

ETPE 发射药的热分解特性与燃烧机理

赵晓梅, 张玉成, 严文荣, 李强, 张江波

(西安近代化学研究所, 西安 陕西 710065)

摘要:通过 DSC、PDSC 分析了点火延迟时间长及难点火 ETPE 发射药燃烧过程中的热分解特性。用中止燃烧实验装置、SEM 电镜观察研究了 ETPE 发射药燃烧表面的形貌变化及燃烧规律。结果表明, ETPE 发射药热分解过程主要与其配方中含能添加剂 RDX 的热分解过程决定, RDX 组分与含能黏结剂 BAMO/AMMO 聚合物体系之间的燃烧不同步性是造成 ETPE 发射药点火燃烧性能不佳的主要原因。根据 ETPE 发射药燃烧过程的特点, 归纳出该类发射药的燃烧机理。

关键词:物理化学; 等离子体点火; ETPE 发射药; 含能热塑性弹性体

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)03-0068-04

Thermal Decomposition Characteristics and Combustion Mechanism of ETPE Propellant

ZHAO Xiao-mei, ZHANG Yu-cheng, YAN Wen-rong, LI Qiang, ZHANG Jiang-bo
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal decompose characteristics of ETPE propellant with a long delay time of ignition and the difficulty in ignition was analyzed by DSC and PDSC. The changes of the burning surface and the burning rule of ETPE propellant were studied by using the SEM and interrupted burning device. The results show that the thermal decomposition process of ETPE propellant rests with the thermal decomposition process of RDX which is added as energetic additive. The bad ignition and combustion performance of ETPE propellant are due to the burning asynchronism of RDX and BAMO/AMMO binder. The combustion mechanism of this kind of propellant is concluded based on the characteristics of burning process of ETPE propellant.

Key words: physical chemistry; ignition by plasma; ETPE propellant; energetic thermoplastic elastomer

引言

含能热塑性弹性体(简称 ETPE)是新一代热塑性弹性体材料, 用作 LOVA 发射药黏结剂, 解决了发射药中能量提高和易损性降低这一难题, 成为当代国内外发射药发展的热点之一^[1]。但是低易损性又带来了点火燃烧性能不佳, 弹道性能不稳定等问题^[2-3], 阻碍了 ETPE 发射药的应用。我国自 20 世纪 70 年代以来对 ETPE 发射药做了多方面的研究, 已取得了一定的成果, 但由于研究系统性不够强, 技术发展滞后, 与国外在该领域的研究成果存在差距。

发射药燃烧机理问题一直是低易损性发射药研究的难题^[4], ETPE 发射药配方中各组分在燃烧过程中热分解特性、组分间的相互作用以及对 ETPE

发射药点火燃烧过程的影响、ETPE 发射药燃烧表面的状态等都是影响发射药燃烧机理的因素。在点火燃烧特性的研究中, 通过对 ETPE 发射药燃烧表面形貌 SEM 观察、发射药及其组分的热分解特性分析, 可从热化学角度解释该类发射药的燃烧机理。

本实验在前人研究的基础上, 研究了以新型含能黏结剂 BAMO/AMMO 聚合物、高能添加剂 RDX 为主要组分的 ETPE 发射药配方及其组分的热分解特性, 并推导出该类发射药的燃烧机理, 对含能热塑性弹性体发射药的研究应用提供借鉴。

1 实验

1.1 材料及发射药配方

RDX、BAMO/AMMO 聚合物均为精制品,

收稿日期: 2009-03-11; 修回日期: 2009-06-17

作者简介: 赵晓梅(1978—), 女, 硕士, 从事发射药技术研究工作。

ETPE 发射药自制, 其配方见表 1。

表 1 ETPE 发射药配方

Table 1 Formulations of ETPE propellant

样品编号	$w(\text{BAMO}/\text{AMMO})/\%$	$w(\text{RDX})/\%$	$D_{\text{RDX}}/\mu\text{m}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
ETPE-1	20	80	14.5	1.625	1 267.0
ETPE-2	20	80	14.5	1.618	1 250.9
ETPE-3	25	75	50.0	1.556	1 183.2
ETPE-4	25	75	50.0	1.566	1 172.6

1.2 仪器和条件

(JEOL)JSM-5800 扫描电镜, 日本日立公司, 倍数 200~1000。美国 TA 公司 TA910S 型高压差示扫描量热 (PDSC) 分析仪。DSC 试样量小于 1 mg, 动态氮气气氛, 流速 60 mL/min, PDSC 试验通过充高压氮气调节压力, 动态高压 N_2 流量分别为 200 和 860 mL/min, 铝制试样池。

点火试验装置, 其中密闭燃烧室的容积为 145.6 mL, 装药量 17.5 g, 装填密度 0.12 g/mL, 中止压力分别为 7、15、30 和 45 MPa。

2 结果与讨论

2.1 ETPE 发射药的热分解

2.1.1 RDX 的热分解特性

RDX 分子具有环状结构, 纯品的熔点为 204.5~205 °C, 分子内有较强的氢键。RDX 热分解产物中有大量的 CH_2O 和 N_2O , 通过质谱分析知, 在分解产物中还有 NO_2 和 N_2 以及 CH_2-NO_2 等中间体存在^[5]。不同压力下 RDX 的 DSC 测试结果如图 1 所示。

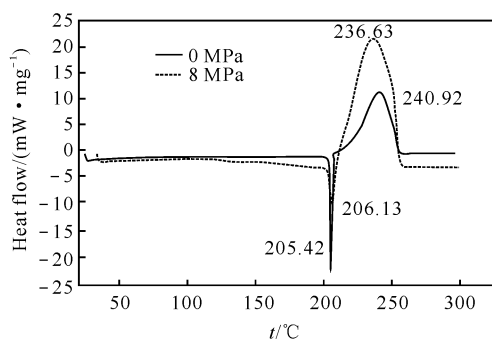


图 1 RDX 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of RDX

由图 1 可见, 在 0 MPa 压力条件下, RDX 在 201 °C 左右开始熔融吸热, 约在 205 °C 有一个较强的熔融吸热峰; 分解放热峰值为 240.9 °C。较高压力下的热分解与真空条件下稍有不同。8 MPa 时, RDX 熔融的吸热过程稍有推迟, 吸热峰值出现在 206 °C; 放热速率最大峰值则提前到 236.6 °C。说明在较高压

力条件下, RDX 的吸热过程有减慢的趋势。颗粒表面吸收足够热量达到熔融状态, 热量很快传入颗粒内部迅速达到放热阶段, 高压使得热量的侵入更容易、更彻底, 放热更完全, 放热峰前移, 整个分解过程缩短。

RDX 的分解机理为: (1) O- NO_2 键断裂产生 NO_2 ; (2) 紧接着产生环的快速协同断裂 (C-N 键断裂); (3) 产生 $-\text{CH}_2=\text{N}\cdot$ 基和 2 mol 亚甲基硝酸铵 ($\text{CH}_2=\text{N}-\text{NO}_2$); (4) 不稳定的亚甲基硝酸铵生成 HCHO 和 N_2O , 而 $\text{CH}_2=\text{N}\cdot$ 离解为 $\text{HCN}+\text{H}$; (5) 第一步产生的 NO_2 与甲醛反应, 以及有关 N_2O 的反应, 产生最后总分解产物 CO 、 CO_2 、 N_2 、 H_2O 、 NO ^[6-7]。

2.1.2 BAMO/AMMO 聚合物的热分解特性

图 2 是 BAMO/AMMO 体系在不同压力下的 DSC 曲线。

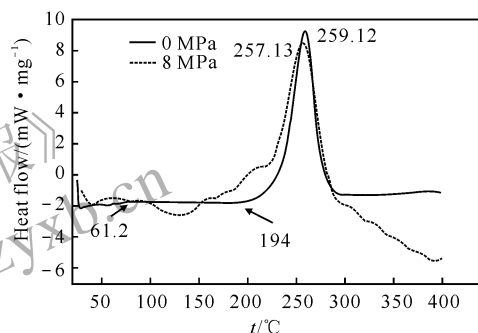


图 2 BAMO/AMMO 聚合物的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of BAMO/AMMO polymer

由图 2 可见, BAMO/AMMO 聚合物被加热时, 首先是黏结剂上叠氮基的迅速分解, 然后是碳链的断裂分解, 但整个分解过程中只表现出一个分解放热峰。叠氮基分解 (194 °C 左右) 时开始缓慢放热, 在 259.1 °C 时达到最大放热速率, 此时聚合物中叠氮基的分解基本完毕, 即放热分解过程主要是叠氮基的分解过程, 叠氮基的分解对聚合物分解放出的热量起主要作用。约在 291 °C 左右时 BAMO/AMMO 聚合物放热结束。可以看出, 在 291 °C 左右时, 聚合物中碳链的断裂分解对热量无明显贡献。曲线在 61.2 °C 有一吸热峰, 为 BAMO/AMMO 聚合物的溶解吸热峰, 但程度微弱, 说明 BAMO/AMMO 聚合物体系的吸热过程不明显, 而是在达到一定温度时开始软化, 然后分解, 整个放热过程较长。在高压下分解, 起始放热温度提前, 156 °C 即开始放热。峰温也提前到 257 °C 附近。高压放热峰温提前, 说明压力高分解速率加大。这一点与 RDX 相似, 即压力大更利于热量的传播, 促进 BAMO/AMMO 聚合物分解。

与 BAMO/AMMO 黏结剂体系的热分解曲线相比, RDX 的放热峰起始明显, 峰值上升快,

BAMO/AMMO 的起始放热较平缓。这证明了RDX 首先吸热熔融,然后再发生快速放热的爆燃现象。而BAMO/AMMO 黏结剂体系是在吸收足够热量到某一温度后开始软化,缓慢分解,与其热塑性特性相符。

2.1.3 ETPE 发射药的热分解

ETPE-2 发射药的 DSC 图谱见图 3。由图 3 可见,ETPE-2 发射药的热分解曲线与 RDX 纯品非常类似。都具有明显的吸热熔融峰和放热分解峰,只是峰温稍有改变。在近 0 MPa 下,ETPE 发射药的吸热峰、放热峰温均提前,整个分解过程较 RDX 短。与 BAMO/AMMO 聚合物的图谱进行对比,ETPE 发射药的起始放热点由 194℃ 推后到 199℃,而放热峰值则由 259℃ 提前到 236℃,说明 RDX 对 ETPE 发射药热分解起主要作用,而 BAMO/AMMO 聚合物对其影响较小。

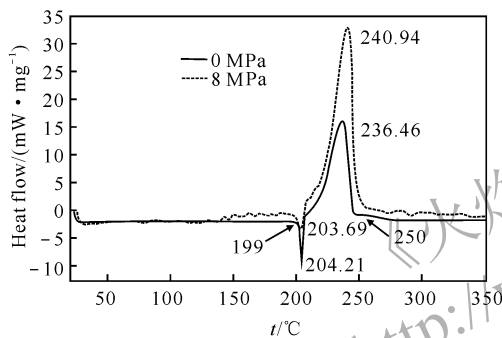


图 3 ETPE-2 发射药的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of ETPE-2 propellant

分析可知,ETPE 发射药起始分解状态的吸热峰应为 RDX 的吸热熔融,放热峰应主要为 RDX 的贡献,BAMO/AMMO 聚合物的分解放热应在 250℃ 之后,且相对 RDX 放热贡献程度较弱。放热起始点推后是因为在热量递增的过程中,RDX 首先熔融吸收大量热量,使体系中 BAMO/AMMO 黏结剂获得的热量较少,RDX 吸收足够热量后开始分解,黏结剂经历较长的热量积累才达到分解温度。由于 RDX 的分解过程是熔融态 RDX 爆燃的过程,速度较快,而且爆燃会放出大量的热量,这个热量与 BAMO/AMMO 黏结剂从外界吸收的热量迭加,可加速黏结剂体系升温,进而提前达到分解速率峰值。

ETPE 发射药在不同压力条件下热分解的表现略微不同,压力 8 MPa 时的吸热峰稍有提前,放热峰推后,整个分解过程较真空条件下长。这说明压力对 ETPE 发射药的影响较明显,压力大,吸热峰提前,说明压力大的环境更利于 RDX 的吸热,与前述结论一致。由前述可知,压力大更利于单组分的分解燃

烧,而此处出现分解峰推后的情况,究其原因是因为,压力大更利于热量的传播,RDX 达到分解温度快速爆燃后,发射药表面高温存留时间极短,使得体系中分解速度慢的 BAMO/AMMO 黏结剂剩下骨架缓慢分解。这说明 ETPE 发射药两组分分解速度的不同步性。

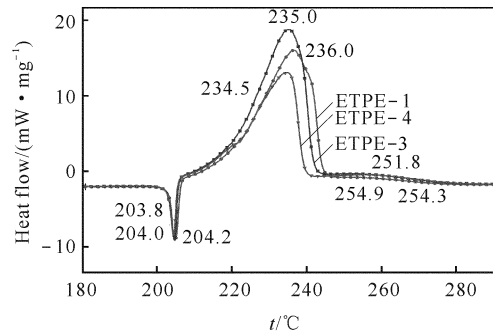


图 4 ETPE 发射药的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of ETPE propellant

对比分析 ETPE 发射药不同配方的热分解曲线(见图 4)可知,发射药的分解温度随 BAMO/AMMO 黏结剂含量的增加而略微提前。说明发射药配方中组分含量的变化对发射药试样放热过程影响较小,RDX 的含量决定着热塑性弹性体发射药的放热量以及放热速率;其次 RDX 粒度的影响也不明显,温度基本一致,放热程度略有不同。

综上所述,ETPE 发射药的热分解过程是分阶段进行的:第一阶段包括在 204℃ 左右表现出明显的吸热峰和在 234~240℃ 附近出现较强的放热分解峰,即 RDX 的吸热熔融以及放热分解过程;第二阶段的热分解紧随 RDX 热分解之后,在 250℃ 后出现微弱的次要分解放热峰,这应该归属于 BAMO/AMMO 黏结剂与 RDX 第一阶段分解残留物的放热分解过程。

2.2 ETPE 发射药的燃烧机理

对 ETPE 发射药样品进行中止燃烧试验后,残药表面的 SEM 电镜结果见图 5,结合 DSC 曲线分析可得,ETPE 发射药的燃烧过程可分为以下几个过程:

(1) 点火前,ETPE 发射药中的高能添加剂 RDX 均匀分散在 BAMO/AMMO 聚合物中,发射药表面平整。

(2) 点火燃烧后,点火热量作用在发射药表面,发射药表面升温,并且在药体内部形成温度梯度,表面温度达到 205℃ 附近时,RDX 开始吸热熔融。随着温度进一步升高,黏结剂 BAMO/AMMO 聚合物开始软化并缓慢分解放热。由于 RDX 的熔融吸热需要吸收大量热量,在点火过程中 ETPE 发射药存在一

个热量积累的过程,因为ETPE发射药中RDX含量相对较高,热量积累的过程也就相对长,这也是ETPE发射药点火延迟时间长的主要原因之一。此时燃烧表面出现少量小孔穴,系高能添加剂RDX部分熔融分解所致。

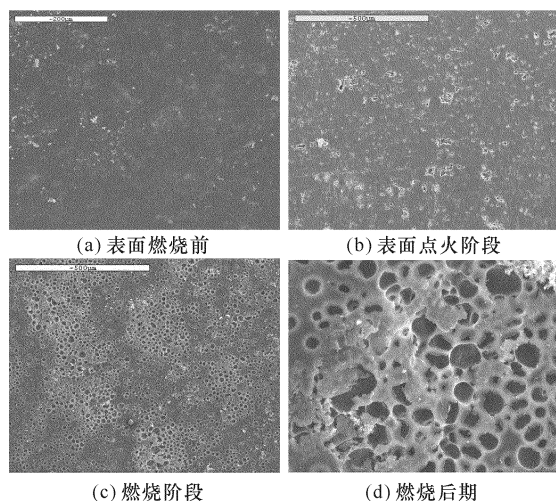


图5 ETPE发射药各燃烧阶段的SEM照片
Fig. 5 SEM photographs of ETPE propellant

(3) 接着进入ETPE发射药燃烧阶段。此时RDX和BAMO/AMMO黏结剂完全熔融,并开始分解。中止燃烧后残药的SEM照片显示样品燃烧表面出现大量的孔穴。燃烧阵面到达燃烧面上RDX颗粒时,由于RDX爆燃使得在燃烧表面形成大量“孔穴”,热量和压力沿着孔深入整个发射药内部。然后进入ETPE发射药燃烧后期。此时RDX基本完全分解,剩余的BAMO/AMMO黏结剂骨架进行热分解。在分解气体的作用下,样品表面进一步破裂、分解,发生孔穴燃烧。ETPE发射药的剩余骨架结构,孔穴分布大小、程度是黏结剂燃速和RDX晶体几何尺寸的函数。

由以上分析得出ETPE发射药的燃烧机理为:发射药点火后,其表面的RDX颗粒爆燃分解,产生高温高压气体。但由于高分子黏结剂导热性差,分解反应慢,而RDX燃速较快,发射药表面高温存留时间极短,所以黏结剂表面燃烧起始时期仍保持原有的固相物理状态。随着RDX的爆燃,在燃烧表面很快形成大量“孔穴”,燃烧产生的高温高压沿着孔侵入到发射药内部,进而黏结剂组分分解燃烧。

正是ETPE发射药中RDX含量较高,RDX熔融吸收了起始点火的大部分热量,且由于主要组分之间燃烧不同步性,黏结剂组分分解所需热量积累过程加长,造成了该类发射药点火燃烧性能不佳,点

火延迟期长等问题。

3 结 论

(1) 含能添加剂RDX对ETPE发射药的热分解过程起决定作用,黏结剂组分BAMO/AMMO聚合物对ETPE发射药热分解过程有影响。

(2) ETPE发射药燃烧机理为:发射药点火后,其表面的RDX颗粒受热分解,RDX颗粒发生爆燃,产生高温高压气体。但由于高分子黏结剂的导热性差,分解反应慢,而RDX燃速较快,发射药表面高温存留时间极短,所以黏结剂表面燃烧起始时期仍保持原有的固相物理状态。随着RDX爆燃在燃烧表面很快形成大量“孔穴”,燃烧产生的高温高压沿着孔侵入到发射药内部,进而黏结剂组分分解燃烧。

参考文献:

- [1] 陆安芳,黄振贤.低易损性发射药的可行性分析[J].兵工学报,1992(1):43-48.
LU An-fang, HUANG Zhen-xian. Analyse on feasibility of LOVA propellant [J]. Acta Armamentarii, 1992(1):43-48.
- [2] 吴晓青,肖忠良.一种LOVA发射药的点火与燃烧特性分析[J].华北工学院学报,2000,21(4):316-318.
WU Xiao-qing, XIAO Zhong-liang. The analysis on ignition and combustion properties of a low vulnerability ammunition [J]. Journal of North China Institute of Technology, 2000, 21(4):316-318.
- [3] 张玉成,李强,张江波,等.SF-3发射药的等离子点火中止燃烧试验[J].火炸药学报,2009,32(3):75-78.
ZHANG Yu-cheng, LI Qing, ZHANG Jiang-bo, et al. Interrupted combustion experiment of SF-3 propellant with plasma ignition [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(2):75-78.
- [4] 徐复铭.21世纪先进发射药:低敏感高能发射药-新配方、装药、点火和理论模拟技术[J].火炸药学报,2003,26(4):43-48.
XU Fu-ming. The insensitive high energy propellants in the 21th century [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(4):43-48.
- [5] 李利,赵宝昌,杨栋.火炸药热分解特性与燃烧稳定性间相关性的分析[J].火炸药学报,2001,30(3):30-34.
LI Li, ZHAO Bao-chang, YANG Dong. Analysis on the relationship between thermal decomposition properties and combustion stability of propellants [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2001, 30(3):30-34.

(下转第87页)

下, 团聚硼富燃料推进剂药浆的屈服值和表观黏度随时间变化趋势基本相同, 无定形硼粉经过团聚改性后, 推进剂药浆的表观黏度和屈服值显著降低, 3h内随着时间的增加屈服值和黏度缓慢增长, 而对团聚改性前富燃料推进剂, 随着时间的增加, 屈服值和表观黏度均有较大增幅, 呈非线性趋势增加。在8h之前表观黏度小于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 屈服值小于 120Pa , 此时, 含团聚硼富燃料推进剂药浆具有良好的流动性, 而且影响药浆流动的结构阻力较小, 表现出良好的流平性。可见, 将无定形硼粉进行团聚改性后, 粒度增大, 可使含团聚硼富燃料推进剂具有更好的工艺性能。

3 结 论

(1) 经过团聚处理后无定形硼粉表面形态大大改善, 比表面积大幅度降低, 由此可以显著降低含硼富燃料推进剂药浆的黏度, 从而改善推进剂的工艺性能。

(2) 在一定的温度下, 团聚后硼粉的表观黏度和屈服值较无定形硼粉均大大降低, 并随着时间的增加而增加非常缓慢, 基本保持不变。

参考文献:

- [1] 郑剑, 汪爱华, 庞爱民. 含硼HTPB富燃推进剂工艺恶化机理研究[J]. 推进技术, 2003, 24(3): 282-286.
ZHENG Jian, WANG Ai-hua, PANG Ai-min. Mechanism of the deteriorated processability in boron-based fuel-rich HTPB propellants [J]. Journal of Propulsion Technology, 2003, 24(3): 282-286.
- [2] 唐汉祥, 陈江, 吴倩, 等. 硼粉改性对推进剂工艺性能的影响[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 69-75.
TANG Han-xiang, CHEN Jiang, WU Qian, et al. Effect of modified boron powder on propellant processing characteristics [J]. Energetic Materials, 2005, 13(2): 69-75.
- [3] 魏青, 李葆萱. AP/HTPB悬浮液的流变特性研究[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(1): 39-43.
WEI Qing, LI Bao-xuan. Study on the rheological of AP/HTPB suspension [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2003, 26(1): 39-43.
- [4] 庞维强, 张教强, 胡松启, 等. 团聚硼对富燃料推进剂燃速的影响[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 20-23.
PANG Wei-qiang, ZHANG Jiao-qiang, HU Song-qi, et al. The influence of agglomerated boron on burning rate of fuel-rich solid propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(3): 20-23.
- [5] 高东磊, 张炜, 朱慧, 等. 氧化剂和团聚硼粒度对富燃料推进剂燃速特性的影响[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(4): 374-380.
GAO Dong-lei, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Effect of oxidizer and agglomerated boron particles size on burning rate of fuel-rich propellants [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(4): 374-380.
- [6] 李葆萱, 王英红, 毛成立, 等. 含硼富燃固体推进剂药浆粘度调节[J]. 固体火箭技术, 2000, 23(4): 19-23.
LI Bao-xuan, WANG Ying-hong, MAO Cheng-li, et al. Adjustment of viscosity of boron-based fuel-rich solid propellant [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2000, 23(4): 19-23.
- [7] 庞维强, 樊学忠, 张教强, 等. 无定形硼粉的团聚技术[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 46-48.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHANG Jiao-qiang, et al. Agglomerated technology for amorphous boron powder [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(2): 46-48.
- [8] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] Trowbridge J C. Boron particles coated with boron carbide for use as rocket propellant; US, 5320692 [P]. 1990.
- [6] 宋秀铎, 赵凤起, 王江宁, 等. BAMO-AMMO的热行为及其与含能组分的相容性[J]. 火炸药学报, 2008, 31(3): 17-22.
SONG Xiu-duo, ZHAO Feng-qi, WANG Jiang-ning. Thermal behaviors of BAMO-AMMO and its compatibility with some energetic materials [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(3): 17-22.
- [7] 刘子如, 刘艳, 范夕萍, 等. RDX、HMX的热分解 I 热分析特征量[J]. 火炸药学报, 2004, 27(2): 63-66.
LIU Zi-ru, LIU Yan, FAN Xi-ping. Thermal decomposition of RDX and HMX Part I: Characteristic values of thermal analysis [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2004, 27(2): 63-66.

(上接第71页)