

高固含量改性双基推进剂的热分解

张腊莹¹, 朱欣华², 王江宁¹, 卿 辉¹, 张林军¹, 刘子如¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西安北方惠安化学工业集团有限公司军代室, 陕西 西安 710302)

摘 要:采用高压 DSC 方法研究了不同固含量(RDX 含量)推进剂的热行为。结果表明,随着 RDX 含量的增加, GLX 推进剂中双基组分的分解峰逐渐变小,峰温前移,而 RDX 的分解峰随含量的增加而变强;随着压力的增大, GLX 推进剂中两个放热分解峰的 DSC 峰温均有不同程度的下降, GLX 推进剂的放热量也明显提高,放热分解峰变得更加明显,两峰温下降的幅度均与试验压力存在线性关系。

关键词:分析化学;RDX;热分解;固含量;改性双基推进剂

中图分类号:TJ55; V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)05-0074-04

Thermal Decomposition of Composite Modified Double-base Propellant with High Solid Content

ZHANG La-ying¹, ZHU Xin-hua², WANG Jiang-ning¹, QING Hui¹, ZHANG Lin-jun¹, LIU Zi-ru¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Military Representatives Office of PLA in Xi'an North Huian Chemical Industries Co., LTD, Xi'an 710302, China)

Abstract: The thermal decomposition of composite modified double-base propellants with different RDX content were studied by means of high pressure differential scanning calorimetry (PDSC). It was shown that the intensity of the exothermic peaks of the double-base components in GLX propellant decreased with the increase of RDX content, and the peak temperature shifted forward. However, the intensity of the exothermic peak of RDX increased in this way. Besides, with the pressure increased, these two exothermic peak temperatures of GLX propellants decreased at different degree while the quantity of heat release increased apparently. Moreover, in this process, the exothermic peak became sharper and the decrease of peak temperature in extent was dependent linearly on the ambient pressure.

Key words: analytical chemistry; RDX; thermal decomposition; solid content; modified double-base propellant

引 言

改性双基推进剂由于具备高能低特征信号的优点,成为战术导弹优先选用的品种,尤其是含硝胺的改性双基推进剂。近年来改性双基推进剂中的硝胺含量进一步增加,高固体(RDX)含量螺压改性双基推进剂技术甚至将高能硝胺质量分数由 20%~30%提高到 50%以上。

热分解是推进剂燃烧时的一个关键步骤,对于其理论研究和应用都有重要的意义^[1-3]。付小龙等^[4]研究了有机铅盐对高能改性双基推进剂燃烧性能和热分解的影响;王江宁等^[5]研究了含 CL-20、

DNTF 和 FOX-12 的改性双基推进剂的热分解;齐晓飞等^[6]研究了 DNP 对 CMDDB 推进剂燃烧性能及热分解的影响。刘子如等^[7]研究了 RDX-CMDB 推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性。但是,对高固含量(RDX 质量分数达到 50%)推进剂热分解的研究鲜有报道。

热分解一般在常压条件下进行,由于推进剂燃烧时环境条件的特殊性(高温、高压),使高压条件下研究推进剂的热分解具有更现实的意义。本研究通过开展高固含量推进剂的高压热分解实验,获得热分解特征量随固含量的变化规律以及压力对高固含量改性双基推进剂热分解的影响,以期高固含量推进剂的应用提供参考。

收稿日期:2011-01-15; 修回日期:2011-06-09

作者简介:张腊莹(1981-),女,硕士,从事火炸药热化学、热分析研究。

1 试 验

1.1 材 料

固含量(RDX 质量分数)分别为 0、15%、30%、50%的螺压改性双基推进剂(代号分别为 GLX-1、GLX-2、GLX-3、GLX-4)。

1.2 仪 器

Netzsch DSC 204 HP 型高压差示扫描量热仪(PDSC), 试样量约 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, 动态气氛, 氮气流量为 50 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 RDX 含量对热分解特征量的影响

对螺压改性双基推进剂 GLX-1、GLX-2、GLX-3 和 GLX-4 进行了不同压力下的 DSC 试验, 得到热分解曲线、分解峰温及放热量等参数, 结果见图 1 和表 1。

由图 1(a)可知, GLX-1 的热分解曲线只存在一个单独的放热分解峰(即双基组分的分解峰), 添加 RDX 后, 呈现出两个放热分解峰, 分别对应于双基组分和 RDX 的分解, 并且随着 RDX 含量的增加, 双基组分的分解峰逐渐变小, 且峰温出现前移的趋势, 而 RDX 的分解峰随固含量的增加而变强, 但峰温变化不明显。总放热量随 RDX 含量的增加略有下降, 变化幅度不大。当 RDX 的质量分数为 50% 时, 双基组分对应的分解峰在 200℃ 时出现了一个

肩峰, 这主要是因为随着固含量的增加, 双基组分的比例减少, 致使其对应的分解放热随之减少, 而推进剂中大量 RDX 的熔融吸热(吸热峰为 205℃)叠加在双基组分的放热峰之上, 这是出现该肩峰的主要原因。但是随着压力的增加这种现象随之消失(如图 1(b)), 这是由于压力的增加使得双基组分的放热量显著增加, 从而掩盖了 RDX 熔融过程的吸热现象。

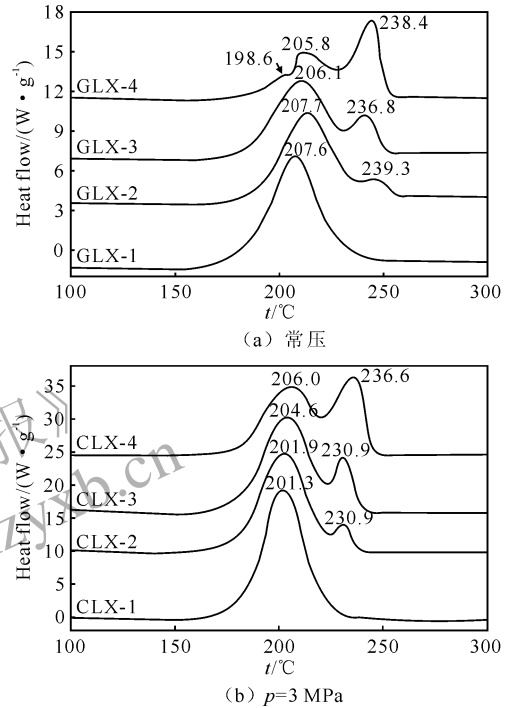


图 1 GLX 推进剂在常压及 3 MPa 下的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of the GLX propellant at normal pressure and 3MPa

表 1 不同压力下 RDX 质量分数对 GLX 的分解峰温和分解放热量的影响

Table 1 Effect of RDX content on the decomposition peak temperatures and exothermic for the GLX at different pressures

p/MPa	t ₁ /°C				t ₂ /°C				Q/(J·g ⁻¹)			
	GLX-1	GLX-2	GLX-3	GLX-4	GLX-1	GLX-2	GLX-3	GLX-4	GLX-1	GLX-2	GLX-3	GLX-4
0.1	207.6	207.7	206.1	205.8	239.3	236.8	238.4		1489	1296	1302	1067
3.0	201.3	201.9	204.6	206.0	230.8	230.9	236.1		2999	2720	2980	2954
5.0	200.9	201.3	203.8	205.8	230.8	229.8	235.4		3191	3107	3089	3312
7.0	200.3	200.1	202.3	204.1	228.6	229.3	231.9		3438	3148	3351	3116
10.0	201.0	198.7	199.3	206.5	228.5	228.4	226.3		3697	3347	3634	3605

注: t₁ 为第一分解峰温; t₂ 为第二分解峰温; Q 为分解放热量。

2.2 压力对热分解峰温的影响

压力对 DSC 热分解峰温的影响可以反映分解气体产物的作用。压力越大峰温下降的幅度就越大, 这是因为提高压力使气体产物不易逸出, 提高了在反应区的浓度, 从而使气体产物与反应物或与

其他反应产物的二次反应加剧, 分解速度提高, 反应提前, 导致分解峰温下降。因此峰温的下降是分解速度提高的特征之一, 也意味着燃速的提高。图 2 为 GLX-4 推进剂在不同压力下的热分解曲线。

从图 2 可看到, 当 RDX 的含量相同推进剂在不

同压力下的放热分解峰形状基本相同,但随着试验压力的增大,放热分解峰变得更加明显,并且峰温前移。根据表 1 中数据,计算了不同固含量的 GLX 推进剂的压力变化量 Δp 和相应的分解峰温变化量 Δt 。将各固含量样品的第一分解峰温差 Δt_1 和第二分解峰温差 Δt_2 分别与 Δp 作图,如图 3 所示。

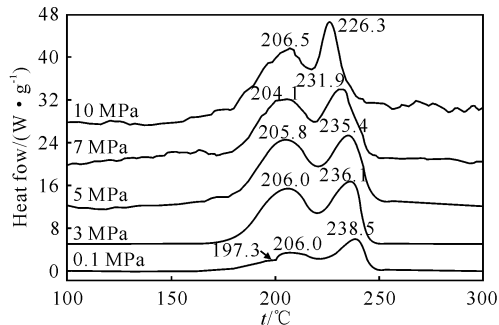


图 2 不同压力下 GLX-4 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of GLX-4 at different pressures

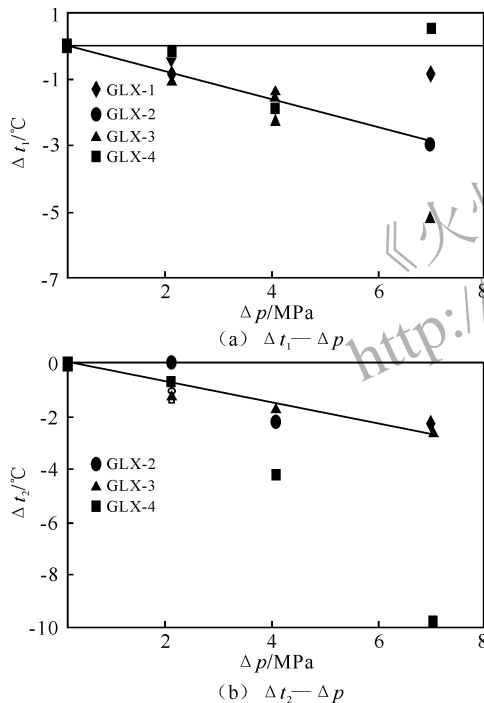


图 3 GLX 系列推进剂热分解的 $\Delta t - \Delta p$ 关系曲线

Fig. 3 Δt vs Δp curves for the second decomposition peak of GLX of different RDX content

由图 3(a) 可看出, GLX 系列推进剂的热分解第一峰温差随压力差呈现出线性的变化趋势, 虽然固含量不同, 但都遵循同一线性方程:

$$\Delta t = -0.4087 \Delta p \quad (1)$$

即随着试验压力的增加, GLX 系列推进剂的第一分解(双基)峰温呈逐渐降低的趋势, GLX-2 在压力为 0~10 MPa 或 Δp 为 0~7 MPa 范围内, 其余 3 个配方在压力为 0~7 MPa 或 Δp 为 0~4 MPa 范围内, 都有较好的线性关系。当试验压力进一步增大

到 10 MPa 时, GLX-1、GLX-3、GLX-4 数据比较分散, 其原因有待进一步研究。

由图 3(b) 可知, GLX 系列推进剂热分解第二峰的峰温差随压力差也呈现出线性的变化趋势, 虽然其中有几个数据点比较分散, 但不同固含量的推进剂基本都遵循同一线性方程:

$$\Delta t = -0.3783 \Delta p \quad (2)$$

式(1)和式(2)表明, GLX 系列推进剂的热分解 DSC 峰温与试验压力存在一定的关系, 而且固含量对这种关系的影响不大。这也说明 GLX 的分解产物对双基组分和 RDX 或其他产物均有加速作用。

2.3 压力对分解热的影响

从表 1 可知, 随着压力的增大, GLX 系列推进剂的放热量也明显增加, 3 MPa 下的放热量远大于常压下的放热量。

压力对放热量的影响, 主要是由于压力的增加抑制了双基组分中 NG 的挥发或汽化, 使参与分解放热的 NG 比例增大, 所以总放热量 Q 显著增加。若把总放热量 Q 的增加全部归因于压力对 NG 的抑制, 则当压力增大到使 NG 的挥发或汽化完全被抑制时, 压力继续提高不会使放热量提高, 但从 3 MPa 压力开始继续增大时, 放热量仍缓慢增加, 这是因为除了 NG 挥发被抑制而产生的分解热外, 压力也抑制了气体产物(尤其是强氧化性气体)的逸出, 加强了体系的二次反应, 提高了体系的分解热, 这种二次反应对体系的分解热有重要的贡献。压力提高了分解热, 表明体系在压力的作用下提高了能量释放率, 这也意味着提高了燃速。

从表 1 数据可获得 GLX 系列推进剂的分解热变化量 ΔQ 和压力变化量 Δp , 将 ΔQ 和 Δp 作图, 见图 4。

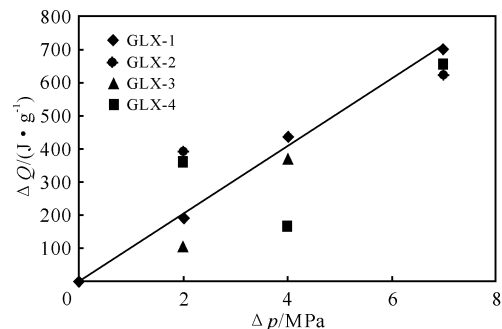


图 4 不同压力下 GLX 系列推进剂的 $\Delta Q - \Delta p$ 关系曲线

Fig. 4 ΔQ vs Δp curves for the GLX of different RDX content at different pressures

从图 4 可看出, 虽然 4 种推进剂的 RDX 含量不同, 但是, 除了个别数据点外, 不同压力下它们的分解热差 ΔQ 随压力差 Δp 的变化都基本符合同一线性规律, 即

$$\Delta Q = 101.83 \Delta p \quad (3)$$

这表明,随着压力的增加,GLX 系列推进剂分解热的变化趋势是一致的,都遵循线性增加的规律,而 RDX 含量对该规律的影响不大。

3 结 论

(1)随着 RDX 含量的增加,GLX 推进剂中双基组分的分解峰逐渐变小,峰温前移,而 RDX 的分解峰随含量的增加而变强,但是峰温变化不明显。

(2)随着压力的增大,GLX 推进剂中两个放热分解峰的 DSC 峰温均有不同程度的下降,其下降的幅度均与试验压力增加幅度存在线性关系,而且 RDX 含量对这种关系的影响不明显。

(3)随着压力的增大,GLX 推进剂的放热量也明显提高,放热分解峰变得更加明显,3 MPa 下的放热量远大于常压下放热量。随着试验压力的增加,不同 RDX 含量推进剂的热分解放热量的变化趋势一致,都遵循线性增加的规律。

参考文献:

- [1] LIU Zi-ru, LUO Yang, YIN Cui-mei, et al. Thermal behavior of a new energetic material-ammonium dinitramide[C]//Proc 26th Intern Pyrotechnics Seminar. Nanjing:[s. n.],1999:326-333.
- [2] 刘艳,刘子如,邱刚,等.静态与动态高压对含能材料热分解的影响[J].火炸药学报,2001,24(3):26-29.
LIU Yan, LIU Zi-ru, QIU Gang, et al. The influence of high pressure of static and dynamic atmosphere on the thermal decomposition of energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2001,24(3):26-29.
- [3] 刘子如.含能材料热分析[M].北京:国防工业出版社,2008:109-114.
- [4] 付小龙,樊学忠,李吉祯,等.有机铅盐对高能改性双基推进剂燃烧性能和热分解的影响[J].火炸药学报,2008,31(2):49-52.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, et al. Effect of organic lead salts on combustion characteristics and thermal decomposition of high energy modified double base propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2008,31(2):49-52.
- [5] 王江宁,冯长根,田长华.含 CL-20、DNTF 和 FOX-12 的改性双基推进剂的热分解[J].火炸药学报,2005,28(3):17-19.
WANG Jiang-ning, FENG Chang-gen, TIAN Chang-hua. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12-CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2005,28(3):17-19.
- [6] 齐晓飞,严启龙,王晗,等.DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能及热分解的影响[J].含能材料,2009,17(4):451-454.
QI Xiao-fei, YAN Qi-long, WANG Han, et al. Effects of DNP on thermolysis and combustion characteristics of CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2009,17(4):451-454.
- [7] 刘子如,刘艳,赵凤起,等.RDX-CMDB 推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性[J].含能材料,2007,15(4):301-304.
LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB and its correlation with burning rate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2007,15(4):301-304.
- [6] Lillie M E. Low cost, high volume commercial blasting agent from recycled propellants [C]//Proceedings of the 11th NDIA Global Demilitarization Symposium. Sparks: National Defense Industrial Association,2003:2029.
- [7] Carney P L. Beneficial use of class 1.1 rocket propellant; US,5291831[P]1994.
- [8] 魏晓安,王泽山.灌注式废发射药凝胶炸药的研制[J].爆破器材,2001,30(3):6-10.
WEI Xiao-an, WANG Ze-shan. Manufacture of explosive from perfusion gel containing waste propellant[J]. Explosive Materials, 2001,30(3):6-10.
- [9] 蔡昇,王泽山.一种含废弃发射药的灌注成形炸药[J].爆破器材,2004,33(1):12-15.
CAI Sheng, WANG Ze-shan. A kind of perfusion explosive containing obsolete propellants [J]. Explosive Materials, 2004,33(1):12-15.
- [10] GB/T 13228-1991 工业炸药爆速测定方法[S].1991.
- [11] 杨慧群,王泽山,魏晓安.废旧单基药爆轰性能的实验研究[J].火炸药学报,2005(2):32-34.
YANG Hui-qun, WANG Ze-shan, WEI Xiao-an. The experimental study on detonation of wasted single base propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005(2):32-34.

(上接第 73 页)