

DNTF-CMDB 推进剂的化学安定性

郑 伟, 王江宁, 韩 芳, 田 军, 宋秀铎, 周彦水

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:采用甲基紫法和维也里法研究了 DNTF 含量、NC 与 NG 的质量比、增塑剂和安定剂的种类及其含量对 DNTF-CMDB 推进剂化学安定性的影响。结果表明,随着 DNTF 含量的增加,推进剂的维也里变色时间缩短,甲基紫变色时间增加。NC 与 NG 的质量比对推进剂的化学安定性影响较小。用三乙二醇二硝酸酯(TEGDN)替代增塑剂 NG 有利于增加推进剂的化学安定性。在 N, N'-二甲基-N, N'-二苯脲(C₂)、2-硝基二苯胺(2-NDPA)、N-甲基-4-硝基苯胺(MNA)3 种安定剂中含 C₂ 推进剂的维也里变色时间最长,含 MNA 推进剂的甲基紫变色时间最长。

关键词:物理化学; 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF); 改性双基推进剂; 化学安定性; 甲基紫法; 维也里法

中图分类号: TJ55; V512

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)04-0010-04

Chemical Stability of CMDB Propellants Containing DNTF

ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, HAN Fang, TIAN Jun, SONG Xiu-duo, ZHOU Yan-shui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71065, China)

Abstract: The effect of factors such as DNTF content, the proportion of NC and NG, plasticizers, stabilizers and stabilizer content on chemical stability of CMDB propellants containing DNTF were investigated. The results show that time needed for color change of Vieille test decreases with increasing the DNTF content. Time needed for color change of methyl violet test increases with increasing the DNTF content. The effect of proportion of NC and NG on time needed for color change of Vieille and methyl violet is little. The substitution of triethylene glycol dinitrate (TEGDN) for NG increases the chemical stability of DNTF-CMDB propellant. In three stabilizers N, N'-dimethyl-N, N'-diphenylurea (C₂), 2-nitroaniline(2-NDPA) and N-methyl-4-nitroaniline(MNA), time needed for color change of Vieille test of the propellant containing C₂ is longest, and time needed for color change of methyl Violet test of the propellant containing MNA is longest.

Key words: physical chemistry; 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF); CMDB; stability; methyl violet method; Vieille method

引 言

化学安定性是推进剂的一项重要指标,新型高能量密度化合物能否应用到推进剂中,必须对含有这种化合物推进剂的化学安定性进行研究。DNTF 是目前成功合成的新型高能量密度化合物之一^[1-2]。研究表明^[2],DNTF 的综合性能优于 HMX,而接近于 CL-20,不仅可以作为炸药及其他爆炸产品,而且还可以利用其能量高、无氯等优点作为低特征信号推进剂的高能添加剂。

目前,关于 DNTF-CMDB 推进剂的研究主要是对其燃烧性能和热分解性能^[3-6],而关于其化学安定性的研究未见报道。本实验以 DNTF-CMDB 推进剂为研究对象,利用甲基紫法和维也里法对其化学安定性进行研究,为 DNTF 在推进剂中的应用提供借鉴。

1 实 验

1.1 配 方

实验样品采用传统的双基推进剂制造工艺,DNTF-CMDB 推进剂的配方如表 1 所示。

收稿日期:2009-11-12; 修回日期:2009-12-19

基金项目:基础产品创新计划(火炸药专项)

作者简介:郑伟(1981—),硕士,工程师,从事高能量密度材料在改性双基推进剂中的应用。

表1 DNTF-CMDB 推进剂配方

Table 1 The formulation of DNTF-CMDB propellants

样品编号	w/%						
	NC ⁽¹⁾	NG	C ₂	2-DNPA	MNA	DNTF	其他
SY-1	49.9	34.5	1.5			10	5.1
SY-2	39.9	24.5	1.5			30	5.1
SY-3	29.9	14.5	1.5			50	5.1
SY-4	35.9	28.5		1.5		30	5.1
SY-5	39.9	24.5		1.5		30	5.1
SY-6	43.9	20.5		1.5		30	5.1
SY-7	39.9	24.5(TEGDN)		1.5		30	5.1
SY-8	39.9	24.5	1.5			30	5.1
SY-9	39.9	24.5			1.5	30	5.1
SY-10	39.9	24.5	1.5	1.0		30	5.1
SY-11	39.9	24.5	1.5		1.0	30	5.1
SY-12	39.9	24.5	2.5			30	5.1

注:(1) NC 中氮元素的质量分数为 12.0%。

1.2 实验方法

按照 GJB770A-97 503.3 甲基紫法和 GJB770A-97 503.1 维也里重复法测定推进剂的化学安定性。

采用美国 TA 公司生产的 DSC 910S 型高压差示扫描量热仪测试试样在常压和不同压力下的热行为。试样量小于 1 mg, 静态气氛, PDSC 试验通过充高压氮气调节压力, 铝制试样池, 池盖为无孔卷边; 升温速率 β 为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 DNTF 含量对化学安定性的影响

在改性双基推进剂中添加不同含量的 DNTF 时, 其化学安定性的变化如表 2 所示。

表2 DNTF-CMDB 与 RDX-CMDB 推进剂化学安定性的对比

Table 2 Comparison on stability of DNTF-CMDB and RDX-CMDB propellants

推进剂	样品编号	t_1 /h	t_2 /min
DNTF-CMDB	SY-1	37.75	63
DNTF-CMDB	SY-2	37.75	70
DNTF-CMDB	SY-3	22.50	81
RDX-CMDB	SY-1A	70.00	63
RDX-CMDB	SY-2A	70.00	60
RDX-CMDB	SY-3A	70.00	70

注: SY-1A、SY-2A 和 SY-3A 分别含有 10%、30% 和 50% 的 RDX, 其他成分分别与 SY-1、SY-2 和 SY-3 相同。 t_1 为维也里变色时间, t_2 为甲基紫变色时间, 下表同。

由表 2 可知, 与普通双基推进剂的化学安定性相比, 加入 DNTF 降低了 DNTF-CMDB 推进剂的化学安定性。同时, 随着 DNTF 含量的增加, DNTF-CMDB 推进剂的维也里变色时间缩短, 甲基紫变色

时间增加; 随着 RDX 含量的增加, RDX-CMDB 推进剂的维也里变色时间不变(均为 70 h), 甲基紫变色时间增加。比较 DNTF-CMDB 推进剂与 RDX-CMDB 推进剂的化学安定性可知, DNTF-CMDB 推进剂的维也里变色时间较短, 甲基紫变色时间较长。

C₂ 的主要作用是吸收 NC 与 NG 的热分解产物氧化氮气体, 当推进剂中 DNTF 或 RDX 含量增加时, NC 和 NG 的含量减小, 所以甲基紫变色时间增加。在甲基紫法实验条件下(120 °C), 由于 DNTF 的气化, 实验结果未能反映出在该温度条件下 NC/NG 热分解产物对 DNTF 热分解的加速作用。

DNTF-CMDB 推进剂和 RDX-CMDB 推进剂的热分解 DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 可知, 在 NC/NG 热分解的影响下, DNTF 的分解峰明显降低甚至与 NC/NG 的分解峰完全重合, 而 NC/NG 的热分解对 RDX 分解的影响并不明显。所以当温度条件相同时(维也里法的实验条件, 106.5 °C), DNTF-CMDB 推进剂的热分解比 RDX-CMDB 推进剂的热分解更强烈。

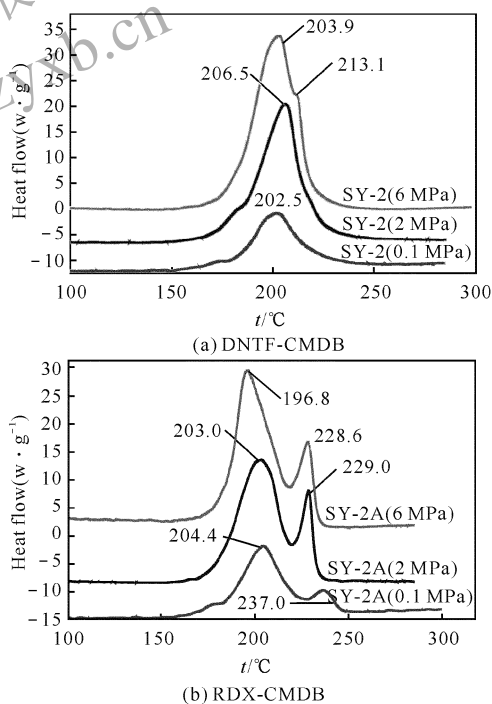


图1 DNTF-CMDB 推进剂和 RDX-CMDB 推进剂的 DSC 曲线

Fig. 1 The DSC curves of DNTF-CMDB and RDX-CMDB propellants

由表 1 和图 1 可知, RDX 对推进剂的安定性影响不大, 因为 RDX 的分解温度比 NC/NG 的分解温度高 30 °C 以上; DNTF 对推进剂安定性的影响较大, 推进剂的维也里变色时间缩短是由部分未气化的 DNTF 在 NC/NG 的作用下提前分解造成的。

以上研究表明,由于甲基紫法的实验温度较高,DNTF在甲基紫的实验条件下容易气化,该法并不能真实地反映DNTF-CMDB推进剂的化学安定性;维也里法的实验温度在DNTF的熔点以下,但由于加热时间长也会造成部分DNTF熔化后发生气化,所以维也里法也不能完全真实地反映出DNTF-CMDB推进剂的化学安定性。

虽然这些方法在评价含DNTF改性双基推进剂的化学安定性时有局限性,但这些方法,尤其是维也里法仍然可以用来对组分相同的系列推进剂的化学安定性进行相对比较评价。

2.2 NC与NG的质量比对化学安定性的影响

表3是NC与NG的质量比对推进剂化学安定性的影响。

表3 NC与NG的质量比对DNTF-CMDB推进剂化学安定性的影响

Table 3 Effect of mass ratio of NC and NG on the stability of DNTF-CMDB propellants

样品编号	$m(\text{NC}) : m(\text{NG})$	$w(2\text{-NDPA})/\%$	t_1/h	t_2/min
SY-4	35.9 : 28.5	1.5	17.25	58
SY-5	39.9 : 24.5	1.5	18.75	53
SY-6	43.9 : 20.5	1.5	18.75	52

由表3可知,虽然配方中NC与NG的质量比不同,但是其总量并没有变化,而安定剂的主要作用是吸收硝酸酯分解放出的氧化氮气体,所以不同的NC与NG质量比对推进剂化学安定性的影响较小。

2.3 增塑剂对化学安定性的影响

表4是分别以TEGDN和NG作为增塑剂时,推进剂的化学安定性。

表4 增塑剂对推进剂化学安定性的影响

Table 4 The effect of plasticizers on the stability of the propellants

样品编号	增塑剂	$w(2\text{-NDPA})/\%$	t_1/h	t_2/min
SY-5	NG	1.5	18.75	53
SY-7	TEGDN	1.5	30.25	80

由表4可知,NG的存在降低了推进剂的化学安定性。用TEGDN作增塑剂时,推进剂的化学安定性有较大的改善。

根据NG和TEGDN的热分解DSC曲线可知^[7],TEGDN较NG具有更好的热稳定性。同时,TEGDN分解初期的气相产物主要来源于碳骨架的裂解^[8],而NG分解的气相产物主要是O-NO₂断裂生成的强氧化性NO₂气体。所以用TEGDN作增塑剂时,推进剂的维也里变色时间和甲基紫变色时间均比用NG作增塑剂时的长。

2.4 安定剂种类及其含量对化学安定性的影响

表5是添加不同的安定剂及其含量时,推进剂的化学安定性。

表5 安定剂及其含量对推进剂化学安定性的影响

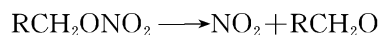
Table 5 Effect of stabilizers and its content on the stability of the propellants

样品编号	安定剂	$w(\text{安定剂})/\%$	t_1/h	t_2/min
SY-2	C ₂	1.5	29.75	50
SY-5	2-NDPA	1.5	18.75	53
SY-9	MNA	1.5	14.00	93
SY-10	C ₂ , 2-NDPA	1.5, 1.0	42.75	60
SY-11	C ₂ , MNA	1.5, 1.0	32.50	85
SY-12	C ₂	2.5	52.25	51

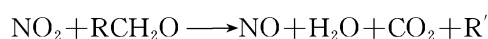
由表5可知,在3种安定剂中,含C₂推进剂的维也里变色时间最长;含MNA推进剂的甲基紫变色时间最长。同时,当配方中C₂的质量分数增加到2.5%时,推进剂的维也里变色时间可提高到52h以上。

NC/NG体系的热分解可以分为两个阶段进行^[9]。

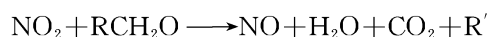
第一个阶段,NC/NG体系中O-NO₂键的断裂分解,为单分子吸热分解反应:



第二个阶段,热分解产物的相互反应及热分解产物NO₂与NC或NG之间的反应,为放热反应:



NO₂与NC或NG的反应,也为放热反应:



2-DNPA、MNA与二苯胺的化学结构类似,其作用机理也类似^[9]。二苯胺与干燥的NO不发生反应,与NO和O₂的混合气体或NO₂气体发生反应,主要吸收了硝酸酯分解第一个阶段的NO₂气体。C₂不仅能吸收NO₂气体,还能吸收NO气体,但C₂吸收NO₂气体的量相对较少^[9]。在双基或改性双基推进剂配方中,加入2-DNPA与MNA可以使甲基紫变色时间增加。在维也里实验条件下,因为部分未气化的DNTF在NC/NG的作用下会提前分解,所以增加安定剂的含量可以使DNTF-CMDB推进剂的维也里变色时间增加。

因此,在DNTF-CMDB推进剂中,可以使用C₂作为安定剂或以C₂为主同时添加其他安定剂。

3 结 论

(1) 随着DNTF含量的增加,DNTF-CMDB推

进剂的维也里变色时间缩短, 甲基紫变色时间增加; 与 RDX-CMDB 推进剂相比较, DNTF-CMDB 推进剂的维也里变色时间较短, 甲基紫变色时间较长。

(2) 用 NG 作增塑剂时, NC 与 NG 质量比的变化对 DNTF-CMDB 推进剂维也里变色时间和甲基紫变色时间的影响较小; 用 TEGDN 作增塑剂时, DNTF-CMDB 推进剂的维也里变色时间和甲基紫变色时间均比用 NG 作增塑剂时的变色时间长。

(3) 在 C_2 、2-NDPA、MNA 三种安定剂中, 含 C_2 推进剂的维也里变色时间最长, 含 MNA 推进剂的甲基紫变色时间最长。

参考文献:

- [1] 胡焕性, 张志忠. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱炸药: CN, 02101092.7[P]. 2002.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong. 3,4-Dinitrofurazanfuroxan explosive: CN, 02101092.7[P]. 2002.
- [2] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. Acta Armamentarii, 2004, 25(2): 155-158.
- [3] 赵凤起, 陈沛, 罗阳, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 的改性双基推进剂[J]. 推进技术, 2004, 25(6): 570-572.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. Journal of Propulsion Technology, 2004, 25(6): 570-572.
- [4] 庞军, 王江宁, 张蕊娥, 等. CL-20、DNTF 和 FOX-12 在 CMDB 推进剂中的应用[J]. 火炸药学报, 2005, 28(1): 19-21.
PANG Jun, WANG Jiang-ning, ZHANG Rui-e, et al. Application of CL-20, DNTF and FOX-12 in CMDB propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2005, 28(1): 19-21.
- [5] 郑伟, 王江宁, 周彦水. 含 DNTF 的改性双基推进剂燃烧性能研究[J]. 推进技术, 2006, 27(5): 469-472.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, ZHOU Yan-shui. Combustion performance of DNTF-CMDB propellant [J]. Journal of Propulsion Technology, 2006, 27(5): 469-472.
- [6] ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, REN Xiao-ning, et al. An investigation on thermal decomposition of DNTF-CMDB propellants [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(6): 520-524.
- [7] 刘子如. 含能材料的热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 65-71.
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 65-71.
- [8] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials 14. Selective product distributions evidenced in rapid, real-time thermolysis of nitrate esters at various pressures[J]. Combust and Flame, 1986, 66: 9-16.
- [9] 刘继华. 火炸药物理化学性能[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997: 215-221.
LIU Ji-hua. The Physic-chemical Performance of Powder [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1997: 215-221.