

DBP 对发射药燃烧可燃气体产物影响的理论研究

郑文芳, 郭长平, 蔺向阳, 潘仁明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要:采用最小自由能算法理论研究了邻苯二甲酸二丁酯(DBP)对单基发射药燃烧生成可燃气体产物的影响规律,并利用定容燃烧试验对理论研究结果进行了验证。结果表明,配方中 DBP 含量超过某一临界值时,发射药燃烧会有固态游离碳生成;可燃气体的生成量随着 DBP 含量的升高先逐渐增加,并在 DBP 含量临界值时(生成游离碳)达到最大值,然后逐渐降低;当 DBP 含量低于临界值时,提高硝化纤维素的含氮量,可减少可燃气体生成量;当 DBP 含量高于临界值时,提高硝化纤维素含氮量和降低燃烧平衡压力,会增加可燃气体生成量;理论研究结果与实验结果较一致。建立了发射药燃烧游离碳生成的 DBP 含量临界值与硝化纤维素含氮量、燃烧平衡压力之间的关系函数。

关键词:物理化学;发射药;最小自由能;邻苯二甲酸二丁酯;可燃气体;硝化纤维素

中图分类号:TJ55; TQ562

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)04-0078-05

Theoretical Study on the Effect of Dibutyl Phthalate on the Generation of Combustible Gas in the Combustion of Propellant

ZHENG Wen-fang, GUO Chang-ping, LIN Xiang-yang, PAN Ren-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Effects of dibutyl phthalate (DBP) on combustible gas products of single-base propellant were studied by computational method of minimum free energy, and the computational results were verified through closed vessel experiments. The results show that the combustion of propellant can generate free carbon residue when the DBP content in propellant exceeds a critical value. As the DBP content in propellant increases, the yield of combustible gas increases, and reaches a maximum at the DBP critical content, then decreases. When the DBP content is lower than the critical content, the amounts of combustible gas can be decreased with the increase of the nitrogen content of nitrocellulose. While the DBP content is higher than the critical content, the amounts of combustible gas can be increased as the descent of combustion equilibrium pressure or heightening of nitrogen content of nitrocellulose. The computational results and experimental results are consistent. In addition, the function of the DBP critical content and the nitrogen content of nitrocellulose, combustion pressure is established based on the computational results.

Key words: physical chemistry; gun propellant; minimum free energy; dibutyl phthalate; combustible gas; nitrocellulose

引 言

枪/炮口焰是身管武器主要的有害射击现象之一。而发射药燃烧生成的可燃气体是枪/炮口焰形成的主要原因,燃烧产物中可燃气体愈多,产生枪/炮口焰的可能性愈大。由于各种现役固体发射药

主体均由 C、H、O、N 4 种元素构成的化合物组成,其燃烧产物包括 CO、CO₂、H₂O、H₂、N₂ 以及其他离解产物。因此,发射药燃烧的可燃气体产物主要为 CO 和 H₂^[1-3]。

邻苯二甲酸二丁酯(DBP)是发射药配方中的重要原材料,既可作为钝感剂改善发射药的燃烧性能,提高武器弹道性能,又可作为增塑剂改善发射

收稿日期:2011-01-15; **修回日期:**2011-05-05

基金项目:国家十一五科技支撑项目(2008BAK40B02)

作者简介:郑文芳(1979-),男,博士,从事发射药应用基础研究。

通讯作者:潘仁明(1963-),男,博士生导师,从事含能材料与消防工程研究。

药的物理及力学性质^[2-5]。但是, DBP 的加入会导致发射药燃烧不完全, 增加可燃气体的生成量, 甚至生成固态游离碳。目前关于 DBP 引起的发射药不完全燃烧的研究, 主要集中在枪/炮口烟的研究方面^[5-7], 而对 DBP 与发射药燃烧可燃气体产物之间关系研究较少。本实验以单基发射药为基础, 采用最小自由能法进行理论计算, 研究了 DBP 对发射药燃烧产物中可燃气体产物 CO 和 H₂ 的影响规律。

1 理论研究

1.1 计算原理与方法

1.1.1 计算原理^[2-3,8]

最小自由能法的基本原理是复杂的反应体系达到化学平衡时, 体系的自由能最小。因此在确定的热力学状态下, 既能使体系自由能最小, 又符合质量守恒原理的一组组成, 就是该状态下系统的平衡组成。

设 1 kg 发射药由 l 种化学元素组成, 燃烧后该系统生成 s 种产物, 其中 m 种气态和 $(s-m)$ 种凝聚态产物, 则系统的自由能函数之和可以表示为:

$$F(n) = \sum_{i=1}^m \left[x_i^g \left(\frac{F_i^g}{RT} \right)_i^g + x_i^g \ln p + x_i^g \ln \frac{x_i^g}{x^g} \right] + \sum_{i=m+1}^s x_i^c \left(\frac{F_i^c}{RT} \right)_i^c \quad (1)$$

式中: $F(n)$ 为系统总吉布斯自由能函数; F_i^g 为第 i 种物质的标准吉布斯自由能; x_i^g 为第 i 种气态组分物质的量; x_i^c 为第 i 种凝聚态组分物质的量; n 为系统组分物质的量之和; p 为系统压力; T 为系统温度; R 为摩尔气体常数。

此外, 发射药燃烧过程中, 燃烧产物体系的元素应满足如下质量守恒方程:

$$\sum_{i=1}^m a_{ij} x_i^g + \sum_{i=m+1}^s b_{ij} x_i^c = n_j \quad (j = 1, 2, 3 \dots l) \quad (2)$$

式中: n_j 为系统中元素 j 的原子物质的量。 a_{ij} 为第 i 种气体组分中 j 元素原子物质的量; b_{ij} 为第 i 种凝聚态组分中 j 元素原子物质的量。

式(1)和式(2)构成最小自由能法计算平衡组成的基本方程。在此基础上, 给定计算所需初值, 进行一系列数学转换和计算, 可得到系统自由能函数最小时的平衡组成。

1.1.2 计算方法及配方

使用最小自由能法编写的计算程序, 在等压绝热条件下, 计算不同 DBP 含量单基发射药的燃烧产

物。计算过程中, 首先按要求设定平衡压力, 然后设定所需计算配方进行计算。以单基体系配方为基础, 按照配方中 NC 含氮量的高低设计了 5 个基础配方, 如表 1 所示。然后, 在 5 个基础配方上, 保持基础配方中各组分相对比值不变, 外加质量分数为 0~30% 的 DBP, 构成 5 个新配方系列, 分别命名为 NC-1、NC-2、NC-3、NC-4 和 NC-5 配方。

表 1 发射药的计算基础配方

Table 1 Basic compositions of gun propellant

配方名称	$\omega(\text{NC})/\%$	$\omega(\text{N})/\%$	$\omega(\text{二苯胺})/\%$
NC-1	99.0	12.1	1.0
NC-2	99.0	12.6	1.0
NC-3	99.0	13.1	1.0
NC-4	99.0	13.6	1.0
NC-5	99.0	14.1	1.0

注: $\omega(\text{N})$ 指 NC 中的氮含量。

1.2 计算结果与讨论

1.2.1 DBP 含量对发射药燃烧产物的影响

通过计算发现, 配方中 DBP 含量较高时, 发射药燃烧产物中有较多的固态游离碳。因此在分析计算结果时, 除了研究燃烧产物中 5 种气态产物 CO、CO₂、H₂O、H₂ 和 N₂ 以外, 还将固态的游离碳作为考察对象。计算时 NC-3 配方的平衡压力为 300 MPa。图 1 是 DBP 含量与 6 种燃烧产物生成量之间的关系曲线, 图 2 是 DBP 含量与发射药燃烧产物中可燃气体产物和固态游离碳含量以及配方氧平衡之间的关系曲线。

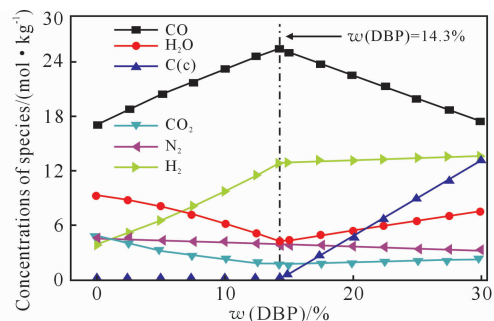


图 1 DBP 含量与发射药燃烧产物之间的关系曲线

Fig. 1 Relation curves of DBP content vs. combustion products of gun propellant

由图 1 可以看出, 6 种燃烧产物的生成量变化曲线在 DBP 质量分数为 14.3% 时有一明显的转折点。显然, 该转折点是游离碳生成的 DBP 含量临界值点: DBP 含量低于该临界值时, 发射药燃烧过程中不会有游离碳生成; 反之, 则有游离碳生成。当配方中 DBP 质量分数小于 14.3% 时, 随着 DBP 含

量的增加,燃烧产物中 H_2O 和 CO_2 的量逐渐降低, CO 和 H_2 的量则逐渐增加;当配方中 DBP 质量分数高于 14.3% 时,随 DBP 含量增加,燃烧产物中 H_2O 的生成量逐渐上升, CO 的生成量则逐渐降低, H_2 和 CO_2 的生成量变化较少。

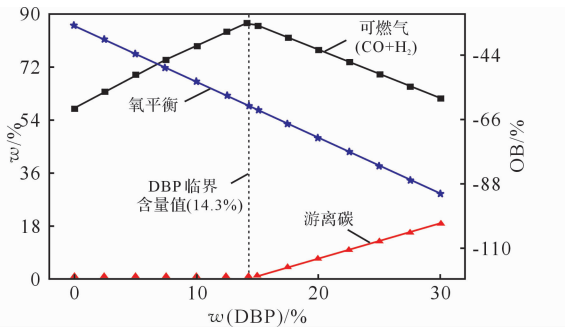


图 2 DBP 含量与发射药可燃气体产物、游离碳及氧平衡的关系曲线

Fig. 2 Relation curves of DBP content vs. the combustion products free carbon and oxygen balance of gun propellant

由图 2 可以看出:(1)发射药燃烧产物中可燃气体的质量分数都在 48% 以上,这表明发射药燃烧产物中的可燃气体较多;(2)当 DBP 质量分数小于 14.3% 时,可燃气体的质量分数随 DBP 含量的增加而增加;等于 14.3% 时,可燃气体的质量分数最高为 73.7%;当大于 14.3% 时,可燃气体的质量分数却随 DBP 含量的增加而减少;(3)当 DBP 质量分数大于 14.3% 时,燃烧产物中才会有游离碳生成,且生成量随 DBP 含量的增加而增加;当 DBP 的质量分数为 30% 时,游离碳的生成量最高为 15.7%;(4)配方的氧平衡随着 DBP 含量的增加而不断下降。其原因主要是 DBP 的氧平衡低,加入 DBP 会降低配方的氧平衡;当 DBP 含量较低时,配方中的氧可将配方中的碳氧化成 CO 等气态产物,不会产生游离碳,但是,当 DBP 的含量逐渐增加达临界值时,由于氧平衡的进一步降低,致使配方中的氧无法完全氧化其中的碳而形成固态的游离碳;当 DBP 含量继续提高,游离碳生成的量迅速增多,相应地可燃气体的生成量则迅速降低。

1.2.2 NC 含氮量对发射药燃烧可燃气体产物的影响

图 3 为表 1 中的 5 个配方在平衡压力 300 MPa 条件下,计算出的 NC 含氮量与发射药燃烧可燃气体 CO 和 H_2 生成量之间的关系曲线。

由图 3 并结合前面的研究可知,当 DBP 含量超过某一临界值时,各配方燃烧就有游离碳生成,且 NC 含氮量越高,该临界值就越高。当配方中 DBP

含量低于临界值时,NC 含氮量越高, CO 和 H_2 的生成量就越低;当 DBP 含量高于临界值时,NC 含氮量越高, CO 和 H_2 的生成量也越高,其中 H_2 的生成量增加较少。这是因为相同 DBP 含量时,提高 NC 的含氮量,可增加配方的氧平衡,有利于发射药完全燃烧。

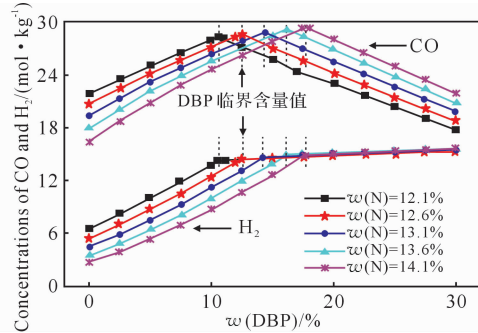


图 3 硝化棉含氮量与可燃气体生成量的关系曲线

Fig. 3 Relation curves of nitrogen content of NC vs. the concentrations of CO and H_2

1.2.3 燃烧平衡压力对发射药燃烧可燃气体产物的影响

在平衡压力分别为 100、200、300、400 和 500 MPa 条件下,计算出的燃烧平衡压力与发射药燃烧可燃气体产物 CO 和 H_2 之间的关系曲线,见图 4。

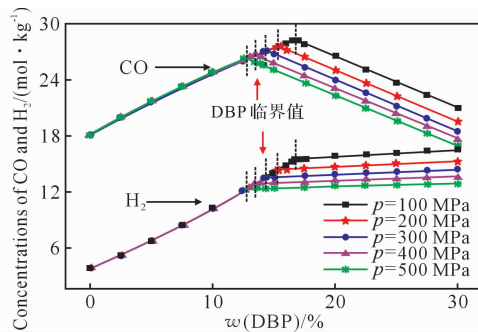


图 4 燃烧平衡压力与可燃气体生成量的关系曲线

Fig. 4 Relationship curves of combustion pressure vs. the concentrations of combustible gas of gun propellant

图 4 结果表明,燃烧平衡压力越高,生成游离碳的 DBP 含量临界值越低;当 DBP 含量低于临界值时,燃烧平衡压力对可燃气体产物的生成量没有影响;当 DBP 含量高于临界值时,燃烧平衡压力越高,燃烧产物中 CO 和 H_2 的生成量就越低。分析其原因,当 DBP 含量低于临界值时,没有游离碳生成,水煤气平衡反应是燃气组成的控制反应;由于水煤气平衡反应是等摩尔数的可逆平衡反应,压强变化对发射药燃气组成的影响较小,所以各平衡压力下 CO 和 H_2 的生成量基本不变。当 DBP 含量高于临界值时,根据平衡反应动力学理论,压力的增高会使平衡反应向着体积减少,即生成游离碳的方向进

行,减少 CO 和 H₂ 的生成量。

1.2.4 发射药燃烧生成游离碳的 DBP 临界值变化规律

综合上述研究可以发现,游离碳生成的 DBP 含

量临界值是可燃气体产物生成规律变化的转折点。分别计算在平衡压力 50~500 MPa 间每间隔 50 MPa 发射药燃烧生成游离碳的 DBP 含量临界值,结果如表 2 所示。

表 2 游离碳生成的临界 DBP 含量
Table 2 Critical content of DBP at different conditions

序号	p/MPa	$w(\text{DBP})/\%$									
		NC-1		NC-2		NC-3		NC-4		NC-5	
		计算值	拟合值	计算值	拟合值	计算值	拟合值	计算值	拟合值	计算值	拟合值
1	50	14.3	14.3	16.2	16.2	18.0	18.0	19.6	19.7	21.2	21.5
2	100	13.1	13.2	15.0	15.1	16.8	16.8	18.5	18.6	20.1	20.3
3	150	12.3	12.3	14.2	14.2	16.0	16.0	17.7	17.7	19.3	19.5
4	200	11.6	11.7	13.5	13.6	15.3	15.3	17.0	17.1	18.7	18.8
5	250	11.1	11.1	13.0	13.0	14.8	14.8	16.5	16.5	18.2	18.3
6	300	10.6	10.6	12.5	12.5	14.3	14.3	16.1	16.0	17.7	17.8
7	350	10.1	10.2	12.1	12.1	13.9	13.9	15.7	15.6	17.3	17.4
8	400	9.7	9.8	11.7	11.7	13.5	13.5	15.3	15.2	17.0	17.0
9	450	9.4	9.5	11.3	11.4	13.2	13.1	14.9	14.9	16.6	16.6
10	500	9.0	9.2	11.0	11.1	12.8	12.8	14.6	14.6	16.3	16.3

表 2 结果表明,提高 NC 含氮量,降低燃烧平衡压力,可以提高游离碳生成的 DBP 含量临界值。将表 2 计算结果进行数值拟合,得到发射药燃烧游离碳生成的 DBP 含量临界值与 NC 含氮量和平衡压力之间的数学函数,如式(3)所示,拟合结果如表 2 所示。

$$y = 3.561(w(\text{N}) \times 100 - 10.266) + 0.680 \times \exp\left(-\frac{(p-50)}{46.796}\right) + 7.196 \exp\left(-\frac{(p-50)}{456.402}\right) \quad (3)$$

式中: y 为临界 DBP 含量,%; p 为燃烧平衡压力,MPa; $w(\text{N})$ 为基础配方中 NC 的含氮量,%。

由式(3)可知,临界 DBP 含量与 NC 含氮量成正比例关系,而与燃烧平衡压力成指数关系。

2 定容燃烧实验

2.1 样品和仪器

样品制备:按照表 1 的 NC-3 基础配方,并外加一定量的 DBP,通过塑化、压延、晾药、切药、筛选、烘干等工序,制成弧厚 0.5 mm,边长 10 mm 的正方形片状发射药。其中,DBP 外加质量分数分别为 0、10.0%、16.8%、25.0%,共制成 4 种配方发射药备用。

仪器:50 mL 密闭爆发器测试系统,自制;

KM9106 型便携式综合烟气分析仪,英国 KANE 公司。

2.2 燃烧产物的收集与分析

调节各配方发射药的装药量,使其定容燃烧最大压力为(100.0±3.0)MPa,进行密闭爆发器实验;燃烧后冷却至常温,收集燃烧气体并稀释 10 倍后,采用烟气分析仪分析 CO 浓度。

2.3 实验结果

定容燃烧实验测得 CO 浓度如表 3 所示。

表 3 定容燃烧实验结果

Table 3 Test results of closed vessel experiments

序号	$w(\text{DBP})/\%$	$\rho_{\text{CO}}/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$
1	0	2198.2
2	10.0	2947.4
3	16.8	3033.8
4	25.0	2707.6

由表 3 可知,当 DBP 质量分数小于 16.8% 时,燃烧产物中 CO 的浓度随着 DBP 含量增加而逐渐增加;当 DBP 质量分数为 16.8% 时,CO 浓度值为最大 3033.8 $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$;当 DBP 质量分数为 25.0% 时,CO 浓度降至 2707.6 $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$ 。结合表 2 研究结果可知,理论上 NC-3 配方的临界 DBP 质量分数为 16.8%。由此可见,实验结果与理论研究结果的变化趋势基本一致。

3 结 论

(1) 发射药燃烧存在一个游离碳生成的 DBP 含量临界值。当 DBP 含量低于临界值时, 可通过降低发射药配方中 DBP 含量、提高 NC 含氮量的方法减少燃烧产物中可燃气体生成量; 而当 DBP 含量高于临界值时, 可通过增加 DBP 含量、提高燃烧平衡压力、降低 NC 含氮量等方法降低可燃气体生成量, 但同时游离碳生成量也逐渐增加。

(2) 在计算基础上, 拟合出发射药燃烧游离碳生成的临界 DBP 含量值与 NC 含氮量和平衡压力之间的数学函数。

(3) 通过定容燃烧实验验证了理论研究结果, 结果表明, 实验结果与理论研究结果基本一致。

参 考 文 献:

- [1] Naminosuke K. Propellants and Explosives[M]. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [2] 陈舒林, 李凤生. 火药设计与制造[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1987: 213-221.
- [3] 王泽山, 何卫东, 徐复铭. 火药装药设计原理与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 86-88.
- [4] 贺增弟, 刘幼平, 何利明, 等. 发射药氧平衡对枪口焰的影响[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 57-59.
- HE Zeng-di, LIU You-ping, HE Li-ming, et al.

Effect of oxygen balance of propellant on muzzle flash gun muzzle smoke[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(6): 57-59.

- [5] Baker F S, Turner C M, Privett G J. The interaction of dibutyl phthalate with 12.6% N nitrocellulose[J]. Polymer International, 2005, 54(1): 54-58.
- [6] 王琼林, 刘少武, 吴建军. 钝感剂对发射药枪口烟雾特性影响的研究[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 17-19.
- WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, WU Jian-jun. Study on effect of deterrents on gun muzzle smoke[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 1998, 21(3): 17-19.
- [7] 王琼林, 刘少武, 谭惠民, 等. 具有洁净燃烧特征的高分子钝感枪药[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 5-7.
- WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, TAN Hui-min, et al. Study on the clear-burning gun propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003 26(4): 5-7.
- [8] 宋东明, 潘功配, 王乃岩. 基于最小自由能法的烟火药燃烧产物预测模型[J]. 火箭与制导学报, 2006, 26(1): 120-122.
- SONG Dong-ming, PAN Gong-pei, WANG Nai-yan. Calculational model of pyrotechnical combustion products based on minimum free energy [J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2006, 26(1): 120-122.

(上接第 77 页)

- [6] Roy R, KomarRneni S, Roy D M. Mult-phasic ceramic composites made by sol-gel technique[J]. Mater Res Proc, 1984(32): 347-359.
- [7] 皮文丰, 王吉贵. 包覆红磷在 UPR 包覆层耐烧蚀改性中的应用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(3): 54-57.
- PI Wen-feng, WANG Ji-gui. Application of coated red phosphorus in the anti-ablative modification of UPR inhibitor[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(3): 54-57.
- [8] 皮文丰, 杨士山, 曹继平, 等. APP/层状硅酸盐填充 UPR 包覆层的耐烧蚀机理[J]. 火炸药学报, 2009, 32(5): 62-65.

PI Wen-feng, YANG Shi-shan, CAO Ji-ping, et al. Ab-lative mechanism of APP/phylo-silicate/UPR inhibitor [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(5): 62-65.

- [9] 刘雄军, 余万能, 何晓东. 芳纶纤维的合成方法及纺丝工艺的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2006, 35(7): 14-18.
- LIU Xiong-jun, SHE Wan-neng, HE Xiao-dong. Research development on synthesis and spinning process of PPTA fiber [J]. Technology and Development of Chemical Industry, 2006, 35(7): 14-18.