

文章编号: 1006-9941(2001)02-0049-04

新型起爆药 GTX 的制备工艺与性能研究

张志刚, 张建国, 张同来, 杨永明

(北京理工大学机电工程学院, 北京 100081)

摘要: 研究了高氯酸三碳酰肼合锌(III)(GTX)的反应原理和制备工艺, 提出了优化工艺条件, 测定了 GTX 的摩擦感度、撞击感度和 DSC 热分析曲线。

关键词: 高氯酸三碳酰肼合锌(III)(GTX); 制备; 性能

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

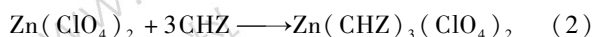
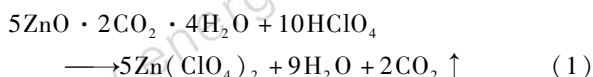
1 引言

含能配合物类起爆药具有制备工艺简单、高能、钝感等优点, 是起爆药的发展方向之一。碳酰肼是肼的衍生物, 分子中有多个带孤对电子对的原子, 它的四个 N 原子和羰基 O 原子都可以作为配位原子与金属离子配位成键, 是一种性能优良的含能配体^[1]。国内外科技工作者在这方面作了大量的研究, 俄罗斯门捷列夫化工大学 Sinditskii 等人研究了不同中心离子和爆炸性的有机酸根、强氧化性无机酸根等外界离子的碳酰肼配合物。结果表明, 碳酰肼(CHZ)与高氯酸盐配位形成的配合物具有良好的晶形和爆炸性能, 是一类性能优越的起爆药^[2-6]。我们用碳酰肼与高氯酸锌配位制备了 GTX, 对制备工艺进行了优化、并对其爆炸性能及热分解进行了研究。

2 反应原理

反应分两步进行: 首先将碱式碳酸锌与高氯酸反应制备高氯酸锌, 高氯酸锌溶液与碳酰肼发生配位反应生成 GTX。

其反应方程式如下:



3 制备工艺

(1) 高氯酸锌溶液的制备: 称取计量比的碱式碳酸锌放入烧杯中, 加入一定量蒸馏水, 在搅拌下缓慢滴加计量比的高氯酸(70%、 $1.673 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$), 此时有大量气泡产生, 控制加料速度, 以免造成喷料伤人。滴加完毕后, 将反应液稍稍加热, 使反应完全并排净生成的二氧化碳气体。然后, 过滤反应液, 将滤液倒入容量瓶中, 加水稀释到所需浓度即可。

(2) 碳酰肼溶液的配制: 称取计量比的碳酰肼溶于一定量的蒸馏水中, 待完全溶解后, 将溶液过滤, 并用高氯酸将溶液的 pH 值调至 6。

(3) 将碳酰肼溶液放入特制的反应器中作为反应底液, 加热至一定温度后, 一次性加入部分高氯酸锌溶液, 恒温反应 10 min 后再将其余部分高氯酸锌溶液缓缓滴加入反应器继续反应, 滴加完毕后再保温 10 min。

(4) 反应结束后, 自然降至室温, 析出白色晶体, 出料, 用蒸馏水洗涤二次, 无水乙醇洗涤一次, 抽滤、烘干。产品外观呈白色、棱柱状晶体。产率为 80% ~ 90%。

4 工艺条件的研究

4.1 反应温度的选择

根据晶体成长理论^[7], 反应温度高可使溶液的过饱和度相对变小, 因而有利于得到大晶体。但是反应温度太高, 能源消耗大, 生产周期长, 而且增加了生产过程中的危险性^[4]。我们进行了不同反应温度时的制备实验, 结果表明, 从产品得率和晶形分析可知: 反应温度应控制在 55 ~ 65 °C。

4.2 搅拌速度的选择

在制备过程中, 搅拌速度对产品的晶形影响较大,

收稿日期: 2000-11-13; 修回日期: 2001-03-26

作者简介: 张志刚(1976-), 男, 在读硕士, 主要从事新型含能配合物技术的研究工作。

搅拌太慢,不能达到充分分散的目的,生成的晶体会粘在一起形成聚晶,搅拌太快,会打碎生成的晶体,得到较多的细晶。试验结果表明,在 $150 \sim 250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的搅拌速度下得到的晶形较好。

4.3 料液浓度的选择

为了得到晶形良好的产品,在结晶过程中不宜使溶液的过饱和度太大,可以通过稀释反应液来降低溶液的过饱和度,但是如果溶液的浓度太低,会降低产率,我们做了不同料液浓度时的制备实验,结果表明,底液 CHZ 的浓度以 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜,高氯酸锌的最佳浓度范围在 $0.8 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

4.4 加料方式及滴加时间的选择

一次性加料所得晶形不好,全部滴加所需时间又太长,故采用两次加料的方式,即先加一部分料液反应,10 min 后再滴加另一部分料液。滴加速度越慢,溶液的过饱和度越小,有利于得到较好的晶形,但是滴加太慢,则会加长反应周期,增加生产成本,经过多次实验发现,第一次加入 30% 料液比较合适,余下料液滴加速度控制在 $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。

4.5 反应液 pH 值的选择

由于 CHZ 水溶液的 pH 值在 7~8,但该配位反应宜在弱酸性条件下进行,因此向 CHZ 溶液中加入少许高氯酸来调节其 pH 值在 5~6。

4.6 正交实验

为了得到最佳制备工艺,我们安排了正交实验来确定各参数的优化值。经过大量的探索实验,我们发现,在上述影响因素中,反应温度、高氯酸锌浓度、滴加时间和搅拌速度对产品的得率和晶形影响较大,而底液的浓度和 pH 值的影响则不显著,因此,本实验选择了反应温度、高氯酸锌浓度、滴加时间和搅拌速度四个因素,每一个因素都考查三个水平,(以 10 g 投料量为例),因素及水平变化的选择情况如表 1 所示。

表 1 实验因素及水平表

Table 1 Experiment factors and levels

	A	B	C	D
水平	反应温度 /°C	Zn(ClO ₄) ₂ 体积 /ml	搅拌速度 /r · min ⁻¹	滴加时间 /min
1	55	35	150	30
2	60	42.5	200	35
3	65	50	250	40

选用 L₉(3⁴) 正交表进行实验^[8],并对晶形指标按十分制进行量化处理。正交表与实验结果如表 2 所示。

表 2 正交实验结果

Table 2 Result of optimization experiments

试验号	A	B	C	D	试验结果		
	1	2	3	4	产率/%	晶形	
1	1	1	1	1	82.2	4	
2	1	2	2	2	79.2	3	
3	1	3	3	3	74.0	6	
4	2	1	2	3	83.4	3	
5	2	2	3	1	87.6	5	
6	2	3	1	2	81.0	4	
7	3	1	3	2	69.0	7	
8	3	2	1	3	93.7	3	
9	3	3	2	1	80.0	7	
产率	k ₁	7.85	7.82	8.56	8.33	Σ = 730.1	42
	k ₂	8.40	8.63	8.09	7.64		
	k ₃	8.09	7.83	7.69	8.37		
	R	0.55	0.81	0.87	0.73		
晶形	k ₁	4.33	4.67	4.33	5.33		
	k ₂	4.00	3.67	3.67	3.67		
	k ₃	5.66	5.67	6.00	4.00		
	R	1.66	2.00	2.33	1.66		

正交实验结果表明,考虑产率时,最佳工艺是 C₁B₂D₃A₂,考虑晶形时,最佳工艺是 C₃B₃D₁A₃。由于二者不一致,我们又做了两次实验直接比较它们的结果,如表 3 所示。

表 3 比较实验

Table 3 Comparing experiment

实验条件	晶形	产率	假密度
		/%	/g · cm ⁻³
C ₁ B ₂ D ₃ A ₂	柱状晶体,粘结、有碎粒	87.4	0.70
C ₃ B ₃ D ₁ A ₃	短柱状晶体,大小较均匀	86.6	0.78

由试验结果得知,上述试验条件对产率影响并不是很大,主要影响产品晶形和假密度。所以,在优化产率和晶形的工艺条件不一致时,以晶形优化条件为主。经大量探索试验及正交试验得出制备 GTX 的最佳制备工艺条件为 C₃B₃D₁A₃。

4.7 优化工艺条件

准确称取 2.72 g 5ZnO · 2CO₂ · 4H₂O 放入烧杯中,加入一定量蒸馏水,在搅拌下缓慢滴加 3.43 ml 高氯酸,并不断搅拌使之充分反应,待无气泡产生为止,过滤后得无色透明溶液 Zn(ClO₄)₂,稀释至 50 ml 待用;将 5.89 g CHZ 溶于 35 ml 水中,再加入 1 ml 高氯酸,pH ≈ 6,作为底液。

将 CHZ 溶液加入化合器中,水浴温度为 65 ℃,搅拌速度为 250 r · min⁻¹,一次性加入已预热至 65 ℃ 的高氯酸锌溶液 15 ml,反应 10 min 后,再缓缓滴加其余 35 ml 高氯酸锌溶液,滴加时间控制在 30 min 左右,滴加完毕再保温 10 min,再在搅拌条件下降至室温即可出料,分别用蒸馏水、无水乙醇各洗涤一次,用布氏漏斗进行抽滤,得白色、棱柱状晶体,然后置于烘箱中在 50 ~ 60 ℃ 下干燥 4 ~ 6 h,干后产品假密度为 0.8 g · cm⁻³ 左右,得率约为 85%。

5 性能研究

5.1 摩擦感度测试

按照 WJ1871 - 89 的规定^[9],利用 MGY - 1 摆式摩擦感度仪对 GTX 药剂进行摩擦感度测试。选用摆角 70°、表压 1.23 MPa 的条件进行测试,每组测试 25 发样品,计算发火百分数。两组测试结果分别为 32%, 36%, 平均值为 34%。

测试结果表明,GTX 的摩擦感度很低,低于目前大量使用的二硝基重氮酚(DDNP)起爆药的摩擦感度,而高于猛炸药 PETN 的摩擦感度。

5.2 撞击感度测试

按照 WJ1870 - 89 的规定^[9],利用 CGY - 1 型机械撞击感度仪对 GTX 起爆药进行撞击感度的测试。测试条件为: 0.8 kg 重锤,装药量(20 ± 2) mg,压药表压 39.2 MPa。

按照规定的程序测试其 50% 发火高度,两次测试的 H_{50} 分别为 24, 22.7 cm, 标准差的对数值 S 分别为 1.38, 2.52, 平均值为 $H_{50} = 23.4$ cm, $S = 1.95$ 。

测试结果表明,GTX 的 50% 发火高度比叠氮化铅(10.3 cm)和 DDNP(21.1 cm)都高,表明 GTX 的撞击感度比较低。

5.3 DSC 热分析研究

采用 CDR - 1 型差示扫描量热分析仪,在线性升温条件下,测得 GTX 的 DSC 曲线如图 1 所示。

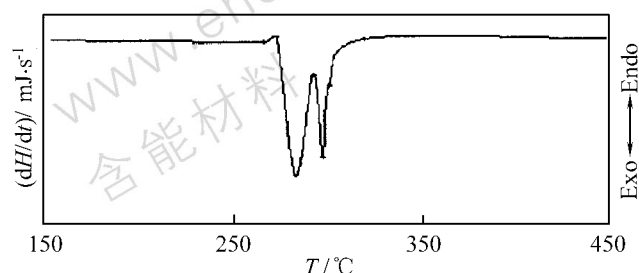


图1 GTX 的典型 DSC 曲线

Fig. 1 Typical DSC curve of GTX

由分析结果可以看出,在 266.4 ~ 276 ℃ 之间有一小的吸热峰,峰顶温度为 273.6 ℃。这是吸热阶段,表明 GTX 在这一温度范围内有熔化分解过程发生。在 276 ~ 300.8 ℃ 范围内,有两个连续的放热峰,其峰顶温度分别为 283.2 ℃ 和 297.6 ℃,这表明,GTX 在这一温度范围内发生急速的放热分解。

6 结论

系统地研究了 GTX 的反应原理和工艺,得出了反应温度、反应液浓度、高氯酸锌溶液浓度、搅拌速度、加料速度、溶液的 pH 值等因素对 GTX 得率和晶形影响的规律,找到了各个影响因素的优化区间;通过四种因素三个水平的正交实验,研究出制备 GTX 起爆药的优化工艺条件,使其得率达到了 80% 以上,晶形得到了较大改善,为进一步研究其性能及其工业化生产奠定了基础。通过摩擦感度、撞击感度和 DSC 热分析,对 GTX 爆炸性能及热分解进行了研究,为 GTX 在含能材料领域的进一步推广应用提供了依据。

参考文献:

- [1] Ivanov M G, Kaiinichenko I I. Synthesis and study of coordination compounds of platinum(II) and palladium(II) with carbohydrazide [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1984, 29(5): 1237 - 1240.
- [2] Sindiskii V P, Fogelzang A E, Dutov M D. Structure of transition metal chloride, sulgate, nitrate and perchlorate complexes with carbohydrazide [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1987, 32(8): 1944 - 1949.
- [3] Sindiskii V P, Fogelzang A E, Dutov M D. Carbohydrazide complexes of copper(II) salts [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1986, 31(7): 1759 - 1765.
- [4] Sindiskii V P, Vernidub T Ya, Fogelzang A E. Metal azide complexes with carbohydrazide [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1990, 35(3): 685 - 688.
- [5] 魏昭荣. 碳酰肼及其含能配合物研究 [D]. 北京理工大学, 1998.
- [6] 吕春华. 碳酰肼含能配合物研究 [D]. 北京理工大学, 2000.
- [7] 张克从. 晶体生长科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [8] 高允彦. 正交及回归试验设计方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988.
- [9] 全国军用火工品标准化技术委员会. 火工品专业标准汇编 [S]. 第二分册. 1989.

Preparation Technique and Explosive Properties of $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$

ZHANG Zhi-gang, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YANG Yong-ming

(Department of Mechano - electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, the preparation methods and effect factors of zinc carbonylhydrazide perchlorate (II) (GTX) are discussed systematically. The best technique parameters of every factor are determined through optimization experiments. Then the optimal technique is acquired, which makes the yield increase to above 80% and crystal forms well. Its explosive properties were tested by friction sensitivities, impact sensitivities and DSC thermal analysis.

Key words: zinc carbonylhydrazide perchlorate(II) (GTX); preparation; property

本刊加入万方数据资源系统 (ChinaInfo) 数字化期刊群的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群”,所以,向本刊投稿并录用的文章,将一律由编辑部统一纳入万方数据资源系统(ChinaInfo),进入因特网提供信息服务。凡有不同意见者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再另付。

万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群是国家“九五”重点科技攻关项目,截止1999年7月已有600种期刊全文上网(网址:<http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在年内增至1000余种科技期刊。本刊全文内容按照统一格式制作编入万方数据资源系统(ChinaInfo),读者可上因特网进入万方数据资源系统(ChinaInfo)免费(一年后开始酌情收费)查询浏览本刊内容,也欢迎各界朋友通过万方数据资源系统(ChinaInfo)向我刊提出宝贵意见、建议或征订本刊。