

硝胺推进剂弹道调节剂的研究方向

郑 剑

(航空航天部 42 所)

摘 要: 硝胺推进剂是固体推进剂高能化和无烟化的重要途径之一, 但所有硝胺推进剂均存在弹道性能难以调节的问题。本文在对近几年硝胺热分解和燃料性能研究结果进行综合分析的基础上, 分析了这类推进剂弹道性能差的本质原因, 并进一步提出了硝胺推进剂弹道调节剂研究的可能方向和技术途径。

主题词: 硝胺推进剂, 推进剂燃烧, 弹道性能, 推进剂添加剂

THE APPROACHES TO INVESTIGATE INTERNAL BALLISTIC MODIFIER IN NITRAMINE PROPELLANT

Zheng Jian

(The 42nd Research Institute)

Abstract: The application of nitramine propellant is the most facile way to develop high energy and smokeless propellants. A conspicuous aspect of the combustion of the propellant is the insensitivities of burning rate and pressure exponent of ballistic modifiers. Hence, the practical applications of nitramine propellants are limited. For searching the intrinsic courses which result in the difficulty of tailoring the ballistic performance of nitramine propellants, a comprehensive discussion of the fast thermolysis and combustion kinetics of nitramines is reviewed in this paper. Finally, technical approaches to investigate nitramine propellant ballistic modifiers are proposed.

Keywords: Nitramine propellant, Propellant combustion, Ballistic properties, Propellant additive

1 前言

硝胺类推进剂是固体推进剂高能化和少烟化的重要方向之一。此外,综合复合固体推进剂和交联改性双基推进剂(XLDB)优点的高能推进剂新品种——NEPE推进剂,则代表了当今实用固体推进剂的最高水平。这些推进剂的共同特点是在配方中引入了硝胺炸药,因而也就呈现出硝胺类推进剂的通病——压力指数偏高,燃速难以调节。这极大地限制了硝胺推进剂的应用。

为此,国内外展开了大量的研究。归纳起来,主要集中在以下几方面:

(1) 模拟固体推进剂实际使用条件(温度、压力),研究硝胺化合物的热分解性能,试图从本质上找出硝胺推进剂内弹道性能差的原因,为调节其内弹道性能指明途径。

(2) 硝胺推进剂燃烧机理和燃烧模型研究,以达到最终控制和改善其燃烧性能的目的。

(3) 考察广泛应用于其它类型推进剂中的弹道调节剂在硝胺类推进剂中的功效,试图筛选出有效的弹道调节剂,并取得了一定效果。

本文拟综合分析近年来对硝胺热分解及燃烧性能的研究结果,找出硝胺推进剂弹道性能难以调节的本质原因,并提出弹道调节剂研究的可能方向。

2 硝胺推进剂弹道性能分析

硝胺推进剂的一个奇特之处就在于其燃速和压力指数对弹道调节剂的“钝性”,通用的弹道调节剂普遍失效。近几年来,国外对硝胺的热分解和燃烧动力学机理进行了大量研究,给出了一些有指导意义的结果。

2.1 硝胺快速热分解产物与母体结构的关联

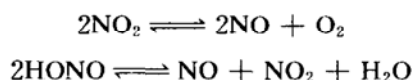
在火箭发动机中,燃烧进行的外部条件一般为:压力3.55~6.99MPa,升温速率为 $10^5 \sim 10^6$ K/s。显然欲模拟真实的燃烧条件来研究硝胺的热分解,实验技术上有困难。Brill^[1~3]等发展了一种快速热分解/傅里叶变换红外(FTIR)技术,可以在较宽的压力范围以 10^2 K/s数量级或更高的升温速率来研究含能化合物的热分解。

Brill等研究了大量含能化合物尤其是硝胺化合物的快速热分解,检测了凝聚相表面的气体产物组成,发现主要气体产物是: NO_2 , NO , N_2O , HONO , HNCO , HCN , CH_2O , CO , CO_2 , H_2O 等^[1]。这些分解产物决定着凝聚相/气相界面及气相的化学反应过程。在总结大量实验结果的基础上,提出硝胺母体结构与热分解产物之间的一些联系^[4]。主要结论如下:

a. NO_2 的生成量与硝胺分子中N—N键的键长成线性关系,随着N—N键长增大, NO_2 生成量增加。因此可以从硝胺分子结构参数来推测其初始热分解产物中 NO_2 生成量的多少。

b. HONO 的生成量与硝胺分子中H/ NO_2 之比呈线性关系。H/ N_2O 之比越大, H^+ (或 H^+ 源)与 NO_2^- (或 NO_2^- 源)相遇的机率越大,有利于 HONO 的形成。

c. NO 的形成主要通过如下反应:



因此,其生成量与 NO_2 和 HONO 的生成量相关。

d. CH_2O (g) 和 N_2O 主要由分子中 $\text{O}_2\text{NN}-\text{CH}_2-\text{NNO}_2$ 片断分解形成^[5]。

其中, NO_2 和 HONO 具有强的反应活性, 是初始火焰区的主要氧化组分; CH_2O (g) 活性也高, 是硝胺燃烧火焰中的重要燃料; 而 NO 和 N_2O 则活性差, 在燃面和初始火焰区基本上不再进一步反应。

2.2 压力对硝胺凝聚相分解产物的影响^[6]

多数硝胺(包括 HMX 和 RDX)的凝聚相分解产物都强烈依赖于压力大小。在低压下分解生成的产物反应活性高, 如 NO_2 、 CH_2O 等。在中压下 (0.28~1.38MPa) 产物较稳定, 如 NO 、 HCN 等, 它们部分来自低压分解产物的进一步反应。在高压段 (>1.38MPa), 分解产物则以热力学稳定的类似充分燃烧的产物为主, 如 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等。

一般而言, 凝聚相反应对压力的依赖性较小, 而上述结果则与之相反, 这是因为随着压力上升, 气体产物在凝聚相滞留时间延长, 与凝聚相的进一步反应加剧, 于是随压力上升, 稳定的气体产物增多。这与硝胺的火焰结构是距燃面距离之函数的结论是一致的^[7~9]。

综上所述, 硝胺的热分解过程是一个气相/凝聚相的多相反应, 而非纯粹的凝聚相分解过程。在此非均相分解过程中, 硝胺初期分解产物中的大部分活性物种如 NO_2 、 HONO 、 CH_2O 等被消耗于进一步的反应中, 因而在凝聚相附近的气相区中只有活性不强的一些物种如 NO 、 HCN 、 N_2O 、 CO 等, 这势必加厚硝胺火焰区中暗区的厚度。

2.3 HMX 在不同气氛中的快速热分解^[10]

最近, Brill 研究了 HMX 分别在惰性和活性气氛中的快速热分解, 着重探讨了不同气氛对 HMX 界面反应的“扰动”效果, 由此来获得对硝胺推进剂燃烧反应区中泡沫区及界面区反应的认识。主要结果如下:

a. 在 Ar 气氛的热分解: 分别以 40、90、180K/s 升温速率研究 HMX 热分解产物与时间的关系, 相应的最终分解温度分别为 600、780、1000K。结果表明 C—N 键和 N—N 键均裂产物都十分重要。由于 CH_2O 和 NO_2 是高度活性的, 不适合量度 HMX 在热分解中 C—N 和 N—N 键断裂的相对重要性。但是 N_2O (C—N 断裂产物) 和 HCN (N—N 断裂产物) 除了在高的升温速率和分解温度下, 一般均较稳定。因此, HMX 凝聚相热分解产物中 $\text{HCN}/\text{N}_2\text{O}$ 之比必然反映出其热分解的一些特点。随升温速率和分解温度的提高, $\text{HCN}/\text{N}_2\text{O}$ 比值也增大, 说明温度对 N—N 均裂反应的影响程度较对 C—N 键均裂影响要大。

b. 在 H_2 、 CO 、 O_2 、 NO 气氛中的热分解: 虽然反应气氛不同, 但与在 Ar 气氛热分解相比, HMX 最初分解产物及其相对含量却差不多, 这说明外加气氛 (H_2 、 CO 、 O_2 、 NO) 对 HMX 凝聚相的最初热分解影响很小, 只是对随后发生在两相界面区域的反应产生影响。

c. 在 NO_2 气氛中的热分解: 在 NO_2 气氛中, HMX 最初分解产物中 CH_2O 、 HCN 、 N_2O 、 HONO 浓度显著高于相同条件下在 Ar 气氛中的相应产物浓度。这表明外加 NO_2 参与了发生在凝聚相的热分解反应。 NO_2 可能攻击 HMX 分子骨架上的 $-\text{CH}_2-$ 而引发其分解, 也可能从 HMX 最初分解产生的较大碎片上夺取 H, 从而加速其热分解反应, 从而消除了 HMX 凝聚相分解反应中存在的“笼效应”^[11]。即 NO_2 是具有催化性的物种。

d. 在 NH_3 气氛中的热分解: 在 NH_3 气氛中, HMX 的热分解产物完全不同于在 Ar 气氛中的分解产物。较明显的特征是 CH_2O 和 HCN 很快消耗以致难以检测, NO_2 消耗亦很快。同时, N_2O 浓度出现平台, 且大部分 N_2O 来自 NH_3 与 NO_2 的反应。 NH_3 虽然不直接引起 HMX 在凝聚相的分解, 但在凝聚相/气相界面区域加速了自由基之间的反应, 产生活性极高的 OH 。从而

在凝聚相表面产生大量热,并易于反馈回燃面,加速 HMX 的热分解。因此, NH_3 也是具有“催化性”的物种。

2.4 HMX 和 RDX 燃烧过程的氘同位素效应

Shackelford 等人研究了 HMX 和 RDX 燃烧过程中的氘同位素效应发现, RDX 和 HMX 的总体燃烧主要由化学动力学控制^[12,13]。

表 1 列出了 HMX 和全氘代 HMX (HMX- d_8) 的有关实验结果。

表 1 HMX 和 HMX- d_8 燃速 (mm/s) 及燃速比 ($r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}}$)

3.45MPa		6.89MPa		10.34MPa	
HMX (r_{BH})	HMX- d_8 (r_{BD})	HMX (r_{BH})	HMX- d_8 (r_{BD})	HMX (r_{BH})	HMX- d_8 (r_{BD})
6.528	4.470	11.786	7.772	18.186	15.342
6.426	5.562	12.827	7.899	17.526	15.138
7.214	4.648	13.437	8.128	17.729	12.751
	4.877		7.823		
平均值:					
6.731 ± 0.5	4.902 ± 0.7	12.675 ± 0.7	7.899 ± 0.3	17.805 ± 0.3	14.402 ± 1.5
$r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}} = 1.37 \pm 0.22$		$r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}} = 1.60 \pm 0.16$		$r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}} = 1.24 \pm 0.20$	

由此可见,在 3.45MPa 和 6.89MPa 下, $r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}}$ 表现出一级同位素效应 (1°KDIE),说明 HMX 的总体燃速受其分子中 C—H 键裂解的动力学步骤控制。在更高压力 (10.34MPa) 下, $r_{\text{BH}}/r_{\text{BD}} = 1.24$, 可以认为总体燃速受 C—N (或 N—N) 键断裂步骤控制 (2°KDIE)。

因此, HMX 的热分解和燃烧虽然是一个十分复杂的物理化学过程,但其在初期燃烧 (即在凝聚相分解) 阶段,燃速受 C—H 键的 1°KDIE 控制,较高压力下受 C—N 或 N—N 键的 2°KDIE 控制。

RDX 的氘同位素效应结果类似。

2.5 硝胺推进剂弹道性能差的原因

徐思羽^[14]曾对硝胺推进剂的燃烧性能进行过分析,认为无论是硝胺 (HMX) 单元推进剂,还是含硝胺的改性复合推进剂和双基推进剂,甚至 NEPE 推进剂中均存在硝胺单元推进剂火焰,且决定其弹道性能。

基于上述硝胺热分解和氘同位素效应等研究结果,可以对硝胺推进剂弹道性能差的原因作进一步分析。

a. 硝胺热分解凝聚相及其表面的主要产物是: N_2O 、 NO 、 HCN 、 CO 、 CO_2 等。它们在燃面附近反应活性均不高,因而不能反馈给燃面足够的热量,并形成较厚暗区,从而导致硝胺推进剂燃速低。而且,硝胺热分解反应压力依赖性大,热分解随压力变化程度差别大,因此导致其压力指数偏高。

b. 硝胺热分解凝聚相分解产物中 $\text{HCN}/\text{N}_2\text{O}$ 之比随温度升高而增大,反映温度对 N—N 均裂的影响程度比 C—N 均裂大。从动力学角度考虑, N—N 断裂反应活化能一定大于 C—N 断

裂活化能,因而分解产物中以 N_2O 为主,而 NO_2 含量则较少。这与 Stals^[15] 的分子轨道计算结果一致,即硝胺分子中 $\text{N}-\text{N}$ 键和 $\text{N}-\text{O}$ 键具有部分双键性质,通过超共轭效应稳定了 $\text{N}-\text{N}$ 键。 N_2O (而不是 NO_2) 的大量存在,使硝胺单元推进剂火焰区中氧化能力下降,导致弹道性能难以调节。

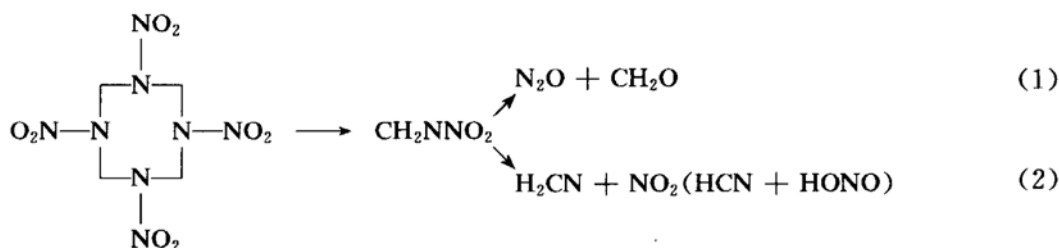
c. RDX 和 HMX 燃烧过程的同位素效应研究的主要结论是硝胺推进剂燃速总体上受凝聚相中 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂步骤的动力学控制。在硝胺分子中, $-\text{CH}_2-$ 基团广泛存在,其中 $\text{C}-\text{H}$ 键具有饱和烃中 $\text{C}-\text{H}$ 键性质。 $\text{C}-\text{H}$ 键由于既无 π 电子,又无孤对电子,因而难以催化活化,这可能是硝胺推进剂中弹道调节普遍失效的原因。

3 硝胺推进剂弹道调节剂的研究方向

根据上述分析,硝胺推进剂弹道调节剂的研究可从以下几方面着手。

3.1 催化硝胺凝聚相热分解,改变分解历程

采用新型弹道调节剂,使硝胺热分解反应以 $\text{N}-\text{N}$ 键断裂产生 NO_2 为主,抑制 $\text{C}-\text{N}$ 断裂而少产生不活泼的 N_2O 。即使硝胺按 (2) 式进行分解:



或者,弹道调节剂自身能产生 NO_2 类活性物种以引发催化硝胺的凝聚相分解。

由此可导出两类弹道调节剂,一是改变硝胺分解历程者,如基础研究表明电荷转移络合物 (CT) 可能有此功效^[14,16];二是选择能够分解产生催化性物种 NO_2 的弹道调节剂。

3.2 催化活化硝胺分子中 $\text{C}-\text{H}$ 键

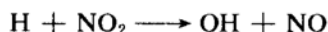
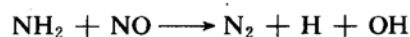
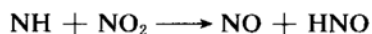
由于 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂控制硝胺总体燃速,因此弹道调节剂研究的另一方向是研究催化活化 $\text{C}-\text{H}$ 键的方法。但考虑到 $\text{C}-\text{H}$ 键的特殊性,该途径可能具有相当的难度。从量子化学和结构化学观点分析,活化 $\text{C}-\text{H}$ 键有两种方法。一是将其成键轨道中的电子移走,使化学键的电子云密度降低,从而使 $\text{C}-\text{H}$ 键发生松弛、削弱,以至断裂;二是在其反键轨道中填入电子,抵销成键效应,亦可达到同样目的。从对烷烃中 $\text{C}-\text{H}$ 键活化研究结果看^[17],硝胺推进剂弹道调节剂的有效品种有可能是有机过渡金属配合物。这类化合物无论是均相或多相催化,对 $\text{C}-\text{H}$ 键均有较高活性。一般而言,影响这类化合物催化活性的因素有以下几方面:

- 中心金属的 d^n 电子组态,对活化 $\text{C}-\text{H}$ 而言,这类有机金属配合物的中心金属分布在第 III ~ VIII 各族中,且以 $d^2 \sim d^8$ 组态活性较高;
- 配体的供-受电子性质;
- 配合物的电子结构和几何结构。

3.3 改变硝胺凝聚相/气相界面区反应,增加向燃面的热反馈以提高燃速

NH_3 可在距燃面很近的地方与硝胺分解产物中的 NO_2 发生放热反应,同时产生活性极强的 OH ,这可使暗区厚度缩小并向燃面反馈足够热量,达到调节硝胺推进剂弹道性能的目的,

主要反应有^[10]:



如何将 NH_2 物种引入则是调节硝胺弹道性能的又一可能途径。考虑到硝胺推进剂燃烧性能不仅取决于组分的理化性质,而且取决于燃面的物理状态,因而粘合剂对燃烧性能有重大影响^[18]。因此,最为有效的途径可能是采用含 NH_2 基团的新型粘合剂。当然这可能引起相容性、老化性能和力学性能等问题,但毕竟值得探索。

3.4 现有弹道调节剂的筛选

为调节硝胺推进剂弹道性能,在充分借鉴复合推进剂和交联改性双基推进剂弹道性能调节经验的基础上,国内外就此展开了大量研究工作。归纳起来,这些弹道调节剂主要有以下类型^[19]:

- 金属有机盐类,如水杨酸铅和 β -二羟基苯甲酸铅复盐,锡酸铅-2,4-甲苯二异氰酸酯,碱式水杨酸铅,亚甲基二水杨酸盐,锡酸铅/脲的热解产物等等;
- 金属氧化物类,如 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{CB}$,氧化铅/氧化锡类;
- 芳香族化合物类,如芳香族硝基化合物/芳香族胺混合物,芳香酸铅、铜盐/CB等等;
- 含硼化合物类:如硼氢化钠,三氢化硼-甲胺,1,2-丙二酮基碳硼烷,1-硝基-2-碳硼烷丙烯以及多面体 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 盐等等。

4 结 束 语

硝胺推进剂弹道性能调节是推进剂研究中的重大课题之一,国内外展开了大量研究,但均未最终突破。本文试图从硝胺本质上分析其难以调节的原因,并在此基础上提出了对硝胺推进剂弹道性能调节剂研究的一些思考,诸如改变分解历程、催化活化硝胺分子中 $\text{C}-\text{H}$ 键、改变凝聚相/气相界面区反应和筛选现有弹道调节剂等,值得探索。

参 考 文 献

- [1] Oyumi Y, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials, 3; A High-Rate in Situ FTIR of the Thermolysis of RDX and HMX with Pressure and Heating Rate as Variables. *Combustion and Flame*, 1985, 62: 213~224
- [2] Cronin J T, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials, 26; Simultaneous Temperature Measurements of the Condensed Phase and Rapid-Scan FTIR Spectroscopy of the Gas Phase at High Heating Rate. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41: 1147~1151
- [3] Cronin J T, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials, 33; The Thermolysis Pathway of the Azido-dinitromethyl Group. *Applied Spectroscopy*, 1989, 43: 650~653
- [4] Brill T B. Structure-Thermolysis Relationships for Energetic Materials. *Def. Sci. J.* 1991, 41 (2): 111~

129

- [5] Brill T B. Structure/Property/Reactivity Relationships among Nitramines and Newer Energetic Materials. AD-A174419, 1986
- [6] Oyumi Y, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials, 22: the Contrasting effects of Pressure on the High-Rate thermolysis of 34 energetic compounds. Combustion and Flame, 1987, 68: 209~216
- [7] Melius C F. Molecular Decomposition Mechanisms of Energetic Materials. J. phys., 1987, 48, C4-341-352
- [8] Korobeinichev O P et al. Mass Spectrometric Probe Study of the Flame Structure and Kinetics of Chemical Reactions in Flame. Mass Spect and Chem. Kinetics, 1985: 73~93
- [9] Parr T P et al. CPIA Publication, 1986, 1: 249~261
- [10] Palopoli S F, Brill T B. Thermal Decomposition of Energetic Materials, 52: On the Foam Zone and Surface Chemistry of Rapidly Decomposing HMX. Combustion and Flame, 1991, 87 (1): 45~60
- [11] Northrup S H et al. J. Chem. Phys. 1979, 71: 871~893
- [12] Shackelford S A et al. Deuterium Isotope Effects during HMX Combustion; Chemical Kinetic Burn Rate Control Mechanism Verified. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14: 93~102
- [13] Shackelford S A et al. Deuterium Isotope Effects during RDX Combustion; Mechanistic Burn Rate-Controlling Step Determination. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1991, 16: 279~286
- [14] 徐思羽. 含硝胺推进剂的弹道调节剂的研究前景. 推进技术, 1989 (4): 66~70
- [15] Stals J. Aust. J. Chem., 1969, 22: 2515~2526
- [16] Stals J. Trans. Faraday Soc., 1971, 67: 1739~1748
- [17] 黄耀曾, 钱延龙编. 金属有机化学进展. 化学工业出版社, 1987
- [18] 曹泰岳. 关于硝胺复合推进剂燃速特性和燃烧模型的述评. 推进技术, 1989 (3): 54~59
- [19] 王世英. NEPE 推进剂燃烧性能文献综述. 航空航天部 41 所, 1991

(上接第 71 页)

- [6] Kobbeman D D, Rathff O D. Solid Propellant Processing and Influence on Rheological and Mechanical Properties. A 71-28894
- [7] The Design of a Bladeless Mixer. AIAA 90-2315
- [8] McKay R A. A Study of Selected Parameters in Solid Propellant Processing.
- [9] 张景春. 固体推进剂化学及工艺学. 国防科技大学出版社, 1987
- [10] Helmy A K, Ramohalli K N R. Processing Modification for Improved Propellants-Coated Oxidizers. ICT 1983. 387
- [11] Harris J F C. The Role of Particle Characterization in the Quality Control of Explosives. ICT 1983. 387
- [12] McAuley C D. A Rapid Method for Double Base Intermediate Product Analysis. ICT 1980. 251
- [13] Bolleter W T. In Process and Acceptance Tests for Single-Base Propellant from a Continuous Automated Process. ICT 1980. 123
- [14] Dalton R W, Chandler D C et al. Chromatographic Analysis of Green Double and Triple-Base Propellant. ICT 1980. 141
- [15] Keating J W, Sage F. A Review of the Continuous Mixing Process for Composite Propellant. ICT 1978. 87
- [16] Baker J, McSpadden H. Factors Affecting Continuous Production of Composite Propellants. AIAA 90-2334