

文章编号: 1006-9941(2006)02-0089-03

CL-20 基无烟 NEPE 推进剂的热行为

刘小刚, 张亚俊, 孙育坤, 樊学忠, 任晓宁, 李吉祯

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 利用热重(TG-DTG)和高压差示扫描量热(PDSC)研究了含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂的热行为。结果表明,推进剂常压和高压下受热分解均有两个阶段,CL-20 高压下主要在第一放热分解阶段分解,温度范围约为 180~210 °C。推进剂的总表观分解热随 CL-20 的含量和压强的增加而明显增大。

关键词: 物理化学; 高能量密度材料; 热分析; CL-20; NEPE 推进剂; 热行为

中图分类号: TJ55; V512

文献标识码: A

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20, HNIW)是目前已知的能量水平和密度最高的高能量密度材料,美、法、德等国已经将其应用于固体推进剂、战斗部、发射药等领域^[1-6]。当其应用于固体推进剂时,CL-20 对提高推进剂的能量、改善推进剂的燃烧性能和降低特征信号均具有明显的作用。

推进剂主要通过燃烧的形式实现其组分化学能与做功之间的转化,而推进剂的燃烧实质上是沿着推进剂表面进行的快速热分解,因此模拟推进剂的燃烧环境,对推进剂的热行为进行研究是非常有意义的。目前,国内外对无烟 NEPE 推进剂的配方、工艺及应用进行了一系列的研究,但是对该类推进剂的燃烧机理的研究鲜有报道。本文将 CL-20 部分代替 RDX 应用于不含燃速调节剂的无烟 NEPE 推进剂中,利用热重(TG-DTG)和高压差示扫描量热(PDSC)对推进剂的热行为进行了研究,对含 CL-20 推进剂的燃烧机理进行了探索。

2 实验部分

2.1 原材料

CL-20,北京理工大学制备,含量高于 99.5%; RDX、NG、粘合剂等均为工业品。

2.2 推进剂样品制备

以不含燃速调节剂的无烟 NEPE 推进剂(配方组成为 RDX(60%)、NG(25%)、粘合剂(8%)、功能助剂(7%))为基础,分别以 CL-20 替代推进剂中 10% 和 30% 的 RDX,采用淤浆浇铸工艺进行推进剂样品制备。

推进剂样品制备步骤如下: 固料混匀,液料配制,在 2 L 行星式捏合机中混合 1 h 左右,真空浇铸,50 °C 固化 7 d,退模。

2.3 实验仪器及测试方法

TG-DTG: 1.50~2.50 mg 推进剂样品在 TA 2850 型 TG-DTG 仪(美国生产)中进行试验,动态氮气气氛,流量为 100 ml·min⁻¹,升温速率为 10 °C·min⁻¹。

PDSC: 1.00~2.00 mg 推进剂样品在 TA DSC910S 型仪(美国生产)中进行试验,静态氮气气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹。

3 结果与讨论

3.1 TG-DTG 特征量

含与不含 CL-20 推进剂样品的 TG-DTG 曲线和实验结果分别示于图 1 和表 1。

由图 1、表 1 可看出,含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂样品的 TG-DTG 曲线均出现两个质量损失台阶,其温度范围分别约为 90~180 °C 和 180~245 °C。

第一质量损失台阶的质量损失(分别为 27.5%、27.8% 和 26.2%)与推进剂中 NG 含量(25.0%)基本吻合,表明第一质量损失台阶可能是 NG 受热挥发和分解所致,而第二质量损失台阶(失重分别为 60.8%、59.5% 和 58.5%)则可能是体系中的 RDX 和 CL-20(总含量为 60.0%)的受热分解所致。实验结束时的残余物则可能是推进剂体系中含碳化合物在氮气气氛中分解所生成的单质炭。

加入 CL-20 后使第二个 DTG 峰呈肩峰,CL-20 含量 10% 者肩峰在前,30% 者在后,表明 CL-20 先于 RDX 分解。

3.2 PDSC 特征量

含与不含 CL-20 推进剂样品在 2, 4 和 6 MPa 下的

收稿日期: 2005-10-19; 修回日期: 2005-12-26

作者简介: 刘小刚(1971-),男,工程师,主要从事固体推进剂配方及工艺研究。

PDSC 曲线和实验结果分别示于图 2 和表 2。由图 2、表 2 可看出,含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂在 2,4 和 6 MPa 压力下的 PDSC 曲线中均表现为两个分解阶段。不含 CL-20 推进剂的 PDSC 曲线中,第一个分解放热阶段主要为双基粘合剂体系的受热分解,第二个阶段主要为 RDX 的受热分解^[7]。对含 CL-20 的推进剂,PDSC 曲线的第一个峰归因于双基粘合剂和 CL-20 的分解,第二个峰主要是 RDX 的分解。

与 TG-DTG 实验结果相比较,由于高压抑制了 NG 的受热挥发过程,PDSC 实验中,推进剂体系的分解起始点拖后 (onset 温度增大),放热过程的终止点略有提前 (onset 温度略有减小),含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂分解温度范围约为 177 ~ 244 °C。

含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂 PDSC 曲线

中,由于 CL-20 自身的表观分解热 ($4135 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 MPa) 明显高于 RDX ($3002 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 3 MPa),推进剂的总表观分解热随 CL-20 的含量增加而增大。

压强增大,推进剂体系受热分解过程中热反馈增大,推进剂总表观分解热 (ΔH) 增大,这与压强升高时燃速增大的基本实验事实相一致。

PDSC 曲线第一个分解阶段的表观分解热 ΔH_1 随 CL-20 含量的增加而明显增大, ΔH_2 减小,在第一个阶段分解的推进剂体系中组分含量明显增大,说明了推进剂中的替代 RDX 的 CL-20 主要在较低温度下分解,温度范围约为 180 ~ 210 °C。RDX 单质的高压热分解温度为 240.1 °C (3 MPa),而 CL-20 单质的高压热分解温度为 255.1 °C (3 MPa)^[8],可能由于推进剂中双基组分较低温度下分解产物的促进作用,或 CL-20 加

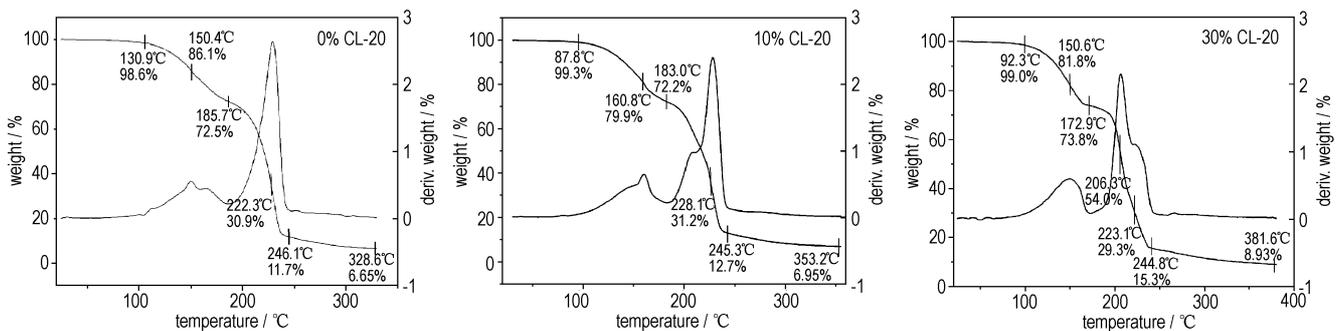


图 1 含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curves of the smokeless NEPE propellants with and without CL-20

表 1 含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂 TG-DTG 实验结果

Table 1 Experimental results of the smokeless NEPE propellants with and without CL-20 determined by TG-DTG

No.	first mass loss stage			second mass loss stage			residue / %
	$T_0 - T_1 / ^\circ\text{C}$	mass loss / %	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_1 - T_2 / ^\circ\text{C}$	mass loss / %	$T_p / ^\circ\text{C}$	
0% CL-20	100.3 ~ 185.7	27.5	150.4	185.7 ~ 246.1	60.8	222.3	6.65
10% CL-20	87.8 ~ 183.0	27.8	160.8	183.0 ~ 245.3	59.5	228.1	6.95
30% CL-20	92.3 ~ 172.9	26.2	150.6	172.9 ~ 244.8	58.5	223.1	8.93

Note: T_p , peak temperature of DTG curve.

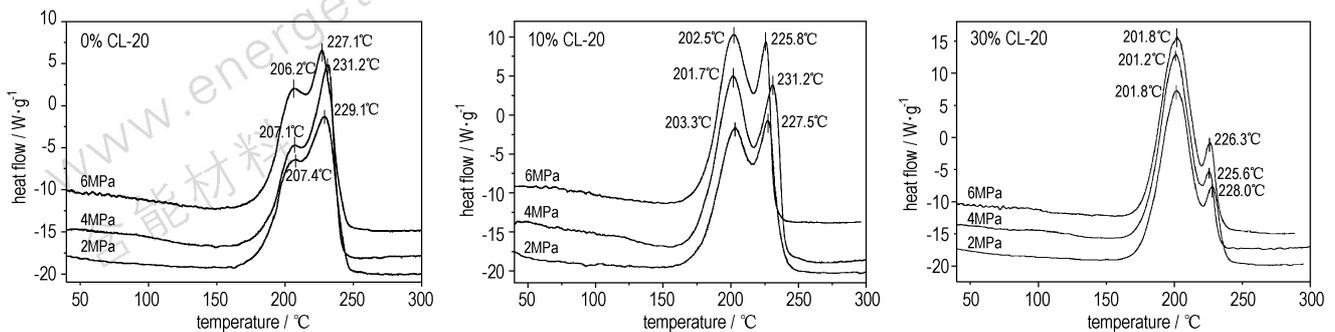


图 2 含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂 PDSC 曲线

Fig. 2 PDSC curves of the smokeless NEPE propellants with and without CL-20

表2 含与不含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂 PDSC 实验结果

Table 2 Experimental results of the smokeless NEPE propellants with and without CL-20 determined by PDSC

No.	p/MPa	$T_{\text{onset}}/\text{°C}$	$T_{\text{pl}}/\text{°C}$	$\Delta H_1/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_{\text{p2}}/\text{°C}$	$\Delta H_2/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T'_{\text{onset}}/\text{°C}$	$\Delta H/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
0% CL-20	2	185.7	207.4	1068	229.1	1795	243.7	2864
	4	185.4	207.1	1066	231.2	1827	242.3	2893
	6	185.4	206.2	1853	227.1	1508	241.3	3362
10% CL-20	2	177.2	203.3	1869	227.5	1284	237.8	3153
	4	177.7	201.7	1931	231.2	1265	241.7	3195
	6	180.6	202.5	2303	225.8	1099	232.2	3402
30% CL-20	2	178.4	201.8	2704	228.0	556	237.1	3260
	4	179.2	201.2	3069	225.6	457	232.7	3526
	6	178.8	201.8	3198	226.3	606	233.8	3806

Note: T_{onset} and T'_{onset} , initial and end onset temperature of the exothermic process; T_{p1} and T_{p2} , first and second exothermic peak temperatures; ΔH_1 and ΔH_2 , apparent decomposition heat of first and second exothermic peak, respectively; ΔH , total apparent decomposition heat of propellant.

入后形成 RDX/CL-20 低共熔体系, RDX 的熔点进一步降低, 使推进剂体系中的 CL-20 以液相或熔在液相 RDX 中在较低的温度下发生分解。

4 结论

(1) 常压下含与不含 CL-20 无烟 NEPE 推进剂的 TG 质量损失台阶温度范围分别约为 90 ~ 180 °C 和 180 ~ 245 °C, 高压下 (2, 4 和 6 MPa) 含与不含 CL-20 无烟 NEPE 推进剂的 PDSC 热分解温度范围约为 177 ~ 244 °C, 高压下推进剂体系的分解起始点 (onset 温度) 明显拖后。

(2) 推进剂的总表观分解热随 CL-20 的含量增加而增大, 随压强增大而增大。

(3) 含 CL-20 的无烟 NEPE 推进剂中, 高压下 CL-20 主要在较低温度下 (第一分解放热阶段) 分解, 其分解温度范围约为 180 ~ 210 °C。

参考文献:

- [1] Bottaro J C. Recent advances in explosives and solid propellants[J]. *Chemistry & Industry*, 1996, (7): 249 - 252.
 [2] Borman S. Advanced energetic materials emerge for military and space

applications[J]. *Chemical & Engineering News*, 1994, 72(3): 18 - 22.

- [3] Simpson R L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. Prop. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate[J]. *Prop Expros Pyrotech*, 1997, 22(5): 249 - 255.
 [4] Strauss, et al. Multi-layer high energy propellant [P]. USP 235690868, 1999.
 [5] Goller M, Graindorge H, Longevialie Y, et al. New energetic molecules and their applications in energetic materials[A]. Proceeding of 29th International Conference of ICT[C], 1998, 3 - 1/3 - 18.
 [6] Weiaer V, Eisenreich N, Eckl W, et al. Burning behaviour of CL-20/GAP and HMX/GAP-propellants[A]. Proceedings of 31th International Conference of ICT[C], 2000, 144 - 1/144 - 6.
 [7] 阴翠梅, 刘子如, 孔阳辉, 等. 高压 DSC 在推进剂燃烧研究中的初探[J]. *化学世界*, 1996, (37): 264.
 YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, KONG Yang-hui, et al. Primary study of PDSC in propellant combustion investigation[J]. *Chemical World*, 1996, (37): 264.
 [8] 刘艳. 热分析技术在研究含能材料热分解化学中的新应用[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2003.
 LIU Yan. New application of thermal analysis technique in investigation of decomposition chemistry of energetic materials[D]. Beijing: Chinese Academy of Ordnance Science, 2003.

Thermal Behaviors of Smokeless NEPE Propellants with CL-20

LIU Xiao-gang, ZHANG Ya-jun, SUN Yu-kun, FAN Xue-zhong, REN Xiao-ning, LI Ji-zhen

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The thermal behaviors of the smokeless NEPE propellants with and without CL-20 are studied by TG-DTG and PDSC. Experimental results show that there are two decomposition stages on the TG-DTG and PDSC curves of the propellants with and without CL-20 at normal and high pressure, and CL-20 decomposition at high pressure is in the first exothermic decomposition stage with the temperature range of 180 - 210 °C. The total apparent decomposition heats of the propellants increase with the increase of the pressure and the content of CL-20, obviously.

Key words: physical chemistry; high energy density material; thermal analysis; CL-20; NEPE propellant; thermal behavior