

文章编号: 1006-9941(2010)03-0316-04

FOX-7 及含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能

陈中娥, 李忠友, 姚南, 雷晴, 王度

(航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 采用 DSC-TG 热分析联用仪和感度测试仪对比研究了 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 和黑索今 (RDX) 及含 FOX-7 (RDX) 的 HTPB 推进剂的多种感度。结果表明, FOX-7 的热解活化能为 $245.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分解放热峰温为 $222.13 \text{ }^\circ\text{C}$, 摩擦感度不高于 68%, 落锤撞击感度大于 25.0 J 。同比含 RDX 的 HTPB 推进剂配方, 含 FOX-7 的 HTPB 推进剂的机械感度(摩擦、撞击)和静电火花感度显著降低, 当 FOX-7 的含量为 15% 时, HTPB/AP 推进剂中高氯酸铵 (AP) 的热分解剧烈程度已显著弱化, 推进剂的主要分解放热峰温在 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 与 RDX/HTPB 推进剂相比, 该温度前移了近 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 航天材料; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7); RDX; HTPB 推进剂; 感度; 安全性能; 低易损性

中图分类号: TJ55; V25

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.017

1 引言

近年来, 高能、钝感弹药的研究开发成为世界各国固体推进剂优先发展的前沿技术, 下一代战术导弹要求固体火箭发动机具备高功效性和满足低易损性要求, 而已应用于武器系统中几类技术成熟的固体推进剂其性能难以同时满足上述要求。因此, 世界各国都在积极研制理论上具有高功效性和潜在满足低易损性要求的以新型含能材料为基础的固体推进剂, 为此促使了高能、低感度含能材料的研究与开发^[1-3]。作为新型钝感炸药的候选物, 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (缩写为 DADE 或 DADNE, 又名 FOX-7) 的性能接近黑索今 (RDX), 而感度与 TATB 相当, 以其优异的性能引起了研究人员的广泛关注, 成为研制满足钝感材料 (IM) 要求的高能量、高安全性含能材料之一^[4-6]。

金朋刚等^[7-8]探索了 FOX-7 的热分解动力学, 提出了其可能的热分解机理。周诚等^[9]报道了 FOX-7 的合成和性能, FOX-7 晶体属单斜晶系, 并具有较高的稳定性。南海等^[10]探索了 FOX-7 与 RDX、TNT 和 HMX 等炸药混合物的机械感度。但有关 FOX-7 在固体推进剂中的应用研究, 国内外鲜有报道, 而伴随着导弹武器的固体化及固体推进剂生产规模的不断扩大,

固体推进剂的安全生产形势更为严峻, 迫切要求深入开展固体推进剂及其组分的安全技术研究, 以期在固体推进剂研制、生产、贮存、运输和使用等全寿命过程的安全控制提供技术支撑。为了解 FOX-7 及含 FOX-7 的推进剂的安全性能, 探索 FOX-7 在固体推进剂中的应用前景, 本实验对比研究了 FOX-7 与 RDX 及含 FOX-7 (RDX) 的 HTPB 推进剂配方的多种感度, 探索 FOX-7 替代 RDX 后, 对 HTPB 推进剂安全性能的影响。

2 实验部分

2.1 样品

FOX-7, 黄色晶体, 航天 42 所制备, 纯度大于 99.8%。氧化剂采用高氯酸铵 (AP)、RDX, 以铝粉 (Al) 作燃料。端羟基聚丁二烯 (HTPB), 羟值为 $0.51 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; 增塑剂采用癸二酸二异辛酯 (DOS), 工业级; 固化剂为异佛而酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级。

2.2 实验仪器

美国 TA 公司 SDTQ600 型差示-热重扫描量热联用仪 (DSC-TG), 温度范围为室温 $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 加热速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 气氛为氮气。

参照 QJ3039-98《复合固体推进剂落锤撞击感度测定方法》、QJ 2913-97《复合固体推进剂摩擦感度测定方法》和 Q/Gt 308-2007《复合固体推进剂静电火花感度 (敞开式) 试验方法》分别测试推进剂的落锤撞击感度、摩擦感度和静电火花感度。

收稿日期: 2009-07-02; 修回日期: 2009-11-06

基金项目: 航天四十二所青年基金

作者简介: 陈中娥 (1977-), 女, 工程师, 主要从事含能材料配方技术研究。
e-mail: wyqing0125@163.com

2.3 实验过程

HTPB 推进剂的基础配方由 AP、FOX-7 (或 RDX)、Al、HTPB 和 DOS 等组成,具体见表 1。5 L 立式混合机混合,真空浇注、固化后得到 HTPB 推进剂药块,按照复合固体推进剂的感度测试制样方法制样,用于推进剂的感度测试。

表 1 HTPB 推进剂的组成

AP	Al	FOX-7(RDX)	DOS	HTPB	others
60~80	15~20	0~20	0~5	6~10	3~6

3 结果与讨论

3.1 FOX-7 及 RDX 的感度性能

研究了 RDX 及不同批次 FOX-7 的机械感度和静电火花感度。不同批次 FOX-7 在不同日期合成,但采用了相同的制备、重结晶方法,编号分别为 1~5,感度数据具体如表 2 所示。

表 2 FOX-7 与 RDX 的感度

sample	friction sensitivity ¹⁾	impact sensitivity, I_{50} / J	electrostatic discharge, E_{50} / mJ
RDX	96%	20.5	296.62
1	44%	25.7	60.93
2	0%	44%	79.37
3	68%	31.0	47.97
4	40%	28%	190.1
5	60%	37.2	88.2

Note: 1) Test condition is 4.0 MPa and 90°.

从表 2 可看出,不同批次 FOX-7 的摩擦感度值均较小,不高于 68% (4.0 MPa/90°),落锤撞击感度大于 25 J,而 RDX 的摩擦感度、撞击感度分别为 96% 和 20.5 J,相比 RDX,FOX-7 对机械刺激的敏感程度明显钝感,这可能与 FOX-7 特殊的分子堆积结构及存在大量的分子内氢键和分子间氢键,使其具有较高的分子稳定性有关^[11-12]。FOX-7 的静电火花感度值在 47~190 mJ 之间波动,而 RDX 的静电火花感度值为 296.62 mJ,说明 FOX-7 对静电火花刺激比 RDX 敏感。

图 1 为 FOX-7 ($d_{43} < 10 \mu\text{m}$, 即批次 5,下同)晶体在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 DSC-TG 曲线。由图 1 可以看出,FOX-7 的 DSC 曲线 114 °C 左右出现了一

个比较微弱的吸热峰,推测为 FOX-7 晶型转变吸热峰。由文献[13]可知,当 FOX-7 升温加热至 113 °C 时,发生由 α 相态转变为 β 相态的晶型转变,且该过程完全可逆。FOX-7 从 216.45 °C 开始分解,在 222.13 °C 出现尖锐放热峰,说明在该温度下 FOX-7 发生剧烈分解放热。由 TG 曲线可以看出,FOX-7 的热分解反应是分步进行的,第一个热分解过程质量损失为 66.13%,第二阶段放热峰峰温为 295.03 °C,对应质量损失为 33.15%。由 Kissinger 公式计算 FOX-7 表观活化能为 $245.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (该值与文献值^[7] $246.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本一致),指前因子为 $5.51 \times 10^{26} \text{ s}^{-1}$ 。实验数据表明,FOX-7 具有较高的分子稳定性。FOX-7 第一个热分解阶段为分子内(间)氢键的断裂和分子内的硝基、亚硝基重排释放出 NO,第二阶段 FOX-7 发生分子间反应,分子骨架破裂^[8-9]。

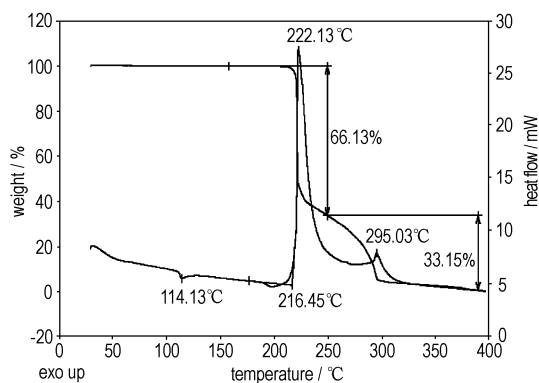


图 1 FOX-7 的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of FOX-7

图 2 为 RDX 在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下 DSC-TG 曲线。从图 2 可看出,RDX 在 205.5 °C 左右出现晶型转变吸热峰,放热分解峰峰温为 237.77 °C,峰形非常尖锐,并且其热分解放热反应是一步完成的。由 Kissinger 公式计算 RDX 表观活化能为 $129.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (该值约为 FOX-7 热分解活化能值的 1/2),指前因子为 $2.11 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。采用 Kissinger 公式计算出 AP 的低温分解活化能为 $166.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,高温分解活化能为 $184.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,同比 RDX、AP,FOX-7 具有较高的热稳定性。

3.2 FOX-7 对 HTPB 推进剂感度的影响

表 3 为不同 FOX-7 和 RDX 含量的 HTPB/FOX-7 推进剂及 HTPB/RDX 推进剂(配方相同条件下,FOX-7 取代 RDX)的机械感度和静电火花感度。

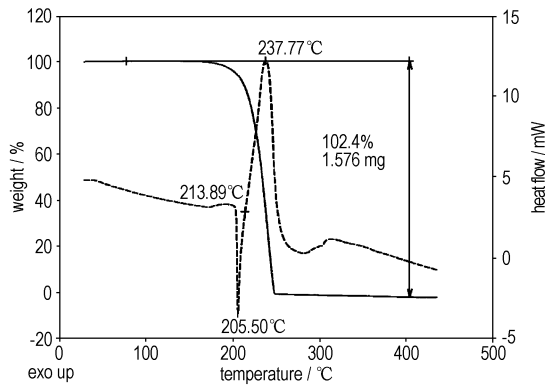


图2 RDX的DSC-TG曲线

Fig. 2 DSC-TG curves of RDX

表3 FOX-7及RDX配方的感度

Table 3 Sensitivities of FOX-7 and RDX formulations

formulation	friction sensitivity ¹⁾	impact sensitivity/J	electrostatic discharge/mJ
HTPB/AP/RDX(5% RDX)	64%	13.8	61.79
HTPB/AP/FOX-7(5% FOX-7)	32%	18.7	137.6
HTPB/AP/RDX(15% RDX)	68%	12.5	59.9
HTPB/AP/FOX-7(15% FOX-7)	36%	19.6	123.8
HTPB/RDX(25% RDX)	52%	18.2	46.95
HTPB/RDX/FOX-7 (15% RDX/10% FOX-7)	28%	18.7	63.05

Note: 1) Test condition is 66° and 2.5 MPa.

从表3可看出,当配方中FOX-7含量从5%提高至15%时,HTPB推进剂的摩擦感度介于28%~36%之间,该值明显低于RDX配方的摩擦感度(52%~68%)。尽管推进剂的撞击感度波动较大,但同比RDX配方,FOX-7配方的撞击感度亦明显降低。因此,FOX-7加入HTPB推进剂中确实能起到降低推进剂机械感度的作用。表中数据还表明FOX-7配方的静电火花感度在63~137 mJ之间波动,同比RDX配方,该值降低较多,说明FOX-7还能降低HTPB推进剂的静电火花感度,至于其降低静电火花感度的机理有待更深一步研究。

3.3 FOX-7对HTPB推进剂热性能的影响

图3为不同RDX含量的HTPB推进剂在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC曲线。从图3可看出,当RDX含量从2%提高至15%过程中,含RDX的HTPB推进剂的热分解温度均较高,且放热峰主要表现为AP的分解放热,第一个放热分解峰温在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,第二个分解峰温在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

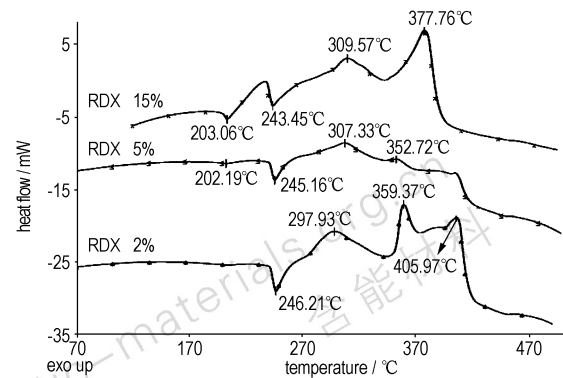


图3 含RDX的HTPB推进剂的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of HTPB propellants with RDX

图4为不同FOX-7含量的HTPB推进剂在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC曲线。

从图4可看出,当FOX-7含量为2%时,HTPB推进剂的热分析曲线主要表现为AP的分解放热,放热峰温分别为 $292.44\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $353.36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当FOX-7含量为15%时,推进剂内AP的分解剧烈程度明显削弱,推进剂的分解峰温前移至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近,与RDX配方相比,该温度前移了近 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,可能由AP和FOX-7之间存在强烈的相互作用所致。根据固体推进剂的低易损性与热分解特性的关系,可以推测FOX-7加入HTPB推进剂内,能够改善推进剂对热刺激(尤其是烤燃刺激)的响应剧烈程度^[14]。

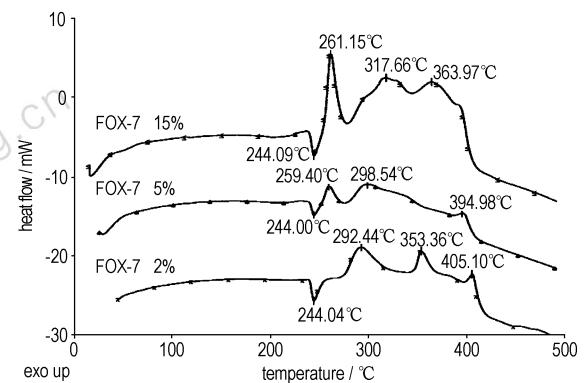


图4 含FOX-7的HTPB推进剂的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of HTPB propellants with FOX-7

4 结论

(1) FOX-7的机械感度较低(低于RDX),但其对静电火花的刺激比RDX敏感。

(2) FOX-7的热分解活化能为 $245.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是一种热稳定性较好的炸药,热分解反应是分步进行的, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率时,第一个分解放热峰温为

222.13 °C,第二个放热峰温为 295.03 °C,RDX 的热分解反应一步完成,热分解活化能为 129.7 kJ·mol⁻¹。

(3) 含 FOX-7 的 HTPB 推进剂的机械感和静电火花敏感度较 RDX 推进剂均有不同程度的降低,当 FOX-7 含量较高(15%)时,HTPB 推进剂中 AP 的分解剧烈程度已显著弱化,热分解峰温度前移至 260 °C 附近。

参考文献:

- [1] 张志峰,马岑睿,高峰. 战术导弹固体火箭发动机推进剂发展综述[J]. 飞航导弹,2007,13(4): 53-56.
ZHANG Zhi-feng, MA Ceng-rui, GAO Feng. Summary of solid rocket propellants development in tactical missiles[J]. *Chinese Journal of Winged Missiles*,2007,13(4): 53-56.
- [2] 宗和厚,黄奕刚,舒远杰,等. FOX-7 热分解超始机理及 NO₂ 对其催化效应的理论研究[J]. 含能材料,2006,14(6): 425-428.
ZONG He-hou, HUANG Yi-gang, SHU Yuan-jie, et al. Theoretical study on the initial thermal decomposition and catalysis effects of NO₂ on FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2006,14(6): 425-428.
- [3] 蔡华强,舒远杰,郁卫飞,等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展[J]. 含能材料,2004,12(2): 124-128.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Research development of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2004,12(2): 124-128.
- [4] 南海,王晓峰. FOX-7 的表面能研究[J]. 含能材料,2006,14(5): 388-391.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Surface energy of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*,2006,14(5): 388-391.
- [5] Waldemar A, Trzciski, Stanisaw Cudzio, et al. Investigation of sensitivity and detonation properties of FOX-7 [C] // 31st Int. Annu. Conf. ICT,2000.
- [6] Yu N Matyushin, G T Afanas. TATB and FOX-7: Thermochemistry, performance, detonability, sensitivity [C] // 34th Int. Annu. Conf. ICT. 2003.
- [7] 金朋刚,常海,陈智群,等. FOX-7 热分解动力学和机理研究[J]. 爆炸与冲击,2006,26(6): 527-531.
JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Studies on kinetics and mechanisms of thermal decomposition of FOX-7 [J]. *Explosion and Shock Waves*,2006(6): 527-531.
- [8] 金朋刚,常海,陈智群,等. FOX-7 热分解研究[J]. 光谱实验室,2006,23(4): 831-839.
JIN Peng-gang, CHANG Hai, CHEN Zhi-qun, et al. Investigation on the decomposition of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*,2006,23(4): 831-839.
- [9] 周诚,黄新萍,周彦水. FOX-7 的晶体结构和热分解特性研究[J]. 火炸药学报,2007,30(2): 60-64.
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2007,30(2): 60-64.
- [10] 南海,王晓峰. DADE 及其混合炸药的机械敏感度[J]. 火炸药学报,2006,29(2): 23-26.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitiveness of DADE and its explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*,2006,29(2): 23-26.
- [11] Waldemar A, Trzciski, Stanisaw Cudzio, et al. Investigation of sensitivity and detonation properties of FOX-7 [C] // 37th Int. Annu. Conf. ICT. 2006.
- [12] Helen Dorsett. Computational studies of FOX-7, a new insensitive explosive weapons systems division [R]. DSTO-TR-1054, 2000.
- [13] Kempa P B, Herrmann M, Molina Metzger F J, et al. Thome phase transitions of FOX-7 studied by X-ray diffraction and thermal analysis [C] // 35th Int. Annu. Conf. ICT,2004.
- [14] 陈中娥. 固体推进剂的低易损性技术研究-低易损性与热性能的关系研究[D]. 襄樊: 航天 42 所,2005.

Safety Property of FOX-7 and HTPB Propellants with FOX-7

CHEN Zhong-e, LI Zhong-you, YAO Nan, LEI Qing, WANG DU

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CAS, Xiangfan 441003, China)

Abstract: Sensitivities of FOX-7 (RDX) and HTPB propellants with FOX-7 (RDX) were studied by means of DSC-TG, sensitivity test apparatus. Results show that the apparent activation energy of FOX-7 is 245.2 kJ·mol⁻¹ and the major exothermic DSC peak temperature is 222.13 °C, and friction sensitivity is less than 68% while impact sensitivity is over 25.0 J. Compared with RDX formulations, mechanical sensitivities and electrostatic discharges of HTPB propellants with FOX-7 reduce remarkably. When the content of FOX-7 is 15% in HTPB/AP propellants, the violent decomposition of AP is weakened evidently and the major exothermic DSC peak is about 260 °C which is 40 °C lower than that of RDX/HTPB formulations.

Key words: aerospace materials; 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7); cyclotrimethylene trinitramine (RDX); HTPB propellant; sensitivity; safety property; low vulnerability

CLC number: TJ55; V25

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.03.017