

火药用单质炸药的分子结构与火药 燃速压强指数的相关性

宋洪昌

(华东工学院)

摘要 本文根据火药燃速预估研究的初步成果和经验,分析了火药组分中某些单质炸药分子结构与火药燃速、燃速压强指数的相关性。通过对比和归纳,发现低压强指数和高压强指数火药选用的含能添加剂组分的分子结构特征有明显的差异,并显示出明显的规律性,如果将这些规律性和新概念作为火药用原材料分子结构设计或选择的指导原则的一种依据,将有利于实现由化学键特征预估火药的燃烧特性。这对火药基本配方的设计、燃速设计和调节更有指导意义。

关键词 炸药 分子结构 火药燃速 相关性

前 言

火药的化学变化主要有热分解、燃烧、爆轰等形式。这些化学变化形式既有区别又有联系,每一种变化的初始阶段都要发生火药组分分子内化学键的一定程度的断裂。因此,也可以说火药组分分子内化学键的总体结构也就会在很大程度上决定了火药的热分解、燃烧、爆轰等方面的有关性质。资料[1]所提出的火药燃速预估方法,就是从火药的化学结构出发来实现燃速预估的。随着研究工作的深入,将可能开拓一种全新的燃速设计方法,即可从火药组分分子结构设计、化学键的选择、化合物的合成等阶段开始来设计火药的燃烧特性。

本文首先根据火药燃速预估研究的初步成果和经验,分析了一系列火药用单质炸药分子的结构特征,以及它们与火药燃速、压强指数的相关性。通过归纳和对比,发现低压强指数火药和高压强指数火药所选用的含能添加剂的分子结构特征有明显的差异,并显示出一定的规律性。例如,就化合物的化学基团的相对量而言, $-\text{NO}_2$ 基团愈多,愈有利于提高火药的燃速; $-\text{CHO}$ 基团愈多,愈有利于降低火药燃速的压强指数; $\text{N}-\text{NO}_2$ 基团多(同时 $-\text{CH}_2$ 也多的情况下),将会引起火药燃速压强指数在 $40\sim 140\text{MPa}$ 区域内可能大于1.0。另外,就化合物分子整体结构而言,其结构上的多层次性和不对称性,对火药燃速压强指数也有着十分明显的影响。显然,如果将这些规律性和新概念作为火药用原材料(包括粘结剂、增塑剂等)分子结构设计的指导原则,将有利于实现由化学键特征来预估火药的燃烧特性,也将有利于火药配方和燃烧性能优化设计,并为催化燃烧机理及催化剂选择原则和方法的深入研究创造良好的基础。

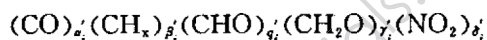
本文还按照所总结的若干原则和燃速预估方法,讨论了高能量密度材料 CL-20 等化合物的结构特点与可能的燃烧特性,并预言了将这种化合物作为火药组分时,对火药燃速和压强指数影响的可能性。计算结果表明,由于 CL-20 分子中具有较多的 N-CH 键,将比 HMX 有更大的优越性,用 CL-20 来制备改性双基推进剂或发射药,可将高能量、高密度与低压强指数的特点统一起来。因此,CL-20 将是未来高能推进剂的理想原材料,深入研究具有笼形构形的高能量密度材料,不仅有利于增加火药的能量也利于改善火药的燃烧性能。

对于燃速预估的原理与方法,已在系列论文中介绍过,有关燃速公式及参数的导出,请参见资料[1]和[2]。

1 硝酸酯分子结构与火药燃速压强指数的相关性

1.1 基本假设和特征参数的定义

假设 1 kg 某单质炸药(记为 A_i)可表示为如下形式:



$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ 是对应于 A_i 的一组数据,下标 i 为组分序号。现定义:

$$\theta_i = \delta_i / (\alpha_i + \beta_i + \gamma_i + \delta_i)$$

1.2 硝酸酯分子结构的特征

θ_i 表征了 A_i 分子结构中 $-\text{NO}_2$ 基团的相对量。表 1 列举了六种硝酸酯的 θ_i 和 q_i' 数据。表 2 列举了不同含氮量硝化棉的 θ_i 和 q_i' 数据,其中 $q_{i0} = q_i' / \delta_i$ 。比较表 1、表 2 的数据,可知,硝化棉的 q_{i0} 是最大的。 q_{i0} 愈大,即表示 A_i 分子中 $-\text{CHO}$ 基团(含类似基团)愈多。

表 1 若干液体硝酸酯的基团结构参数

Table 1 The molecular structure parameters of nitric ester

No	A_i	θ_i	q_i'	q_{i0}
1	EGDN	0.5000	0	0
2	NG	0.5000	4.4	0.3333
3	BTTN	0.4283	4.15	0.3333
4	DEGN	0.3333	0	0
5	TMETN	0.3000	0	0
6	TEGN	0.2857	4.17	0.50

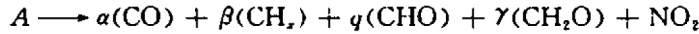
表 2 硝化棉的基团结构参数

Table 2 The molecular structure parameters of nitrocellulose

No	含氮量/(%)	θ_i	q_i'	q_{i0}
1	12.0	0.2742	12.35	1.441
2	12.6	0.2906	12.67	1.407
3	13.0	0.3016	12.86	1.386

1.3 若干液体硝酸酯分子结构与火药燃速压强指数的相关性

设某火药(以 A 表示)在燃烧表面附近的分解具有如下相对形式:



将气相中 NO_2 的摩尔分数记为 $\theta_0(p^*)$, $\theta_0(p^*) = 1/(\alpha + \beta + q + \gamma + 1)$. $\alpha, \beta, q, \gamma, \theta_0(p^*)$ 等的计算方法详见资料[1], 显然, 火药的化学结构中 $-\text{NO}_2$ 基团愈多, $\theta_0(p^*)$ 值愈大。

以表 1 中的六种硝酸酯分别作为主要成分(A_i)制成了一系列双基火药配方, NC/ A_i /DEP/ C_2 /V 56/38/4/1/1。配方组分中, NC 为硝化棉, DEP 为邻苯二甲酸二乙酯, C_2 为 2 号中定剂, V 为凡士林。表 3 给出了计算结果。在本文计算中, 对应的压强均等于特征压强 p^* , 即 9.81MPa。

表 3 计算结果
Table 3 The calculated results

No	A_i	q_{i0}	q	$\theta_0(p^*)$	U	ν	ν_{\min}
1*	EGDN	0	0.7422	0.320	1.13	0.630	0.16
2*	NG	0.33	0.9071	0.320	1.10	0.552	0.04
3*	BTTN	0.33	0.9238	0.302	0.98	0.565	0.02
4*	DEGN	0	0.8356	0.272	0.81	0.643	0.06
5*	TMETN	0	0.7834	0.262	0.75	0.672	0.10
6*	TEGN	0.50	1.1011	0.253	0.63	0.572	-0.26

注: U 为火药燃速, cm/s; ν 为燃速压强指数; ν_{\min} 为压强指数的可调下限值;
EGDN 为硝化乙二醇; NG 为硝化甘油; BTTN 为丁三醇三硝酸酯;
DEGN 为硝化二乙二醇; TMETN 为三羟甲基乙烷三硝酸酯;
TEGN 为硝化三乙二醇。

从表 3 中的计算结果来看, 不难发现, 凡是 θ_0 值大的组分加入火药后, 火药的燃速就较高; 凡是 q_{i0} 值大的组分加入火药后, 火药的燃速压强指数就较低。

1.4 硝化棉分子结构与火药的燃速和压强指数的相关性

表 4 是以 NC 和 DEGN 为主要成分的双基火药的系列配方的计算结果。结果表明, 当 NC 含量下降时, 压强指数明显上升。而且, 当 NC 含量小于 30% 时, ν_{\min} 值将接近或大于 0.30, 这就意味着, 很难利用这个配方作为基础配方来实现平台燃烧。

表 4 计算结果
Table 4 The calculated results

No	NC(%)	q	$\theta_0(p^*)$	U	ν	ν_{\min}
11*	60	0.8245	0.2765	0.85	0.638	0.073
12*	50	0.768	0.2804	0.89	0.693	0.149
13*	40	0.5357	0.2843	0.93	0.749	0.216
11*	30	0.3967	0.2883	0.97	0.806	0.275

2 硝胺化合物分子结构与火药燃速压强指数的相关性

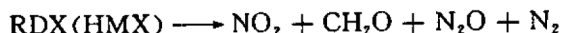
2.1 RDX(HMX)分子结构的特征

在火药中应用的硝胺化合物主要有 RDX、HMX 等, 其分子结构与硝酸酯相比, 主要区别在于:

- 分子结构中引入了 N-NO₂ 键;
- 为环状结构(也有非环状的硝胺);
- 分子结构中没有 -CHO 基团, 也没有性质类似的其它基团。

2.2 RDX(HMX)燃烧初期的分解产物

根据热分解实验和飞行质谱分析等^[3,4], RDX(HMX)的热分解产物主要有 NO₂、CH₂O、N₂O 和 N₂。即:



由此可见, 燃烧初期的分解产物中没有 CHO 自由基。

2.3 RDX(HMX)对火药燃速的影响

由以上的初步分析可知, 当 RDX(HMX)被加入到双基基体中去后, (记 RDX 或 HMX 的含量为 a_H)将会造成如下影响:

- 火药的燃速压强指数 ν 和 ν_{\min} 值均随 a_H 的增加或 q 值的下降而增加。

有关数据见表 5、表 6, 计算结果和实验所得的规律是一致的。

表 5 火药的组成

Table 5 The composition of powder (%)

No	NC	NG	DINA	C ₂	V	RDX
21*	64	28	5	2	1	0
22*	48	28	5	2	1	16
23*	38	28	5	2	1	26

注: DNIA 为硝化乙二醇胺(吉纳), RDX 为黑索金。

表 6 计算结果

Table 6 The calculated results

No	θ_i	U	q	ν	ν_{\min}	ρ_r
21*	0.322	1.09	0.9260	0.541	0.022	1.62
22*	0.302	0.95	0.7808	0.635	0.137	1.64
23*	0.289	0.87	0.678	0.695	0.202	1.66

注: ρ_r 为火药密度, g/cm³。

b. 由于 N₂O 的氧化活性会随其浓度和压强而转变。这样, 对于含硝胺炸药的火药而言, 其燃烧初期产物体系中的氧化性气体就变为多元化了。而且, 问题更严重的是 N₂O 的氧化性是随压强的升高而渐变的。在资料[2]的基础上导出了硝胺发射药的燃速公式及压强指数公式。

$$\begin{cases} U(p) = [16.76 \frac{p}{p_0} \theta_0(p)] / \rho_r \\ \theta_0(p) = \frac{1 + \xi(p) \cdot a_N}{\alpha + \beta + \eta(p) \cdot q + \gamma + 1} \\ \nu(p) = 1 - \nu_1 + \nu_2 \end{cases}$$

式中: p 为压强, MPa; $\xi(p)$ 是描述 N_2O 氧化活性转化率的函数; α_N 为气相中 NO_2 的相对含量; $\eta(p)$ 是描述 CHO 裂解过程的函数; $\nu_1 = 2 \times \frac{qp}{Z_1} \times \frac{\partial \eta(p)}{\partial p}$, $Z_1 = \alpha + \beta + \eta(p) \cdot$

$$q + \gamma + 1, \nu_2 = 2 \times \frac{\alpha_N \cdot p}{1 + \xi(p) \cdot \alpha_N} \times \frac{\xi(p)}{\partial p}$$

表 7 列举了一系列火药配方, 表 8 列举了相应的计算结果。由这些结果不难看出硝胺发射药燃速压强指数的全程曲线的基本特征。

表 7 火药的组成

Table 7 The composition of powder (%)

No	NC	NG	DNT	DOP	C ₂	HMX
24*	60	33.3	2.6	2.17	1.40	0
25*	48	26.64	2.08	2.16	1.12	20
26*	42	23.31	1.82	1.89	0.98	30
27*	36	19.98	1.56	1.62	0.84	40
28*	30	16.65	1.30	1.35	0.70	50
29*	24	13.32	1.04	1.08	0.56	60

注: DNT 为二硝基甲苯, DOP 为邻苯二甲酸二辛酯, HMX 为奥克托金。

表 8 硝胺火药燃速压强指数的计算值

Table 8 The calculated results of pressure exponent of combustion velocity of nitramine propellants

No	$p/(MPa)$										
	1.0	5.0	10	40	70	100	150	200	300	400	500
24*	0.69	0.52	0.52	0.82	0.96	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
25*	0.81	0.72	0.75	0.93	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
26*	0.84	0.78	0.81	1.03	1.06	1.04	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00
27*	0.88	0.83	0.87	1.11	1.15	1.11	1.05	1.02	1.00	1.00	1.00
28*	0.91	0.88	0.93	1.19	1.24	1.20	1.11	1.06	1.01	1.00	1.00
29*	0.93	0.93	0.99	1.27	1.32	1.28	1.19	1.11	1.04	1.01	1.00

3 关于高能量密度材料(CL-20 等)对火药燃烧特性影响的预言

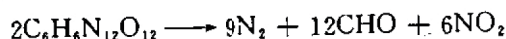
3.1 高能量密度材料的结构特征

高能量密度材料是指可用作炸药、发射药和固体推进剂或火工品的高能组分的化合物。本文以 CL-20 为代表加以分析讨论。据报导, CL-20 是多硝基多环氮杂环硝胺化合物, 其密度为 2.05 g/cm^3 。由于它具有笼形化结构, 在碳原子的边上只有一个氢原子。这样, 当 CL-20 在热分解时, 只能形成 CHO 而不会是 CH_2O (CH_2O 是 HMX、RDX 分解时的一种主要产物)。

由上述讨论可知 CHO 对于降低压强指数能起重要作用。因此, CL-20 这种包含有大量 -CH 基团的化合物, 将可能同时具有高能量、高密度和低压强指数的特点。

3.2 CL-20 对火药燃烧特性的影响(预言)

若设定 CL-20 分解过程为:



用资料[1]提供的方法,可算出 CL-20 对应的参数,并代入扩展了的计算程序,即可进行含有 CL-20 的火药的燃速预估。

表 9 列举了设想的火药配方系列,表 10 为相应的计算结果。

表 9 火药的组成

Table 9 The composition of powder (%)

No	NC	NG	DINA	C ₂	V	CL-20
31*	64	28	5	2	1	0
32*	48	28	5	2	1	16
33*	38	28	5	2	1	26
34*	28	28	5	2	1	36
35*	18	28	5	2	1	46

表 10 计算结果

Table 10 The calculated results

No	$\theta_0(\rho^*)$	U	q	ν	ν_{min}	ρ_p
31*	0.322	1.09	0.9261	0.541	0.02	1.62
32*	0.3115	0.99	0.9759	0.535	-0.025	1.66
33*	0.3047	0.93	1.0088	0.530	-0.053	1.70
34*	0.2980	0.86	1.0433	0.526	-0.076	1.73
35*	0.291	0.82	1.0794	0.52	-0.094	1.76

为比较 RDX、HMX、四硝基呋喃等和 CL-20 对火药燃烧特性影响的差别,分别计算过不同组成的系列配方的燃速和压强指数。计算结果表明,对于含 CL-20 的火药来讲,压强指数是最低的,而密度则为最高。

4 结论

4.1 火药用单质炸药分子结构与火药的燃烧特性有密切的相关性,对于燃速压强指数而言,尤其与 -CHO(包括 -CH...O)基团的相对含量有关。

4.2 高能密度材料(CL-20 等)由于具有特殊的化学结构,将它们用作火药组分时,可望将高能、高密度、低压强指数等特点统一起来。

4.3 合成或选择火药用原材料时,应注意其化学结构,确保 -CHO(包括 -CH...O)基团合适的相对含量,以保证火药具有合适的压强指数。

4.4 燃速预估技术对于分析预言火药用原材料结构与火药燃烧特性的相关性,有着重要的作用。

本文撰写过程中得到吴雄研究员、魏运洋副教授的帮助,特表谢意。

参 考 文 献

- 1 宋洪昌. 由固体推进剂的组成预估燃速. 华东工学院学报, 1983 (4)
- 2 宋洪昌. 复合改性双基推进剂燃速预估(I). 华东工学院学报, 1987 (3)
- 3 Farber M, Srivastava R D. AD-A058578, 1978.
- 4 Beriuen M, Summerfield M et al. Sixteenth Symposium(International) on Combustion, 1977.

CORRELATION BETWEEN THE MOLECULAR STRUCTURE OF AN EXPLOSIVE COMPONENT AND THE RATE-PRESSURE INDEX OF A POWDER FORMULATION

Song Hongchang

(College of Chemical Engineering, East China Institute of Technology)

ABSTRACT Correlation between the molecular structure of an explosive component and the combustion rate or rate-pressure index of a powder formulation is analyzed according to experience and preliminary results of combustion rate prediction research. It was found that low and high rate-pressure index powder differ greatly in the molecular structure of explosive component used and evident regularity exists. If this new concept and regularity are used as a principle to guide the molecular structure design or selection for a powder formulation, it will be possible to estimate the combustion properties of the formulation based on the characteristics of the chemical bonds of the components present, which will greatly benefit the formulation or combustion rate design and regulation.

KEY WORDS explosive, molecular structure, combustion rate of powder, correlation.