

文章编号: 1006-9941(2002)04-0153-04

NEPE 推进剂的热分解研究(II) ——HMX/RDX-NEPE 推进剂的热分解

赵凤起, 李上文, 潘清, 汪渊, 陈沛, 高茵
(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用快速热裂解原位反应池(气体原位反应池)/快速扫描傅里叶变换红外光谱(RSF-FIR)和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置, 实时测定了 HMX/RDX-NEPE 推进剂气相及凝聚相热裂解产物, 研究获得了在线性升温条件下该种推进剂的热分解特征, 并讨论了其热分解机理。

关键词: 聚醚推进剂; 硝胺推进剂; 含能增塑剂; 热分解

中图分类号: V512-3

文献标识码: A

1 引言

在以前的研究^[1]中, 我们研究了 NEPE 推进剂粘合剂的热分解行为, 发现了该推进剂粘合剂的热分解过程主要有三个步骤: (1) 小于 270 °C 时, 主要是部分硝酸酯(NG)的挥发及初始分解, 中定剂的消耗; (2) 270 ~ 280 °C 分解产物与组成物或分解产物彼此相互作用(反应), 导致分解不断加速, 直至爆燃; (3) 大于 280 °C 时, 残余物继续分解和分解残基的进一步分解。本工作是上述研究的继续。

硝胺是导致 NEPE 推进剂压强指数高的主要因素^[2], 仅含硝胺氧化剂的 NEPE 推进剂, 其压力指数高达 0.9 以上, 因此弄清硝胺与粘合剂之间的热分解过程的相互作用, 对于揭示硝胺影响燃烧的机理是非常重要的。

2 实验部分

2.1 试样

推进剂的配方如表 1 所示, 配方代号为 NE1。表中 PEG 为聚乙二醇, 硝化甘油(NG)和 1,2,4-丁三醇三硝酸酯(BTTN)的质量比为 1:1, 奥克托今(HMX)和黑索今(RDX)的质量比亦为 1:1。采用浇铸工艺制备推进剂。

收稿日期: 2002-07-04; 修回日期: 2002-09-24

作者简介: 赵凤起(1963-), 男, 研究员, 博导, 主要从事固体推进剂配方, 热分析化学和燃烧技术研究。

表 1 推进剂的配方

Table 1 Composition of NEPE propellant

组分	PEG	NG/BTTN	HMX/RDX	中定剂	固化剂
质量百分数 /%	8	18	73	0.5	0.5

2.2 仪器设备

60SXR 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司制造; 快速热裂解探头和快速裂解反应池, 由美国 CDS 公司制造; 固体原位反应池, 厦门大学制造。

2.3 实验条件和数据处理

(1) 快速热裂解原位反应池/RSFT-IR 联用实验条件: 试样量约 1 mg, 薄薄一层均匀平铺于热裂解探头的热丝片上; 裂解探头升温速率为 50 °C · s⁻¹; 温度范围 20 ~ 600 °C; 红外光谱分辨率 8 cm⁻¹; 光谱采集速率为 5 files · s⁻¹; 2 scan · file⁻¹; 检测器类型, MCT-A 型。

(2) 固体原位反应池/RSFT-IR 联用实验条件: 试样量约为 0.7 mg, 加入溴化钾 150 mg, 充分研磨后压片; 固体原位池升温速率为 20 °C · min⁻¹; 温度范围 20 ~ 600 °C; 红外光谱分辨率为 4 cm⁻¹; 光谱采集速率为 17.8 files · s⁻¹, 8 scan · file⁻¹; 检测器类型 DTGS 型。选择样品中的反应物、分解产物结构相应的特征谱峰为工作谱带, 绘制各红外特征吸收峰强度随时间(温度)变化的二维曲线图。

3 结果与讨论

HMX/RDX-NEPE 推进剂在不同温度(时间)下的

气体产物红外光谱图和凝聚相原位变温红外光谱图被采集。气相光谱图是从室温以 $50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 升温速度升

至 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后持续 3 s 的条件下测定的。图 1 系 7.3 s 时的气相红外图。

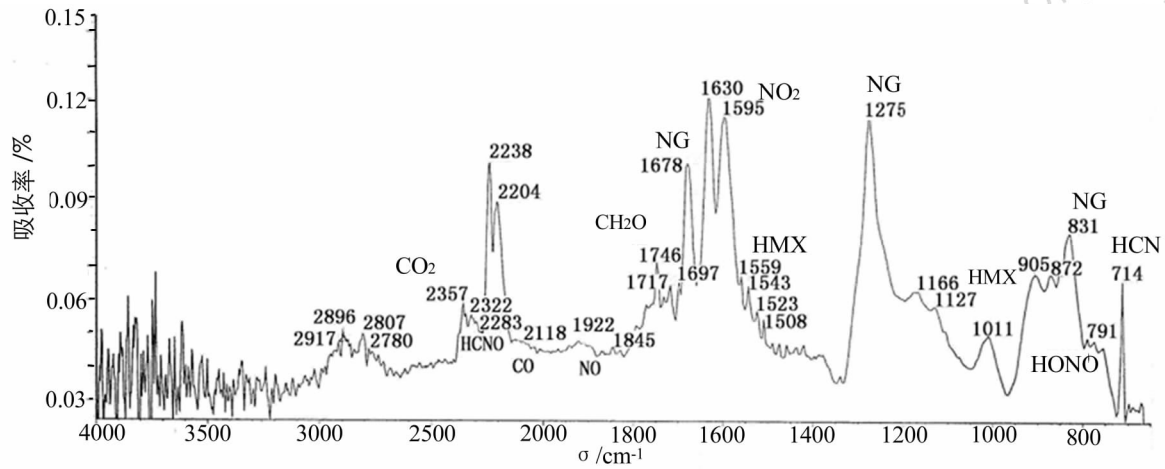


图 1 NE1 热分解气相产物红外图(7.3 s)

Fig. 1 IR spectrum of gas phase decomposition products of NE1(7.3 s)

图 1 表明: 推进剂的气相产物(具有红外活性的)有: CO_2 、 CO 、 N_2O 、 HNCN 、 NO 、 CH_2O 、 NO_2 、 HONO 、 HCN 、醚类以及气化的 NG 、 HMX 。

根据各种气体的特征吸收峰强度变化所绘制的强度-温度(时间)关系如图 2 所示。

即热丝温度 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时突然产生大量气体, 各种气体含量骤增, 尤以 NO_2 为最多, 随即又迅速下降, 至 7.6 s 后又骤然增加, 其后在 $7.8\sim 8\text{ s}$ 时又出现了一个小起伏后继续加大, 直到 $8.9\sim 9.1\text{ s}$ 即 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到最大, 随后除 CO_2 、 NO 继续保持上升趋势外, 其它分解气体量减少, 10 s ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) 后变化逐渐缓慢或变化不大。

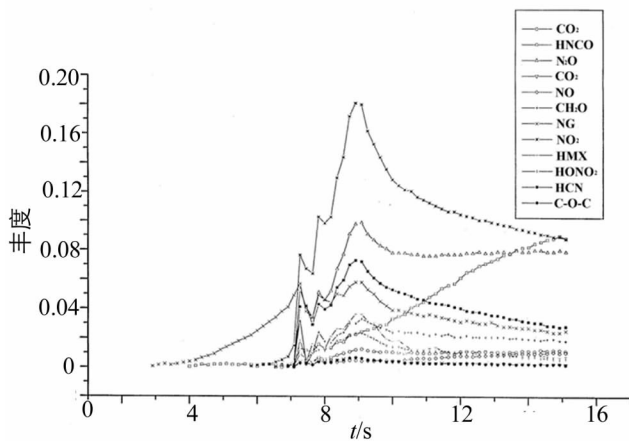


图 2 NE1 热分解气相产物的红外特征吸收峰强度值随时间(温度)的变化

Fig. 2 IR characteristic absorption peak intensity of NE1 thermolysis gas products vs. time and temperature

从图 2 中可看出, 2.9 s ($145\text{ }^{\circ}\text{C}$) 首先捕捉到气化的 NG , 其后各种气体出现的顺序为 5.8 s ($240\text{ }^{\circ}\text{C}$) NO_2 ; 6.7 s ($335\text{ }^{\circ}\text{C}$) N_2O 、 CH_2O 、 HMX ; 6.9 s ($345\text{ }^{\circ}\text{C}$) HCN 、 HNCN ; 7.1 s ($355\text{ }^{\circ}\text{C}$) CO_2 、 CO 、 HONO ; 7.3 s NO 、醚及 H_2O 。在 7.3 s 前, 气相中主要成分是气化的 NG , 7.3 s

我们认为图 2 中, NO_2 、 N_2O 、 HCN 等特征峰强度曲线上出现的三个峰, 即各种气量所出现的三个高潮, 分别与 NG 、 RDX 、 HMX 的分解相对应。在 7.6 s 、 $365\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前以 NG 、 RDX 分解为主, $365\sim 390\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($7.6\sim 7.9\text{ s}$) 以 RDX 分解为主, $390\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 HMX 分解为主。同时由于三次分解产生的三次放热高潮使 NG 、 RDX 和 HMX 的气化也出现了三次起伏。

图 3 展示了 HMX 红外光谱图、 NE1 与 NEPE 粘合剂的差谱和 NE1-NEPE 粘合剂- HMX 差谱。该图可明显看出 RDX 和 HMX 的特征谱峰。凝聚相变温反应中各组分物质特征谱带的强度随温度变化的二维图如图 4 所示。图 3 和图 4 中, $1\ 145\text{ cm}^{-1}$ 谱峰作为 $\beta\text{-HMX}$ 晶型的标志 ($1\ 461$, $1\ 433$, $1\ 348$, $1\ 203$, $1\ 145$, $1\ 087$, 956 , 947 cm^{-1})。室温下 RDX 为 α 型, 其红外图有许多精细结构, 如: $\nu_{\text{NO}_2}^{\text{as}}$: $1\ 592$, $1\ 568$, $1\ 533\text{ cm}^{-1}$; $\gamma_{\text{NO}_2}^{\text{s}}$: $1\ 269$, $1\ 234$, $1\ 218\text{ cm}^{-1}$; δ_{CH_2} : $1\ 456$, $1\ 423$, $1\ 387\text{ cm}^{-1}$; $V_{\text{环}}$: $1\ 040$, 910 cm^{-1} , 但以图中 $1\ 533$, $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ 谱峰为 $\alpha\text{-RDX}$ 晶型的标志。随温度上升, 这些谱峰强度逐渐减弱, 表明在硝酸 NEPE 推进剂体系中, 硝酸仍存在晶型结构、分子构型变化的液化过程。 $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ 谱带于

N_2O 和 HCN 含量较高,显示出 N 原子还原历程主导着推进剂燃烧。

(3) NG、HMX、RDX 并不是全部被热裂解,而是在受热过程中有部分被气化,硝胺的分解发生在大量硝胺液化之后。

参考文献:

- [1] 赵凤起,李上文,汪渊,等. NEPE 推进剂的热分解(I)粘合剂的热分解[J]. 推进技术,2002,23(3): 249 - 251.
- [2] 王瑛,孙志华,赵凤起,等. NEPE 推进剂燃烧机理研究[J]. 火炸药学报,2000,23(4): 24 - 26.
- [3] 刘蓉. 高氮硝化棉的热行为[D]. 西安近代化学研究所,1997.
- [4] Beckstead M W. Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structures for advanced solid Propellants [C]. In: Progress in Astronautics and Aeronautics. AIAA, 2000, Chap2.1 PP267 - 286.

Study on the Thermal Decomposition of NEPE Propellant (II) —Thermal Decomposition of HMX/RDX-NEPE Propellant

ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, PAN Qing, WANG Yuan, CHEN Pei, GAO Yin
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Two simultaneous devices of the fast thermolysis reaction cell (gas reaction cell) in situ in conjunction with rapid-scan fourier transform infrared spectroscopy (RSFT-IR), and the solid reaction cell in situ /RSFT-IR were used to measure the gas products and condensed phase products of the thermal decomposition of HMX/RDX-NEPE propellant in real time. Under linear temperature increase condition, the thermal decomposition characteristics of HMX/RDX-NEPE propellant was studied. On the basis of the results obtained, the thermal decomposition mechanism was discussed.

Key words: polyether propellant; nitramine propellant; energetic plasticizer; thermal decomposition