

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯对交联改性双基推进剂能量及燃烧性能影响研究

刘运飞^{1,2} 谢五喜^{1*} 赵昱¹ 张伟¹ 樊学忠¹ 陈煜²

(1.西安近代化学研究所,西安 710065;2.北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081)

摘要 为了研究 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)对交联改性双基推进剂(XLDB)能量、工艺性能和燃烧性能的影响规律,基于最小自由能法计算了 7MPa 下 FOX-7 替代推进剂中奥克托今(HMX)对推进剂能量参数的影响,通过流变仪测试了不同 FOX-7 含量推进剂药浆的黏度,并采用靶线法和稳态燃烧火焰结构研究了不同 FOX-7 含量推进剂的燃烧性能。结果表明:FOX-7 完全替代 HMX 时,推进剂理论比冲由 2647N·s/kg 降低至 2599N·s/kg,特征速度由 1614.4m/s 降低至 1586.4m/s;推进剂 1~15MPa 下燃速和压力指数随 FOX-7 含量增加而升高。

关键词 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯,交联改性双基推进剂,能量性能,燃烧性能

Influence of FOX-7 on energy and combustion of XLDB propellant

Liu Yunfei^{1,2} Xie Wuxi¹ Zhao Yu¹ Zhang Wei¹ Fan Xuezhong¹ Chen Yu²

(1.Xi'an Modern Chemistry Research Institute,Xi'an 710065;

2.Materials Science and Engineering College,Beijing Institute of Technology,Beijing 100081)

Abstract In order to research the effects of FOX-7 on energy and combustion performance of XLDB propellant, the energy characteristic parameters under 7MPa were calculated based on the minimum free energy method. The viscosity of propellant slurry with different FOX-7 content was tested by rheometer. The burning performances of propellant with different FOX-7 content were tested by target line method and steady state combustion flame structure. The results shown that the theory specific impulse of propellant was reduced from 2647N·s/kg to 2599N·s/kg when HMX was replaced by FOX-7 completely. The burning rate and pressure exponent were increased under 1~15MPa with AP was replaced by FOX-7 gradually.

Key words FOX-7, XLDB propellant, energy performance, combustion performance

提高推进剂能量水平一直以来是推进剂技术发展的目标之一,尤其是近年来随着高新技术的大量使用,以及高性能武器平台如多功能战车、高性能战机和大型舰船等在战争中的大量应用,与之相匹配的导弹武器系统的作用也日趋重要,这就要求在提高武器系统能量的同时也应关注其钝感特性^[1-3]。

将高能不敏感含能材料应用于推进剂,在降低推进剂感度的同时可使推进剂仍保持较高的能量水平,1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是一种新型高能不敏感含能材料^[4],因其分子间和分子内能够形成大量氢键,使其具备较好的热稳定性和较低的机械感度,FOX-7 能量水平与黑索金(RDX)相当,而感度明显低于 RDX^[5],其优异特性引起了研

究人员的广泛关注^[6]。陈中娥等^[7]将 FOX-7 应用于端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂,研究了 FOX-7 替代 RDX 后对 HTPB 推进剂安全性能的影响,FOX-7 质量含量为 15%时,HTPB/FOX-7 推进剂热分解温度相比于 HTPB/RDX 推进剂的热分解温度前移约 40℃。赵凤起等^[8]考察了 FOX-7 与改性双基推进剂主要组分的相容性,研究了 FOX-7 含量变化对 NC/TMETN 基钝感微烟推进剂能量特性和燃烧性能的影响规律。刘国涛等^[9]研究了含 FOX-7 含量对三基发射药的压强变化率、燃速和压强指数的影响。

本研究考察了 FOX-7 替代交联改性双基推进剂(XLDB)中奥克托今(HMX)对推进剂能量特性

基金项目:燃烧与爆炸技术重点实验室基金(6142603030103)

作者简介:刘运飞(1986-),男,硕士,助理研究员,主要从事固体推进剂配方及工艺研究。

联系人:谢五喜(1980-),硕士,副研究员。

参数、工艺性能和燃烧性能的影响规律,为探索能够同时满足钝感要求和高能量要求的推进剂提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

聚环氧乙烷-四氢呋喃共聚醚(数均分子量3500)、六次甲基二异氰酸酯水合物(N-100),黎明化工研究院;硝化棉(NC,N%=12),四川北方硝化棉股份有限公司;硝化甘油(NG)、1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7,纯度≥99.5%),西安近代化学研究所;高氯酸铵(AP)、奥克托今(HMX)、铝粉,均为工业品,市售。

扫描电镜(SEM,Quanta 600型),美国FEI公司;行星式捏合机(2L型),湖北航鹏化学动力科技有限责任公司;充氮调压式燃速仪(RSY-3型),西安航天动力研究所。

1.2 样品制备

含FOX-7推进剂样品采用真空浇铸工艺制备,先将粘合剂、增塑剂和安定剂提前配制成液料,然后加入固体填料及固化剂,使用立式捏合机在真空状态下捏合2h,在真空状态下将药浆浇铸到模具内,50℃固化7d,退模。推进剂样品配见表1,其中其他为安定剂和固化剂,XF-1为交联改性双基推进剂(XLDB)基础配方。

表1 含FOX-7的XLDB基础配方

样品 编号	聚环氧乙烷-四氢 呋喃共聚醚/%	NC/ %	NG/ %	Al/ %	HMX/ %	AP/ %	FOX-7/ %	其他/ %
XF-1	7	3	20	18	30	21	0	1
XF-2	7	3	20	18	20	21	10	1
XF-3	7	3	20	18	10	21	20	1
XF-4	7	3	20	18	0	21	30	1

1.3 能量计算

根据最小自由能原理,采用俄罗斯REAL for Windows系统计算软件,计算并分析表1中推进剂配方的能量参数,研究FOX-7逐步取代HMX后推进剂标准理论比冲(I_{sp})、特征速度(C^*)、燃温(T_c)和燃气平均分子量(M)。计算条件:推进剂初始温度为298K,燃烧室压力为7MPa,喷管出口压力为0.1MPa。

1.4 燃烧性能测试

将不同FOX-7含量的推进剂样品制成5mm×5mm×100mm药条,然后用聚乙烯醇包覆,参照

GJB-770B—2005方法706.1靶线法,在20℃和氮气气氛条件下测定燃速,每个压力点分别测定5次。

2 结果与讨论

2.1 FOX-7含量对XLDB推进剂能量性能的影响

为研究FOX-7逐步替代HMX对XLDB推进剂能量特性的影响,固定其他组分含量不变,在保持FOX-7和HMX总含量为30%的条件下,仅改变FOX-7/HMX的配比,分别计算不同配比下推进剂理论比冲、特征速度、燃温和燃气平均分子量,计算结果见图1。

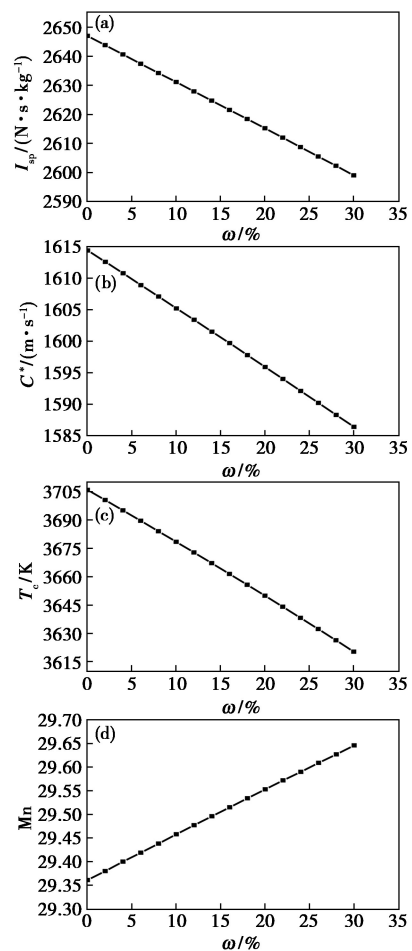


图1 FOX-7质量分数对XLDB推进剂能量性能的影响

[(a)含量~比冲;(b)含量~特征速度;(c)含量~燃温;
(d)含量~燃气分子量]

由图可见,XLDB推进剂7MPa下理论比冲、特征速度均随FOX-7含量增加而降低,当FOX-7替代全部HMX时,理论比冲由基础配方的2647N·s/kg降低至2599N·s/kg,降低48N·s/kg,特征速度则由基础配方的1614.4m/s降低至1586.4m/s;推进剂7MPa下燃烧室理论温度同样随配方中FOX-7含量增加而线性降低,由3706K降低至3620K;燃气

平均分子量则随 FOX-7 含量增加几乎保持不变,由基础配方的 29.4 增加至 29.6,仅增加 0.2。分析其原因认为,HMX 的生成焓为 253.3kJ/kg,而 FOX-7 的生成焓为-903.6kJ/kg,当使用 FOX-7 等量替代配方中 HMX 时,使推进剂体系内能降低,近而导致推进剂理论比冲和燃烧室理论温度的降低。同时,尽管推进剂燃气平均分子量随 FOX-7 含量增加而轻微增加,通过分析计算结果可知 T_c 与 M_n 的比值(T_c/M_n)则随 FOX-7 含量增加而降低,而推进剂的比冲与燃温和燃气平均分子量存在的关系如式(1)所示。

$$I_{sp} \propto \sqrt{T_c/M_n} \quad (1)$$

式中, I_{sp} 为理论比冲; T_c 为理论燃温; M_n 为燃气平均分子量。

由式(1)可见,推进剂理论比冲和 T_c 与 M_n 比值的平方根成正比,这也解释了理论比冲随 FOX-7 含量增加而降低的原因。

2.2 FOX-7 含量对 XLDB 推进剂工艺性能的影响

在 XLDB 推进剂基础配方中分别用 10%、20% 和 30% 的 FOX-7 取代 AP,使用立式行星式捏合机制备不同 FOX-7 含量的 XLDB 推进剂药浆,并分别测试推进剂药浆的流变特性,研究 FOX-7 含量变化对 XLDB 推进剂药浆工艺的影响,结果见表 2。

表 2 FOX-7 含量对推进剂药浆流动性影响

样品 编号	FOX-7 含量/ %	黏度/ (Pa·s)	屈服值/ Pa	药浆 流动性
XF-1	0	201.1	42.4	A
XF-2	10	237.6	49.9	B
XF-3	20	314.2	57.7	C
XF-4	30	386.5	68.4	D

注:A—D 表示药浆流动性由好变差,A 为能流动,能流平。

从表 2 可以看出,推进剂药浆流变特性随 FOX-7 含量增加而变差,当 FOX-7 含量小于 20% 时,推进剂药浆具有较好的流动性,FOX-7 含量为 20% 时推进剂药浆黏度为 314.2Pa·s,屈服值为 57.7Pa,在模具内能够流动并流平,能够满足推进剂真空浇铸要求;当 FOX-7 含量增至 30% 时,推进剂药浆流动性急剧变差,药浆在模具内流动缓慢,黏度由基础配方的 201.1Pa·s 增加至 386.5Pa·s,屈服值则由 42.4Pa 增加至 68.4Pa,这可能是由于 FOX-7 的颗粒粒度分布不均和颗粒形貌不规则所致,FOX-7 含量为 30% 时若要满足真空浇铸要求,需通过对 FOX-7 颗粒形貌进行处理、固体填料粒度级配

和选择合适的工艺助剂,以此优化推进剂药浆工艺性能。

2.3 FOX-7 含量对 XLDB 推进剂燃烧性能的影响

为研究 FOX-7 替代 HMX 之后对推进剂燃烧性能的影响,采用靶线法分别测试了基础配方和 FOX-7 含量分别为 10%、20% 和 30% 时推进剂在 1~15MPa 之间的静态燃速,测试结果见表 3,其中 n 为推进剂在 1~15MPa 之间的燃速压力指数。

表 3 含 FOX-7 推进剂燃速及压强指数

燃速/ (mm·s ⁻¹)	压力/Pa							n (1~15MPa)
	1	4	6	8	10	12	15	
XF-1	2.06	4.38	5.53	6.41	7.22	8.06	9.11	0.55
XF-2	2.36	4.91	6.31	7.48	8.47	9.39	10.58	0.56
XF-3	2.79	6.08	7.63	9.02	10.26	11.46	13.13	0.57
XF-4	3.42	7.52	9.57	11.33	13.05	14.65	16.84	0.59

由表 3 可见,不含 FOX-7 的推进剂空白配方燃速随压力增加而升高,空白配方在 1MPa、8MPa 和 15MPa 下燃速分别为 2.06mm/s、6.41mm/s 和 9.11mm/s,因空白配方中未添加燃烧催化剂,因而其燃速压力指数较高,1~15MPa 下压力指数 n 为 0.55。当用 FOX-7 替代推进剂中 HMX 时,相同压力下,推进剂燃速随 FOX-7 含量增加而升高。FOX-7 含量为 30% 时,1MPa 和 15MPa 燃速分别为 3.42mm/s 和 16.84mm/s,相比于空白配方分别增加了 1.36mm/s 和 7.73mm/s;此外,推进剂 1~15MPa 之间燃速压力指数随 FOX-7 含量增加而略微升高,FOX-7 含量由 0 增加至 30% 时,压力指数由 0.55 增加至 0.59,提高了 7.3%。其主要原因可能是 FOX-7 在 232.5℃ 即开始发生放热热分解反应^[10],而 HMX 的热分解反应温度为 286.1℃,FOX-7 相比于 HMX 更易发生热分解反应,将更多的热量反馈至推进剂凝聚相,促进凝聚相的快速反应,导致推进剂燃速随 FOX-7 含量增加而升高。

为进一步研究 FOX-7 含量变化对推进剂燃烧性能的影响,测试了 1MPa 下不同 FOX-7 含量推进剂稳态燃烧的火焰结构,火焰图片见图 2。

从火焰结构图片可以看出,基础配方推进剂样品在燃面上有大量明亮的金属添加剂 Al 粒子熔融物,在火焰区同样存在较多燃烧中的 Al 粒子及熔融的 Al 粒子飞离燃面后留下的明亮轨迹。随着 FOX-7 含量增加,燃面和火焰区的熔融 Al 粒子数量明显降低,且距离燃面越远,熔融 Al 粒子越少,说明 XLDB 添加剂中 FOX-7 含量越高,配方中 Al

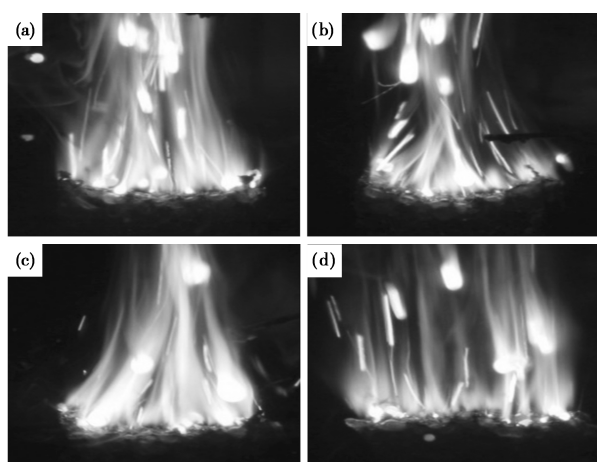


图2 不同 FOX-7 含量 XLDB 推进剂的火焰形态示意图
[(a)0%;(b)10%;(c)20%;(d)30%]

粉的燃烧更多发生在推进剂燃面部位,释放出更多的热量,进一步加快凝聚相发生氧化还原反应,从而提高推进剂燃速,这与推进剂燃速测试结果相符。

3 结论

(1)XLDB 推进剂能量随 FOX-7 含量增加而有所降低,当 FOX-7 完全替代 XLDB 推进剂空白配方中 HMX 时,推进剂 7MPa 下理论比冲由 $2647\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ 降低至 $2599\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$,特征速度由 $1614.4\text{m}/\text{s}$ 降低至 $1586.4\text{m}/\text{s}$ 。

(2)推进剂 1~15MPa 下燃速随配方中 FOX-7 含量增加而升高,当 FOX-7 完全替代 XLDB 推进剂空白配方中 HMX 时,1MPa 和 15MPa 燃速相对于

基础配方分别增加了 $1.36\text{mm}/\text{s}$ 和 $7.73\text{mm}/\text{s}$,压力指数由 0.55 增加至 0.59。

参考文献

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochim Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [2] 付小龙,樊学忠.钝感推进剂配方研究及发展趋势[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(5): 1-8.
- [3] Luman J R, Wehrman B, Kuo K K, et al. Development and characterization of high performance solid propellants containing nano-size energetic ingredients[J]. *Proceedings of the combustion Institute*, 2007, 31: 2089-2096.
- [4] Garg S, Gao H X. FOX-7 (1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene): trapped by copper and amines[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50: 390-395.
- [5] 周诚,黄新萍,周彦水等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1): 60-63.
- [6] Khrapkovskii G M. Enthalpies of formation of mono substituted nitrobenzenes: a quantum chemistry study[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2013, 1011: 37-43.
- [7] 陈中娥,李忠友,姚南,等. FOX-7 及含 FOX-7 的 HTPB 推进剂安全性能[J]. *含能材料*, 2010, 18(3): 316-319.
- [8] 赵风起,高红旭,徐司雨,等. 含 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的钝感微烟推进剂能量参数和燃烧特性[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 1-4.
- [9] 刘国涛,刘少武,于慧芳,等. 含 FOX-7 发射药的燃烧性能[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(2): 82-85.
- [10] 付秋菠,舒远杰,黄奕刚. FOX-7 的热分解机理[J]. *固体火箭技术*, 2010, 33(1): 77-80.

收稿日期:2018-08-20

(上接第 107 页)

- [12] Park S K, Yu S H, Woo S, et al. A facile and green strategy for the synthesis of MoS_2 nanospheres with excellent Li-ion storage properties[J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(24): 8323-8325.
- [13] Du G, Guo Z, Wang S, et al. Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(7): 1106-1108.
- [14] Xu W, Wang T, Wu S, et al. N-doped carbon-coated MoS_2 nanosheets on hollow carbon microspheres for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 698: 68-76.
- [15] Chenrayan S, S. Chandra K, Manickam S. Ultrathin MoS_2 sheets supported on N-rich carbon nitride nanospheres with enhanced lithium storage properties[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 215-224.
- [16] Wang M, Li G, Xu H, et al. Enhanced lithium storage performances of hierarchical hollow MoS_2 nanoparticles assembled from nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(3): 1003.

- [17] Ghazi Z A, He X, Khattak A M, et al. MoS_2 /celgard separator as efficient polysulfide barrier for long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(21): 1606817.
- [18] Wild M, O'Neill L, Zhang T, et al. Lithium sulfur batteries, a mechanistic review[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(12): 3477-3494.
- [19] Lee Y Y, Park G O, Choi Y S, et al. Mesoporous transition metal dichalcogenide ME_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) with 2-D layered crystallinity as anode materials for lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 14253-14260.
- [20] Zhang L, Fan W, Liu T. A flexible free-standing defect-rich MoS_2 /graphene/carbon nanotube hybrid paper as a binder-free anode for high-performance lithium ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(54): 43130-43140.
- [21] Wang B, Zhang Y, Zhang J, et al. Facile synthesis of a moS_2 and functionalized graphene heterostructure for enhanced lithium-storage performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(15): 12907-12913.

收稿日期:2018-09-21

修稿日期:2018-11-06