Vol. 10, No. 4 December, 2002

文章编号:1006-9941(2002)04-0153-04

NEPE 推进剂的热分解研究(II) ——HMX/RDX-NEPE 推进剂的热分解

赵凤起,李上文,潘 清,汪 渊,陈 茵 沛,高 (西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要:利用快速热裂解原位反应池(气体原位反应池)/快速扫描傅里叶变换红外光谱(RSF-FIR)和固体原位反应池/RSFT-IR 联用装置,实时测定了 HMX/RDX-NEPE 推进剂气相及凝聚相热 裂解产物,研究获得了在线性升温条件下该种推进剂的热分解特征,并讨论了其热分解机理。

关键词:聚醚推进剂;硝胺推进剂;含能增塑剂;热分解

中图分类号: V512-3

文献标识码: A

# 1 引 言

在以前的研究<sup>[1]</sup>中,我们研究了 NEPE 推进剂粘 合剂的热分解行为,发现了该推进剂粘合剂的热分解 过程主要有三个步骤:(1)小于270℃时,主要是部分 硝酸酯(NG)的挥发及初始分解,中定剂的消耗;(2) 270~280 ℃分解产物与组成物或分解产物彼此相互 作用(反应),导致分解不断加速,直至爆燃;(3)大于 280 ℃时,残余物继续分解和分解残基的进一步分解。 本工作是上述研究的继续。

硝胺是导致 NEPE 推进剂压强指数高的主要因 素<sup>[2]</sup>,仅含硝胺氧化剂的 NEPE 推进剂,其压力指数高 达 0.9 以上,因此弄清硝胺与粘合剂之间的热分解过 程的相互作用,对于揭示硝胺影响燃烧的机理是非常 -mate 重要的。

### 2 实验部分

# 2.1 试 样

推进剂的配方如表1所示,配方代号为 NE1。表 中 PEG 为聚乙二醇, 硝化甘油(NG)和1,2,4-丁三醇 三硝酸酯(BTTN)的质量比为1:1,奥克托今(HMX) 和黑索今(RDX)的质量比亦为1:1。采用浇铸工艺 制备推进剂。

收稿日期: 2002-07-04: 修回日期: 2002-09-24

作者简介:赵凤起(1963-),男,研究员,博导,主要从事固体 推进剂配方,热分析化学和燃烧技术研究。

表1 推进剂的配方 Table 1 Composition of NEPE propellent

组分	PEG	NG/BTTN	HMX/RDX	中定剂	固化剂
质量百分数 /%	8	18	73	0.5	0.5

# 2.2 仪器设备

60SXR 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司 制造;快速热裂解探头和快速裂解反应池,由美国 CDS 公司制造;固体原位反应池,厦门大学制造。

# 2.3 实验条件和数据处理

(1) 快速热裂解原位反应池/RSFT-IR 联用实验 条件:试样量约1 mg,薄薄一层均匀平铺于热裂解探 头的热丝片上;裂解探头升温速率为50℃·s<sup>-1</sup>;温 度范围 20~600 ℃; 红外光谱分辨率 8 cm<sup>-1</sup>; 光谱采 集速率为 5 files · s<sup>-1</sup>; 2 scan · file<sup>-1</sup>; 检测器类型, MCT-A 型。

(2) 固体原位反应池/RSFT-IR 联用实验条件: 试样量约为0.7 mg,加入溴化钾 150 mg,充分研磨后 压片;固体原位池升温速率为 20 ℃ · min<sup>-1</sup>;温度范 围 20~600 ℃; 红外光谱分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>; 光谱采集 速率为 17.8 files · s<sup>-1</sup>,8 scan · file<sup>-1</sup>; 检测器类型 DTGS 型。选择样品中的反应物、分解产物结构相应 的特征谱峰为工作谱带,绘制各红外特征吸收峰强度 随时间(温度)变化的二维曲线图。

#### 3 结果与讨论

HMX/RDX-NEPE 推进剂在不同温度(时间)下的

气体产物红外光谱图和凝聚相原位变温红外光谱图被 采集。气相光谱图是从室温以 50 ℃ ·s<sup>-1</sup>升温速度升 至 600 ℃ 后持续 3 s 的条件下测定的。图 1 系 7.3 s 时的气相红外图。



- 图 1 NE1 热分解气相产物红外图(7.3 s)
- Fig. 1 IR spectrum of gas phase decomposition products of NE1(7.3 s)

图 1 表明:推进剂的气相产物(具有红外活性的) 有: CO<sub>2</sub>、CO、N<sub>2</sub>O、HNCO、NO、CH<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、HONO、 HCN、醚类以及气化的 NG、HMX。

根据各种气体的特征吸收峰强度变化所绘制的强度-温度(时间)关系如图2所示。



从图 2 中可看出,2.9 s(145 ℃)首先捕捉到气化的 NG,其后各种气体出现的顺序为 5.8 s(240 ℃) NO<sub>2</sub>; 6.7 s(335 ℃) N<sub>2</sub>O、CH<sub>2</sub>O、HMX; 6.9 s(345 ℃) HCN、 HNCO; 7.1 s(355 ℃) CO<sub>2</sub>、CO、HONO; 7.3 s NO、醚及 H<sub>2</sub>O。在7.3 s前,气相中主要成分是气化的NG,7.3 s 即热丝温度 365 ℃时突然产生大量气体,各种气体含量 骤增,尤以 NO<sub>2</sub> 为最多,随即又迅速下降,至7.6 s 后又 骤然增加,其后在7.8~8 s 时又出现了一个小起伏后 继续加大,直到8.9~9.1 s 即450 ℃左右达到最大,随 后除 CO<sub>2</sub>、NO 继续保持上升趋势外,其它分解气体量减 少,10 s(500 ℃)后变化逐渐缓慢或变化不大。

我们认为图 2 中, NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、HCN 等特征峰强度曲 线上出现的三个峰,即各种气量所出现的三个高潮,分 别与 NG、RDX、HMX 的分解相对应。在 7.6 s、365 ℃前 以 NG、RDX 分解为主, 365 ~ 390 ℃ (7.6 ~ 7.9 s)以 RDX 分解为主, 390 ~ 450 ℃以 HMX 分解为主。同时 由于三次分解产生的三次放热高潮使 NG、RDX 和 HMX 的气化也出现了三次起伏。

图 3 展示了 HMX 红外光谱图、NE1 与 NEPE 粘合 剂的差谱和 NE1-NEPE 粘合剂-HMX 差谱。该图可明 显看出 RDX 和 HMX 的特征谱峰。凝聚相变温反应中 各组分物质特征谱带的强度随温度变化的二维图如图 4 所示。图 3 和图 4 中,1 145 cm<sup>-1</sup>谱峰作为  $\beta$ -HMX 晶 型的标志(1 461,1 433,1 348,1 203,1 145,1 087,956, 947 cm<sup>-1</sup>)。室温下 RDX 为  $\alpha$  型,其红外图有许多精细 结构,如: $\nu_{NO_2}^{as}$ : 1 592,1 568,1 533 cm<sup>-1</sup>;  $\gamma_{NO_2}^{s}$ : 1 269, 1 234,1 218 cm<sup>-1</sup>;  $\delta_{CH_2}$ : 1 456,1 423,1 387 cm<sup>-1</sup>;  $V_{\pi}$ : 1 040,910 cm<sup>-1</sup>,但以图中 1 533,1 040 cm<sup>-1</sup>谱峰为  $\alpha$ -RDX晶型的标志。随温度上升,这些谱峰强度逐渐减 弱,表明在硝胺 NEPE 推进剂体系中,硝胺仍存在晶型 结构、分子构型变化的液化过程。1 040 cm<sup>-1</sup>谱带于 10.7 s 前基本消失,1 145 cm<sup>-1</sup>于 11.2 s 后基本消失, 说明 RDX 液化温度低于 HMX。图 4 也表明, NG 和 BTTN 的 O-NO<sub>2</sub> 谱带(1 650 cm<sup>-1</sup>)强度的降低(开始 于 6.2 s) 先于硝胺的 N-NO<sub>2</sub>, 至 10.7 s 时 O-NO<sub>2</sub> 谱 带已基本消失,而此时 N-NO2 的断裂才开始明显,直 到12.4 s 后才基本断裂。这说明 O-NO2 断裂先于 N-NO<sub>2</sub>,但断裂的历程却较长。图中1 383 cm<sup>-1</sup>是 NO3<sup>-</sup>特征谱带,在6.2 s开始缓慢增强,7.3 s后开始明 强度最大时,这表明NO,<sup>-</sup>的形成主要是 O-NO, 键断 裂放出 NO, 被 KBr 吸收所致<sup>[3]</sup>。而1 699 cm<sup>-1</sup>处酰胺 基的出现几乎是与 N-NO2 同步进行,并随 N-NO2 键 的不断断裂而增强,当 N-NO2 键的吸收峰基本消失, 酰胺基的振动谱带也达到最强。1 747 cm<sup>-1</sup>的  $\nu_{c=0}$ 谱 带出现虽然与 NG 的 O-NO, 开始断裂同步, 但其明显 的增强却与硝胺的 N—NO<sub>2</sub> 断裂同步。9 s 左右 N<sub>2</sub>O 谱 带(2 235 cm<sup>-1</sup>)的出现表明硝胺(主要是 RDX)已有微 量分解,此时大量的硝胺已液化。



1.6 500 400 1.2 300 ₩0.8 200 0.4 -100 0 0.0 20 5 10 15 25 t/s

# 图 4 NE1 热分解凝聚相反应物及产物的红外特征吸收峰 强度随时间(温度)的变化

Fig. 4 IR characteristic absorption peak intensity of the condensed phase decomposition products of NE1 vs. time and temperature

从上面试验结果可看出:HMX/RDX-NEPE 推进剂 中各组分的分解过程基本上按各组分的特征分解机理 进行,但是由于各组分的相互包裹,使热传递和分解气 体逸出受阻,同时由于 NEPE 推进剂中的中定剂的吸收 初始分解产生的 NO<sub>2</sub> 使 NG、RDX、HMX 自催化作用削 弱,因而分解温度也有所提高,NG 气化温度也由 NEPE 粘合剂的 120 ℃<sup>[1]</sup>提高到 145 ℃。

另外,NG、HMX、RDX 并不是全部被热裂解,而是 在受热过程中有部分被气化,硝胺的分解发生在大量硝 胺液化之后。凝聚相的分解产物中,酰胺类化合物是硝 胺分解产物,而含有一CH 的化合物少量是由硝酸酯分 解产生,大量是硝胺的分解产物。从分解的气体来看, 硝胺加入,使得 NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、HCN 气体生成量较大,显示 出活性不高(与氯氧化物比)的 N 原子还原历程主导着 推进剂燃烧,因固体推进剂各组分分解过程互相影响较 小,故占 73% 的硝胺将控制硝胺 NEPE 推进剂的燃烧 过程(燃速),而 HMX 单元推进剂的燃速一般在 11 mm  $\cdot$  s<sup>-1</sup>(7 MPa)左右,压强指数约为 0.8<sup>[4]</sup>,所以 硝胺 NEPE 推进剂压强指数较高。

# 4 结 论

(1) 硝胺 NEPE 推进剂气相分解产物出现顺序为:
145 ℃, NG; 240 ℃, NO<sub>2</sub>; 335 ℃, N<sub>2</sub>O、HMX、RDX、CH<sub>2</sub>O; 345 ℃, HCN、HNCO; 355 ℃, CO<sub>2</sub>、CO、HONO;
365 ℃, NO、醚、H<sub>2</sub>O。

(2) 硝胺 NEPE 推进剂各组分的分解过程基本上 按组分的特征分解机理进行。推进剂分解产物中 NO<sub>2</sub>、 N<sub>2</sub>O和HCN含量较高,显示出N原子还原历程主导着 推进剂燃烧。

(3) NG、HMX、RDX 并不是全部被热裂解,而是在 受热过程中有部分被气化,硝胺的分解发生在大量硝胺 液化之后。

#### 参考文献:

- [1] 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,2002,23(3): 249-251. NNN.
- [2] 王瑛,孙志华,赵凤起,等. NEPE 推进剂燃烧机理研究 [J]. 火炸药学报,2000,23(4):24-26.
- 刘蓉. 高氮硝化棉的热行为[D]. 西安近代化学研究 [3] 所,1997.
- [4] Beckstead M W. Overview of Combustion Mechanisms and Flame Structures for advanced solid Propellants [C]. In: Progress in Astronautics and Aeronautics. AIAA, 2000, Chep2.1 PP267 - 286.

# Study on the Thermal Decomposition of NEPE Propellant (II) -Thermal Decomposition of HMX/RDX-NEPE Propellant

ZHAO Feng-gi, LI Shang-wen, PAN Qing, WANG Yuan, CHEN Pei, GAO Yin (Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Two simultaneous devices of the fast thermlysis reaction cell (gas reaction cell) in situ in conjunction with rapid-scan fourier transform infrared spectroscopy (RSFT-IR), and the solid reaction cell in situ /RSFT-IR were used to measure the gas products and condensed phase products of the thermal decomposition of HMX/RDX-NEPE propellant in real time. Under linear temperature increase condition, the thermal decomposition characteristics of HMX/RDX-NEPE propellant was studied. On the basis of the results obtained, the thermal decomposition mechanism was discussed.

Key words: polyether propellant; nitramine propellant; energetic plasticizer; thermal decomposition