

硝化二乙醇胺对双基推进剂性能的影响

马玉英

(山西太原兴安化学材料厂, 太原 030008)

摘要 吉纳(DINA)对高氮量硝化棉具有良好的溶解和增塑能力, 其爆温比硝化甘油低, 比容比硝化甘油大, 这对制造高能量、低烧蚀的推进剂极为有利。吉纳应用到双基推进剂中, 对推进剂的各种性能均产生了一定的影响; 本文针对这些问题进行了粗浅的分析和研究, 为推进剂配方研制提供了参考数据。

关键词 增塑剂 混合溶剂 能量特性 晶析

1 引言

硝化二乙醇胺是一种炸药, 学名为 N-硝基-二乙醇胺二硝酸酯, 简称为吉纳(DINA), 它作为高能增塑剂已被广泛应用到双基推进剂中。

推进剂是武器发射的能源, 其能量的大小直接影响着武器的推力和机动性。对火箭、导弹等武器用的推进剂而言, 其能量越高, 武器的射程就越远。

提高双基推进剂能量的主要途径是提高硝化棉(NC)的含氮量和硝化甘油(NG)的含量并加入适量高能炸药。由于吉纳具有高能量、低烧蚀、对硝化棉有良好的增塑性能, 已被广泛应用和研究。

吉纳加入到双基推进剂中, 对推进剂的能量、燃烧、工艺性能以及化学安定性等均产生一定的影响。实验结果表明, 在 NC 与 NG 含量一定的前提下, 加入适量吉纳可改善和提高双基推进剂的综合性能。

2 吉纳的主要性能及特点

2.1 能量特性

吉纳的爆炸性能与黑索金相似, 能量与硝化甘油相当, 比容较大, 燃温较低, 常常被用来制造高能低烧蚀的推进剂^[1]。吉纳与硝化甘油能量示性数对比见表 1。

表 1 能量示性数比较

Table 1 Comparison of energy characteristics

名称	爆热 $Q_v/(kJ/kg)$	比容 $V/(l/kg)$	密度 $\rho/(g/cm^3)$	爆温 $T/(K)$
DINA	5225	930	1.67	3500
NG	6192	716	1.60	4600

2.2 对硝化棉的溶解性能

在高温下,吉纳对硝化棉特别是对高氮量的硝化棉具有良好的溶塑能力,它们能互相混溶,因此在采用高氮量硝化棉的双基推进剂中,采用吉纳作为增塑剂,改善了硝化棉的溶解状态,从而改善了药料的流变性能。

2.3 水溶性及与硝化甘油的互溶性

吉纳在常温下难溶于水,它在水中的溶解度随温度的升高而增加(表2)。由于吉纳在水中的溶解度不大,故可采用水中吸收的制药工艺进行吸收药的制备。吉纳能与硝化甘油互溶,它与硝化甘油配制成混合溶剂可改善硝化棉的溶解性质。

表2 吉纳在水中的溶解度

Table 2 Solubility of DINA in water

温度/(℃)	20	25	30	40	60	100
DINA 溶解量/(g/100gH ₂ O)	0.042~0.05	0.053~0.068	0.129~0.14	0.27	1.0	

2.4 热安定性

吉纳的热安定性很好,在160℃才开始显著分解,180℃分解剧烈,72℃阿贝尔试验值可达60min,根据这一特点,含吉纳的双基推进剂可以在较高温度下进行加工成型,以满足不同武器对装药的要求。

3 吉纳在双基推进剂中应用的实验研究

3.1 对推进剂能量特性的影响

由于吉纳本身的爆热较高,比容较大,氧平衡适中,所以它在双基推进剂中,不仅起增塑作用,而且还提供能量。一般每增加吉纳1%,可使比冲(I_{sp})增加2~4N·s/kg,比容增加1L/kg(表3)。

表3 吉纳含量对推进剂能量特性的影响

Table 3 Effect of DINA content on propellant energy characteristics

DINA/(\%)	12	13	14	15	16
$I_{\text{sp}}/(N \cdot s/kg)$	2248	2250	2254	2256	2259
$Q_v/(kJ/kg)$	5522	5534	5551	5564	5576
$V_1/(L/kg)$	843	844	844	845	845
$T/(K)$	3429	3437	3443	3450	3455

3.2 增塑作用

提高硝化棉的含氮量及硝化甘油的含量,均可提高双基推进剂的能量,但这两种途径都受到一定的限制,因为对于硝化甘油来讲,它只能溶解含氮量为11.8~12.1%的硝化棉,硝化棉含氮量再提高就需要加入增塑剂,才能改善硝化棉的溶解性能,因此吉纳的增塑作用就显得十分重要。另一方面硝化甘油的含量也不能无限制增加,因为硝化棉与硝化甘油属于部分互溶的真溶液,它们相互溶解平衡条件是服从相律的^[2]。从相律图^[2](图1)

看出,当硝化甘油含量在25~30%时,硝化棉与硝化甘油能在较大温度范围内互溶形成的是I区相,如果硝化甘油含量再增加,即有两相产生,当温度降低时就有硝化甘油析出,因此硝化甘油的含量一般不大于40%。图1中,I区为NC溶解于NG中;II区为互不溶区;IV区为互溶区。

为了分析吉纳的增塑作用,引进了溶度参数 δ 。当硝化棉(含氮量13%)的溶度参数($\delta_2=10.7$)与硝化甘油和吉纳组成的混合溶剂的溶度参数 $\delta_{\text{混}}$ 愈接近时,它们相互溶解能力愈强,所以当吉纳取代部分硝化甘油后,组成的DINA-NG混合溶剂,改善了高氮量硝化棉的溶解状况,当 δ_2 与 $\delta_{\text{混}}$ 差值小于2时,属于互溶范围。吉纳取代部分硝化甘油后,其溶度参数值见表4。

表4 NC、NG、DINA的溶度参数
Table 4 NC, NG and DINA solubility parameters

溶剂	$\delta_{\text{混}}$	$\Delta\delta = \delta_{\text{混}} - \delta_2$	溶解情况
20%DINA+20%NG	12.3	1.60	良好
15%DINA+25%NG	12.05	1.35	良好
10%DINA+30%NG	11.80	1.10	良好
5%DINA+35%NG	11.60	0.90	良好

从表4可看出,当吉纳取代部分硝化甘油后,形成了低共熔混合物,改善了药料的流变性,对推进剂的加工制造极为有利。

3.3 对推进剂燃烧性能的影响

由于吉纳本身的燃速低(表5),吉纳在推进剂含量越高,推进剂的燃速就越低(表6),因此吉纳在双基推进剂中起降速作用^[3]。

表5 NC、NG、DINA的燃速
Table 5 The burning rate of NC, NG and DINA

名称	NG	NC	DINA
燃速/(mm/s)	42.11	19.88	6.11

表6 DINA含量对推进剂燃速的影响

Table 6 Effect of DINA content on propellant burning rate

DINA/(%)	0	5	10	15
推进剂燃速/(mm/s)	10.28	9.82	9.39	8.98

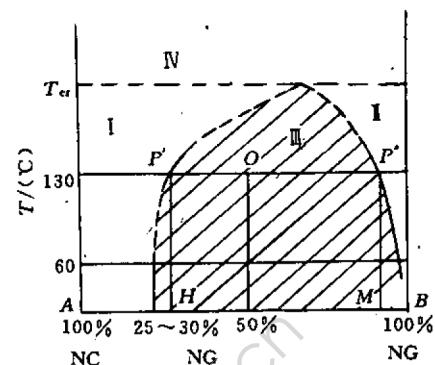


图1 NC/NG的相律图
Fig. 1 NC/NG phase diagram

3.4 降低了药料的机械感度

因为吉纳的机械感度比硝化甘油低,因此当吉纳取代部分硝化甘油后,降低了药料的机械感度,这对推进剂的安全生产是十分有利的^[3](表7)。

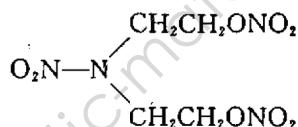
表7 DINA含量对推进剂摩擦感度的影响

Table 7 Effect of DINA content on friction sensitivity

组分/(%)		80℃摩擦感度/ (%)
DINA	NG	
6	36	40
7	35	32
8	34	28
9	33	24

3.5 对推进剂化学安定性的影响

在进行120℃压力法安定度试验时发现,吉纳取代硝甘含量越多,推进剂化学安定性越好^[4]。这是因为吉纳的分子结构



中的 $-\text{ONO}_2$ 基受 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的影响变得不活泼了,且因吉纳本身的热分解速度低于硝化甘油的缘故(表8)。

表8 压力法安定度试验结果

Table 8 Chemical stability obtained from manometric test

NG/(%)	DINA/(%)	曲线拐点/(min)	曲线斜率/(Pa/min)
27	13	68	66.7
30	10	18	146.7
35	5	无	417.3

3.6 晶析问题

吉纳能与高氮量的硝化棉互溶,但它们的混溶性受温度影响较大,因为吉纳的熔点较低(49.5~51.5℃),当温度高于吉纳熔点时,它们可以任意比互溶,但当温度降至室温以下时,吉纳在硝化棉中的溶解度就降到24.5%左右,当含量超过一定值时,多余的吉纳就会晶析出来^[1]。因此在推进剂配方中,吉纳含量以不超过18%为宜(表9、图2)。图2中, A 为火药加工温度80℃; A' 为火药加工后温度下降到室温(20~25℃); E 为吉纳析出后达到的平衡点。

表9 不同温度下吉纳在硝化棉中的溶解度

Table 9 Solubility of DINA in NC at different temperature

温度/(℃)	25	30	35	40	45	50	>51
DINA/(%)	24.5	27.5	31.0	35.5	43.0	>55.0	∞
DINA/NC	0.325	0.385	0.450	0.550	0.75	>1.2	∞

注: 硝化棉含氮量为 12.6%。

4 结 论

4.1 吉纳作为高能增塑剂加入到推进剂中,不仅改善了高氮量硝化棉的溶解性能,有利于药料的塑化成型,而且它本身也是能量来源;由于其爆热较大,燃温比硝化甘油低,比容比硝化甘油大,因此它是制造高能量低烧蚀推进剂的理想组分之一。当它取代部分硝化甘油后,可以改善推进剂的化学安定性并降低其机械敏感度,这对保证推进剂的安全生产和延长贮存寿命是有利的。

4.2 由于吉纳的熔点较低(49.5~51.5℃),所以含吉纳的推进剂药料一般比较软,其工艺温度应低于一般双基药,同时吉纳在贮存过程中易受温度变化的影响而产生晶析。因此,应适当控制吉纳在推进剂中的含量,以不超过 18% 为宜。

一般含吉纳的推进剂其力学性能要差些,特别是在高温下抗拉强度较低。因此今后对含吉纳推进剂的综合性能仍需作进一步研究。

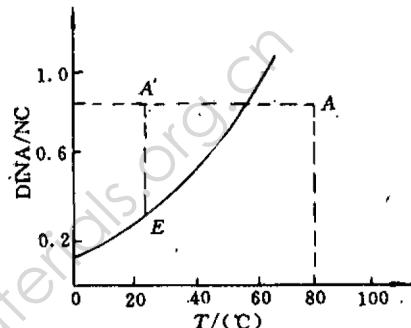


图 2 DINA/NC 与温度的关系

Fig. 2 Relationship between DINA/NC ratio and temperatures

参 考 文 献

- 1 陈舒林. 火药设计与制造. 北京: 兵器工业出版社, 1984.
- 2 孙维申等. 固体火箭发动机原理. 北京理工大学, 1981.
- 3 马玉英. GR-35 火药降低感度试验小结. 山西省兵工学会年会, 太原, 1986.
- 4 马玉英. 浅谈双基推进剂化学安定性与贮存. 中国兵工学会火炸药专业委员会第四届学术年会, 北京, 1994.

EFFECT OF DINA ON THE PERFORMANCE OF DOUBLE BASE PROPELLANT

Ma Yuying

(Xing'an Chemical Material Factory, Taiyuan 030008)

ABSTRACT N-Nitrodihydroxyethyl dinitrate(DINA) is a useful energetic plasticizer in double base(DB) propellant, which is beneficial to energy increase and ablation reduction, due to its advantages over nitroglycerin(NG) such as the high capability to solve and plasticize the high nitrogen content nitrocellulose(NC) and larger specific volume. In this paper the effects of these factors on the formulation and properties of DB propellant are analyzed and discussed, and some data would be useful for the research and manufacture thereof.

KEYWORDS plasticizer, mixture solvent, energy characteristics, bloom.