

文章编号: 1006-9941(2004)01-0010-05

改善高燃速推进剂安定性的途径

衡淑云, 潘统学, 刘子如, 孙莉霞, 张林军

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: DSC、甲基紫试验和失重试验研究了高燃速推进剂的热安定性。借助热加速老化试验, 得到了 65 °C、75 °C、85 °C 和 95 °C 下推进剂热分解期间有效安定剂随时间的变化曲线。在寿命计算中, 视消耗 50% 有效安定剂所需时间(τ)为推进剂安全储存寿命的终点。对不同温度(T)下的 τ 值, 用线性最小二乘法按 Bethelot 方程 $T = a + b \log \tau$ 进行了拟合。借助所得方程, 预估了 30 °C 时 4 种高燃速推进剂的安全储存寿命。结果表明: 含 1,3-二甲基-1,3-二苯脲(C2)和 CdO 的推进剂(A)、含间苯二酚(ReS)、C2 和 CdO 的推进剂(B)和含 C2 和 ReS 的推进剂(C)的相对热安定性的降低次序为: A > B > C。用安定剂 CdO 部分或全部取代 ReS 可使高燃速推进剂的热安定性提高, 储存寿命延长。密闭储存是改善含 ReS 推进剂安定性和延长该推进剂储存寿命的有效途径。

关键词: 物理化学; 高燃速推进剂; 安定性; 储存寿命

中图分类号: TQ560.71

文献标识码: A

1 引言

高燃速推进剂是近年研制的一种新型复合改性双基推进剂(CMDB), 它是把富氧的成分高氯酸铵(AP)加入到含能的双基混合物中制成的。由于 AP 的加入, 使系统产生自催化作用^[1], 给高燃速推进剂的安定性和储存性能带来不良的影响。为此开展过许多研究, 如选择合适的安定剂、配备多组分有效的安定剂体系等^[2,3,4], 以达到改善推进剂安定性的目的。

近几年, 我们在高燃速推进剂的研究方面取得了较大进展^[5], 但这种推进剂的安定性和安全储存寿命始终是一个突出的问题。高燃速推进剂所用的安定剂是 2 号中定剂(C₂)和间苯二酚(ReS)组成的复合安定剂。现已发现, 作为安定剂组分之一间苯二酚在长期存储过程中容易自然挥发, 而难以充分发挥其安定作用。高燃速推进剂高温老化与常温储存安定剂消耗速率测试结果表明, 由高温老化外推到常温的安定剂消耗速率比自然常温存放的安定剂消耗速率低约 3 倍, 使预估的储存寿命值高于实际寿命。本实验从高燃速推进剂的安定性和储存寿命入手, 对安定剂组分

的选择及配比、催化剂的选择进行了研究。对库房密闭装弹条件自然存放 8 年的样品进行了剩余有效安定剂含量的测试, 并与加速老化的预估值进行了比较。实验结果表明, 引入新的安定剂、对安定剂的成分和组成进行最佳调整或选择合适的催化剂, 是改善高燃速推进剂安定性和延长储存寿命的有效途径。密闭储存高燃速推进剂, 抑制间苯二酚的挥发, 有利于延长推进剂的储存寿命。

2 实验

2.1 试验样品

高燃速推进剂配方中主要含有硝化棉、硝化甘油、高氯酸铵等。本试验所用 9 种配方的主要组分相同, 安定剂、催化剂含量和组成有所不同, 安定剂含有 2 号中定剂(C₂)、间苯二酚(ReS)和氧化镉, 催化剂是不同种类的铜盐(cc. I, cc. II, cc. III), 配方中安定剂和催化剂的含量见表 1。将 9 种样品分三组进行比较和讨论。

第一组样品(2L-03, 3L-20, 3L-21): 催化剂种类和含量相同, 安定剂组成不同对推进剂安定性的影响。

第二组样品(4Ls-15, 4Ls-16, 4Ls-17, 4D-03): 安定剂和催化剂含量改变对推进剂安定性的影响。

第三组样品(2L-03, 3L-20, 93-02, 4L-02): 安定剂组成及催化剂种类的变化对储存寿命的影响。

收稿日期: 2002-10-08; 修回日期: 2003-06-13

作者简介: 衡淑云(1957-), 女, 高级工程师, 主要从事火炸药安定性研究。

表1 试样中安定剂和催化剂的含量

Table 1 The contents of stabilizer and catalyzer in the samples

试样	安定剂			催化剂		
	C ₂	ReS	CdO	cc. I	cc. II	cc. III
2L-03	1.5	1.8	0	1.2		
3L-20	1.5	0.75	0.75	1.2		
3L-21	1.5	0	1.5	1.2		
93-02	1.5	1.5	0		1.0	
4L-02	1.5	1.5	0			1.6
4Ls-15	1.5	1.5	0			1.6
4Ls-16	1.5	1.0	0.8			1.6
4Ls-17	1.5	1.8	0			1.6
4D-03	1.5	1.8	0			1.1

2.2 试验方法

2.2.1 差示扫描量热(DSC)试验

使用 PE 公司的差示扫描量热计测量; 氮气流量约 $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速度为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 样品量约为 1.3 mg 。

2.2.2 甲基紫耐热试验

GJB770A-97 503.3 测定试样在恒定温度下发生爆炸的时间(h); 试验温度: $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 样品量: 2.5 g 。要求试样在此试验条件下发生爆炸的时间大于 5 h 。

2.2.3 热失重试验

参照 GJB770A-97 505.1 测定试样在恒定温度下储存不同时间后的失重量。试验温度: $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $65 \text{ }^\circ\text{C}$; 样品量: 5 g 。

2.2.3 安全储存寿命试验

GJB770A-97 506.1 老化装置: 824 型安全型烘箱, 储存条件: 半密闭。老化温度: 95 、 85 、 75 和 $65 \text{ }^\circ\text{C}$; 跟踪测试项目: 有效安定剂含量; 测试方法: 容量溴化法; 失效判据: 有效安定剂消耗 50% 。

3 结果与讨论

3.1 高燃速推进剂的安定性

3.1.1 安定剂组成的影响

对安定剂组成不同的三种推进剂试样进行了 DSC 试验、甲基紫试验、恒温热失重试验和有效安定剂含量测试, 结果见表 2。

三种试样的 DSC 分解峰温度不同(表 2)。含有 C₂、ReS 的 2L-03 的分解峰温度为 $183.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 用 CdO 全部取代 ReS 的 3L-21 的分解峰温度为 $189.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 部分取代的 3L-20 的分解峰温度介于两者之间。由此可见, 加入 CdO, 使 DSC 分解峰温向高温方向移动。

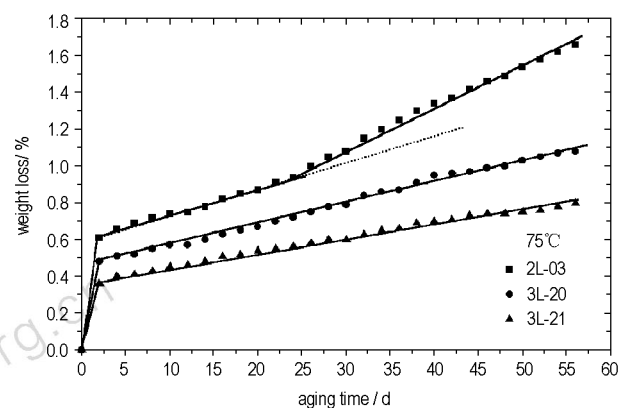
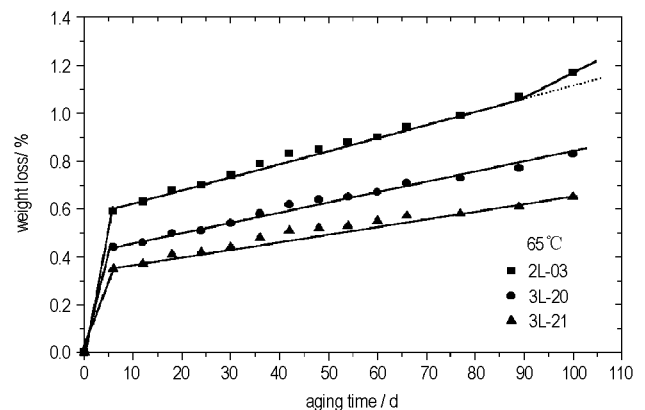
表2 安定性试验结果

Table 2 The results of stability tests

试样	DSC $T_m/^\circ\text{C}$	爆炸时间/h 120 $^\circ\text{C}$	48 天失重量/%		安定剂消耗 50%/d 75 $^\circ\text{C}$
			65 $^\circ\text{C}$	75 $^\circ\text{C}$	
2L-03	183.6	6.17	0.85	1.49	3
3L-20	186.4	6.58	0.64	1.01	17
3L-21	189.2	>6.50	0.52	0.74	50

在甲基紫试验中, 三试样至爆炸时间均能满足大于 5 h 的验收要求, 含有 CdO 的 3L-20 和 3L-21 试样的爆炸时间略高于 2L-03。

恒温热失重试验结果见图 1、2, 2L-03 失重量远大于 3L-20 和 3L-21, 3L-20 的失重量又大于 3L-21。老化至 48 天时, $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 2L-03、3L-20 和 3L-21 的失重百分数分别为 0.85 、 0.64 和 0.52 , $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下失重百分数分别为 1.49 、 1.01 和 0.74 。由图 1 还可看出, $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 2L-03 在 23 天出现拐点, 失重速率发生明显变化, 推进剂开始加速分解, 并且在 58 天发生爆燃。图 2 中 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 2L-03 出现拐点的时间约为 86 天。而 3L-20 和 3L-21 在本试验周期内均未出现拐点。

图1 第一组样品 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 热失重试验结果Fig. 1 Results of the weight-loss test at $75 \text{ }^\circ\text{C}$ for set(1)图2 第一组样品 $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 热失重试验结果Fig. 2 Results of the weight-loss test at $65 \text{ }^\circ\text{C}$ for set(1)

75 °C 下跟踪了有效安定剂含量的变化,结果见图 3。2L-03 安定剂消耗速率最快,3L-20 次之,3L-21 最慢。当有效安定剂消耗 50% 时,2L-03 需 3 天,3L-20 需 17 天,3L-21 需 50 天。按一级反应速率方程 $-\ln c = kt$ 计算三试样安定剂消耗速率常数 k 值分别为 1.572 8/天,1.111 3/天和 0.476 8/天。

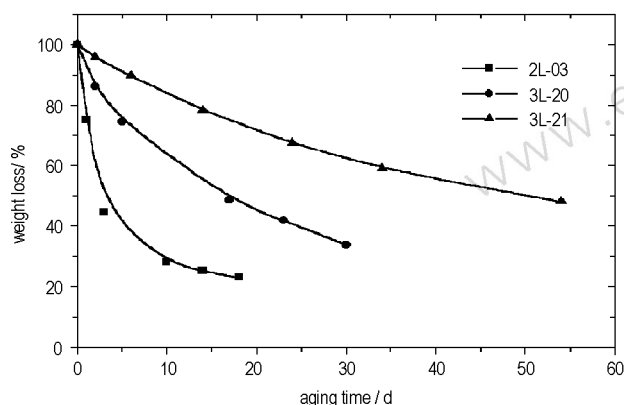


图 3 75 °C 有效安定剂消耗曲线

Fig. 3 The consume of effective stabilizer at 75 °C

从以上 DSC 曲线、甲基紫试验、热失重试验及有效安定剂消耗速率结果可知,用 CdO 作为安定剂,部分或全部取代 ReS,可以改善高燃速推进剂的安定性。

3.1.2 安定剂、催化剂加入量的影响

对四种推进剂配方试样进行热失重试验。配方中安定剂和催化剂含量及热失重结果见表 3。

表 3 四种配方的热失重试验结果

Table 3 The results of weight loss tests for four formulas

试样名称	安定剂				拐点时间/d		拐点前失重速率/(%/d)	
	C ₂	ReS	CdO	c. c. III	75 °C	65 °C	75 °C	65 °C
4Ls-15	1.5	1.5	0	1.6	36	105	15.3×10^{-3}	5.00×10^{-3}
4Ls-16	1.5	1.0	0.8	1.6	>92	>240	10.4×10^{-3}	3.52×10^{-3}
4Ls-17	1.5	1.8	0	1.6	50	169	10.9×10^{-3}	3.46×10^{-3}
4D-03	1.5	1.8	0	1.1	60	185	9.8×10^{-3}	3.39×10^{-3}

在 75 °C 和 65 °C 两个温度下进行恒温热失重试验,用分析天平定时测量试样的重量,随加热时间的增加试样的重量在逐步减少。图 4 中四条曲线分别为 4Ls-15、4Ls-16、4Ls-17 和 4D-03 在 75 °C 加热条件下的失重曲线,同理也可得到 4Ls-15、4Ls-16、4Ls-17 和 4D-03 在 65 °C 加热条件下的失重曲线。从曲线上可以找出试样加速分解的拐点,求出拐点所对应的时间和拐点前直线段的平均斜率(即失重速率),见表 3。从上述结果可以看出,4Ls-15 曲线拐点所对应的时间最短,

即意味着该试样最早开始加速分解,拐点之前的失重速率最大,表明在四个配方中,4Ls-15 的安定性最差。据此类推,可以得到四个配方的安定性排列次序: 4Ls-15 < 4Ls-17 < 4D-03 < 4Ls-16。

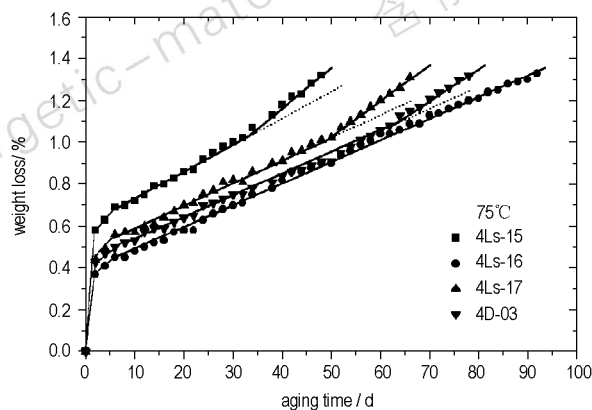


图 4 第二组样品 75 °C 热失重试验结果

Fig. 4 Results of the weight-loss test at 75 °C for set(2)

与 4Ls-15 配方相比,在 4Ls-17 配方中,2 号中安定剂、催化剂的含量相同,间苯二酚的含量由 1.5% 增加到 1.8%。间苯二酚含量的增加,加强了对硝酸酯及高氯酸铵分解产物的吸收作用,从而降低了推进剂的分解速度,推迟了推进剂开始加速分解的时间,提高了推进剂的安定性。

与 4Ls-17 配方相比,在 4D-03 配方中,2 号中安定剂、间苯二酚的含量相同,催化剂的含量由 1.6% 降至 1.1%。催化剂含量的减少,有利于降低推进剂组分的分解反应速度,推迟开始加速分解的时间,有利于提高推进剂的安定性。

与 4Ls-17 配方相比,在 4Ls-16 配方中,间苯二酚的含量由 1.8% 降至 1.0%,其中 0.8% 由氧化镉取而代之,从拐点前的失重速率来看,氧化镉的引入,虽没有降低推进剂的分解速率,但明显地推迟了开始加速分解的时间,75 °C 加热至 92 天、65 °C 加热至 240 天均未出现拐点。氧化镉可以改善推进剂的安定性,部分取代间苯二酚可以提高预估寿命的可靠性。

3.2 高燃速推进剂的安全储存寿命

在 95、85、75 和 65 °C 试验温度下,对 2L-03、3L-20、93-02 和 4L-02 四种推进剂试样进行了热加速老化试验,用容量溴化法跟踪了有效安定剂含量的变化。以有效安定剂含量对老化时间作图(见图 5,其它图类同,已略去),以有效安定剂消耗 50% 作为推进剂安全储存寿命的临界点,分别求出不同老化温度下的安全期,应用贝瑟洛特方程分别进行线性回归,求得方程的

实验式,然后外推求得推进剂在常温(30℃)下的安全储存寿命(τ_{30})及温度系数(r_{10}),见表4。

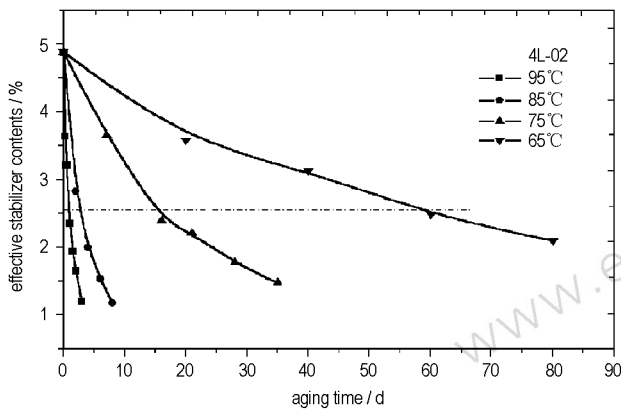


图5 4L-02有效安定剂含量的变化

Fig. 5 Changes of effective stabilizer contents for 4L-02

试验结果表明,含有CdO的3L-20的安全储存寿命是15年,而未加入CdO的2L-03的安全储存寿命只有6年,前者大约是后者的2.5倍。可见,安定剂组分中加入CdO,可延长高燃速推进剂的安全储存寿命。CdO作为高燃速推进剂的安定剂,其有效性可能是由于CdO能吸收AP分解释放的最终产物 HClO_4 ,使系统自催化反应速度减慢。氧化镉除本身具有独特的安定效果外,用它取代部分间苯二酚后,还可减少后者在长期储存过程中的自然挥发,有利于延长推进剂的储存寿命。

四种推进剂选用了三种催化剂c. c. I、c. c. II和c. c. III,含有后两种催化剂的93-02、4L-02的安全储存寿命较含c. c. I的2L-03、3L-20要长,分别为16和22年。选择合适的催化剂也可延长高燃速推进剂的安全储存寿命。

表4 回归方程及外推结果

Table 4 Regression equation and results of extrapolation

试样	不同温度下的安全期/d				贝瑟洛特回归方程	R	r_{10}	τ_{30} /年
	95℃	85℃	75℃	65℃				
2L-03	0.67	2.45	6.02	31.0	$T = 91.45 - 18.33 \log \tau$	-0.9949	3.51	6
3L-20	1.26	4.45	17.4	60.2	$T = 96.73 - 17.76 \log \tau$	-0.9998	3.66	15
93-02	0.99	2.78	13.9	52.6	$T = 93.97 - 16.91 \log \tau$	-0.9968	3.90	16
4L-02	1.10	2.93	16.6	62.1	$T = 94.50 - 16.48 \log \tau$	-0.9950	4.04	22

3.3 自然储存年限与预估结果比较

为了解通过高温加速老化所预估的安全储存寿命的准确程度,将预估结果与实际储存结果进行了比较。

以4L-02批推进剂为例:通过高温加速老化试验外推到常温的安定剂消耗速率为 $2.48 \times 10^{-4} \%$ /天,而在常温下实际储存11年之后,通过测定安定剂的有效含量,计算得到的安定剂消耗速率为 $7.39 \times 10^{-4} \%$ /天,常温下实际储存时的安定剂消耗速率明显高于由加速老化试验外推至常温的安定剂消耗速率。

93-02推进剂的剩余储存寿命:在95、85、75和65℃,半密闭条件下对已自然储存8年的93-02批推进剂试样进行热加速老化,跟踪有效安定剂含量的变化,以出厂时有效安定剂测试值4.52%和各温度下安定剂消耗50%对应的时间,95℃:0.30天,85℃:1.41天,75℃:3.44天,65℃:9.92天,应用贝瑟洛特方程线性回归($T = 85.78 - 19.93 \log \tau$, $R = -0.9929$),然后外推求得93-02推进剂30℃下剩余安全储存寿命 τ_{30} 只有1.7年。得到的9.7年的寿命值与出厂时的预估值(17年)相差较大。

究其原因主要是由于间苯二酚的自然挥发所致。

常温下,推进剂中硝酸酯及高氯酸铵的分解极其缓慢,安定剂的消耗主要是由于间苯二酚的挥发;而在高温下,推进剂在加热过程中释放的硝酸酯及高氯酸铵的分解产物,与推进剂中所含的间苯二酚,包括同时挥发出来的间苯二酚发生反应,使一部分挥发出来的间苯二酚也发挥了安定作用,使自然挥发相对减少。这是影响高燃速推进剂储存寿命准确估计的主要问题。

密闭储存的93-02推进剂:对南方库房中装弹条件下密闭储存约8年的93-02推进剂的剩余安定剂含量进行了测试,仍采用提取-容量溴化法,测试有效安定剂的含量。经测试存放8年后,有效安定剂含量已从出厂时的4.52%降至3.18%。由出厂时测试的安定剂消耗曲线可知,当 C_2 降至3.18%时,95℃需0.26天,85℃需0.96天,75℃需4.56天,65℃需18.8天。按贝瑟洛特方程线性回归得:

$$T = 85.31 - 15.97 \log \tau \quad (R = -0.9995)$$

$$\tau_{30} = 7.9 \text{ 年}$$

与库房储存时间相吻合。装弹条件密闭储存情况下,限制了间苯二酚的挥发,减缓了安定剂的消耗速率。

因此,高燃速推进剂在库房储存时一定要密封良

好,否则将使推进剂储存寿命缩短。间苯二酚的挥发性影响了寿命的准确预估。用氧化镉部分取代间苯二酚,部分抑制其挥发,可提高预估结果的可靠性。

4 结论

(1) 金属氧化物作为高燃速推进剂的安定剂组分,其效果是令人满意的。

(2) 用氧化镉部分或全部取代间苯二酚,使推进剂的安定性明显改善,安全储存寿命提高2.5倍。

(3) 选择合适的催化剂,也可以改善高燃速推进剂的安定性和安全储存寿命。

(4) 密闭储存,抑制间苯二酚的挥发,可以延长推进剂的储存寿命,提高储存寿命预估结果的可靠性。

参考文献:

- [1] Rice D D. A Thermal Stability Test for Composite Modified Double Base Propellants [J]. *Explosivstoffe*, 1968, (11): 245 - 249.
- [2] Lindsay E K. Co-Crystallization of Ammonium Perchlorate and Stabilization of Solid Propellants [P]. USP. 3798088, 1974.
- [3] Berta D A. Composite Modified Double Base Propellant with Metal Oxide Stabilizer [P]. - USP. 3905846, 1975.
- [4] Asthana S N, Deshpande B Y. Evaluation of Various Stabilizers for Stability and Increased Life of CMDB Propellants [J]. *Prop. Expl. Pyro.* 1989, (14): 170 - 175.
- [5] 潘统学, 衡淑云, 陆明芝, 等. 改性双基推进剂安定性测试方法探索研究 [J]. *火炸药*, 1987, (1).
- [6] Dr. Manfred Bohn. Aging of propellants and the prediction of their lifetimes [A]. Proceedings for the American Defense Preparedness Association's Joint International Symposium on Energetic Materials Technology [C], October 5 - 7, 1992, The fairmont Hotel New Orleans, Louisiana USA, P252.
- [7] Bohn Manfred A. Prediction of life timed of propellants improved kinetic description of the stabilizer consumption [J]. *Prop. Expl. Pyro.* 1994, 19(5): 266 - 269.

Way of Improving the Stability of High Burning Rate Propellant

HENG Shu-yun, PAN Tong-xue, LIU Zi-ru, SUN Li-xia, ZHANG Lin-jun

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal stability of high burning rate propellant is studied by DSC, methyl violet test and weight loss test. With the help of thermal accelerated aging test, the curves of change of the effective stabilizer with time during the thermal decomposition of propellants at 65 °C, 75 °C, 85 °C and 95 °C are obtained. In the calculation of life, the time (τ) needed for consuming the effect. stabilizer of 50% at various temperatures (T) is defined as the end point of safe storage life of the propellant. The values of τ at various temperatures are fitted to Bethelot's equation, $T = a + b \log \tau$, by the linear least-squares method. With the help of the obtained equations, the safe storage life at 30 °C is predicted for four high burning rate propellants. The results show that the relative thermal stability of the propellant containing 1,3-dimethyl-1,3-diphenyl urea (C2) and CdO (A), the propellant containing resorcin (ReS), C2 and CdO (B) and the propellant containing C2 and Res (C) decreases in the order A > B > C. Replacing Res partly or wholly with CdO as a stabilizer increases the thermal stability and extends the storage life of propellants. The storage in closed environment is an effective way for improving the stability and extending the storage life of the propellant containing ReS.

Key words: physical chemistry; high burning rate propellant; stability; safe storage life