

含 N,N-二硝基哌嗪无烟改性双基推进剂的燃烧性能

刘芳莉, 李吉祯, 齐晓飞, 宋振伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以 CMDB 推进剂为基础,用 N,N-二硝基哌嗪(DNP)替代推进剂中的 RDX,研究了 DNP 含量、燃烧稳定剂(CaCO₃、TiO₂、MgO 及 Al₂O₃)、燃烧催化剂(铅盐、铅盐/铜盐、铅盐/铜盐/炭黑)对 DNP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响。结果表明,DNP 可明显降低无烟 CMDB 推进剂的燃速,当 DNP 完全替代 RDX 时,在 18 MPa 压强下推进剂的燃速降低约 68%;铅盐/铜盐/炭黑燃烧催化剂复配体系能够有效降低 DNP-CMDB 推进剂的燃速压强指数,使其出现平台燃烧效应。

关键词:物理化学;固体推进剂;CMDB 推进剂;N,N-二硝基哌嗪(DNP);燃烧性能

中图分类号:TJ55;V512

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2012)03-0084-04

Combustion Characteristics of Smokeless CMDB Propellants Containing N,N'-dinitropiperazine

LIU Fang-li, LI Ji-zhen, QI Xiao-fei, SONG Zhen-wei

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

Abstract: N,N'-dinitropiperazine(DNP) was used to replace RDX in RDX composite modified double base(CMDB) propellant, and the influences of DNP content, combustion stabilizers (CaCO₃, TiO₂, MgO and Al₂O₃) and combustion catalysts (Pb salt, Pb salt/Cu salt/Carbon black) on the combustion characteristics of DNP-CMDB propellant were studied. Results showed that the burning rate of CMDB propellants containing DNP could be decreased obviously. The burning rate of CMDB propellant at the pressure of 18.0 MPa was reduced by 68% when RDX in the propellant was completely replaced by DNP. The pressure exponent of the DNP-CMDB propellants could be reduced obviously by the addition of Pb salt/Cu salt/Carbon black catalysts and there were plateaus in some pressure ranges for the combustion of the propellant.

Key words: physical chemistry; solid propellant; CMDB propellant; N,N'-dinitropiperazine (DNP); combustion characteristics

引 言

无烟改性双基推进剂因其良好的综合性能广泛应用于火箭和导弹发动机,为满足在需工作时间长和大推力的导弹发动机、水中兵器等中的应用,改性双基推进剂还可在基本保持能量不变的同时大幅降低燃速方面开展研究工作。目前降低 CMDB 推进剂燃速的一般途径是添加 POM、SOA 等惰性物质,对推进剂配方能量影响较大。N,N-二硝基哌嗪(DNP)作为一种新型氮杂环硝胺化合物,具有与 RDX 类似的结构,可作为含能添加剂应用于固

体推进剂中。国内对 DNP 的热分解动力学和机理以及含 DNP 的 CMDB 推进剂燃烧性能及其热分解的影响进行了初步研究^[1-3]。结果表明,DNP 可降低推进剂的燃速,推进剂的能量水平略低于含 RDX 的推进剂,并在一定程度上降低其撞击感和摩擦感度,改善推进剂的安全性能。另外,在催化剂方面,铅盐、铜盐对改性双基推进剂燃烧性能的催化效果最为明显,铅盐/铜盐/炭黑的复配催化剂体系是改善改性双基推进剂燃烧性能最有利的技术手段之一^[3-4]。

本研究以 RDX-CMDB 无烟改性双基推进剂配方为基础,采用以 DNP 逐步替代推进剂中的 RDX

收稿日期:2011-01-05; 修回日期:2012-03-19

作者简介:刘芳莉(1978-),女,工程师,从事固体推进剂配方及工艺研究。

的方法,研究了 DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响及不同的弹道稳定剂及燃烧催化剂对含 DNP 的 CMDB 推进剂的影响,筛选出可满足应用的 DNP-CMDB 推进剂配方,以期为更高性能的高能低燃速推进剂的研制提供技术基础。

1 实验

1.1 材料及仪器

N,N-二硝基哌嗪(DNP),纯度 99.3%(液相色谱法),粒度 d_{50} 为 24.1 μm ,西安近代化学研究所;燃烧稳定剂(TiO_2 、 MgO 、 CaCO_3 、 Al_2O_3)、燃烧催化剂为化学纯试剂;NC(12.0%N)、NG、RDX、安定剂、功能助剂等均为工业品。

2 立行星式捏合机,西安拓普电气有限责任公司;充氮调压式燃速仪,航天动力技术研究所。

1.2 样品的制备

推进剂的基础配方(质量分数):双基黏合剂(NC+NG)55.0%,含能添加剂 RDX 35%,燃烧催化剂 4.0%,燃烧稳定剂 2.0%,安定剂及功能助剂 4.0%。

推进剂样品均采用淤浆浇铸工艺制备。固体物料混匀后加入到配制好的 NG 溶液中,在捏合机

中混合 1 h,真空状态下将药浆浇铸到模具内,50℃ 固化 120 h,退模。所用燃烧催化剂、弹道稳定剂均经砂磨机研磨处理 2 h。

1.3 燃速测试方法

在充氮调压式燃速仪中采用靶线法测定推进剂燃速,测试前将药条侧面用聚乙烯醇包覆,药条尺寸为 5 mm×5 mm×100 mm。

2 结果与讨论

2.1 DNP 含量对推进剂燃烧性能的影响

以 CMDB 为基础配方,用 DNP 逐步替代配方中的 RDX,10.0~18.0 MPa 下推进剂的燃烧性能测试结果见表 1。

从表 1 可看出,加入 DNP 后,在不同压强下无烟 CMDB 推进剂的燃速明显降低,并可在一定程度上降低推进剂的燃速压强指数;随着 DNP 含量的增大,推进剂燃速和压强指数的降低幅度明显增大;当用 DNP 完全替代 RDX(DNP 质量分数为 35%)时,10 MPa 下燃速可降低 60%,18 MPa 下燃速可降低 68%,10~18 MPa 下燃速压强指数由 0.86 降至 0.49。

表 1 DNP 含量对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 1 Effect of DNP contents on the combustion characteristics of CMDB propellants

$w(\text{DNP})/\%$	$w(\text{RDX})/\%$	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$					n
		10.0 MPa	12.0 MPa	14.0 MPa	16.0 MPa	18.0 MPa	
0	35.0	13.97	16.49	18.94	20.83	23.19	0.86
5.0	30.0	12.24	13.97	15.42	16.94	18.57	0.71
10.0	25.0	10.30	11.61	13.93	14.14	15.49	0.69
20.0	15.0	8.17	9.06	9.91	10.71	11.77	0.62
30.0	5.0	6.45	7.04	7.63	8.25	8.76	0.52
35.0	0	5.58	6.10	6.54	6.99	7.43	0.49

表 1 结果显示,DNP 可大幅降低改性双基推进剂的燃速,可能与 DNP 与 RDX 受热熔融和分解过程明显不同有关。研究表明^[1],DNP 的吸热熔融过程与放热分解过程为相对独立的两个过程,其 DSC 曲线在 217.0℃ 左右出现明显的吸热尖峰(为 DNP 的熔融过程,熔点为 217.0℃),DNP 于 250~300℃ 缓慢放热分解,分解峰温为 283.1℃;RDX 的吸热熔融与放热分解相继发生,DSC 曲线上较小的吸热峰与快速放热峰之间基本没有过渡,205.8℃ 为吸热熔融峰温,240.1℃ 为放热分解峰温^[1]。在推进剂的燃烧过程中,DNP 吸收燃烧火焰反馈的热量后熔

融,其吸热熔融过程减缓了燃烧表面热量的积聚过程,在一定程度上延迟了推进剂其他组分(NC、NG)的受热分解,从而降低推进剂的燃速;而 RDX 在反馈热量的作用下也发生吸热熔融,但其熔融的同时即快速分解放热,反而促进了推进剂其他组分的热分解,进而使推进剂燃速较高。同时,DNP 分解产物 NO_2 的量比 RDX 小(会使推进剂自催化反应减缓)、DNP 的分解放热量较低(对推进剂燃烧表面的热反馈减小)等也可能是 DNP 替代 RDX 使推进剂燃速较低的原因之一。

DNP 的氧平衡较 RDX 的氧平衡低的多,用

DNP 替代 RDX 后,CMDB 推进剂暗区 NO_2 的成分降低,转变为 NO 放出的热量低,燃烧反应时随着压强的提高,虽然暗区和表面熔化层变薄,气相反馈到表面的能量有所提高,但如前所述,DNP 熔融的过程使其周围热量积聚情况减缓以及其低的氧平衡等抑制了推进剂的热分解,使得推进剂燃速随压强的增大变化不大,这可能是 DNP 取代 RDX 后压

强对推进剂燃速的影响程度减弱、推进剂燃速压强指数降低的原因所在。

2.2 燃烧稳定剂对推进剂燃烧性能的影响

选择 DNP-CMDB 推进剂基础配方(DNP 质量分数 35%),外加质量分数 2.0% 的燃烧稳定剂,研究了燃烧稳定剂对推进剂燃烧性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 燃烧稳定剂对 DNP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 2 Effect of combustion stabilizers on the combustion characteristics of DNP-CMDB propellants

燃烧稳定剂	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$					n	
	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	10~14 MPa	14~18 MPa
无	5.58	6.10	6.54	6.99	7.43	0.47	0.51
CaCO_3	5.78	6.49	7.13	7.76	8.45	0.62	0.68
TiO_2	5.31	5.79	6.31	6.97	7.73	0.51	0.81
MgO	5.42	5.92	6.32	6.68	7.13	0.46	0.48
Al_2O_3	5.13	5.49	5.86	6.22	6.57	0.40	0.46

从表 2 可看出,燃烧稳定剂 CaCO_3 、 TiO_2 、 MgO 及 Al_2O_3 对 DNP-CMDB 推进剂的燃速和压强指数均有一定的影响,但不明显。其中, CaCO_3 对 DNP-CMDB 推进剂的燃烧有一定的促进作用,尤其是在较高压强下的作用更为明显,导致推进剂的燃速压强指数明显增大; TiO_2 使该推进剂较低压强(10~14 MPa)下的燃速略有降低,较高压强下的燃速略有提高,14~18 MPa 下燃速压强指数增大明显; MgO 和 Al_2O_3 均可使该推进剂不同压强下的燃速有所降低,但燃速压强指数变化不明显。4 种燃烧稳定剂中, Al_2O_3 对燃速降低以及压强指数改善效果较为明显。

CaCO_3 在 825~896℃ 分解,用于固体推进剂中即可作为燃烧稳定剂以抑制推进剂的高频振荡燃烧;同时作为燃烧催化剂对推进剂的燃烧起到一定的促进作用; TiO_2 、 Al_2O_3 及 MgO 的熔点远高于 CaCO_3 的分解温度,在 1800~2800℃,且基本不参与推进剂的燃烧反应。因此,上述 3 种燃烧稳定剂会对 DNP-CMDB 推进剂的燃速产生一定的影响。

2.3 燃烧催化剂对推进剂燃烧性能的影响

选择 NC/NG/DNP/ Al_2O_3 推进剂基础配方体系,外加铅盐(Pb_1 或 Pb_2)、铅盐与铜盐复配物、铅盐与铜盐和炭黑复配物催化剂,研究了燃烧催化剂对 DNP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响,结果见表 3。

表 3 燃烧催化剂对 DNP-CMDB 推进剂燃烧性能的影响

Table 3 Effect of combustion catalysts on the combustion characteristics of DNP-CMDB propellants

燃烧催化剂	$u/(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$					n	
	10 MPa	12 MPa	14 MPa	16 MPa	18 MPa	10~14 MPa	14~18 MPa
无	5.13	5.49	5.86	6.22	6.57	0.40	0.46
Pb_1	5.35	6.10	6.91	7.65	8.28	0.76	0.72
Pb_2	5.46	5.98	6.87	7.69	8.23	0.68	0.72
$\text{Pb}_1 + \text{Cu}$	5.66	6.11	6.59	7.03	7.37	0.45	0.45
$\text{Pb}_2 + \text{Cu}$	5.89	6.30	6.65	6.94	7.12	0.36	0.27
$\text{Pb}_2 + \text{Cu} + \text{CB}^{(1)}$	6.04	6.18	6.42	6.50	6.59	0.18	0.10
$\text{Pb}_2 + \text{Cu} + \text{CB}^{(2)}$	6.81	7.00	7.06	6.97	6.93	0.11	-0.07

注:(1)CB 质量分数为 0.2%;(2)CB 质量分数为 0.3%。

从表 3 可看出,10~18 MPa 下燃烧催化剂使 DNP-CMDB 推进剂的燃速提高。含单一铅盐 Pb_1 或 Pb_2 的推进剂燃速提高幅度随压强的升高而增

大,致使推进剂的燃速压强指数明显升高;燃烧催化剂的复配物可明显降低推进剂的燃速压强指数,铅盐、铜盐、炭黑的复配物可使推进剂产生平台燃

烧效应。

对于改性双基推进剂的燃烧过程, 铅盐和铜盐的催化作用机制存在明显的不同, 因而其催化效果也存在明显的差异。据分析, 改性双基推进剂燃烧过程中真正起作用的是铅铜盐的分解产物 PbO、CuO 和 Cu₂O; 铅盐分解而成的 PbO 作用于推进剂较低压强下的燃烧过程, 因此在 10~18 MPa 含单一铅盐燃烧催化剂的 DNP-CMDB 推进剂高压下的燃烧过程中, 压强是含单一铅盐 Pb₁ 和 Pb₂ 推进剂组分燃烧分解促进作用的主要因素, 导致推进剂燃速随压强的升高而大幅增大, 燃速压强指数升高; 铅盐/铜盐复配后, 铜盐分解而成的 CuO 和 Cu₂O 主要作用于推进剂较高压强下的燃烧过程, 降低了推进剂组分分解受压强的影响程度, 不同的铅盐/铜盐复配使铅铜盐分解过程明显不同, 以及生成的 CuO 和 Cu₂O 的质量比不同, 导致其对推进剂燃烧性能催化效果也不同; 炭黑能够增加推进剂中的燃烧催化“活性中心”^[5-7], 二者复配产生协同效应, 使 DNP-CMDB 推进剂燃烧趋于平衡, 出现平台燃烧效应。

3 结 论

(1) 不同压强下 DNP 可明显降低无烟 CMDB 推进剂的燃速, 并可在一定程度上降低其燃速压强指数, 当用 DNP 完全替代 RDX 时, 18 MPa 压强下推进剂的燃速由 23.19 mm/s 降至 7.43 mm/s, 降幅达 68%。

(2) 燃烧稳定剂 CaCO₃、TiO₂、MgO 及 Al₂O₃ 对 DNP-CMDB 推进剂燃速和压强指数的影响较小, 其中, Al₂O₃ 对降低该推进剂的燃速以及压强指数效果相对较为明显。

(3) 燃烧催化剂可不同程度地提高 DNP-CMDB 推进剂的燃速, 燃烧催化剂的复配物可明显降低推进剂的燃速压强指数, 其中铅盐/铜盐/炭黑的复配物可使推进剂产生平台燃烧效应。

参考文献:

[1] 齐晓飞, 严启龙, 王哈, 等. DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能及热分解的影响[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 451-454.
QI Xiao-fei, YAN Qi-long, WANG Han, et al. Effects of DNP on thermolysis and combustion characteristics

of CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(4): 451-454.

- [2] 严启龙, 李笑江, 张晓宏, 等. N,N'-二硝基哌嗪的热分解机理及动力学研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(1): 55-59.
YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, ZHANG Xiao-hong, et al. Investigation on kinetics and mechanism of thermal decomposition of N,N'-dinitropiperazine[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2008, 31(1): 55-59.
- [3] 潘文达, 常景湘. 利用 N,N'-二硝基哌嗪改善双基推进剂燃烧性能[J]. 固体火箭技术, 1997, 20(1): 36-40.
PAN Wen-da, CHANG Jing-xiang. Improvement of combustion property of double base propellant by N,N'-dinitropiperazine[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 1997, 20(1): 36-40.
- [4] 张伟, 李吉祯, 孙育坤, 等. 铜盐和碳黑对微烟 NEPE 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 27-33.
ZHANG Wei, LI Ji-zhen, SUN Yu-kun, et al. Effect of copper compounds and carbon black on the combustion characteristics of smokeless NEPE propellants[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(3): 27-33.
- [5] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 含能羟基吡啶铅铜盐用作 RDX-CMDB 推进剂的燃烧催化剂[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 1-4.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Energetic lead or copper salts of hydroxypyridines as combustion catalysts of RDX-CMDB propellant[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2003, 26(3): 1-4.
- [6] 赵凤起, 李上文, 单文刚, 等. 不同形态碳物质对 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 推进技术, 2000, 21(2): 72-76.
ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, SHAN Wen-gang, et al. Influence of C60 fullerene soot and carbon black on combustion properties of catalyzed RDX-CMDB propellants[J]. Journal of Propulsion Technology, 2000, 21(2): 72-76.
- [7] 王哈, 赵凤起, 李上文, 等. 碳物质在固体推进剂中的功能及其作用机理[J]. 火炸药学报, 2006, 29(4): 34-37.
WANG Han, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Function of carbon materials used in solid propellants and their action mechanism[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(4): 34-37.