

文章编号: 1006-9941(2011)02-0229-03

密封性对 GATo-3 推进剂贮存安全影响

常文平¹, 江劲勇², 路桂娥², 杜仕国¹, 廖静林¹

(1. 军械工程学院, 河北 石家庄 050003; 2. 军械技术研究所, 河北 石家庄 050003)

摘要: 采用热加速老化实验, 在 55, 65, 75 °C 密封与半密封条件下对 GATo-3 推进剂进行寿命加速, 获取不同贮存条件下不同贮存寿命的试验样品。利用气相色谱(GC)和微热量计研究了密封性对 GATo 推进剂贮存安全性影响。结果表明: 由于安定剂间苯二酚(Res)升华、H⁺ 的催化和密封压力的作用不同, 密封性对该推进剂贮存安全的影响规律不同。55 °C 密封条件样品中安定剂 Res 较稳定, 利于推进剂的安全贮存, 65 °C 密封条件下易加速推进剂样品的热分解, 不利于推进剂的贮存。微量热法研究结果进一步验证了密封压力可加速该推进剂的热分解。

关键词: 有机化学; 密封性; 密封压力; 热分解; 贮存安全

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.024

1 引言

GATo 推进剂是我国自行研制的改性双基推进剂, 该推进剂的燃速、比冲较高, 但化学安定性较差, 经研究发现, 该推进剂在贮存初期安定性下降较快, 其原因分析可能是由于安定剂间苯二酚(Res)升华, 致使推进剂安定性下降较快^[1]。因此, 密封性对该推进剂的贮存可能存在某种影响, 为此, 本课题组研究了密封性对该推进剂贮存安全的影响。通过热加速老化试验, 获取密封与半密封条件下, 不同贮存寿命的试验样品; 运用气相色谱仪测定样品中的安定剂含量, 并利用微热量计定性研究了密封压力对该推进剂热分解的影响。

2 试验

2.1 试验药品

GATo 推进剂, 主要组分: 硝化棉、硝化甘油、高氯酸铵、铝粉、间苯二酚等, 245 厂。

2.2 试验设备

加速老化试验箱, 上海欧锐设备厂; T-4 型提取器, 上海洪纪仪器设备厂; Agilent 6890N 气相色谱仪, 安捷伦科技公司; RD496-II 型微热量计, 上海欧锐设备厂。

收稿日期: 2010-03-23; 修回日期: 2010-04-28

作者简介: 常文平(1982-), 男, 博士, 主要从事弹药贮存安全性与可靠性研究。e-mail: nuanyangqing@163.com

2.3 试验方法

(1) 热加速老化试验。密封方式采用密封和半密封。半密封状态参考 GJB770A-97 方法 506.1 热加速专用试管的规格。温度选用 55、65 和 75 °C。

(2) 安定剂成分的提取。提取温度为 50 °C, 提取时间为 90 min, 蒸发溶剂的水浴温度为 40 °C。

(3) 气相色谱试验。依据 TBB194-2004 进行, 试验发现 NG 影响 Res 的出峰时间和峰面积, 因此配制标准样品时加入 NG^[2]。

(4) 微量热试验。定性研究密封压力对推进剂热分解的影响, 用酒精喷灯将相同重量的试验样品密封于不同体积的试管内, 采用微热量计测量推进剂的热分解过程, 记录热流曲线^[3]。密封体积分别为 1.8、1.2 和 0.8 mL; 试验药量为 10 mg; 试验起始温度 65 °C; 升温速率为 4 °C·h⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 气相色谱分析

通过气相色谱测定加速老化试验所得老化样品的安定剂 Res 含量, 并参照文献[4]利用 Origin 软件对试验数据进行处理, 其结果见图 1~图 3。

从图 1 可以看出: 半密封条件下 Res 含量的下降速率和幅度均快于密封条件下的。分析原因认为, 密封条件下升华的 Res 无法向外界扩散, 导致瓶内 Res 浓度增大, 根据扩散原理, Res 因此不易再挥发, 最终升华达到平衡。

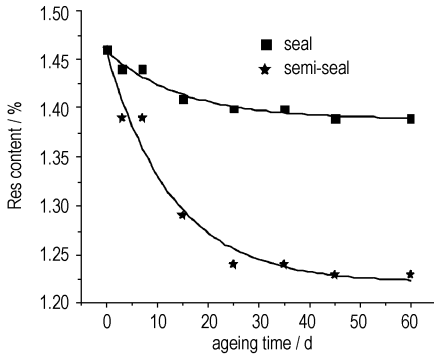


图 1 55 °C 下老化样品 Res 含量随老化时间的变化
 Fig. 1 The change of resorcinol (Res) content of aging samples with ageing time at 55 °C

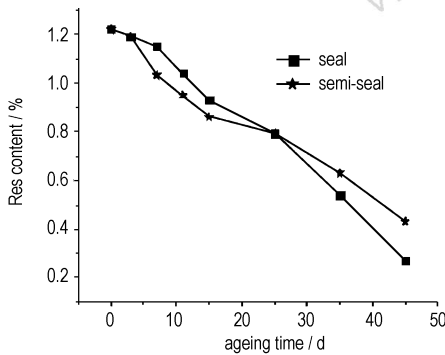


图 2 65 °C 下老化样品 Res 含量随老化时间的变化
 Fig. 2 The change of Res content of aging samples with ageing time at 65 °C

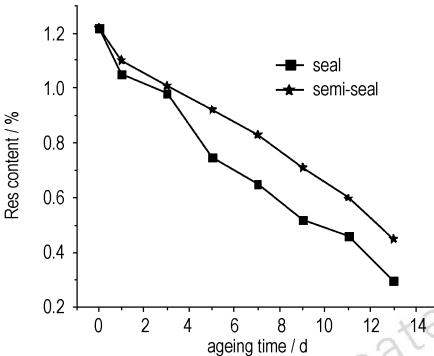


图 3 75 °C 下老化样品 Res 含量随老化时间的变化
 Fig. 3 The change of Res content of aging samples with ageing time at 75 °C

图 2 可见,老化初期(前 25 天),密封条件下 Res 含量的下降速度和幅度慢于半密封条件,而后期(25 天之后),前者 Res 含量的下降速度反而快于后者。这是由于 Res 的升华和样品的加速热分解。初期,热分解速度较慢,Res 的升华使 Res 含量下降,半密封条件下下降速度较密封条件要快;而后期,密封中的样品开始加速热分解,加大了 Res 的消耗,因此 Res 的下降速度明显

加快。样品的加速热分解原因是:(1) H^+ 的催化作用。试验中发现,密封的广口瓶壁上有液滴出现,说明样品中含有微量水,热分解放出的 NO_2 和 NO 遇到水分,生成 HNO_3 和 HNO_2 ,这时 H^+ 对样品的分解起催化作用,导致产生了更多的热分解产物,加大了安定剂 Res 的消耗;(2) 密封压力的影响。密封条件下随着老化时间的延长,样品中易挥发物挥发量的增大以及热分解气体的增加,导致广口瓶内密封压力增大, NO_2 等氮氧化物热分解气体不易逸出样品表面,加大了安定剂 Res 的消耗。

从图 3 可以看出,密封条件下 Res 含量的下降速度自开始就快于半密封条件,可见,75 °C 密封样品的热分解速度自开始就快于半密封条件下的,原因也是 H^+ 的催化以及密封压力的作用。

以上结果显示不同贮存条件下,密封性对该推进剂贮存安全的影响也不同。

3.2 微量热分析

为了进一步验证密封压力会加速该推进剂的热分解,采用微量热计进行了定性研究。样品热流曲线见图 4。根据热流曲线,得出样品热分解相关数据,见表 1。

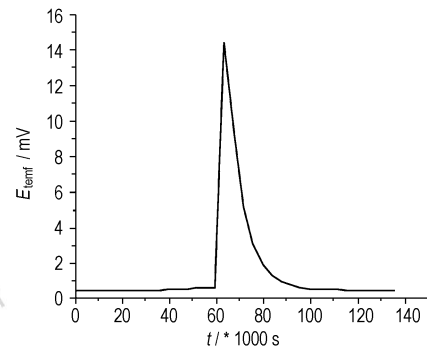


图 4 样品的热流曲线
 Fig. 4 Heat flow curve of sample

表 1 样品热流曲线的特征数据

Table 1 Characteristic data of heat flow values of sample

V/mL	m/mg	t_0 /min	T_0 /°C	t_p /min	T_p /°C
non-seal	10.1	1080.3	137.7	1091	138.4
1.8	10.1	1066.7	136.7	1077	137.4
1.2	9.9	1053.3	135.9	1064.2	137.6
0.8	10.2	1050.5	135.7	1060.6	136.4

Note: V, sealing capability; m, mass of the sample; t_0 , initial accelerating decomposition time; T_0 , initial accelerating decomposition temperature; t_p , time corresponding to maximum decomposition rate; T_p , temperature corresponding to maximum decomposition rate.

由表 1 可见,密封体积越小,样品开始加速热分解温度 T_0 就越低。其原因是,相同重量的试验样品在仪器升温速率相同的情况下,随着玻璃试管密封体积的减小,试管内压力增大的速度和幅度也会随之增加,加剧了 NO_2 自催化作用,降低了 T_0 。

4 结 论

(1) 不同温度下,密封性对该推进剂贮存安全的影响规律不同,即:温度较低时($\leq 55\text{ }^\circ\text{C}$),密封条件下安定剂 Res 含量比较稳定,有利于推进剂的长期安全贮存;温度较高时($\geq 65\text{ }^\circ\text{C}$),热分解比较明显,密封中的样品易加速热分解,其原因主要是由 H^+ 的催化作用和密封压力的作用。

(2) 对于装有此种推进剂的火箭弹,应定期检测发动机的密封性。另外,对于储存该弹的弹药库,尤其是地面库,应控制库房温度,防止推进剂热分解加速。

参考文献:

- [1] 江劲勇,路桂娥,苏振中,等. 新型固体推进剂改铵铜-3 安全贮存寿命研究[J]. 含能材料,2004(增刊): 296-298.
JIANG Jin-yong, LU Gui-e, SU Zhen-zhong, et al. Research on safe storage life of new solid propellant GATo-3[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 296-298.
- [2] TBB194-2004. 火药性能试验方法,双基发射药二苯胺含量测定气相色谱法[S].
- [3] 张军,路桂娥,曹宏安,等. 微量热法研究环境湿度对新型改性双基推进剂热分解影响[J]. 火炸药学报,2008,31(4): 82-84.
ZHANG Jun, LU Gui-e, CAO Hong-an, et al. Influence of environmental humidity on the thermal decomposition of one new type propellant by microcalorimeter[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 82-84.
- [4] Manfred A Bohn. Prediction of in-service time period of three differently stabilized single base propellants[J]. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 2009, 34: 252-266.
- [5] WEI Zhi-xian, CHI Ying-nan, HU Chang-wen. Combustion synthesis and catalytic activity of LaCoO_3 for HMX thermal decomposition[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 394-399.

Influence of Tightness on Storage Stability of GATo-3 Propellant

CHANG Wen-ping¹, JIANG Jin-yong², LU Gui-e², DU Shi-guo¹, LIAO Jing-lin¹

(1. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 2. Ordnance Technical Research Institute, Shijiazhuang 050003, China)

Abstract: The influence of tightness on the storage stability of GATo-3 propellant was studied by ageing test, gas phase chromatography (GC) and microcalorimeter. The influence rules of tightness on the storage stability of GATo propellant at $55\text{ }^\circ\text{C}$, $65\text{ }^\circ\text{C}$ and $75\text{ }^\circ\text{C}$ are different, which is caused by sublimation of resorcinol (Res), catalysis of H^+ and sealing pressure. Sealing pressure accelerates the thermal decomposition of GATo propellant, which is proved by microcalorimeter.

Key words: organic chemistry; sealing; sealing pressure; thermal decomposition; storage security

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.02.024