

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 对RDX性能的影响

何志伟¹, 刘祖亮¹, 王爱玲²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 山东机器集团有限公司, 山东 淄博 255201)

摘要: 为了解2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)对RDX的降感效果,采用结晶包覆方法与混合法制备了ANPyO/RDX的复合物。用扫描电镜(SEM)、激光粒径分析、热重分析法(TG)、差示扫描热分析(DSC)、机械感度和爆速测试方法表征了两种样品的结构和性能。结果表明,用结晶包覆法制备的样品中ANPyO对RDX的包覆效果比混合法好;样品的平均粒径均在RDX与ANPyO之间,其中结晶包覆法制备样品的粒径分布更均匀;两种方法制备样品的分解峰值温度均低于RDX,其中结晶包覆法制备样品的热分解峰值温度比混合法样品高6~15℃;两种方法制备样品的机械感度均比RDX低,其中结晶包覆法制备样品的机械感度下降更显著。

关键词: 物理化学;RDX;ANPyO;机械感度;结晶包覆法

中图分类号: TJ55;TQ564

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)01-0011-04

Influence of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide on Properties of RDX

HE Zhi-wei¹, LIU Zu-liang¹, WANG Ai-ling²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;
2. Shandong Machinery Group Co., Ltd, Zibo Shandong 255201, China)

Abstract: In order to know the desensitizing efficiency of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) on hexogen (RDX), ANPyO/RDX composites were prepared by crystal coating and mixing method respectively. The structures and properties of the two samples were characterized by SEM, laser particle size analysis, TG, DSC, mechanical sensitivity and detonation velocity tests. Results show that ANPyO has a better coating on RDX crystal coating than mixing method; the average particle sizes of the samples are situated between ANPyO and RDX, and the particle size distribution of sample in crystal coating is more uniform; the decomposition peak temperatures of the samples are lower than that of RDX, the thermal decomposition peak temperatures are higher 6~15℃ crystal coating than mixing method; in comparison with RDX and the sample obtained by mixing method the mechanical sensitivity of the samples are lower than that of RDX, and the mechanical sensitivity of the sample in crystal coating decreased more significant.

Key words: physical chemistry; RDX; ANPyO; mechanical sensitivity; crystal coating method

引言

RDX是目前应用广泛的含能材料,具有爆轰稳定、爆速高等优点,但由于感度较高而限制了其应用。为了降低硝铵类高能炸药的感度,国内外进行了相关的研究。TATB是目前应用最为广泛的钝感单质炸药,除作为PBX配方主炸药制备钝感炸药外,作为含能钝感剂也得到了广泛的应用。徐容^[1]等研究发现,高能钝感炸药TATB对六硝基六氮杂异伍

兹烷(CL-20)有降感作用。Heinz Hofmann^[2]等报道了以TATB作为含能黏结剂对HMX进行钝化处理。2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)是一种新型高能钝感炸药^[3-4],其化学结构与TATB相似,综合性能与TATB基本相当,但是其成本显著低于TATB,在含能材料领域具有广阔的应用前景^[5-7]。

本研究根据ANPyO与TATB都具有高能钝感的特点,用机械混合和结晶包覆两种方法将ANPyO和RDX制备成混合炸药,并对其进行微观形貌、粒

收稿日期:2009-12-14; 修回日期:2010-01-15

作者简介:何志伟(1980—),男,博士研究生,从事含能材料性能及配方研究。

径、粒径分布、热分析、感度和爆轰性能测试分析,比较了两种制备方法对混合炸药性能的影响,为拓展两种炸药的应用提供借鉴。

1 实 验

1.1 材料和仪器

材料:ANPyO,自制,金黄色粉末状小颗粒,密度 1.878g/cm^3 ,熔融分解点大于 340°C ,结构见图1^[8]。

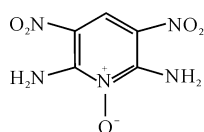


图1 ANPyO 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of ANPyO

RDX 为工业品;三氟乙酸,分析纯,济南万兴达化工有限公司;甲苯,分析纯,上海浚峰化学试剂有限公司;液体石蜡,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:瑞士 METTLER TOLEDO TGA/SDTA851[°] 热分析仪,样品量 $2\sim 3\text{mg}$,升温速率 5K/min ,常压 N_2 气氛,流速 30mL/min ;瑞士 METTLER TOLEDO DSC823[°] 差示扫描量热仪,样品量为 $1\sim 2\text{mg}$,升温速率 10K/min , N_2 流速 40mL/min ;日本 JEOLJSM-6380LV 型扫描电子显微镜;英国 Malvern 公司 MASTERSIZER2000 激光粒度测试仪。

1.2 ANPyO/RDX 混合炸药的制备

机械混合法:分别称取 18.0gRDX 和 2.0gANPyO 加入 250mL 圆底烧瓶中,加 150mL 水室温下搅拌 20min ,将混合物在沙芯漏斗中抽滤,然后在 60°C 水浴烘箱中干燥至恒重,制得样品1。

结晶包覆法:称取 2.0g 、 4.0gANPyO ,分别加入装有 50mL 三氟乙酸的单口圆底烧瓶中,置于 70°C 的水浴中加热 20min ,得到ANPyO的三氟乙酸溶液冷却备用。分别将 18.0 、 16.0gRDX 加入装有 150mL 甲苯的 500mL 带搅拌桨的三口圆底烧瓶中,用恒压漏斗缓慢加入ANPyO的三氟乙酸溶液、少量添加剂等,在 50°C 恒温水浴中保持反应体系密闭减压蒸馏,直到没有馏分蒸出,然后升温至 75°C 保持 10min ,停止加热,冷却至室温静置。将产物在沙芯漏斗中减压抽滤,用蒸馏水多次洗涤抽滤产物,在 60°C 水浴烘箱中干燥至恒重,得到样品2和样品3。

3种混合炸药样品的制备条件和外观见表1。

表1 3种混合炸药样品的制备条件及外观

Table 1 Preparation conditions and appearance of the three samples

样品	$m(\text{ANPyO}) : m(\text{RDX})$	$T/^\circ\text{C}$	t/min	p/MPa	外观
1	1 : 9	25	20		金黄色粉末
2	1 : 9	50	60	0.09	淡黄色粉末
3	1 : 4	50	60	0.09	黄色粉末

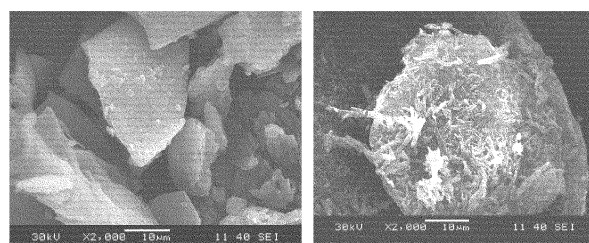
1.3 感度测试方法

按 GJB772A-97 方法对样品进行撞击感度(P_1)、摩擦感度(P_2)测试,撞击感度测试条件为: 10kg 落锤,落高为 $(250\pm 1)\text{mm}$,样品质量 $(50\pm 2)\text{mg}$ 。摩擦感度测试条件为: 1.5kg 摆锤,样品质量 $(30\pm 1)\text{mg}$,表压为 4.9MPa ,测试结果为两组平行试验结果的平均值。按照 GJB772A-97 方法测试爆速,药柱尺寸为 $\Phi 12.7\text{mm}\times 12.7\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

用扫描电镜(SEM)对样品1和样品2进行观察,结果如图2所示。



(a) 样品1

(b) 样品2

图2 样品1和样品2的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photographs of the samples 1 and 2

由图2(a)可见,用机械混合法制备的样品1,有少量ANPyO粘附在片状RDX大颗粒的表面,ANPyO呈小颗粒状;由图2(b)可见,用结晶包覆法制备的样品2,长棒状的ANPyO晶体颗粒比较均匀致密地粘附在RDX颗粒的表面上,RDX被ANPyO包覆的程度比样品1好。由此可见,工艺方法直接影响ANPyO对RDX的包覆程度,这是ANPyO与RDX表面作用不相同所致,对混合炸药的感度性能会产生影响。

2.2 粒径和粒径分布

用激光粒度仪分别对ANPyO、RDX和样品1~样品3进行粒度分析,其中,样品1和样品2的粒度分布如图3所示,ANPyO、RDX和3种样品的粒径

相关参数比较见表2。

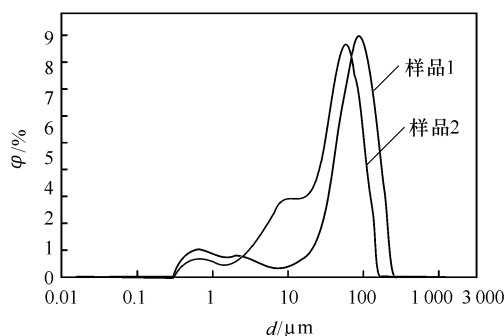


图3 样品1和样品2的粒径分布

Fig. 3 Particle size distributions of the sample 1 and sample 2

表2 RDX、ANPyO和3种样品的粒径参数

Table 2 Comparison of particle size parameters of RDX, ANPyO and the three samples

样品	$D_{v,0.1}/\mu\text{m}$	$D_{v,0.5}/\mu\text{m}$	$D_{v,0.9}/\mu\text{m}$	$D_{4,3}/\mu\text{m}$	$SSA/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
RDX	27.174	99.792	215.548	112.482	0.238
ANPyO	1.900	10.573	48.569	20.186	1.170
1	8.087	49.546	130.774	60.744	0.523
2	2.083	69.073	146.390	73.901	0.715
3	4.720	39.280	93.708	44.222	0.998

注: $D_{v,0.1}$ 为10%通过粒径; $D_{v,0.5}$ 为平均粒径或50%通过粒径; $D_{v,0.9}$ 为90%通过粒径; $D_{4,3}$ 为体积平均粒径; SSA 为比表面积。

由表2和图3可知,样品1~样品3的平均粒径测试结果 $D_{v,0.5}$ 分别为49.546、49.073和39.280 μm ,均在RDX的平均粒径(99.792 μm)和ANPyO的平均粒径(10.573 μm)之间。 $D_{v,0.1}$ 、 $D_{v,0.9}$ 等其他参数也符合这一规律。样品1的粒径主要分布在0.3~200 μm ,粒径为双峰分布,峰值分别出现在0.6和90 μm 左右,其中90 μm 处的峰为主峰(见图3),大于和小于10 μm 的颗粒分布比较集中,说明样品1颗粒混合不均匀;样品2的粒径主要分布在0.4~150 μm ,粒径也为双峰分布,峰值分别出现在0.7和60 μm 附近(见图3),样品2的粒径分布比较连续且有梯度,说明混合程度比较均匀;样品3和样品2的制备方法相同,粒径分布曲线的形状相似,粒径主要分布在0.3~180 μm ,主峰位于85 μm 附近。单质ANPyO和RDX的粒度分布均为单峰分布,峰值分别出现在32和120 μm 处。用比表面积与孔隙度分析仪多点法测得的样品比表面积分别为0.523、0.715和0.998 m^2/g 。

粒度和粒度分布是表征炸药颗粒大小和分布情况的重要参量,调节炸药组分的粒度及其粒度分布能够明显改善炸药及其混合炸药的安全性能^[8],而且颗粒度的大小及其分布的均匀性对混合炸药的能

量输出也有着重要的影响。通过样品粒度测试可知,以两种单质炸药组成的混合炸药样品能够调节大粒径RDX和小粒径ANPyO的粒径及其分布,3种样品的粒径均在RDX和ANPyO的粒径之间。但是,结晶包覆法从ANPyO结晶开始就进行两相结合,两相之间结合紧密程度以及粒子之间的分解和扩散速度是直接混合法无法达到的。

2.3 热性能

对RDX和样品1、样品2分别进行TG/DSC分析,升温速率10K/min, TG谱图见图4, DSC谱图见图5。

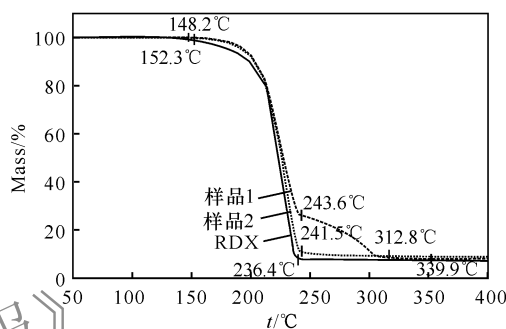


图4 RDX、样品1和样品2的TG曲线($\beta=10\text{K}/\text{min}$)

Fig. 4 TG curves of RDX and the samples 1 and 2 at a heating rate of $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

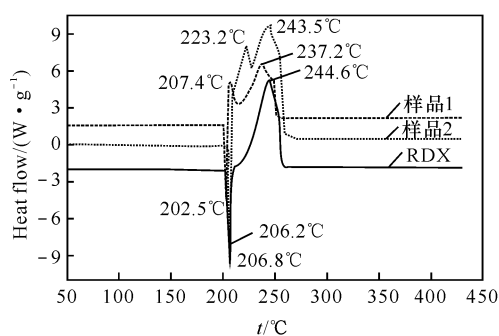


图5 RDX和混合炸药的DSC曲线($\beta=10\text{K}/\text{min}$)

Fig. 5 DSC curves of RDX and the samples 1 and 2 at a heating rate of $10\text{K}/\text{min}$

从图4可知,在TG曲线上,RDX热失重开始温度为152.3°C,结束温度为236.4°C,热失重率为91.7%;样品1和样品2均在148.2°C附近开始分解,在开始分解的前部分与RDX的TG曲线趋势基本一致,可以认为这部分的分解机理属于同一类型。但样品1在分解的后部分(243.6°C)开始出现明显的二次分解过程,直到312.8°C分解过程基本完成;而样品2在241.5°C才开始二次分解过程,并且分解过程不显著,到339.9°C分解过程基本结束。样品1热分解有两个明显的分解过程,说明ANPyO和RDX没有充分结合,仅仅是两种成分掺杂的物理过程;样

品 2 也有两个分解过程,但后一个分解过程不明显,说明两种成分是充分包覆结合的重结晶过程。但是,两种样品的分解深度与 RDX 的基本相当,说明 ANPyO 没有明显影响 RDX 的热分解程度。

从图 5 和表 3 可知,在 DSC 曲线上,样品 1 和样品 2 分别在 202.5、206.8℃ 附近有熔化吸热过程,均出现两个分解放热峰,样品 1 的两个分解放热峰值(207.4 和 237.2℃)均比样品 2(223.2 和 243.5℃)的低。RDX 也是先吸热熔化,然后分解放热,但只有一

个分解放热峰,吸热峰值温度为 206.5℃,放热峰值温度为 244.6℃。样品的分解分为两个过程:前一个过程是 RDX 分解;后一个过程是 ANPyO 分解。样品 2 的两个放热峰均比样品 1 要滞后,都低于 RDX 的放热峰。说明样品 2 的热稳定性要优于样品 1,但是,混合炸药样品的热稳定性均低于单质 RDX。混合炸药样品 1 和样品 2 的分解热(2260.2 和 3187.5 J/g)要显著高于单质 RDX(1445.8 J/g),这是 ANPyO 分解释放大量的热量所致。

表 3 RDX 和 ANPyO/RDX 混合炸药的熔融焓、分解焓和峰值温度

Table 3 Melting enthalpies, decomposition enthalpies and peak temperatures of RDX and ANPyO/RDX composite

样品	$T_0/^\circ\text{C}$	$-\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_{01}/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_1/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$
RDX	203.3	-123.6	206.2	213.4	1445.8	244.6		
1	204.9	-94.5	202.5	208.3	1127.7	207.4	1532.5	237.2
2	201.2	-89.6	206.8	202.5	1358.3	223.2	1829.2	243.5

注: T_0 为熔融峰的开始分解温度; $-\Delta H$ 为熔融焓; T_p 为熔融峰的峰值温度; T_{01} 为分解峰的开始分解温度; ΔH 、 ΔH_1 为分解焓; T_{p1} 、 T_{p2} 为分解峰的峰值温度。

2.4 安全和爆轰性能

ANPyO、RDX 和混合炸药的机械感度及爆速测试结果见表 4,其中 P_1 为撞击感度, P_2 为摩擦感度。

表 4 ANPyO、RDX 和混合炸药的机械感度及爆速

Table 4 Mechanical sensitivity and detonation velocity of ANPyO, RDX and samples 1, 2 and 3

样品	$P_1/\%$	$P_2/\%$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$D/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
ANPyO	12	20	1.70	7294
RDX	84	72	1.74	8386
1	72	60	1.72	7915
2	48	36	1.73	8142
3	40	30	1.73	7804

由表 4 可知,样品 1~样品 3 的机械感度均比 RDX 低,高于 ANPyO。虽然样品 1 与样品 2 的组成相同,但是,样品 1 的机械感度高于样品 2,说明结晶包覆的工艺方法在降低感度方面要优于机械混合法。同时随着 ANPyO 含量的增加,机械感度下降,并且 ANPyO 加入量越多降感效果越显著。当装药密度为 1.73 g/cm³ 左右时,制备样品的爆速为 8000 m/s 左右,爆速比 ANPyO 有显著的提高,略低于 RDX,制备样品的装药密度也有所提高。

由表 1 结果可以看出,结晶包覆法制备的样品感度比 RDX 显著降低,这是 ANPyO 晶体在 RDX 颗粒表面的附着所致。ANPyO 晶体吸附在 RDX 表面属于不完全点附着,在撞击和摩擦作用下,减少了感度较高的 RDX 相互接触的机会,相对增加了感度较低的 ANPyO 接触的机会,在外力作用下减少了热

点形成的几率,所以表现为感度降低^[9]。小颗粒的 ANPyO 与大颗粒的 RDX 组成的混合炸药是非均相炸药,其爆轰机理属于非均相爆轰,爆炸反应完成的时间及反应进行的完全程度受到颗粒度的大小及其分布均匀性的影响,并且对混合炸药的装药密度和爆轰参数也有明显影响。

3 结 论

(1) 用结晶包覆法制备的样品,ANPyO 对 RDX 包覆得更完整,粒径分布更均匀,平均粒径均位于 ANPyO 和 RDX 之间,撞击和摩擦感度显著下降,机械感度均比 RDX 低。

(2) 混合炸药的分解峰值温度比 RDX 略有降低,但是其分解程度几乎没有变化,分解热均比 RDX 显著增大。机械混合法制备的混合炸药比结晶包覆法制备的混合炸药的分解峰值温度低。

参考文献:

- [1] 徐容,田野,刘春. TATB 对 CL-20 降感研究[J]. 含能材料,2003,11(4):219-221.
XU Rong, TIAN Ye, LIU Chun. Study on the desensitization of CL-20 with TATB [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2003,11(4):219-221.
- [2] Hofmann H, Rudolf K. Process for the production of a pressed insensitive explosive mixture; US, 0216822A1 [P]. 2004.

(下转第 18 页)

价值。

3 结 论

(1) 加入铝粉后会降低RDX 的爆压和爆速。当铝粉的质量分数为0~40%时,RDX 基含铝炸药的爆压和爆速随着铝含量的增加呈线性减小。

(2) 拟合出RDX 基含铝炸药(铝粉质量分数为0~40%)爆压-铝含量、爆速-铝含量的关系曲线,并得出其曲线方程为 $p=23.392-0.0807x(0\leq x\leq 40)$ 、 $D=8.3296-0.01325x(0\leq x\leq 40)$,根据这两个方程可以计算RDX 基含铝炸药(铝粉质量分数在0~40%)的爆压和爆速值。

(3) 根据试验测得的爆压和爆速值,计算出RDX 基含铝炸药(铝粉质量分数为0~40%)所对应的 $p_{C-J}=A(x)\rho_0 D^2$ 中的 $A(x)$ 值,拟合出 $A(x)$ 值与铝含量的关系式,得出RDX 基含铝炸药爆压和爆速的关系式为:

$$p_{C-J}=(0.20422-7.8\times 10^{-4}x)\rho_0 D^2$$

(铝粉质量分数为0~40%)

参考文献:

- [1] 孙业斌,惠君明,曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京:兵器工业出版社,1995.
- [2] 张宝平,张庆明,黄风雷,等. 爆轰物理学[M]. 北京:兵器工业出版社,2001.
- [3] 孙承炜,卫玉章,周之奎. 应用爆轰物理[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
- [4] 王玉玲,肖秀友,王效廉. 含铝炸药爆轰特性研究现状[J]. 飞航导弹,2006(1):52-54.
WANG Yu-ling, XIAO Xiu-you, WANG Xiao-lian. Detonation characteristic of aluminized explosive-a review[J]. Winged Missiles Journal,2006(1):52-54.
- [5] Price D. Aluminized organic explosives, AD-745725 [R]. Springfield:NTIS,1972.
- [6] 郑孟菊,俞统昌,张银亮. 炸药的性能与测试技术[M]. 北京:兵器工业出版社,1990.
- [7] 严楠,韩秀凤,蔡瑞娇. 锰铜压阻法测量雷管输出压力波形分析[J]. 含能材料,2002,12(5):257-263.
YAN Nan, HAN Xiu-feng, CAI Rui-jiao. Analysis on the waveforms of detonator output measured with manganin piezoresistance method [J]. Energetic Materials, 2002,12(5):257-263.
- [3] Ritter H, Licht H. Review of energetic materials synthesis[J]. J Heterocycl Chem, 1995,32:585-590.
- [4] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R. et al. A review of energetic materials synthesis [J]. Thermochimica Acta, 2002,384(1):187-204.
- [5] 成健,姚其正,周新利,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. 有机化学,2008,28(11):1943-1947.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2008,28(11):1943-1947.
- [6] Anderson K L, Merwin L H. Int. ^{15}N chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-oxides[J]. J Mol Sci, 2002,3:858-872.
- [7] Licht H H. Performance and sensitivity of explosives [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2002,25(3):126-132.
- [8] 宋小兰,郭效德,张景林,等. 粒度及粒度分布对硝铵类炸药及其混合炸药安全性能的影响[J]. 火工品,2007(3):17-20.
SONG Xiao-lan, GUO Xiao-de, ZHANG Jing-lin, et al. Dependence of size and size distribution on safety performance of nitroamine explosives and the multi-component explosives [J]. Initiators and Pyrotechnics, 2007(3):17-20.
- [9] 南海,王晓峰. DADE 及其混合炸药的机械感度[J]. 火炸药学报,2006,29(1):23-25.
NAN Hai, WANG Xiao-feng. Mechanical sensitivity of DADE and the composite explosive containing DADE [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2006, 29(1):23-25.

(上接第14页)