

含CL-20、DN TF 和 FOX-12 的 CMDB 推进剂的热分解

王江宁^{1,2}, 冯长根¹, 田长华²

(1. 北京理工大学, 北京 100081; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用 PDSC 研究了添加 CL-20(或 DN TF 或 FOX-12)的改性双基推进剂的热分解行为。发现 PDSC 曲线中 CL-20、DN TF 推进剂有两个放热峰, 第一个为双基黏结剂的分解峰, 第二个为 CL-20 或 DN TF 的分解峰。FOX-12 改性双基推进剂只有一个分解峰, 表明 FOX-12 和双基黏结剂(NC、NG 等组分)一起分解。

关键词: 分析化学; CMDB 推进剂; 高能量密度材料; 热分解

中图分类号: TJ55; TQ562

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2005)03-0017-03

Thermal Decomposition of CL-20/DN TF/FOX-12-CMDB Propellant

WANG Jiang-ning^{1,2}, FENG Chang-gen¹, TIAN Zhang-hua²

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The pressure differential scanning calorimetry (PDSC) was used to investigate the thermal decomposition behavior of CL-20(or DN TF or FOX-12)CMDB propellant. The result indicated that there are two exothermic peaks of CL-20-CMDB or DN TF-CMDB propellant. The first exothermic peak is due to decomposition of the double base binder, and the second exothermic peak is caused by the decomposition of CL-20 or DN TF. There is only one exothermic peak of FOX-12-CMDB propellant, showing that FOX-12 and double base binder(NC and NG, i.e.) are decomposed at the same time.

Key words: analytical chemistry; CMDB propellant; high energy density material; thermal decomposition

引言

CL-20、ADN、DN TF、FOX-12 可以较大幅度提高推进剂的能量和改善其它性能, 是目前世界各国竞相研究的新型高能量密度添加剂。这些材料的热分解已有报道^[1,2], 而添加这些高能量密度材料的改性双基推进剂热分解的研究还是空白。

固体推进剂本身含有氧化剂和燃料(还原剂), 燃烧时不需要外界补充氧气, 受热分解是双基和改性双基推进剂燃烧过程的初始阶段。离开燃烧表面的燃烧产物在气相中进一步发生燃烧反应并放出大量的热量。双基和改性双基推进剂的实际燃烧反应发生在气相, 由于气相反应比凝聚相反应速度快, 所以后者是固体推进剂燃烧过程的主要控制步骤。因此固体推进剂及其组分的凝聚相热分解研究是该领

域必须研究的课题。

1 实验

1.1 推进剂配方

表1给出了所研究的推进剂配方。为便于对比, 同时研究了添加 HM X 的推进剂。

表1 推进剂配方

Table 1 Formulations of propellants

配方代号	双基黏 合剂/%	新型高能量密度材料		催化剂/%
		品种	含量/%	
GL-174	46	FOX-12	50	4.0
GL-175	46	CL-20	50	4.0
GL-176	46	DN TF	50	4.0
GL-177	46	CL-20/DN TF	25/25	4.0
GL-178	46	HM X	50	4.0

收稿日期: 2004-12-04

作者简介: 王江宁(1964-), 男, 博士, 研究员, 从事双基和改性双基推进剂配方及燃烧研究工作。

1.2 样品的制备

实验样品采用传统的吸收-压延-压伸工艺制备。首先按配方组成制备吸收药团,经离心驱水后放置熟化,后在光辊压延机中制备出塑化良好的压延药片,取少量药片用于热分析研究,其它样品切成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的药条供测试燃速和其它实验用。

1.3 实验仪器

推进剂在不同压力(0.1~6.0 MPa)下的恒压热分解性能采用美国TA公司制造的DSC910S差示扫描量热仪测试。氮气气氛,试样皿为铝盘,试样用量约20 mg左右,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,常压时采用流动氮气气氛,气流速度为 $5\text{ ml}/\text{min}$ 。

2 结果和讨论

2.1 CL-20 改性双基推进剂的热分解

图1给出了不同压力下CL-20改性双基推进剂的热分解规律。由下到上分别是0.1, 2, 4, 6 MPa时的PDSC曲线。

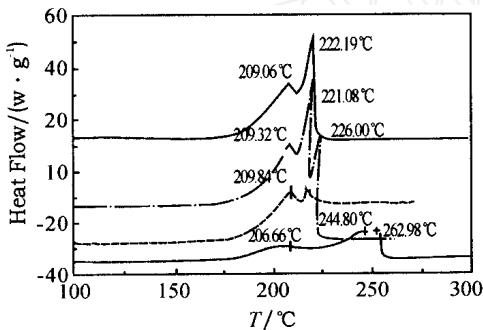


图1 不同压力下CL-20改性双基推进剂的PDSC曲线

Fig. 1 PDSC curves of CL-20 at various pressures

由图1可见,添加CL-20的改性双基推进剂在0.1 MPa时出现了3个分解峰,第1个分解峰是双基黏合剂的分解峰,第2、3个分解峰是CL-20的分解峰,该峰与纯CL-20不同压力下不同气流速度时的分解峰温($251\sim 256$)一致^[1],但出现两个峰的原因可能是CL-20的分解产物和黏合剂的分解产物发生了二次反应。当压力升高到2, 4, 6 MPa时,热分解曲线只有两个峰,第2个分解峰是常压曲线中第2、3分解峰的合峰。在高压热分解曲线中,与常压相比黏合剂和CL-20的分解峰互靠近,但随着压力增加峰温基本不变。图1还说明高压下CL-20改性双基推进剂双基黏合剂的分解峰(209左右)比HM X改性双基推进剂双基黏合剂的分解峰温高5~6。在推进剂配方中高压下CL-20的分解温度

在221~225之间。

2.2 DN TF 改性双基推进剂的热分解

图2给出了不同压力下DN TF改性双基推进剂的热分解规律。由下到上分别是0.1, 2, 4, 6 MPa时的PDSC曲线。

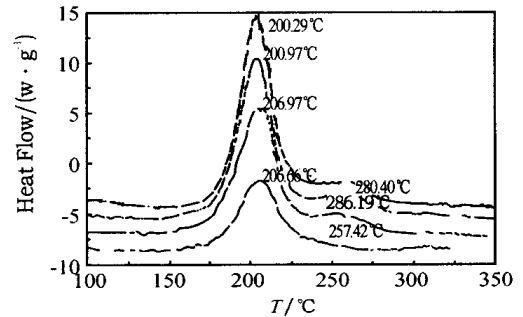


图2 不同压力下DN TF改性双基推进剂的PDSC曲线

Fig. 2 PDSC curves of DN TF-CMDB propellant at various pressures

由图2可见,DN TF改性双基推进剂的热分解曲线有两个分解峰,第1个分解峰是双基黏合剂的分解峰,分解峰温为200~207。第2个分解峰是DN TF的分解峰,峰温为257~280。DN TF热分解规律的最大特点是双基黏合剂的分解峰面积较大,可能是部分DN TF与双基黏合剂互溶而导致的,而第2个分解峰较小的原因可能有两个,一个是部分DN TF已和双基黏合剂一起分解,另一个原因是DN TF分子含N量高,导致分解时放气量大而产热量小。和其它添加剂的热分解规律比较,DN TF的纯度等可能对热分解规律有一定影响,但总的趋势表明,DN TF和RDX、HM X、CL-20都有类似的热分解规律。由于这些材料的合成技术正在研究之中,因此有关它们热分解的研究以后将会有更多实验和报道。

2.3 CL-20 和DN TF 改性双基推进剂的热分解

图3是CL-20和DN TF各添加25%时改性双基推进剂热分解的规律。由下到上分别是0.1, 2, 4,

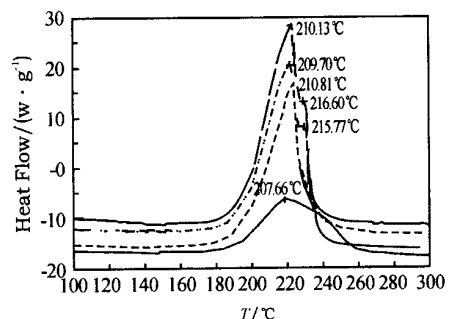


图3 不同压力下CL-20/DN TF改性双基推进剂的PDSC曲线

Fig. 3 PDSC curves of CL-20 and DN TF at various pressures

6 MPa 时的 PDSC 曲线。由图 3 可见, 在 CL-20 和 DNTF 共同影响下, 双基黏合剂的分解峰温为 207~210.81, 而 CL-20 的分解峰进一步提前为 216 左右, 没有发现 DNTF 的分解峰。这一现象有待进一步详细研究。

2.4 FOX-12 改性双基推进剂的热分解

图 4 给出了 FOX-12 改性双基推进剂的热分解规律。由下到上分别是 0, 1, 2, 4, 6 MPa 时的 PDSC 曲线。

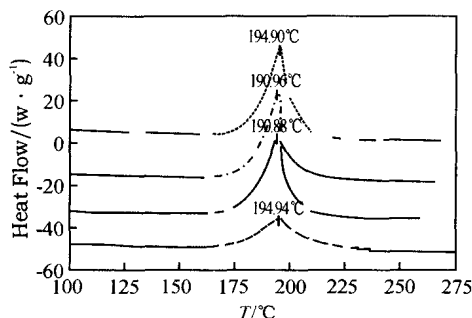


图 4 不同压力下 FOX-12 改性双基推进剂的 PDSC 曲线

Fig 4 PDSC curves of FOX-12 at various pressures

2.5 HMX 改性双基推进剂的热分解

图 5 给出了不同压力下 HMX 改性双基推进剂的热分解规律。由下到上分别是 0, 1, 2, 4, 6 MPa 时的 PDSC 曲线。

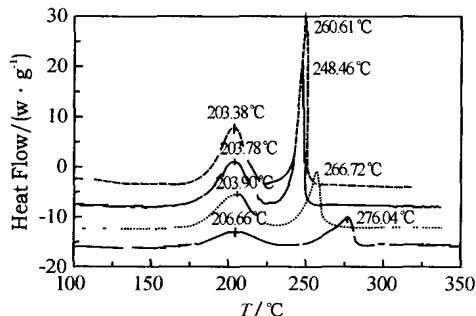


图 5 不同压力下 HMX 改性双基推进剂的 PDSC 曲线

Fig 5 PDSC curves of HMX at various pressures

由图 5 可见, 不同压力下 HMX 改性双基推进剂分解曲线有两个分解峰, 第 1 个分解峰为双基黏合剂的分解峰, 温度为 203~206.66, 该峰前面还有 1 个小的吸热峰, 这可能是 HMX 的熔化吸热峰。第 2 个分解峰是 HMX 的分解峰, 常压时, 该峰温接近纯 HMX 的分解温度, 但随着压力升高, 分解峰向低温区移动, 在测试压力范围内其变化区间为 248.46~266.66。

3 结 论

(1) 不同压力下添加 50% FOX-12 的改性双基推进剂只有 1 个分解峰, 表明 FOX-12 和 NC、NG 一起分解。

(2) 不同压力下添加 CL-20 的改性双基推进剂有两个分解峰, 该曲线和含 HMX、RDX 改性双基推进剂的曲线相似, 第 1 个分解峰是 NC、NG 等黏合剂组分的分解峰, 第 2 个分解峰是 CL-20 的分解峰。

(3) 不同压力下添加 DNTF 的改性双基推进剂热分解曲线有两个分解峰, 分别是黏合剂和 DNTF 的分解峰, 但因为 DNTF 分子部分溶于双基黏合剂中, 故第 1 个分解峰的放热量较多。第 2 个峰的放热量较少的原因可能是 DNTF 分子含 N 量高, 导致分解时放气量大而产热量小。

(4) 添加 CL-20 和 DNTF 约 25% 的改性双基推进剂的 PDSC 有两个峰, 分别是黏合剂和 CL-20 的分解, DNTF 可能和黏合剂一起分解, 或被第 2 个分解峰掩盖, 真正原因还需要进一步研究。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 刘艳, 罗阳, 阴翠梅, 等. 新型含能材料 ADN 的热分解动力学[A]. 2001 年全国热分解动力学和热动力学研讨会论文集[C]. 西安: 西安近代化学研究所, 2001: 297-299.

(上接第 16 页)

- [9] Jacobs P W M, Behrens, M intev R, et al. The Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. J Phys Chem, 1968, (72): 202.
- [10] Palopli S F, Brill T B. Thermal decomposition of energy materials on foam zone and surface chemistry of

rapidly decomposing HMX [J]. Combustion and Flame, 1991, (87): 45-60.

- [11] Brill T B, Brush D J. Condensed phase chemistry of explosives and propellants at high temperature: HMX, RDX and BAMO [J]. Polio Trans R Soc London Ser A, 1992, (339): 337-385.