

文章编号: 1006-9941(2009)004-0451-04

DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能及热分解的影响

齐晓飞, 严启龙, 王 晗, 张腊莹

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用燃速测试和高压差示扫描量热法(PDSC)试验,研究了 *N,N*-二硝基哌嗪(DNP)逐渐取代改性双基推进剂(CMDB)中的黑索今(RDX)后,对推进剂燃烧性能和热分解特性的影响。研究表明,DNP 的加入减缓了 CMDB 推进剂中 RDX 的热分解反应,使 CMDB 推进剂燃速降低,压强指数变小,且高压下(12 ~ 18 MPa)燃速降低幅度更加明显。当 DNP 含量增加到 20% (DN3)时,DNP 的放热分解峰从推进剂主分解放热峰中分离出来,此放热峰在 9 MPa 下出现肩峰。

关键词: 物理化学; *N,N*-二硝基哌嗪(DNP); 改性双基推进剂(CMDB); 高压差示扫描量热法(PDSC); 燃烧性能

中图分类号: TJ55; O64; V512.2

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.018

1 引 言

N,N-二硝基哌嗪(1,4-dinitropiperazine, DNP)是一种氮杂环的硝胺化合物,其结构与 RDX 类似,能量与 RDX 接近,具有撞击感度与摩擦感度低、热安定性及化学安定性好等特点,已作为含能材料在固体推进剂中获得应用^[1-2],其热分解动力学和机理已有研究^[3];但对于含 DNP 的 CMDB 推进剂热分解的研究国内外还未见公开报道。而热分解是推进剂燃烧中的重要步骤,决定着推进剂的燃烧性能^[4-5],因此研究 DNP 对推进剂热分解的影响,对 DNP 在 CMDB 推进剂中的进一步应用具有重要理论意义。本实验通过用 DNP 逐渐取代 CMDB 推进剂中的 RDX,研究了 DNP 对推进剂燃烧性能的影响,并利用高压 DSC 分析了其影响机理,为 DNP-CMDB 推进剂的燃烧机理研究提供实验数据及理论依据。

2 实 验

2.1 CMDB 推进剂配方及样品制备

参照推进剂配方 DN0 主要组成: 双基组分(50.0%)、RDX(40.0%)、燃烧催化剂及其它功能助剂(10.0%)。三种含 DNP 的推进剂 DN1、DN2 和 DN3 中,DNP 等质量替代 DN0 中的 RDX,其含量见表 1。

推进剂样品制备采用淤浆浇铸工艺。将推进剂各组分在 2 L 行星式捏合机中捏合 1 h,出料后 70 °C 固化 72 h,退模。

表 1 CMDB 推进剂中 RDX 与 DNP 的含量

Table 1 The content of DNP and RDX in CMDB propellants

sample	DN0/%	DN1/%	DN2/%	DN3/%
RDX	40	35	30	20
DNP	0	5	10	20

2.2 仪器及实验条件

燃速测定: 将推进剂样品制成 5 mm × 5 mm × 100 mm 药条并用聚乙烯醇包覆,利用静态恒压燃速仪在 20 °C 测定燃速,测试方法参照 GJB-770B-2005 方法 706.1。

高压 DSC: 0.8 ~ 1.0 mg 样品在 NETHUS DSC-204 HP 高压差示扫描量热仪中进行试验,静态氮气气氛;压力为 0.1, 3, 6, 9 MPa; 温度范围 25 ~ 450 °C; 升温速率为 10 °C · min⁻¹; 试样皿为铝盘。

3 结果与讨论

3.1 DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响

为了研究 DNP 对 CMDB 推进剂燃烧性能的影响规律,本实验选择一种有燃烧平台的推进剂 DN0 作为参照推进剂,用 DNP 逐渐取代其中等质量的 RDX,研究 DNP 对推进剂燃速和压强指数的影响。在 3 ~ 18 MPa 压强范围内,对推进剂燃速进行测定,并计算样品在各压强段的压强指数,测试结果见表 2。

从表 2 可以看出,当少量 DNP 取代 RDX 后,推进剂燃速在所测压强范围内降低,压强指数也变小;继续用 DNP 取代 RDX,推进剂燃速继续降低,同时压强指数也继续减小。与 RDX 相比,DNP 的分子结构上少一个—NO₂ 基团,随着 DNP 逐步取代 RDX,推进剂分解放出具有强氧化性的 NO₂ 产物量逐渐减少,对推

收稿日期: 2008-11-07; 修回日期: 2009-03-04

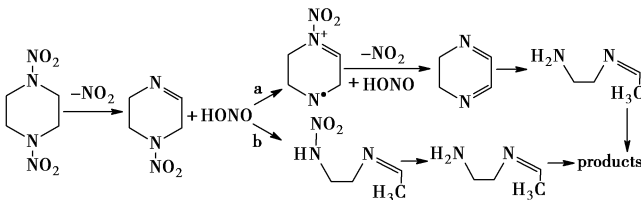
作者简介: 齐晓飞(1981-),男,工程师,主要从事固体推进剂研究。
e-mail: fayegee@yahoo.com.cn

进剂分解反应的催化作用降低,反应速率变慢;另一方面在同样的压强下,DNP的分解热小于RDX的分解热^[3,6],DNP的加入减少了推进剂燃烧的表面或亚表面区的放热量,致使推进剂表面的热反馈作用^[7]降低。这两方面的因素可能是DNP取代RDX后推进剂燃速降低的原因。

表2 DNP含量对推进剂燃烧性能的影响
Table 2 Effect of DNP content on combustion characteristics of CMDB propellants

sample	$u/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$						pressure exponent		
	3MPa	6MPa	9MPa	12MPa	15MPa	18MPa	n_{3-9}	n_{9-12}	n_{12-18}
DN0	5.30	5.31	6.62	8.58	10.42	12.36	0.20	0.90	0.90
DN1	5.16	5.30	6.26	7.67	9.09	10.80	0.18	0.71	0.85
DN2	5.02	5.13	6.02	7.31	8.67	10.32	0.17	0.67	0.85
DN3	4.76	4.81	5.01	5.89	6.91	8.12	0.05	0.56	0.79

高压下(12~18 MPa)DNP对推进剂燃速的降低程度更加明显,如与DN0相比,低压下(3~9 MPa)DN3的燃速降低了约1~2 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右,而高压下(12~18 MPa)则降低了3~4 $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。这可能与DNP分子的分解从 $-\text{NO}_2$ 断裂开始后,随后出现两种竞争途径有关^[3]:



在低压下,DNP分子热分解过程中以N—N键断裂的a途径占优,而高压下则以C—N键断裂的b途径占优。在b途径中,DNP先进行开环反应,而第二个 $-\text{NO}_2$ 基团断裂脱落的反应滞后,因此与高压下相比,含DNP的推进剂低压下分解放出的 NO_2 产物量更加集中,对推进剂分解反应的催化作用更强,导致随着压强的升高,DNP对推进剂分解反应的催化程度相对降低,这可能是高压下DNP对推进剂燃速的降低程度更加明显的原因。

3.2 DNP和CMDB推进剂的PDSC特征量

为研究DNP对CMDB推进剂热分解的影响,采用PDSC对DNP和推进剂样品进行了热分解研究。四种推进剂的热分解特征量见表3,图1为纯DNP在0.1, 3, 6 MPa下的PDSC曲线;图2为四种推进剂在9 MPa下的PDSC曲线;图3为DN3在3, 6, 9 MPa下的PDSC曲线,推进剂其他PDSC曲线与图2和图3相似。

3.2.1 DNP的PDSC特征量

从图1可见,常压(0.1 MPa)下DNP在217 °C附近出现一个吸热峰,这是样品熔融吸热所致;而并未表现出明显的放热峰,这是由于样品吸热挥发或气化所致。在3 MPa下除在217 °C附近出现一个吸热峰外,在290 °C附近出现一个强吸热峰,并且主分解峰283 °C之后296 °C处有一肩峰出现,表明DNP的分解产物出现了后续(或二次)反应。在6 MPa下随着压力的升高,高氧化性气体的逸出受到抑制,使DNP的二次反应更加剧烈,导致DNP的二次反应峰与主峰分离。

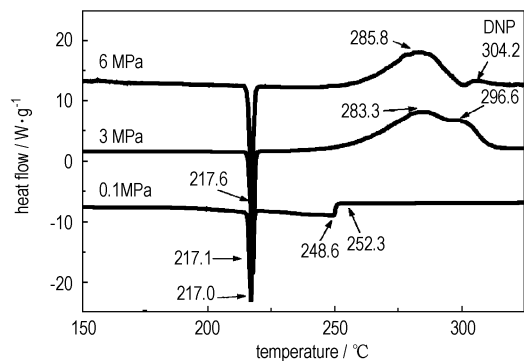


图1 DNP在不同压强下的PDSC曲线

Fig. 1 PDSC curves of DNP at different pressures

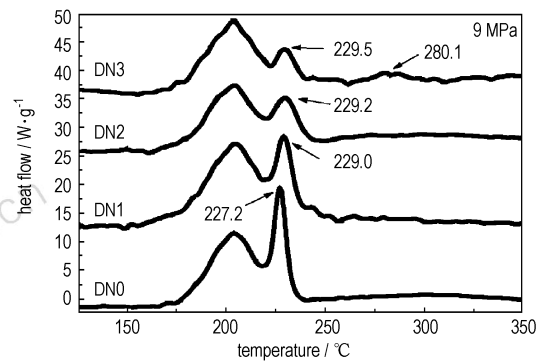


图2 四种推进剂在9 MPa下的PDSC曲线

Fig. 2 PDSC curves of different propellants at 9 MPa

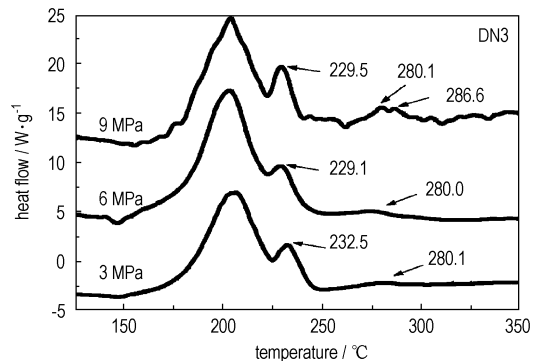


图3 DN3在不同压强下的PDSC曲线

Fig. 3 PDSC curves of DN3 at different pressures

表3 CMDB推进剂的热分解特征量

Table 3 Thermal decomposition characteristics of CMDB propellants

samples	p /MPa	T_0 /°C	T_e /°C	ΔT /°C	T_{p1} /°C	T_{p2} /°C	T_{p3} /°C	ΔH /J·g ⁻¹
DN0	3	176.9	237.3	60.4	207.1	230.3	-	2458
	6	177.0	232.9	55.9	203.6	227.6	-	2554
	9	179.3	233.2	53.9	203.8	227.2	-	3124
DN1	3	177.7	238.8	61.1	207.1	235.1	-	2468
	6	177.6	235.7	58.1	204.1	228.6	-	3101
	9	177.3	235.5	58.2	204.0	229.0	-	3737
DN2	3	179.3	248.1	68.8	206.9	235.0	-	2261
	6	179.3	240.4	61.1	203.6	229.2	-	3014
	9	179.4	240.1	60.7	203.9	229.2	-	3430
DN3	3	177.2	293.4	116.2	206.7	239.2	280.1	2243
	6	178.4	300.7	122.3	203.9	229.1	280.0	2888
	9	177.6	303.8	126.2	203.8	229.5	280.1	3048

3.2.2 DNP对CMDB推进剂PDSC特征量的影响

从表3和图2可以看出,四种推进剂的PDSC曲线均有两个主放热分解峰 T_{p1} 和 T_{p2} ,分别对应NC/NG双基组分和RDX的放热分解^[6],而DN3的PDSC曲线在280℃附近出现了DNP的分解放热峰 T_{p3} ,此峰与图1中纯DNP的分解峰温相比降低了5℃左右,表明推进剂中DNP提前分解;这也是DN1和DN2中DNP的PDSC曲线未表现出DNP的分解放热峰的原因。而对于DN3,其中部分DNP与RDX一起分解,另一部分DNP在280℃附近分解,使DNP分解放热峰在PDSC曲线上表现出来。在9MPa下与DN0相比, DN1、DN2和DN3的PDSC曲线峰温 T_{p2} 升高了2℃左右,表明DNP的加入减缓了RDX的分解反应,因而 T_{p2} 向高温方向移动;而峰温 T_{p1} 几乎没有变化,表明DNP取代RDX后,对双基组分(NC/NG)的热分解过程影响不大。

由表3可见,在相同的压强下,随着DNP逐渐取代RDX,四种推进剂的分解终止温度 T_e 和分解起始温度 T_0 的差值 ΔT ($\Delta T = T_e - T_0$)增大,表明DNP的加入延长了推进剂的分解放热时间,导致放热速率降低。尤其是DN3,由于DNP分解放热峰的出现,其 ΔT 远大于另外三种推进剂。

因此,DNP的加入减缓了CMDB推进剂中RDX的受热分解,降低放热速率,这与本文3.1中DNP对CMDB推进剂燃速影响效果相一致,DNP取代RDX的量越多,推进剂的燃速降幅越大。

3.2.3 压强对CMDB推进剂PDSC特征量的影响

从表3和图3可以看出,对于同一推进剂,压强升高后,一方面推进剂的PDSC曲线峰温 T_{p1} 和 T_{p2} 降低,

这可能是压力升高后,推进剂分解的气相产物不易扩散,溶入凝聚相中的量增多,促进了推进剂的催化分解,因而 T_{p1} 和 T_{p2} 向低温移动;另一方面,推进剂的分解放热总量 ΔH 增大,同时 ΔT 减小,表明在较高压力作用下,推进剂分解放热速率增大,使推进剂表面的热积累速度增大,热反馈作用增强,这与本文3.1中CMDB推进剂燃速随压强增加而提高的效果相一致。

DN3的DNP分解放热峰随压强升高而愈加明显,9MPa下DNP分解峰286.6℃附近出现小肩峰。这与本文3.2.1中纯DNP受压强影响效果相一致,表明CMDB推进剂中的DNP的二次分解反应,同样因为压强升高而加速,使其二次分解反应放热峰与主峰分离。

4 结论

(1) 常压下DNP由于挥发而没有正常分解;高压下DNP出现二次分解反应,且随着压力增大而剧烈,导致6MPa下DNP的二次反应峰与主峰分离。

(2) DNP取代CMDB推进剂中的RDX后,减缓了RDX的热分解反应,使推进剂的燃速下降,压强指数变小,高压下(12~18MPa)DNP对推进剂燃速的降低程度更加明显;DNP取代RDX量越多,推进剂的燃速和压强指数越低。

(3) DNP加入推进剂后,受RDX的作用提前分解;当DNP含量增加到20%(DN3)时,DNP的放热分解峰从推进剂主分解放热峰中分离,此放热峰在高压下(9MPa)出现肩峰。

参考文献:

- [1] Kuo, Kenneth K, Young, et al. Characterization of combustion behavior of newly formulated NF2-based solid propellants[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(Pt. 2): 2947-2954.
- [2] Pundlik S M, Purandare, Mukundan G N, et al. 1,4-dinitropiperazine (DNP) on the pressure index of RDX containing extruded double base propellants[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(1): 61-82.
- [3] YAN Qi-long, LI Xiao-jiang, WANG Han, et al. Thermal decomposition and kinetics studies on 1,4-dinitropiperazine (DNP) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, (2008), 151: 515-521.
- [4] 刘子如,刘艳,赵凤起,等. RDX-CMDB推进剂的催化热分解及其与燃速的相关性[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 301-304.
LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Catalytic decomposition of RDX-CMDB and its correlation with burning rate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 301-304.
- [5] 任晓宁,李笑江,刘子如,等. RDX-CMDB推进剂的高压热分解与燃烧性能的相关性[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 47-49.
REN Xiao-ning, LI Xiao-jiang, LIU Zi-ru, et al. Correlation between thermal decomposition at high pressure and combustion property for

- RDX-CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 47-49.
- [6] 刘所恩, 赵凤起, 李上文, 等. 改性双基推进剂主要组分的高压热分解特性 [J]. *火炸药学报*, 1998 (2): 27-30.
- LIU Suo-en, ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, et al. Thermal decomposition characteristics of several main ingredients used in CMDB propellants [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 15(4): 301-304.
- [7] 刘子如, 阴翠梅, 孔扬辉, 等. 高氯酸铵与 HMX 和 RDX 的相互作用 [J]. *推进技术*, 2000, 21(6): 70-73.
- LIU Zi-ru, YIN Cui-mei, KONG Yang-hui, et al. Interaction of ammonium perchlorate with HMX and RDX during decomposition [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2000, 21(6): 70-73.

Effects of DNP on Thermolysis and Combustion Characteristics of CMDB Propellant

QI Xiao-fei, YAN Qi-long, WANG Han, ZHANG La-ying

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

Abstract: The effects of 1, 4-dinitropiperazine (DNP) on the combustion characteristics and thermolysis of CMDB propellants were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and burning rate test. Results show that the thermolysis of RDX in propellants are affected obviously by DNP, and the burning rate and pressure index of CMDB propellants decrease with the increasing of DNP content. These phenomena become more evident when the pressure is 12-18 MPa. In addition, when the DNP content increases to 20% (DN3), there is an extra thermal decomposition peak of DNP which is separated from the main exothermic peak, and there is a lower exothermic peak beside it with the pressure increasing to 9 MPa.

Key words: physical chemistry; 1, 4-dinitropiperazine (DNP); modified double base propellant (CMDB); PDSC; combustion characteristic

(上接 445 页)

Synthesis of P(MMA/EA)/PEG-TPE Semi-Interpenetrating Polymer Networks

JIAN Xiao-xia, XIAO Le-qin, ZHOU Wei-liang, XU Fu-ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: P(MMA/EA)/PEG-TPE semi-interpenetrating polymer networks (S-IPN) were synthesized by PEG-TPE and copolymer of methyl methacrylate and ethyl acrylate, P(MMA/EA), to improve the compatibility of semi-interpenetrating polymer networks (S-IPN) of polymethyl methacrylate (PMMA) and polyethylene glycol thermoplastic elastomer (PEG-TPE). The acrylate was entirely converted to its polymer and the translation ratio of PEG-TPE can get to 89% by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectrometry (^1H NMR). The transition peak in the P(MMA/EA)/PEG-TPE S-IPNs shifts inward compared with that of PMMA/PEG-TPE, even a single T_g was observed in the composition of 10/90, 30/70 in DMA, the flexible morphology was observed from scanning electron micrograph (SEM), which indicates some compatibility and degree of interpenetrating between two polymers in the phases.

Key words: materials science; semi-interpenetrating polymer network (S-IPN); polyethyl acrylate; nuclear magnetic resonance spectrometry (NMR); scanning electron micrograph (SEM)