

文章编号: 1006-9941(2014)02-0256-03

含 TNAD 改性双基推进剂的燃烧性能和热行为

李丽¹, 严启龙², 齐晓飞¹, 蔚红建¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 捷克帕尔杜比采大学含能材料研究所, 帕尔杜比采 53210)

摘要: 用燃速测试法和高压差示扫描量热 (PDSC) 法研究了含 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂萘烷 (TNAD) 改性双基推进剂的燃烧性能和热行为。结果表明,用等质量的 TNAD 替代黑索今 (RDX), 在 9~22 MPa 范围内推进剂燃速均明显增加,且增幅均大于 9%,在 9~15 MPa,燃速平均提高约 $3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。燃速压强指数在 9~15 MPa 从 0.26 降至 0.18,但在 17~22 MPa 范围内,燃速压强指数从 0.10 略有升高,为 0.14。PDSC 分析认为,双基组分(硝化棉 NC/硝化甘油 NG)与 TNAD 间存在强烈的相互作用,使二者分解速率加快,放热量增加,利于提高推进剂燃速。

关键词: 物理化学; 1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂萘烷 (TNAD); 改性双基推进剂; 燃烧性能; 热行为

中图分类号: TJ55; O614

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.026

1 引言

新一代战略、战术武器系统要求推进剂具有更高的能量水平和安全性,因此世界各国投入大量的人力、物力开展钝感炸药的合成和应用^[1],以改善推进剂的安全性。1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂萘烷(TNAD)能量与黑索今(RDX)相当,热稳定性好,感度低,是一种具有良好应用前景的钝感炸药^[2]。肖鹤鸣等^[3-4]对该化合物进行了一些基于量子化学计算的分子结构理论研究;Prabhakaran 等^[5]则研究了 TNAD 的等温动力学并初步分析了其热分解机理;严启龙等^[6-7]在此基础上采用高压差示扫描量热(PDSC)、热重分析法(TGA)、红外光谱法(FT-IR)和热重质谱(TG/MS)联用技术研究了 TNAD 的催化热分解过程,提出了其可能的热分解机理,并对该化合物与推进剂常用组分的相容性开展了相关研究。但至今未见将 TNAD 应用于固体推进剂的相关报道。

为考察 TNAD 对推进剂燃烧性能的影响,选取一成熟的 RDX 基改性双基推进剂作为基础配方体系,用 TNAD 替代组分中的 RDX,对比 R-MDB、T-MDB 推进剂燃烧性能及热分析结果,研究 TNAD 替代 RDX 后对推进剂燃烧性能的影响,并利用 PDSC 分析影响产生的机理,为 TNAD 在推进剂的应用奠定基础。

收稿日期: 2013-05-13; 修回日期: 2013-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助(21173163)

作者简介: 李丽(1968-),女,高级工程师,主要从事火炸药性能研究及项目管理研究。e-mail: 253156115@qq.com

2 实验部分

2.1 推进剂配方及样品制备

R-MDB: 双基组分(57.0%)、RDX(35.0%)、燃烧催化剂及其它功能助剂(8.0%); T-MDB: 双基组分(57.0%)、TNAD(35.0%)、燃烧催化剂及其它功能助剂(8.0%)。

推进剂样品采用淤浆浇铸工艺制备。将推进剂各组分在 2 L 行星式捏合机中捏合 1 h,出料后 70 °C 固化 72 h,退模。

2.2 实验过程

将推进剂样品制成 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 °C 测定燃速,测试方法参照 GJB770B-2005 方法 706.1。

将 0.8~1.0 mg 推进剂样品在 NETHUS DSC-204 HP 高压差示扫描量热仪中进行试验,静态氮气氛;压力: 0.1,2 MPa;温度范围: 25~450 °C;升温速率: 10 °C·min⁻¹;试样皿为铝盘。

3 结果与讨论

3.1 推进剂的燃烧性能

选择一种含 RDX 的改性双基推进剂作为推进剂基础配方体系,用 TNAD 替代其中的 RDX,在 9~22 MPa 对推进剂燃速进行测定,并计算各压强段的压强指数,结果如表 1 所示。

由表 1 可见,用 TNAD 替代 RDX 后,推进剂燃速在

所测压强范围普遍提高,增幅均大于 9%,其中 9, 12 MPa 下推进剂的燃速提高了 3.67, 3.35 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 随着压强的升高,推进剂燃速提高的幅度有所降低。9~15 MPa 区间的压强指数由 0.26 降低至 0.18,同时,由于 22 MPa 时燃速增幅较 17~19 MPa 略有提高,使得 17~22 MPa 的压强指数略有增高,由 0.10 升高 0.14。结果表明, TNAD 的引入可提高推进剂的燃速,

中低压下(9~15 MPa)的燃速提高较为明显,且该压强范围内压强指数有所降低。

一般而言,固体推进剂的燃烧可分为凝聚相反应区和气相反应区两个区域,而凝聚相反应是推进剂燃烧的前提,在一定程度上决定了推进剂的燃烧性能^[8]。因此,本研究通过 PDSC 研究推进剂的凝聚相热分解特性,以揭示 TNAD 对推进剂燃烧性能的影响机理。

表 1 推进剂的燃烧性能

Table 1 Combustion performance of propellants

propellant	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$						pressure exponent	
	9 MPa	12 MPa	15 MPa	17 MPa	19 MPa	22 MPa	9~15 MPa	17~22 MPa
T-MDB	29.01	30.90	31.85	31.95	32.15	33.11	0.18	0.14
R-MDB	25.34	27.55	29.04	29.41	29.47	30.15	0.26	0.10
increase/%	15	12	10	9	9	10		

Note: u is burning rate.

3.2 推进剂的热分解特性

3.2.1 不同压强下 TNAD 和 T-MDB 推进剂的热分解特性

TNAD 及 T-MDB 推进剂在 0.1, 2 MPa 下的 PDSC 曲线见图 1。

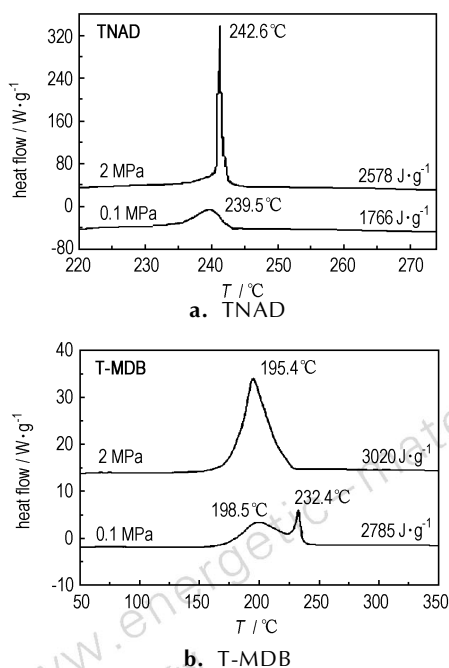


图 1 TNAD 和 T-MDB 在 0.1, 2 MPa 下的 PDSC 曲线

Fig. 1 PDSC curves of TNAD and T-MDB at 0.1 MPa and 2 MPa

从图 1a 可以看出, TNAD 单质在 0.1 MPa 下在 239.5 $^{\circ}\text{C}$ 处出现一个强的放热峰, 且随着压强升高至 2 MPa, 放热量由 1766 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大至 2578 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$,

PDSC 曲线呈陡峭的尖峰, 且其峰温向高温移动。原因可能是压强升高后, 气体产物之间以及气体产物与凝聚相之间的二次放热反应增强, 分解放热量随着增大, 放热时间相应延长, 使分解峰温后移。此外, 无论 0.1 MPa 还是 2 MPa 下都没有出现明显的熔融吸热峰, 表明 TNAD 的分解属于固相分解。

相比之下, 压强对含 TNAD 推进剂热分解的影响更为显著(图 1b)。0.1 MPa 下 T-MDB 推进剂有两个分解放热峰, 第一个峰为双基组分(纤维/硝化甘油, NC/NG)分解放热所致, 而第二个峰的峰温位置与 TNAD 常压下的分解峰温位置相近, 提前了 7 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 表明双基组分的热分解产物对 TNAD 热分解有促进作用。压强升高后, NG 的挥发量减少, 参与分解的量增大, 一方面使放热量增加, TNAD 更加容易分解; 另一方面双基组分的热分解产物量也增加, 对 TNAD 热分解的促进作用增强。这两方面的共同作用使 TNAD 的分解峰温提前并与双基组分的分解峰叠合在一起。

3.2.2 2 MPa 下 T-MDB 推进剂和 R-MDB 推进剂的热分解特性

T-MDB 推进剂和 R-MDB 推进剂在 2 MPa 下的 PDSC 曲线见图 2。

从图 2 可以看出, R-MDB 推进剂的 PDSC 曲线有 2 个主放热分解峰, 分别对应双基组分和 RDX 的放热分解。由于双基组分和 RDX 单质的热分解放热峰峰温为 210, 240 $^{\circ}\text{C}$ 左右^[8], 而它们在 R-MDB 推进剂 PDSC 曲线对应的峰温为 204 $^{\circ}\text{C}$ 和 235 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 分别提前了 6, 5 $^{\circ}\text{C}$, 表明双基组分和 RDX 存在一定程度的相互作用, 使二者的凝聚相热分解有所提前。而 T-MDB 推进

剂 PDSC 曲线的叠合放热分解峰, 其峰温 (195 °C 左右) 比双基组分 (210 °C) 和 TNAD (242.6 °C) 分别提前了 15 °C 和 47 °C 左右。表明 TNAD 取代 RDX 后, 不仅自身的热分解速率加快, 而且 TNAD 的分解产物对双基组分热分解的促进作用更强, 使推进剂的凝聚相热分解放热趋于集中, 进而有利于推进剂燃速提高。

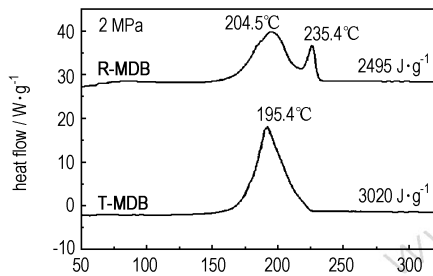


图 2 R-MDB 和 T-MDB 在 2 MPa 下的 PDSC 曲线
Fig. 2 PDSC curves of R-MDB and T-MDB at 2 MPa

在同等条件下, TNAD 单质的热分解放热量 ($1766 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 与 RDX ($1748 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) 相当。但比较图 2 中的热分解放热量可知, T-MDB 推进剂的 $3020 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 明显高于 R-MDB 推进剂的 $2495 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其原因可能是 TNAD 的引入在促进双基组分热分解的同时, 其分解产物也加深了 TNAD 自身的反应程度, 使得热分解热量充分释放, 导致较多的热量反馈至燃烧表面, 这可能是 TNAD 燃速较高的原因之一。

4 结 论

(1) 用 TNAD 替代改性双基推进剂中的 RDX, 推进剂燃速在 9 ~ 12 MPa 下推进剂的燃速提高了 $3.67 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $3.35 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$; 燃速压强指数在 9 ~ 15 MPa 区间内由 0.26 降低至 0.18。

(2) 双基组分对 TNAD 的热分解具有促进作用,

使其热分解反应提前进行, 热分解峰温较单质 TNAD 在 2 MPa 下提前了 47 °C 左右。

(3) 与 RDX 相比, TNAD 对双基组分热分解的促进作用更强, 且自身的热分解反应程度也被加深, T-MDB 推进剂的热分解放热量为 $3020 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 明显高于 R-MDB 推进剂的 $2495 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 张志忠, 王伯周, 姬月萍, 等. 部分新型高能密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(4): 93-97, 101. ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials (HEDM)[J]. *Chinese Journal Of Explosives & Propellants*, 2008, 31(4): 93-97, 101.
- [2] 严启龙, 李笑江, 王晗, 等. 四硝基并哌嗪的研究进展及在推进剂中的应用前景[J]. 飞航导弹, 2007(9): 52-55. YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Reasearch progress and application prospect of TNAD[J]. *Winged Missiles Journal*, 2007(9): 52-55.
- [3] Ling Qiu, He-Ming Xiao, Wei-Hua Zhu, et al. Ab Initio and Molecular Dynamics Studies of Crystalline TNAD (trans-1,4,5,8-Tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin)[J]. *J Phys Chem*, 110(22), 10651-10661, 2006.
- [4] Ling Qiu, He-Ming Xiao, Xue-Hai Ju, et al. Theoretical study of the structures and properties of cyclic nitramines: Tetranitrotetraazadecalin (TNAD) and its isomers[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 105(1): 48-56, 2005.
- [5] Prabhakaran K V, Bhide N M, Kurian E M. Spectroscopic and thermal studies on 1,4,5,8-tetranitrotetraazadecalin (TNAD)[J]. *Thermochem Acta*, 1995, 249, 249-258.
- [6] YAN Q L, LI X J, ZHANG L Y, et al. Compatibility study of trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD) with some energetic components and inert materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2-3): 529-534.
- [7] YAN Q L, LI X J, CHEN Z Q, et al. Thermal behavior and thermolysis kinetics of the explosive trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD)[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34(4): 357-362.
- [8] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. Liu Zi-ru. *Thermal analysis for energetic materials*[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008.

Combustion Characteristics and Thermal Behavior of Modified Double Base Propellant Containing TNAD

LI Li¹, YAN Qi-long², QI Xiao-fei¹, YU Hong-jian¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Institute of Energetic Materials, University of Pardubice, Pardubice 53210, Czech Republic)

Abstract: The combustion characteristics and thermal behavior of modified double base propellant containing Trans-1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin (TNAD) were investigated by burning rate test and PDSC. Results show that there was a general increase (greater than 9%) in burning rate when RDX is replaced by TNAD in propellant in the tested pressure range of 9-22 MPa. The pressure exponent in the pressure range of 9-15 MPa decreases from 0.26 to 0.18, but increases from 0.10 to 0.14 when the pressure is above 15 MPa. By analyzing from PDSC data, it is suggested that there is a strong interaction between NC/NG and TNAD, which increase the burning rate of propellant by enhancing the decomposition rate and heat release of the mixed system.

Key words: physical chemistry; 1,4,5,8-tetranitro-1,4,5,8-tetraazadecalin; modified double base propellant; combustion characteristics; thermal behavior

CLC number: TJ55; O614

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.026