

文章编号: 1006-9941(2009)01-0079-04

含 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋咱推进剂的能量特性研究

王旭朋, 罗运军, 郭 凯, 吕 勇

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:利用 GJB/Z84-96 方法在标准条件($p_c/p_o = 70 : 1$)下, 计算了新型高能氧化剂 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DNOAF)的三类推进剂的能量特性。计算发现用 DNOAF 取代丁羟复合固体推进剂中的高氯酸铵(AP), 比冲可提高 $120 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, NC/NG/DNOAF 组成的无烟改性双基推进剂比冲可达 $2558 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在 PET/NG/DEGDN/HMX 推进剂中, 用 DNOAF 取代 HMX, 比冲提高 $194 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

关键词:物理化学; 呋咱; 氧化剂; 高能推进剂; 无烟推进剂; 能量特性

中图分类号: TJ55; V512; O64

文献标识码: A

1 引 言

很多氮杂环类化合物具有高生成热和高能量密度特征, 近年来各国对各种含能五元氮杂环(呋咱, 咪唑, 三唑, 四唑)和六元氮杂环(二嗪, 三嗪, 四嗪)以及它们的稠环衍生物进行了一系列研究。其中, 呋咱系列化合物与高能推进剂和炸药最密切相关。呋咱系列化合物的密度大多高于 $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生成焓超过 $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 能量超过六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[1-4]。其中 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DNOAF)是继 CL-20 之后的又一种新型高能炸药, 也是一种不含卤素的高能氧化剂。用其取代高氯酸铵(AP)或硝酸铵(AN), 应用于固体推进剂中能大幅度提高推进剂的能量, 降低特征信号和减少环境污染, 是高能低特征信号推进剂的理想氧化剂之一。国外已用于发展新型“清洁型”混合固体火箭推进剂或改性双基推进剂中^[5]。

本研究比较了 DNOAF 和其它高能氧化剂的能量特性, 采用最小自由能法在标准条件($p_c/p_o = 70 : 1$)下计算了推进剂的能量特性参数^[6], 寻求 DNOAF 对丁羟推进剂、改性双基推进剂和 NEPE 推进剂能量特性的影响规律, 评价了几种含 DNOAF 的推进剂的能量水平。

2 DNOAF 与其他高能氧化剂的性能比较

DNOAF^[7], 淡黄色固体, 晶体密度为 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,

熔点 $112 \text{ }^\circ\text{C}$, 特性落高(H_{50})为 7.0 cm (5 kg 落锤)。DNOAF 的计算标准生成焓为 $638.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 根据 Kamlet 方程计算出的理论爆速 $D = 9390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{CJ} = 40.5 \text{ GPa}$, 可知其爆轰性能优良。DNOAF 的能量密度大幅提高, 氧平衡得以改善(氧平衡为 -5.88%)。性能研究表明: DNOAF 为一无氢、高氮含量、高生成焓的高能量密度化合物。

表 1 中列出了 DNOAF 和几种高能氧化剂的性能参数^[8], 由表 1 可见, DNOAF 的能量水平较高, 比较 DNOAF 和黑索今(RDX), 真密度提高 4.9% , 标准生成焓提高 7.83 倍(以千克计), 氧平衡由 -21.61% 提高到 -5.88% 。将 DNOAF 与 AP 比较, 生成焓有大幅提高, 且 DNOAF 不含氯, 以它为氧化剂的推进剂特征信号低, 对环境安全。

表 2 为 DNOAF 与几种常用氧化剂的单元推进剂性能对比, 可见 DNOAF 的比冲高于 AP, 低于其它几种硝胺氧化剂, 这主要是由于 DNOAF 中不含氢, 产生的燃气平均分子量较高, 因此单位质量 DNOAF 产生的冲量降低。由于 DNOAF 生成焓远高于其它氧化剂, 使得燃烧室温度有较大提高, 可以预见, DNOAF 应用于推进剂中, 将有助于提高推进剂的燃烧效率, 但同时可能加大对发动机喷管的烧蚀。DNOAF 的燃烧产物中三原子物质 H_2O 、 CO_2 的量都少于其它氧化剂, 不含 HCl, 洁净燃气 N_2 占燃烧产物总量的 42% , 这对减少推进剂的二次羽烟, 降低对红外、微波等制导信号的衰减极为有利。

3 DNOAF 推进剂能量特性计算

3.1 含 DNOAF 的丁羟推进剂(HTPB/Al/AP/DNOAF)

为了考察 DNOAF 取代 AP 对端羟基聚丁二烯

收稿日期: 2008-07-11; 修回日期: 2008-09-23

作者简介: 王旭朋(1978-), 男, 博士研究生, 主要从事高能固体推进剂研究。e-mail: wangxp@bit.edu.cn

(HTPB)推进剂能量特性和燃烧产物的影响,在所研究的推进剂配方中,保持 HTPB 和 Al 的含量不变,分

别为 10% 和 5%,用 DNOAF 逐步取代 AP,其能量特性计算结果见表 3。

表 1 DNOAF 及其他氧化剂的性能参数^[8]

Table 1 Performance parameters of DNOAF and some oxidizers

oxidizer	density/g · cm ⁻³	standard enthalpies of formation/		oxygen balance/%
		kJ · mol ⁻¹	kJ · kg ⁻¹	
DNOAF	1.91	638.1	2345.5	-5.88
AP	1.95	-290.8	-2473.9	34.04
RDX	1.82	66.6	299.7	-21.61
HMX	1.91	74.89	252.9	-21.61
ADN	1.82	-140.3	-1131	25.79
CL-20	2.04	437.4	998.1	-10.95

表 2 几种含能化合物单元推进剂的能量特性

Table 2 The energy characteristics of several monopropellants

energy characteristic parameter	DNOAF	CL-20	AP	HMX	ADN
$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	1910.59	2657.00	1553.03	2612.12	2023.12
$C^*/m \cdot s^{-1}$	1693.51	1623.72	992.48	1629.24	1279.93
T_c/K	3997.22	3573	1435	3292	2130
\bar{M}	29.85	27.45	27.90	24.26	24.80
mole fraction of the main combustion products					
CO	0.31	0.2		0.24	
CO ₂	0.13	0.2		0.08	
HCl			0.1		
H ₂		0.12		0.09	
H ₂ O		0.1	0.4	0.22	0.4
N ₂	0.42	0.4	0.1	0.32	0.4
O ₂			0.3		0.2
Cl ₂			0.1		

Note: 1) I_{sp} is specific impulse; 2) C^* is characteristic velocity; 3) T_c is combustion temperature; 4) \bar{M} is average molecular weight of burned gas.

表 3 DNOAF 含量对含 AP 的 HTPB 推进剂的能量特性和燃烧产物的影响

Table 3 Effect of DNOAF content on energy characteristics and combustion products of AP-based HTPB propellant

content/%		energy characteristic parameter					mass fraction of main combustion products/%						
AP	DNOAF	OC	T_c/K	\bar{M}	$C^*/m \cdot s^{-1}$	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	CO	CO ₂	HCl	H ₂	H ₂ O	N ₂	Al ₂ O ₃
85	0	0.8625	3288	26.27	1552	2542	11.05	9.21	17.96	5.93	38.62	9.84	2.57
75	10	0.7983	3349	25.00	1569	2562	15.44	8.71	15.65	7.42	33.08	12.64	2.54
65	20	0.7399	3404	24.79	1585	2582	20.02	7.93	13.35	8.76	27.74	15.39	2.51
55	30	0.6866	3456	24.58	1601	2600	24.71	6.98	11.10	9.93	22.63	18.10	2.47
45	40	0.6376	3508	24.37	1617	2617	29.44	5.89	8.88	10.92	17.78	20.75	2.43
35	50	0.5925	3560	24.18	1632	2634	34.23	4.70	6.70	11.70	13.19	23.36	2.37
25	60	0.5509	3614	24.02	1647	2650	39.02	3.43	4.57	12.26	8.91	25.93	2.30
15	70	0.5123	3666	23.92	1661	2666	43.81	2.10	2.48	12.54	5.01	28.47	2.17
0	85	0.4594	3627	24.05	1668	2662	50.40	0.27	0	11.83	0.52	32.00	1.55

Note: OC is oxygen coefficient.

从表 3 可以看出, DNOAF 含量从 0 逐渐增至 85%, 比冲提高了 120 N · s · kg⁻¹, 特征速度提高了 116 m · s⁻¹。这主要是因为高能 DNOAF 的引入降低

了燃气的平均分子量, 同时提高了燃烧室的温度。DNOAF 分子中无氢, 且为负氧平衡, 使燃烧产物中 HCl 含量从 17.96% 降至 0, 三原子产物 H₂O、CO₂ 的

含量也大幅减少,对红外辐射的衰减大大减弱;燃气平均分子质量降低, N_2 生成量大幅提高,成气能力增强,这些都有利于提高推进剂的能量。由于推进剂气相放热的本质是氧化剂的富氧热分解产物与燃料间的氧化还原反应,因此在推进剂固体含量不变的情况下,用高能氧化剂 DNOAF 来取代 AP,可显著提高推进剂的能量水平,而且在一定程度上还可缓解降低特征信

号与提高能量之间的矛盾^[9]。

3.2 含 DNOAF 的改性双基推进剂 (NC/NG/RDX)

为充分发挥 DNOAF 高能、无污染的作用,设计了含 DNOAF 的改性双基推进剂配方,其中硝化棉 (NC) 和硝化甘油 (NG) 含量不变,分别为 39% 和 28%,用 DNOAF 逐步取代 RDX,考察推进剂的能量变化规律,其结果见表 4。

表 4 含 DNOAF 的改性双基推进剂的能量特性

Table 4 Energy characteristics of DNOAF based MDB propellant

content/%		energy characteristic parameter					
RDX	DNOAF	OC	T_c/K	\bar{M}	$C^*/m \cdot s^{-1}$	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	
33	0	0.720	3149	26.14	1550	2488	
25	8	0.732	3223	26.29	1556	2509	
20	13	0.740	3265	26.60	1559	2520	
15	18	0.747	3305	26.91	1562	2531	
10	23	0.755	3342	27.20	1564	2541	
5	28	0.763	3377	27.51	1566	2550	
0	33	0.771	3411	27.80	1569	2558	

Note: OC is oxygen coefficient.

由于 DNOAF 的生成焓是 RDX 的 7.83 倍,从表 4 可以看出,当 DNOAF 含量由 0 增至 33% 时,燃烧室温度增加 262 K。DNOAF 自身燃烧产物中无 H_2 ,同时分子量较大的 N_2 生成量增多,使得推进剂的燃气平均分子量小幅增加。推进剂的理论比冲与燃温和燃气平均分子量之间存在下述关系:

$$I_{sp} \propto \sqrt{\frac{T_c}{\bar{M}}}$$

在此推进剂中,由于燃温和燃气平均分子量增幅不同,其结果使得改性双基推进剂的理论比冲增加了 $70 N \cdot s \cdot kg^{-1}$ 。由于 DNOAF 的氧平衡与 RDX 相比更接近于 0,DNOAF 含量增大时,推进剂 OC 值由 0.72

提高到 0.771。这表明将 DNOAF 引入到改性双基推进剂中对提高推进剂的能量,改善燃烧性能,减少燃气的二次燃烧十分有利。

3.3 含 DNOAF 的 NEPE 推进剂 (PE/NG/DEGDN/HMX)

含硝酸酯增塑的 NEPE 推进剂是 20 世纪 80 年代发展起来的一类新型固体推进剂,代表了当前固体推进剂发展的最高水平。选用环氧乙烷-四氢呋喃共聚物 (PET) 为粘合剂,硝化甘油 (NG)/一缩二乙二醇二硝酸酯 (DEGDN) 混合物为增塑剂 (两者质量比为 1:1),增塑比为 2.8,固含量为 72%^[10],以 DNOAF 逐步取代 HMX,能量特性计算结果见表 5。

表 5 含 DNOAF 的 NEPE 推进剂的能量特性

Table 5 Energy characteristics of DNOAF based NEPE propellant

content/%		energy characteristic parameter					
HMX	DNOAF	OC	T_c/K	\bar{M}	$C^*/m \cdot s^{-1}$	$I_{sp}/N \cdot s \cdot kg^{-1}$	
72	0	0.561	2820	22.31	1559	2458	
63	9	0.570	2929	22.79	1573	2486	
54	18	0.579	3038	23.27	1587	2513	
45	27	0.589	3145	23.78	1599	2539	
36	36	0.599	3248	24.28	1610	2564	
27	45	0.610	3345	24.79	1620	2588	
18	54	0.621	3437	25.30	1629	2611	
9	63	0.632	3524	25.81	1636	2632	
0	72	0.645	3603	26.33	1643	2652	

从表5可以看出,DNOAF含量从0逐渐增加至72%,比冲提高了 $194 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,特征速度提高了 $84 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由于DNOAF的氧平衡和生成焓均高于奥克托今(HMX),随着DNOAF含量的增大,推进剂的OC值逐渐增大, T_c 由2820 K提高到3603 K。DNOAF的熔点仅为 $112 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[7],远低于HMX的 $282 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11],这将有助于改善NEPE推进剂的低压点火性能。由此可见,用高能氧化剂DNOAF来取代HMX,不但可显著提高推进剂的能量水平,而且还能进一步增强此类推进剂燃烧产物的富氮特征,降低特征信号。

4 结论

(1) DNOAF是一种高能氧化剂,与常用氧化剂相比,真密度和标准生成焓较高,且氧平衡接近于零,燃烧产物中 N_2 比例很高,有助于降低推进剂的特征信号。

(2) 在HTPB/Al/AP/DNOAF推进剂中,随着DNOAF含量增加和相应AP含量减少,推进剂理论比冲和特征速度均呈增加趋势,烟雾明显减少。

(3) 用DNOAF取代NC/NG/RDX改性双基推进剂中的RDX,体系的理论比冲、燃烧室温度、特征速度和燃气平均分子量均呈增加的趋势,氧平衡系数维持在较高的水平。

(4) 在PET/NG/DEGDN/HMX推进剂体系中,由DNOAF逐步取代HMX,比冲提高了 $194 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$,特征速度提高了 $84 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,DNOAF的引入能够显著提高推进剂的能量水平。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // Proc. Twenty-second International Pyrotechnics Seminar. July 15 - 19, USA; Colorado, 1996: 377 - 388.
- [2] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32: 371 - 385.
- [3] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1995: 249 - 254.
- [4] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20: 5 - 10.
- [5] Alain C, Bernard F. Propellants with strong impulse containing furazan derivatives: FR 2750421 [P]. 1994.
- [6] GJB/Z84 - 96. 中华人民共和国国家军用标准. 推进剂能量计算方法[S].
- [7] 李战雄. 几种呋唑含能衍生物的性能研究[J]. *含能材料*, 2005, 13(2): 90 - 94.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90 - 94.
- [8] 罗阳, 高红旭, 赵风起, 等. 含3,4-二硝基呋唑基氧化呋唑(DNTF)推进剂的能量特性[J]. *含能材料*, 2005, 13(4): 225 - 228.
LUO Yang, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Energy characteristics of propellant containing 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 225 - 228.
- [9] 洪伟良, 田德余, 刘剑洪, 等. 含二硝基偶氮氧化呋唑推进剂的能量特性研究[J]. *固体火箭技术*, 2001, 24(2): 41 - 44.
HONG Wei-liang, TIAN De-yu, LIU Jian-hong, et al. Study on the energy characteristic of propellant containing dinitroazofuroxan [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(2): 41 - 44.
- [10] 王申, 谭惠民, 金韶华, 等. 含CL-20的NEPE固体推进剂能量特性及低特征信号的研究[J]. *含能材料*, 2001, 9(4): 145 - 149.
WANG Shen, TAN Hui-min, JIN Shao-hua, et al. Energetic characteristics of NEPE low signature propellant containing hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) as oxidizer [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 145 - 149.
- [11] 李全良, 王建龙, 陈军. 一段反应时间对HMX制备的影响[J]. *含能材料*, 2007, 15(2): 112 - 113.
LI Quan-liang, WANG Jian-long, CHEN Jun. Effect of the first reaction time on the preparation of HMX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 112 - 113.

Energy Characteristics Computation of Propellant Containing 3,3'-Dinitro-4,4'-oxazafurazan

WANG Xu-peng, LUO Yun-jun, GUO Kai, Lü Yong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The energy parameters of the propellant containing 3,3'-dinitro-4,4'-oxazafurazan (DNOAF) were calculated under standard condition ($p_c/p_o = 70 : 1$). Replacing ammonium perchlorate (AP) with DNOAF in HTPB propellant increases the specific impulse for $120 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, and NC/NG/DNOAF smokeless CMDB propellant has a specific impulse of $2558 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$, and replacing HMX with DNOAF in PET/NG/DEGDN/HMX propellant increases the specific impulse for $194 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: physical chemistry; furazan; oxidizer; high energy propellant; smokeless propellant; energy characteristics