

1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷 对硝化棉的溶塑作用

杨建兴, 崔鹏腾, 贾永杰, 严文荣, 张 阔, 任 黎

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:采用双滚筒炼胶压延机、扫描电镜、材料试验机等试验对比分析了叠氮硝胺发射药和双基发射药无溶剂法制备的工艺性能、发射药内部形貌、发射药静态力学性能等。结果表明,对于含氮量(质量分数)分别为 12.6%、13.0%的高氮量硝化棉,叠氮硝胺发射药比双基发射药的压延塑化温度、塑化遍数、成型压力均较低。1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)对高氮量硝化棉能充分塑化均匀,高、低、常温力学性能优,说明 DIANP 对高含氮量硝化棉的溶塑能力优于 NG,使发射药具有较好的柔韧性,改善了发射药的低温力学性能。

关键词:应用化学;含能增塑剂;1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷 DIANP;溶塑作用;硝化棉;发射药

中图分类号:TJ55; TQ562⁺.21

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)02-0084-03

Plastication of 1,5-Diazido-3-nitrazapentane on Nitrocellulose

YANG Jian-xing, CUI Peng-teng, JIA Yong-jie, YAN Wen-rong, ZHANG Kuo, REN Li

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

Abstract: The processing characteristics, microstructures and mechanical properties of the azide nitramine gun propellant and double-base gun propellant which were both prepared with a method free of volatile solvent were studied by means of a two roller calendar, SEM and tensile strength tester. The results indicate that the rolling and plasticizing temperature, plasticizing times and molding pressure of the azide nitramine gun propellant for the high nitrogen contents(12.6%, 13.0%) of NC are lower than those of the double-base gun propellant. DIANP(1,5-Diazido-3-nitrazapentane) can efficiently plasticize the high nitrogen content of NC, the mechanical properties of the gun propellant with DIANP are excellent within a wide range of temperature. The plastication of DIANP on the high nitrogen content of NC is better than that of NG, this can contribute to the gun propellant with a satisfied flexibility and an improved low temperature mechanical properties.

Key words: applied chemistry;energetic plasticizers;DIANP;plastication;NC;propellant

引 言

在发射药配方中含能增塑剂不仅能提高发射药的能源性能、力学性能,对工艺性能也具有重要影响^[1-2]。Flanagan 等人^[3-4]合成了 1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷(DIANP)并用作含能增塑剂。研究表明^[5],DIANP 具有高能、低燃温、燃气相对分子质量小、产气量大等优点。由于其凝固点低、感度低、挥发性小、热稳定性好、与火炸药常用组分尤其是 NC 的相容性良好,被广泛应用于发射药、推进剂

中^[6-11],是一种具有应用前景的新型含能增塑剂。研究增塑剂对硝化棉的溶塑作用,对发射药及推进剂制备工艺参数的确定、力学性能的研究及其应用具有重要意义。但目前关于 DIANP 对硝化棉的溶塑能力研究报道较少。

本研究通过比较以 DIANP 为增塑剂的叠氮硝胺发射药及以 NG 为增塑剂的双基发射药无溶剂法制备工艺参数、发射药内部形貌、发射药力学性能等试验数据,分析了 DIANP 对硝化棉的溶塑作用,为 DIANP 的推广应用及叠氮硝胺发射药工艺参数的确定提供基础数据。

收稿日期:2010-08-25; **修回日期:**2010-12-27

基金项目:国家重大基础研究项目

作者简介:杨建兴(1978-),男,工程师,从事发射药技术研究。

1 实 验

1.1 材料及仪器

硝化棉、双基吸收药, 四川泸州化工厂; DI-ANP, 西安近代化学研究所。

XK-160A 型双滚筒炼胶机, 上海轻工机械技术研究所; ZJB-30 型油压机, 天津市第二锻压机床厂; JSM6380LV 型扫描电镜, 日本电子(Jeol)公司; 摆锤式冲击试验机, 中原红星机械厂; INSTRON 4505 材料试验机, 美国 INSTRON 公司。

1.2 配方及试样的制备

设计了 DAA、DAB 及 SB 3 种发射药, 其溶棉质量比相同, NC 的质量分数为 60.5%, 增塑剂质量分数为 35.0%。DAA、DAB 是以 NC 为黏结剂、DIANP 为增塑剂的叠氮硝酸胺发射药, DAA 发射药中硝化棉的含氮量为 13.0%, DAB 发射药中硝化棉含氮量为 12.6%; SB 是以 NC 为黏结剂、NG 为增塑剂的传统双基发射药, 硝化棉含氮量为 12.6%。

采用无溶剂法成型工艺, 将吸收好的药料在炼胶机上保温压延塑化成药片, 造粒后置入带有特制药模的药缸中, 用油压机压制出单孔管状药, 分别切成长度为 60 mm 及长径比为 1:1 的试样。

1.3 测试方法

用刀片沿试样压伸方向切开, 通过扫描电镜观察其切面, 对其内部微结构进行分析。

按照 GJB-770B-2005 方法 417.1 及方法 415.1 分别测试 3 种发射药的抗冲击强度、抗压强度。试验温度: 高温(50℃±2℃)、常温(20℃±2℃)、低温(-40℃±2℃); 保温时间 1 h。

2 结果与讨论

2.1 无溶剂法压延及压伸塑化工艺参数

3 种发射药的压延及压伸成型工艺参数见表 1。

表 1 压延及压伸成型工艺参数

Table 1 The technologic parameters of calendaring and charge of extrude

Propellant	$t_1/^\circ\text{C}$	n	$t_2/^\circ\text{C}$	p/MPa
DAA	75~80	24	80~85	15.0
DAB	70~75	24	75~80	13.8
SB	80~85	27	85~90	25.8

注: t_1 为压延保温水温度; n 为光辊压延塑化遍数; t_2 为压伸保温水温度; p 为压伸成型出药压力。

在压延及压伸过程中, 药料发生流动、形变。

表 1 数据显示, 与 SB 发射药相比, DAA、DAB 发射药的压延塑化温度、塑化次数、压伸保温水温度及成型压力均较低。

增塑剂对硝化棉的溶塑能力反应在药料的流变性能上就是表观黏度的大小。表观黏度小, 药料的流动性好, 增塑剂对硝化棉的溶塑能力强^[1]。双基火药的流变特性是下列因素的函数^[1]:

$$\eta = F(\gamma, T, t, p, c, \dots)$$

式中: η 为表观黏度; γ 为剪切应力; T 为温度; t 为时间; p 为压力; c 为硝化棉溶液的浓度。

由此可见, 双基火药的流变特性主要受温度、压力、压力作用时间及火药成分(含能增塑剂性能及硝化棉含氮量)等因素的影响。提高温度可使硝化棉大分子链段的运动速度增加, 分子的柔顺性也增加, 流变性能变好; 压力对药料物理状态的变化也有很大影响, 随压力的增加, 药料的粘流温度也逐渐下降; 压力作用在物料上的持续时间对物料形变特征也有很大影响, 压力作用的持续时间越长越易使分子链发生运动, 易出现塑性流动; 对硝化棉溶塑能力好的增塑剂可减弱硝化棉大分子间的作用力, 愈有利于分子间的滑动而导致流动。

由此可得出, 与 SB 发射药相比, DAA、DAB 发射药的表观黏度小, 药料的流动性好。说明 DIANP 对高氮量硝化棉的溶塑能力优于 NG, DIANP 作为含能增塑剂加入到发射药中能够改善硝化棉的溶解性能, 有利于药料的塑化成型。

2.2 发射药的内部形貌

用电子显微镜观察 DAA、DAB、SB 3 种发射药样品的内部形貌图(放大 2000 倍)。

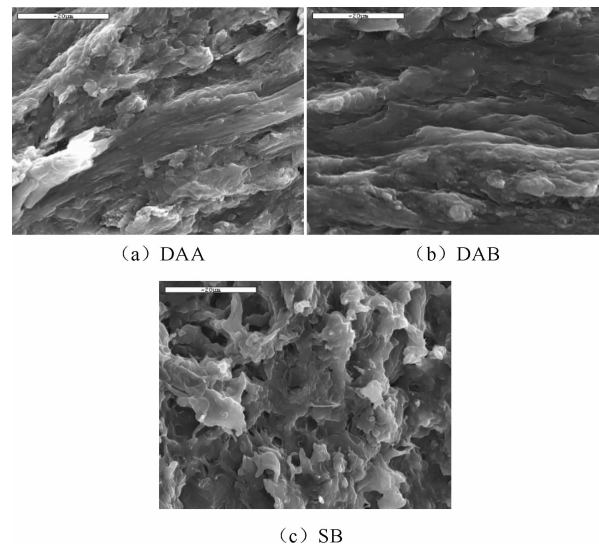


图 1 发射药 SEM 图片

Fig. 1 SEM photographs of gun propellants

由图 1 可见, DAA、DAB 样品结构均匀、密实, 硝化棉大分子与含能增塑剂充分塑化成均匀分布的均相物料体系; SB 样品在显微镜下仍能观察到杂乱无章和凹凸不平的硝化棉原纤维的痕迹, NG 不能充分溶解塑化硝化棉大分子。表明 DIANP 对高含氮量硝化棉有较好的溶解和塑化能力。

2.3 3 种发射药的力学性能

抗冲击强度、抗压强度及压缩率是用来度量材料在高速冲击及挤压状态下的韧性或塑性^[12], 是考核发射药静态力学性能的主要数据, 可通过对比发射药的力学性能来分析 DIANP 对 NC 的溶塑能力。3 种发射药静态力学性能数据见表 2, 应力—应变曲线见图 2。

表 2 发射药静态力学性能

Table 2 The static mechanical properties of gun propellant

Propellant	$t/^\circ\text{C}$	σ_m/MPa	$\epsilon_m/\%$	$\alpha_k/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
DAA	-40	92.1	56.4	7.67
DAA	20	17.4	57.1	49.5
DAA	50	5.4	59.3	No break
DAB	-40	93.5	53.9	12.3
DAB	20	23.5	58.6	52.4
DAB	50	4.4	58.9	No break
SB	-40	94.9	23.0	6.81
SB	20	29.0	45.1	25.8
SB	50	13.3	43.8	29.3

注: σ_m 为抗压强度; ϵ_m 为压缩率; α_k 为抗冲击强度。

表 2 及图 2 数据显示, 在高、低、常温相同温度条件下, 与 SB 发射药相比, DAA、DAB 发射药的抗冲击强度高, 抗压强度应力小、应变量大; 图 2(c) 显示, DAA、DAB 发射药在低温下, 压缩应变达到 50% 以上, 塑性及韧性较好, 在低温下 (-40°C) SB 发射药的韧性急剧下降, 存在严重的脆变现象。说明 DIANP 作为含能增塑剂, 提高了发射药的塑性及韧性, 特别是低温力学性能。

硝化纤维素是刚性线性大分子, 玻璃化温度较高, 常温下处于玻璃态, 增塑剂能降低黏结剂的玻璃化温度, 增加其塑性和改善加工及力学性能。根据自由体积理论, 含增塑剂的聚合物的玻璃化转变温度与增塑剂的凝固点有关。用 NG 作为单一含能增塑剂的双基火药, 常温下的力学性能较好, 然而在低温下 (-40°C), 其韧性急剧下降, 存在严重的脆变现象, 一般是其凝固点较高, 结晶的百分数也较高的缘故^[1]。DIANP 的凝固点 (-7°C)^[7-9] 低于 NG (13.2°C)^[13], 且对 NC 有较强的溶塑能力, 作为

含能增塑剂能降低发射药的玻璃化温度, 提高低温韧性, 改善发射药的低温力学性能。

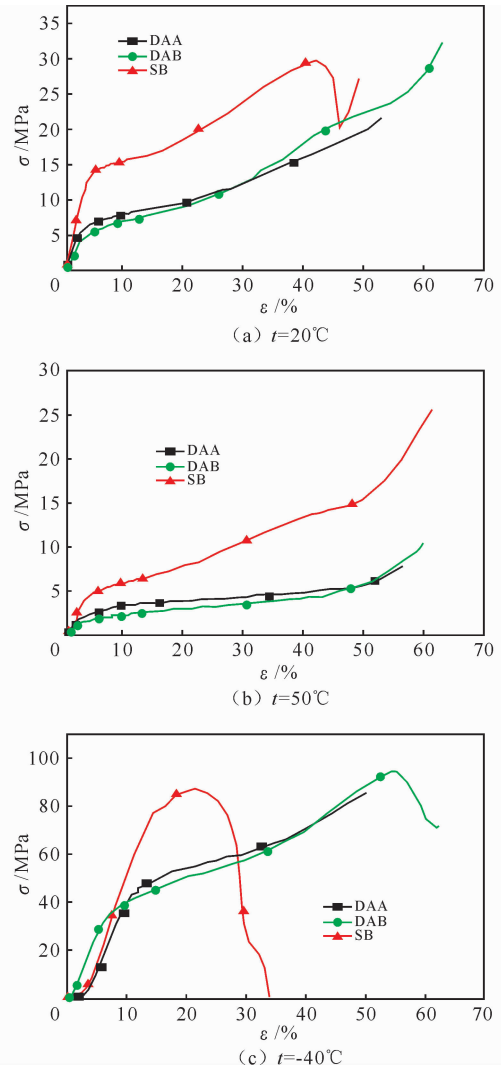


图 2 不同温度下 3 种发射药的应力—应变曲线
Fig. 2 The stress-strain curves of gun propellants at different temperatures

3 结 论

(1) DIANP 对高含氮量硝化棉的溶塑能力优于 NG, DIANP 作为含能增塑剂可改善发射药高含氮量硝化棉的溶解性能, 有利于药料的塑化成型。

(2) DIANP 对硝化棉的溶塑能力强, 凝固点低, 可提高发射药的塑性及韧性, 有利于改善发射药的低温力学性能。

参考文献:

- [1] 张续柱. 双基火药[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.

(下转第 90 页)

- [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(1): 203-207.
- [5] 高大元, 何松伟, 韩勇, 等. GL920 炸药加速老化模拟[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(3): 58-60.
GUO Da-yuan, HE Song-wei, HAN Yong, et al. Numerical modeling on the accelerated aging of GI-920 explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(3): 58-60.
- [6] 涂小珍, 严楠, 华琦, 等. 电点火头药剂贮存失效的组分分析[J]. *含能材料*, 2004(6): 346-348.
Tu Xiao-zhen, Yan Nan, Hua Qi, et al. Composition analysis on deterioration of electric match charge in storage[J]. *Energetic materials*, 2004(6): 346-348.
- [7] 陈健, 王晶禹, 白春华, 等. ϵ -HNIW 基传爆药的制备与表征[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 56-59.
CHEN Jian, WANG Jing-yu, BAI Chun-hua, et al. Preparation and characterization of ϵ -HNIN booster explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(4): 56-59.
- [8] 周彬, 徐振相, 秦志春, 等. 瞬态脉冲试验中热参数与电火工品发火性能的关系[J]. *火工品*, 2001(4): 12-15.
ZHOU Bin, XU Zhen-xiang, QIN Zhi-chun. Relation between thermal parameters and firing properties in transient pulse test[J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 2001(4): 12-15.
- [9] 朱艳辉, 高俊国, 张倩, 等. 含金属粉末点火药的吸湿性研究[J]. *爆破器材*, 2007(4): 15-17.
ZHU Yan-hui, GAO Jun-guo, ZHANG Qian, et al. The study on hygroscopicity of ignition composition including metals[J]. *Explosive Materials*, 2007(4): 15-17.
- [10] 朱艳辉, 高俊国, 田春雷. 一种高能点火药吸湿性研究[J]. *军械工程学院学报*, 2007(2): 55-57.
ZHU Yan-hui, GAO Jun-guo, TIAN Chun-lei. Hygroscopicity research of one high-energy ignition composition[J]. *Journal of Ordnance Engineering College*, 2007(2): 55-57.
- (上接第 86 页)
- [2] 刘继华. *火物理化学性能*[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997.
- [3] Flanagan J E. 1,5-Diazido-3-nitrazapentane and method of preparation thereof; US, 5013856[P]. 1991.
- [4] Flanagan J E. 1,3-Diazido-2-nitrazapropane; US, 40851231[P]. 1978.
- [5] Simmons R L. Azido nitramine; US, 4450110[P]. 1984.
- [6] 魏学涛, 卿辉, 崔鹏腾, 等. 叠氮硝胺发射药燃烧性能调控技术[J]. *火炸药学报*, 2004, 27(4): 46-49.
WEI Xue-tao, QING Hui, CUI Peng-Teng, et al. Adjustment on the burning behaviors of the propellant containing diazidopenane[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2004, 27(4): 46-49.
- [7] 姬月萍, 兰英, 李普瑞, 等. 1,5-二叠氨基-3-硝基氮杂戊烷的合成及表征[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(3): 44-46.
JI Yue-ping, LAN Ying, LI Pu-rui, et al. Synthesis and characterization of 1,5-diazido-3-nitrazapentane (DIANP)[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(3): 44-46.
- [8] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4): 47-51.
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [9] 丁锋, 兰英, 汪伟, 等. 1,5-二叠氨基-3-硝基-3-氮杂戊烷(DIANP)的性能及应用[C]//2005年中国兵工学会青年学术年会暨陕西省兵工学会第八届青年学术交流会. 西安: 陕西省兵工学会, 2005: 129-131.
- [10] Flanagan J E. Azido compounds; US, 4141910[P]. 1979.
- [11] 汪伟, 丁峰, 梁忆, 等. DIANP 纯度标准物质的制备及表征[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(5): 52-55.
WANG Wei, DING Feng, LIANG Yi, et al. Preparation and characterization of DIANP certified reference material[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2010, 33(5): 52-55.
- [12] 北京大学化学系高分子化学教研室. *高分子物理实验*[M]. 北京: 北京大学出版社, 1983.
- [13] 徐大新. *火炸药手册*[M]. 西安: 第五机械工业部第二〇四研究所, 1972.