

文章编号: 1006-9941(2013)04-0495-05

DNTF/RDX-CMDB 推进剂低温力学性能

肖 玮, 李亮亮, 王江宁, 苏健军, 王世英, 董树楠, 屈可朋

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 用单轴抗拉实验、动态力学分析仪和简支梁抗冲实验研究了不同 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)/RDX 配比对 DNTF/RDX 改性双基(CMDB)推进剂(DNTF/RDX-CMDB, DFR 推进剂)力学性能的影响。获得了 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 DFR 推进剂的抗拉强度(σ_m)、断裂延伸率(ε_m)及抗冲强度(a_k)。根据“时间-温度”等效原理的 WLF 方程获得了 DFR 推进剂 β 松弛阶段的动态特征量黏弹系数(C_1^*)。分析了组分含量对各力学性能的影响和 σ_m 、 ε_m 的变化规律。结果表明:低温下的 σ_m 、 ε_m 和 a_k 均与增塑剂含量间存在相关性。增塑剂含量减小,粘弹系数增加,NC 分子侧基的“自由体积”下降,导致抗拉强度、断裂延伸率等力学性能降低。

关键词: 物理化学; 改性双基推进剂; 力学性能; 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF); RDX

中图分类号: TJ55;O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.018

1 引言

3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)合成危险性小、工艺简单、稳定性好,其能量高、密度大、安全性能好,综合性能优于 HMX,接近于 CL-20,是最有应用前景的新型高能量密度化合物之一^[1]。关于 DNTF 的研究^[2-6]主要集中于 DNTF 及其改性双基推进剂的热分解规律、能量特性、燃烧特性等方面,其力学性能方面的文献很少。而力学性能是一种材料能否应用于推进剂的重要参考,一些性能优良的含能材料正是由于添加后推进剂的力学性能欠佳而被放弃,比如,若与其他组分的相容性差,则推进剂强度较低或塑性较差容易碎药,在发射过程中引起燃速的突然升高最终导致膛炸。此外,发动机在点火发射温度时推进剂一般处于玻璃态区,玻璃态区的力学性能决定了发动机能否正常点火,因此低温力学性能研究具有重要的意义。

实验发现:大量添加此类固体添加剂,在能量提高的同时,力学性能有所下降^[7],比如断裂延伸率的降低。王江宁等^[8]研究了 DNTF-CMDB 推进剂的力学性能,结果表明:添加高能固体 DNTF 后,CMDB 推进

剂的断裂延伸率随 DNTF 含量的增加先增大后减小, DNTF 含量为 20% 时断裂延伸率达到最大值。姚楠^[9]等研究了 RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响,数据显示:随着固体(RDX)含量的增加, α 力学损耗峰移向低温,峰强度增大。文献[8-9]分别从静态和动态研究了添加高能固体后推进剂力学性能特征量的变化规律,但研究手段单一。故本研究用不同含量的 DNTF 取代 RDX,并采用以上两种实验方法,用静态力学测试方法测试样品的宏观力学性能,即采用单轴抗拉实验、简支梁抗冲实验等测试方法研究 DNTF/RDX-CMDB(以 DFR 表示)系列推进剂力学性能特征量的变化规律,利用动态力学分析仪(DMA)从微观角度找到这些宏观力学性能特征量变化的依据,为 DNTF 的工程化应用提供技术支持。

2 实验部分

2.1 样品制备

以(NC + NG)为黏合剂体系, DNTF、RDX 作为含能添加剂,中定剂、催化剂和其它添加剂组成基本配方,固体总含量为 50%,分别以 DNTF 与 RDX 不同配比设计配方(质量百分数),如表 1 所示。采用光辊压延工艺,经吸收、驱水、光辊压延过程制得改性双基推进剂样品并进行力学性能测试。所使用的 DNTF、RDX 等均由西安近代化学研究所提供。

收稿日期: 2012-09-24; 修回日期: 2012-11-14

作者简介: 肖玮(1973-),男,工程师,主要从事火炸药力学性能研究。e-mail: liliangliang100@sohu.com

通讯联系人: 李亮亮(1983-),男,工程师,主要从事火炸药力学性能研究。e-mail: liliangliang100@sohu.com

表 1 推进剂配方

sample	NC	NG	DNTF	RDX	others
DFR-1	22.15	18.65	0	50	9.20
DFR-2	23.40	17.40	10	40	9.20
DFR-3	24.65	16.15	20	30	9.20
DFR-4	25.90	14.90	30	20	9.20
DFR-5	27.15	13.65	40	10	9.20

2.2 主要仪器及实验条件

单轴抗拉实验: INSTRON 4505 型试验机, 测试温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 拉伸速率 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。准备样品 3~5 个, 试样为标准的哑铃状, 中心部位的有效尺寸(工程标距段)为 $5\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 50\text{ mm}$, 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的保温箱体中保温 60 min 后, 迅速置于夹具中, 获得拉伸曲线上最初出现的最大加载应力 (σ_m) 及对应的断裂延伸率 (ε_m), 取其平均值。样品制备及其测试方法依据 GJB770B-2005 方法 413.1。

简支梁抗冲实验: 测试温度 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 准备样品 7~8 个, 试样尺寸为 $4\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 60\text{ mm}$, 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的保温箱体中保温 30~60 min 后, 迅速置于夹具中, 测试其破坏时的冲击强度 (a_k), 取其平均值。样品制备及其测试方法依据 GJB770B-2005 方法 417.1。

动态力学性能: TA DMA2980 (dynamic mechanical analyzer) 型仪器测量, 采用单悬臂夹具, 试样尺寸为 $4\text{ mm}\times (12\sim 13)\text{ mm}\times (3\sim 4)\text{ mm}$, 预备 3~5 个样品, 频率 f 为 1, 2, 5, 10, 20 Hz, 振幅 $5\text{ }\mu\text{m}$, 温度范围 $-100\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 间隔式恒温测量, 温度步长 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 获得推进剂在低温下玻璃化转变 (β -relaxation) 时的黏弹系数 (C_{β}^{\ddagger})。

3 结果与讨论

3.1 增塑剂相对含量对 DFR 系列推进剂断裂延伸率的影响

利用单轴抗拉强度实验和简支梁抗冲强度实验的测试方法分别测试了 DFR 系列推进剂在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下断裂延伸率、抗拉强度和抗冲强度, 结果见表 2。

双基推进剂的断裂延伸率 (ε_m) 与增塑剂 NG 的含量有关, 一定范围内, 增塑剂含量越大, ε_m 越大。而实际工艺过程中制备含 DNTF 的推进剂试样时发现: 同等含量的 DNTF 与 RDX、HMX 的 CMDB 推进剂, 其 DNTF-CMDB 推进剂的样品比 RDX-CMDB 推进剂和 HMX-CMDB 推进剂的样品软, 同时从端面较难发

现 DNTF 白色颗粒状晶体, 界面模糊, 这些表观现象说明 DNTF 与 RDX 和 HMX 具有不同之处, DNTF 可能对黏合剂 NC 具有增塑作用。郑伟^[10]、胡焕性^[1]、罗阳^[11] 等人不同程度提到 DNTF 的增塑作用, 李亮亮等人^[12] 从柔量、力学损耗、玻璃化温度等方面, 王江宁等人^[8] 从断裂延伸率方面等均找到了 DNTF 具有增塑作用的依据, 并指出 DNTF 的增塑效果相当于 NG 的 7% (低温时), 因此配方中的增塑剂相对含量应包含两方面, 所以, 增塑剂相对含量用组含量 G 可表示为:

$$G = \omega_{\text{NG}}/\omega_{\text{NC}} + 0.07 \cdot \omega_{\text{DNTF}}/\omega_{\text{NC}} \quad (1)$$

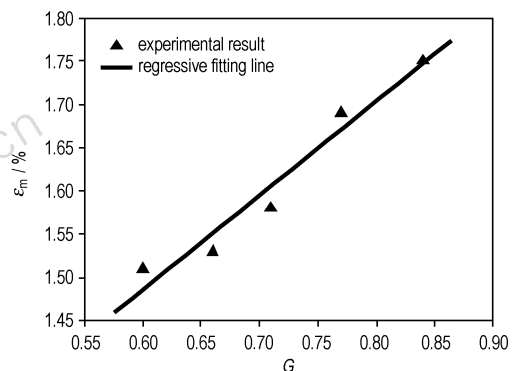
计算出各样品的增塑剂相对含量 G 并列于表 2。以组含量 G 与 DNTF/RDX-CMDB 推进剂的 ε_m 进行关联, 结果如图 1 所示。

表 2 DFR 推进剂力学性能

Table 2 Mechanical properties for DFR propellants

sample	G	ε_m /%	σ_m /MPa	a_k / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	C_{β}^{\ddagger} (β -relaxation)
DFR-1	0.84	1.75	19.1	1.17	12.91
DFR-2	0.77	1.69	17.8	1.24	18.04
DFR-3	0.71	1.58	17.1	1.27	20.19
DFR-4	0.66	1.53	15.6	1.28	27.25
DFR-5	0.60	1.51	27.0	1.33	27.23

Note: ε_m elongation at maximum stress, σ_m tensile strength, a_k impact strength, C_{β}^{\ddagger} viscoelastic coefficient.

图 1 ε_m 与 G 的关系Fig. 1 Relationship between ε_m and G

由图 1 获得的回归方程如下:

$$\varepsilon_m = 1.086G + 0.834 \quad r = 0.9759 \quad P > 0.9900$$

式中, r 为线性相关系数; P 为置信度。下同。

从上述方程可知, DFR 系列推进剂低温断裂延伸率与增塑剂的相对含量具有线性关系, 即增塑剂含量下降, 推进剂塑性降低, 断裂延伸率下降, 这也说明了

RDX 的存在不影响 DNTF 的增塑作用。

3.2 增塑剂相对含量对抗拉强度的影响

双基推进剂的强度由黏合剂体系决定,黏合剂相对含量越高,抗拉强度越大。从表 2 可知,随着 NC (或 $\omega_{\text{NC}}/\omega_{\text{NG}}$) 含量的增加,抗拉强度(σ_m)不增反降。这说明低温条件下增塑剂的相对含量可能成为影响 σ_m 的主要因素,这是因为推进剂的玻璃化温度较高(一般高于室温),常温时处于玻璃态,由于温度较低,热能不足以克服聚合物链段的平动和转动势垒,黏合剂 NC 的分子链段处于被“禁锢”的状态,链段围绕固定位置振动,只有一些侧基和一些小于链段的运动单元才能运动,这些运动单元的运动能力(增塑剂与黏合剂的协同能力)才是决定推进剂力学性能的关键,而增塑剂相对含量的多少,一定程度上决定了此种运动能力,因此,增塑剂的相对含量 G 决定 σ_m 。 G 与 $\ln\sigma_m$ 的关联结果如图 2 所示。

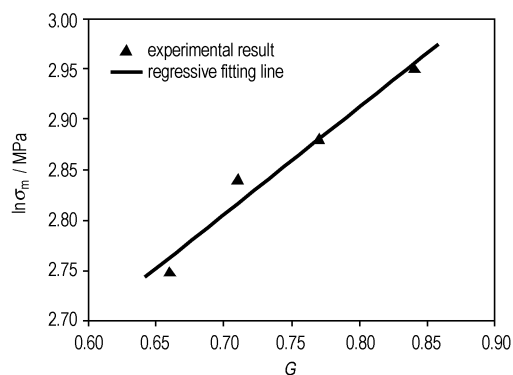


图 2 $\ln\sigma_m$ 与 G 的关系(除 DFR-5)

Fig.2 Relationship between $\ln\sigma_m$ and G (except DFR-5 propellant)

从图 2 获得的回归方程如下:

$$\ln\sigma_m = 1.067G + 2.059 \quad r = 0.9813 \quad P > 0.9000$$

该方程描述了 σ_m 随 G 下降而减小的事实。

这说明:低温抗拉强度与增塑剂的相对含量有关,这从动态力学分析仪(DMA)上获得的粘弹系数的变化规律也可以得到解释。

3.3 增塑剂相对含量对粘弹系数的影响

根据“自由体积理论”^[13]引入自由体积分数的概念:

$$f_g = B / (2.303 \times C_1^g) \quad (2)$$

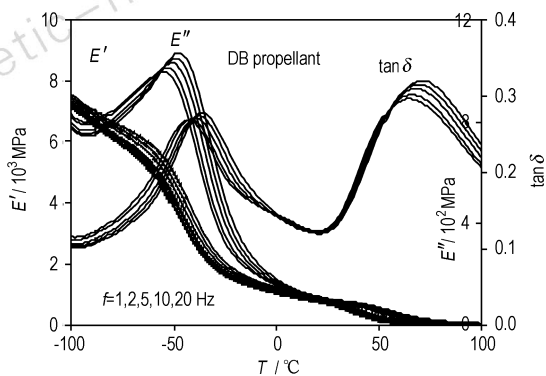
式中, f_g 为自由体积分数, B 为常数。

双基推进剂在 DMA 上具有 2 个力学松弛阶段,分别为 α (高温段)和 β (低温段)松弛过程,如图 3a 所

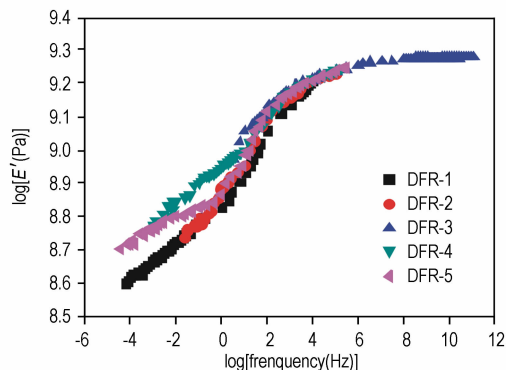
示。以 DFR-1 样品 β 松弛的 $\tan\delta$ 峰温为参考温度,根据时间-温度叠加原理的 WLF 方程^[14]获得 β 松弛(低温)段的主曲线,如图 3b 所示。

$$\lg\alpha_T = C_1(T_s - T) / (C_2 + T_s - T) \quad (3)$$

将 β 松弛阶段 $\tan\delta$ 在 1 Hz 时的峰温,当作 T_g ,并设方程(3)中的参考温度 $T_s = T_g$,则从 WLF 方程获得 DFR 系列样品 β 松弛过程的粘弹系数 C_1^g 列于表 2。



a. multi-frequency DMA curves of DB propellant



b. master curve of DFR Series propellant

图 3 典型 DMA 谱和 DFR 推进剂的主曲线

Fig.3 Typical DMA spectra and master curves of DFR propellants

从表 2 可知, β 松弛阶段,DFR 系列推进剂从 DFR-1 到 DFR-4,粘弹系数 C_1^g 随着增塑剂的降低而呈现增加的趋势,经数据分析可知,增塑剂相对含量 G 的 2 次幂与 C_1^g 的对数有很好的线性关系,其关联结果如图 4 所示。

从图 4 得到回归方程如下:

$$\ln C_1^g = 3.612 - 2.100G^2 \quad r = 0.9778 \quad P > 0.9900$$

此回归方程说明,随着增塑剂含量的降低,DFR 系列推进剂 β 松弛阶段的粘弹系数 C_1^g 逐渐增加。由公式(2)可知,从 DFR-1 到 DFR-5,随着增塑剂相对含量的减小, β 松弛阶段的 C_1^g 增加,NC 分子链的侧基等小运动单元运动的“自由体积分数”逐渐减小,NC 的

侧基与增塑剂的协同作用减弱,侧基运动变得较为困难,塑性降低,抵抗外力的能力下降,这从另一角度解释了 DFR-1 到 DFR-5 低温断裂延伸率和抗拉强度降低的原因。

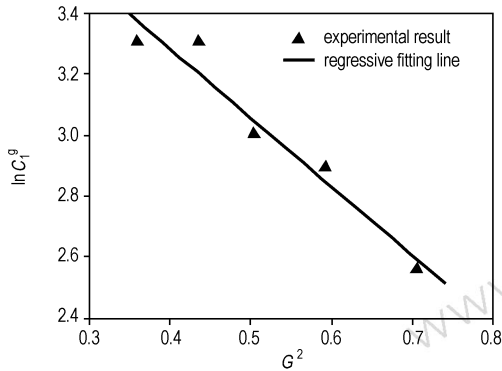


图 4 G^2 与 $\ln C_1^\beta$ 的关系

Fig. 4 Relationship between G^2 and $\ln C_1^\beta$

3.4 增塑剂相对含量对抗冲强度的影响

冲击实验对了解固体推进剂韧性及脆性转变情况很有必要,即冲击强度与材料的韧性相关,亦即与粘合剂体系(NC、NG)有关。冲击韧性是指材料在冲击载荷作用下吸收塑性变形功和断裂功的能力^[15]。前文已经提到,低温阶段材料的力学性能与 β 阶段有关,即增塑剂的相对含量与高分子 NC 侧基之间的协同作用左右了材料的低温力学性能,而此协同能力与粘合剂体系有关,归根到底与增塑剂相对含量(或粘合剂相对含量)有关。为研究此强度与增塑剂相对含量的关系,用简支梁抗冲实验方法测试了样品的抗冲强度值,列于表 2,增塑剂相对含量与抗冲强度关系如图 5 所示。

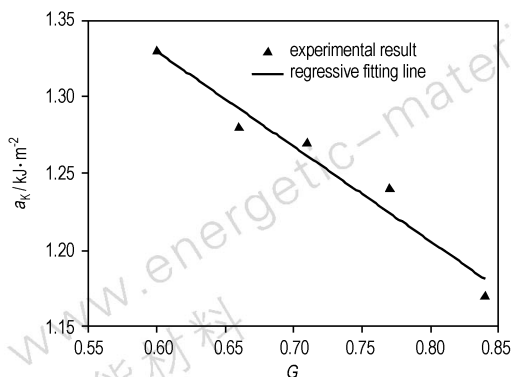


图 5 G 与 a_k 的关系

Fig. 5 Relationship between G and a_k

从图 5 得的回归方程如下:

$$a_k = 1.700 - 0.6168G \quad r = 0.9784 \quad P > 0.9862$$

图 5 说明随着增塑剂相对含量的减小,抗冲强度逐渐增大。增塑剂相对含量减小,亦即黏合剂(NC)的相对含量增大,NC 分子链间距减小,分子运动的“自由体积分数”降低,增塑剂与高分子的协同作用降低,同时,具有补强作用的 RDX 含量减小,抗冲强度理应降低,但这里不降反增,这可能说明增塑剂的作用不仅是增塑,还可能起到了类似交联点的作用,NG 分子结构上的羟基($-\text{OH}$)能与 NC 侧基形成氢键,而 DNTF 分子结构上有不饱和键($-\text{O}-\text{N} \rightarrow \text{O}$),亦能与 NC 侧基作用,起到类似“交联点”的作用,这种结果导致 NC 链间的“交联”,在遭受冲击时,力可以从这个分子链传递到下个分子链,可想而知,破坏时需要更多的能量,抗冲强度显然增加。

4 结论

(1) DNTF/RDX-CMDB 系列推进剂的低温抗拉强度与断裂延伸率均随增塑剂相对含量的减小而减小;由于增塑剂起到类似“交联点”的作用使得抗冲强度随 DNTF 含量的增加而增大。

(2) 抗拉强度、断裂延伸率、抗冲强度均与增塑剂的相对含量有关,而增塑剂的含量影响 β 松弛阶段的黏弹系数,说明低温力学性能与 β 松弛阶段的 WLF 方程有关,用动力学性能的参数(C_1^β)从微观的分子运动角度解释了宏观力学参量的变化。

参考文献:

- [1] 胡焕性,张志忠,赵凤起,等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155 - 158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Fen-qi, et al. High energy density materials 3, 4-dinitrofurafuroxan performance-based and applied research[J]. *Journal of Ordnance*, 2004, 25(2): 155 - 158.
- [2] 王江宁. 双基和改性双基推进剂催化燃烧规律研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
WANG Jiang-ning. The catalytic combustion principles for DB and CMDB propellants [D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2004.
- [3] 郑伟. DNTF-CMDB 推进剂燃烧规律及燃烧激励研究[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2006.
ZHENG Wei. DNTF-CMDB propellant combustion property and combustion mechanism [D]. Beijing: China research and development academy of machinery equipment, 2006.
- [4] 周彦水,张志忠,李建康,等. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43 - 46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3, 4-dinitrofurazanofuroxan [J]. *Chinese Journal*

- of Explosives and Propellants, 2005, 28(2): 43–46.
- [5] 赵风起, 陈沛, 罗阳, 等. 含 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的改性双基推进剂[J]. 推进技术, 2004, 25(6): 570–572.
ZHAO Fen-qi, CHENG Pei, LUO Yang, et al. Modified double base propellant with 3,4-dinitrofurano-furoxan (DNTF) [J]. *Propulsion Technology*, 2004, 25(6): 570–572.
- [6] 王江宁, 冯长根, 田长华, 等. 含 CL-20、DNTF 和 FOX-12 的 CMDB 推进剂的热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 17–19.
WANG Jiang-ning, FENG Chang-geng, TIAN Chang-hua, et al. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12-CMDB Propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2005, 28(3): 17–19.
- [7] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. Chemical Compound of Density of High-Energy [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005.
- [8] 王江宁, 李亮亮, 刘子如, 等. DNTF 含量对改性双基推进剂力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 23–27.
WANG Jiang-ning, LI Liang-liang, LIU Zi-ru, et al. Influence of DNTF content on the mechanical performance for composite modified double-base Propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2010, 33(4): 23–27.
- [9] 姚楠, 刘子如, 王江宁, 等. RDX 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 推进技术, 2008, 29(4): 498–501.
YAO Nan, LIU Zi-ru, WANG Jiang-ning, et al. Effect of RDX content on dynamic mechanical properties of modified double-base propellants [J]. *Propulsion Technology*, 2008, 29(4): 498–501.
- [10] 郑伟, 王江宁. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 463–466.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-bisnitrofurazan-furoxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 463–466.
- [11] 罗阳, 高红旭, 赵风起, 等. 含 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(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-dinitrofurazan-furoxan (DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 225–228.
- [12] 李亮亮, 王江宁, 刘子如. DNTF 含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响[J]. 含能材料, 2010, 18(2): 174–179.
LI Liang-liang, WANG Jiang-ning, LIU Zi-ru. Effects of DNTF contents on dynamic mechanical properties of modified double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 174–179.
- [13] Stacer R G, Husband D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*. 1991, 16: 167–176.
- [14] Williams M L, Landel R F, Ferry J. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids [J]. *J Am Chem Soc*, 1955, 77: 3701–3707.
- [15] 王吉会, 郑俊萍, 刘家臣, 等. 材料力学性能[M]. 天津: 天津大学出版社, 2006.
WANG Ji-hui, ZHENG Jun-ping, LIU Jia-chen, et al. Material Mechanical Performance [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2006.

Mechanical Properties for DNTF/RDX-CMDB Propellants at Low Temperature

XIAO Wei, LI Liang-liang, WANG Jiang-ning, SU Jian-jun, WANG Shi-ying, DONG Shu-nan, QU Ke-peng

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

Abstract: Influence of different ratios of 1,3,5-trinitrohexahydrotriazine (RDX) to 3,4-bisnitrofurazan-furoxan (DNTF) on the mechanical properties of DNTF/RDX composite modified double-base (CMDB) propellant (DNTF/RDX-CMDB, DFR propellant) was studied by uniaxial tensile test, charpy impact test and dynamic mechanical analyzer. The tensile strength (σ_m), elongation at the maximum stress (ε_m) and impact strength (a_k) of DFR propellant at $-40\text{ }^\circ\text{C}$ were obtained. The dynamical characteristics (viscoelastic coefficients C_1^{β}) of β -relaxation was acquired by WLF equation according to the “Time-Temperature” equivalence principle. The effect of plasticizer content on the various mechanical properties and change rule of σ_m and ε_m were analyzed, showing that a good correlation between σ_m , ε_m , a_k at low temperature and plasticizer content. The plasticizer content reducing, C_1^{β} increasing, “free volume of side group of NC molecule” decreasing make the mechanical performances (σ_m and ε_m) worsen.

Key words: physical chemistry; composite modified double-base propellant; mechanical performance; 3,4-bisnitrofurazan-furoxan (DNTF); 1,3,5-trinitrohexahydrotriazine (RDX)

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.018