

广泛使用的高氯酸铵 (AP) 后能大幅度地提高推进剂的能量、降低特征信号和减少环境污染, 被认为是下一代低特征信号推进剂的候选氧化剂之一^[1,2]。因此, 研究 ADN 的燃烧机理, 提出 ADN 及其与一些惰性组分混合物的燃速计算方法, 可为这一类推进剂的燃烧性能调节提供理论基础。

运用近年提出的火药燃速预估模型的基本方法^[3,4], 提出 ADN 燃烧初期热分解反应的有关机理, 可进一步推导 ADN 及其混合物燃速公式。利用公式对 ADN 及其混合物的燃速特征进行理论模拟, 有利于揭示 ADN 的燃烧机理。

2 单质炸药燃速计算的基本思路

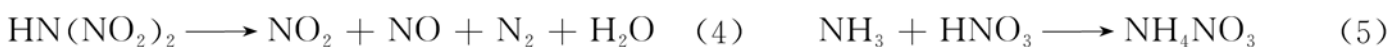
按照化学性质和在燃烧主导反应中的作用, 可将燃烧初期单质炸药的气相所分解产物分为 $[\text{NO}_2]$, $[\text{CH}_2\text{O}]$, $[\text{CHO}]$, $[\text{CO}]$, $[\text{CH}]$ 等五大类。它们分别代表氧化剂, 还原剂, 可裂解自由基以及后两类中性组分。1kg 单质炸药生成的这些组分的物质的质量记为 δ'_i , γ'_i , q'_i , β'_i 和 α'_i , 其数值可通过分析单质炸药的化学结构和热分解机理而求得。在这些气相组分中, 氧化性气体的摩尔分数大小决定了单质炸药燃速的大小。可裂解自由基的裂解反应程度决定了单质炸药分解的程度, 也决定了燃烧表面气相的组成与配比。在 20°C 下, 单质炸药的燃速公式为:

$$u(p) = 1.709 p \theta_0^2(p) / \rho \quad (1)$$

其中: p 为燃烧室压力, MPa; $\theta_0(p)$ 为燃烧表面附近区域氧化性气体的摩尔分数; ρ 为单质炸药的密度, g/cm^3 。

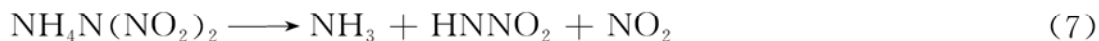
3 ADN 的热分解和燃烧特性

热分析实验研究结果表明, ADN 的熔点约为 88°C, 约 145°C 分解, 超过 160°C 时失重, 在 240°C 下完全失重。进一步研究表明, ADN 的主要分解产物为 NH_4NO_3 , H_2O 和 N_2O , 进一步分解气体产物为 NH_3 , NO_2 和 NO 。据认为 ADN 的热分解是由形成 NH_3 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 的反应发生的, 其主要分解步骤包括^[5]:



其中反应 (6) 控制着 ADN 热分解的放热量。

ADN 本身的热效应适中, 其压制药柱燃烧表面的温度较低, 但是 ADN 有非常高的燃烧速度, 而且在它的燃烧表面发生 NH_4NO_3 的集聚。从 ADN 的燃速-压力曲线 (图1) 可以看出, ADN 具有平台 (麦撒) 燃烧效应。按照固体推进剂平台燃烧模型的观点, 这是由于某些基团的聚集, 改变了燃烧表面附近气相组成配比所造成的。由此本文提出在特征压力 p^* 下, ADN 燃烧初期的热分解反应为:



其中, NO_2 和 HNNO_2 具有氧化性, NH_3 具有还原性, 同时, HNNO_2 还具有可裂解性, 进行如下裂解反应:



产物中, N_2O 也作为氧化剂参加燃烧主导反应。在低压下, 分解产物之间存在生成 NH_4NO_3 的化学反应, 即



从反应 (7) 和 (8) 看出, ADN 燃烧初期分解产物中氧化性气体的摩尔分数 $\theta_0(p)$ 较高, 从公式 (1) 可推知, ADN 应具有较高的燃速。而反应 (9) 所生成的 NH_4NO_3 在燃烧表面凝聚相内集聚, 引起气相组分总物质的量减小和氧化性气体的比例上升, 从而使 ADN 具有更高的燃速, 随着压力和燃烧表面温度逐渐升高, 反应 (9) 的反应平衡向左移动, 对燃速的提高作用减小直至消失。此即 ADN 具有平台 (麦撒) 燃烧现象的原因。

4 ADN 及其混合物的燃速公式

4.1 $\theta_0(p)$ 的计算

ADN 及其混合物燃烧表面附近氧化性气体的摩尔分数为:

$$\theta_0(p) = \frac{\delta' + q'_A}{\alpha' + \beta' + q' \cdot \eta(p) + \gamma' + \delta' - q'_A g(p)} \quad (10)$$

其中, q'_A 表示来源于 ADN 的 $[\text{CHO}]$ 类物质的量。

若 $\alpha = \alpha' / \delta'$, $\beta = \beta' / \delta'$, $q = q' / \delta'$, $q_A = q'_A / \delta'$, $\gamma = \gamma' / \delta'$, 则式 (10) 改为:

$$\theta_0(p) = \frac{1 + q_A}{\alpha + \beta + q \cdot \eta(p) + \gamma + 1 - q_A g(p)} \quad (11)$$

4.2 燃速公式和燃速压力指数公式

将式 (11) 代入式 (1) 即得 ADN 及其混合物的燃速公式:

$$u(p) = 1.709 p \theta_0(p) / \rho_p \quad (12)$$

式中, ρ_p 为 ADN 或者其混合物的密度, g/cm^3 。

将式 (12) 等号两边取对数并以压力 p 为自变量求导, 可得 ADN 及其混合物的燃速压力指数公式:

$$v = \frac{\text{d} \ln u(p)}{\text{d} \ln p} = 1 + v_1 + v_2 \quad (13)$$

5 计算结果与讨论

运用以上公式、计算 ADN 单质药柱和 4 种 ADN 混合物药柱的燃速和 ADN 单质的压力指数。表 1 为所计算体系的组成, 表 2 列出所涉及化合物的化学结构参数, 表中 DNP 为 2, 4-二硝基间二苯酚; ADA 为己二酸; RSN 为间二苯酚; ANH 为蒽。图 1 和图 2 分别为单质 ADN 的燃速-压力曲线和压力指数-压力曲线。图 3 和图 4 为 ADN 混合物的燃速-压力曲线。图中实测燃速数据来源于文献 [6]。实测压力指数由实测燃速的维也里公式 ($u = ap^v$) 而来。

计算结果表明, 燃速的计算值不但反映了 ADN 燃烧平台 (麦撒) 效应, 而且计算值与实测值也十分一致, 不仅如此, 燃速压力指数的计算值也与实测值变化规律十分一致。这说明本文有关 ADN 燃烧初期热分解反应的假说是基本合理的。

Table 1 The composition of computed system (%)

No.	ADN	DNP	ADA	RSN	ANH	Fig. No.
1	100	—	—	—	—	1, 2
2	75.2	24.8	—	—	—	3
3	86.4	13.6	—	—	—	3
4	77.2	—	22.8	—	—	3
5	84.6	—	15.4	—	—	3
6	91.6	—	8.4	—	—	3
7	79.0	—	—	21.0	—	4
8	93.4	—	—	6.6	—	4
9	83.0	—	—	—	17.0	4
10	95.5	—	—	—	4.5	4

Table 2 The chemical structure parameters of compound

No.	Compound	α'_i	β'_i	q'_i	γ'_i	δ'_i
1	ADN	0	0	8.06	8.06	8.06
2	DNP	0	10.87	0	0	16.30
3	ADA	13.70	13.70	—	13.70	13.70
4	RSN	0	18.18	0	9.09	9.09
5	ANH	0	22.47	0	0	0

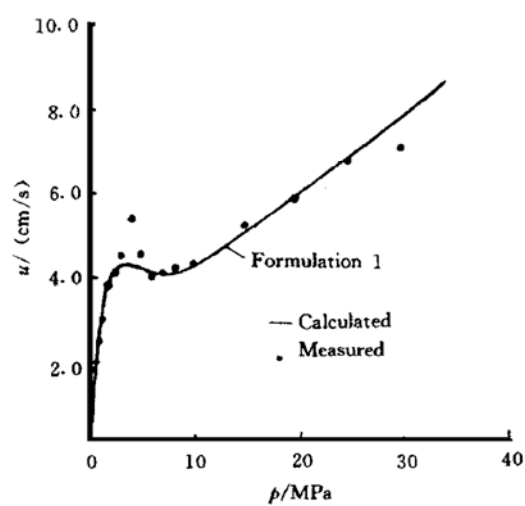


Fig. 1 The burning rate versus pressure of ADN

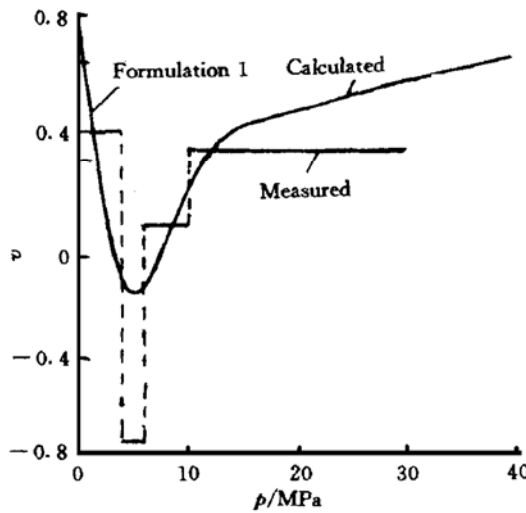


Fig. 2 The pressure exponent versus pressure of ADN

由计算可知, ADN 的化学结构中氧化性基团和可裂解基团含量较高, 加上燃烧时 NH_4NO_3 在燃烧表面的聚集, 使得 ADN 具有提高推进剂燃速和降低推进剂压力指数的作用, 同时也可增加推进剂燃速的可调性。ADN 的这一特点大大优于黑索金 (RDX) 和奥克托金 (HMX) 等硝胺单质炸

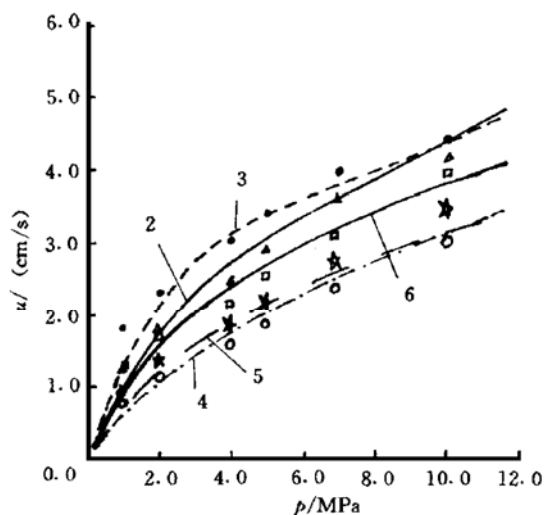


Fig. 3 The burning rate versus pressure of ADN/DNP mixtures and ADN/ADA mixtures

(2, 3, 4, 5, 6 in Fig. 3 represent formulation 2, 3, 4, 5, 6 in table 1)

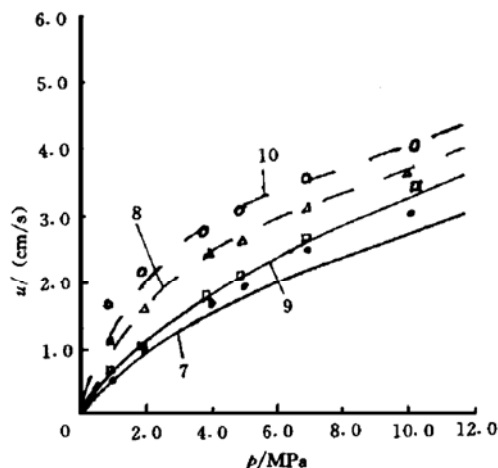


Fig. 4 The burning rate versus pressure of ADN/RSN mixtures and ADN/ANH mixtures

(7, 8, 9, 10 in Fig. 4 represent formulation 7, 8, 9, 10 in table 1)

药。在后者的化学结构中，氧化性基团和可裂解基团含量少，因此以这类硝胺炸药为高能填料的改性双基推进剂具有较低的燃速和较高的压力指数，而以 HMX 为主要组分的 NEPE 推进剂的燃速压力指数则居高不下。从燃烧性能角度出发，若以 ADN 作为高能填料或者弹道改良剂全部或者部分取代 NEPE 推进剂中的 HMX，并配合使用适当的燃速催化剂，则有可能实现降低压力指数的目的。

参 考 文 献

- 1 波多野日出男，恩田敏男，椎野和夫，等. Ammonium dinitramide の新合成法とその物理化学特性. Kayaku Gakkaishi, 1996, 57 (4): 160~165
- 2 张海燕，陈 红. 低特征信号推进剂的氧化剂——二硝酰胺铵盐. 飞航导弹, 1996, 7: 35~38
- 3 宋洪昌. 火药燃烧模型和燃速预估方法的研究: [学位论文]. 南京: 华东工学院, 1986.
- 4 杨 栋，宋洪昌，赵宝昌，等. 奥克托今燃速特性的数值模拟. 火炸药, 1997, 1: 27~29
- 5 Löbbecke S, Krause H, Pfeil A. Thermal behavior of ammonium dinitramide. 27th International Annual Conference of ICT, Federal Republic of Germany, 1996.
- 6 Denisiuk A P, Shepelev Y G, Yudaev S V, et al. Data of combustion laboratory of Mendeleev University of Chemical Technology. Combustion of Explosives Database FLAME Version 2.42 (C), 1990~1994.

HTPB 热稳定性研究^{*}

王春华 翁武军 彭网大 张 仁

(国防科技大学材料科学与应用化学系, 长沙, 410073)

摘 要: 通过热重分析法 (TG)、差动热分析法 (DSC) 和红外光谱分析法 (IR), 研究了环境气氛和氮气气氛下端羟基聚丁二烯 (HTPB) 热氧化反应动力学和反应机理, 应用 DSC 测定了环境气氛下 HTPB 的氧化反应峰峰温, 求得了 HTPB 氧化反应表观活化能 E , 指前因子 A , 反应速率常数 K_T 。运用 Dolye 公式求出了氧化反应诱导期 t_i , 由此确定防老剂 H 和抗氧剂 At-215 的最佳含量, At-215 对 HTPB 的防老化作用优于防老剂 H。实验表明: 环境气氛下 $160^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 温度范围内 DSC 曲线上的第一个放热峰以及 TG 曲线上对应的增重部分是由于环境气氛中的氧加入到 HTPB 骨架上所致; 随着温度的升高, 碳碳双键 (1637cm^{-1}) 伸缩吸收峰逐渐减弱, 同时羰基 (1694cm^{-1}) 吸收峰和羟基 (3330cm^{-1}) 吸收峰逐渐增强; K_T 与 t_i 可以表征防老剂的防老化效果。

主题词: 端羟基聚丁二烯⁺, 推进剂粘合剂, 推进剂防老剂, 热反应, 热分析

分类号: V512.3

STUDY OF THERMAL STABILITY OF HYDROXYL TERMINATED POLYBUTADIENE

Wang Chunhua Weng Wujun Peng Wangda Zhang Ren

(Dept. of Material Science and Applied Chemistry,
National Univ. of Defence Technology, Changsha, 410073)

Abstract: Kinetic and mechanism of thermal oxidative reaction for Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) had been studied by TG, DSC, IR in air and nitrogen. Based on the peak temperature oxidation reaction of HTPB in air determined by DSC, the apparent activation energy (E), frequency factor (A) and reaction rate constant (K_T) were obtained. The oxidative reaction induction time (t_i) was calculated with Doyle equation, then the contents of two antioxidants (H and At-215) for HTPB were evaluated. The experimental results indicated that the first exothermic peak of DSC curve and the mass-gain step of TG curve in the range of $160^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ in ambient air were due to the addition of atmospheric oxygen to polybutadiene backbone. With the increase of temperature, the absorption intensity of $\text{C}=\text{O}$ (1694cm^{-1}) and $-\text{OH}$ (3330cm^{-1}) increased while the absorption peak of $\text{C}=\text{C}$ double bonds (1637cm^{-1}) decreased. The efficiencies of the antioxidants could be characterized by K_T and t_i .

Subject terms: Hydroxyl terminated polybutadiene⁺, Propellant binder, Propellant antioxidant, Thermal reaction, Thermal analysis.

1 引 言

HTPB 的降解和热解研究已受到国内外许多学者的重视^[1~7]。Touki^[8]认为环境气氛下 HTPB 主链上的双键容易受到氧的攻击, 可能断裂成单键, 并形成环氧。随着 HTPB 中环氧含量的增加,