

文章编号: 1006-9941(2006)02-0092-03

## 含 HNIW 的 NEPE 推进剂的热分解特性研究

李 杰, 张 维, 罗运军, 赵 辉, 马俪芳, 谭惠民

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 利用 TG 和 DSC 研究了含六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的 NEPE 推进剂的热分解特性。结果表明,用 HNIW 取代推进剂中 RDX 的 50%,使硝酸酯在 80~145℃ 的挥发失重比例减小;同时,在 145~240℃ 时 RDX 和 HNIW 相互作用,同时发生分解反应,表现出大量的放热。当 HNIW 完全取代 RDX 后,分解反应在 145~240℃ 分为两个阶段,即硝酸酯分解失重和部分 HNIW 分解失重,说明 HNIW 受硝酸酯放热分解的影响,其分解温度提前。

**关键词:** 物理化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); NEPE 推进剂; 热分解; TG; DSC

**中图分类号:** TJ55; O643

**文献标识码:** A

### 1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(hexanitrohexaazaisowurtzita, HNIW, CL-20)是一种高能量密度笼形硝胺化合物,用 HNIW 代替 NEPE 中的 HMX,理论比冲( $I_{sp}$ )提高了近  $48 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,密度冲比  $I_p$  提高了  $30 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,由于能量提高,燃烧室温度  $T_c$  上升了 301 K,特征速率  $C^*$  提高了  $19 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,更重要的是燃气产物中 HCl 含量大大降低,减少了白色烟雾产生<sup>[1-3]</sup>,所以 HNIW 在推进剂中具有广泛的应用前景。为了推动 HNIW 在 NEPE 推进剂中的应用,我们对含 HNIW 的 NEPE 推进剂的热分解特性进行了深入研究。

### 2 实 验

#### 2.1 实验材料和仪器

实验材料: HNIW,由北京理工大学含能材料实验室提供。

实验仪器: Perkin-Elmer 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪, TGA-7 型热重分析仪等。

#### 2.2 实验条件

TG 测试: 升温速率为  $2 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,气氛为氮气,氮气流量为  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,样品重量为  $0.9 \sim 1.1 \text{ mg}$ 。

DSC 测试: 升温速率为  $2 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,气氛为氮气,氮气流量为  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,铝样品池,样品重量约为  $1.0 \text{ mg}$ 。

### 3 实验结果与讨论

实验用 NEPE 推进剂配方(质量分数)为:硝酸酯/粘合剂/Al/AP/RDX(或 HNIW)/其它 =  $19.0\% / 6.5\% / 18.0\% / 18.0\% / 34.5\% / 4.0\%$ 。用 HNIW 逐步代替 NEPE 推进剂中氧化剂 RDX,制得的胶片号分别为  $0^\#$ 、 $1^\#$ 、 $2^\#$ 、 $3^\#$ ,见表 1<sup>[3-5]</sup>。采用升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  对其进行 TG 和 DSC 研究,结果分别如图 1 和图 2 所示。

从图 1 可以看出,不含氧化剂(RDX 和 HNIW)的推进剂胶片( $0^\#$ )在升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的条件

表 1 NEPE 推进剂胶片中 RDX 和 HNIW 的质量百分含量

Table 1 The percentage of RDX and HNIW in NEPE propellant samples

sample No.	RDX / %	HNIW / %	the other components / %
$0^\#$	0	0	100
$1^\#$	34.5	0	65.5
$2^\#$	17.25	17.25	65.5
$3^\#$	0	34.5	65.5

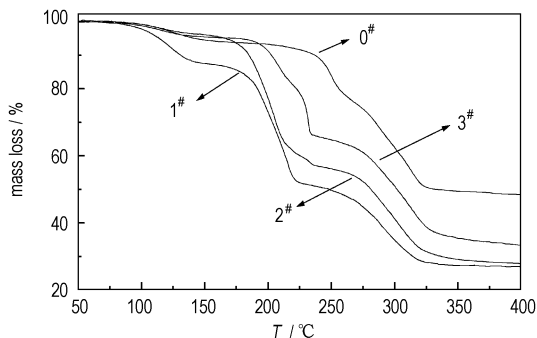


图 1 升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  下胶片热失重(TG)曲线  
Fig. 1 TG curves of NEPE propellant samples at the rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

收稿日期: 2005-09-20; 修回日期: 2005-12-13

基金来源: 兵器预研基金资助(404060305022)

作者简介: 李杰(1967-),女,副研究员,博士,从事高分子材料领域研究。e-mail: leejie@bit.edu.cn

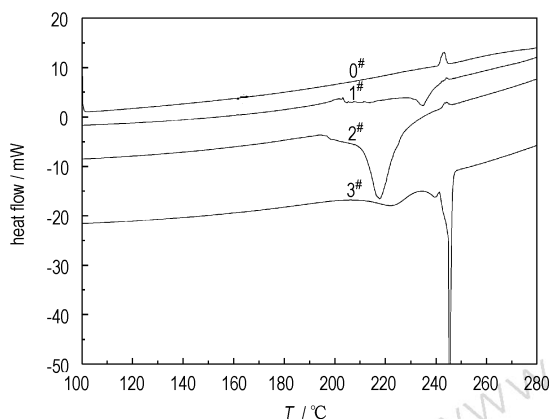


图2 升温速率  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  下胶片分解 DSC 曲线  
Fig.2 DSC curves of NEPE propellant samples  
at the rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

下,失重曲线分为三个阶段,第一阶段从  $83.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  就开始失重, $161.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  结束,失重约为  $7\%$ ,这是胶片中易挥发的硝酸酯部分挥发的缘故。随后胶片基本趋于恒重,直到温度为  $198.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,进入第二个失重阶段,这一阶段直到  $267.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  结束,其温度范围与硝酸酯的单一组分分解温度相同,失重百分数约为  $18\%$ ,这是在较高的温度下剩余部分的硝酸酯也开始发生分解反应。这两个阶段失重之和约为  $25\%$ ,与硝酸酯在胶片中的含量相近,说明硝酸酯在  $267.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度之前基本分解完全。在  $267.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  之后为胶片的第三失重阶段,因前一阶段硝酸酯的分解放出大量的热,催化 AP 和粘合剂的分解反应,从而形成这一阶段的失重<sup>[4]</sup>,因为图2中位于  $267.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  之前,出现一属于 AP 分解的吸热峰 ( $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),充分表明 AP 是在第三阶段发生分解反应。 $385\text{ }^{\circ}\text{C}$  之后试样几乎恒重,最后的固体残留分解物含量约为  $50\%$ ,主要是铝粉、高分子粘合剂分解残留物及其它固体组分分解残留物。

胶片 1# 中含有  $34.5\%$  的 RDX,其热失重(TG)曲线也出现三个失重阶段,各个阶段都比 0# 曲线的失重温度低,同时整体上失重百分率也相对较高。第一阶段位于  $80\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重约为  $14\%$ ,这是大部分硝酸酯挥发的缘故。与 0# 胶片相比,胶片中加入了  $34.5\%$  的固体填料 RDX,使得粘合剂所占的比例减小,对硝酸酯的粘合作用也相应减弱,所以在受热的条件下,大部分硝酸酯挥发和分解,从而形成这一阶段的质量损失。第二阶段位于  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重约为  $35\%$ ,与 RDX 的百分含量一致,RDX 在推进剂中受前一阶段分解放热的影响,分解温度低于原来的分

解温度 ( $243.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),图2中的胶片 1# 表明,在  $202\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右出现 RDX 的吸热峰,也说明这一阶段主要为 RDX 的放热分解反应。从  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  为第三分解阶段,失重百分率约为  $23\%$ 。与 0# 胶片的第三阶段相似,在图2中  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右也出现吸热峰(AP 的晶型转变峰),也充分证明主要为 AP 和胶片中其它组分在此阶段受热分解反应,分解峰面积也相对较大。最后残留固体约为  $27\%$ 。与胶片 0# 相比,RDX 的加入使胶片分解得更为彻底,这是 RDX 作为氧化剂加快整个推进剂发生分解的缘故。

胶片 2# 中含有  $17.25\%$  的 RDX 和  $17.25\%$  的 HNIW,其失重曲线可主要分为三个阶段,第一阶段在  $80\sim 145\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重约为  $4\%$ ,主要为硝酸酯的挥发失重(与胶片 0# 和 1# 相似),不过与胶片 1# 相比,这一阶段失重量却较小,可能是因为 HNIW 分子与硝酸酯分子之间的作用力相对 RDX 来说要大得多,HNIW 分子结构为立体结构,分子中羟基等键更易与硝酸酯形成氢键,从而使得硝酸酯在这一温度范围的挥发程度相对较小,失重百分率与胶片 0# 相近。相应的图2中此范围内并没有放热峰的出现,同时硝酸酯的挥发吸热峰也未出现,这都是因为硝酸酯挥发过程跨越的温度范围较大,挥发相对较平缓,同时由于少量硝酸酯分解产生热量抵消了挥发吸热。在  $145\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间为第二阶段的失重,失重约为  $40\%$ ,在相应的图2中  $196\text{ }^{\circ}\text{C}$  处出现一小的吸热峰,与胶片 1# 在  $202\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右出现 RDX 的吸热峰相比要小得多,而 HNIW 在分解时不出现熔融现象,说明 RDX 在其它组分的作用下熔融温度提前了,同时由于 HNIW 取代了一半的 RDX,所以熔融吸热峰小于胶片 1# 的吸热峰。在热量的影响下 HNIW 也在这一阶段内分解失重<sup>[5-8]</sup>。第三失重阶段在  $240\sim 370\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重率约为  $27.5\%$ ,从图2中可以看出,在  $244\text{ }^{\circ}\text{C}$  出现吸热峰,与其它胶片一样为 AP 的晶型转变吸热峰,说明这一阶段主要为 AP 的分解失重和其它一些组分的分解失重。 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$  之后为处于恒重状态,固态残留物百分含量为  $28.5\%$ ,与胶片 1# 的  $27\%$  相近。

在胶片 3# 中,HNIW 完全取代了胶片中的 RDX,其含量为  $34.5\%$ ,失重曲线分为四个阶段,第一阶段主要为部分硝酸酯的挥发失重,失重约为  $5\%$ ,温度范围为  $80\sim 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,在图2中也不表现为吸热和放热现象。在  $160\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,胶片一直保持恒重。第二阶段在  $170\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,失重约为  $14\%$ ,加上前一阶段失重百分率  $5\%$ ,恰好等于硝酸酯在胶片中的含量,同时这一阶段的温度与硝酸酯的分解温度相同,说明失重为剩余部分

的硝酸酯的分解放热反应,在图2中也可找到相应的放热峰。胶片1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>的DSC曲线在这一温度范围内的200℃左右处出现吸热峰,而胶片3<sup>#</sup>并没有出现,从而有力地证明吸热峰为RDX的熔融峰,并在随后的温度内分解。第三阶段失重在220~240℃内,失重约为16%,可能是部分HNIW受前一阶段的放热影响而提前发生了分解反应<sup>[7-10]</sup>,同时放出大量热,并诱发第四阶段的失重反应发生,第四阶段的温度范围为240~265℃,失重约为31%,从相应的图2中可看出第三分解失重放热与第四分解失重的放热紧挨着,并且第四放热峰较大,其它胶片中在240℃附近出现的AP吸热峰在胶片3<sup>#</sup>中未出现,这是由于第三阶段和第四阶段放热量较大且连续发生,所以覆盖了AP的吸热峰。最终剩余固体含量为34%。

#### 4 结论

(1) 胶片中加入34.5%的RDX后,放热量显著提高,硝酸酯在第一失重阶段的比例增大,TG曲线中在155~230℃范围内出现RDX相应的失重曲线。

(2) 当HNIW取代胶片中的RDX一半时,硝酸酯在第一阶段失重的比例减小,RDX和HNIW在第二阶段一起发生分解反应,在DSC图中表现为较大的放热峰。

(3) 当用HNIW完全取代胶片中的RDX后,原来的第二阶段被分为两个失重阶段,分别为硝酸酯失重和部分HNIW分解失重,说明在胶片中HNIW的分解受硝酸酯的分解影响而提前了。

#### 参考文献:

- [1] 王文俊,张占权. 21世纪初固体推进剂技术展望[J]. 推进技术, 2000,(6): 1-5.  
WANG Wen-jun, ZHANG Zhan-quan. Prospect for solid propellant technologies at the beginning of the 21st century[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000,(6): 1-5.
- [2] 王申,金韶华,盛思源,等. 含CL-20的NEPE推进剂能量水平分析[J]. 火炸药学报, 2002,(1): 12-15.  
WANG Shen, JIN Shan-hua, SHENG Si-yuan, et al. Energetic Level evaluation of NEPE solid propellant containing Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002,(1): 12-15.
- [3] 曹一林,郑剑. HNIW高能固体推进剂配方技术途径探讨[A]. 高能推进剂及新材料研讨会论文集[C], 2000. 119-126.  
CHAO Yi-lin, ZHENG Jian. An approach to formulation technology of the high energy solid propellant containing HNIW [A]. Conference of the High Energy Propellant and New materials [C], 2000. 119-126.
- [4] 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,(6): 249-264.  
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, WANG Yuan, et al. Study on the thermal decomposition of NEPE propellant: (I) Thermal decomposition of binder [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2002,(6): 249-264.
- [5] 陈松林,刘家彬,尉淑琼,等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解反应动力学研究[J]. 含能材料, 2002,10(1): 46-48.  
CHEN Song-lin, LIU Jia-bin, WEI Shu-qiong, et al. Study on thermal decomposition kinetics of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002,10(1): 46-48.
- [6] Nedelko V V, Chukanov N V, Korsounskii B L, et al. Comparative investigation of thermal decomposition of modifications hexanitrohexaazaisowurtzitane [A]. Proceeding of the 31th International Annual Conference of ICT [C], Karlsruhe, Germany, June 27 - June 30, 2000. 9-1-9-8.
- [7] Patil D G, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 53. kinetics and mechanism of thermolysis of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Combustion and Flame*, 1991,87: 145-151.
- [8] O Y, B T B. Thermal decomposition of energetic materials 13. high-rate thermolysis of benzofuroxans and 3,4-dimethylfuroxan [J]. *Combustion and Flame*, 1986,65: 313-318.
- [9] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.  
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal Analysis Kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [10] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.  
CAI Zhen-qian. Thermal Analysis [M]. Beijing: Higher Education Press, 1993.

### Thermal Decomposition of NEPE Propellant Containing HNIW

LI Jie, ZHANG Wei, LUO Yun-jun, ZHAO Hui, MA Li-fang, TAN Hui-min

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Thermal decomposition of NEPE propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzita (HNIW) was investigated by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that when RDX was replaced by HNIW by half in the propellant, the mass loss of nitric esters mainly took place from 80℃ to 145℃. Furthermore, when the temperature went up to 145℃, RDX and HNIW influenced each other for their thermal decomposition with a major exothermic peak appearing in DSC curve. When RDX was replaced by HNIW totally in the propellant, the mass loss between 145℃ and 240℃ was split in two steps, i. e. decomposition nitric esters and partial decomposition of HNIW. This phenomenon fully shows that the incorporation of nitric esters greatly affects thermal decomposition of HNIW.

**Key words:** physical chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzita (HNIW); NEPE propellant; thermal decomposition; TG; DSC