

文章编号: 1006-9941(2010)04-0364-04

有机铜盐对 RDX-CMDB 推进剂的燃烧性能和高压热分解的影响

付小龙, 李吉祯, 樊学忠, 王琼, 蔚红建, 张腊莹

(中国兵器工业第二〇四研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了三种有机铜盐燃烧催化剂 β -雷索辛酸铜(β -Cu)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铜盐(NTO-Cu)和2,4-二硝基咪唑铜(NI-Cu)对RDX-CMDB推进剂不同压强下的燃烧性能和热分解的影响。结果表明,三种有机铜盐燃烧催化剂对RDX-CMDB推进剂的燃烧性能和差示扫描量热法(DSC)特征量有一定影响; β -Cu、NTO-Cu和NI-Cu三种有机铜盐可使RDX-CMDB推进剂热分解的第一个分解峰温 T_{p1} 提前1~4℃,并将第二个分解峰温 T_{p2} 提前5~11℃;RDX-CMDB推进剂的燃速和DSC特征量随压强的升高而增大,在1~10 MPa压强下该类推进剂的燃速与DSC特征量呈线性相关。

关键词: 应用化学; 固体推进剂; RDX-CMDB推进剂; 差示扫描量热法(DSC); 燃烧性能

中图分类号: TJ55; O69; V512

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.002

1 引言

在RDX-CMDB推进剂体系中,由于含有大量RDX等硝胺类化合物,使该类推进剂在较高的压强范围内压强指数较大($n > 0.7$)^[1]。为寻找有效调节RDX-CMDB推进剂的燃烧性能途径,研究燃烧催化剂对该类推进剂作用机理十分必要。利用高压差式扫描量热法(PDSC)进行模拟推进剂燃烧条件下热分解研究,能较真实反映推进剂的分解与燃烧过程,对研究固体推进剂的燃烧机理有重要意义^[2-6]。目前国内外对燃烧催化剂在RDX-CMDB推进剂燃烧过程作用机理研究较少。因此,本课题组研究了三种有机铜盐燃烧催化剂 β -雷索辛酸铜(β -Cu)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮铜盐(NTO-Cu)和4-硝基咪唑铜(NI-Cu)对RDX-CMDB推进剂在不同压强下燃烧性能的影响,利用高压差示扫描量热方法(PDSC)对RDX-CMDB推进剂的燃烧机理进行研究,并研究了1~10 MPa压强下RDX-CMDB推进剂燃烧性能与高压热分解间的相关性。

2 实验

2.1 主要原材料及主要设备

主要原材料: 硝化棉(NC)、黑索今(RDX)、硝化甘油(NG)、 β -Cu、NTO-Cu、NI-Cu、其他功能助剂。

主要设备: 2 L行星式捏合机(中国)、静态恒压燃速仪(中国)、DSC910s高压差示扫描量热仪(美国)。

2.2 推进剂样品制备

RDX-CMDB推进剂基础配方的确定: 考虑到推进剂配方的实用性(能量和力学等性能可满足使用要求)及推进剂的制备工艺,尽可能选择高能量的配方(15 MPa下理论比冲为260 s以上)为基础配方。鉴此,推进剂的基本配方确定为: NC 23%~27%、RDX 32%~36%、NG 30%~35%、催化剂3%~5%、功能助剂2%~5%。RDX-CMDB推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。将NC、RDX、NG以及催化剂等各组分在2 L行星式捏合机中混合1 h左右,出料后经70℃固化72 h,退模。

2.3 测试方法

RDX-CMDB推进剂燃速测定: 按GJB-770B-2005方法706.1“燃速-靶线法”测试。样品制成5 mm×5 mm×100 mm药条并用聚乙烯醇包覆,利用静态恒压燃速仪在20℃测定样品燃速。

RDX-CMDB推进剂样品PDSC测定: 用美国TA公司的DSC910s高压差示扫描量热仪测试样品在不同压强(1~10 MPa)的热分解特性,压力环境用氮气充压,试样量为1.0~2.0 mg,升温速率为10℃·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 不同铜盐对RDX-CMDB推进剂燃烧性能的影响

研究了以 β -Cu、NTO-Cu和NI-Cu作为燃烧催化

收稿日期: 2009-09-09; 修回日期: 2009-11-01

作者简介: 付小龙(1982-),男,硕士,从事固体推进剂研究。

e-mail: fuxiaolong204@163.com

剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响,结果见表 1。从表 1 可以看出,相对于空白配方, β -Cu 可将 1~7 MPa 压强范围内 RDX-CMDB 推进剂的平均燃速提高 56.53%,10 MPa 燃速降低 6.80%; NTO-Cu 可将 1~7 MPa 压强范围内 RDX-CMDB 推进剂的平均燃速提高 35.88%,10 MPa 燃速降低 7.09%; NI-Cu 可将 1~7 MPa 压强范围内 RDX-CMDB 推进剂的平均燃速提高 48.25%,10 MPa 燃速降低 5.01%。

以上结果表明, β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 均可提高 RDX-CMDB 推进剂 1~7 MPa 压强范围的燃速,并降低 10 MPa 压强下推进剂的燃速。在较高压强下,铜盐可能抑制推进剂的分解,从而降低推进剂的燃速。因此,对含铜盐的 RDX-CMDB 推进剂的热分解进行研究,考察铜盐对高能无烟 CMDB 推进剂热分解的影响。

3.2 RDX-CMDB 推进剂高压燃烧机理的研究

3.2.1 不同铜盐对 RDX-CMDB 推进剂高压热分解的影响

固体推进剂的燃烧实质上是燃烧表面及临近燃烧表面推进剂组分受热快速分解的过程,推进剂的燃烧性能与热分解密切相关。因此,研究了 β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 三种有机铜盐催化剂对高能无烟 CMDB 推进剂热分解的影响,结果见表 2,空白配方推进剂和含不同有机铜盐的推进剂在 1 MPa 和 5 MPa 压强下的 PDSC 曲线见图 1 和图 2,7 MPa 和 10 MPa 压强下的 PDSC 曲线类似图 1,故从略。

从表 2 中看出,含以上三种有机铜盐的高能无烟 CMDB 推进剂的分解温度范围约为 176~250 °C。在 1~7 MPa 压强范围内,压强的升高使高能无烟 CMDB

推进剂第一分解峰温 (T_{p1}) 和第二分解峰温 (T_{p2}) 降低,分解速度加快,而在 10 MPa 压强下高能无烟 CMDB 推进剂 T_{p1} 和 T_{p2} 有所升高。

从图 1 和图 2 可知,在 10 MPa 压强下高能无烟 CMDB 推进剂 PDSC 曲线中,第一个分解放热阶段主要为双基粘合剂体系受热分解,第二个分解放热阶段主要为 RDX 受热分解。相对于空白配方推进剂, β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 三种有机铜盐均使高能无烟 CMDB 推进剂热分解的第一个分解峰温 T_{p1} 和第二个分解峰温 T_{p2} 提前,以 1 MPa 压强下 DSC 结果为例,空白配方 T_{p1} 值为 206.0 °C,而含 β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 的高能无烟 CMDB 推进剂 T_{p1} 值分别提前了 2.6,4.4,1.9 °C,空白配方 T_{p2} 为 242.3 °C,而含 β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 的高能无烟 CMDB 推进剂 T_{p2} 值分别为 11.8,5.5,11.2 °C。以上结果表明,在 10 MPa 压强下高能无烟 CMDB 推进剂中, β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 可能由于改变了双基粘合剂体系和 RDX 热分解历程,使推进剂燃速和压强指数发生变化。

表 1 有机铜盐催化剂对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 1 Effects of organic copper salts on combustion characteristics of RDX-CMDB propellants

No.	catalyst	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$				pressure exponent n_{1-10}
		1 MPa	5 MPa	7 MPa	10 MPa	
1	none ¹⁾	2.01	7.11	9.72	13.97	0.84
2	β -Cu	5.65	10.33	13.51	13.02	0.36
3	NTO-Cu	4.12	8.33	13.15	12.98	0.50
4	NI-Cu	5.38	9.23	13.32	13.27	0.39

Note: 1) None is the propellants without catalyst.

表 2 RDX-CMDB 推进剂的热分解特征量

Table 2 Thermal decomposition characteristics values of RDX-CMDB propellants

catalyst	p/MPa	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_e/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_d/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$(\Delta H_d/\Delta T)/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$
none	1	180.6	249.3	68.7	206.0	242.3	2406.0	35.0
	5	180.9	244.9	64.0	202.7	239.8	2742.0	42.8
	7	181.2	233.7	52.5	201.8	230.1	2772.0	52.8
	10	181.8	233.6	51.8	197.7	229.6	3040.0	58.7
β -Cu	1	179.6	233.3	53.7	203.4	230.5	2679.0	49.9
	5	183.1	233.8	50.7	201.9	230.6	3156.0	62.2
	7	180.3	230.6	50.3	198.9	227.4	3709.0	73.7
	10	184.7	234.5	49.8	202.7	229.0	3409.0	68.5
NTO-Cu	1	176.7	241.1	64.4	201.6	236.8	2693.0	41.8
	5	180.1	241.4	61.3	197.5	236.5	2937.0	47.9
	7	178.2	241.6	63.4	196.8	235.2	3511.0	55.4
	10	177.5	243	65.5	196.9	235.5	3474.0	53.0
NI-Cu	1	176.4	233.2	56.8	204.1	230.9	2583.0	45.5
	5	181.3	237.3	56	201.6	230.7	2815.0	50.3
	7	181	233.9	52.9	200.7	228.2	3173.0	60.0
	10	179.9	234.3	54.4	201.0	228.6	3075.0	56.5

Note: T_0 , T_e and T_p are onset temperature, end temperature and peak temperature on PDSC curves, respectively; $\Delta T = T_e - T_0$; ΔH_d is decomposition heat.

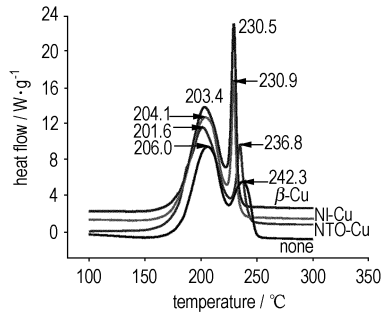


图1 空白配方和含铜盐推进剂 PDSC 曲线(1 MPa)

Fig. 1 PDSC curves of the propellants without catalyst and with various copper salts at 1 MPa

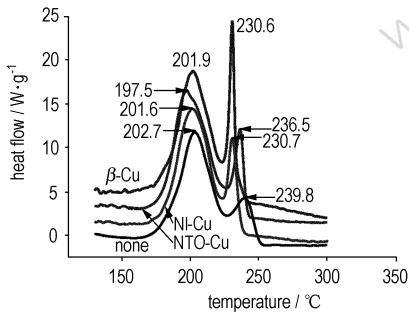


图2 空白配方和含铜盐推进剂 PDSC 曲线(5 MPa)

Fig. 2 PDSC curves of the propellants without catalyst and with various copper salts at 5 MPa

3.2.2 压强对 RDX-CMDB 推进剂热分解的影响

从表 2 可看出,压强对 RDX-CMDB 推进剂的热分解有明显影响,以 NTO-Cu 和 NI-Cu 为例研究了压强对 RDX-CMDB 推进剂热分解 PDSC 曲线的影响结果,见图 3 和图 4。

由图 3 和图 4 可知,随着压强的增大,含铜盐的高能无烟 CMDB 推进剂的第一个分解峰温 T_{p1} 和第二个分解峰温 T_{p2} 也同样呈降低趋势。含 NTO-Cu 推进剂的 T_{p1} 值由 201.6 °C (1 MPa) 降低到 196.9 °C (10 MPa), T_{p2} 值由 236.8 °C (1 MPa) 降低到 235.5 °C (10 MPa); 含 NI-Cu 的推进剂 T_{p1} 值由 204.1 °C (1 MPa) 降低到 201.0 °C (10 MPa), T_{p2} 值由 230.9 °C (1 MPa) 降低到 228.6 °C (10 MPa)。同时,三种有机铜盐的分解峰总面积 ΔH_d 和热分解特征量 $\Delta H_d/\Delta T$, 在 1~7 MPa 随压强的升高而增大,但在 10 MPa 压强下有所降低,有机铜盐在较低压强范围内(1~7 MPa) 随压强的升高,可促进 RDX-CMDB 推进剂的热分解,而在较高压强下(10 MPa) 则抑制该类推进剂的热分解,这与以上燃速测试结果一致。

以上结果表明,1~7 MPa 压强范围内,随压强升

高含有有机铜盐高能无烟 CMDB 推进剂分解温度降低,分解速度加快。这可能是压强增大抑制了 NG 气化同时也抑制了 NG 和 RDX 分解产物的扩散,从而提高了在凝聚相表面的分解产物浓度,自催化反应加速,因此使该推进剂的分解峰向低温方向移动;而在较高压强下(10 MPa) 以上三种有机铜盐的热分解产物可能抑制双基粘合剂体系和 RDX 的热分解,从而使推进剂的热分解速度减慢。

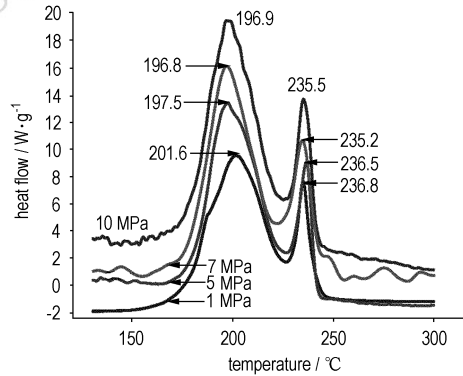


图3 不同压强下含 NTO-Cu 推进剂的 PDSC 曲线

Fig. 3 PDSC curves of the RDX-CMDB propellants with NTO-Cu at different pressures

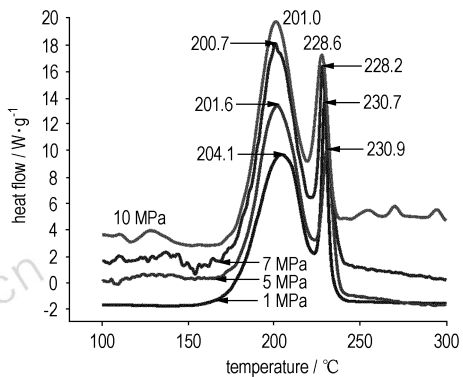


图4 不同压强下含 NI-Cu 推进剂的 PDSC 曲线

Fig. 4 PDSC curves of the RDX-CMDB propellants with NI-Cu at different pressures

3.3 RDX-CMDB 推进剂燃速与 DSC 特征量的相关性

为研究推进剂热分解与燃烧性能之间的关系,预测 RDX-CMDB 推进剂的燃烧参数变化,研究了 RDX-CMDB 推进剂的燃速(u)和 DSC 特征量($\Delta H_d/\Delta T$)之间的相关性。表 1 和表 2 的结果表明, u 与 $\Delta H_d/\Delta T$ 均随压强的升高而增大,因此对 u 与 $\Delta H_d/\Delta T$ 进行线性回归分析,结果见表 3。

表 3 结果表明,在 1~10 MPa 压强范围内,RDX-CMDB 推进剂的燃速与 DSC 特征量 $\Delta H_d/\Delta T$ 都有较好

的线性关系。理论与大量实验均表明推进剂燃速与推进剂凝聚相反应有关,而 $\Delta H_d/\Delta T$ 可以反映推进剂的凝聚相分解速度,因此,在高压无烟改性双基体系中,可认为燃速与 DSC 特征量 $\Delta H_d/\Delta T$ 线性相关。

表 3 燃速 u 与 $\Delta H_d/\Delta T$ 的线性回归结果

Table 3 Results of linear regression of burning rate u and $\Delta H_d/\Delta T$

catalyst	regression equations	correlation coefficient
none	$u = 0.4384(\Delta H_d/\Delta T) - 12.437$	0.9904
β -Cu	$u = 0.3467(\Delta H_d/\Delta T) - 11.415$	0.9877
NTO-Cu	$u = 0.707(\Delta H_d/\Delta T) - 25.37$	0.9889
NI-Cu	$u = 0.5717(\Delta H_d/\Delta T) - 20.041$	0.9705

4 结论

(1) NTO-Cu、NI-Cu 和 β -Cu 可将 1~7 MPa 压强范围内 RDX-CMDB 推进剂的平均燃速分别提高 35.88%、48.25% 和 56.53%, 三种铜盐均可降低 1~10 MPa 压强范围内 RDX-CMDB 推进剂的压强指数。

(2) 压强升高使 RDX-CMDB 推进剂分解温度降低,分解速度加快;有机铜盐燃烧催化剂 β -Cu、NTO-Cu 和 NI-Cu 改变了 RDX 的热分解历程使该类推进剂的燃烧性能得到改善。

(3) 在 RDX-CMDB 推进剂体系中,1~10 MPa 压强下的燃速与 DSC 特征量 $\Delta H_d/\Delta T$ 是线性相关的,相关系数均大于 0.97。

参考文献:

- [1] 李上文,孟燮铨,张蕊娥. 硝酸无烟改性双基推进剂燃烧性能调节和控制规律初探[J]. 推进技术,1995(3): 63-69.
LI Shang-wen, MENG Xie-quan, ZHANG Rui-e. A research on combustion properties adjustment and control for smokeless nitramine propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1995(3): 63-69.
- [2] 阴翠梅,刘子如,孔阳辉,等. 固体推进剂热分解的高压 DSC 特征量[J]. 含能材料,1998,6(4): 173-177.
YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, KONG Yang-hui, et al. Characteristic values on high pressure dsc curves from thermal decomposition of solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998,6(4): 173-177.
- [3] 任晓宁,李笑江,刘子如,等. RDX-CMDB 推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. 含能材料,2007,15(1): 47-49.
REN Xiao-ning, LI Xiao-jiang, LIU Zi-ru, et al. Correlation between thermal decomposition at high pressure and combustion property for RDX-CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007,15(1): 47-49.
- [4] 王宁飞,刘子如,汪亮. 催化硝酸推进剂的高压热分解及燃烧性能[J]. 推进技术,2000,21(6): 74-78.
WANG Ning-fei, LIU Zi-ru, WANG Liang. High pressure thermal decomposition behavior and relation to burning rate of catalyzed nitrate propellant[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000,21(6): 74-78.
- [5] 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(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 & Propellants*, 2008(2): 49-52.
- [6] 刘所恩,赵风起,李上文,等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性[J]. 火炸药学报,1998(2): 27-29.
LIU Suo-en, ZHAO Feng-qi, LIU Zi-ru, et al. Thermal decomposition characteristics of several main ingredients used in CMDB propellants[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998(2): 27-29.

Effects of Organic Copper Salts on Combustion Characteristics and Thermal Decomposition at High Pressure of RDX-CMDB Propellants

FU Xiao-long, LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, WANG Qiong, WEI Hong-jian, ZHANG La-ying

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The effects of three organic copper salts, such as copper 2,4-dihydroxybenzoate (β -Cu), copper 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate (NTO-Cu) and 2,4-dinitroimidazole copper (NI-Cu) salt on combustion characteristics and thermal decomposition of RDX-CMDB propellants were studied at different pressures. Results show that the effects of organic copper salts on the combustion and thermal decomposition characteristics values of RDX-CMDB propellants are obvious. The three organic copper salts can accelerate the thermal decomposition of RDX-CMDB propellants. β -Cu, NTO-Cu and NI-Cu can move up the first peak temperature about 1-4 °C, and move up the second peak temperature about 5-11 °C of RDX-CMDB propellant. The burning rate and thermal decomposition characteristics values of the RDX-CMDB propellants increase with increasing of pressure. The burning rates of RDX-CMDB propellants are related to the thermal decomposition characteristics values of RDX-CMDB propellants at 1-10 MPa.

Key words: applied chemistry; solid propellant; RDX-CMDB propellant; DSC; combustion characteristic

CLC number: TJ55; O69; V512

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.002