塑剂含量的变化。叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒加速老化后,增塑剂变化见表 3,变化趋势见图 3。其中,保温 10 d 时发射药质量为 32.0 g,药盒质量为 6.0 g。

由表 3、图 3 叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒 71℃ 保温加速老化数据可见,加速老化后发射药中的 NG、DIANP 质量分数分别减少,药盒中的 NG、DIANP 质量分数增加,加速老化 10、26 d 与 41 d 时的组分数据基本相同,保温 10 d 时药盒中的 NG、DIANP 质量分数与发射药基本相同。保温 10 d,发射药中 NG、DIANP 的含量由 39.82% 降低到 33.78%,对照发射药的质量 32 g,增塑剂损失约 1.93 g,药盒中的 NG、DIANP 的含量由 0 提高到 33.53%,对照药盒的质量 6 g,增塑剂增加约 2.01 g,发射药中增塑剂损失量与药盒中增塑剂增加量基本相同。可见发射药中的 NG、DIANP 部分迁移到药盒中,两者达到体系浓度平衡。

表 3 叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒加速老化后增塑剂质量分数变化

Tab. 3 Mass fraction of mixed plasticizers in propellants and celluloid case after accelerated aging %

成分	老化前组分质量分数		老化 5 d 质量分数		老化 10 d 质量分数		老化 26 d 质量分数		老化 41 d 质量分数	
	发射药	药盒	发射药	药盒	发射药	药盒	发射药	药盒	发射药	药盒
DIANP + NG	39.82	0	37.26	22.52	33.78	33.53	33.67	33.89	34.03	33.82

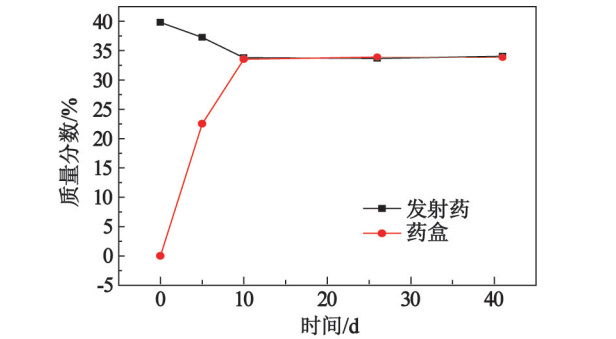


图3 发射药及药盒中混合增塑剂质量分数变化

Fig.3 Mass fraction of mixed plasticizers in propellants and celluloid case

叠氮硝胺发射药是以 NG、DIANP 为混合含能增塑剂,NC 为黏结剂的双基体系发射药,NG、DIANP对 NC 具有较强的溶塑性。赛璐珞药盒主要成分是胶棉(低氮含量的 NC)和塑化剂(樟脑)。从叠氮硝胺发射药及赛璐珞药盒的材料组成来看,发射药中的增塑剂对赛璐珞药盒有塑化作用,药盒中的樟脑对 NC 也有增塑作用。赛璐珞药盒中 NG、DIANP 的初始浓度为 0,叠氮硝胺发射药中 NG、DIANP相对药盒来说就形成一个很大的浓度差,当药盒与发射药紧密接触时,发射药中的 NG、DIANP 就要向药盒中迁移;由于相同原因,药盒中的樟脑也向发射药中迁移。随着储存时间延长,NG、DIANP 及樟脑的迁移愈多,直到界面两边各自增塑剂含量达到各自的平衡浓度为止。

为进一步验证叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒之间的迁移性,采用中性牛皮纸盒包装叠氮硝胺发射药,进行了 41 d 加速老化试验,试验结果见表 4。

表 4 叠氮硝胺发射药与中性纸药盒加速老化后增塑剂质量分数变化

Tab.4 Mass fraction of plasticizers in propellants and paper case after accelerated aging			
成分	质量分数		
	老化前组分	老化 26 d	老化 41 d
DIANP + NG	39.82	38.97	38.53

经过长储后发射药中的增塑剂含量变化量很小,考虑到 71 ℃保温增塑剂的耗损,发射药与药盒之间基本无增塑剂的迁移。

3 结论

1)叠氮硝胺发射药与赛璐珞药盒化学相容性

良好。经 DSC 试验研究表明,N-12 发射药与赛璐珞片混合体系的分解峰温降低,降低0.5 ℃,混合体系相容;VST 真空安定性试验研究表明,混合体系净增放气量 R 为 0.3 mL/g,混合体系相容。

2)叠氮硝胺发射药装于赛璐珞药盒时,两者之间存在增塑剂的迁移,N-12 发射药中的 NG、DIANP 向药盒中迁移,直到界面两边增塑剂含量达到平衡浓度为止。采用 GJB736.8—1990 火工品试验方法 71 ℃试验法试验研究表明,加速老化 10 d 后,体系浓度达到平衡。

参 考 文 献

[1] 裔璐,堵平,刘琼.一种新型可燃药盒的特性研究[J].含能材料,2016,24(10):990-994.
YI L,DU P,LIU Q. Characteristic of a kind of new combustible cartridge case[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2016,24(10):990-994.

[2] SHEDGE M T,PATEL C H,TADKOD S K. Polyvinyl acetate resin as a binder effecting mechanical and combustion properties of combustible cartridge case formulations[J]. Defence Science Journal,2008,58(3):390-397.

[3] KURULKAR G R,SYAL R K,SINGH H. Combustible cartridge case formulation and evaluation[J]. Journal of Energetic Materials,1996,14(2):127-149.

[4] 许涛,池旭辉,朱学珍,等.基于高温加速试验的点火药盒贮存寿命预估[J].化学推进剂与高分子材料,2013,11(1):62-65.
XU T,CHI X H,ZHU X Z,et al. Prediction on storage life of igniting boxes based on elevated temperature accelerated tests[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2013,11(1):62-65.

[5] YANG W T,LI Y X,YING S J. Fabrication, thermoanalysis, and performance evaluation studies on RDX-based microcellular combustible objects[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014,39(4):568-573.

[6] YANG W T,LI Y X,YING S J. An investigation of the preparation and performance of microcellular combustible material[J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2014,11(2):257-269.

[7] YANG W T,YING S J. Burning characteristics of microcellular combustible ordnance materials[J]. Propellants, Explosives,Pyrotechnis, 2016,41(1):136-141.

[8] 夏杰,郭旭,罗熙斌,等.某单兵攻坚弹长贮失效的原因分析及验证[J].弹箭与制导学报,2016,36(5):53-56.
XIA J,GUO X,LUN X B,et al. Analyses and validation of long-time storage failure about some assault fortification

- rocket[J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2016, 36(5): 53-56.
- [9] 黄振亚, 范建芳, 陈余谦. 叠氮硝胺发射药表面钝感新技术[J]. 兵工学报, 2014, 35(2): 182-187.
- HUANG Z Y, FAN J F, CHEN Y Q. A new deterring technique of azidonitramine propellant[J]. Acta Armamentarii, 2014, 35(2): 182-187.
- [10] 杨建兴, 杨伟涛, 马方生, 等. RDX 粒度对硝胺发射药力学性能及燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(9): 706-711.
- YANG J X, YANG W T, MA F S, et al. Effect of RDX particle size on the mechanical and combustion properties of nitramine gun propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(9): 706-711.
- [11] 杨建兴, 舒安民, 张阔, 等. 叠氮硝胺发射药内溶法成球工艺研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 87-90.
- YANG J X, SHU A M, ZHANG K, et al. Study on the inner dissolution manufacture process for conglobating of azidonitramine gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2013, 36(3): 87-90.
- [12] 汪伟, 丁峰, 梁忆, 等. DIANP 纯度标准物质的制备及表征[J]. 火炸药学报, 2010, 33(5): 52-55.
- WANG W, DING F, LIANG Y, et al. Preparation and characterization of DIANP certified reference material [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010, 33(5): 52-55.
- [13] 杨建兴, 崔鹏腾, 贾永杰, 等. 1,5-二叠氮基-3-硝基氮杂戊烷对硝化棉的溶塑作用[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 84-86, 90.
- YANG J X, CUI P T, JIA Y J, et al. Plastication of 1,5-diazido-3-nitrazapentane on nitrocellulose [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2011, 34(2): 84-86, 90.
- [14] 余斌. 9 mm 警用转轮手枪采用的新型发射药叠氮硝胺[J]. 轻兵器, 2006(6): 29.
- [15] 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 X T, QING H, CUI P T, et al. Ajustment on the burning behaviors of the propellant containing diazidopenane[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(4): 46-49.

(上接第 31 页)

- [16] BEDUNEAU J L, KIM B, ZIMMER L, et al. Measurements of minimum ignition energy in premixed laminar methane/air flow by using laser induced spark [J]. *Combustion & Flame*, 2003, 132(4):653-665.
- [17] 丁以斌, 孙金华, 何学超, 等. 锆粉尘云的火焰传播特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2010, 16(4):353-357.
- DING Y B, SUN J H, HE X C, et al. Flame propagation characteristic of zirconium particle cloud[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2010, 16(4):353-357.
- [18] 丁以斌. 锆粉云火焰传播特性的实验研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2010.
- DING Y B. Experimental study on flame propagation characteristics of zirconium particle cloud[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.
- [19] 王秋红, 孙金华, 周琪, 等. 锆粉空气预混物多管喷射燃烧的火焰温度特征[J]. *燃烧科学与技术*, 2012, 18(5):448-455.
- WANG Q H, SUN J H, ZHOU Q, et al. Flame temperature characteristics of multi-tube injection combustion of zirconium-air cloud mixtures[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2012, 18(5):448-455.
- [20] 王秋红, 孙金华, 邓军. 管道中锆粉云火焰传播的温度与速度特性[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(10):1378-1383.
- WANG Q H, SUN J H, DENG J. Flame temperature and propagation speed characteristics of zirconium dust cloud flame propagation in pipelines[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2014, 36(10):1378-1383.
- [21] YIN Y, SUN J H, DING Y B, et al. Experimental study on flames propagating through zirconium particle clouds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1):340-344.
- [22] 王秋红. 锆粉云瞬态火焰及连续喷射火焰特性的实验研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2012.
- WANG Q H. Experimental study on characteristics of transient flame and continuous jet flame of zirconium dust cloud[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2012.
- [23] RANDEBERG E, ECKHOFF R K. Initiation of dust explosions by electric spark discharges triggered by the explosive dust cloud itself[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2006, 19(2/3):154-160.
- [24] ASTM. Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air:E2019—2002[S].
- [25] ASTM. Standard test method for minimum autoignition temperature of dust clouds:E1491—2006[S].