

杜芳^{1,2},李承虎^{1,2},王敏²,朱文²,赵晓丽^{1,2},王宁^{1,2},胡建江^{1,2*}

1 航天化学动力技术重点实验室,湖北襄阳,441003;2 湖北航天化学技术研究所,湖北襄阳,441003

引言

为满足现代导弹武器小型化、机动性、隐蔽性和安全方面的要求,固体推进剂的发展趋势是高能、低特征信号、钝感^[1,2]。因此研究者不断尝试新的推进剂组分材料以满足推进剂的发展要求。高能钝感是含能材料的发展方向,也是武器能源领域关注的热点问题。长期以来,人们改进含能材料的技术途径有两大类:一是寻找和合成新的化合物;二是在配方中加入相容性好的高能组分来提高含能材料的能量,同时,通过添加粘结剂、钝感剂来获得感度相对较低的混合药剂配方。

硼氢类化合物,作为高能材料,由于热值高,燃烧产物分子量低,在固体推进剂的研制中,受到了人们的广泛关注^[3,4]。闭笼型硼氢阴离子是由硼原子组成的簇合物中的一类,具有较高的热稳定性,其中具有正二十面体笼型结构的 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子,是一类热稳定性和化学稳定性最好的硼氢化合物^[5]。

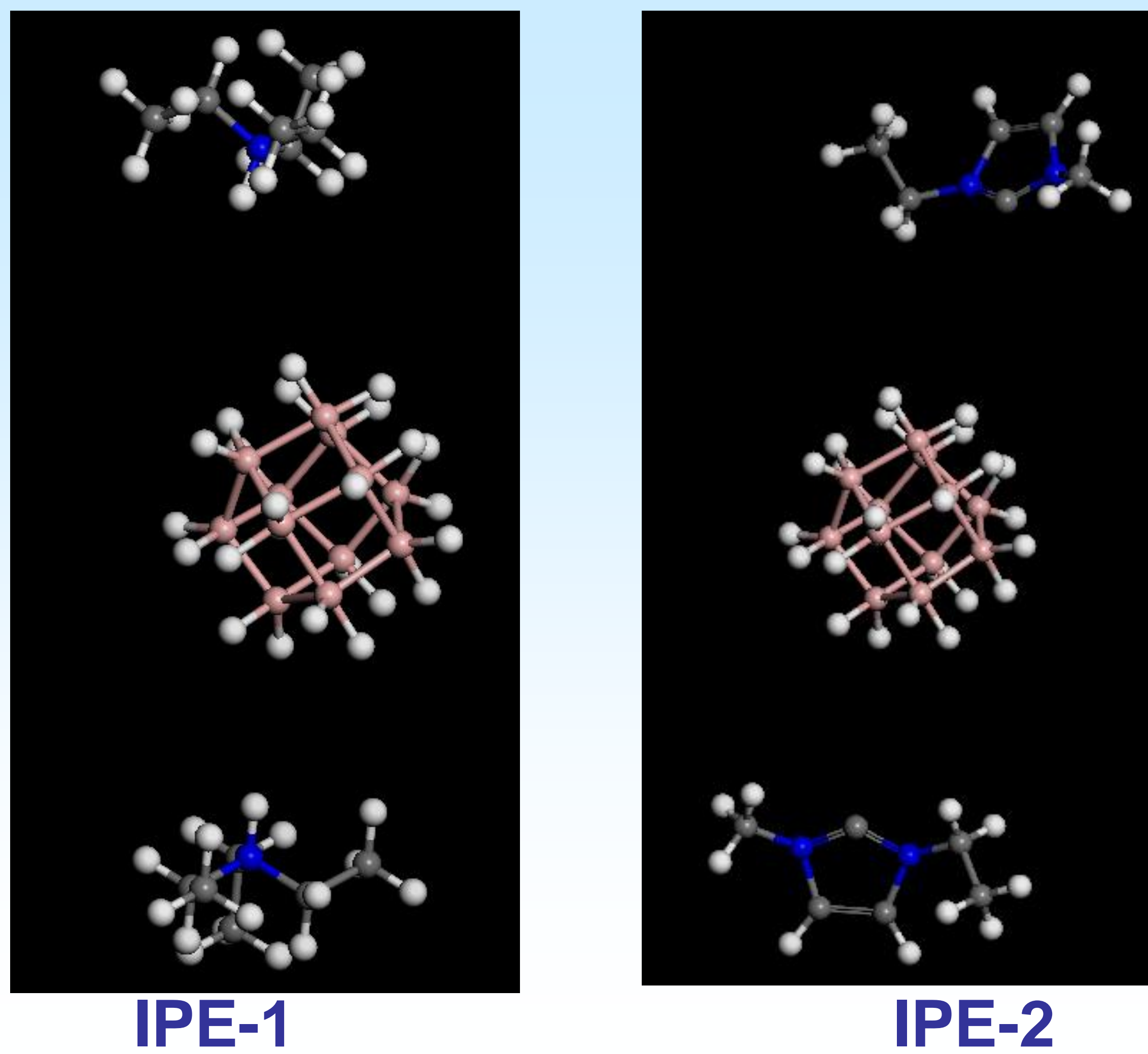
$B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子高的硼含量使其具有较高的热值,且 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子化合物通常具有热分解温度高,感度低以及与常用含能组分相容性好等优点,可用于固体推进剂的燃速调节剂,是一类重要的含能材料。与此同时,多氮杂环结构具有较高的生成焓,研究者将多氮杂环阳离子与多面体硼氢阴离子结合,得到了多种高生成焓化合物,并对燃烧性能进行了研究,结果显示该类化合物具有较高的生成焓及较低的引燃温度,可用作高能量密度推进剂的高能燃料或高燃速调节剂。

B-H型阴离子化合物理化性能参数

编号	IPE-1	IPE-2
分子式	$C_{12}H_{44}N_2B_{12}$	$C_{12}H_{34}N_4B_{12}$
分子量	345.6	333.6
密度 (g/cm^3)	0.96	1.07
分解温度 ($^{\circ}C$)	285	266
撞击感度 (J)	>49	>49
摩擦感度 (%)	0	0
爆热 (J/g)	51225.1	45089.6

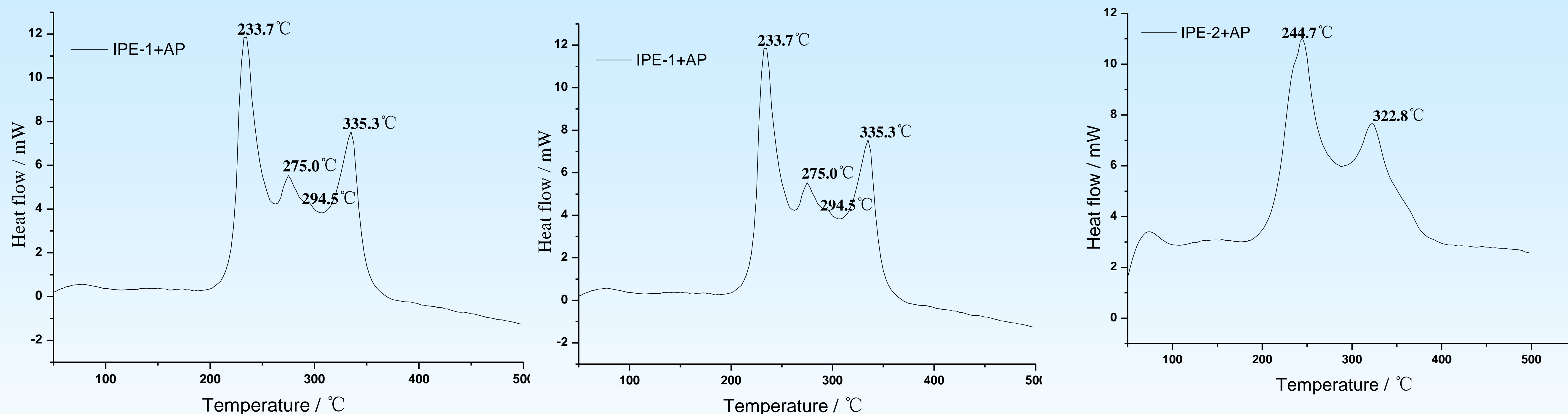
两类硼氢阴离子化合物的密度均较低,在推进剂中应用不具有优势,但是其热分解温度较高,均大于 $260^{\circ}C$,是一类热稳定性较好的材料,这可能与它具有较稳定的二十面体结构具有一定的关系。

采用氧弹法测试两种 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 阴离子化合物的燃烧热均大于 $45000J/g$,尤其是IPE-1的燃烧热更是高达 $51225.1J/g$,说明该类化合物具有较高的燃烧热,这由于分子中的多面体硼氢结构在燃烧过程中发生分解,放出大量的热,与此同时,同时分子中的硼、氢、碳、氮等原子燃烧放出大量的热量导致的。



IPE-1

IPE-2



AP、IPE-1/AP、IPE-2/AP热分解曲线

从以上结果可以看出,硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2均对AP的热分解有明显的影 响,具体为:

- 两种化合物均使AP的低温分解温度提前 $50^{\circ}C$ 以上,且在此温度范围含有氧化剂AP的晶型转变,而低温分解放出的热量明显有大AP晶型转变所需要吸收的热量,因此在此温度范围内表现为放热。
- 两种化合物均使AP的高温分解温度提前了 $90^{\circ}C$ 以上,且加入IPE-2后温度降低更明显,曲线更为平滑。氧化剂AP的热分解温度提前,说明此类化合物具有增速效果。

B-H型阴离子化合物与全配方药浆的相容性

样品	时间 (h)		
	24	48	72
IPE-1	0.1698%	0.0641%	0.0717%
IPE-2	0.1272%	0.0307%	0.0044%

B-H型阴离子化合物对全配方推进剂药浆的摩感的影响

样品	摩感感度 (66° , 2.5Mpa) %
药浆 (空白配方)	100
药浆 (空白+IPE-1)	16
药浆 (空白+IPE-2)	12

结论

本文在对两种硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2理化性能分析的基础上,研究了这两种化合物与推进剂常用组分的相容性,以及其对推进剂药浆摩擦感度的影响,同时开展了两种化合物对氧化剂AP热分解的影响,主要获得以下结论:

- (1) 所筛选的两种硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2常温下为固态,热分解温度高,其独特的硼氢多面体结构和较高含量的硼元素,使其具有较高的燃烧热。
- (2) 所筛选的两种硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2均与推进剂常用组分具有较好的相容性, $75^{\circ}C$ 下72h恒温热失重率均小于0.1%。
- (3) 所筛选的两种硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2均能明显降低推进剂的摩擦感度,将其感度由100%均降低到20%以下,是一类较好的降感剂。
- (4) 所筛选的两种硼氢阴离子化合物IPE-1和IPE-2对氧化剂AP热分解具有明显的影响,可大大降低AP的热分解温度,低温分解温度降低幅度均大于 $50^{\circ}C$,而高温分解温度降低幅度更是高达 $90^{\circ}C$ 以上,是一类具有广阔应用前景的增速剂。

参考文献

- [1] [法]A 达维纳主编,张德雄等译. 固体火箭推进剂技术[M]. 北京: 宇航出版社, 1997. 606-613.
- [2] 庞爱民, 马新刚, 唐承志等. 固体火箭推进剂理论与工程[M]. 北京: 宇航出版社, 2014: 43-44.
- [3] Balucani, N.; Zhang F.T. and Kaiser, Ralf I. Organo-Boron Molecules in Combustion Systems[J], Chem. Rev. 2010, 110: 5107-5127.
- [4] Hansen, B; James R. S.; Paskevicius, Mark; Li, Hai-Wen; et al. Metal boranes: Progress and applications[J], Coord. Chem. Rev. 2015, Ahesdof Print.
- [5] 单自兴, 绳利丽, 杨荣杰, 二十面体硼氢阴离子 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 化合物的热化学及其在固体推进剂及火炸药中的应用[C]. 2016年火炸药技术学术研讨会, 2016, 浙江宁波.