

直链叠氮硝胺对双基推进剂 燃烧性能的影响*

李上文 王江宁 孟燮铨 张志忠 曹式琦

(西安近代化学研究所, 西安, 710061)

摘 要: 研究了三种自制直链叠氮硝胺化合物在两种双基系推进剂基础配方中对燃烧、能量等性能的影响, 认为: 叠氮硝胺化合物作为双基推进剂的添加物是提高燃速的一种新技术途径。DATH 以 15% 含量代替微烟推进剂中 RDX 后能使该配方燃速增加 8%~43%, 且能量基本不变, 而燃气中氮气的摩尔数增加了, 这对于降低配方燃气信号特征是有利的。

主题词: 叠氮化物, 硝胺, 燃速, 双基推进剂

分类号: O623.7, V512.2

INFLUENCE OF SOME STRAIGHT CHAIN AZIDO-NITRAMINE ON COMBUSTION PROPERTIES OF CMDB PROPELLANT

Li Shangwen Wang Jiangning Meng Xiequan Zhang Zhizhong Cao Shiqi

(Xi'an Modern Chemistry Research Inst., Xi'an, 710061)

Abstract: The influence of three straight chain azido-nitramine compounds on energy and combustion properties of two type of CMDB base formulations is discussed. The results show that for RDX-CMDB propellant using azido-nitramine compound as additive is a new method to enhance burning rate. The burning rate rises about 8%~43% as 15% DATH is substituted for RDX in low-smoke propellant at same energy level. Meanwhile, the nitrogen moles in combustion gases is increased, which is valuable to reduce signature characteristics of the solid propellants.

Subject terms: Azide, Nitramine, Burning rate, Double base propellant

1 引 言

叠氮有机化合物作为含能添加剂或增塑剂可赋予发射药和固体推进剂以优异的性能^[1,2]。

* 本文 1994 年 9 月 9 日收到

美国空军研究先进固体推进剂计划的重点放在脂肪族叠氮硝胺化合物上^[3]。论证了 DADNH 和 DATH 两种候选的氧化剂后发现, 可以按照配方制得具有物理性能合格的推进剂, 且弹道性能试验也证实了使用这些叠氮硝胺配方的高能潜力。本文探索了表 1 中所列的三种脂肪族叠氮硝胺在双基系推进剂中对燃烧等性能的影响。

2 实验方法与样品

2.1 基础配方

DADZP 和 DADNA 在含铝 (7.0%) 的双基基础配方 I 中进行试验, DATH 在含 RDX (31.75%) 的双基基础配方 II 中进行试验。

2.2 样品制备

采用常规吸收-压延无溶剂法工艺制造出压延药片, 再切成 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 150\text{mm}$ 的药条, 刮去棱角包覆侧表面待用, 或通过 $\phi 80\text{mm}$ 螺压机压出 $\phi 9/6$ 药条供发动机试验用。

2.3 测试

采用靶线法调压式燃速仪在 $1 \sim 22.5\text{MPa}$ 压力范围内测出燃速。爆热、感度、化学安定性等均为常规测试方法。

Table 1 Properties of three azido-nitramine compounds^[4,5]

Compound		DADZP ^①	DADNH ^②	DATH ^③
Property				
Appearance		White powder crystalloid	White powder crystalloid	White powder crystalloid
Density (g/cm^3)		—	—	1.70
Melting point ($^{\circ}\text{C}$)		64~72	71~76.7	135~137
DTA	Primary peak ($^{\circ}\text{C}$)	152	145	132
	Decomposition peak ($^{\circ}\text{C}$)	182	191	192
Solubility		Non-soluble in water but soluble in hot benzene and acetone		
Explosion temperature 5s, $^{\circ}\text{C}$		230~235	230	215
Heat of formation	(kJ/mol)	+513.2 (+754.3)	+642.2 (+723.7)	(761.0)
Impact sensitivity	2kg-25cm (explosion %)	100	68	96
	Specificity drop height (cm)	—	14.2	19.5
Friction sensitivity	0.25MPa, 66° (explosion %)	—	76.0	12.7
	0.19MPa, 50° (explosion %)	—	100	—

(to be continue)

Property \ Compound	DADZP ^①	DADNH ^②	DATH ^③
Plasticization to NC	good	good	good
Compatihility with NC, NG or RDX	good	good	good
Molecular weight	246	260	320
Molecular formula	$ \begin{array}{c} \text{N}_3-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{N}_3-\text{CH}_2 \end{array} $ $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_{10}]$	$ \begin{array}{c} \text{N}_3-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{N}_3-\text{CH}_2 \end{array} $ $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_{10}]$	$ \begin{array}{c} \text{N}_3-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{N} \\ \\ \text{N}_3-\text{CH}_2 \end{array} $ $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_{12}]$
^① DADZP: 1, 5-diazo-2, 4-dinitrazapentane ^③ DATH: 1, 7-diazo-2, 4, 6-trinitrazaheptane ^② DADNH: 1, 6-diazo-2, 5-dinitrazaheptane			

3 试验结果与讨论

3.1 三种单质化合物性质的讨论

近年人们对叠氮有机化合物分子结构与撞击感度关系的研究表明^[2], 叠氮有机化合物由于分子结构的差别, 感度差别较大, 其中有些为钝感而有实际应用价值。试验证实, 表 1 所示的三个脂肪族叠氮化合物, 其撞击和摩擦感度均随着分子链的加长而明显得到改善。另外, 表 1 的三个叠氮硝胺与 NC、NG、DINA、RDX 和铅、铜盐催化剂等双基推进剂主要组分的相容性均较好, 对 NC 的增塑能力均较强。

三种叠氮硝胺化合物的生成热均为正值, 比 RDX 的生成热值大。根据理论计算, 在某个微烟硝胺推进剂配方中用 5% DATH 代替等量 RDX 后, 理论比冲净增 $4\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$, 当 30% DATH 完全取代同量的 RDX 时, 理论比冲净增 $24\text{N} \cdot \text{s}/\text{kg}$, 燃气总摩尔数增加 $0.95\text{mol}/\text{kg}$, 而燃温只增加 21K (见图 1, 2)。DATH 代替 RDX 后, 燃气组分变化的趋势是: CO_2 、 N_2 和 H_2 的摩尔数上升, 而 H_2O 和 CO 的摩尔数呈下降趋势。综合而言, 燃气中 CO_2 和 N_2 摩尔数的增大和 H_2O 摩尔数的下降对火箭发动机排气羽焰降低信号特征是非常有益的。

3.2 对燃烧性能的影响

3.2.1 DADZP

用 8% 的 DADZP 代替基础配方 I 中同量的 DINA 后, 10MPa 下配方的燃速从 $23.64\text{mm}/\text{s}$ 提高到 $29.24\text{mm}/\text{s}$, 增加 23.7%; 而 12.5MPa 下燃速增大 30%。鉴于 DADZP 的撞击感度相当大^[4], 未继续研究。

3.2.2 DADNH

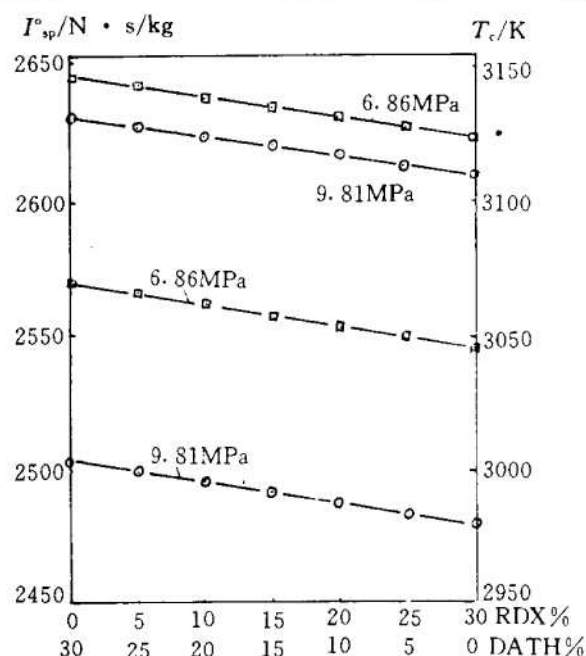


Fig. 1 Influence of DATH content on theoretical specific impulse and flame temperature

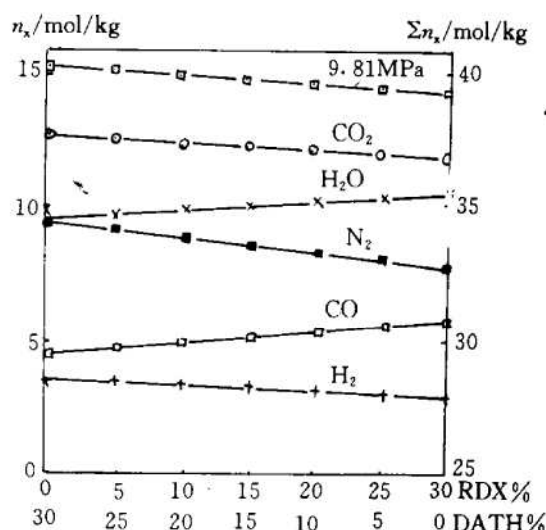


Fig. 2 Influence of DATH content on combustion gases composition

DADNH 引入基础配方 I 中的主要目的是试图使这类含铝的双基配方燃速从 24mm/s 提高到 35mm/s (10MPa)。从试验数据可知, 5% 的 DADNH 加入配方中使对比配方 10MPa 燃速提高 2.89mm/s (12.2%); 而加入 10% DADNH 后, 配方 10MPa 燃速提高 9.68mm/s (40.9%); 当加入 15% DADNH 后, 配方 10MPa 燃速增加 10.84mm/s (45.8%)。看来, DADNH 加入量以 10% 为宜。若对含 10% 的 DADNH 配方作适当调整, 增加硝化棉氮量 (从 12.6% 提高到 13% N), 铝粉从 7% 降低到 5.3%, 10MPa 下的配方可达到燃速 35mm/s 和压力指数为 0.5 的目标。该配方曾做成 $\phi 9/6$ 药管以毛刷式装药形式在发动机中进行过静止点火试验, 燃烧正常。

3.2.3 DATH

用 5%, 10% 和 15% DATH 分别代替 RDX 的微烟推进剂基础配方 II 中的 RDX, 寻求在不影响配方能量的基础上提高配方燃速的技术途径。试验表明:

a. 5% 和 10% 的 DATH 对基础配方燃速无明显的影响, 只有当 DATH 含量达 15% 时, 从 3MPa 开始燃速有明显的提高, 且随着压力增大燃速增加也愈明显 (见图 3)。如在 10MPa 压力以下, 燃速只比基础配方 II 增大 2~3mm/s (+8%~12%), 而在 22MPa 下增加燃速 7mm/s (+28%)。此时对比基础配方压力指数为 0.21 (13~22MPa), 而含 15% DATH 的配方 (hm-33) 压力指数为 0.5。

b. 若 hm-33 配方中 NC 氮量提高到 13%, 则燃速增加更为可观, 如 10MPa 以下燃速增加 3mm/s (12%), 而 22MPa 下, 燃速增加 13mm/s (43%) 见图 3。

c. 15% DATH 代替 15% RDX 后配方热量基本上没有改变: 前者为 5054kJ/kg, 后者为 5060kJ/kg, 而比容却增加 7.3L/kg (11.34%)。可以认为, 在含 RDX 的 CMPB 配方中, DATH 代替 RDX 后配方能量至少保持不变。

d. DATH 加入使配方压力指数恶化, 预期通过催化剂配比优化或选择新的组合催化剂可得到改善。

3.3 化学安全性

三种叠氮硝胺与双基推进剂的主要组分均相容,DTA 结果也显示了三种叠氮硝胺的初始分解温度和激烈分解温度均较高,化学安定性较好。含 10%DADNH 和 15%DATH 的推进剂配方 106.5°C 维也里 10 次加速重复试验均为 70~70h,比 171 推进剂 (51.4h)、06" 推进剂 (52.5h) 双迫药 (>30h) 要好。

4 结 论

(1) 所讨论的脂肪族叠氮硝胺随分子链长度的增加机械感度降低。DATH 的机械感度是配方工艺安全性所能接受的。

(2) 由于叠氮硝胺分子中含有叠氮基团,其燃速较杂环硝胺 (RDX、HMX、DNP) 等要高。用 DATH 之类脂肪族硝胺或叠氮硝酸酯作为氧化剂/增塑剂,部分或全部代替推进剂中的 RDX 或 HMX 是提高该类推进剂燃速的一个切实可行的技术途径。

(3) 计算和初步试验证明,DATH 的加入使配方能量至少与 RDX 相当,且燃气组分对发动机排气低信号特征有益。

(4) DATH 可推荐作为压伸或浇铸的微(少)烟双基或复合系推进剂中作为含能氧化剂或增塑剂使用。晶析和压力指数高的问题留待今后解决。

致谢: 张蕊娥、王百成、段安平、张晓红、李晓迎和李朝阳参加了配方研制;宁交吾、洪关林等提供了三种叠氮硝胺样品,在此深表感谢。

参 考 文 献

- [1] 李一苇等. 当前国外固体火箭推进剂研究的几个问题. 中国兵器工业部二一〇所, 1986
- [2] 施明达. 新型含能材料叠氮有机化合物. 中国兵器工业部 204 所, 国外参考资料, 1990 (5)
- [3] Framkel M B. Historical Development of GAP. AIAA 89-2307
- [4] 曹式琦. 高燃速推进剂 1980 年研究报告. 中国兵器工业部二〇四所, 1980
- [5] 李上文. 压微烟硝胺推进剂年度技术总结. 中国兵器工业部二〇四所, 1992
- [6] 洪关林. 螺压无烟推进剂用高能氧化剂的合成与应用研究论证报告. 中国兵器工业部二〇四所, 1991

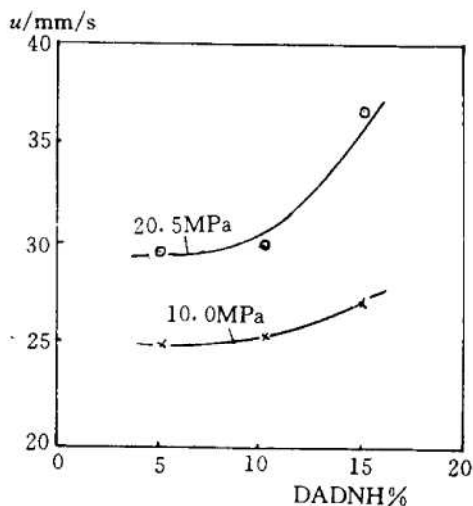


Fig. 3 Influence of DATH content on burning rate