

文章编号: 1006-9941(2011)03-0282-05

DNTF/RDX-CMDB 推进剂动态力学性能

李亮亮, 王江宁, 孔军利

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 采用动态力学分析仪(DMA)研究了3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)与黑索今(RDX)不同配比对DNTF/RDX-CMDB(DFR)系列推进剂动态力学性能的影响,获得了DFR系列推进剂的动态力学特征量。结果表明: DNTF与RDX不同配比对DFR系列推进剂高低温动态力学性能具有较大影响; DFR系列推进剂的动态力学过程除高温段的主转变(α 转变)外,低温段有2个次级转变(β 转变,记为 β_1 和 β_2),且认为 β_1 转变峰是DNTF的作用结果,RDX的加入不影响DNTF与硝化甘油(NG)、硝化棉(NC)侧基的相互作用;含有DNTF的样品整个次级转变损耗峰强度比不含DNTF的样品(即RDX-CMDB)大,低温下抵抗外力的能力增加,塑性或韧性提高。

关键词: 物理化学; 改性双基推进剂(CMDB); 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF); 动态力学性能; 动态力学分析仪(DMA); 黑索今(RDX)

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.009

1 引言

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是最有应用前景的高能量密度材料之一^[1-2]。文献[3-8]报道了添加DNTF改性双基推进剂(DNTF-CMDB)的热分解规律、能量特性、燃烧性能等研究结果。姚楠等人^[9]研究了RDX含量对改性双基推进剂动态力学性能的影响,结果表明:加入固体填料(RDX)主要影响了RDX-CMDB改性双基推进剂的 α 转变,随着RDX含量的增加,自由体积增大, α 力学损耗峰向低温移动,峰强度增大。李亮亮等人^[10]研究了DNTF含量对CMDB系列推进剂动态力学性能的影响。

动态力学分析仪(DMA)是测定动态力学性能的有效方法,可用于分析推进剂的玻璃化温度、低温次级转变、氧化剂和粘结剂的结合能力等物理化学性能,与常规的力学性能试验(如拉伸强度、抗压强度等)相比,DMA的结果可以从更深层次(如分子运动的角度)揭示推进剂力学性能的变化规律及机理。

考虑到DNTF的增塑作用^[10],本研究设计了DNTF不同含量取代RDX的推进剂配方,采用DMA研究DNTF/RDX-CMDB系列推进剂的动态力学性能。

收稿日期: 2010-09-17; 修回日期: 2010-10-23

作者简介: 李亮亮(1983-),男,助理工程师,主要从事火炸药力学性能研究。e-mail: liliangliang100@sohu.com

能,为DNTF的工程化应用提供技术支持。

2 实验部分

2.1 理论基础

一般说来,表征双基推进剂玻璃化转变温度的 α 松弛过程力学损耗 $\tan\delta$ 峰温高于室温,因此在常温下双基推进剂处于“玻璃态”,但其仍能像塑料一样发生“强迫高弹形变”,这是因为它在玻璃化温度 T_g 与所谓“脆化”温度 T_b 之间存在一个次级转变过程,即 β 松弛,双基推进剂的低温动态力学性能与它的 β (低温)力学松弛过程有关。

固体推进剂属于黏弹性材料,当其受到应力作用时,部分能量用于弹性形变,另一部分能量以热能的形式损失。DMA曲线上, E' 为储能模量,表征推进剂在形变过程中因弹性形变而储存的模量, E'' 为损耗模量,表征推进剂在形变过程中因粘性形变而以热的形式损耗的模量。力学损耗 $\tan\delta = E''/E'$ 为损耗角正切,是所损耗的能量与所贮存的能量之比,表示能量损耗的大小,使推进剂不易脆折。 E' 和 E'' 与试样的尺寸和夹具力大小关系很大,实验重复性较差。而 $\tan\delta$ 重复性较好,因此一般采用 $\tan\delta$ 表征样品的力学性能。

双基推进剂和改性双基推进剂的力学损耗 E'' 和 $\tan\delta$ 都有两个峰,被分别称为 α (高温)和 β (低温)松弛过程^[11-12],如图1所示。决定双基推进剂和改性双

基推进剂高低温力学性能的是这两个松弛过程,它们分别取决于 NC 和 NG、以及所处的化学环境。

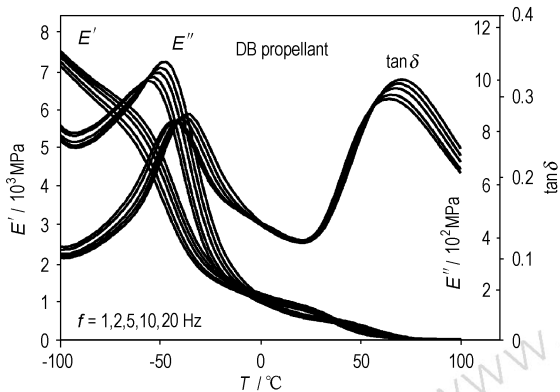


图 1 DB 推进剂多频 DMA 图谱

Fig.1 Multi-frequency DMA curves of DB propellants

2.2 配方设计原则

DNTF-CMDB 推进剂^[10] DMA 力学损耗曲线 tanδ 低温段具有 2 个次级转变(β 转变,比链段小的一些运动单元引起),而典型的双基推进剂(DB)只有 1 个,这意味着 DNTF 在推进剂中不是简单的固体填料作用,它与 NG 一起对 NC 起到增塑作用。考虑到 DNTF 的增塑作用,以总固含量 50%, DNTF 与 RDX 质量分数比分别为 0 : 50、10 : 40、20 : 30、30 : 20、40 : 10 设计配方,如表 1 所示。

表 1 推进剂配方

Table 1 Formulation of the propellants %

samples	NC	NG	DNTF	RDX	others
DFR-1	22.15	18.65	0	50	9.2
DFR-2	23.40	17.40	10	40	9.2
DFR-3	24.65	16.15	20	30	9.2
DFR-4	25.90	14.90	30	20	9.2
DFR-5	27.15	13.65	40	10	9.2

2.3 样品制备

DFR 系列推进剂采用光辊压延工艺制备,以 (NC + NG) 为黏合剂体系,DNTF、RDX 作为含能添加剂,中定剂、催化剂和其他添加剂组成基本配方,总固含量为 50%,经吸收、驱水、光辊压延过程制得样品并进行动态力学性能测试。所使用的 DNTF、RDX 等均由西安近代化学研究所提供。

2.4 主要仪器及实验条件

动态力学性能测试使用 TA DMA2908 型仪器测试,采用单悬臂夹具,试样尺寸为 4 mm × (12 ~ 13) mm ×

(3 ~ 4) mm,频率 f 为 1, 2, 5, 10, 20 Hz,振幅为 5 μm,温度范围 -100 ~ 100 °C,步长式升温,温度步长 3 °C。

2.5 实验结果

利用 DMA 获得的 DNTF/RDX-CMDB 推进剂各级 tanδ 转变峰在 f = 1 Hz 时的特征量见表 2。

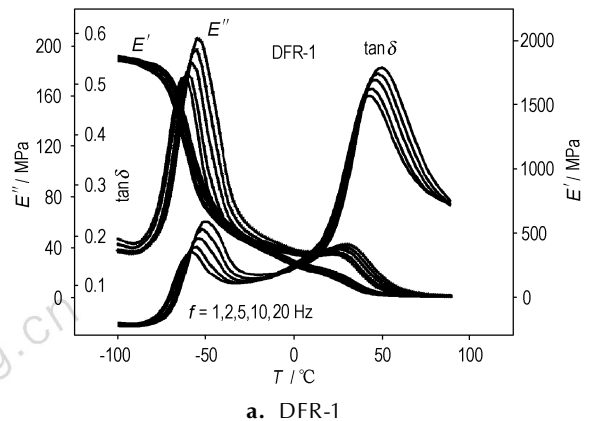
图 2 为固含量为 50% 时不含 DNTF 的 RDX-CMDB 推进剂(DFR-1)(图 2a)和含 DNTF 与 RDX 质量百分数分别为 30% 和 20% 的 DFR-4 推进剂(图 2b)的 DMA 多频动态模量曲线。DNTF 与 RDX 不同配比的其他 DMA 曲线与 DFR-4 相似,此处不再显示。

表 2 DFR 系列推进剂各损耗峰(α、β₂和 β₁)特征量(f = 1 Hz)

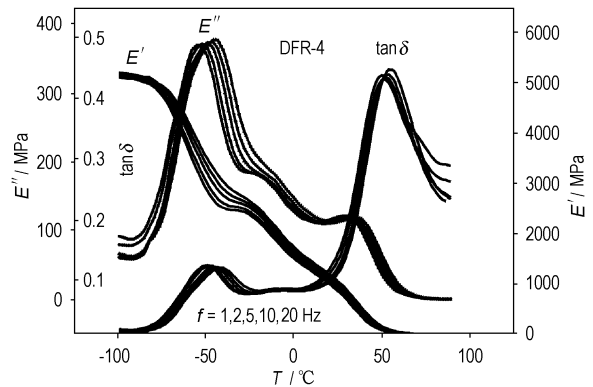
Table 2 The tanδ peak values and temperatures of α, β₂ and β₁ relaxation for DFR propellants(f = 1 Hz)

samples	T _{β₂} /°C	tanδ _{β₂}	T _{β₁} /°C	tanδ _{β₁}	Σtanδ(β)	T _α /°C	tanδ
DFR-1	-59	0.17	- ¹⁾	- ¹⁾	0.17	42	0.48
DFR-2	-55	0.16	-14	0.10	0.27	44	0.52
DFR-3	-49	0.14	-12	0.11	0.25	46	0.53
DFR-4	-50	0.13	-9	0.09	0.21	50	0.44
DFR-5	-57	0.14	-4	0.12	0.26	53	0.57

Note: 1) : It has not β₁-tanδ relaxation peak on DMA curves of DFR-1.



a. DFR-1



b. DFR-4

图 2 DFR-1 和 DFR-4 的多频 DMA 图谱

Fig.2 Multi-frequency DMA curves of DFR-1 and DFR-4 propellants

从表 2 和图 2 可知, 含有 DNTF 的 DNTF/RDX-CMDB 推进剂多频 DMA 曲线均有 3 个力学松弛过程。损耗模量 E'' 和损耗角正切 $\tan\delta$ 有 3 个松弛峰, 即除了 α 松弛外, 在 β 松弛中出现 2 个峰。而不含 DNTF 的 RDX-CMDB 推进剂 (DFR-1) 只有 2 个力学松弛峰, 这与 DB 推进剂一致。为讨论方便, 将 β 转变过程出现的 2 个 $\tan\delta$ 峰分别标为 β_1 和 β_2 , 与 DNTF-CMDB 推进剂的情况一样, 认为 β_1 转变由 DNTF 引起, 而 β_2 转变主要取决于 NG 与 NC 侧基的作用。这也说明, RDX 的加入, 不影响 DNTF-CMDB 推进剂低温段有 2 个 β 转变的现象, 即 RDX 不影响 DNTF 与 NG、NC 侧基之间的相互作用。

3 分析与讨论

3.1 增塑剂含量对 β_2 - $\tan\delta$ 损耗峰的影响

利用 DMA 获得的 DNTF/RDX-CMDB 推进剂各样品低温段 (β 松弛) 的 $\tan\delta$ 曲线见图 3。

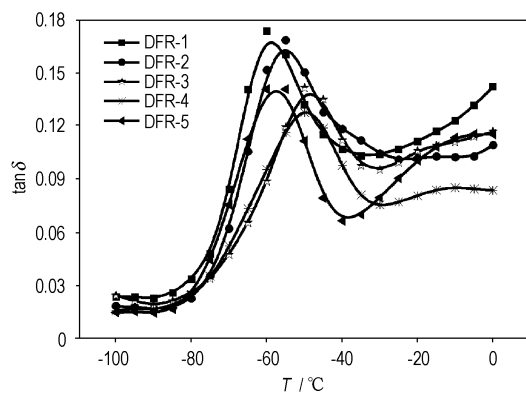


图 3 DFR 系列推进剂 β - $\tan\delta$ 曲线 ($f=1$ Hz)

Fig. 3 The $\tan\delta$ curves of β -relaxation for DFR propellants ($f=1$ Hz)

Warren^[12]认为, 决定低温力学性能的 β 松弛过程取决于 NG 与 NC 侧基的协同作用。因此 β_2 - $\tan\delta$ 峰值强度应该由增塑剂的相对含量决定, 文献[14]用含量 G 表示, 增塑剂的相对含量 (公式前半部分为 NG 的相对含量, 后半部分为 DNTF 的相对含量, 0.07 表示 DNTF 的增塑作用相当于 NG 的 7%, 见文献[14]的相关论述), 故本文也定义含量 G , 即

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

其值如表 3 所示。图 4 是 β_2 - $\tan\delta$ 峰值强度的对数与含量 G 的关系曲线。

从图 4 获得的回归方程如下:

$$\ln \tan\delta_{\beta_2} = 1.552G - 3.059 \quad r=0.9846, P>0.9900$$

式中, r 为线性回归系数; P 为置信度; 下同。

可见, 与 DF 系列一样, DFR 系列的 $\tan\delta_{\beta_2}$ 对数与含量 G 之间有线性关系。由于增塑剂 NG 分子和 DNTF 对 NC 分子侧基的协同作用加强, 所以 β_2 过程的力学损耗 $\tan\delta$ 强度提高。Baker 等人^[13]也曾获得 NG 含量越大, 峰值越大的结果。

表 3 推进剂配方相对含量

Table 3 Relative content of propellants formulation

samples	G	$\frac{\omega_{\text{DNTF}}}{\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}}}$	G_{H}
DFR-1	0.84	0	0.84
DFR-2	0.77	0.16	0.78
DFR-3	0.71	0.36	0.73
DFR-4	0.66	0.65	0.68
DFR-5	0.60	1.08	0.63

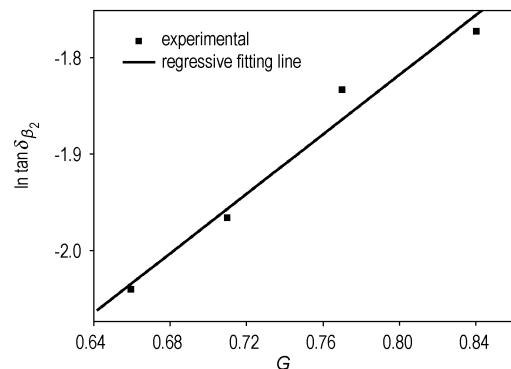


图 4 $\tan\delta_{\beta_2}$ 与 G 的关系曲线 (除 DFR-5)

Fig. 4 Relationship between $\tan\delta_{\beta_2}$ and G (exception DFR-5 propellant)

3.2 DNTF 含量对 β_1 - $\tan\delta$ 损耗峰的影响

由 DF 系列^[10]推进剂研究可知, β_1 转变峰由 DNTF 引起。从表 2 中可以看到, 样品从 DFR-1 到 DFR-5, 随着 DNTF 含量的增加, β_1 转变的 $\tan\delta$ 峰温 T_{β_1} 是逐步上升的, 这可能与组分中的另一固体含量 RDX 有关, 因为 RDX 也具有“补强”的作用, 尤其是在低温下这种“补强”作用更突出。即认为 DNTF 的相对含量不仅与 NC 有关, 还与 RDX 有关, 用 $\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}})$ 表示, 其值列于表 3。图 5 是 T_{β_1} 与 $\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}})$ 的关系曲线。

从图 5 获得的回归方程如下:

$$T_{\beta_1} = 10.92\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}}) \quad r=0.9989, P>0.9990$$

该方程表明 DFR 系列的 β_1 - $\tan\delta$ 峰温 T_{β_1} 与 DNTF 的相对含量 $\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}})$ 有很好的线性关系。

以上数据再次表明, DFR 系列推进剂与 DF 系列推进剂一样, 其低温动态力学性能主要受 NG 和

DNTF 的影响。

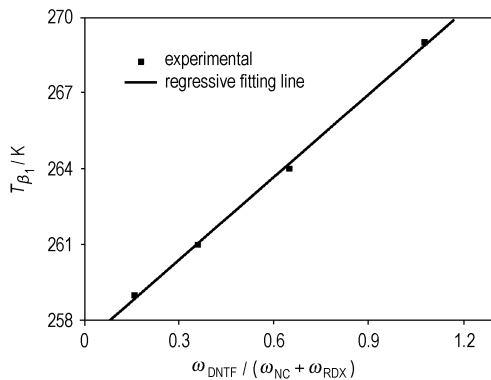


图 5 T_{β_1} 和 $\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}})$ 的关系曲线

Fig. 5 Relationship between T_{β_1} and $\omega_{\text{DNTF}} / (\omega_{\text{NC}} + \omega_{\text{RDX}})$

3.3 玻璃化温度 T_{α} 的影响因素

图 6 和表 2 分别是 DNTF/RDX-CMDB 系列推进剂 α -tan δ 曲线及相关特征量。

T_{α} 是 α 松弛阶段 tan δ 曲线上 ($f=1$ Hz) 高温段的峰温, 该温度一般被作为双基或改性双基药玻璃化温度, 从 DF 系列知道 T_{α} 与增塑剂的相对含量 G_H 有关, 这里也定义相同的含量 G_H (公式前半部分为 NG 的相对含量, 后边部分为 DNTF 的相对含量, 系数 0.09 为 DNTF 的增塑作用相当于 NG 的 9%, 具体见文献[14]相关论述), 即

$$G_H = \frac{\omega_{\text{NG}} + 0.09\omega_{\text{DNTF}}}{\omega_{\text{NC}}} \quad (2)$$

DFR 系列推进剂的 G_H 值列于表 3。 G_H 值与 T_{α} 的关系曲线见图 7。

从图 7 获得的回归方程如下:

$$T_{\alpha} = 359.6 - 53.69G_H \quad r=0.9809, P>0.9969$$

图 7 和回归获得的方程表明: DFR 系列推进剂的 α -tan δ 峰温 T_{α} 与含量 G_H 也有线性关系。

我们知道, 双基推进剂的韧性或塑性与力学损耗有关, 而这又与增塑剂的相对含量有关, 增塑剂相对含量越低, T_{α} 峰温则越高。从表 1 和表 3 数据可知, 从 DFR-1 到 DFR-5, 增塑剂相对含量 G_H 是降低的, 而 NC 的含量是增大的, 因此它们 T_{α} 的大小顺序应该是逐渐升高的, 这和表 2 中 T_{α} 的变化趋势一致。

从以上动态力学性能的讨论可知: DNTF 与 RDX 配合使用时, 由于实验的温度步长为 3 $^{\circ}\text{C}$, 故认为低温段 DFR-2 和 DFR-1、DFR-5 的 T_{β_2} 处于相等水平, 为 DNTF/RDX-CMDB 系列推进剂中最低; 除 DFR-1 外其他推进剂低温段均有 2 个 β 转变峰, 若将 2 个 β 损耗峰的 tan δ 相加, 则 DFR-2 的力学损耗最大, 受到外

界作用时消耗的能量最大, 低温“强迫弹性形变”最大, 低温塑性或韧性最好; 而高温段 DFR-2 的 α 损耗峰温 T_{α} 最低。

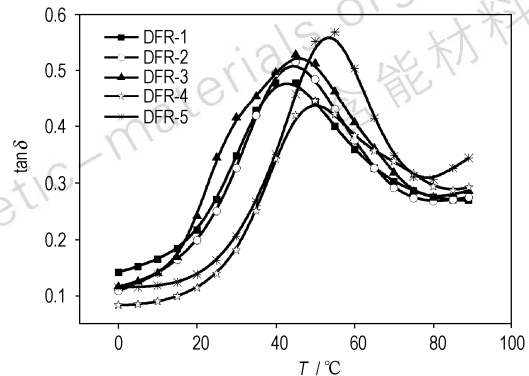


图 6 DFR 系列推进剂 α -tan δ 曲线 ($f=1$ Hz)

Fig. 6 α -tan δ curves of α -relaxation for DFR propellants ($f=1$ Hz)

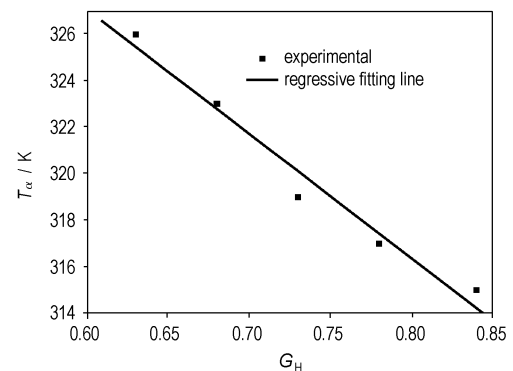


图 7 T_{α} 和 G_H 的关系曲线

Fig. 7 Relationship between T_{α} and G_H

4 结 论

(1) DNTF/RDX-CMDB 系列推进剂的动态力学曲线与 DNTF 系列推进剂类似, 均具有一个由 DNTF 引起的 β 转变, 且 RDX 的加入不改变 DNTF-CMDB 推进剂低温段具有 2 个 β 转变的现象。

(2) 由于 DNTF 的增塑作用和 RDX 的补强作用, DNTF 与 RDX 不同对比对 DFR 系列推进剂的高低动态力学性能具有较大影响。DNTF 与 RDX 含量比为 10 : 40 时次级转变峰强最大, 低温“强迫形变”最大, 具有较好的塑性或韧性。

参考文献:

- [1] 胡焕性, 张志忠, 赵风起, 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 Feng-qi, et al. High energy density materials 3, 4-dinitrofuranyrofan performance-based and applied research[J]. *Journal of Ordnance*, 2004, 25

- (2): 155–158.
- [2] 欧育湘, 刘进全. 高能密度化合物[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.
- [3] 罗阳, 高红旭, 赵凤起, 等. 含 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF) 推进剂的能量性能[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-dinitrofurazanofuroxan(DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 225–228.
- [4] 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-dinitrofurazanofuroxan(DNTF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 463–466.
- [5] 郑伟. DNTF-CMDB 推进剂燃烧性能及燃烧机理研究[D]. 北京: 中国兵器科学研究院, 2006.
- [6] 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.
- [7] 赵凤起, 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 Feng-qi, CHENG Pei, LUO Yang, et al. Modified double base propellant with 3,4-dinitrofurazanofuroxan(DNTF) [J]. *Propulsion Technology*, 2004, 25(6): 570–572.
- [8] 王江宁, 冯长根, 田长华. 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. Thermal decomposition of CL-20/DNTF/FOX-12-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellant*, 2005, 28(3): 17–19.
- [9] 姚楠, 刘子如, 王江宁, 等. RDX 含量对改性双基推进剂力学性能的影响[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 propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2008, 29(4): 498–501.
- [10] 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. Influence of DNTF contents on dynamic mechanical properties for modified double-base propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(2): 174–179.
- [11] Townend D J, Warren R C. Relaxation in double base propellants [J]. *Polymer*, 1985, 26: 79–83.
- [12] Warren R C. Transitions and relaxations in plasticized nitrocellulose [J]. *Polymer*, 1988, 29: 919–923.
- [13] Baker F S, Privett G J. Dynamic mechanical studies of nitrocellulose/nitroglycerine mixtures [J]. *Polymer*, 1987, 28: 1121–1126.
- [14] 王江宁, 李亮亮, 刘子如. DNTF-CMDB 推进剂力学性能研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(4): 23–27.
WANG Jiang-ning, LI Liang-liang, LIU Zi-ru. Mechanical performance of composite modified double-base propellant with DNTF [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 23–27.

Dynamic Mechanical Properties of DNTF/RDX-CMDB Propellant

LI Liang-liang, WANG Jiang-ning, KONG Jun-li

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

Abstract: The influence of ratio of 3, 4-bisnitrofurazanofuroxan(DNTF) to RDX on dynamic mechanical properties for modified double-based propellants(DNTF/RDX-CMDB, DFR) was studied by dynamic mechanical analyzer(DMA). The characteristic values of dynamic mechanical properties at multi-frequency for DFR series propellants were obtained. Results show that the ratio of DNTF to RDX content can obviously affect the dynamic mechanical properties of DFR propellants. Two β -relaxations(signed β_1 and β_2 respectively), besides α -relaxation, appear on DMA curves of DFR propellants, and one of them(β_1 -relaxation) is due to the effect of DNTF, that's to say, the plasticization of DNTF to NC molecular can not be affected by adding RDX. The whole β -relaxations peak values($\sum \tan\delta$) for CMDB, both the DNTF and RDX added, is bigger than that only RDX added, hence, the plastic or toughness has been improved while the ability to resist external forces increased at low temperature. The DFR propellant that mass ratio of DNTF to RDX is 10 : 40 has optimal plastic or toughness at low temperature.

Key words: physical chemistry; modified double-based propellant(CMDB); 3, 4-bisnitrofurazanofuroxan(DNTF); dynamic mechanical property; dynamic mechanical analyzer(DMA); RDX

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.009